

Pr. T-12-373

T
14
31

PROPIEDADES DE INTERFASE DE LOS MICROCRISTALES DE OXALATO
CALCICO MONO- Y DI-HIDRATO EN MEDIOS INHIBIDORES Y/O PROMOTORES
DE LA AGREGACIÓN

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 26 JUL. 1991
ENTRADA NUM. 2993

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias
Físicas por la Universidad de Granada
por

D. José Callejas Fernández

Presentada en Granada el 26 de Julio de 1991

DIRECTORES

Dr. Roque Hidalgo Alvarez
Profesor Titular del
Departamento de Física
Aplicada de la Universi-
dad de Granada.

Dr. F. Javier de las Nieves López
Profesor Titular del Departamento
de Física Aplicada de la Universi-
dad de Granada.

DOCTORANDO

D. José Callejas Fernández
Licenciado en Ciencias Físicas

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 019660777
Nº Copia 121208104

INDICE.

CAPITULO I.- INTRODUCCION

CAPITULO II.- FUNDAMENTOS TEORICOS: OXALATO CALCICO COMO MODELO COLOIDAL

II.1. LA DOBLE CAPA ELECTRICA

II.1.1 Generalidades. Potencial superficial.

II.1.2 El oxalato cálcico como modelo

II.1.3 Desarrollo de Gouy-Chapman

II.1.4 Teoría de Stern

II.1.5 El potencial zeta

II.2 OBTENCION DEL POTENCIAL ζ A PARTIR DE LA MOVILIDAD

II.2.1 Introducción

II.2.2 Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski

II.2.3 Crítica al modelo de Helmholtz-Smoluchowski

II.2.4 Modificaciones a la teoría clásica

a) Influencia de ϵ y η

b) Ecuación de Henry

- c) Ecuación de Overbeek
- d) Tratamiento de Wiersema
- e) Tratamiento de O'Brien-White

II.2.5 Estabilidad coloidal

CAPITULO III.- METODOS EXPERIMENTALES

III.1 MEDIDA DE MOVILIDAD ELECTROFORETICA

III.1.1 Dispersión cuasielástica de la luz

III.1.2 Descripción del Zetasizer IIC

III.1.2 Preparación de suspensiones

III.2 SINTESIS DE OXALATO CALCICO

III.3 ANALISIS DE CRISTALES

III.4 DISPOSITIVOS AUXILIARES Y PRODUCTOS UTILIZADOS

CAPITULO IV.- OXALATO CALCICO MONOHIDRATO

IV. 1 OXALATO CALCICO MONOHIDRATO (COMERCIAL)

1.a Concentración de H^+ y OH^-

- 1.b *Concentración de los iones determinantes del potencial: Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$*
- 1.c *Concentración de iones indiferentes: monovalentes*
- 1.d *Concentración de iones divalentes*
- 1.e *Concentración de iones de valencia superior*
- 1.f *Efecto de la temperatura*
- 1.g *Efecto de la contaminación*

IV.2 *OXALATO CALCICO MONOHIDRATO SINTETIZADO*

- 2.a *Influencia de la relación $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}]$*
- 2.b *Síntesis en orina simulada*
- 2.c *Síntesis en orina simulada variando $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}]$*
- 2.d *Inhibidores potenciales de la urolitiasis cálcica*

IV.3 *ESTABILIDAD COLOIDAL DEL O.C.M.*

CAPITULO V. **CARACTERIZACION ELECTROKINETICA DE DISPERSIONES
COLOIDALES DE OXALATO CALCICO DIHIDRATO**

V. I. *INTRODUCCION*

V. II. *RESULTADOS Y DISCUSION*

V. II. a Iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$

V. II. b Efecto del pH

V. II. c Iones monovalentes

V. II. d Iones divalentes

V. II. e Efecto de los inhibidores

1. HPO_4^{2-}
2. Creatinina
3. $P_2O_7^{4-}$
4. D.S.S.
5. Urea
6. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
7. D-Tartárico
8. Citratos
9. Condroitín sulfato y Heparina
10. D-Glutámico

V. III. *ESTABILIDAD COLOIDAL*

CAPITULO VI.- CARACTERIZACION DE CRISTALES DE OXALATO CALCICO
PRECIPITADOS EN PRESENCIA DE DIFERENTES
SUSTANCIAS

VI.A INTRODUCCION

VI.B ESTUDIO ELECTROKINETICO DE MUESTRAS
SINTETIZADAS EN PRESENCIA DE:

1. Pirofosfato
2. Citrato
3. Urea
4. Creatinina
5. D-Glutámico
6. D-Tartárico
7. Condroitín sulfato
8. Heparina
9. Azul de metileno
10. D.S.S.
11. Etanol

CONCLUSIONES

APENDICE: PROGRAMAS DE CALCULO

CAPITULO I

INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

1.a Justificación

El trabajo presentado en esta memoria forma parte de la línea de investigación que el grupo de Física de Fluidos y Biocoloides desarrolla dentro del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada. El sistema objeto de estudio es el oxalato cálcico (OxCa) en sus dos formas hidratadas principales, es decir, monohidrato (whewellite) y dihidrato (weddelite). Los cristales de oxalato juegan un papel destacado en la urolitiasis, ya que el 65% de los cálculos renales son de, o contienen oxalato, y la formación de piedras en el tracto urinario es una de las enfermedades más viejas de las sufridas por la humanidad. El estudio físico-químico de la formación de tales cristales puede ayudar a conocer los factores que influyen en la formación in vivo de estas sales. Con el fin de simular situaciones parecidas a la síntesis in vivo, se ha procedido a la formación de cristales de OxCa en medios de composición semejante a la orina, precipitándose las muestras a diferentes concentraciones relativas de Ca y Ox, orina sintética, y en presencia de iones y macromoléculas de especial interés urológico. Las características finales de un cristal de oxalato dependen de cuatro procesos relacionados entre sí: supersaturación (causa), nucleación, crecimiento cristalino, y agregación. Los cálculos renales son en realidad agregados policristalinos, sin embargo, son muy pocos los trabajos que han abordado con rigor científico los detalles de la agregación de las sales componentes de los cálculos (1). En términos sencillos puede decirse que las fuerzas de adhesión entre los cristales son iguales a:

$$\begin{aligned} \text{fuerzas de adhesión} &= \text{van der Waal} \\ &\quad - \text{electrostáticas} + \text{viscosas} \end{aligned}$$

La contribución electrostática de la energía de adhesión se puede determinar mediante estimaciones del potencial ζ de las sales que forman cálculos renales. La estabilidad coloidal de las dispersiones de oxalato cálcico hidratado depende apreciablemente del valor de ese potencial eléctrico que caracteriza a la interfase sólido-líquido. El oxalato cálcico monohidrato (OCM)

está normalmente cargado positivamente (2). Lo que indica que la afinidad de disolución de los aniones oxalato es mayor que la de los cationes calcio. Esta situación, sin embargo, puede verse afectada por la quimisorción de iones y por las condiciones de la reacción de precipitación del oxalato. Las propiedades interfaciales del oxalato cálcico dihidrato (OCD), a pesar de ser epósito secundario más común de los cálculos renales, son prácticamente desconocidas (3). Se presupone que el OCD, termodinámicamente inestable, tiene un potencial ζ más pequeño que el OCM, y que experimenta una transición de fase que lo transforma en OCM, de mayor estabilidad. La falta de datos relativos al OCD viene dada por la escasa reproducibilidad de los métodos de precipitación que conducen al OCD. No obstante, el estudio de la cinética de cristalización del OCM y OCD en disoluciones sobresaturadas de oxalato cálcico ha permitido recientemente el desarrollo de un procedimiento fiable de precipitación de OCD (4). El estudio comparativo de ambos hidratos es un paso más hacia un mejor conocimiento de los procesos de cristalización y agregación que tienen lugar en la urolitiasis.

Por otra parte, el OCM puede constituir, en opinión de algunos autores (2, 5) un buen modelo coloidal para comprobar la validez de los diversos modelos de estructura de la doble capa eléctrica; ya que, es iónico y escasamente soluble, es termodinámicamente estable en agua, alcanza el equilibrio rápidamente, no tiene en su superficie grupos iónicos que sufran reacciones ácido-base, su estructura superficial no es del tipo gel, forma partículas fácilmente identificables, y finalmente, no experimenta procesos de conducción en estado sólido que podrían dar lugar a la formación de capas difusas en fase sólida.

Aunque la formación de cálculos de OxCa es un proceso multifactorial, la fase de agregación y formación de policristales puede evitarse mediante la adición de ciertos compuestos denominados inhibidores. En muchos casos estos inhibidores actúan sobre la d.c.e. del OxCa creando barreras de energía potencial electrostáticas. Las técnicas electrocinéticas, y en especial la movilidad microelectroforética, permiten

determinar el papel jugado por dichos inhibidores y clarificar el tipo de interacción, electrostática o de afinidad, de estas macromoléculas y poliones con la superficie de OxCa. Teniendo en cuenta el potencial ζ de la dispersión de OxCa se puede predecir si la citada agregación cristalina se va a producir o no. Pudiéndose además conocer el mecanismo de interacción iónica con la superficie de OxCa, es decir, adsorción específica, efecto vía variación en el pCa (téngase en cuenta que los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ son determinantes del potencial), o difuso para aquellos iones que permanecen en la capa difusa (indiferentes). La mayoría de los estudios realizados hasta ahora con OCM, sintetizan muestras de este hidrato en condiciones standard y posteriormente analizan el efecto que ciertos inhibidores tienen sobre su potencial ζ (6-8). En esta memoria sin embargo, se ha prestado también especial atención al efecto provocado por el inhibidor en la forma cristalina y en las propiedades interfaciales de los hidratos de OxCa cuando estos son precipitados in situ con inhibidores de la agregación o crecimiento cristalino. Esta variante experimental nos aproxima un poco más a los procesos nefrolitiasicos in vivo.

1.b *Objetivos*

El presente trabajo tiene como objetivos la síntesis de muestras de OCM y OCD bajo condiciones experimentales controlables y reproducibles, su análisis morfológico cristalográfico y termogravimétrico, y finalmente su caracterización electrocinética con el fin de conocer el potencial eléctrico que existe en la interfase OxCa-disolución. Asimismo se pretende conocer el efecto provocado por ciertos inhibidores potenciales de la cristaluria; tanto en lo que se refiere a su forma cristalina como a sus propiedades interfaciales.

Por último se han utilizado las dispersiones acuosas de OCM y OCD como sistemas coloidales modelo y se ha intentado conocer la estructura de sus d.c.e. así como predecir mediante las teorías de Gouy-Chapman-Stern y Gouy-Chapman-Stern-Grahame las

movilidades microelectroforéticas de estos hidratos y el potencial de adsorción específica de ciertos iones altamente polarizantes.

1.c Metodología

El proceso inicial en la cristalización es la nucleación, la cual ejerce una profunda influencia sobre las propiedades del precipitado final. En aquellos casos en que son posibles diferentes fases metaestables, la composición de la fase sólida se puede modificar cambiando el modo de nucleación (9). En consecuencia, el control del proceso de nucleación es fundamental si lo que se pretende es obtener cristales de los hidratos de OxCa con propiedades superficiales e interfaciales reproducibles en el proceso de precipitación. El trabajo que se presenta en esta memoria ha sido posible gracias a los avances producidos en los últimos años en la comprensión de los procesos de mineralización de los hidratos de OxCa, y en el desarrollo de procedimientos de cristalización que tienen muy en cuenta los estadios iniciales de nucleación y posterior crecimiento cristalino (4, 8-9). La falta de reproducibilidad de los precipitados y de control de las condiciones de sobresaturación de los cristales, la presencia de macroiones en el medio de precipitado, han provocado que las propiedades interfaciales del OCM y OCD (éste en mucha menor cantidad al estar escasamente estudiado desde un punto de vista electrocinético) presenten una gran variabilidad según el autor que se consulte (2, 10-12). Por esta razón, en este trabajo se ha prestado una especial atención a la reproducibilidad de los datos electrocinéticos de muestras de OxCa obtenidas en idénticas condiciones experimentales, y a la composición y estructura de los cristales obtenidos siguiendo métodos desarrollados por investigadores especializados en nucleación y crecimiento cristalino de los hidratos de OxCa (4, 6, 8).

Desde ese punto de vista se ha tenido especial cuidado en el control de las siguientes variables del proceso de cristalización: proporción de los iones constituyentes de la red,

temperatura, y presencia de iones, polianiones y macromoléculas de un potencial efecto inhibidor de la cristalluria. Esta parte del trabajo, por las técnicas y conceptos utilizados cabe situarla en la Física del estado sólido, y más concretamente en el crecimiento de cristales.

Por otra parte, el estado eléctrico de la interfase OxCa-disolución se ha investigado mediante técnicas electro-ópticas con un elevado grado de fiabilidad y automatización que permiten conocer, por ejemplo, la movilidad de las partículas de OxCa en condiciones próximas a su punto de carga nula (p.c.n.), o a alta fuerza iónica. La conversión de los datos de movilidad microelectroforética en potencial ζ permite conocer la estructura de la doble capa eléctrica de la interfase sólido-líquido y el uso de modelos estructurales de ésta, permite la determinación de los potenciales de interacción (adsorción) específica de los iones presentes en la disolución con la fase sólida. Metodológicamente, esta parte del trabajo cabe situarla dentro de la Electrocínética.

Por último, el potencial ζ y el espesor de la d.c.e. pueden combinarse entre sí para predecir la estabilidad coloidal de las dispersiones de OxCa. Esta última parte del trabajo debe situarse metodológicamente dentro de la Física de los fluidos coloidales y de la Termodinámica de los sistemas superficiales.

REFERENCIAS

- (1) B. Finlayson; *Kidney International* 13, 344 (1978)
- (2) P. Curreri, G.Y. Onoda, B. Finlayson; *J. Colloid Interface Sci.* 69, 170 (1979)
- (3) L. Lepage y R. Tawashi; *J. Pharmaceutical Sci.* 71, 1059 (1982)
- (4) B. Tomazic y G.H. Nancollas; *J. Colloid Interface Sci.* 75, 1149 (1980)
- (5) J. Callejas, F.J. de las Nieves, J. Salcedo, R. Hidalgo; *J. Colloid Interface Sci.* 135, 154 (1990)
- (6) J.L. Meyer, L.H. Smith; *Invest. Urol.* 13, 36 (1974)
- (7) W.G. Robertson, M. Peacock, B.E.C. Nordin; *Clin. Chim. Acta* 43, 31 (1973)
- (8) W.G. Robertson, F. Knowles, M. Peacock, *Urolithiasis Research*, ed. H. Fleisch, W.G. Robertson, L.H. Smith, W. Vahlensieck, New York, Plenum Press, 1976
- (9) D. Škrtić y N. Filipović-Vinceković; *J. Crystal Growth* 88, 313 (1988)
- (10) R.W. Norman, D.S. Scurr, W.G. Robertson, M. Peacock, *Brit. J. Urol.* 56, 5984 (1984)
- (11) T. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 386 (1964)
- (12) R. Rollins and B. Finlayson, *J. Urology* 110, 459 (1973)

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS:

OXALATO CALCICO COMO MODELO COLOIDAL

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS: OXALATO CALCICO COMO MODELO COLOIDAL

- II.1. *LA DOBLE CAPA ELECTRICA*
 - II.1.1 *Generalidades. Potencial superficial*
 - II.1.2 *El oxalato cálcico como modelo*
 - II.1.3 *Desarrollo de Gouy-Chapman*
 - II.1.4 *Teoría de Stern*
 - II.1.5 *El potencial zeta*

- II.2. *OBTENCION DEL POTENCIAL ζ A PARTIR DE MOVILIDAD*
 - II.2.1 *Introducción*
 - II.2.2 *Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski*
 - II.2.3 *Crítica al modelo de Helmholtz-Smoluchowski*
 - II.2.4 *Modificaciones a la teoría clásica*
 - II.2.4.a *Influencia de ϵ y η*
 - II.2.4.b *Ecuación de Henry*
 - II.2.4.c *Ecuación de Overbeek*
 - II.2.4.d *Tratamiento de Wiersema*
 - II.2.4.e *Tratamiento de O'Brien-White*
 - II.2.5. *Estabilidad coloidal*

II.1 LA DOBLE CAPA ELECTRICA

II.1.1 Generalidades: Potencial superficial

A partir de numerosos fenómenos que se observan en los sistemas coloidales deducimos que las partículas en suspensión poseen una carga eléctrica. Como el sistema en conjunto es eléctricamente neutro, el medio de dispersión debe contener una cantidad de carga igual, pero de signo contrario, a la de las partículas. Así pues, una partícula aislada, inmersa en el líquido, estará rodeada por una doble capa eléctrica (d.c.e.).

Una capa es la formada por la carga en la superficie de la partícula. Se supone que esta carga se reparte uniformemente sobre la superficie, aunque posiblemente esto no sea del todo correcto, debido a la existencia de huecos, lugares preferentes de ocupación, existencia de dipolos..., pero como, en general, sólo estamos interesados en lo que ocurre a distancias bastante elevadas de la partícula, la anterior aproximación no se considera como muy restrictiva.

La segunda capa de la d.c.e. está formada por el exceso de iones de igual signo (coiones) y de signo contrario (contraiones) en la solución. Debido a la energía térmica que posee, esta carga eléctrica se extiende sobre una distancia a partir de la superficie de la partícula y, según nos alejamos de ella, va disminuyendo gradualmente. El "espesor" de esta capa difusa puede ser del orden del tamaño de las partículas coloidales; en disoluciones muy diluidas alcanza 10^{-5} - 10^{-4} cm, y, si la concentración de electrolitos aumenta, la extensión disminuye apreciablemente.

El origen de esta desigual distribución de la carga puede ser:

- La distinta tendencia a disolverse de los iones que forman una determinada red cristalina.
- La desigual adsorción de iones del medio sobre la partícula

- La existencia en la superficie de la partícula de grupos ionizables.
- La posible adsorción de dipolos sobre la superficie y su posterior reordenamiento.

En resumen, la superficie de una partícula coloidal estará a un potencial Ψ_0 (potencial superficial) respecto al seno de la suspensión (en donde el potencial es cero), veamos el origen de este Ψ_0 .

Siguiendo a Hunter (1) supongamos una esfera de material α , de forma que su carga y sus dipolos (si existen) superficiales estén confinados en una delgada película. Para calcular el trabajo W que hay que hacer para llevar una carga z_1e desde un punto en el infinito, hasta otro en el interior de la fase α , reemplazamos la esfera original por: a) una esfera homogénea del mismo material pero sin carga ni dipolos superficiales y, b) una delgada película esférica con la carga y los dipolos de la esfera original.

Tendremos, pues, dos contribuciones a este W ,

$$W = W_1 + W_2 \quad \text{[II.1]}$$

W_1 mide la forma con la que la carga z_1e interacciona con la fase α , y lo igualaremos al potencial químico de la fase α , μ_1^α .

El otro término, W_2 , mide la contribución debida a la existencia de un potencial eléctrico en el seno de α , si llamamos ϕ^α a este potencial interno, $W_2 = z_1e\phi^\alpha$. Así pues, podemos escribir:

$$\bar{\mu}_1^\alpha = \mu_1^\alpha + z_1e\phi^\alpha \quad \text{[II.2]}$$

Es conveniente separar ϕ^α en dos partes: la parte debida a la existencia de una carga neta en el seno de α , Ψ^α , y, la debida a la separación de cargas, dipolos, polarizaciones... que ocurran en la película superficial, χ^α .

$$\phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

[II.3]

Aunque Ψ^α se puede medir, χ^α sólo se puede determinar si partimos de un modelo concreto.

Cuando tenemos dos fases en contacto, la diferencia entre sus potenciales Ψ , se puede medir. La diferencia en el potencial interno $\Delta^\alpha\phi^\beta$ sólo se puede medir si las dos fases tienen idéntica composición ($\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$), y

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta + z_i e \phi^\beta) - (\mu_i^\alpha + z_i e \phi^\alpha) = z_i e (\phi^\beta - \phi^\alpha) \quad [\text{II.4}]$$

Por otro lado, tenemos que $\Delta^\beta\phi^\alpha = \Delta^\beta\Psi^\alpha + \Delta^\beta\chi^\alpha$, es interesante considerar el 1^{er} término, $\Delta^\beta\Psi^\alpha$, como el debido a una transferencia de carga del seno de una fase a otra y, englobar a todos los cambios que provoca la interfase en el término, $\Delta^\beta\chi^\alpha$. Así pues, $\Delta^\beta\chi^\alpha$ tiene en cuenta el efecto producido por la película de "iones y dipolos" en la región interfacial cuando en dicha película pueden aparecer:

- modificación en la orientación de dipolos
- aparición de nuevos dipolos
- redistribución de especies cargadas que provocan la d.c.e.

En bastantes situaciones de interés, no existe carga neta en el seno de las fases en contacto, luego $\Delta^\beta\Psi^\alpha = 0$, y se puede considerar que la d.d.p. interna $\Delta^\beta\phi^\alpha$ es debida a la d.d.p., χ , originada por las cargas libres y dipolos existentes en la interfase.

Conviene separar $\Delta^\beta\phi^\alpha$ en dos partes:

$$\Delta^\beta\phi^\alpha = \Delta^\beta\chi^\alpha = \Delta\Psi + \Delta\Psi_{\text{dipolos}} \quad [\text{II.5}]$$

en donde, $\Delta\Psi$ es debido solamente a la disposición de las cargas libres (electrones o iones). Si elegimos un punto de referencia

en el seno de una fase, al que referir el valor de Ψ , podemos poner:

$$\Delta^{\beta}\phi^{\alpha} = \psi_0 + \Delta\Psi_{dipolos} \quad [II.6]$$

siendo ψ_0 el "potencial superficial".

II.1.2 *El oxalato cálcico como modelo*

En general, la mayoría de los coloides inorgánicos no se suelen considerar como modelos de aplicación de teorías sobre la d.c.e. (a excepción del AgCl), debido, básicamente, a la diversidad de formas y tamaños de sus partículas.

Sin embargo, como señala Curreri (2), el oxalato cálcico presenta ciertas características que hacen que se le pueda intentar aplicar la teoría de Nernst-Gouy-Stern sobre la d.c.e., es decir: es poco soluble, es termodinámicamente estable en H₂O, alcanza rápidamente el equilibrio, no forma geles, no presenta grupos hidroxilo en su superficie, forma partículas bien delimitadas y no presenta procesos significativos de conducción de estado sólido que conduzcan a una d.c.e. de fase sólida.

El O_xCa forma partículas con gran diversidad de tamaños, desde 100-200 nm hasta casi 5 μ m, pero, como veremos, el espesor de la d.c.e. (κ^{-1}) es del orden de (15 nm), con lo que el cociente entre "radio", a, de la partícula y el grosor de la d.c.e. es grande $ka \gg 1$ y la idea de aplicar el modelo más simple de d.c.e., el de doble capa plana según las teorías de Nernst-Gouy-Stern, se puede considerar aceptable.

Deduciremos, pues, las magnitudes más significativas de este modelo, basándonos en una superficie plana cargada positivamente, como la del O_xCa.

En el sistema oxalato cálcico/agua, la separación de carga entre el cristal y la solución acuosa se puede deber, tanto a los iones que abandonen la superficie del cristal, como a la adsorción de iones procedentes de la solución. Cuando se alcance el equilibrio, si consideramos la superficie del cristal, como una fase perfectamente delimitada, el potencial electroquímico, tanto del ion Ca^{+2} , como el del $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, debe ser el mismo en ambas fases:

$$\mu_s(\text{Ca}^{+2}) + ze\phi_s = \mu_a(\text{Ca}^{+2}) + ze\phi_a \quad [\text{II.7}]$$

donde, s = superficie, a = disolución.

Recordando el valor de $\mu_s(\text{Ca}^{+2})$ ó $\mu_a(\text{Ca}^{+2})$:

$$\mu_s^0(\text{Ca}^{+2}) + kT \ln a_s(\text{Ca}^{+2}) + ze\phi_s = \mu_a^0(\text{Ca}^{+2}) + kT \ln a_a(\text{Ca}^{+2}) + ze\phi_a \quad [\text{II.8}]$$

Cuando se modifica la actividad del ion Ca^{+2} en la solución, la proporción $\text{Ca}^{+2}/\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ en la superficie del cristal puede variar y, por tanto, también cambiará la diferencia $\phi_s - \phi_a$. Para un determinado valor de la actividad del Ca^{+2} en solución, $a_a(\text{Ca}^{+2})$, el n° de iones Ca^{+2} , y $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ será igual y, por lo tanto no existirá carga neta sobre la superficie del cristal. Se dice que estamos en el punto de carga nula (p.z.c.); aunque, si queremos ser rigurosos, solamente es cero la diferencia de potencial debido a las cargas libres ($\Delta\Psi$), pues puede permanecer la debida a los dipolos ($\Delta\chi_{\text{dipolos}}$).

En el p.z.c. tenemos:

$$\mu_s^0(\text{Ca}^{+2}) + kT \ln a'_s(\text{Ca}^{+2}) + ze\Delta\chi'_{\text{dip}} = \mu_a^0(\text{Ca}^{+2}) + kT \ln a'_a(\text{Ca}^{+2}) \quad [\text{II.9}]$$

donde el superíndice ' se refiere a esta situación.

Si restamos la ecuación [II.8] la [II.9], y admitimos que la actividad del ion Ca^{+2} en la superficie no cambia al pasar del p.z.c. a cualquier otra situación de equilibrio, resultará $a_s(\text{Ca}^{+2}) = a'_s(\text{Ca}^{+2})$, obtendremos

$$ze(\phi_s - \phi_a) - ze\Delta\chi'_{dipolos} = kT \ln \frac{a_a(Ca^{+2})}{a'_a(Ca^{+2})} \quad [II.10]$$

Si, como antes, cambios en la actividad del Ca^{+2} no modifican la d.d.p. debido a los dipolos ($\Delta\chi'_{dipolos}$), y usando (), tendremos:

$$\Delta\psi = \psi_0 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{a_a(Ca^{+2})}{a'_a(Ca^{+2})} \quad [II.11]$$

ó

$$\psi_0 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{[Ca^{+2}]}{[Ca^{+2}]_{pzc}} \quad [II.12]$$

La importancia de esta ecuación es que la d.d.p. entre la partícula y el medio está determinada por la concentración de una sola especie iónica (el Ca^{+2}).

La hipótesis que nos permite deducir la ecuación [II.12], $a_s(Ca^{+2}) = a'_s(Ca^{+2})$ se basa en admitir que la superficie de cristal contiene tantos iones Ca^{+2} y $C_2O_4^{-2}$ que el añadir o quitar unos pocos no modificará la actividad de estos iones en la superficie.

Para este sistema, el papel tan importante que desempeñan los iones de la red, hace que se les denomine iones determinantes del potencial (p.d.i.). En general, reciben este nombre aquellos iones que presentan una gran afinidad por la superficie, de manera que se pueden considerar como parte de ella, aunque no sean constituyentes de la matriz de sólido. Por ejemplo, H^+ , OH^- para los óxidos.

Hay otra serie de iones que no suelen presentar ninguna interacción con la superficie, aparte de la puramente coulombiana, se les denomina, iones indiferentes.

Entre ambos, existen otros iones que tienen cierta afinidad de tipo no electrostático, por la superficie, y tienden a

colocarse en la interfase, pero no los podemos considerar parte de la superficie. Se denominan "iones específicamente adsorbidos". A esa interacción no-culombiana la podemos denominar química, independientemente de su origen. Incluimos aquí enlaces por Van der Waals, puentes de Hidrógeno, enlaces hidrofóbicos...

II.1.3 Desarrollo de Gouy-Chapman

Sea n_i el nº de iones de la especie i por cm^3 en una posición a distancia x , perpendicular a la superficie de la partícula donde existe un potencial Ψ , y n_{i0} el nº de iones de la especie i en una posición suficientemente alejada de la superficie como para que el potencial se anule.

En el equilibrio, el potencial electroquímico $\bar{\mu}_i$ de los iones debe ser constante en cualquier sitio lo que implica que el gradiente $\bar{\mu}_i = 0$, luego la variación del potencial químico del ion i , $\Delta\mu_i = kT \ln n_i/n_{i0}$, debe ser compensada por la energía de interacción eléctrica, $z_i e \Psi$, así pues:

$$- z_i e \Psi = kT \ln \frac{n_i}{n_{i0}} \quad [\text{II.13}]$$

(el signo - se necesita para tener en cuenta contra y co-iones)

$$\ln \frac{n_i}{n_{i0}} = - \frac{z_i e \Psi}{kT}$$

$$\frac{n_i}{n_{i0}} = e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}} \Rightarrow n_i = n_{i0} e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}} \quad [\text{II.14}]$$

que corresponde a la distribución de Boltzmann

e integramos, desde un punto de la disolución donde $\Psi = 0$ y $d\Psi/dx = 0$ hasta otra posición x :

$$\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon\epsilon_0} \sum n_{oi} \left(e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}} - 1 \right) \quad [\text{II.18}]$$

Utilizando la ley de Gauss:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{\sigma_d}{\epsilon\epsilon_0} \quad [\text{II.19}]$$

siendo

$$\sigma_d = \int_x^\infty \rho(x) dx \quad [\text{II.20}]$$

la densidad superficial de carga difusa, es decir, la carga total de una columna de líquido de sección unidad, que se extiende desde el plano en cuestión (aquel en el que calculamos $d\Psi/dx$) hasta el seno de la disolución, donde $\Psi = 0$.

La ecuación [II.20] es válida siempre que admitamos que la constante dieléctrica es constante desde $x = x$ hasta ∞ .

Combinando [II.19] y [II.20], obtenemos σ_d como función del potencial Ψ :

$$\sigma_d = \pm \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 kT \sum_i n_{oi} \left(\exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) - 1 \right)} \quad [\text{II.21}]$$

El signo que se antepone a la raíz cuadrada indica que σ_d es positiva si Ψ es negativa y, viceversa, como en nuestro caso, signo (-) si Ψ es positiva.

Si sustituimos Ψ por Ψ_0 , obtendremos la densidad de carga superficial total, en toda la d.c. difusa.

Obtengamos ahora la distribución de potencial, $\Psi = \Psi(x)$:

partiendo de la ecuación [II.17]:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{0i} z_i e^{-\frac{z_i e\psi(x)}{kT}}$$

Esta es una ecuación diferencial no lineal y, aunque se puede resolver analíticamente, lo vamos hacer para el caso de potenciales bajos $\Psi_0 < kT/ze$. Como trabajamos a 25° C, la aproximación será válida si $\Psi < 25'7/z$ mV = 12'8 mV, como veremos, esta aproximación es correcta en nuestro caso, así pues, si $e^{-x} = 1 - x$, la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{0i} z_i \left(1 + \frac{z_i e\psi}{kT} \right) \quad [\text{II.22}]$$

y, como la disolución es eléctricamente neutra, $\sum_i n_{i0} z_i = 0$, resulta que:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = - \left(\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum_i n_{0i} z_i^2 \right) \psi = - \kappa^2 \psi(x) \quad [\text{II.23}]$$

siendo

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum_i n_{0i} z_i^2 \right)^{1/2} \quad [\text{II.24}]$$

La solución de la ecuación [II.23] es

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad [\text{II.25}]$$

admitiendo que $d\psi/dx = \psi = 0$ en el seno de la disolución ($x = \infty$). El signo (-) en [II.25] implica que cuando Ψ es positivo, el potencial disminuye hasta valor cero en el seno de la disolución.

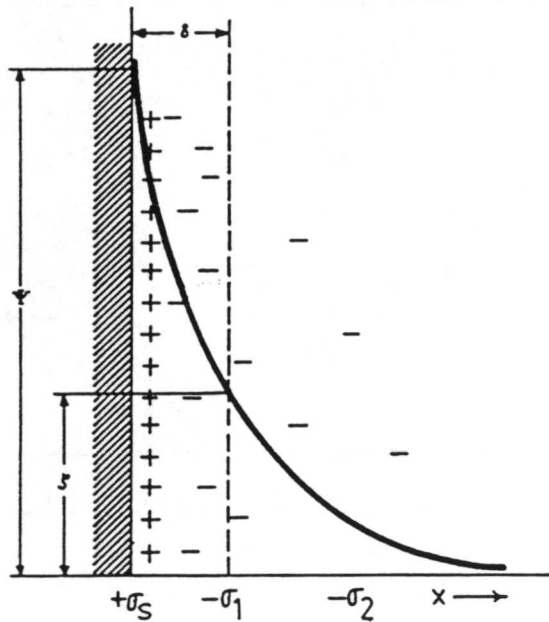


Fig. 2.2: Variación del potencial electrocinético Ψ en función de la distancia perpendicular a la superficie (x).

A la distancia

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 \sum_i n_{oi} z_i^2} \right)^{1/2}$$

que es tal que el potencial cae una fracción $1/e$, recibe el nombre de espesor o longitud de la d.c.e.. Notar que un aumento en la concentración de electrolito trae consigo el que la longitud de la d.c.e. disminuya, lo que supone una compresión de la d.c.e..

II.1.4 Teoría de Stern (1924)

La teoría de Gouy-Chapman presenta algunos defectos que provienen de no considerar la adsorción ni el tamaño de los iones. En disoluciones diluidas, donde la extensión de la d.c.e.

es considerable, el no tener en cuenta el tamaño de los iones es razonable; pero a concentraciones más elevadas se llega a resultados absurdos, ejemplo, una disolución 10^{-3} N de un electrolito 1:1, si el potencial lo tomamos igual a 300 mV conduce (ecuación [II.14]) a que cerca de la pared tendríamos una concentración 160 N.

Stern desarrolló una teoría que considera la adsorción y el tamaño de los iones, dividiendo a la d.c.e. en dos zonas:

La interna, formada por una capa de iones adsorbidos sobre la pared, que se representa en la teoría por una carga superficial concentrada en un plano a pequeña distancia δ de la superficie. δ es del orden de magnitud de 10^{-8} cm.

La segunda zona es la formada por la carga difusa en el medio, como en la anterior teoría, extendiéndose desde el plano $x = \delta$ hasta el ∞ en la que la ecuación Poisson-Boltzmann representa bien el Ψ . En la figura (II.3) vemos la variación del potencial eléctrico en la d.c.e. según este modelo.

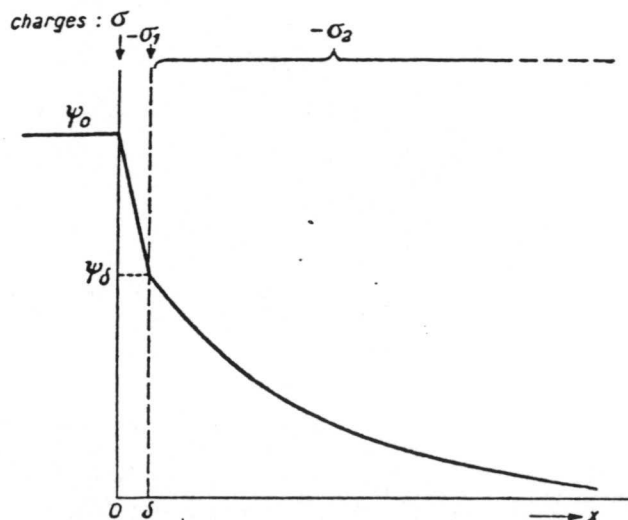


Fig. 2.3: Doble capa eléctrica según el modelo de Stern

Entre $x = 0$ y $x = \delta$, el potencial disminuye linealmente, como en el dieléctrico de un condensador plano.

En la región interna, las distribuciones de carga y potencial están determinadas básicamente por los tamaños de moléculas e iones y por las interacciones de corto alcance entre iones y dipolos con la pared.

En versión más moderna de la teoría de Stern, Parsons (1954), la parte difusa de la d.c. comienza a una distancia δ_2 desde la pared y para $x > \delta_2$ las fuerzas de interacción específica son despreciables. La distancia mínima de acercamiento de un ion a la pared es δ_1 , por lo que la región $0 \leq x < \delta_1$ está libre de carga (figura II.4). El nº de iones en la región $\delta_1 \leq x \leq \delta_2$ se calcula usando una isoterma de Langmuir.

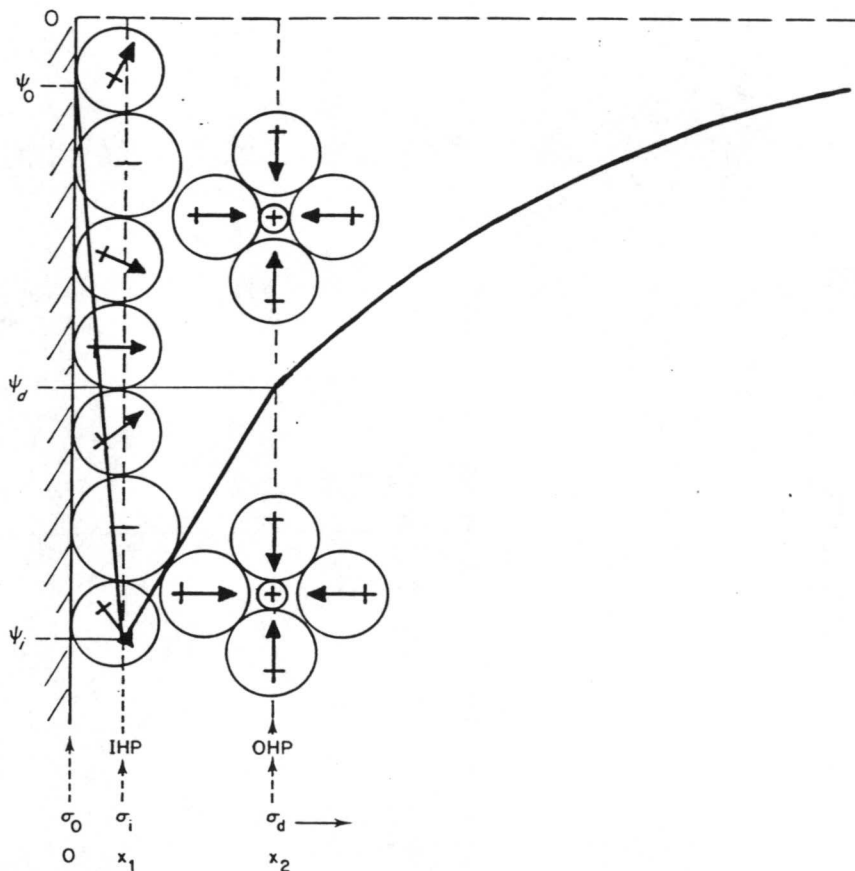


Fig. 2.4: Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se observa el "plano interior de Helmholtz" (IHP) y "plano exterior de Helmholtz" (OHP).

En la región interna, los iones pueden estar o no hidratados, y pueden interaccionar con la superficie mediante enlaces covalentes o puentes de hidrógeno. El plano de los centros de los iones adsorbidos, tanto por fuerzas covalentes como por las de Van der Waal, recibe el nombre de "plano interior de Helmholtz" (IHP), mientras que el plano de los centros de los iones hidratados o solvatados en contacto con la superficie se denomina "plano exterior de Helmholtz" (OHP) (figura II.4).

De acuerdo con Verwey y Overbeek (3) la densidad de carga superficial en la capa de Stern se puede deducir de la siguiente forma. Sean, respectivamente:

- n_{ia} = nº de iones adsorbidos especie i por cm^2 .
- N_1 = nº de lugares de adsorción en la pared por cm^2 .
- n_i = nº de iones especie i por cm^3 en el seno de la disolución
- N = nº Avogadro
- M = masa molecular del disolvente

El nº de lugares disponibles en la pared será, $N_1 - n_{ia}$. En disolución, el nº de lugares disponibles es una cantidad menos fácil de definir. Stern lo considera igual a N/M (por cm^3).

La fracción de lugares ocupados en la pared es $n_{ia}/N_1 - n_{ia}$ y en la disolución $n_i/N/M$.

Cuando no exista adsorción, no habrá diferencia entre el potencial químico del ion en ambos lugares, pero cuando si exista, tendremos:

$$\Delta\mu_i = kT \ln \frac{\frac{n_{ia}}{N_1 - n_{ia}}}{\frac{n_i}{N/M}} \quad [\text{II.26}]$$

y, para que esté en equilibrio, $\Delta\mu_i$ debe estar equilibrado por una energía w_i (electrostática), así pues:

[II.27]

$$kT \ln \frac{\frac{n_{ia}}{N_1 - N_{ia}}}{\frac{n}{N/M}} = -w_i$$

que conduce a:

$$\frac{n_{ia}}{N_1 - n_{ia}} = \frac{n_i}{N/M} e^{-\frac{w_i}{kT}} \quad [\text{II.28}]$$

La densidad superficial en la capa de Stern debida al ion i será:

$$\sigma_{si} = n_{ia} z_i e \quad [\text{II.29}]$$

a partir de [II.28] y [II.29], obtenemos:

$$\sigma_{si} = \frac{N_1 z_i e}{1 + \frac{N}{M n_i} e^{\frac{w_i}{kT}}} \quad [\text{II.30}]$$

Para todos los iones, tendremos:

$$\sigma_{st} = \sum_i \frac{N_1 z_i e}{1 + \frac{N}{M n_i} e^{\frac{w_i}{kT}}} \quad [\text{II.31}]$$

El trabajo w_i se suele dividir en dos términos: uno de trabajo electrostático, $z_i e \Psi(x)$, y otro, "químico", $z_i e \phi_i$.

$$w_i = z_i e (\Psi - \phi_i) \quad [\text{II.32}]$$

En resumen, el término $z_i e \phi_i$ representa una energía específica de adsorción de la especie i en la capa de Stern, diferente de la energía de tipo electrostático.

ϕ_i , a menudo, se utiliza como un parámetro de ajuste, debido a la dificultad en calcularlo, pero su existencia es importante,

pues permite, al menos, cuantificar la adsorción de aniones y cationes.

Si consideramos el condensador molecular, de dimensiones atómicas ($\delta \approx \text{Å}$), que se forma entre la superficie cargada y la capa adsorbida,

$$\psi_0 - \psi_\delta = \frac{\sigma}{\epsilon'} \delta \quad [\text{II.33}]$$

siendo σ la densidad superficial de carga total, δ el espesor de la capa de Stern y ϵ' la constante dieléctrica de esta capa.

$$\sigma = \frac{\epsilon}{\delta} (\psi_0 - \psi_\delta) \quad [\text{II.34}]$$

Se admite que ϵ es la misma que en el seno de la disolución.

Si no existe adsorción específica, debería cumplirse:

$$\sigma + \sigma_d = 0 \quad [\text{II.35}]$$

A partir de las ecuaciones [II.34, II.21] podemos calcular σ , σ_d , ψ_0 y ψ_δ a partir de los datos de actividad de las especies iónicas y asignando un valor a ϵ'/δ .

Cuando exista adsorción específica, la ecuación [II.35] se convierte en:

$$\sigma + \sigma_d + \sigma_{st} = 0 \quad [\text{II.36}]$$

Como antes nuestras variables dependientes son σ , σ_{st} , σ_d , ψ_0 , ψ_δ , que las calcularemos a partir de las ecuaciones [II.21, II.34, II.36], pero suponiendo valores para N_1 , ϵ' y δ .

Suponemos que: $N_1 = 4.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\epsilon' = 6.5$, $\delta = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

II.2 OBTENCION DEL POTENCIAL ζ A PARTIR DE MEDIDAS DE MOVILIDAD ELECTROFORETICA

II.2.1 *Introducción*

La electroforesis o movimiento de las partículas coloidales sometidas a un campo eléctrico, constituye la técnica electrocinética utilizada en este trabajo. La movilidad microelectroforética, μ_e , es el cociente entre la velocidad de la partícula y el campo eléctrico aplicado.

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad [\text{II.37}]$$

A partir del conocimiento de μ_e se puede calcular el potencial ζ , utilizando la ecuación más adecuada para ello.

Este apartado lo dedicamos a una somera descripción de los tratamientos teóricos del fenómeno de la electroforesis.

II.2.2 *Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski*

La primera interpretación de μ en términos del potencial ζ se debe a Helmholtz (4) y Smoluchowski (5) que se basaban en los siguientes hipótesis:

- a) La d.c.e. formada en la interfase sólido-líquido se puede considerar como un condensador plano-paralelo, cuyo capa interna está formada por las cargas en el sólido, y, la capa externa, por las localizadas en el líquido. El espesor, κ^{-1} , de este condensador es del orden de varios radios moleculares.
- b) La partícula se considera no conductora, mientras que el líquido que la rodea sí es conductor.
- c) La partícula puede tener cualquier geometría, pero es indeformable. La capa de moléculas de líquido adheridas a la superficie sólida permanece estacionaria durante el

movimiento, mientras que las capas siguientes son móviles. El flujo de líquido en la d.c.e. es laminar y se puede obtener mediante las ecuaciones de la hidrodinámica.

- d) Si admitimos que existe una capa molecular adherida a la superficie, ζ representa la d.d.p. entre esta capa y el líquido móvil.
- e) Las dimensiones de la partícula son tales que el radio de curvatura a , en cualquier punto de la superficie, es mucho mayor que la extensión de la d.c.e., κ^{-1} . Es decir, $ka \gg 1$.
- f) El campo eléctrico externo está superpuesto al existente en la propia d.c.e., lo que se interpreta diciendo que el campo externo no deforma la d.c.e.
- g) La constante dieléctrica ϵ y la viscosidad η tienen el mismo valor tanto en la d.c.e. como en el seno del líquido.

La ecuación de Smoluchowski se deduce de considerar las fuerzas eléctricas y viscosas que actúan sobre una masa de fluidos situada a distancia x de la pared que se desplaza con velocidad $v = \infty$ respecto a la superficie de la partícula. Sea un paralelepipedo de área unidad y espesor dx ,

$$F_e = F_{\text{viscosidad}}$$

$$\rho dx E = - \eta \left\{ \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dv}{dx} \right)_x \right\} \quad [\text{II.38}]$$

La ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon} \quad [\text{II.39}]$$

implica que

$$\rho = - \epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} \quad [\text{II.40}]$$

luego

$$- \epsilon \frac{d^2 \Psi}{dx^2} E = - \eta \frac{\left\{ \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dv}{dx} \right) \right\}}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon E \frac{d\Psi}{dx} \right) = \eta \frac{d^2 v}{dx^2}$$

$$\int_{x=0}^{x=\infty} \frac{d}{dx} \left(\epsilon E \frac{d\Psi}{dx} \right) = \int_{x=0}^{x=\infty} \eta \frac{d}{dx} \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

$$\epsilon E \left\{ \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=\infty} - \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} \right\} = \eta \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x=\infty} - \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x=0}$$

con las condiciones de límite, $(d\Psi/dx)_{x=\infty} = 0$, $(dv/dx)_{x=\infty} = 0$

$$- \epsilon E \frac{d\Psi}{dx} = - \frac{dv}{dx} \eta$$

volviendo a integrar:

$$\int_{x=0}^{x=\infty} \epsilon E \frac{d\Psi}{dx} = \int_{x=0}^{x=\infty} \eta \frac{dv}{dx}$$

$$\epsilon E \{ \Psi(\infty) - \Psi(0) \} = \eta (v_{\infty} - v_0)$$

como $\Psi(\infty) = 0$, y $v_0 = 0$, resulta que

$$- \epsilon E \zeta = \eta v_{\infty}$$

Dado que

$$v_{\infty} = - v_e$$

y

$$v_e = \frac{\epsilon E}{\eta} \zeta$$

luego, resulta que

$$\mu_e = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad [\text{II.41}]$$

Hückel (6) supone una partícula esférica prácticamente puntual, de radio a , y una carga superficial Q , luego, el potencial ζ a esa distancia a será:

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi a \epsilon}$$

si igualamos la fuerza eléctrica a la viscosa

$$QE = 6\pi a \eta v$$

$$4\pi a \epsilon \zeta E = 6\pi a \eta v$$

$$\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon}{\eta} \zeta \quad [\text{II.43}]$$

II.2.3 *Crítica al modelo de Helmholtz-Smoluchowski*

Las correcciones a la ecuación clásica de Smoluchowski vienen de considerar los siguientes aspectos:

- a) La constante dieléctrica ϵ y la viscosidad η , pueden no tener el mismo valor en la d.c.e. que en el seno del líquido.
- b) El tamaño y la forma de la partícula, deben influir en el valor de μ_e .
- c) Como la partícula y la parte difusa de la d.c.e. tienen cargas de signos opuestos, al aplicar un campo eléctrico externo, se van a mover en sentidos contrarios, con lo que la original simetría de la d.c.e. resulta distorsionada. En el estado estacionario que se alcanza, el centro de la atmósfera iónica difusa queda detrás de la partícula, originando una fuerza eléctrica sobre ésta, que se opone a la fuerza eléctrica externa. A este fenómeno se le conoce con el nombre de efecto de relajación.

- d) Además, el campo eléctrico externo aplicado actúa sobre los iones de la capa difusa mediante una fuerza que se transfiere a las moléculas del disolvente, provocando un flujo de éste en sentido contrario al movimiento de la partícula, que queda así frenada; éste es el llamado retardo electroforético.
- e) La conductancia eléctrica de un líquido se modifica al formarse una suspensión coloidal debido tanto a la carga superficial como a la diferencia en las concentraciones de los iones en la d.c.e. y en el seno del líquido. A esta variación de conductancia es a la que se conoce con el nombre de conductancia superficial. Es posible también que aparezcan fenómenos de conducción superficial de la partícula.

II.2.4 *Modificaciones a la teoría clásica*

II.2.4.a *Influencia de ϵ y η*

Según Lyklema y Overbeek (7), si se consideran medidas de capacidad de la d.c.e., la constante dieléctrica en la región interior de la d.c.e. es más pequeña que en el resto, debido al efecto de saturación causado por el elevado valor de la intensidad de campo en la d.c.e..

Booth (8) ha demostrado que la corrección en la constante dieléctrica debida a este efecto es del 2 % para campos del orden de $5 \cdot 10^5$ volt/cm y del 10% para valores de $E = 1'5 \cdot 10^6$ V/cm. Estas intensidades pueden producirse solamente por combinación de elevados potenciales y de fuerzas iónicas grandes, por lo que raramente se producen fuera del plano de deslizamiento. Por ejemplo, para una $c = 10^{-4}$ M de electrolito 1:1, ζ debe valer 210 mV para que se produzca una variación del 2% en ϵ .

Experimentalmente se ha comprobado que la viscosidad aumenta según lo hace el campo externo aplicado \vec{E} y que el aumento

relativo de ésta, $d\eta/\eta$, es proporcional al cuadrado del campo aplicado, Lyklema y Overbeek (7) determinan la constante de proporcionalidad para el agua, concluyendo que la corrección es menor del 5% si se trabaja para potenciales ζ pequeños ($\zeta < 50$ mV) y concentraciones de electrolitos menores que 10^{-2} M.

II.2.4.b Ecuación de Henry

Henry (9), demostró que la discrepancia entre las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel se debe a la diferente forma de tratar el campo eléctrico en las proximidades de la partícula. Hückel no consideró la deformación del campo externo aplicado por la presencia de la partícula (figura 2.6.a) y Smoluchowski admitió que el campo es uniforme y paralelo a la superficie (figura 2.6.b).

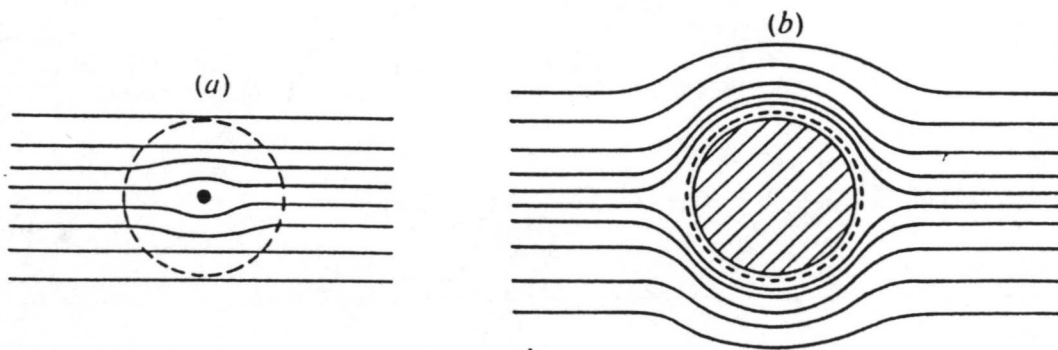


Fig. 2.6: Líneas de campo eléctrico que rodean a una partícula coloidal según el tratamiento de Hückel (a) y según el de Smoluchowski (b).

A partir de la figura 5 (a) y (b), es claro que $ka \ll 1$ en el caso de Hückel y $ka \gg 1$ en el de Smoluchowski.

Los cálculos de Henry se refieren a partículas esféricas o cilíndricas, con sus ejes paralelos o perpendiculares a la dirección del campo eléctrico. Considera la validez de la ecuación de Navier-Stokes, y supone que la viscosidad es constante, el líquido es incompresible y que el plano en el que el potencial vale ζ no se mueve respecto a la partícula. El campo eléctrico resultante sobre la partícula es la suma del campo externo más el debido al de la d.c.e..

Para una partícula aislante esférica de radio a , obtiene:

$$\mu_e = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a) \quad [\text{II.44}]$$

para $\kappa a > 1$

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right] e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

[II.45]

para $\kappa a > 1$

$$f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \quad [\text{II.46}]$$

En la Tabla (1), (10), se muestran valores de la función $f(\kappa a)$:

| Tabla 1 | | | |
|------------|---------------|------------|---------------|
| κa | $f(\kappa a)$ | κa | $f(\kappa a)$ |
| 0 | 1.0 | 5 | 1.160 |
| 1 | 1.027 | 10 | 1.239 |
| 2 | 1.066 | 25 | 1.370 |
| 3 | 1.101 | 100 | 1.460 |
| 4 | 1.133 | ∞ | 1.5 |

En este mismo trabajo, Henry tuvo también en cuenta el efecto de que la partícula fuera o no conductora, obteniendo que:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \zeta}{\eta} F(\kappa a, \kappa') \quad [\text{II.47}]$$

siendo

$$F(\kappa a, \kappa') = 1 + 2\lambda [f_1(\kappa a) - 1] \quad [\text{II.48}]$$

$$\lambda = \frac{1 - \kappa'}{2 + \kappa'} \quad \kappa' = \frac{\lambda_p}{\lambda_o}$$

con $\lambda_p =$ conductividad de la partícula ($\Omega^{-1}, \text{m}^{-1}$) y $\lambda_o =$ conductividad del medio ($\Omega^{-1}, \text{m}^{-1}$).

Para esferas no conductoras, $\kappa' = 0$ y $F(\kappa a, \kappa') = f_1(\kappa a)$.

Posteriormente, en 1948, consideró que el efecto de la conductividad superficial λ_s se podía introducir modificando la conductividad λ , en la forma:

$$\lambda = \frac{1 - \kappa' - 2 \frac{\lambda'_s}{a}}{2 + \kappa' + 2 \frac{\lambda'_s}{a}} \quad \text{donde } \lambda'_s = \frac{\lambda_s}{\lambda_o} \quad [\text{II.49}]$$

Estos cálculos son válidos para bajos potenciales ($\zeta \leq 25 \text{ mV}$) y no se tienen en cuenta ni el efecto de relajación ni el de retardo electroforético.

II.2.4.c Ecuación de Overbeek

Este autor (11) señala que, para obtener una expresión de la movilidad electroforética válida para cualquier κa , se deben

considerar el retardo electroforético y el efecto de relajación.

Supone una partícula de radio a , con un potencial superficial ζ y una carga repartida uniformemente sobre la superficie, inmersa en una disolución de iones de valencia (z_+ , z_-) y rodeada de una d.c. difusa del tipo Gouy-Chapman que se deforma por electroforesis.

Si Ψ es el potencial eléctrico total, debido tanto al campo externo aplicado, como al de la d.c.e. como al proveniente del efecto de relajación, éste deberá cumplir la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{-\rho}{\epsilon} \quad [\text{II.50}]$$

siendo

$$\rho = e(n_+z_+ - n_-z_-)$$

El movimiento de los iones estará determinado por su desplazamiento en el campo eléctrico, por su difusión debida a los gradientes de concentración y por el rozamiento con las moléculas del líquido.

En el estado estacionario de electroforesis, la concentración de iones en cada punto deberá ser constante, luego, si se elige un sistema de coordenadas centrado en la partícula, la divergencia del flujo iónico deberá anularse, esto es:

$$\text{div} [\mp (n_{\pm}z_{\pm}e) \nabla \Psi - kT \nabla n_{\pm} + n_{\pm}f_{\pm}\vec{v}] = 0 \quad [\text{II.51}]$$

siendo: v = velocidad del líquido respecto a la partícula

f_{\pm} = coeficientes de rozamiento.

Cuando $\vec{v} = 0$, tenemos la ecuación de equilibrio de la d.c.e..

El movimiento del fluido se describe mediante las ecuaciones de Navier-Stokes, en su forma independiente del tiempo, y para

un fluido incompresible:

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad [\text{II.52}]$$

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{v} + \nabla p + \rho \nabla \psi = 0 \quad [\text{II.53}]$$

p = presión en un punto cualquiera.

La solución de este sistema de ecuaciones diferenciales [II.50, II.51, II.52, II.53] la obtiene Overbeek expresando la movilidad como una serie infinita de potencias del potencial ζ (serie de la que, en general, se consideran únicamente los primeros términos).

Utilizamos, para hacer más adecuados la comprensión de resultados, la movilidad adimensional ($\tilde{\mu}$) y el potencial zeta adimensional ($\tilde{\zeta}$):

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \frac{\eta e \mu_e}{\epsilon k T} \quad \tilde{\zeta} = \frac{e \zeta}{k T}$$

En función de estas variables, la ecuación de Hückel se escribirá $\tilde{\mu}_e = \tilde{\zeta}$, y la de Smoluchowski, $\tilde{\mu}_e = 3/2 \tilde{\zeta}$.

Para electrolitos simétricos, se obtiene:

$$\tilde{\mu}_e = \tilde{\zeta} f_1(\kappa a) - \tilde{\zeta}^3 \left[z^2 f_3(\kappa a) + \frac{1}{2} (m_+ + m_-) f_4(\kappa a) \right] \quad [\text{II.54}]$$

y para no-simétricos:

$$\tilde{\mu}_e = \tilde{\zeta} f_1(\kappa a) - \tilde{\zeta}^2 (z_- - z_+) f_2(\kappa a) - \tilde{\zeta}^3 \left[\frac{z_+ m_+ + z_- m_-}{z_+ + z_-} \right] f_4(\kappa a) \quad [\text{II.55}]$$

La función $f_1(\kappa a)$ es la expresión de Henry, mientras que las funciones $f_2(\kappa a)$ vienen representadas en el trabajo original de Overbeek. En las figuras (6) y (7) se representa $\tilde{\mu}$ en función de κa para electrolitos simétricos [ecuación II.54] y no-simétricos [ecuación II.55].

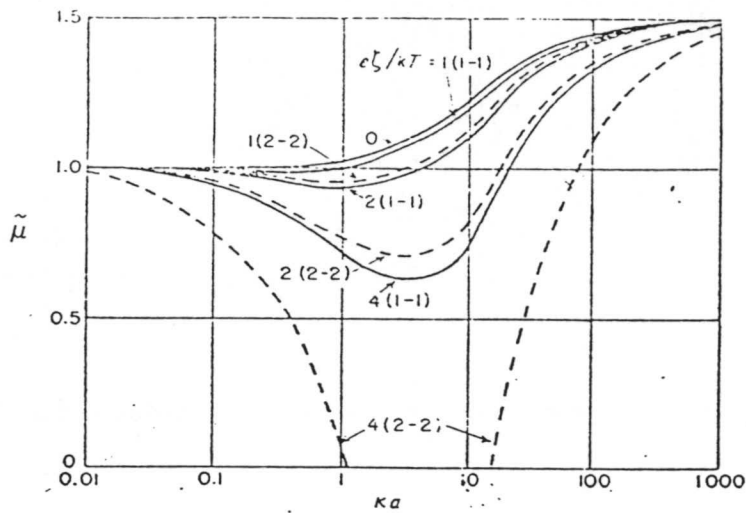


Fig. 2.7: Movilidad electroforética adimensional para electrolitos simetricos según la expresión de Overbeek.

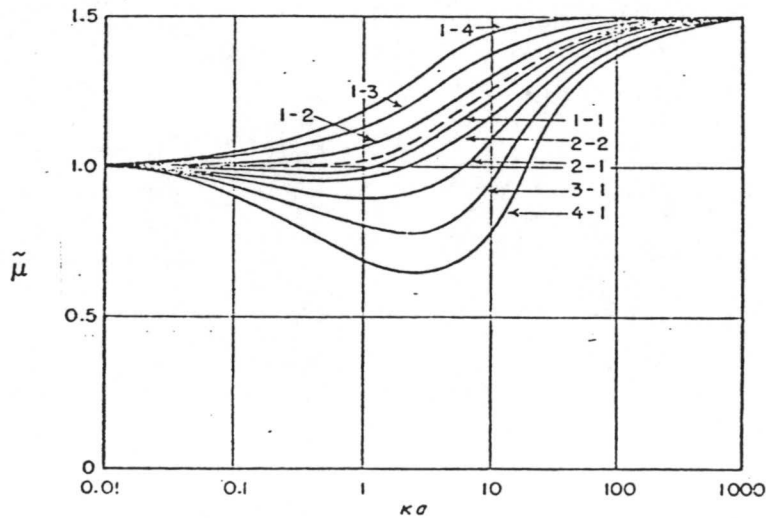


Fig. 2.8: Movilidad electroforética adimensional para electrolitos asimetricos según la expresión de Overbeek.

Es evidente que la corrección por relajación es mayor para valores intermedios de k_a (entre 5-10). Además, como las correcciones son proporcionales a la 2ª y 3ª potencia de ζ , éstas tienden a anularse para valores pequeños de ζ , por ejemplo, para electrolitos monovalentes y $\zeta \ll 25$ mV el efecto de relajación es pequeño para cualquier k_a y la corrección a la ecuación de Henry nunca excede del 3%.

Según vemos en las figuras, el aumento en ζ y en la valencia de los iones trae consigo el que las correcciones sean más importantes.

Como conclusión, Overbeek señala que para evaluar ζ a partir de datos de movilidad se debe usar:

- a) La ecuación de Smoluchowski, si tenemos valores elevados de k_a y cualquier valor de ζ , independientemente de la forma que tenga la partícula.
- b) La ecuación de Henry, para cualquier valor de k_a si el potencial ζ es menor de 25 mV y la partícula es casi esférica.

En ambos casos, la partícula debe ser aislante y no debe existir una excesiva conductancia superficial.

II.2.4.d *Tratamiento de Wiersema (12)*

Las hipótesis de partida son análogas a las de Overbeek (11). La partícula tiene un radio hidrodinámico a , dentro del que se comporta como un cuerpo rígido. Las fuerzas que actúan sobre la esfera de carga q en el seno de un campo total \vec{E} son:

$$\vec{f}_1 = \text{fuerza eléctrica} = q\vec{E}$$

$$\vec{f}_2 = \text{fuerza de rozamiento de Stokes} = -6\pi\eta a\vec{v}$$

$\vec{f}_3 = \text{fuerza de retardo electroforético}$

$\vec{f}_4 = \text{fuerza debida al efecto de relajación}$

En el estado estacionario,

$$\vec{f}_1 + \vec{f}_2 + \vec{f}_3 + \vec{f}_4 = 0$$

con lo que:

$$\vec{v} = \frac{1}{6\pi\eta a} (\vec{f}_1 + \vec{f}_3 + \vec{f}_4) \quad [\text{II.56}]$$

Plantean las mismas ecuaciones que Overbeek, esto es, las [II.50, II.51, II.52, II.53], pero no obtienen soluciones analíticas, sino que resuelven las ecuaciones diferenciales de movimiento mediante programas de computador.

El principal inconveniente es que sus resultados son únicamente válidos para ζ menores que 150 mV.

El efecto de relajación y la conductividad superficial se tienen en cuenta al introducir en las ecuaciones de movimiento las concentraciones locales de iones en la d.c.e..

Para electrolitos 1:1, podemos concluir que:

- a) La ecuación de Henry (II.45) es correcta si no se considera el efecto de relajación.
- b) Las conclusiones de Overbeek sobre el efecto de relajación son cualitativamente confirmadas por los cálculos numéricos. Según aumenta ζ , este efecto va haciéndose más apreciable. La corrección es importante para valores intermedios de ka (0'5-50) y despreciable para ka pequeños o muy grandes.

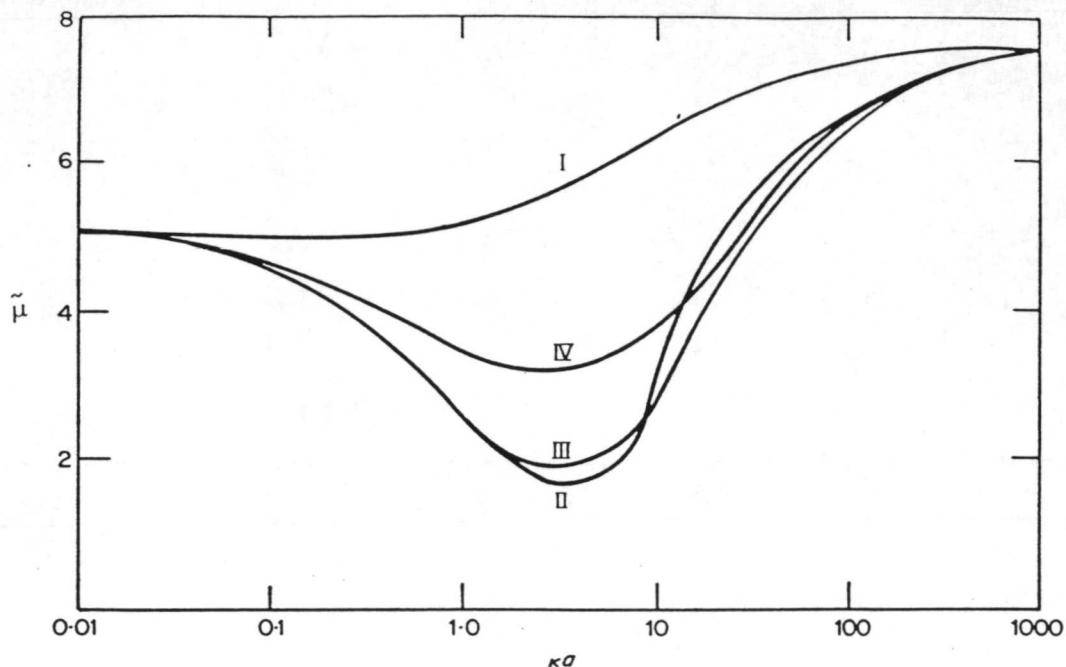


Fig. 2.9: Movilidad electroforética adimensional en función de ka de acuerdo con: I-Henry; II-Overbeek; III-Booth; IV-Wiersema.

II.2.4.e Tratamiento de O'Brien White (13)

Estos autores presentan una solución numérica más efectiva al problema de la electroforesis. Parten del mismo conjunto de ecuaciones que Overbeek (11), Wiersema (12) y demuestran que la solución se obtiene de la resolución de dos problemas más simples:

- a) calcular la fuerza \vec{F}_1 que se necesita para mover la partícula con una velocidad \vec{v} sin campo eléctrico aplicado y
- b) calcular la fuerza \vec{F}_2 necesaria para mantener la partícula en reposo en presencia de un campo eléctrico \vec{E} aplicado.

Si admitimos que las relaciones

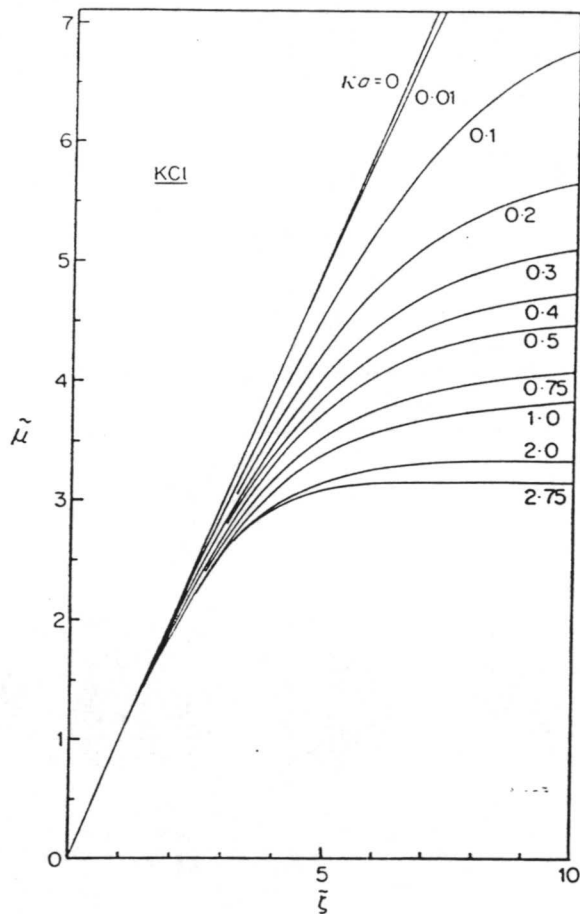


Fig. 2.11: Movilidad electroforética adimensional en función de ζ adimensional para varios valores de ka según la teoría de O'Brien-White.

Es de destacar que:

* Para $ka < 2.75$

- La \tilde{u} es una función creciente del potencial adimensional.
- Para valores bajos de ζ las curvas convergen a la ecuación de Hückel.

* Para $ka > 2.75$

- Aparece un máximo que se vuelve más pronunciado a medida que crece ka .
- El máximo se encuentra entre $\zeta = 5-7 \rightarrow \zeta = 125-175$ mV.

$$\vec{F}_1 = F_1(\vec{v}) \quad \text{y} \quad \vec{F}_2 = F_2(\vec{E})$$

son lineales, esto es

$$\vec{F}_1 = \alpha \vec{v} \quad \vec{F}_2 = \beta \vec{E}$$

siendo α , β parámetros, entonces, la suma de ambas fuerzas corresponde a la fuerza neta sobre la partícula, que debe ser nula, por lo que:

$$\alpha \vec{v} = -\beta \vec{E} \quad [\text{II.57}]$$

luego

$$\mu_e = \frac{v}{E} = -\frac{\beta}{\alpha} \quad [\text{II.58}]$$

En las figuras (9) y (10) se representa la movilidad electroforética adimensional $\tilde{\mu}$ frente al potencial adimensional $\tilde{\zeta}$ para radios electrocinéticos grandes ($\kappa a > 3$) y pequeños ($\kappa a < 3$).

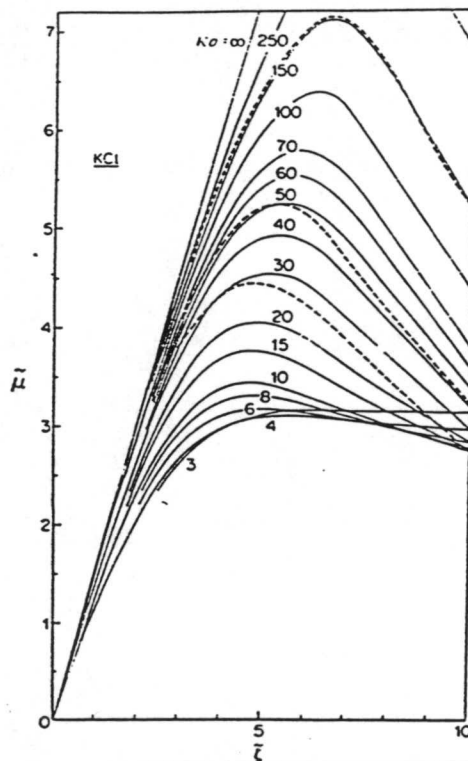


Fig. 2.10: Movilidad electroforética adimensional en función de $\tilde{\zeta}$ adimensional para altos valores de κa .

II.3 ESTABILIDAD COLOIDAL

Las partículas de una dispersión coloidal tienen tendencia a agregarse. Como resultado del movimiento Browniano, se producen encuentros entre las partículas dispersas en un medio líquido. La estabilidad de una dispersión se determinará por el resultado de la interacción de las partículas durante tales encuentros.

Cuando dos partículas coloidales se aproximan suficientemente hasta el punto que sus dobles capas solapan, experimentan una interacción de tipo repulsivo cuya magnitud puede calcularse analizando los cambios en la energía libre del sistema (13). Además, las partículas experimentan una interacción de tipo atractivo para cualquier distancia interpartícula. Esta interacción atractiva entre partículas coloidales es de tipo Landon-van der Waals.

La energía total de interacción se obtiene como suma de las contribuciones atractiva y repulsiva. Un sol será estable si para cualquier distancia de separación intermedia predomina la repulsión sobre la atracción de forma que la anchura y altura de la barrera de energía potencial que se forma sea tal que impida que las partículas puedan sobrepasarla y agregarse.

Existen diferentes expresiones que permiten calcular las energías de interacción atractiva y repulsiva.

Hamaker (1936) encontró para la energía atractiva entre dos partículas esféricas idénticas de radio a la expresión:

$$V_A = - \frac{Aa}{12H}$$

siendo H la distancia mínima entre las superficies de las partículas ($H \ll a$) y A una constante, que depende de las propiedades de las partículas y del medio.

La interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas coloidales, conduce a un término repulsivo de tipo eléctrico en el balance energético global. Como las partículas con sus dobles capas son eléctricamente neutras, podemos decir que no existen fuerzas culombianas netas entre ellas a grandes distancias de separación. A medida que éstas se aproximan, las partes difusas de las dobles capas comienzan a interpenetrar, dando lugar a una fuerza repulsiva que aumenta en magnitud al disminuir la distancia que las separa. De esta fuerza podemos decir que la distancia en la cual se hace significativa aumenta con el espesor de la d.c.e., K^{-1} , y que aumenta, a su vez, con el potencial de Stern.

Como con la interacción atractiva, existen diversas expresiones para evaluar esta componente repulsiva (13, 14, 15).

Derjaguin y Landon (1941) y Verwey y Overbeek (1948), desarrollaron independientemente una teoría cuantitativa en la cual la estabilidad de soles lífóbicos era tratada en términos de las curvas de energía de interacción entre parejas de partículas (modelo D.L.V.O.).

La energía potencial de interacción total entre parejas de partículas se describe como

$$V = V_R + V_A$$

donde V_A y V_R se corresponden con cualquiera de las expresiones antes citadas para las energías de interacción atractiva y repulsiva, respectivamente.

En la figura 2.11 vemos la forma usual de una curva de energía potencial de interacción entre dos esferas cargadas.

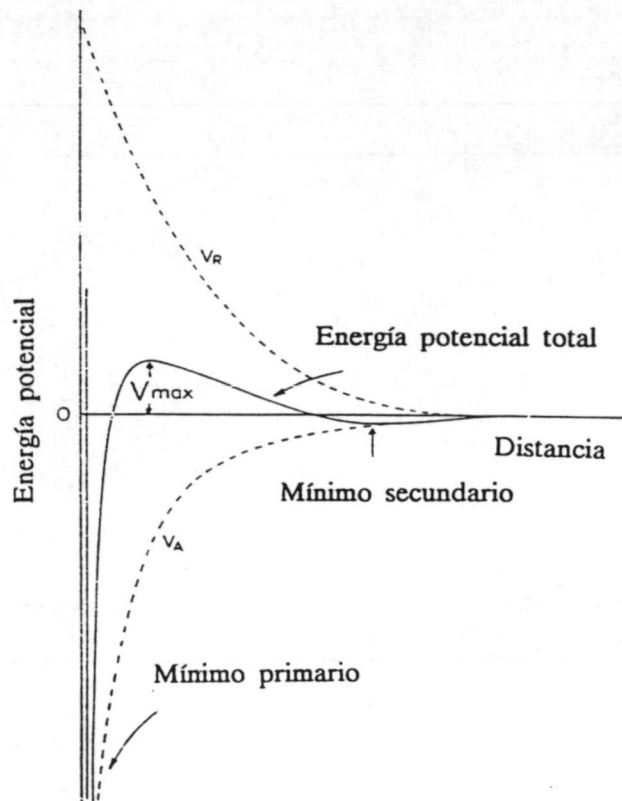


Fig. 2.12: Curva típica de energía potencial total de interacción entre partículas coloidales.

Además de las formas típicas para V_A y V_R , podemos destacar que existe una barrera de energía potencial a distancias intermedias de separación (entre posiciones a y b), cuya altura depende de la magnitud del potencial relevante en la interacción entre las dobles capas (que tomemos como ζ) y de la concentración de electrolito del sistema a través del factor κ , para una suspensión dada. Un sol se considera estable, si, para un valor de ζ y κ , su energía potencial total es positiva. Valores negativos de esta energía total se interpretan como que se favorece la inestabilidad del sistema, se favorece la floculación.

En la figura II.12 vemos la influencia de la concentración de electrolito, a través del parámetro κ , sobre la energía potencial de interacción total de dos partículas esféricas, a potencial superficial Ψ_s constante. La influencia de este potencial sobre la energía de interacción total a concentración de electrolito κ constante, la vemos en la fig. II.13.

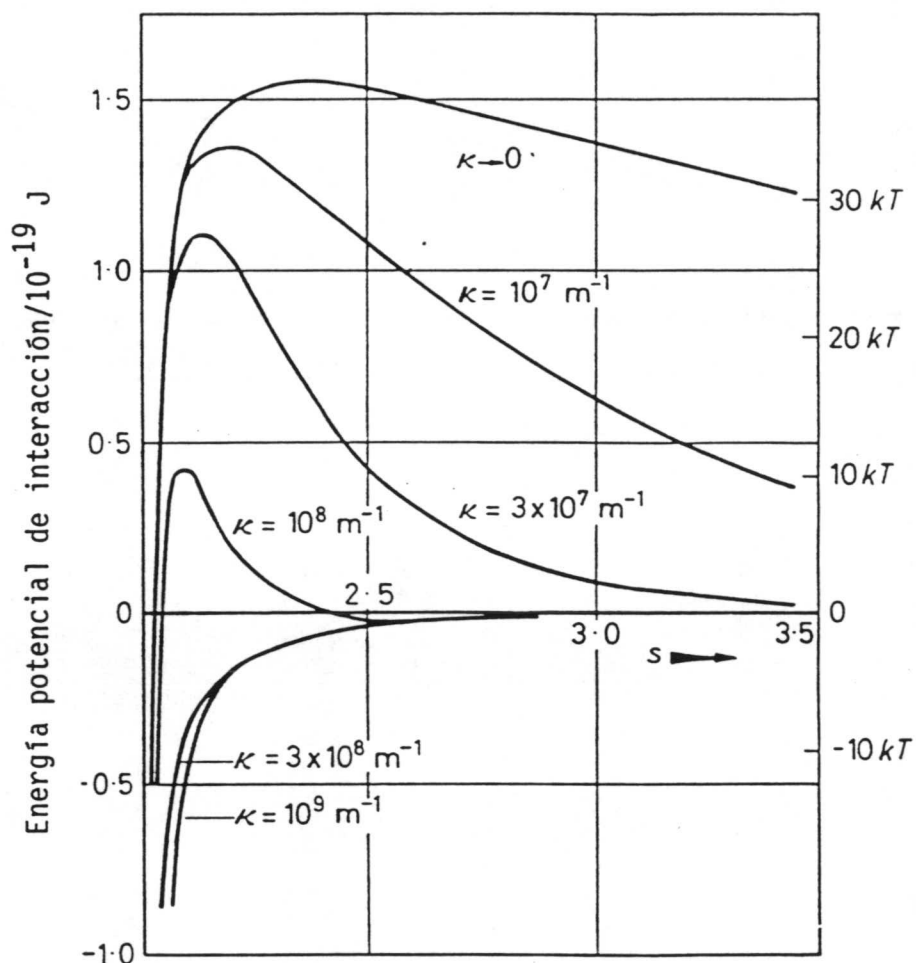


Fig. 2.13: Influencia de la concentración de electrolito sobre la energía total de interacción entre dos partículas esféricas.

Se observa como el aumento de la concentración de electrolito y/o disminución del potencial Ψ_0 , supone una disminución de la altura de la barrera de energía potencial que implicaría una mayor probabilidad de agregación para las partículas en los choques y que traducido a estabilidad supondría una disminución de la misma para el sistema.

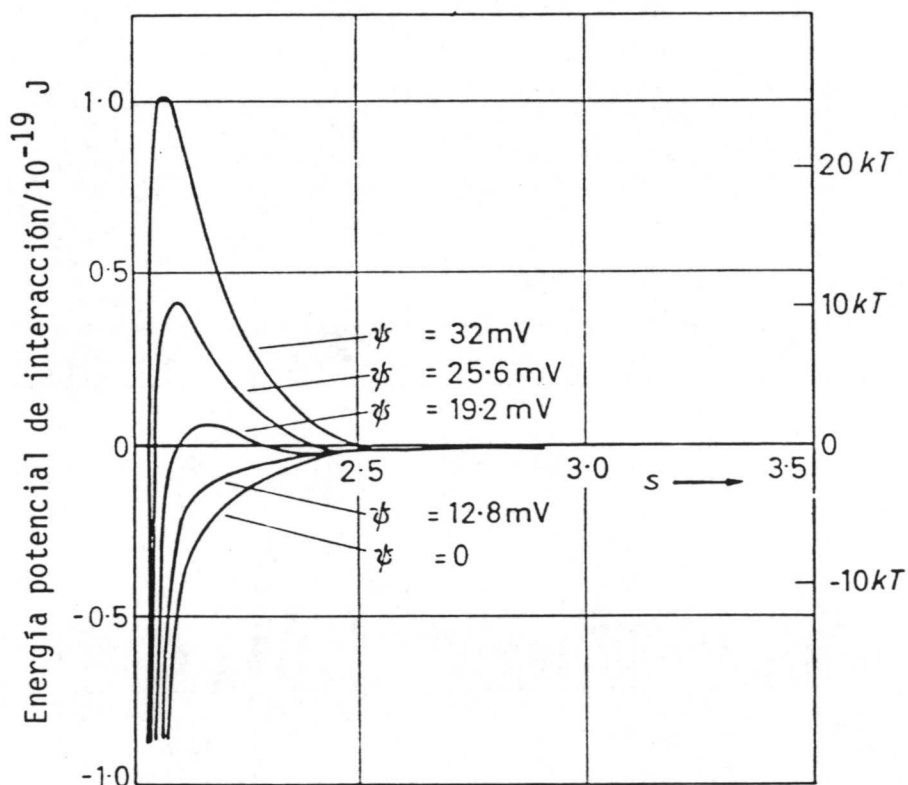


Fig. 2.14: Influencia del potencial Ψ sobre la energía potencial total de interacción entre dos partículas esféricas.

Según algunos autores (16,17), valores de potencial zeta menores, en valor absoluto, de 15 mV pueden favorecer la aglomeración de partículas y, valores de ζ superiores a 30 mV proporcionarían suficiente repulsión mutua para obtener estabilidad.

Una relación semiempírica entre potencial ζ y coagulación fue obtenida por Eilers y Korff (18), basándose en analizar datos de un gran número de sistemas. Comprueban que un aumento de la inestabilidad está asociado con un rápido decrecimiento de la

función ζ^2/κ . Esta regla de Eilers y Korff, fue justificada teóricamente por Derjaguin (17) basándose en la aproximación de Debye-Hückel. Derjaguin demostró que podemos esperar una disminución rápida en la estabilidad del sistema cuando

$$\frac{\epsilon_0 D \zeta^2}{\kappa} < A$$

siendo $\epsilon_0 D$ la constante dieléctrica del medio y A la constante de Hamaker. Para un sistema dado A y D son constantes, por lo que la variación en el electrolito (en forma y en concentración) puede producir inestabilidad con un valor/particular de ζ^2/κ .

Un valor alto de índice de Eilers y Korff, EI, corresponde a una situación estable, mientras que una disminución rápida del índice se asocia con el aumento de la inestabilidad, mientras que, un valor bajo, indicaría que el sol tiende hacia la coagulación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. Hunter, "Zeta potential in colloid science", Academic Press, 1981
- (2) Curreri et al., "An Electrophoretic Study of Calcium Oxalate Monohydrate", J. Colloid Interface Sci. 69(1), 170 (1979)
- (3) E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier P.C. (1948)
- (4) Helmholtz, Ann. Phys. Chem. 7, 337- (1879)
- (5) M.V. Smoluchowski, Handbuch der Elektrizität und de Magnetismus, Vol. II, 385, Graetz-Leipzig (1921)
- (6) Hückel, Physik Z. 25, 204- (1924)
- (7) Lyklema y Overbeek, J. of Colloid Sci. 16, 501- (1961)
- (8) Booth, Trans. Faraday. Soc. 44, 955- (1948)
- (9) M.A. Henry, Trans Faraday Soc. 44, 1021- (1948)
- (10) Abramson, 121 (1942)
- (11) J.Th.G. Overbeek, Advance in Colloid Sci. 3, 97- (1950)
- (12) P.H. Wiersema, A.L. Loeb y J.Th.G. Overbeek, J. of Colloid and Interface Sci. 22, 78- (1966)
- (13) Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th. G., "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier. Amsterdam
- (14) Wiese. G.R., Healy, T.W., J. Colloid Inter 22; 78 (1966)
- (15) Oshima, H., Kondo, T., J. Colloid Inter Sci 122; 591 (1988)
- (16) Salcedo Salcedo, J. Tesis Doctoral, Univ. Granada (1988)
- (17) Derjaguin, B.V., Trans Faraday Soc. 36; 203 (1940)
- (18) Eilers, H., Korff, J., Trans Far. Soc. 36; 229 (1940)

CAPITULO III

METODOS EXPERIMENTALES

CAPITULO III.

METODOS EXPERIMENTALES

III.1. *MEDIDA DE MOVILIDAD ELECTROFORETICA.*

III.1.1. *Dispersión cuasielástica de la luz láser*

III.1.2. *Descripción del Zetasizer II.c*

III.1.3. *Preparación de suspensiones*

III.2. *SINTESIS DE OXALATO CALCICO.*

III.3. *ANALISIS DE CRISTALES.*

III.4. *DISPOSITIVOS AUXILIARES Y PRODUCTOS UTILIZADOS*

III.1. MEDIDAS DE MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

III.1.1 *Dispersión cuasielástica de la luz láser.*

La dispersión cuasielástica de la luz emitida por un láser es una técnica muy utilizada para estudiar las propiedades hidrodinámicas de los coloides en suspensión y ha encontrado un amplio campo de aplicación en el desarrollo de dispositivos para la determinación de la movilidad electroforética de partículas coloidales.

Básicamente, consiste en detectar y analizar el desplazamiento de frecuencia (efecto Doppler) de una luz láser dispersada por partículas en el seno de un campo eléctrico.

Para un tipo determinado de partículas, el desplazamiento de la frecuencia Doppler es proporcional a la velocidad del movimiento electroforético, mientras que la anchura de la banda de frecuencias desplazadas es una medida del efecto difusivo.

El método fue sugerido por Flygare, la teoría y algunos resultados experimentales por Ware y Flygare (1), los cuales, a continuación (2), presentaron medidas con BSA, en las que distinguían movilidades de tres componentes (BSA, dímeros de BSA y fibrinógeno).

A partir de esa fecha, se han desarrollado y comercializado algunos dispositivos experimentales para la medida, tanto del tamaño como de la movilidad electroforética de macromoléculas. Uno de ellos es el Zetasizer IIc, utilizado en esta investigación.

Haremos una somera descripción de los fundamentos teóricos de la dispersión cuasielástica de la luz, comenzando con el concepto de "función de autocorrelación", para después obtener la correspondiente a la luz dispersada por un conjunto de

macromoléculas en suspensión.

a) *Función de correlación*

Llamemos $E(t)$ a la intensidad de campo eléctrico existente en un determinado detector procedente de un punto cualquiera B en el instante t . En el transcurso de un intervalo de tiempo τ , la intensidad del campo será $E(t+\tau)$, y, puesto que lo que mide es la densidad de flujo óptico $S(\tau)$, la cual es proporcional a la media temporal del cuadrado de la intensidad total, la magnitud que estamos interesados en calcular es

$$\langle [E(t) + E(t+\tau)]^2 \rangle \quad [3.1]$$

es decir, la media temporal de la magnitud

$$[E(t) + E(t+\tau)]^2$$

Tendremos, pues, que:

$$S(\tau) \propto \langle [E(t) + E(t+\tau)]^2 \rangle \quad [3.2]$$

$$S(\tau) = \langle [E(t)]^2 \rangle + \langle [E(t+\tau)]^2 \rangle + 2 \langle E(t) E(t+\tau) \rangle \quad [3.3]$$

La media temporal se define como:

$$\langle [E(t)]^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} [E(t)]^2 dt \quad [3.4]$$

$$\langle E(t) E(t+\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} E(t) E(t+\tau) dt \quad [3.5]$$

se supone que T es suficientemente grande como para que las integrales sean independientes del tiempo t_0 , elegido para el cálculo.

Los términos $\langle [E(t)]^2 \rangle$ y $\langle [E(t+\tau)]^2 \rangle$ podemos igualarlos a $I_0/2$, siendo I_0 la densidad total de flujo detectada sin que haya interferencia.

El término $2 \langle E(t) E(t+\tau) \rangle$ contiene los efectos debidos a la interferencia. Se puede normalizar dividiendo por $\langle [E(t)]^2 \rangle$, con lo que:

$$\gamma(\tau) = \frac{\langle E(t) E(t+\tau) \rangle}{\langle [E(t)]^2 \rangle} \quad [3.6]$$

y:

$$S(\tau) = S_0(1 + \gamma(\tau)) \quad [3.7]$$

A $\gamma(\tau)$ se le denomina "función de autocorrelación normalizada" del campo $E(t)$. Representa la "correlación" media del campo \vec{E} consigo mismo y en un tiempo posterior.

Cuando, como es lo más común, el campo $E(t)$ venga expresado como la parte real de una señal compleja

$$E(t) = \text{Re} \{E_c(t)\} \quad \text{tendremos entonces:}$$

$$\gamma_c(\tau) = \frac{\langle E_c^*(t) E_c(t+\tau) \rangle}{\langle [E_c(t)]^2 \rangle} \quad [3.8]$$

b) *Cálculo del espectro de luz dispersada por una solución de macromoléculas (3)*

La función de autocorrelación puede interpretarse como una medida de la dependencia temporal de las fluctuaciones en la concentración de una solución de macromoléculas. Pretendemos evaluar la magnitud $C(\tau)$, definida como

$$C(\tau) = \langle E_d^*(t) E_d(t+\tau) \rangle \quad [3.9]$$

El espectro de frecuencias de la luz dispersada, $I(\omega)$, se puede calcular a partir de la función de autocorrelación, $C(\tau)$, mediante la transformación de Fourier:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

[3.10]

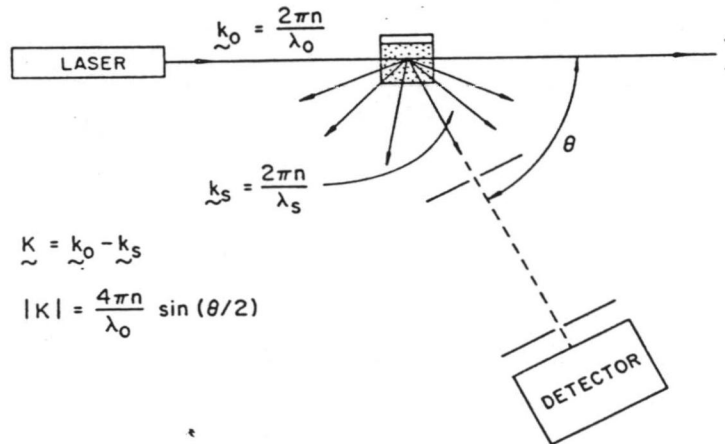


Fig. 3.1. Esquema del experimento de dispersión de luz láser, en donde se define el ángulo de dispersión y el vector de onda K .

La luz incidente se caracteriza por un vector de onda \vec{k}_0 que tiene una magnitud $2\pi n/\lambda_0$ siendo n el índice de refracción de la solución y λ_0 la longitud de onda de la radiación incidente. Análogamente, la luz dispersada según un ángulo θ , se caracteriza por un vector de onda \vec{k}_d , con una magnitud $2\pi n/\lambda_d$.

El campo incidente es una onda plana que se propaga en el medio con una magnitud del campo E_0 , una frecuencia ω_0 y un vector de onda k_0 :

$$E(r, t) = E_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)}$$

[3.11]

donde \vec{r} es el vector de posición respecto de algún origen fijo, pero arbitrario, en el que la fase $\phi = \vec{k}_0 \cdot \vec{r}$ es cero.

La magnitud del campo observado por el detector proveniente del centro j de dispersión está dada por:

$$E_j = A_j e^{i(\phi_j - w_0 t)} \quad [3.12]$$

donde la amplitud A_j puede depender de la orientación y movimiento interno del centro dispersor.

La fase ϕ_j que aparece en la expresión anterior es:

$$\phi_j = \vec{k}_o \cdot \vec{r}_j - \vec{k}_d \cdot \vec{r}_j = (\vec{k}_o - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}_j = \vec{K} \cdot \vec{r}_j \quad [3.13]$$

siendo \vec{K} el vector de dispersión. Como $|\vec{k}_o| = |\vec{k}_d|$, la magnitud de \vec{K} será:

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad [3.14]$$

luego:

$$E_j = A_j e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r}_j - w_0 t)} \quad [3.15]$$

El campo proveniente de N centros de dispersión será:

$$E_d = \sum_{j=1}^N E_j = \sum_{j=1}^N A_j(t) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r}_j - w_0 t)} \quad [3.16]$$

y, la función de autocorrelación es:

$$C(\tau) = \left\langle \sum_{j=1}^N A_j^*(t) e^{-i(\vec{K} \cdot \vec{r}_j(t) - w_0 t)} \cdot \sum_{m=1}^N A_m(t+\tau) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r}_m(t+\tau) - w_0(t+\tau))} \right\rangle \quad [3.17]$$

Si suponemos que los centros de dispersión son estadísticamente independientes, todos los términos de cruce son cero ($j \neq m$). Si la orientación es independiente de la posición, las amplitudes podemos obtenerlas de la expresión que contiene las fases, y, si, finalmente, los N centros de dispersión son

idénticos y deben poseer idénticas funciones de autocorrelación, obtendremos que la función de autocorrelación será la suma de N veces una función simple de correlación. Es decir,

$$C(\tau) = N e^{-i\omega_0\tau} \langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}(t)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}(t+\tau)} \right\rangle \quad [3.18]$$

Como se pretende considerar solamente los efectos de traslación sobre el espectro de la luz, podemos suponer que todos los centros dispersores son esféricos, por lo que

$$A(t) = A(t+\tau)$$

Y,

$$A^*(t) A(t+\tau) = A^2 \quad [3.19]$$

con lo que:

$$C(\tau) = NA^2 e^{-i\omega_0\tau} \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}(t)} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}(t+\tau)} \right\rangle \quad [3.20]$$

Más que intentar realizar la media temporal indicada en los paréntesis, elegimos hacer uso de la hipótesis ergódica, que establece que la media temporal puede ser reemplazada por una "media de posiciones".

La función de autocorrelación tiene la forma:

$$C(\tau) = NA^2 e^{-i\omega_0\tau} \left\langle \int W^c(r_0, t | r_0+R, t+\tau) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_0+\vec{R})} d^3R \right\rangle \quad [3.21]$$

donde $W^c(r_0, t / (r_0 + R), t + \tau)$ es la probabilidad condicional de que una partícula localizada en la posición \vec{r}_0 en el tiempo t , esté en un volumen unitario en posición $r_0 + \vec{R}$ en el tiempo $t + \tau$.

Si el sistema es homogéneo, isotrópico y estacionario, W^c es independiente de \vec{r}_0 y t , dando:

$$C(\tau) = NA^2 e^{-i\omega_0\tau} \int G_s(R, \tau) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d^3R$$

[3.22]

siendo $G_s(R, \tau)$ la probabilidad de que una partícula que se encontraba en el origen $t = 0$, esté en un volumen unidad en la posición \vec{R} , en el tiempo $t = \tau$.

Si admitimos que las fluctuaciones en la concentración de una suspensión de macromoléculas se comportan según la ecuación de difusión macroscópica, la evolución temporal de $G_s(R, \tau)$ vendrá dada por:

$$\frac{\partial G_s(R, \tau)}{\partial t} = D \nabla^2 G_s(R, \tau) \quad [3.23]$$

que es la llamada ecuación de difusión o 2ª ley de Fick. D es el coeficiente de difusión traslacional.

La resolución de (3.23) conduce a una función de distribución gaussiana, característica de los procesos de movimiento aleatorio

$$G_s(R, \tau) = \left(\frac{1}{4\pi D\tau} \right)^{3/2} e^{-R^2/D\tau} \quad [3.24]$$

siendo $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Sustituyendo (3.24) en (3.22) y resolviendo, obtenemos la función de autocorrelación:

$$C(K, \tau) = NA^2 e^{-i\omega_0\tau} e^{-DK^2\tau} \quad [3.25]$$

Vemos cómo la amplitud, $\exp(-DK^2 \tau)$, actúa como un factor de modulación de las oscilaciones, $\exp(-i\omega_0\tau)$, que son mucho más rápidas. En la figura III.2.a vemos la forma de $C(K, \tau)$.

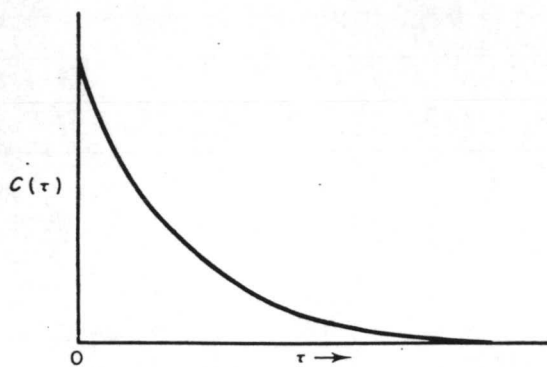


Fig. 3.2.a. Función de autocorrelación de la luz dispersada por una solución de macromoléculas.

El espectro de la luz dispersada, expresión 3.26, lo obtenemos mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación, y resulta, fig. (III.2.b):

$$I(\omega) = \frac{DK^2/\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (DK^2)^2} \quad [3.26]$$

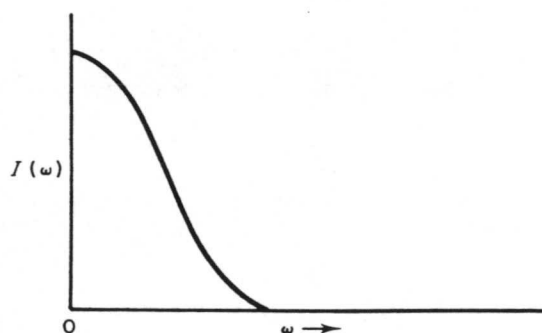


Fig. 3.2.b. Intensidad de luz dispersada por una solución de macromoléculas.

Vemos cómo $I(\omega)$ presenta una distribución de frecuencias lorentziana, centrada en $\omega = \omega_0$, la frecuencia de la luz incidente, y con una semianchura de pico $D\omega_{1/2} = DK^2$.

Los valores típicos del desplazamiento en frecuencia son del orden de 10^3 Hz, mientras que la frecuencia incidente es del orden de 10^{14} Hz. El experimento requiere una técnica especial de detección de señales, conocida con el nombre de análisis de pulsos óptico.

Esta técnica fue sugerida por Forrester et al. (4) y por Glauber (5). La aplicación a la dispersión cuasielástica de la luz ha sido discutida con detalle por varios autores (6,7). El principio básico es que, cuando dos frecuencias se mezclan en un elemento no lineal, se produce una señal que posee una frecuencia igual a la diferencia entre las dos anteriores. Esta "frecuencia diferencia" se denomina un "pulso". Esta idea se puede aplicar a la dispersión de luz, porque un fotomultiplicador responde al cuadrado del campo eléctrico.

Por tanto, si la luz dispersada por las partículas es mezclada con una luz monocromática en el fotocátodo, la fotocorriente producida tendrá un espectro idéntico al de la luz dispersada, excepto que su centro se habrá desplazado una frecuencia igual a la diferencia entre el centro original (ω_0) y la frecuencia de la luz monocromática de referencia. Normalmente, el rayo de referencia es el láser incidente ω_0 , por lo que la salida del fototubo tiene una distribución lorentziana centrada en la frecuencia 0, con una semianchura $DW_{1/2} = DK^2$. En este caso, se habla de detección "heterodina".

También es posible observar la luz dispersada sin utilizar el rayo de referencia, sino mezclándola consigo misma. Entonces, se habla de detección "homodina".

c) *Espectro de la luz dispersada por macromoléculas bajo la influencia de un campo eléctrico*

Cuando un observador detecta luz dispersada proveniente de éstas partículas, se podría esperar que la frecuencia de la luz dispersada sufriera un desplazamiento Doppler en una cantidad proporcional al cambio de velocidad.

Una medida del desplazamiento Doppler sería suficiente para determinar la velocidad de las partículas, que, mediante la ecuación $v = \mu E$, nos permitiría calcular su movilidad

microelectroforética.

Como antes, la función de autocorrelación, será, ecuación [3.22]:

$$C(\tau) = NA^2 e^{-i\omega_0\tau} \int G_s(R, \tau) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d^3R \quad [3.27]$$

La evolución temporal de $G_s(R, \tau)$ de las macromoléculas que se mueven con una velocidad constante según el eje x, es:

$$\frac{\partial G_s(R, \tau)}{\partial t} = v_d \frac{\partial G_s(R, \tau)}{\partial x} \quad [3.28]$$

Como también se debe considerar el término de difusión, resultará:

$$\frac{\partial G_s(R, \tau)}{\partial t} = D\nabla^2 G_s(R, \tau) \pm v_d \frac{\partial G_s(R, \tau)}{\partial x} \quad [3.29]$$

donde el signo \pm depende del sentido de movimiento de las partículas.

Si se admite que el fenómeno de la difusión no se ve afectado por el campo eléctrico (lo cual es criticable), la solución de [3.29] es:

$$G_s(R, \tau) = \left(\frac{1}{4\pi D\tau} \right)^{3/2} e^{-[(x \pm v_d\tau)^2 + y^2 + z^2] / 4D\tau} \quad [3.30]$$

que nos permite obtener la función de autocorrelación de la luz dispersada proveniente de una solución de partículas cargadas en el seno de un campo eléctrico (fig. 3.3.a):

$$C(K, \tau) = NA^2 e^{-i\omega_0\tau} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{v}_d\tau} e^{-K^2 D\tau} \quad [3.31]$$

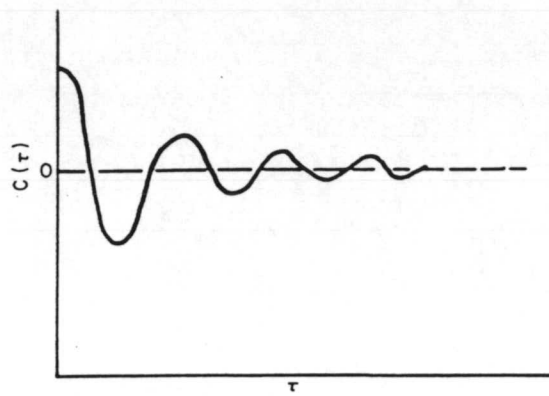


Fig. 3.3.a. Función de autocorrelación de la luz dispersada por una solución de macromoléculas en el seno de un campo eléctrico.

El término adicional en la ecuación [3.31],

$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{v}_d \tau}$$

corresponde a una oscilación a baja frecuencia, cuya frecuencia es una medida de la velocidad, y por tanto, de la movilidad electroforética de las partículas.

El espectro de la luz es ahora:

$$J(\omega) = NA^2 \frac{DK^2/\pi}{\left(\omega - \omega_0 \pm \vec{k} \cdot \vec{v}_d\right)^2 + (DK^2)^2} \quad [3.32]$$

Este espectro, fig.(III.3.b), es similar a una distribución lorentziana con una semianchura de DK^2 , pero cuya frecuencia central se ha desplazado una cantidad $\vec{k} \cdot \vec{v}_d$. Claramente, la medida de este desplazamiento suministra un valor de v_d y, por tanto de la movilidad electroforética μ .

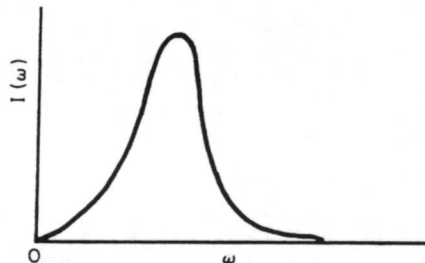


Fig. 3.3.b. Intensidad de luz dispersada por una solución de macromoléculas en el seno de un campo eléctrico.

Se suele definir la resolución del aparato como el cociente

entre el desplazamiento Doppler $\vec{K} \cdot \vec{v}_d$ y la semianchura del espectro DK^2 ,

$$R = \frac{\vec{K} \cdot \vec{v}_d}{DK^2} = \frac{Kv_d \cos \theta/2}{DK^2} = \frac{\mu E \cos \theta/2}{DK} \quad [3.33]$$

R es mayor cuando \vec{K} es paralelo a \vec{v}_d y a bajos angulos de dispersión.

III.1.2 Descripción del Zetasizer IIC.

Los componentes del sistema usado en la medida de μ_e se muestran en la fig.3.4, esto es, una fuente de potencia, un regulador de temperatura, el espectrómetro PC 14, el correlador y un ordenador personal.

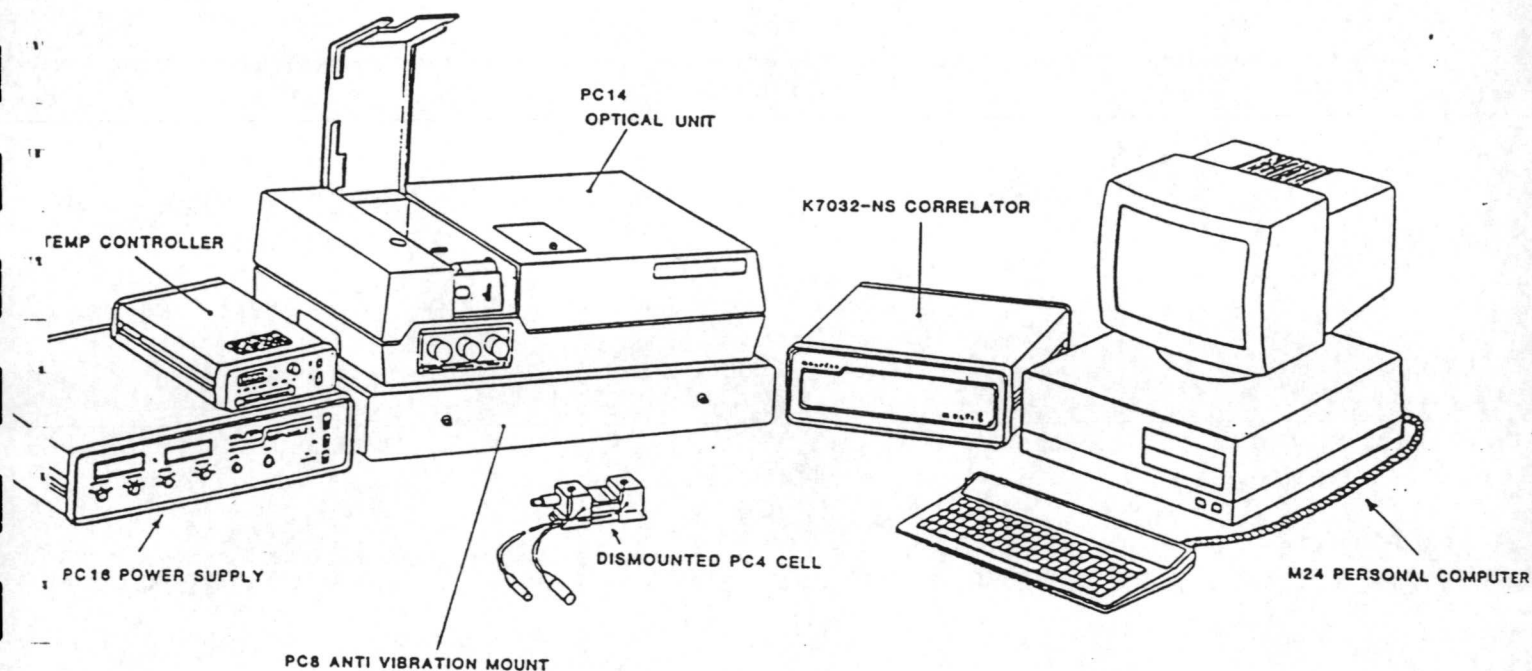


Fig. 3.4. Dispositivo de medida de movilidad microelectroforética.

El dispositivo más importante del sistema es el espectrómetro PC 14, que, a su vez, comprende: una fuente de luz láser, célula de medida cuyo soporte es un sistema de termostatación Joule-Peltier, un mecanismo para alinear la célula, sistema óptico que recibe la luz dispersada en la célula y un fotomultiplicador contador de fotones. Todo este sistema

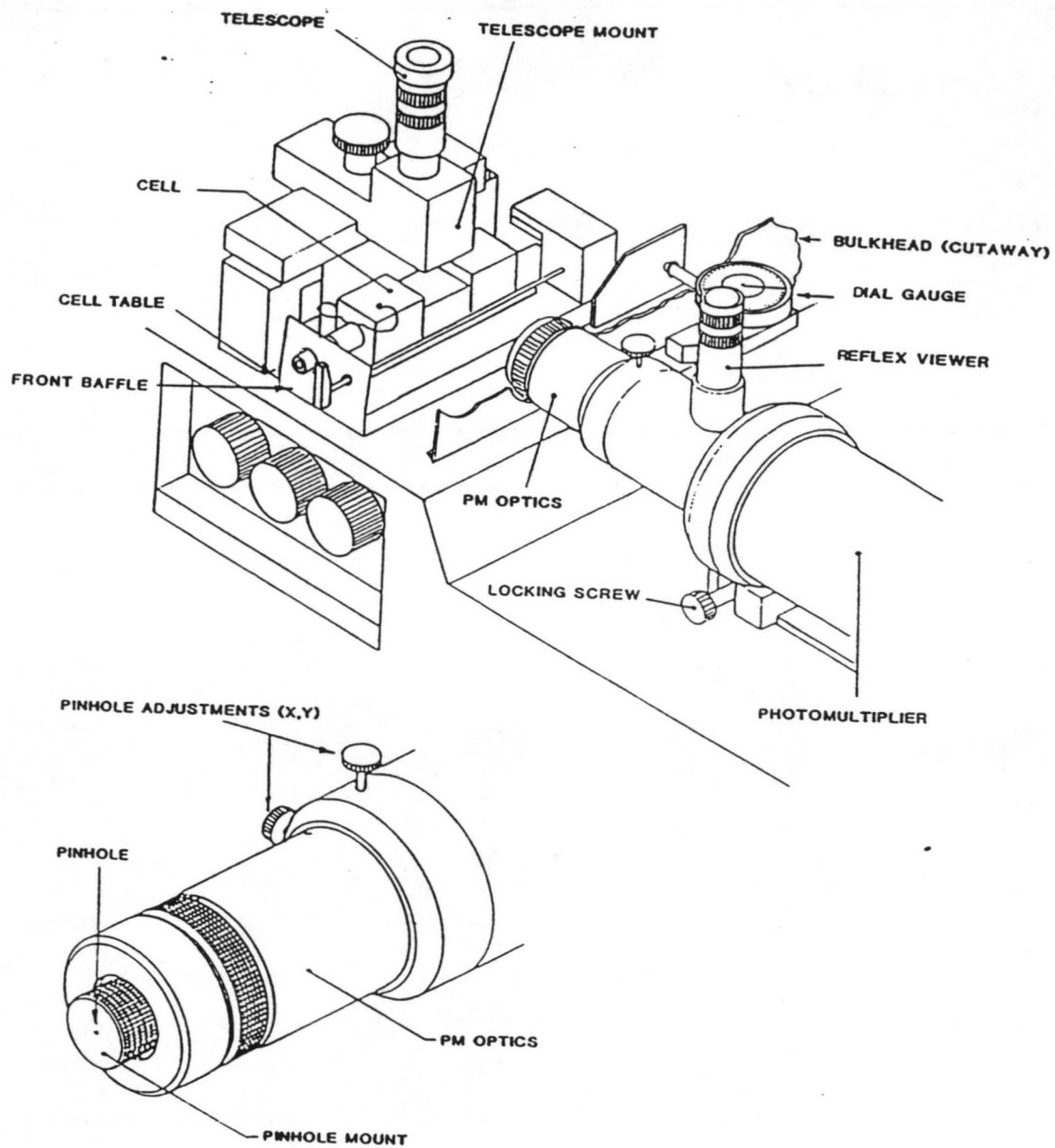


Fig. 3.5. Espectómetro PC 14.

Las señales procedentes del espectrómetro son procesadas por el correlador digital K7032-NS, que está conectado a un ordenador, el cual se encarga del posterior análisis de las señales y de la presentación de resultados (movilidad, ζ , tamaño de partícula, coeficiente de difusión).

La energía necesaria para el funcionamiento del láser, del fotomultiplicador y de la célula de electroforesis la suministra la fuente PC 16. Para el mecanismo de regulación de la temperatura de la muestra, se necesita una fuente de energía adicional, la PC 7.

En la figura 3.6 tenemos un esquema de la configuración del espectrómetro. La célula con la muestra está inmersa en un baño termostatzado (lleno con H₂O desgasificada), y, a su vez, el conjunto está montado sobre un tablero de precisión movable según tres ejes. Esto nos permite la correcta localización del punto de observación dentro de la célula (nivel estacionario).

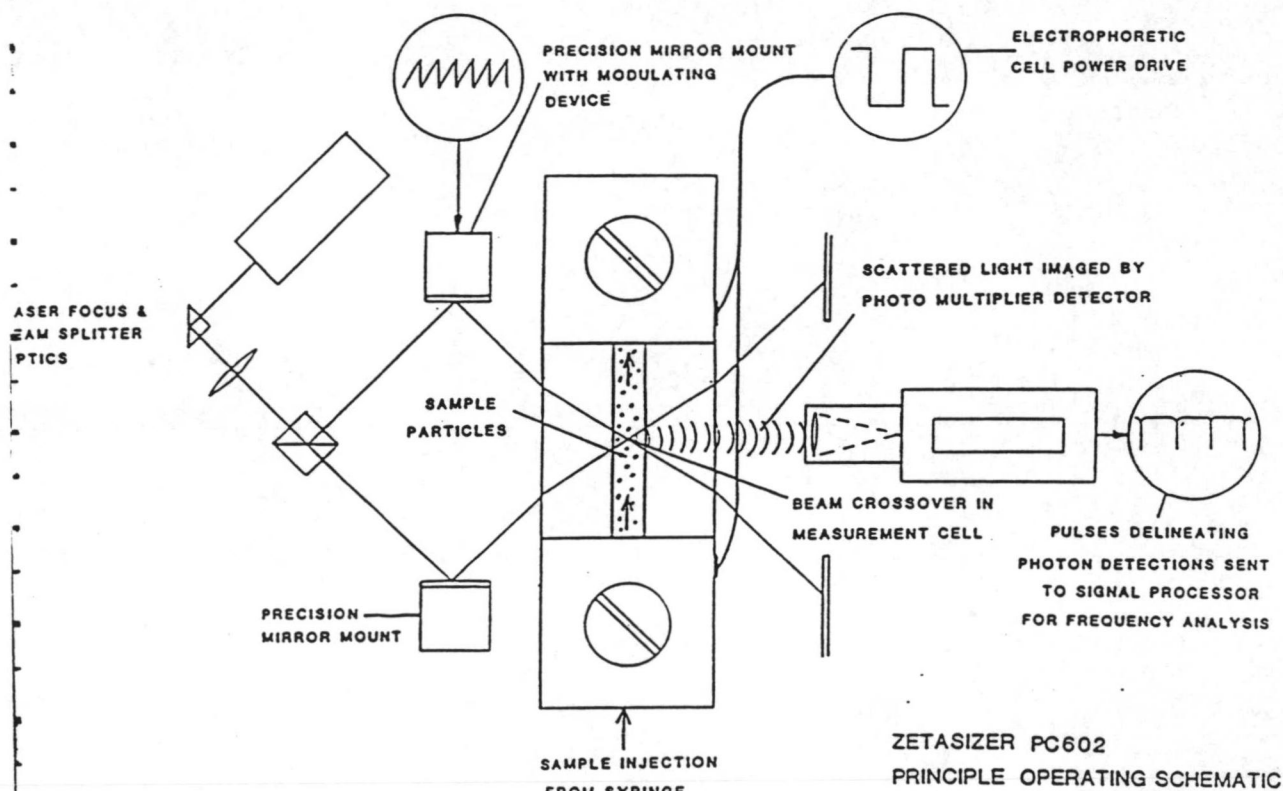


Fig. 3.6. Diagrama donde se observa la célula con la suspensión y la dirección de los rayos láser.

La luz que proviene de un láser de He-Ne de 5 mW ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) se divide en dos rayos que, posteriormente, se cruzan en un punto de la célula de electroforesis. Esta región de cruce, que posee unas dimensiones del orden de $50 \mu\text{m}$, define el "volumen de prueba", (fig. 3.7), en el que vamos a obtener los datos.

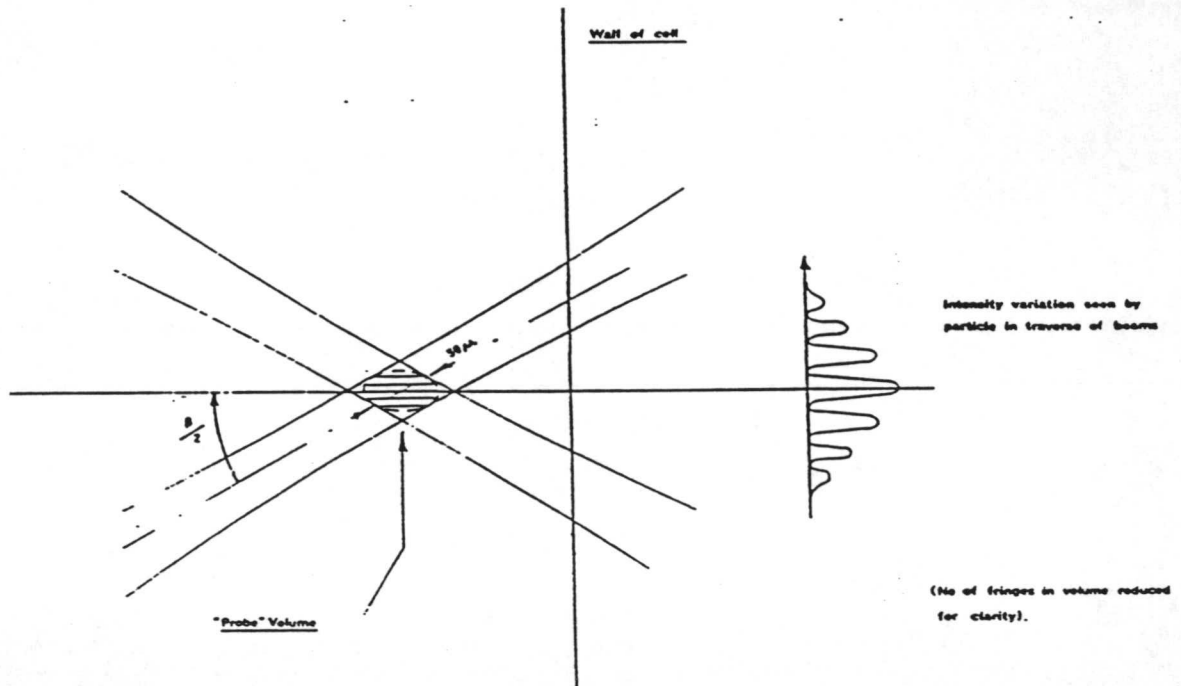


Fig.3.7. Volumen de prueba dentro de la célula.

En esta zona de cruce de los rayos, se forman una serie de bandas de interferencia de diferente intensidad, las cuales son paralelas a la bisectriz del ángulo que forman los dos rayos y, además, son líneas de fase constante. La disposición de los electrodos en la célula es tal que el campo eléctrico que crean lleva la dirección perpendicular a la bisectriz del ángulo de cruce de los rayos por lo que el movimiento de las partículas es perpendicular a las bandas de interferencia.

Así pues, las partículas, al atravesar el "volumen de prueba", experimentan una iluminación entre franjas dependiente de la velocidad propia. Este espaciado entre franjas viene gobernado por la longitud de onda del láser y por el ángulo con el que se cruzan los rayos.

La luz dispersada que procede de este "volumen de prueba" es reflejada por el sistema óptico receptor sobre el fotomultiplicador. La luz detectada es procesada por el correlador mediante pulsos de detección de fotones individuales de aproximadamente, 50 ns.

Para medir tanto el signo como la magnitud de la movilidad, se aplica una "modulación" a uno de los rayos. Esto provoca un pequeño desplazamiento en la frecuencia y tiene el efecto de hacer que el diagrama de interferencia se mueva paralelo al eje de medida.

Como resultado, las partículas que tengan carga nula y que, por lo tanto, permanecen estacionarias en la célula, también dispersarán luz que tendrá una componente Doppler igual a la frecuencia de modulación. Aquellas otras partículas, cuya carga les obligue a moverse en el mismo sentido que el sistema de franjas, producirán una señal Doppler más baja que la frecuencia de modulación y, los que tengan una carga opuesta, producirán una frecuencia mayor.

La misión del correlador es calcular la función de autocorrelación, la cual va a servir para obtener la distribución de velocidades de las partículas. La forma de esta función de correlación es la de una onda coseno amortiguada. La periodicidad de esta onda refleja la distribución de velocidades, con un término de amortiguación consecuencia de los diferentes factores que pueden influir en la velocidad de las partículas, distribución desigual de carga en las partículas, movimiento browniano, etc). En general, el término de amortiguación tiene la forma de una función exponencial, aunque no siempre será una función simple.

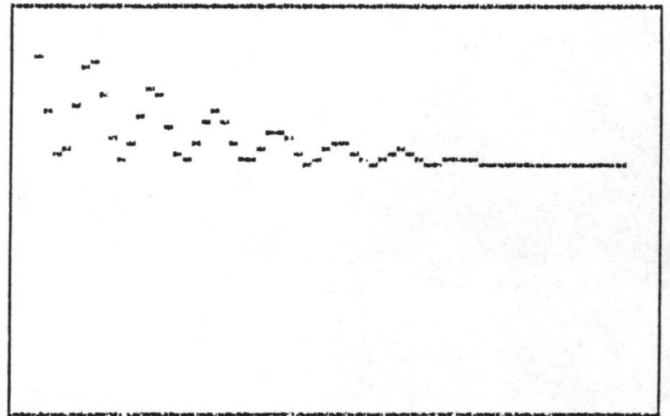
Para obtener el espectro de velocidades, el sistema de procesamiento del Zetasizer empieza por analizar la función de correlación mediante un procedimiento de ajuste de polinomios (fig.3.8), normaliza la nueva función obtenida (fig.3.9), y

realiza una transformación de Fourier para pasar al dominio de frecuencias. Así se obtiene un espectro de frecuencias (fig. 3.10), que, mediante la aplicación de los correspondientes parámetros ópticos, eléctricos, se puede convertir en valores de movilidad electroforética o potencial ζ , siendo así presentado en pantalla y, posteriormente, procesado para extraer el valor medio y la desviación standard de la magnitud elegida (fig. 3.11)

ACCUMULATING DATA on sample :demonstration data

Run : counts/1000 : % merit : % in-range

| | | | |
|---|--------|-------|------|
| 1 | 5794.8 | 103.7 | 99.9 |
|---|--------|-------|------|



CORRELATION FUNCTION

Measure 1 of 1 requested

Calculating Beam Profile

Fig. 3.8. Función de autocorrelación.

MALVERN ZETASIZER II c Date is

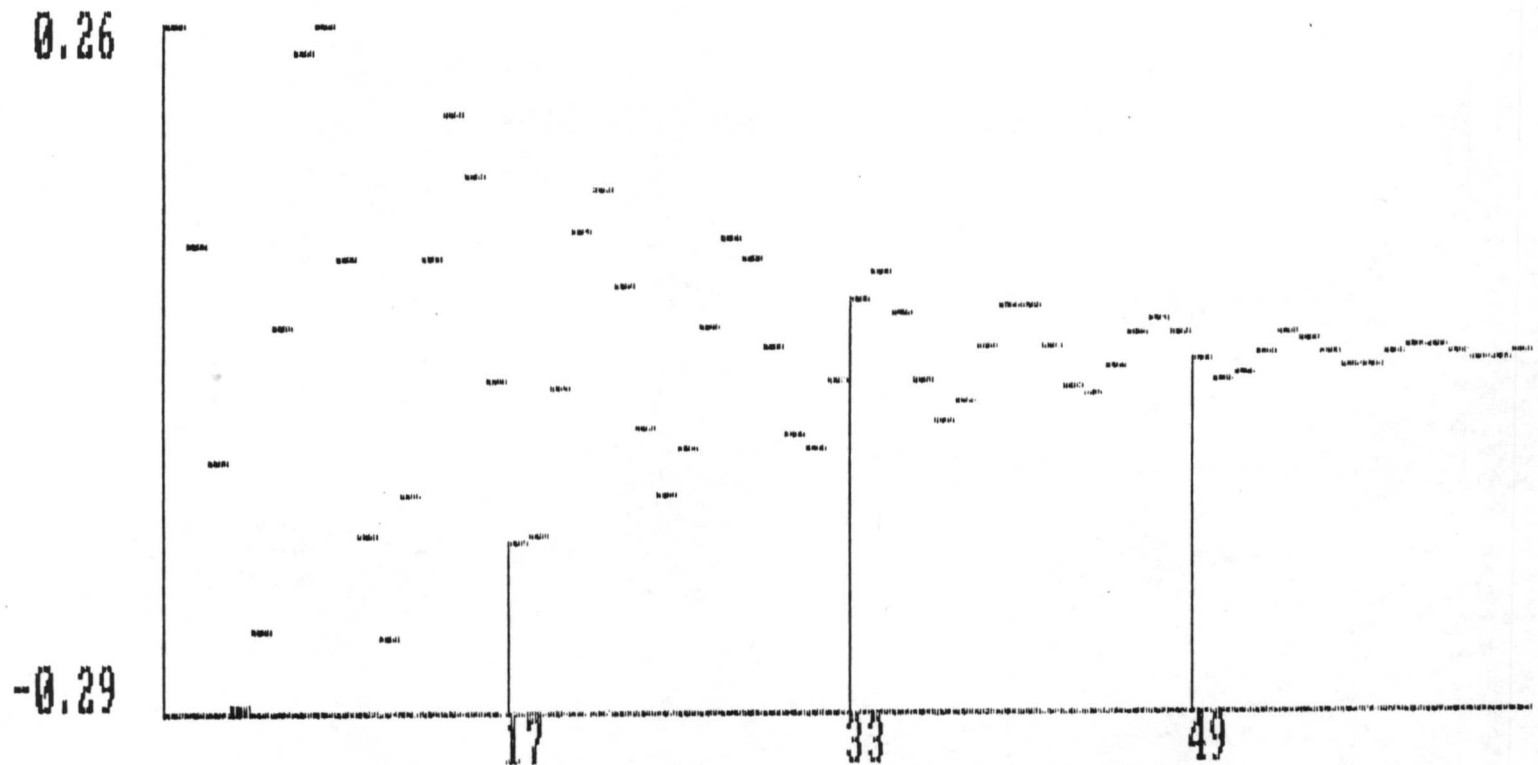
23-02-1987

17:25:32

Auto-correlation

Fundamental Sample Time (micro Sec) =
500.00

Stored data - demonstration data



Serial Configuration: channel number shown

Performing Fourier Transform

Fig. 3.9. Función normalizada.

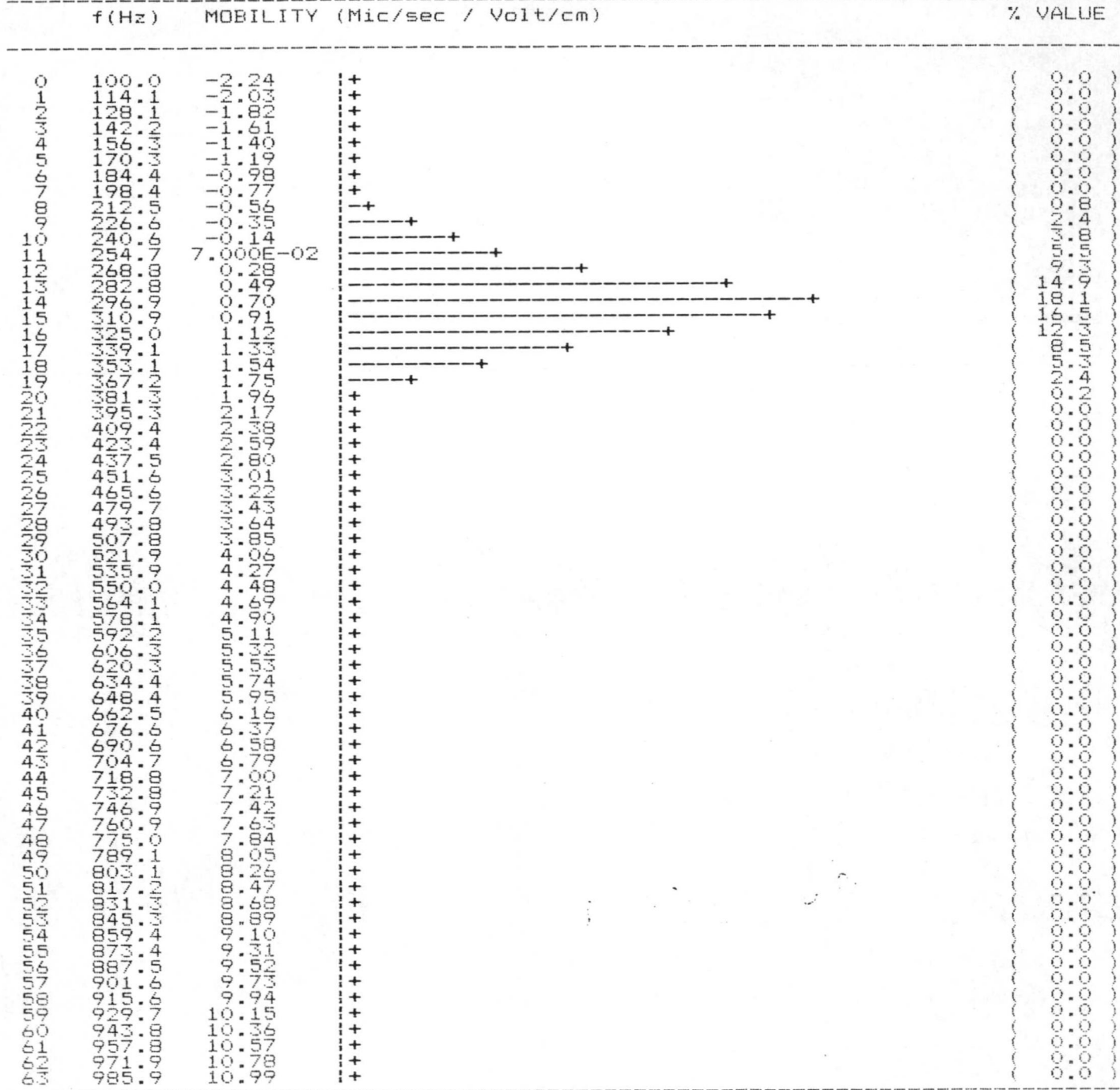
18-3-88

pH = 6.75

MALVERN ZETASIZER II c 10^{-5}

sample : repeticion oxalato a pH=6 y 72 horas
sin electrolito para limpiar celula

Live data from correlator Cell type 1
Refractive Index 1.33 Viscosity 0.8905 Dielectric const. 80.0 Temperature 25.0



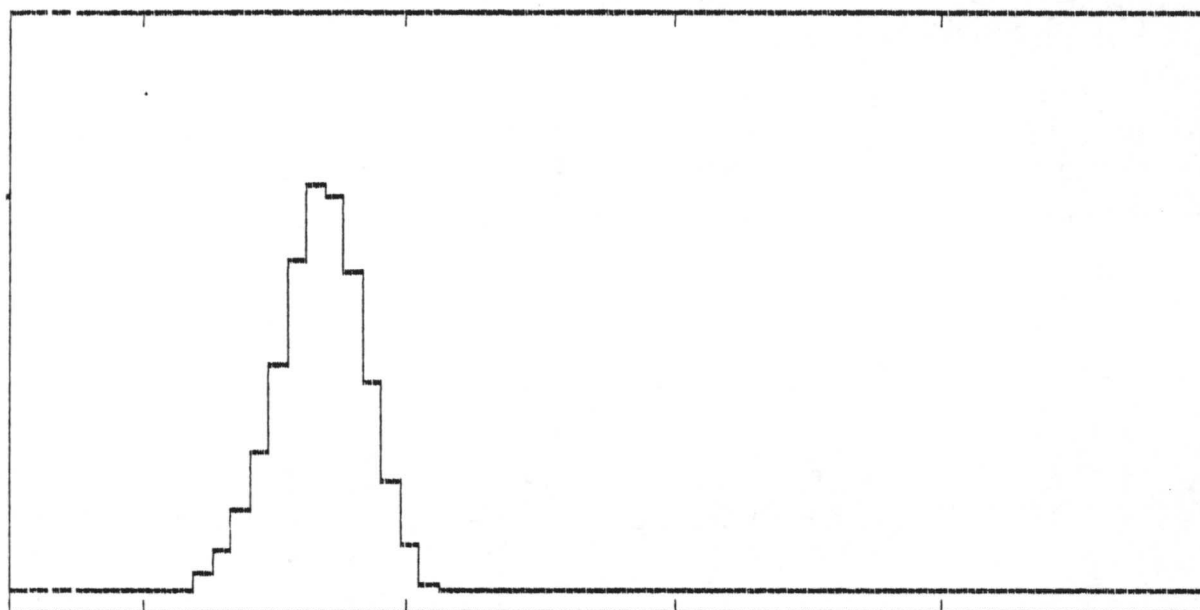
09:27:13 Mean value 0.75 %width 56.6 Integration Limits 10 to 18
Cell Voltage 150.0 Field strength (V/cm) 30.0

Fig. 3.10. Espectro frecuencia en función de la movilidad.

sample : demonstration data

Doppler Frequency Peak mean value 330.0 Hz.
200 400 600 800

Max 17.4 %



-0.87 2.60 6.08 9.55
Mean value 1.39 %width 36.9

Electrophoretic Mobility Distribution (mic cm/sec/Volt)

Select function F1 - F10 or MENU with SPACE

Fig. 3.11. Presentación del resultado en la pantalla.

De cara a elegir la célula de medida más adecuada, el primer parámetro que debemos conocer es la conductividad eléctrica. La célula de uso más general, PC 4, se utiliza con medios acuosos desde baja fuerza iónica hasta una concentración de electrolito del orden de 50 mM. El límite superior depende de la resolución requerida, pues si reducimos el voltaje aplicado disminuirá la disipación de energía en la célula, que es lo que verdaderamente limita la concentración de electrolito a utilizar.

Para trabajar con mayores concentraciones de electrolito se debe utilizar otra célula, la PC 3, especialmente diseñada para concentraciones fisiológicas (0.145 M de NaCl).

Para medios de baja permitividad dieléctrica, tales como líquidos no polares, se debe utilizar otra célula, la PC 26.

Para ayudar a seleccionar la concentración de partículas adecuada para medir, el dispositivo está provisto de una salida gráfica en forma de barra en la pantalla del menú principal, que indica la luz dispersada por las partículas. En el volumen de prueba, deben existir tantas partículas como sean necesarias para suministrar una luz dispersada suficiente.

Existen dos efectos sumamente perjudiciales a la hora de medir μ_e : la polarización de los electrodos y el efecto electroosmótico, aparte de los errores debidos a las diferencias en forma y tamaño de las partículas, inevitables en el caso de sistemas como el que es objeto de trabajo en esta memoria.

En el Zetasizer IIc, el campo eléctrico aplicado en los electrodos es invertido periódicamente con una frecuencia aproximada de 1 Hz, para evitar los posibles efectos de polarización de los electrodos. Puesto que, al cambiar el sentido de aplicación del campo eléctrico, cambia también el sentido del movimiento de las partículas, la fase del modulador es invertida simultáneamente, de modo que la función de correlación que se

obtiene pueda ser integrada tanto tiempo como sea necesario hasta producir un espectro de frecuencias estable.

El efecto electroosmótico se produce como consecuencia del desplazamiento de los iones de electrolito en disolución al aplicar el campo eléctrico. Se produce así un flujo de electrolito en la pared de la célula. Al estar cerrada, entre los extremos, se origina una diferencia de presión que provoca un flujo en sentido contrario a través del centro de la célula, contrarrestándose así el flujo anterior.

Como resultado de estos dos movimientos en sentido opuesto, en el interior de la célula se establece un flujo total electroosmótico cuyo perfil se ve en la figura 3.12.

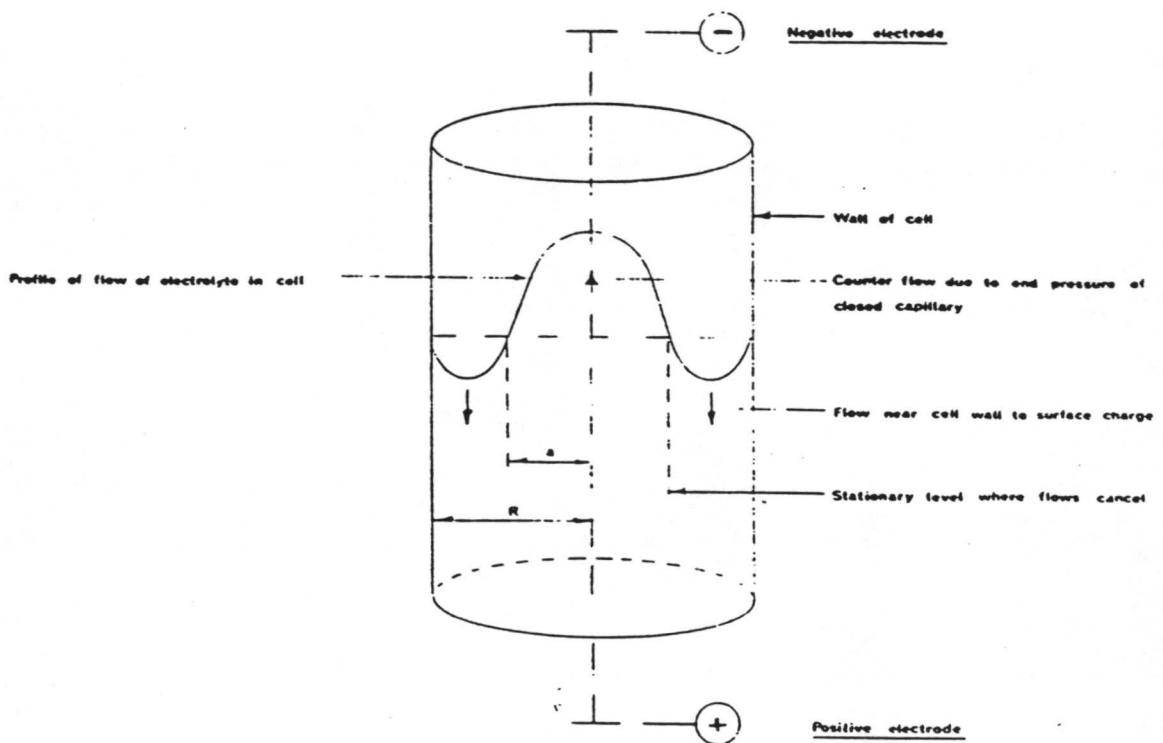


Fig. 3.12. Perfil de flujo electroosmótico.

El nivel correcto para la medida de μ_e será el anillo circular de radio "a", donde ambos flujos se cancelan. A esa zona se la denomina nivel estacionario. Para calcular "a", suponemos que, como el flujo en un sentido debe contrarrestar al flujo de sentido contrario,

$$\pi a^2 = \pi R^2 - \pi a^2 \quad [3.24]$$

$$2\pi a^2 = \pi R^2 \rightarrow a = \frac{R}{\sqrt{2}}$$

Partiendo de la pared de la célula, el nivel estacionario se encontrará a una distancia d, tal que:

$$d = R - a = R - \frac{R}{\sqrt{2}} = 0'293 R \quad [3.35]$$

El Zetasizer IIc permite calcular directamente este nivel estacionario, sin más que introducir las lecturas correspondientes a los extremos interiores de la célula, obtenidas mediante un comparador de distancias incorporado al dispositivo. Según nos situemos cerca de una u otra pared de la célula, el nivel estacionario se podrá encontrar en dos posiciones diferentes. Una vez conocida la posición, la célula se desplazará hasta que el punto de cruce de los rayos de luz se sitúe en el citado nivel.

III.1.3 Preparación de suspensiones

A) Determinación de la concentración de partículas en las suspensiones

El signo de la carga electrocinética de las partículas de Oxalato Cálcico Monohidrato (OCM), es una de las primeras cuestiones controvertidas que se pueden encontrar al revisar la

bibliografía sobre este sistema. De hecho, en un trabajo previo obtuvimos una carga de signo negativo (8), mientras que, posteriormente, y dependiendo del método de preparación de la suspensión, la carga podía ser positiva. Estas contradicciones nos decidieron a analizar, en una primera fase, cuál era la concentración de partículas más adecuada para determinar μ_e .

Inicialmente, el efecto de la concentración de partículas estaba asociado al tiempo que se deja sedimentar la dispersión antes de realizar las medidas de μ_e . Para este primer estudio se empleó OCM comercial.

Con este objetivo, se prepararon suspensiones en agua bidestilada y desionizada, y con una concentración constante de electrolito (10^{-4} M de KCl). Las concentraciones de sólido de OCM ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) fueron 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 y 1.3 g/l.

Para redispersar las suspensiones, éstas se someten a 15 min de ultrasonidos y se deja que cada suspensión sedimente 0, 15, 30, 60 y 120 min, respectivamente, recogiendo el sobrenadante transcurridos esos intervalos de tiempo. Así pues, podemos obtener curvas que reflejan la dependencia de μ_e con la concentración de partículas, a un determinado tiempo de sedimentación. Es lo que se refleja en las figuras 3.13 hasta 3.17.

En todas estas situaciones el pH estaba comprendido entre 5.9-6.4, y la conductividad entre 28-30 μmhos . Se medía a 25°C y las muestras se ponían a esa temperatura dos horas antes de medir.

Las muestras siempre se guardaban en frascos de vidrio Pyrex, detalle que, como posteriormente veremos, tiene una gran importancia.

Fig. 3.13:
 Movilidad frente a
 concentración de
 partículas a 0 minutos
 de sedimentación.

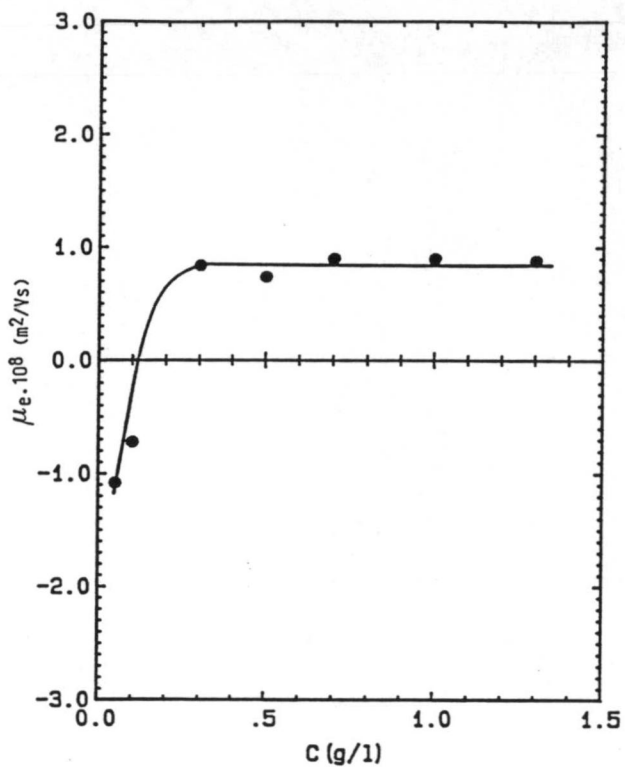


Fig. 3.14:
 Movilidad frente a la
 concentración de
 partículas a 15
 minutos de sedi-
 mentación

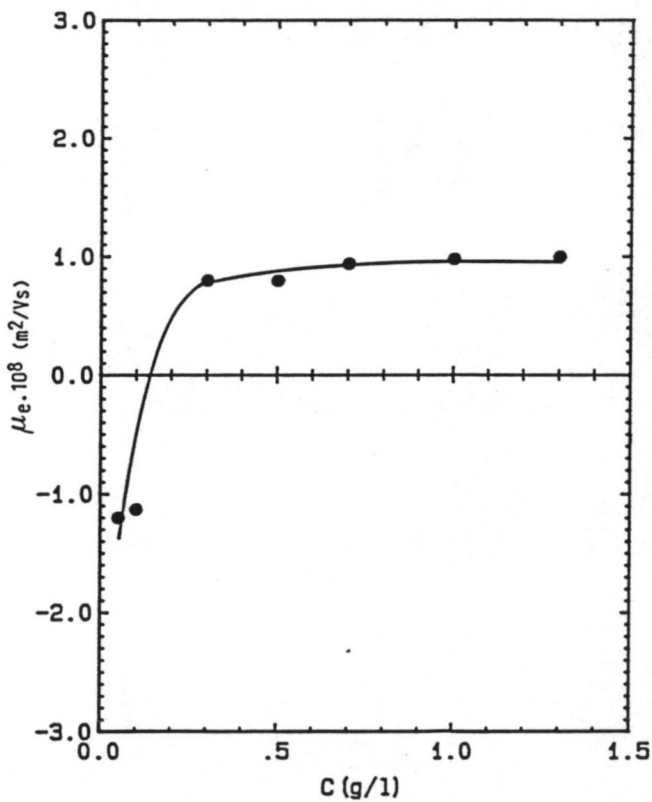


Fig. 3.15:
 Movilidad frente a
 concentración de
 partículas a 30
 minutos de
 sedimentación.

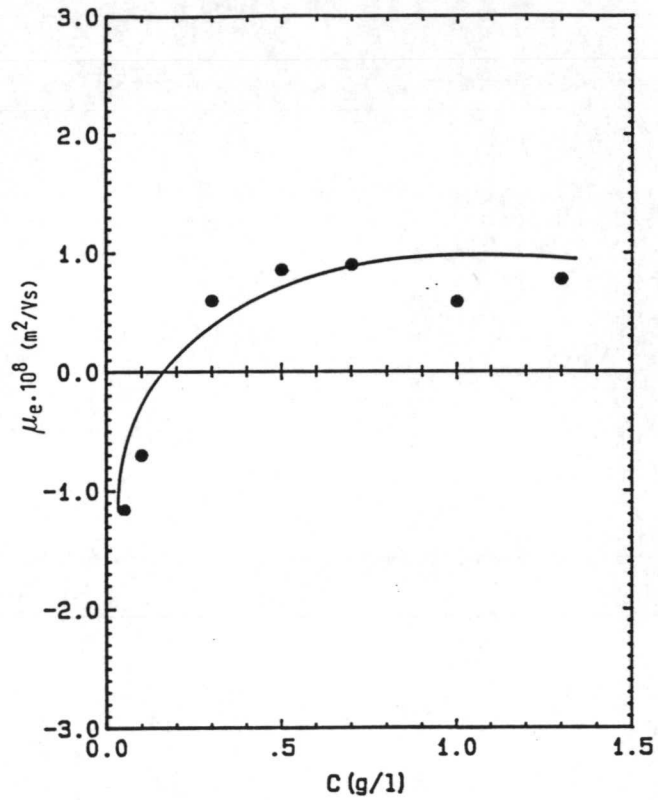


Fig. 3.16:
 Movilidad frente a
 concentración de
 partículas a 60
 minutos de
 sedimentación.

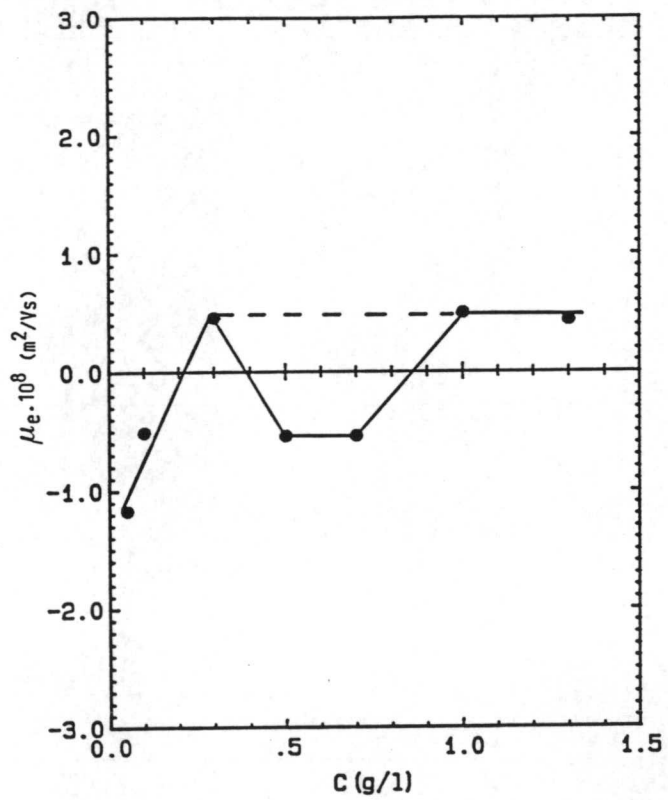
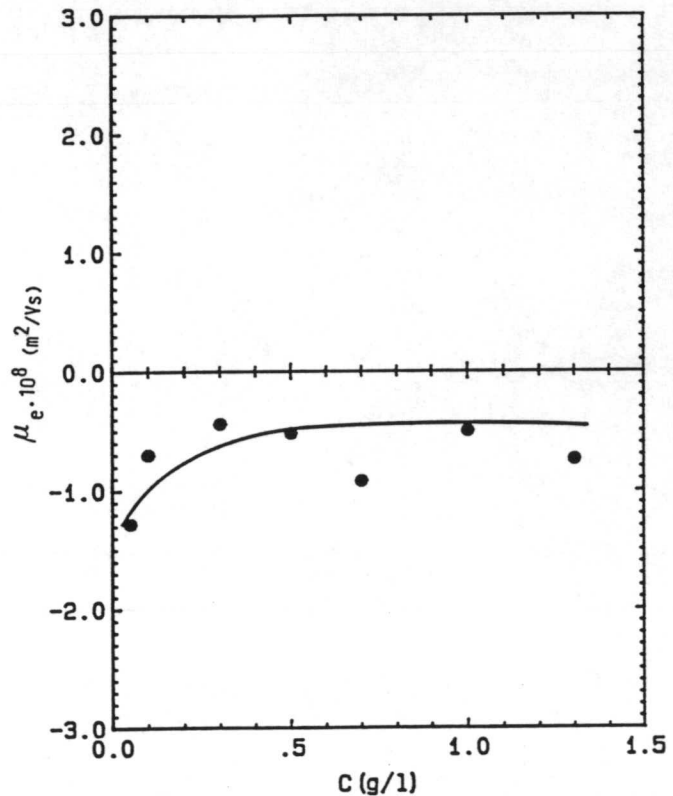


Fig. 3.17:
 Movilidad frente a
 concentración de
 partículas a 120
 minutos de
 sedimentación.



Comentarios de las figuras:

- * Para $t_{\text{sedit}} = 0,15$ y 30 minutos, respectivamente, las curvas presentan un aspecto similar, es decir, a partir de una concentración de 0'2 g/l, la movilidad es siempre positiva y alcanza un valor casi constante, aunque sigamos aumentando la concentración. Por debajo de 0'1 g/l, la movilidad llega a hacerse negativa.
- * La curva para $t = 60$ minutos, figura 3.16, ya no presenta un plateau y, solamente cuando la concentración inicial de partículas supera los 0'8 g/l, se obtienen movilidades positivas.
- * Cuando dejamos sedimentar 120 minutos, figura 3.17, se observa cómo, independientemente de la concentración inicial, todas las movilidades son negativas.

Estos resultados confirman la influencia de la concentración de partículas sobre μ_e y explican algunas contradicciones

encontradas en la bibliografía. En el trabajo ya citado, la forma de preparar la suspensión era añadir 1'0 gramos a un litro de H₂O, dejar sedimentar 7-8 horas y recoger el sobrenadante, con lo que estamos en la situación descrita por la figura 3.17, en donde μ_e es negativa, debido a la pequeña concentración de partículas.

Por otro lado, si no se deja sedimentar y se toman concentraciones de partículas superiores a 0'1 g/l, siempre nos aparece una movilidad positiva.

Como consecuencia de estos resultados, decidimos preparar suspensiones de 0'4 g/l de concentración de partículas, redispersar 10 minutos con ultrasonidos y no dejar sedimentar. De esta forma evitamos la contaminación de las muestras que aparece a bajas concentraciones de partículas.

B) *Tiempo de acondicionamiento*

Los flujos iónicos que dan lugar a la formación de la d.c.e. transcurren en un corto espacio de tiempo; sin embargo, en la bibliografía siempre se recomienda un nº de horas de acondicionamiento previas a la medida de μ_e .

En orden a averiguar si, efectivamente, podíamos experimentalmente detectar alguna diferencia midiendo a diferentes tiempos de acondicionamiento, preparamos suspensiones de 0'4 g/l, dejamos sedimentar 0, 15, 30, 60 y 120 min y medimos μ_e con 24 y con 48 horas de acondicionamiento; los resultados los vemos en la

Tabla III.1

| t_{sedit} (min) | $\mu_e \cdot 10^8$ (m ² /Vs) | |
|-----------------------------|-----------------------------------------|-----------|
| | (24 h.) | (48 h.) |
| 0 | 0'80±0'04 | 0'75±0'05 |
| 15 | 0'77±0'03 | 0'70±0'04 |
| 30 | 0'73±0'03 | 0'60±0'04 |
| 60 | 0'71±0'04 | 0'57±0'05 |
| 120 | 0'43±0'03 | 0'06±0'01 |

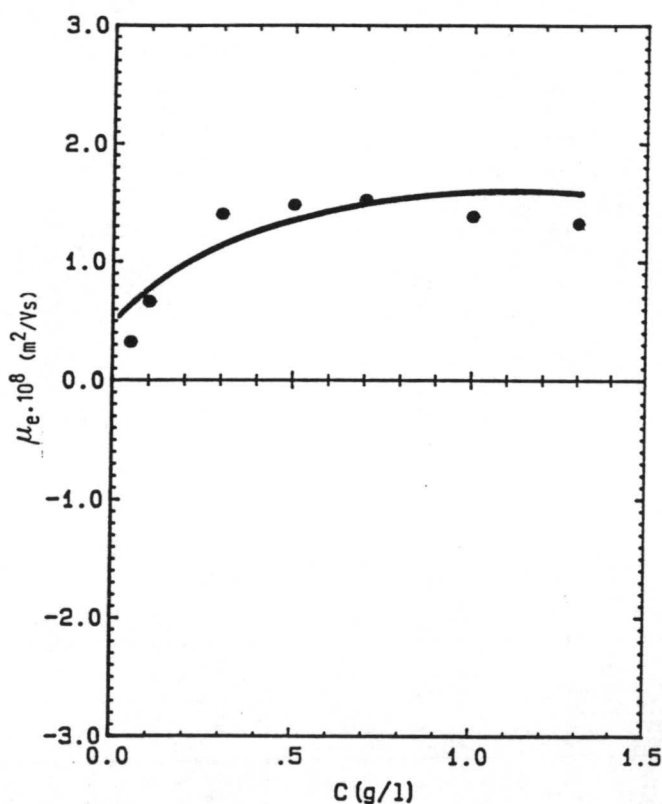
Tabla III.1. Observamos cómo los resultados en los que este

parámetro puede influir más son aquéllos en los que el t_s es de 60 ó 120 minutos, pero no a 0 ó 15 minutos, que es nuestro caso; por ello, siempre, después de preparada la suspensión, dejaremos 24 horas de acondicionamiento.

C) Tipo de frascos de almacenamiento

Pensando en que, además de la concentración de partículas, el tipo de recipiente (vidrio o plástico) pudiese influir, volvemos a obtener una curva $\mu_e = \mu_e$ [concentración partícula], pero guardando las suspensiones en frascos de polipropileno. Los resultados de la figura 3.18 se pueden resumir en los siguientes puntos: a) que, independientemente de la concentración de partículas, la carga electrocinética del OCM es positiva; b) si se tienen concentraciones por debajo de 0'3 g/l, el valor absoluto de μ_e disminuye; c) a concentraciones mayores el valor de μ_e se estabiliza; y d) el efecto de la contaminación sobre partículas cargadas positivamente es importante y debe tenerse muy en cuenta, incluso aunque los recipientes de vidrio sean de buena calidad.

Fig. 3.18:
Movilidad electroforética
en función de la concen-
tración de partículas,
cuando las suspensiones se
conservan en frascos de
polipropileno.



Como consecuencia de estos resultados, elegimos como concentración de partículas en todas las suspensiones que se han preparado la de 0'4 g/l, redispersamos durante 10 minutos con ultrasonidos y dejamos 24 horas de acondicionamiento antes de realizar la medida de μ_e , guardando las suspensiones en frascos de "polipropileno" para evitar contaminación.

Cada valor de μ_e es la media de, al menos, seis medidas en el nivel estacionario de la célula.

III.2 SINTESIS DE OXALATO

A la temperatura ordinaria, el oxalato cálcico precipita en forma de varios hidratos, dependiendo de las condiciones experimentales.

Como ya se ha indicado, en este trabajo, aparte del estudio electrocinético del OCM comercial, se pretende: a) obtener y caracterizar OCM para comparar con el comercial; b) obtener y caracterizar el oxalato cálcico dihidrato (OCD), y c) analizar las posibles mezclas de ambos, obtenidas en determinadas condiciones experimentales de la reacción de precipitación. Este apartado se dedica, pues, a la descripción del dispositivo experimental utilizado y a la enumeración de las síntesis realizadas.

La síntesis o reacción de precipitación se lleva a cabo en un matraz de tres bocas con 1 l de capacidad, que está inmerso en un baño termostatzado; se introduce previamente la disolución con el ion Ca^{2+} y, por una de las bocas, se adiciona lentamente la disolución que contiene el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, la precipitación comienza inmediatamente. Por otra de las bocas entra el serpentín de refrigeración, que también sirve de salida para el N_2 , y, por la 3ª boca, se introduce una varilla de vidrio con cabeza móvil en forma de aspa semicircular, que nos sirve para agitar la suspensión.

En el tapón de inyección de la muestra se inserta una aguja que se sitúa cerca de la superficie líquida y por la que se introduce constantemente nitrógeno a presión; de esta forma, la precipitación se hace en atmósfera inerte, eliminando cualquier contaminación originada por el CO_2 del aire.

El flujo de la disolución que contiene el ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se regula mediante una bomba peristáltica.

La velocidad angular de giro de la varilla se determina utilizando un estroboscopio.

Cuando lo que se pretendía era tener los cristales obtenidos en suspensión hasta su medida, la limpieza consistió en lavar cinco veces con H₂O bidestilada y desionizada, para a, continuación, centrifugar hasta que el agua de lavado presentaba una conductividad menor de 20 μ mos. La suspensión así obtenida se guardaba a temperatura ambiente en botes de polipropileno. A cada suspensión se le determinaba su contenido sólido.

Pero, para obtener cristales sólidos, lavábamos 5 veces con H₂O bidestilada a 0°C, centrifugando en cada ocasión; filtrábamos al vacío con etanol y, a continuación, con éter. Las muestras sólidas obtenidas las almacenamos en frascos de polipropileno en un frigorífico (T <-6° C), con objeto de evitar las posibles transformaciones de OCD en OCM.

Las síntesis realizadas han sido:

- A) Obtención de OCM en agua.
- B) Obtención de OCM en H₂O, variando la proporción molar de iones Ca²⁺ y C₂O₄²⁻, en el momento de la síntesis, así como la temperatura a la que se realizaba.
- C) Obtención de OCM en orina simulada o sintética.
- D) Obtención de OCD en H₂O.
- E) Síntesis de oxalato cálcico en orina simulada y en presencia de determinadas sustancias de potencial efecto inhibidor.

La caracterización de los cristales se ha hecho mediante difracción de Rayos X y Termogravimetría.

- A) *Obtención de O.C.M.*

Según Walter-Levy y Janiepe (9) el oxalato cálcico monohidrato sólo lo encontramos en estado puro si se parte de soluciones extremadamente diluidas de Ca²⁺ y de C₂O₄²⁻. Azoury y

col. (10) lo obtienen mezclando 500 ml de CaCl_2 (4×10^{-3} M) con 500 ml de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (6×10^{-3} M) a 75°C . Meyer-Smith (11) preparan dos disoluciones, 100 ml de CaCl_2 (0.4 M) y otra de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (100 ml, 0.4 M), ambas con una fuerza iónica de 0.15 M de NaCl; añaden ambas simultáneamente a 300 cm^3 de H_2O , goteando lentamente y agitan a 75°C , durante 2 horas.

En todas estas citas hay unas características que se repiten, a saber: el Ca^{2+} y el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ deben estar en la misma proporción molar, $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1$, y realizarse a 75°C , durante una o más horas.

El método elegido por nosotros es una modificación del de Meyer-Smith (11), manteniendo la misma proporción 1/1 de ambos iones.

Preparamos 250 cm^3 de H_2O y le añadimos 4×10^{-3} moles de CaCl_2 y 1.5×10^{-2} moles de NaCl, análogamente, 4×10^{-3} moles de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y 1.5×10^{-2} moles de NaCl a otros 250 cm^3 de H_2O .

Se añade lentamente ($2.77 \text{ cm}^3/\text{min}$) la disolución de oxalato sobre la de calcio. El proceso dura 90 min, agitamos con una velocidad angular de 500 r.p.m. y la temperatura de síntesis es 75°C .

B) *O.C.M. obtenido variando la proporción de los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y la temperatura.*

B.1) *Variaciones en la proporción $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$:*

Ahora las síntesis se realizan de forma análoga a las citadas en el apartado A, pero cambiando la razón de los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Es decir, sintetizamos oxalato cálcico en la proporción inicial

$$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2/1, 4/1, 5/1, 10/1, 1/4$$

B.2) Efecto de la temperatura de síntesis

Realizamos síntesis a 37° C y utilizamos, respectivamente, una proporción $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}] = 1/1, 5/1, 10/1$

C) O.C.M. sintetizado en orina simulada

Queremos obtener OCM en un medio lo más parecido posible a la orina natural. En la bibliografía existen diversas recetas para elaborar diversas orinas simuladas [Robertson (12), Gardner (13), Azoury (10)]; de entre ellas, elegimos la última con la siguiente composición:

A 1 l de H₂O añadimos: 20 g de urea, 2'27 g de Na₂SO₄, 4'84 g de KCl, 5 g de NaCl y 2'18 g de NaH₂PO₄.

La temperatura de síntesis es 37° C, el método y la duración de la misma es idéntica al seguido en el apartado A) pero cambiando H₂O por orina simulada (pH ≈ 4'5). Realizamos síntesis en las proporciones, $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}] = 1/1, 5/1$

D) Obtención de O.C.D.

Este es uno de los objetivos de este trabajo. Como señalan Walter-Levy y Laniepe (9), los ensayos de preparación de los cristales de OxCa son difícilmente reproducibles. Además, los hidratos superiores al mono acaban transformándose en éste. Según Tawashi (14), después de 15 días a temperatura ambiente todo el OCD se ha transformado en OCM.

Para la obtención del OCD seguimos la receta de Tomazic-Nancollas (15): 80 cm³ de una disolución 0.25 M de Na₂C₂O₄ sobre 500 cm³ de otra 0.4 M de CaCl₂; así pues, tenemos una proporción, $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}] = 10/1$, y se agita a 800 rpm.

La duración de la síntesis es 30 min. con un flujo de 2'66

cm³ por minuto. Para ver la influencia de la temperatura, realizamos varias síntesis a temperaturas de 12, 17, 20 y 37° C.

Como ya se ha señalado, los cristales obtenidos se lavaban cinco veces por centrifugación-redispersión con agua a 0°C, y para obtener el sólido seco se filtraba con etanol y, a continuación con éter. Se almacenaban los cristales en frascos de polipropileno a -6° C, para evitar la transformación OCD → OCM.

D) Síntesis de OxCa en orina simulada y en presencia de diferentes sustancias con potencial efecto inhibitor.

A un volumen de 250 ml de orina simulada se añaden 5×10^{-2} moles de CaCl₂ y, a otro volumen igual, de la misma orina simulada, 10^{-2} moles de Na₂C₂O₄; es decir, en estas síntesis tenemos una proporción inicial, $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5/1$.

Se introduce el matraz con el Ca²⁺ en el baño a 37°C, y se deja gotear sobre ella a 2'77 cm³/min la disolución de oxalato. La velocidad del agitador es 500 r.p.m. El proceso dura 90 min.

Las sustancias utilizadas, algunas de las cuales se suelen denominar "inhibidores", se colocan en la disolución de Ca²⁺.

Para cada "inhibidor" se ha realizado una revisión bibliográfica que nos ha permitido conocer, tanto la proporción en la que aparece en orina real como el intervalo de concentraciones en que es utilizado en experimentos de nucleación y agregación de cristales. Basándonos en ello, hemos seleccionado dos concentraciones, una que vamos a denominar "baja", y otra que designaremos por "alta" concentración de inhibidor.

Una vez seleccionada la concentración de inhibidor presente, hacemos dos síntesis idénticas, pero, a la hora de la limpieza de la muestra, cada una recibe un tratamiento de limpieza diferente (ver comienzo del apartado), pues, en un caso, pretendemos tener los cristales en suspensión a temperatura ambiente,

hasta su medida, y en el otro, queremos muestra sólida, en la que no haya transformación OCD → OCM.

En la Tabla III.2 aparecen los inhibidores y las concentraciones utilizadas de los mismos calculadas para 250 cm³ de orina simulada.

Tabla III.1

| | Bajo (M) | Alto (M) |
|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| Pirofosfato | 3 x 10 ⁻⁶ | 3 x 10 ⁻⁴ |
| Citrato | 1.5 x 10 ⁻⁴ | 1.5 x 10 ⁻² |
| Urea | 6.6 x 10 ⁻¹ | 1.98 |
| Sulfatos | | 5 x 10 ⁻² |
| Fosfato | | 2.32 x 10 ⁻² |
| Creatinina | 6.6 x 10 ⁻³ | 9.9 x 10 ⁻³ |
| Heparin | 10 ⁻³ (g/l) | 10 ⁻² (g/l) |
| D-Glutámico | 6.8 x 10 ⁻⁵ | 6.8 x 10 ⁻⁴ |
| D-Tartárico | | 1.5 x 10 ⁻² |
| Condroitin | 7.5 x 10 ⁻³ (g/l) | 7.5 x 10 ⁻³ (g/l) |
| D.S.S. | 5 x 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁴ |
| Etanol | 20 ml/l | 40 ml/l |
| Azul metil. | 5.3 x 10 ⁻⁶ | 2 x 10 ⁻⁴ |
| NH ₄ Cl | | 3 x 10 ⁻² |
| Silicatos | | 10 ⁻⁴ |

III.3 ANALISIS DE CRISTALES

Las técnicas de identificación de cristales utilizadas han sido: difracción de Rayos X, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental.

La difracción de Rayos X ha sido la más ampliamente utilizada, sobre todo porque, además de identificar las fases patrones (O.C.M., O.C.D.), nos ha permitido elaborar un método de cálculo de la composición de los cristales obtenidos en las síntesis. Se ha utilizado un difractómetro de polvo, marca Philips, existente en el Departamento de Mineralogía de la Facultad de Ciencias. La muestra, previamente pulverizada, se introduce en un portamuestras de vidrio. El ángulo de barrido rápido está entre 2 y 64°. El barrido lento lo hemos utilizado entre 12° y 17°. La obtención de los diagramas de picos a partir de los datos experimentales, se hace mediante el programa POLVO, realizado por el Dr. D. J. Daniel Martín, depósito legal M-11719, Nº de Registro = 08605.

La termogravimetría y el análisis elemental lo hemos usado para caracterizar lo mejor posible nuestros patrones (O.C.M., O.C.D.), sobre todo el O.C.D.. Los análisis termogravimétricos los hemos realizados en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad con un sistema Mettler TA3000, con una velocidad de calentamiento de 20 grados/min.

La microscopía electrónica de barrido (S.E.M) nos permite estudiar la morfología de muestras previamente identificadas por difracción de Rayos X. El análisis elemental y la S.E.M. han sido hechos por los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada.

La sistemática de análisis utilizada ha sido:

- A) Caracterización, mediante las técnicas ya descritas, del oxalato cálcico monohidrato comercial, pues constituye uno de nuestros patrones de referencia.

- B) Idéntico tratamiento para el O.C.D. que sintetizamos y que consideramos como el 2º patrón.
- C) Determinación del porcentaje de mono y de dihidrato en todas nuestras síntesis.
- D) Estudio de la transformación de O.C.D. a O.C.M.

A) *Oxalato cálcico monohidrato (comercial)*

A.1) *Rayos X:*

El O.C.M. (whewelita) cristaliza en el sistema monoclinico, pertenece a la clase 4/M, y su grupo espacial es el P 2₁/n.

Su estructura ha sido bastante estudiada; en la Tabla III.3 se muestran algunos de estos resultados (16).

Tabla III.3

| Autor | Grupo espacial | a | b | c | β | a : b : c |
|-----------------|---------------------|------|-------|-------|---------|-------------------|
| Leavens (1968) | P 2 ₁ /n | 6.27 | 14.56 | 10.01 | 107°5' | 0.431 : 1 : 0.688 |
| Arnott (1965) | P 2 ₁ /c | 6.61 | 14.46 | 10.07 | 116.5° | 0.475 : 1 : 0.696 |
| ASTM 14-789 | --- | 6.30 | 7.287 | 9.96 | 106°59' | 0.865 : 1 : 1.367 |
| Lonsdale (1968) | --- | 6.28 | 14.57 | 10.11 | 109.4° | 0.431 : 1 : 0.693 |

En la Tabla III.4 presentamos los picos de difracción obtenidos por diversos autores (17); se observa que los picos más característicos son:

| d(Å) | I _{relativa} | Plano |
|------|-----------------------|--------------|
| 5.93 | 100 | 10 $\bar{1}$ |
| 3.65 | 100 | 020 |
| 2.96 | 45 | 20 $\bar{2}$ |

Tabla III.4

| Whewellite | | Calcium Oxalate Monohydrate | | Weddellite | | Calcium Oxalate Dihydrate | |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| d-Spacing, Å | Intensity, I/I ₀ | d-Spacing, Å | Intensity, I/I ₀ | d-Spacing, Å | Intensity, I/I ₀ | d-Spacing, Å | Intensity, I/I ₀ |
| 5.93 | 100 | 5.94 | 100 | 8.73 | 4 | 8.70 | 3.3 |
| 5.79 | 30 | 5.79 | 32 | 6.32 | 6 | | |
| 4.77 | 2 | 4.77 | 2.1 | 6.18 | 100 | 6.18 | 48.4 |
| 4.52 | 4 | 4.52 | 7.2 | | | 5.94 | 2.8 |
| 3.78 | 6 | 3.78 | 12.3 | 4.42 | 30 | 4.41 | 29.1 |
| 3.65 | 70 | 3.64 | 100 | 4.37 | 2 | | |
| 3.41 | 2 | 3.39 | 3.1 | 3.91 | 8 | 3.91 | 9.8 |
| 3.12 | 2 | 3.30 | 3.1 | 3.68 | 12 | 3.66 | 19.7 |
| 3.11 | 10 | 3.09 | 4.6 | 3.59 | 2 | | |
| | | 3.01 | 17 | 3.39 | 4 | 3.39 | 4.1 |
| 2.97 | 45 | 2.96 | 67.7 | 3.16 | 4 | 3.16 | 5.7 |
| 2.92 | 10 | | | 3.12 | 2 | | |
| 2.90 | 8 | 2.90 | 23.6 | 3.09 | 10 | 3.09 | 13.6 |
| | | 2.83 | 18 | | | 2.96 | 4.9 |
| 2.52 | 4 | | | 2.82 | 14 | 2.81 | 21.4 |
| 2.49 | 18 | 2.49 | 39 | 2.78 | 65 | 2.77 | 100 |
| 2.45 | 4 | 2.44 | 7.2 | 2.76 | 4 | | |
| 2.42 | 6 | 2.41 | 8.2 | 2.68 | 2 | 2.68 | 2.1 |
| 2.38 | 4 | | | | | 2.49 | 2.5 |
| 2.36 | 30 | | | 2.42 | 8 | | |
| 2.35 | 12 | 2.35 | 67.2 | 2.41 | 16 | 2.40 | 27.5 |
| 2.30 | 2 | | | 2.37 | 2 | | |
| 2.26 | 8 | | | 2.34 | 4 | 2.34 | 12.3 |
| 2.25 | 6 | 2.25 | 26.7 | 2.28 | 2 | 2.27 | 3.3 |
| 2.21 | 6 | 2.20 | 10.3 | 2.24 | 25 | 2.24 | 45.5 |
| 2.13 | 2 | 2.12 | 5.1 | 2.21 | 6 | 2.20 | 10.7 |
| 2.09 | 2 | | | 2.19 | 2 | | |
| 2.08 | 14 | 2.07 | 25.1 | 2.12 | 8 | 2.12 | 13.5 |
| 2.00 | 2 | 1.99 | 5.1 | 2.02 | 6 | 2.02 | 9.0 |
| 1.98 | 10 | 1.97 | 19.5 | 2.00 | 4 | 1.99 | 5.5 |
| 1.96 | 2 | | | 1.96 | 10 | 1.95 | 18.9 |
| 1.95 | 10 | 1.95 | 19.5 | | | | |
| 1.93 | 8 | 1.92 | 21.5 | 1.90 | 16 | 1.89 | 20.5 |
| | | | | 1.84 | 10 | 1.83 | 19.7 |

En la Tabla III.5 (a y b) y en las figuras 3.19 (a y b) se muestran los diagramas de picos correspondientes a nuestro oxalato.

Se puede comprobar que nuestros resultados concuerdan con los de la bibliografía, sobre todo, cuando en lugar de hacer un barrido rápido, se realiza uno lento entre 12 y 17° (fig.3.19 y 3.20).

Tabla III.5.b

Diagrama de picos en barrido lento

TABLA DE RESULTADOS

BARRIDO LENTO DE ZONAS CONCRETAS

SIGLA: 9
MUESTRA: POLVO

FECHA: 11-10-89

| PICO | ANGULO | ESPACIADO | INTENSIDAD |
|------|--------|-----------|------------|
| 1 | 14.92 | 5.933 | 1420 (93) |
| 2 | 15.28 | 5.794 | 582 (38) |

Tabla III.5.a
Diagrama de picos del O.C.M.

TABLA DE RESULTADOS

BARRIDO GENERAL RAPIDO ENTRE 2° Y 64°

SIGLA: 9
MUESTRA: POLVO

FECHA: 21-10-1989

| PICO | ANGULO | ESPACIADO | INTENSIDAD |
|------|--------|-----------|------------|
| 1 | 14.95 | 5.921 | 656 (43) |
| 2 | 15.30 | 5.786 | 297 (19) |
| 3 | 19.65 | 4.514 | 75 (5) |
| 4 | 23.55 | 3.774 | 150 (10) |
| 5 | 24.45 | 3.638 | 1535 (100) |
| 6 | 24.65 | 3.608 | 60 (4) |
| 7 | 28.75 | 3.103 | 77 (5) |
| 8 | 29.75 | 3.000 | 189 (12) |
| 9 | 30.15 | 2.962 | 777 (51) |
| 10 | 30.65 | 2.914 | 231 (15) |
| 11 | 30.85 | 2.896 | 221 (14) |
| 12 | 31.50 | 2.838 | 258 (17) |
| 13 | 35.60 | 2.520 | 95 (6) |
| 14 | 36.00 | 2.493 | 585 (38) |
| 15 | 36.75 | 2.443 | 121 (8) |
| 16 | 37.15 | 2.418 | 148 (10) |
| 17 | 37.70 | 2.384 | 100 (7) |
| 18 | 38.20 | 2.354 | 960 (63) |
| 19 | 39.15 | 2.299 | 91 (6) |
| 20 | 39.85 | 2.260 | 301 (20) |
| 21 | 40.80 | 2.210 | 168 (11) |
| 22 | 42.45 | 2.128 | 117 (8) |
| 23 | 43.30 | 2.088 | 144 (9) |
| 24 | 43.60 | 2.074 | 451 (29) |
| 25 | 45.40 | 1.996 | 83 (5) |
| 26 | 45.85 | 1.977 | 268 (17) |
| 27 | 46.35 | 1.957 | 195 (13) |
| 28 | 47.00 | 1.932 | 312 (20) |
| 29 | 48.10 | 1.890 | 291 (19) |
| 30 | 49.00 | 1.857 | 131 (9) |
| 31 | 49.35 | 1.845 | 198 (13) |
| 32 | 50.00 | 1.823 | 228 (15) |
| 33 | 50.30 | 1.812 | 169 (11) |
| 34 | 50.90 | 1.792 | 300 (20) |
| 35 | 52.70 | 1.735 | 259 (17) |
| 36 | 53.80 | 1.702 | 74 (5) |
| 37 | 54.20 | 1.691 | 94 (6) |
| 38 | 56.10 | 1.638 | 74 (5) |
| 39 | 58.00 | 1.589 | 110 (7) |
| 40 | 58.45 | 1.578 | 67 (4) |
| 41 | 59.20 | 1.559 | 79 (5) |
| 42 | 59.70 | 1.548 | 115 (7) |
| 43 | 60.55 | 1.528 | 130 (8) |
| 44 | 60.75 | 1.523 | 103 (7) |
| 45 | 61.75 | 1.501 | 87 (6) |
| 46 | 62.40 | 1.483 | 89 (6) |
| 47 | 63.80 | 1.458 | 96 (6) |

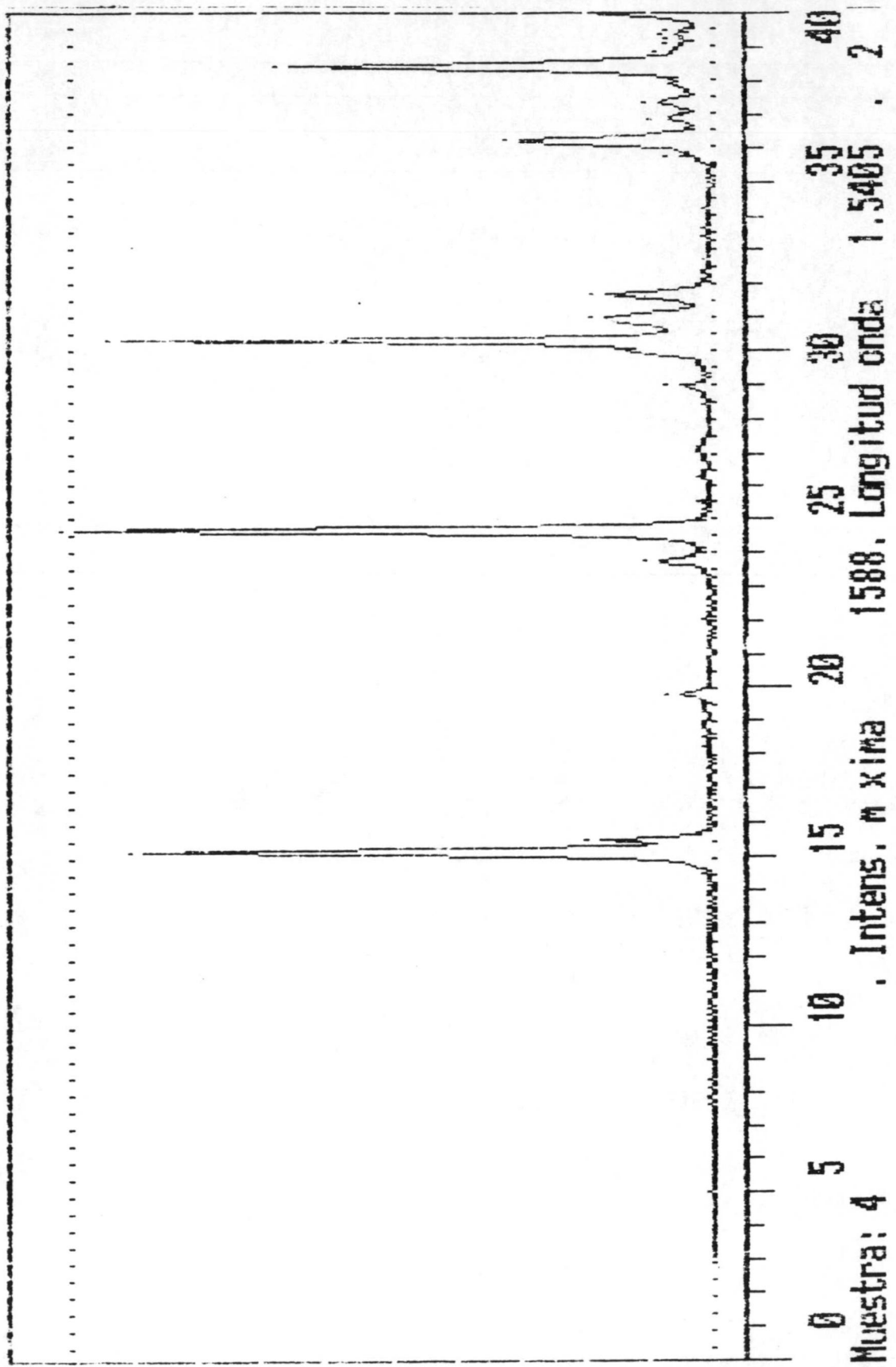


Fig. 3.19.b: Difractograma del O.C.M. sintetizado.

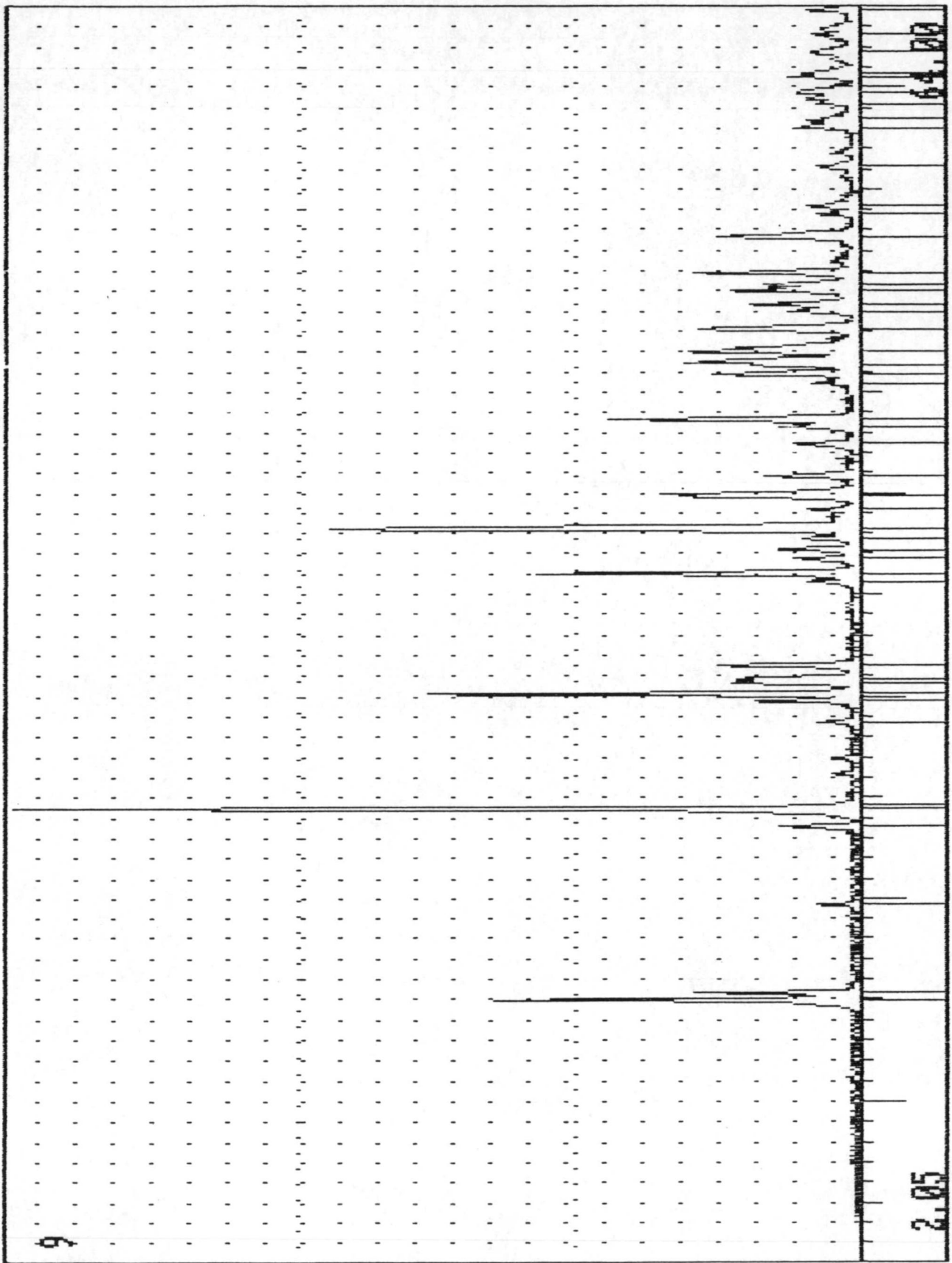


Fig. 3.19.a: Difractograma del O.C.M. comercial.

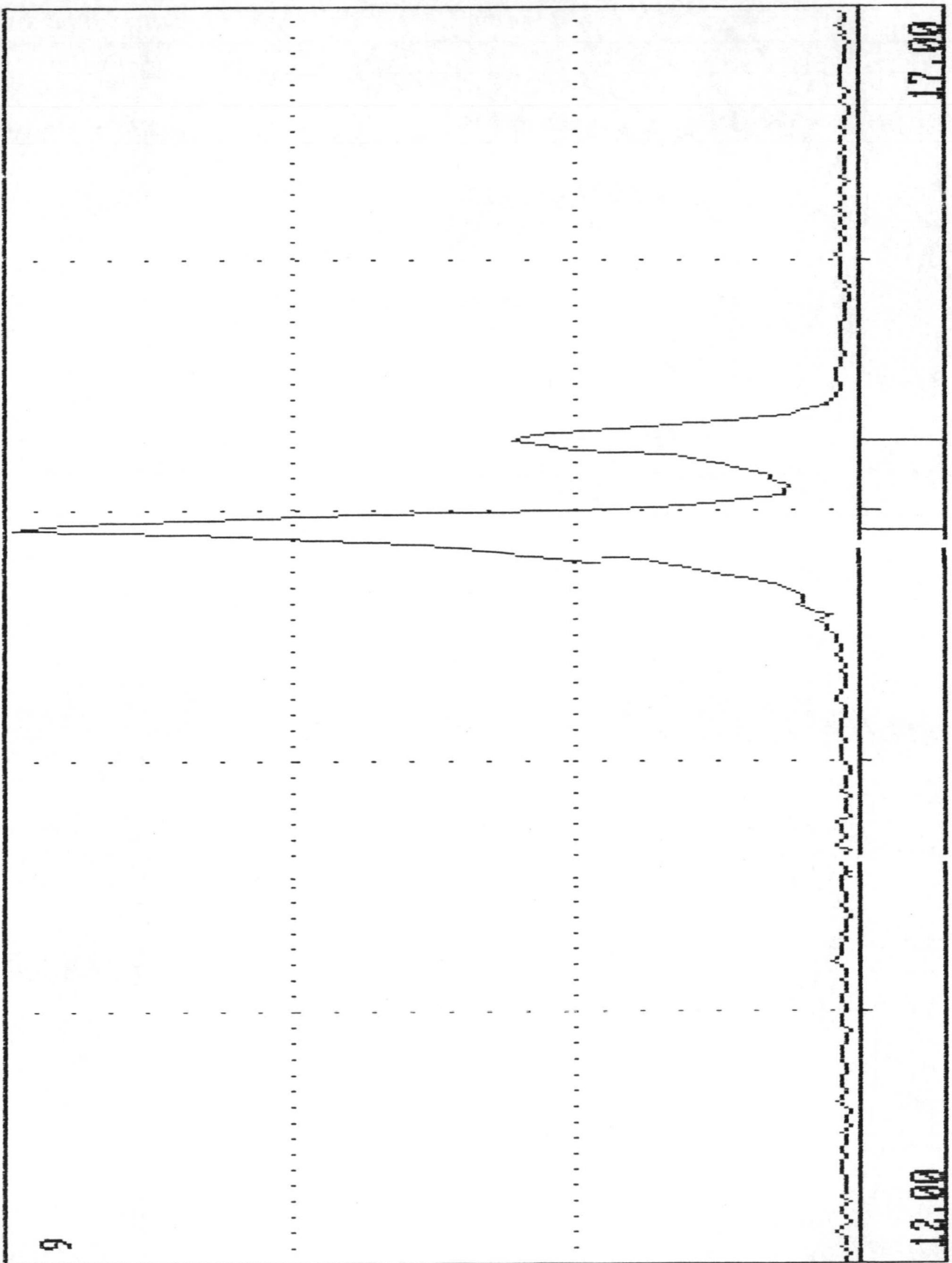


Fig. 3.20: Difractograma (barrido lento) del O.C.M. comercial.

A.2) Termogravimetría:

Zaki-Abdel-Khalik (18) y Wiedemann (19) analizan la descomposición del O.C.M. en tres etapas: La primera de ellas tiene lugar entre 120° y 200°, corresponde a la eliminación del agua de cristalización. Zaki-Abdel-Khalik (18) obtiene una pérdida relativa de masa del 13'4% en esta etapa. La 2ª etapa corresponde a la transformación del oxalato cálcico anhidro en carbonato cálcico, ocurre entre 370°-450° y la última, a la descomposición del carbonato en oxido cálcico, entre 570-820° C. Desde nuestro punto de vista, de la caracterización de cristales nos interesa sólo la 1ª etapa.

En la figura 3.21 se muestra el análisis de nuestro O.C.M.. En la etapa entre 100° y 300° C tiene una pérdida de peso del 12'73%, que, frente a un valor teórico de 12'3%, indica que nuestra muestra posee 1 molécula de H₂O de cristalización.

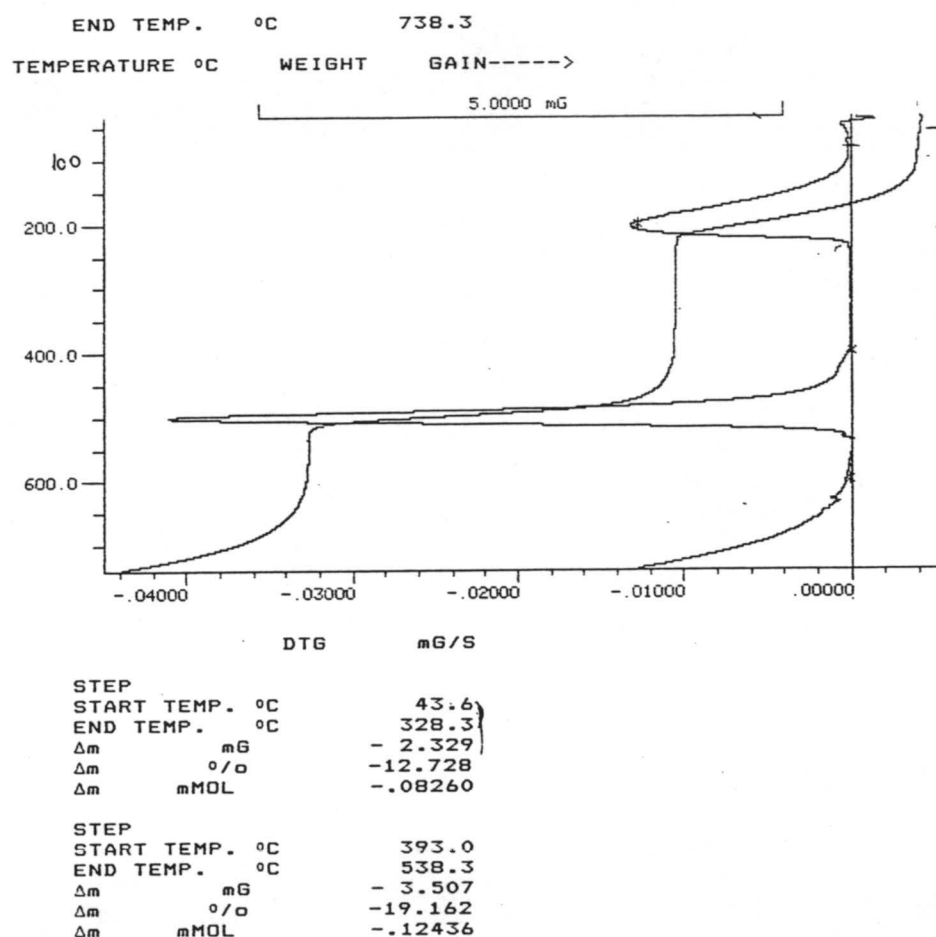


Fig. 3.21. Termograma del O.C.M.

A.3) *Análisis elemental*

La comparación entre el carbono y el hidrógeno obtenidos en este análisis con los esperados teóricamente, se muestra en la tabla siguiente:

Tabla III.6

| | Carbono (%) | Hidrógeno (%) |
|--------------|-------------|---------------|
| Teórico | 16.44 | 1.37 |
| Experimental | 16.57 | 1.29 |

A.4) *Microscopía electrónica*

Los cristales de O.C.M. se presentan en forma de prismas monoclinicos. En los cálculos renales, según Pinto (20), forman masas de cristales fibrosas longitudinales, cruzados de cuando en cuando por otros arqueados. En la figura 3.22.b se presenta uno de nuestros cristales y en la figura 3.22.a los presentados por Tawashi (1983).



Fig. 3.22.a. *Fotografía mediante microscopía electrónica de cristales de O.C.M. sintetizados por Tawashi. (14).*

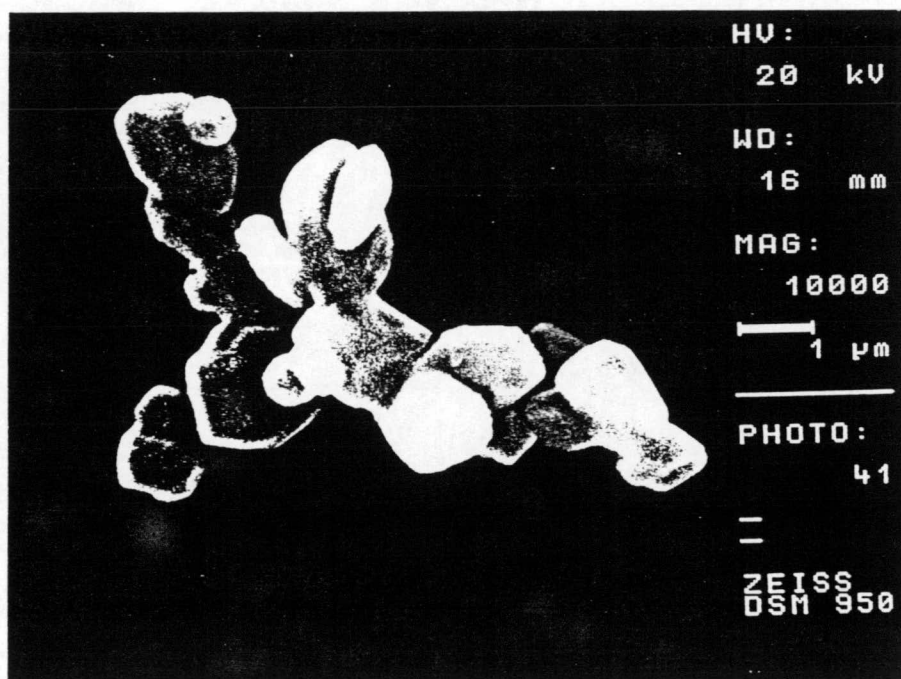
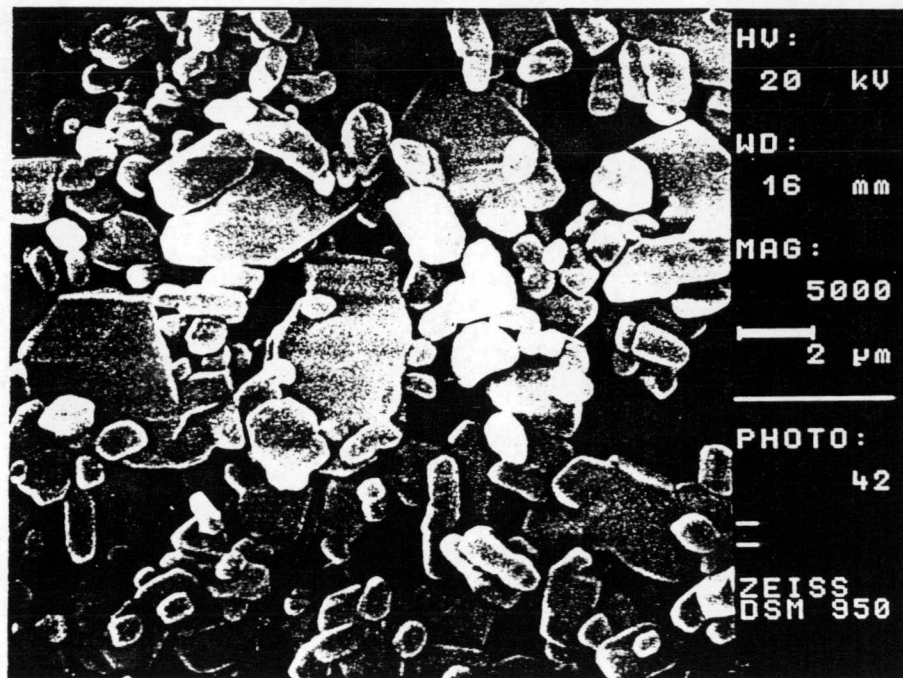


Fig. 3.22.b. Fotografía mediante microscopio electrónico de nuestros cristales de O.C.M.

B) OXALATO CALCICO DIHIDRATO (Weddelita)

B.1) Rayos X

La weddellita cristaliza en forma de pequeñas bipirámides tetragonales, aunque también lo hace (y en bastante proporción) en otras formas cristalinas diferentes, como las llamadas "huevo", "dumb-bell" y "eggtimer" (21). Su grupo espacial es el I4/m. En la Tabla III.7 vemos los parámetros de la celda unidad obtenidos por diferentes autores:

| Autor | a (Å) | c (Å) |
|---------------|-------|-------|
| Sterling.1964 | 12'30 | 7'30 |
| Lonsdale.1967 | 12'30 | 7'16 |
| Varios | 12'37 | 7,36 |

En la Tabla III.4 se presentan los resultados obtenidos por distintos autores (14). Los picos característicos son, pues, Tabla III.8:

Tabla III.8

| d (Å) | I _{relativa} | Plano |
|-------|-----------------------|-------|
| 6.18 | 100 | 200 |
| 2.77 | 65 | 411 |
| 4.42 | 30 | 211 |

Algunos de nuestros resultados los presentamos en las tablas III.9 (a, b y c) y en las figuras 3.23 y 3.24. (a y b).

Tabla III.9.a

Picos de difracción correspondientes a una muestra de O.C.D.

TABLA DE RESULTADOS

BARRIDO GENERAL RAPIDO ENTRE 2° Y 64°

SIGLA: 19

FECHA: 18-01-1989

MUESTRA: POZIVOI

| PICO | ANGULO | ESPACIADO | INTENSIDAD |
|------|--------|-----------|------------|
| 1 | 10.15 | 8.707 | 44 (3) |
| 2 | 14.40 | 6.146 | 621 (41) |
| 3 | 20.15 | 4.403 | 343 (23) |
| 4 | 20.35 | 4.360 | 85 (6) |
| 5 | 22.80 | 3.897 | 187 (12) |
| 6 | 24.30 | 3.660 | 159 (11) |
| 7 | 26.35 | 3.379 | 92 (6) |
| 8 | 28.10 | 3.173 | 62 (4) |
| 9 | 28.90 | 3.087 | 288 (19) |
| 10 | 31.45 | 2.842 | 82 (5) |
| 11 | 31.85 | 2.807 | 388 (26) |
| 12 | 32.25 | 2.773 | 1509 (100) |
| 13 | 33.05 | 2.708 | 66 (4) |
| 14 | 37.10 | 2.421 | 305 (20) |
| 15 | 37.40 | 2.402 | 387 (26) |
| 16 | 38.05 | 2.363 | 122 (8) |
| 17 | 38.35 | 2.345 | 180 (12) |
| 18 | 39.45 | 2.282 | 103 (7) |
| 19 | 40.20 | 2.241 | 565 (37) |
| 20 | 40.80 | 2.210 | 252 (17) |
| 21 | 41.10 | 2.194 | 88 (6) |
| 22 | 42.60 | 2.120 | 366 (24) |
| 23 | 44.80 | 2.021 | 202 (13) |
| 24 | 45.00 | 2.013 | 78 (5) |
| 25 | 45.40 | 1.996 | 125 (8) |
| 26 | 46.30 | 1.959 | 475 (31) |
| 27 | 47.95 | 1.896 | 464 (31) |
| 28 | 49.55 | 1.838 | 392 (26) |
| 29 | 50.65 | 1.801 | 77 (5) |
| 30 | 51.00 | 1.789 | 115 (8) |
| 31 | 52.10 | 1.754 | 94 (6) |
| 32 | 52.45 | 1.743 | 216 (14) |
| 33 | 54.10 | 1.694 | 137 (9) |
| 34 | 55.40 | 1.657 | 67 (4) |
| 35 | 56.55 | 1.626 | 74 (5) |
| 36 | 58.35 | 1.580 | 91 (6) |
| 37 | 58.90 | 1.567 | 89 (6) |
| 38 | 61.75 | 1.501 | 141 (9) |
| 39 | 62.50 | 1.485 | 91 (6) |

Tabla III.9.b

Picos de difracción de una muestra de O.C.D. (barrido lento)

TABLA DE RESULTADOS

BARRIDO LENTO DE ZONAS CONCRETAS

SIGLA: 19
MUESTRA: Pol. VOI

FECHA: 18-01-1989

| PICO | ANGULO | ESPACIADO | INTENSIDAD |
|------|--------|-----------|------------|
| 1 | 13.90 | 6.366 | 89 (6) |
| 2 | 14.40 | 6.146 | 1270 (84) |

Tabla III.9.c

Picos de difracción de una segunda muestra de O.C.D.

Muestra: 2

RENDIJA=AUTOMATICA. 2. Intensidad máxima: 2548. 2

| Línea | 2θ° | d(HKL) Å | I(abs) | I(100) |
|-------|-------|----------|--------|--------|
| 1 | 10.44 | 8.4662 | 64 | 2.53 |
| 2 | 14.64 | 6.0454 | 1247 | 49.21 |
| 3 | 15.24 | 5.8088 | 68 | 2.68 |
| 4 | 20.40 | 4.3496 | 645 | 25.47 |
| 5 | 22.98 | 3.8668 | 284 | 11.20 |
| 6 | 24.48 | 3.6332 | 211 | 8.33 |
| 7 | 26.52 | 3.3581 | 90 | 3.55 |
| 8 | 28.50 | 3.1292 | 146 | 5.76 |
| 9 | 29.10 | 3.0660 | 425 | 16.77 |
| 10 | 32.10 | 2.7860 | 496 | 19.56 |
| 11 | 32.46 | 2.7559 | 2534 | 100.00 |
| 12 | 37.32 | 2.4074 | 466 | 18.38 |
| 13 | 37.68 | 2.3852 | 476 | 18.80 |
| 14 | 38.64 | 2.3282 | 299 | 11.79 |
| 15 | 39.66 | 2.2706 | 100 | 3.96 |
| 16 | 40.50 | 2.2254 | 918 | 36.24 |
| 17 | 41.04 | 2.1974 | 342 | 13.50 |
| 18 | 41.52 | 2.1731 | 98 | 3.87 |
| 19 | 42.84 | 2.1091 | 498 | 19.65 |
| 20 | 45.00 | 2.0128 | 305 | 12.04 |
| 21 | 46.56 | 1.9489 | 640 | 25.26 |
| 22 | 48.12 | 1.8893 | 662 | 26.13 |
| 23 | 49.80 | 1.8294 | 517 | 20.40 |
| 24 | 51.24 | 1.7813 | 155 | 6.12 |
| 25 | 52.50 | 1.7415 | 156 | 6.16 |
| 26 | 52.68 | 1.7360 | 248 | 9.79 |
| 27 | 54.30 | 1.6880 | 160 | 6.31 |
| 28 | 55.68 | 1.6494 | 90 | 3.55 |
| 29 | 58.56 | 1.5749 | 113 | 4.46 |
| 30 | 61.98 | 1.4960 | 172 | 6.79 |
| 31 | 62.70 | 1.4805 | 128 | 5.05 |
| 32 | 65.88 | 1.4165 | 109 | 4.30 |
| 33 | 67.50 | 1.3864 | 213 | 8.41 |

F 1 IntT 100311 Fond/Int 0.286975 Int Máx 2548

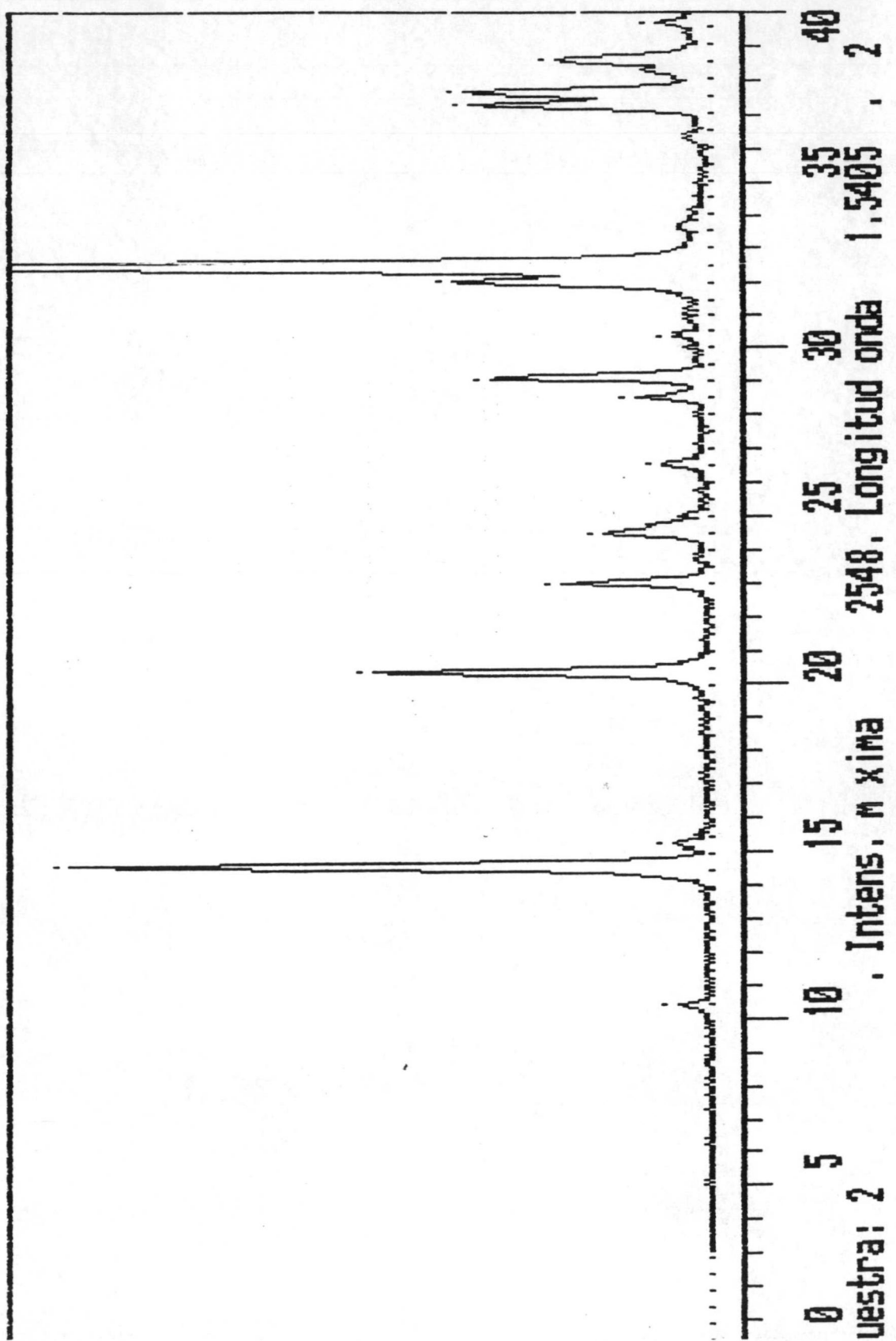


Fig. 3.23. Difractograma correspondiente a la muestra de O.C.D. citada en la Tabla III.9.c.

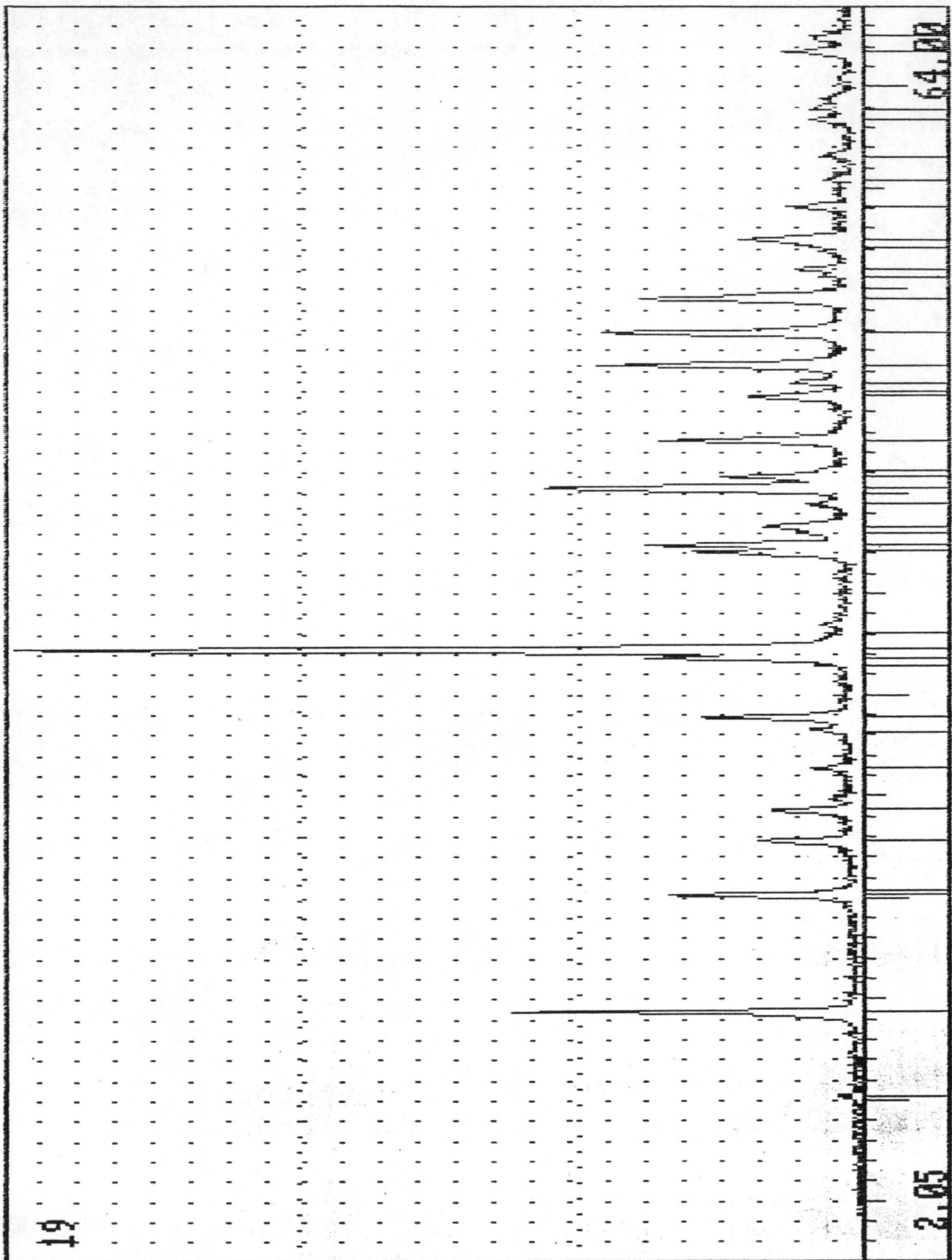


Fig. 3.24.a. Difractograma correspondiente a la muestra de O.C.D. citada en la Tabla III.9.a.

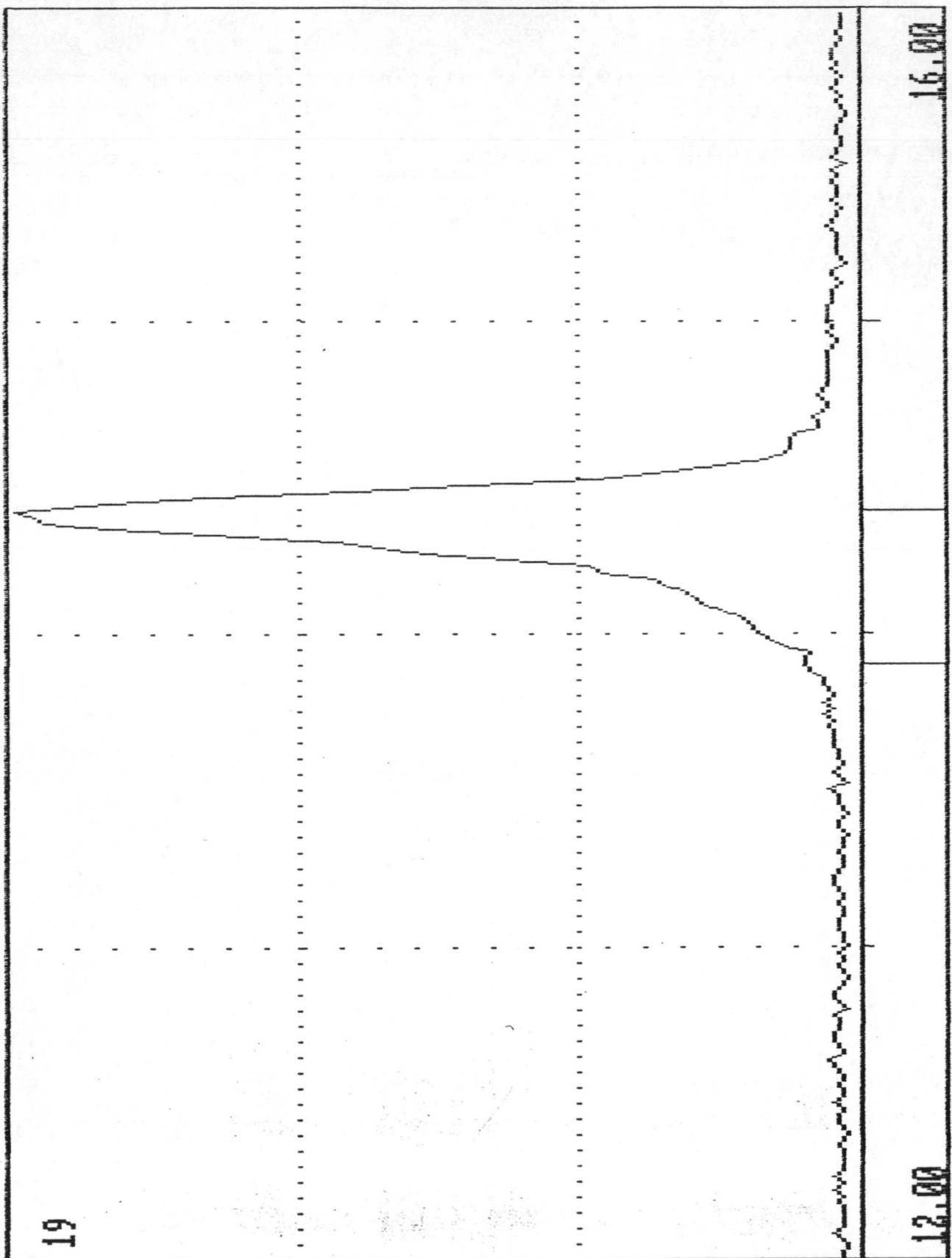


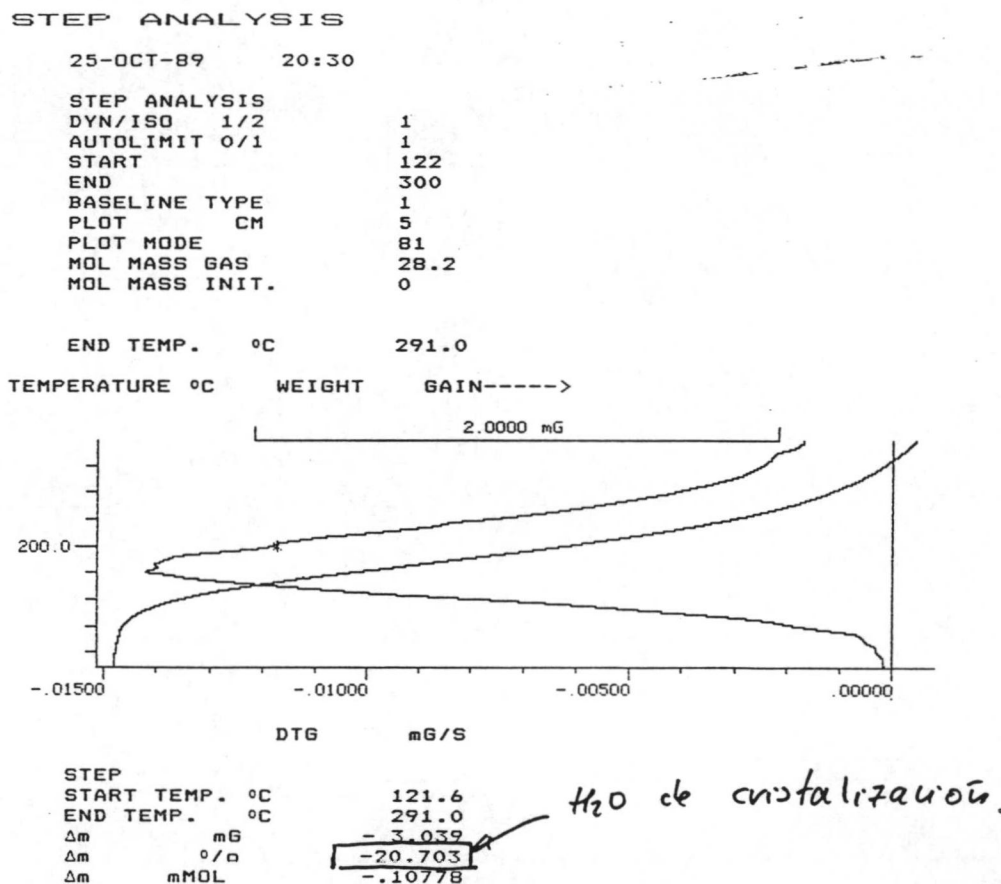
Fig. 3.24.b. Diffractograma (barrido lento), de la muestra de O.C.D. representada en la Tabla III.9.b.

Dada la dificultad que existe en sintetizar cristales de oxalato de un solo tipo y la concordancia con las tablas de la bibliografía creemos que la fase que obtenemos la podemos identificar como O.C.D..

B.2) Termogravimetría

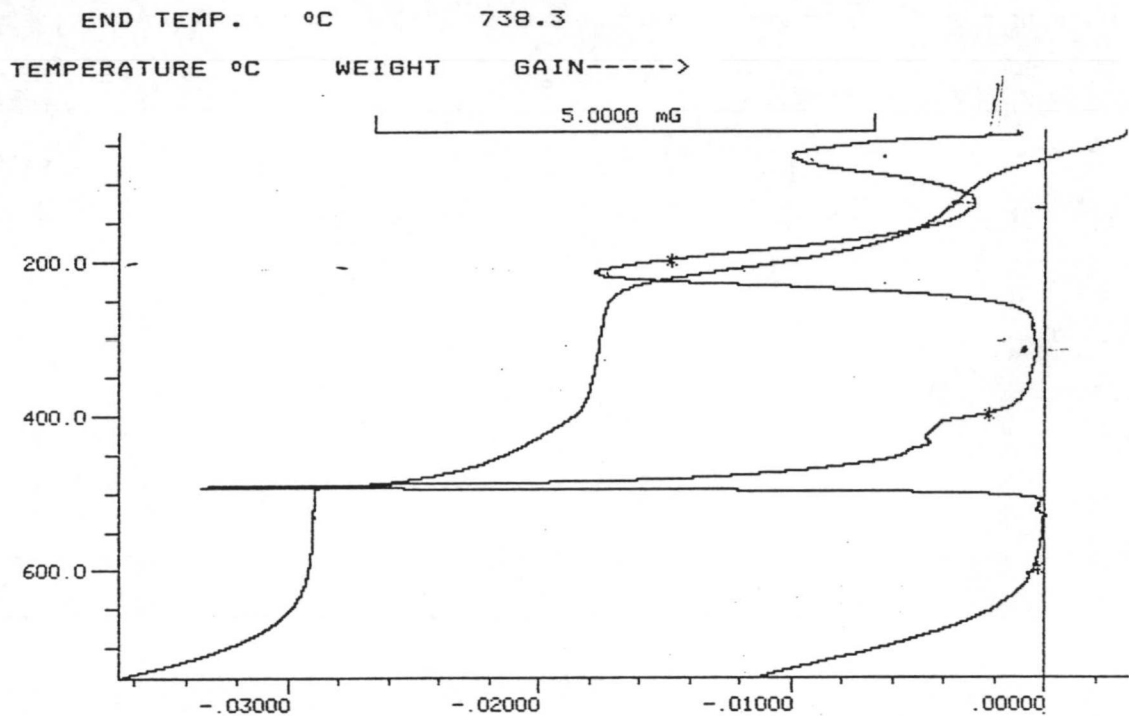
La Weddelita presenta una continua pérdida de agua de humedad hasta llegar a los 120-130°C. El agua de cristalización aparece entre 120° y 280°C. La descomposición del oxalato en carbonato cálcico comienza a 340-350°C y termina a 450°C. Estos resultados han sido confirmados por otros autores (Wiedemann, 19).

En la figura 3.25 (a y b) se muestra el análisis correspondiente a dos de las muestras de O.C.D.



***** METTLER TA3000 SYSTEM *****

Fig. 3.25.a. Análisis termogravimétrico de una muestra de O.C.D.



DTG mG/S

STEP
 START TEMP. °C 35.6
 END TEMP. °C 129.0
 Δm mG - 1.702
 Δm % -9.0320
 Δm mMOL -.06035

STEP
 START TEMP. °C 129.0
 END TEMP. °C 311.6
 Δm mG - 3.518
 Δm % -18.670
 Δm mMOL 12475

STEP
 START TEMP. °C 311.6
 END TEMP. °C 530.3
 Δm mG - 2.854
 Δm % -15.146
 Δm mMOL -.10121

STEP
 START TEMP. °C 554.3
 END TEMP. °C 738.3
 Δm mG - 1.865
 Δm % -9.9011
 Δm mMOL -.06616

***** METTLER TA3000 SYSTEM *****

Fig. 3.25.b. Análisis termogravimétrico de una segunda muestra de O.C.D.

Según se observa en estas figuras, el agua de cristalización sale, en un caso, entre 120 y 291°C, y, en el otro, entre 129 y 311°C.

En la Tabla III.10 presentamos el % de H₂O obtenido en el intervalo 120° - 300°C para algunas de las muestras de O.C.D. usadas en esta investigación.

Tabla III. 10

| Nº muestra | % (H ₂ O) |
|------------|----------------------|
| 1 | 20.7 |
| 2 | 18.7 |
| 3 | 19.9 |
| 4 | 20.1 |

Una muestra perfecta de OCD (CaC₂O₄.2H₂O) debería contener teóricamente un 21'9% de H₂O. Está claro que si el OCM tiene un contenido teórico de agua del 12'3 %, las muestras presentadas se pueden considerar OCD. Si comparamos los números de la Tabla III.10 con el valor teórico (21'9 %), los porcentajes de OCD de nuestras muestras estarían entre el 85.4 y el 92 %.

B.3) Análisis elemental

Este tipo de análisis también nos proporciona una buena concordancia entre los resultados experimentales y los que teóricamente corresponderían a una muestra de OCD pura:

Tabla III.11

| | Carbono (%) | Hidrógeno (%) |
|--------------|-------------|---------------|
| Teórico | 14.63 | 2.44 |
| Experimental | 13.26 | 2.48 |

De los resultados de difracción de Rayos X, termogravimetría y análisis elemental de las muestras de OCD, se puede concluir que las sales de oxalato que hemos sintetizado son de la forma dihidrato con un alto grado de pureza. Estas muestras se utilizarán como patrón en el posterior análisis de aquellas sales que resultaron ser mezclas de OCM y OCD.

B.4) Microscopía electrónica

Los cristales de O.C.D. se presentan en forma de bipirámides tetragonales. A esta morfología corresponde el nombre de "en sobre de carta" que asignan los urólogos a este tipo de cristales. Según Cifuentes (22), se presentan como prismas de bordes muy bien definidos, pero generalmente de extremos rotos, incompletos. Según Pinto (20), estas bipirámides tetragonales se adosan por sus aristas formando parejas. En la figura 3.26.a vemos las imágenes de Tawashi (14), y en las figuras 3.26.b y c aparece dos de nuestras muestras. Como puede observarse, dentro de la irregularidad característica de este tipo de sistemas, existe una buena analogía entre las diferentes partículas que aparecen en las microfotografías, lo que de nuevo nos confirma el carácter dihidrato de los cristales de oxalato cálcico que se han obtenido en la reacción de precipitación.

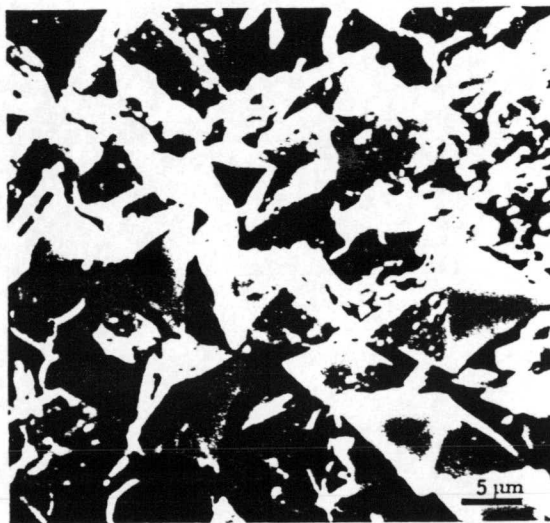


Fig. 3.26.a. Fotografía mediante microscopía electrónica de cristales de O.C.D., obtenidos por Tawashi (14)

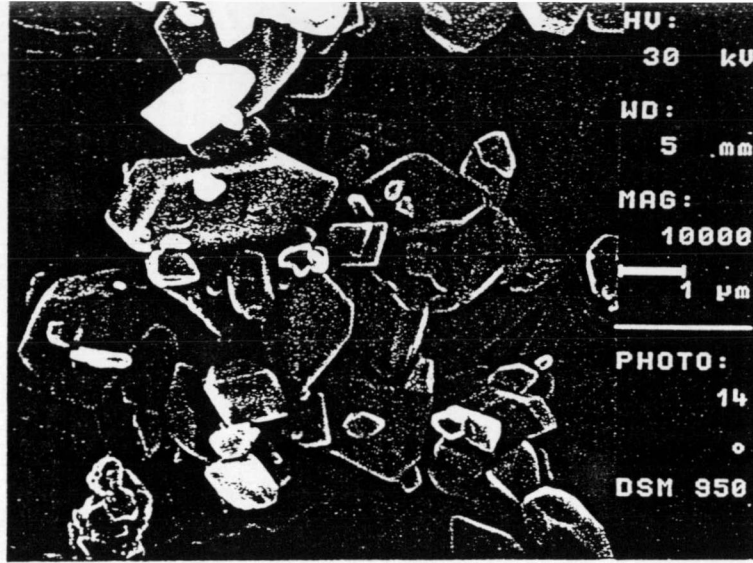


Fig. 3.26.b. Fotografía mediante microscopía electrónica de cristales de una de nuestras muestras de O.C.D.

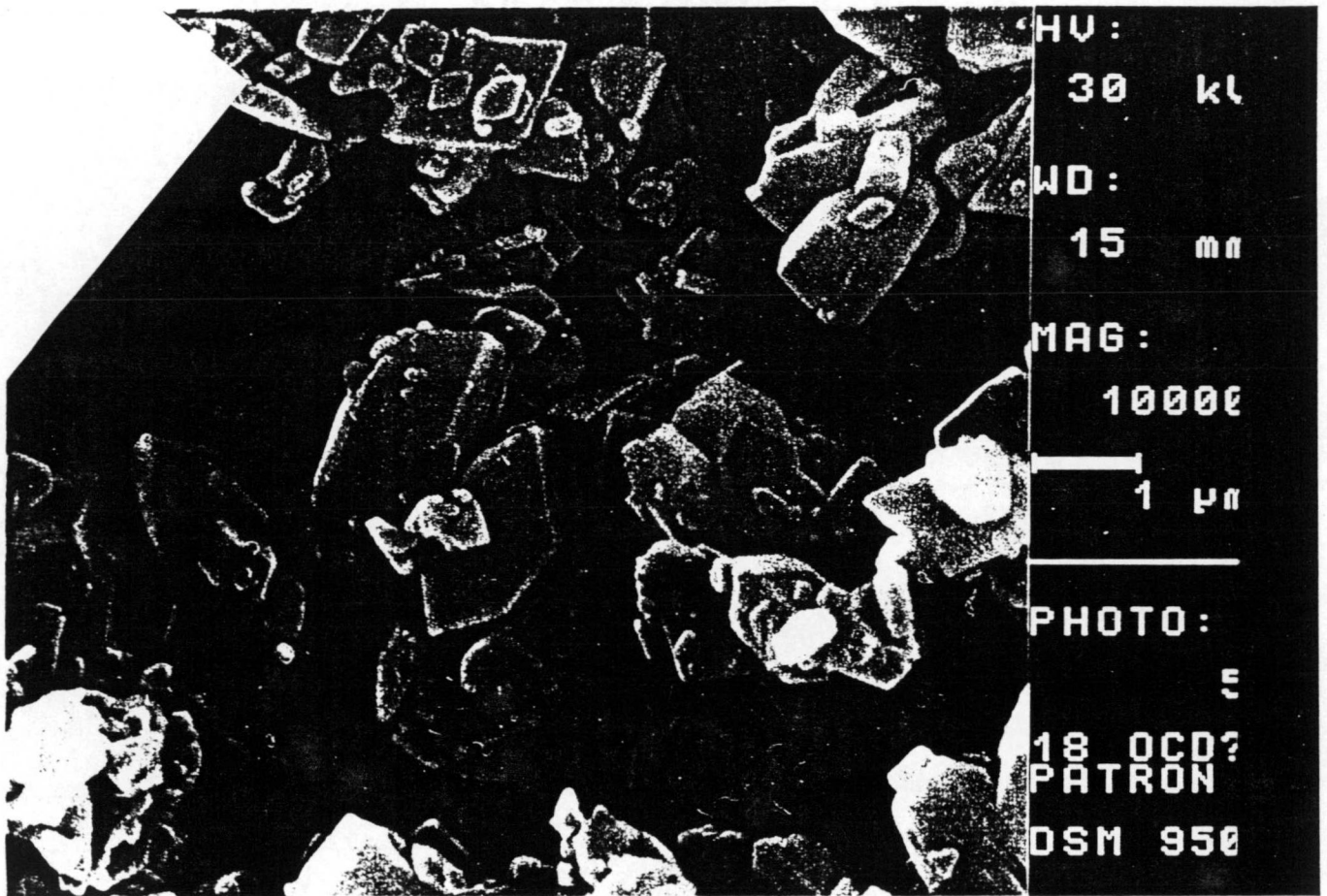


Fig. 3.26.c. Fotografía mediante microscopía electrónica de una segunda muestra de O.C.D.

C) *COMPOSICION DE LOS CRISTALES OBTENIDOS EN LAS SINTESIS*

En este apartado, se pretende caracterizar desde un punto de vista químico, aquellas muestras que, al ser precipitadas en diferentes condiciones experimentales, resultaban ser una mezcla de ambas formas cristalinas del oxalato cálcico. La determinación del porcentaje de OCM y de OCD, presentes en cualquiera de estas muestras, se ha realizado de la siguiente forma:

- 1º) Se formaron mezclas de OCM + OCD de composición conocida y se obtuvieron sus difractogramas. Para cada mezcla se calcula la relación entre las áreas correspondientes a picos característicos de OCM y del OCD.
- 2º) Se ajustó una curva experimental en la que representábamos el cociente de áreas frente al porcentaje de OCD o de OCM de la mezcla.
- 3º) Dada una muestra cualquiera con una cantidad desconocida de OCM y OCD, se calcula el cociente de áreas de sus picos más significativos y mediante la ecuación anteriormente ajustada, le asignamos un % de O.C.D.

Si se comparan los difractogramas correspondientes al OCM (figura 3.19.a) y al OCD (figura 3.24.a) se observa, tanto en un caso como en el otro, picos que les son propios y que nos van a servir caracterizar las mezclas de ambos hidratos.

Puede utilizarse cualquiera de los picos, siempre que sean de suficiente intensidad; en el OCM utilizamos el correspondiente a $d = 5.94 \text{ \AA}$, y para el OCD, el $d = 6.18 \text{ \AA}$.

Si partimos de una muestra que sea 100% de O.C.M. y formamos mezclas de cristales en las que la proporción en peso de O.C.D. aumente, el pico característico del O.C.M ($d = 5.94 \text{ \AA}$) irá progresivamente desapareciendo, y aparecerá el característico de O.C.D. ($d = 6.18 \text{ \AA}$); esto es lo que se observa en las figuras 3.27 a 3.35.

A continuación, se representan dichas figuras, en las que se indica el contenido de O.C.M. y de O.C.D.

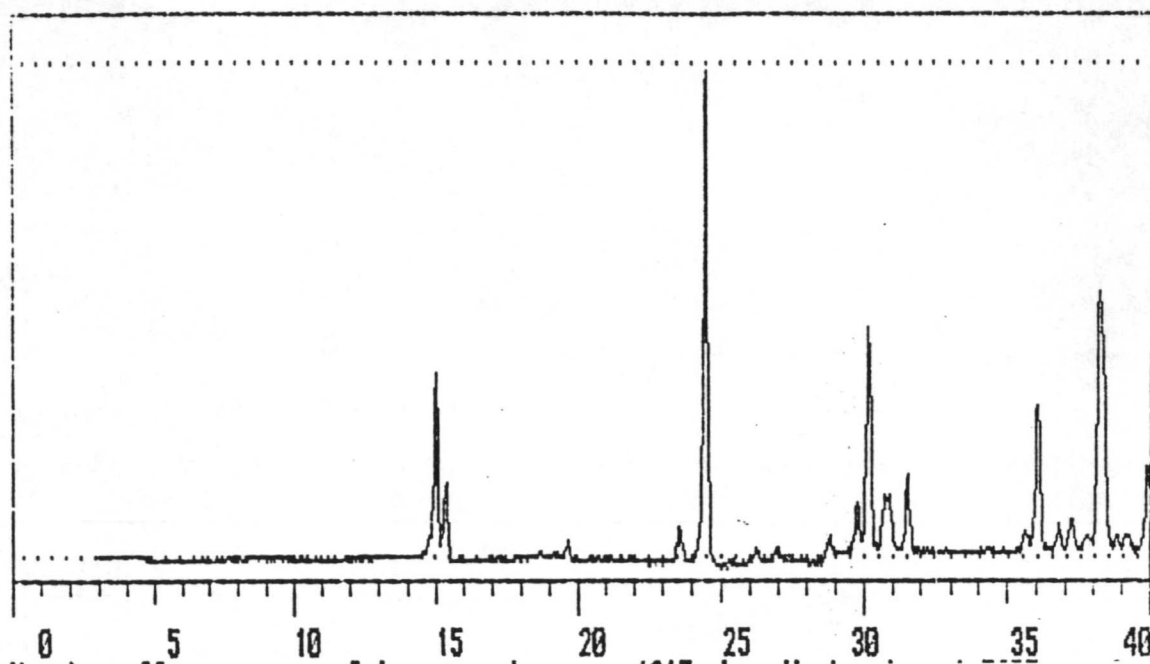


Fig. 3.27: 100% O.C.M. + 0% O.C.D.

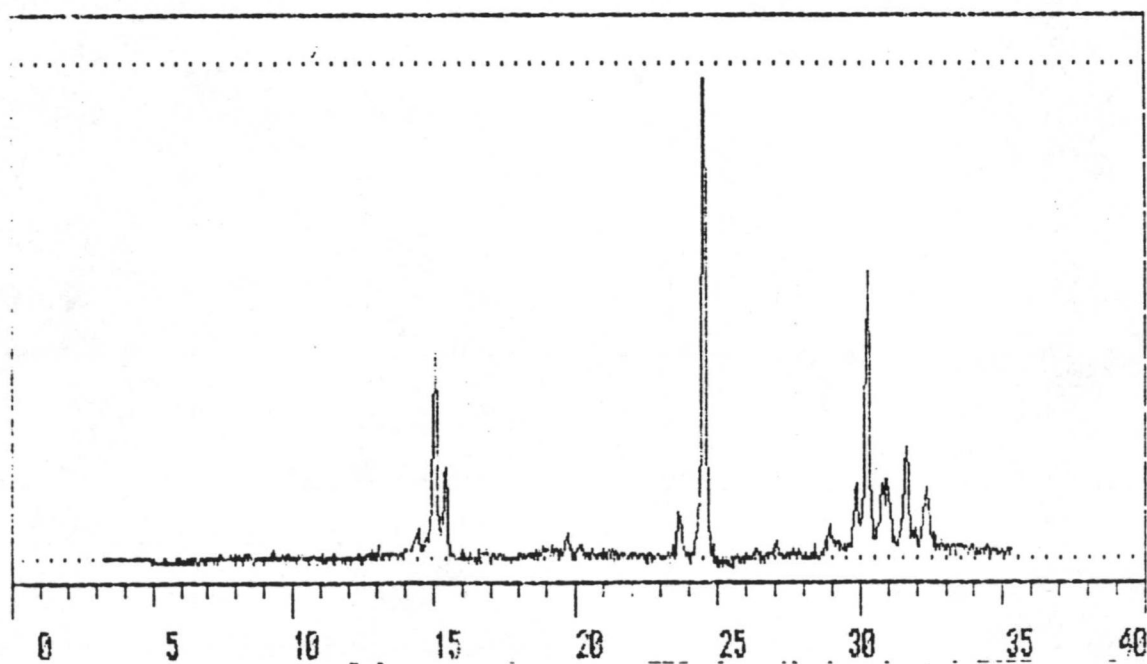


Fig. 3.28: 90% O.C.M. + 10% O.C.D.

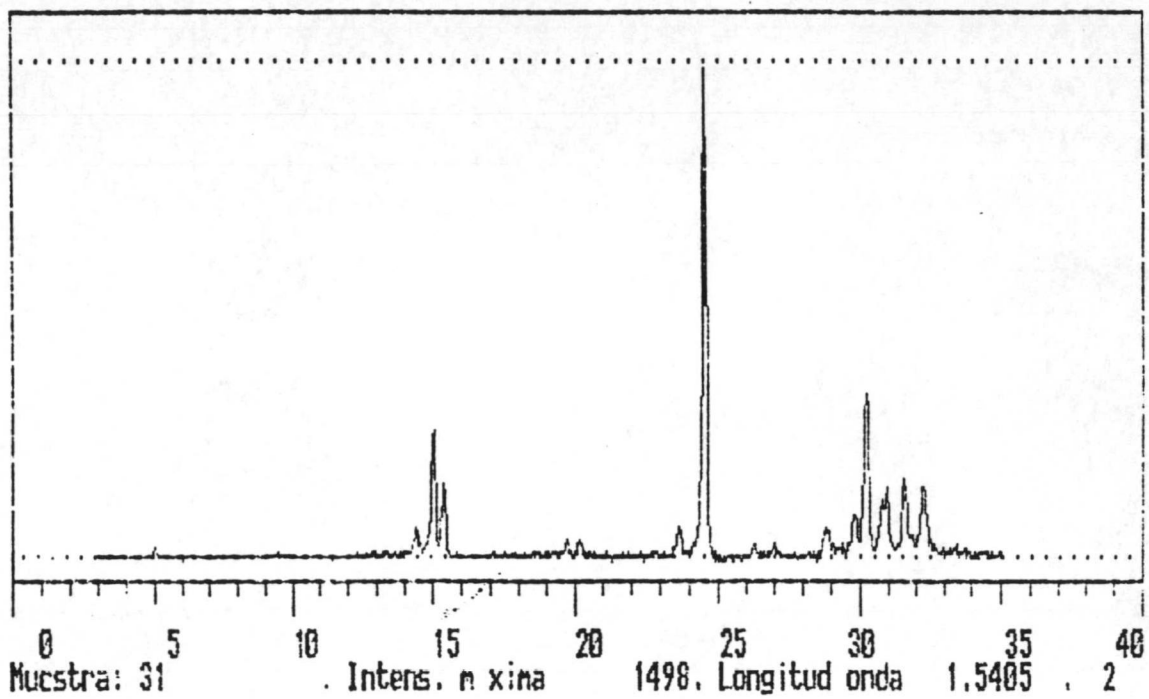


Fig. 3.29: 80% O.C.M. + 20% O.C.D.

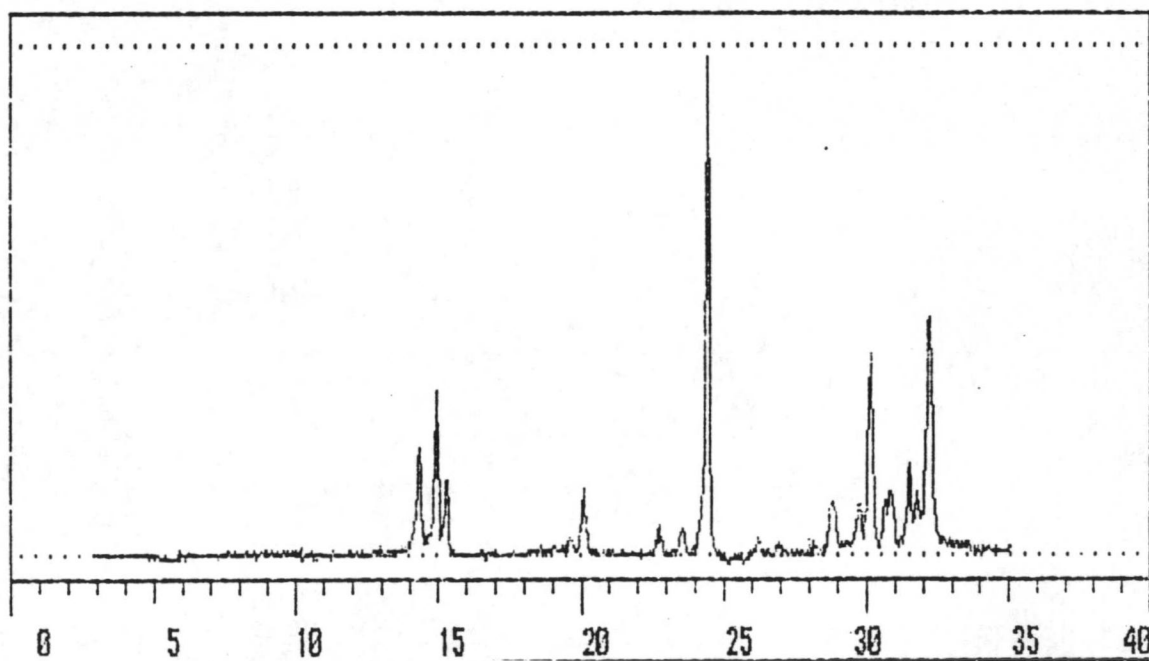


Fig. 3.30: 60% O.C.M. + 30% O.C.D.

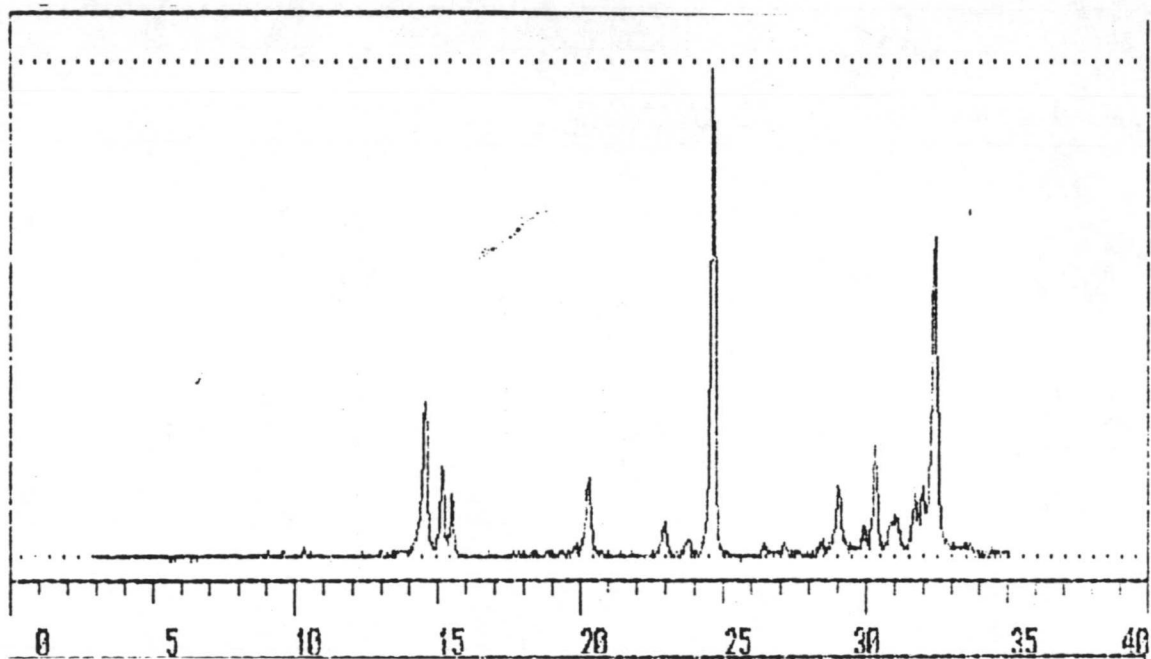


Fig. 3.31: 40% O.C.M. + 60% O.C.D.

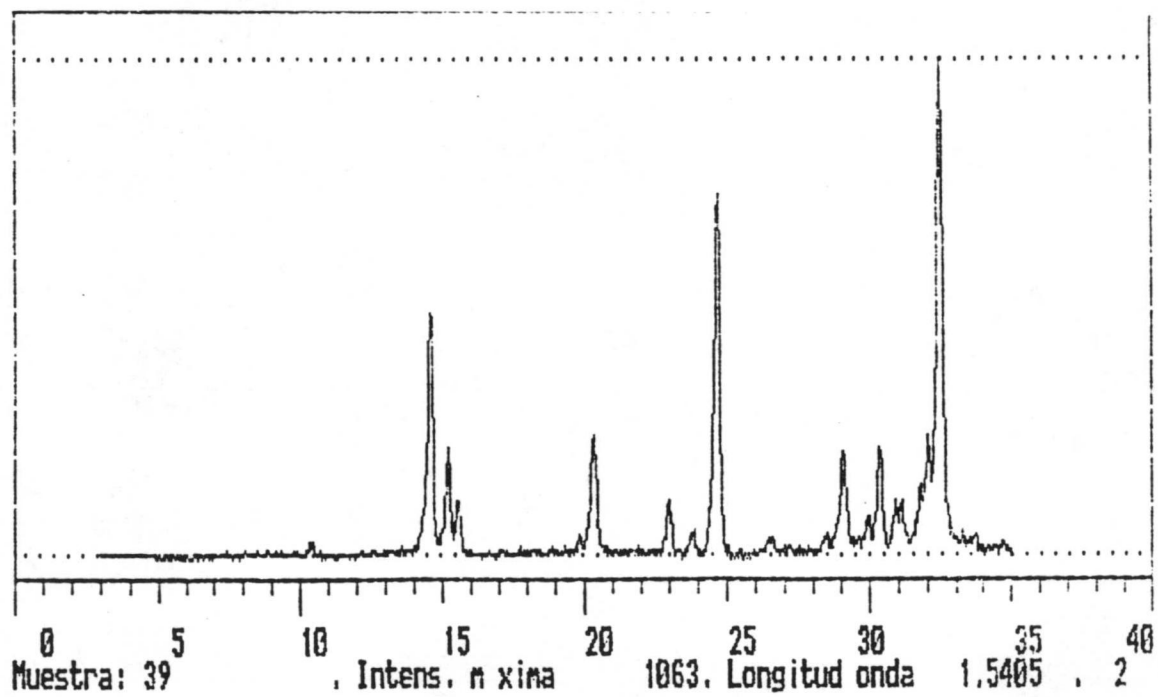


Fig. 3.32: 30% O.C.M. + 70% O.C.D.

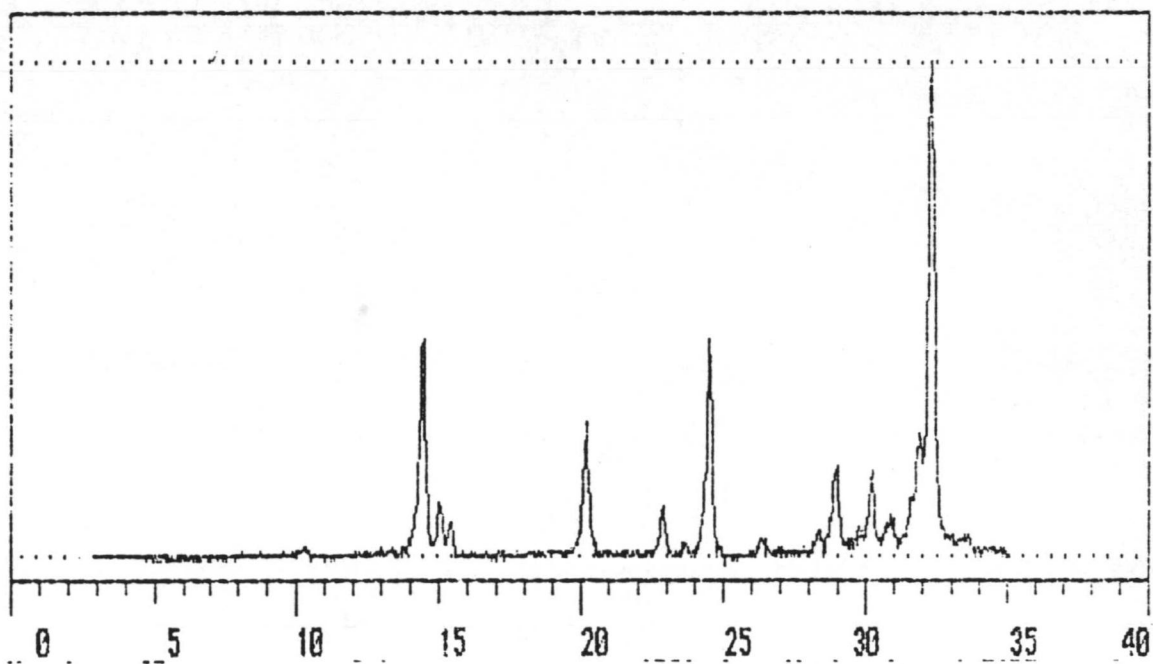


Fig. 3.33: 20% O.C.M. + 80% O.C.D.

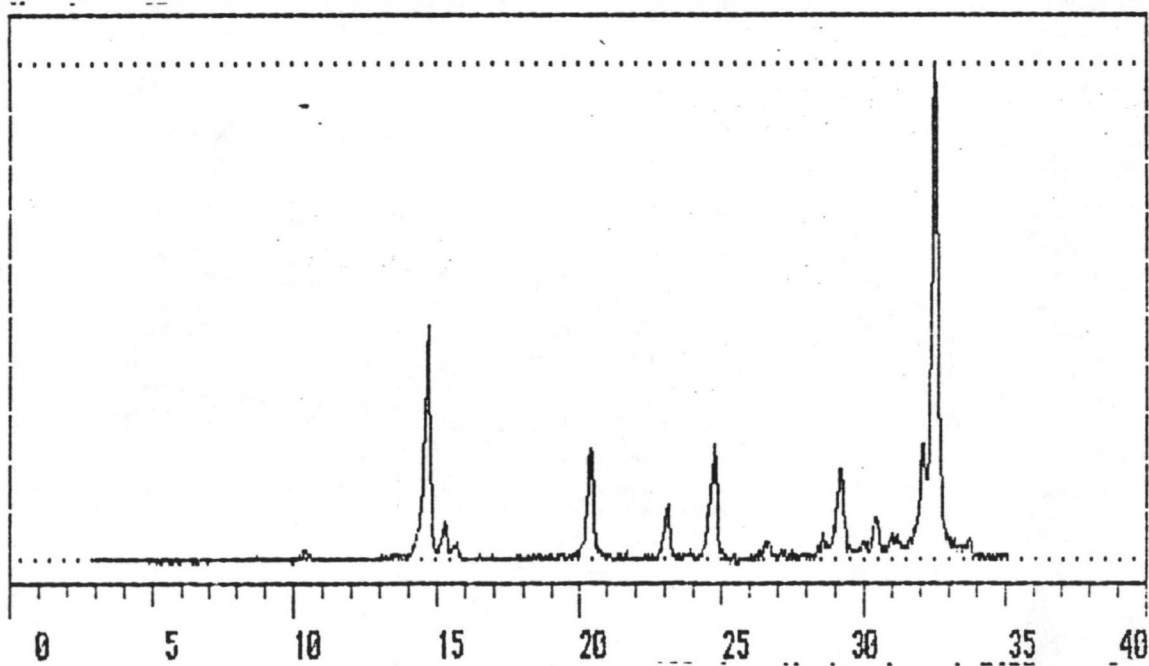


Fig. 3.34: 10% O.C.M. + 90% O.C.D.

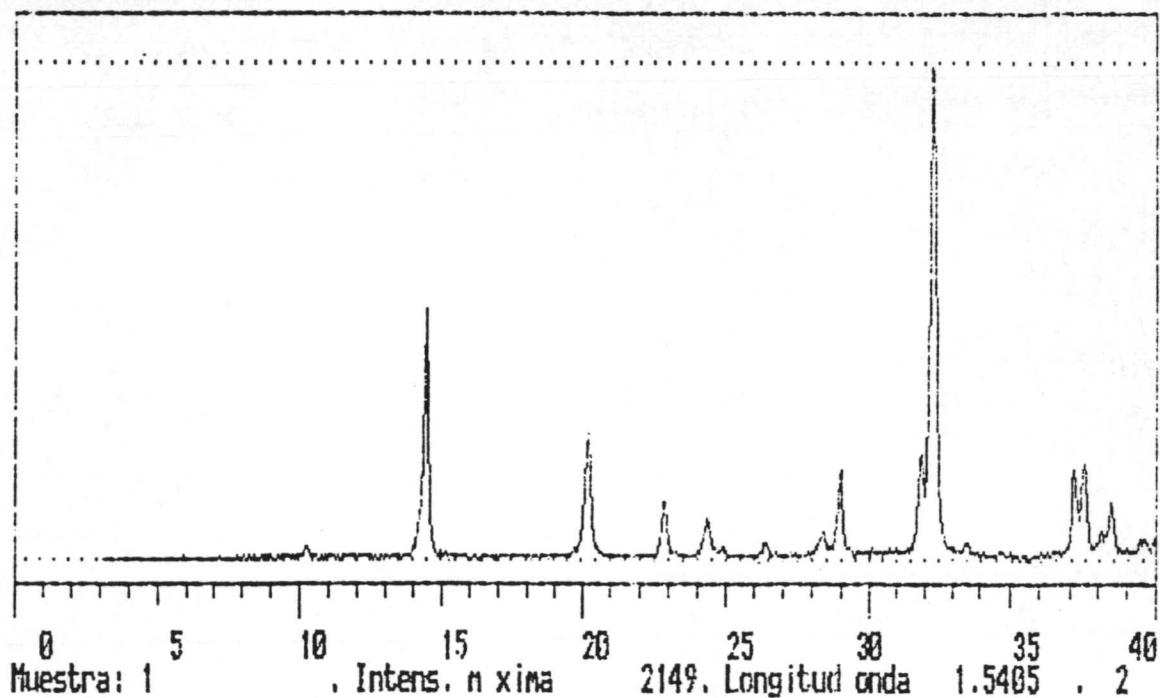


Fig. 3.35: 0% O.C.M. + 100% O.C.D.

Una mezcla cualquiera de las anteriores puede presentar el aspecto de la figura 3.36 (en los picos que estamos tomando). Dicha figura es la que posee un 60% de O.C.M. y un 40% de O.C.D.

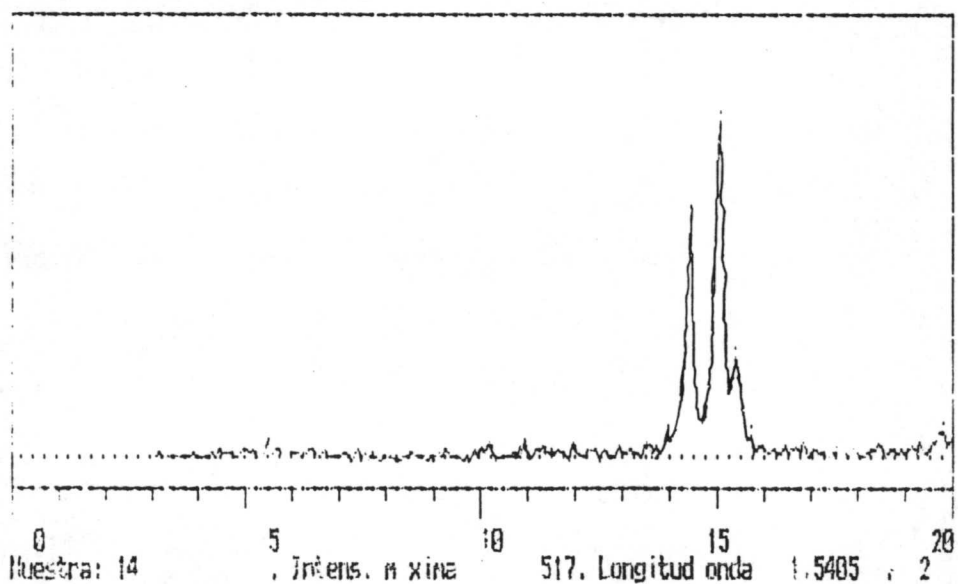


Fig. 3.36. Ampliación de los picos característicos de la figura 3.30 (60% O.C.M. + 40% O.C.D.).

Mediante el programa POLVO calculamos el área que corresponde a cada pico, que designamos por M o D, según sea el correspondiente al monohidrato o al dihidrato, respectivamente.

Para cada mezcla patrón hallamos las áreas D y M, y su cociente D/M. En la Tabla III.12 se muestra la composición de las mezclas patrón y el cociente D/M, mientras que en la figura 3.37 representamos D/M frente al % de O.C.D.

| D/M | % O.C.D. |
|--------|----------|
| 0 | 0 |
| 0'101 | 10 |
| 0'155 | 20 |
| 0'582 | 40 |
| 1'771 | 60 |
| 2'488 | 70 |
| 4'626 | 80 |
| 10'321 | 90 |
| | 100 |

La curva de ajuste de los puntos experimentales es una función de grado quinto, ecuación 3.24, cuyos coeficientes son:

$$\text{Coeficiente } C(0) = 23.79378237723371 \pm 1.124455267587904$$

$$\text{Coeficiente } C(1) = -192.3073901674989 \pm 18.3786046947912$$

$$\text{Coeficiente } C(2) = 690.4129428958156 \pm 99.78348498961566$$

$$\text{Coeficiente } C(3) = -1247.021945316069 \pm 236.6700935516368$$

$$\text{Coeficiente } C(4) = 1093.726725982171 \pm 253.7278766186099$$

$$\text{Coeficiente } C(5) = -369.802277073297 \pm 100.6393225159139$$

$$\text{Coeficiente de correlación : } .9999588297168307$$

$$\text{Valor de la } F_{exp}(5, 1) = 4857.672829722996$$

$$\text{Valor de la } t \text{ de student } (0.025, 6) = 2.447$$

** Posible ajuste significativo, consulte las tablas **

Una vez establecido lo anterior, a cada muestra de las sintetizadas se le calcula su cociente D/M, lo que nos permite asignarle un contenido en OCD, si es que existe. En la Tabla III.13, se presentan los resultados obtenidos con las muestras sólidas de OxCa sintetizado en orina simulada y en presencia de inhibidores.

Tabla III.13

| Composición de cristales sintetizados en orina simulada | | | |
|---------------------------------------------------------|--------|----------|----------|
| Muestra | D/M | % O.C.M. | % O.C.D. |
| Pirofosfato alto | 0'012 | >90 | <10 |
| Pirofosfato bajo | 12'88 | <10 | >90 |
| Condroitín alto | 14'5 | <10 | >90 |
| Condroitín bajo | 0'300 | ≈66 | ≈34 |
| Urea alta | 0'002 | >95 | <5 |
| Urea baja | 0'004 | >95 | <5 |
| Citrato alto | 350'33 | <5 | >95 |
| Citrato bajo | 0'160 | ≈80 | ≈20 |
| D-Glutámico alto | 0'581 | ≈60 | ≈40 |
| D-Glutámico bajo | 0'001 | >95 | <5 |
| Heparina alta | 0'164 | ≈72 | ≈28 |
| Heparina baja | 0'381 | ≈64 | ≈36 |
| A. metileno alto | 0'000 | >95 | <5 |
| A. metileno bajo | 0'005 | >95 | <5 |
| D-Tartárico | 0'607 | ≈59 | ≈41 |
| DSS alto | 0'091 | >90 | <10 |
| DSS bajo | 0'084 | >90 | <10 |
| Etanol alto | 0'065 | >90 | <10 |
| Etanol bajo | 0'096 | >90 | <10 |
| Creatinina baja | 0'100 | >90 | <10 |

También se hicieron síntesis en presencia de sulfato de magnesio, di-hidrógeno fosfato de sodio y creatinina alta, pero

los diagramas de difracción indicaban que las síntesis no contenían cristales de oxalato cálcico, por lo que no han sido tenidas en cuenta.

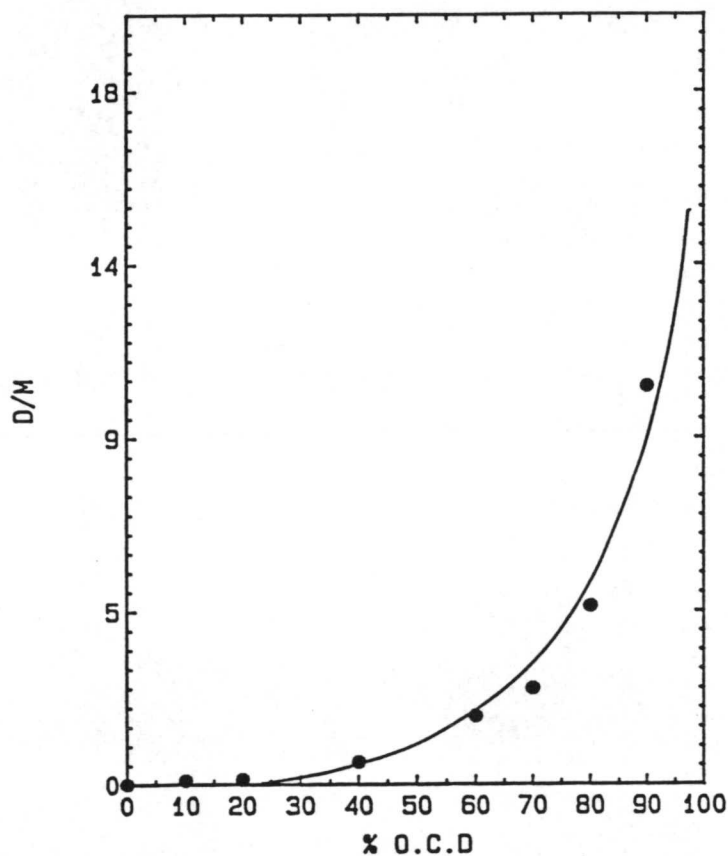


Fig. 3.37. D/M en función del % en O.C.D.

D) TRANSFORMACION O.C.D. \rightarrow O.C.M.

Como ya se ha señalado, el O.C.D. es inestable, termodinámicamente hablando, y, con el tiempo, acaba transformándose en O.C.M..

Según Tomazic-Nancollas (15), esta transformación comienza inmediatamente, y, al cabo de 50 horas, ha tenido lugar casi

completamente. Estos autores señalan, que la presencia de determinadas sustancias (ej: polifosfatos) disminuye apreciablemente la velocidad de cambio de fase.

Tawashi (14) llega a análogas conclusiones cuando el OCD se deja a temperatura ambiente en orina simulada. La transformación completa ocurre al cabo de 15 días.

Según Brecevic (23), en las primeras quince horas, los cristales de O.C.D. no presentan transformaciones apreciables, pero, a continuación, comienza el cambio a O.C.M., que transcurre durante un período de 80 a 90 horas.

No era uno de nuestros objetivos el estudio de esta transformación, sino que pretendíamos estar seguros de que aquellas muestras que sintetizamos en orina simulada con inhibidores y que dejamos en suspensión a temperatura ambiente, al menos 1 mes antes de medir su μ_e , estaban constituidas mayoritariamente por OCM.

El procedimiento utilizado ha sido tomar cantidades de aquellas muestras que tenían alguna proporción de OCD, ponerlas en suspensión acuosa a temperatura ambiente y, de semana en semana, estudiar su evolución mediante Rayos-X.

En las figuras 3.38. a 3.41 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras: pirofosfato bajo (3.38), condroitín alto (3.39), citrato alto (3.40) y D-glutámico alto (3.41), y, en las figuras 3.42. a 3.45. que corresponden a las mismas muestras, después de haberlas dejado una semana en suspensión a temperatura ambiente.

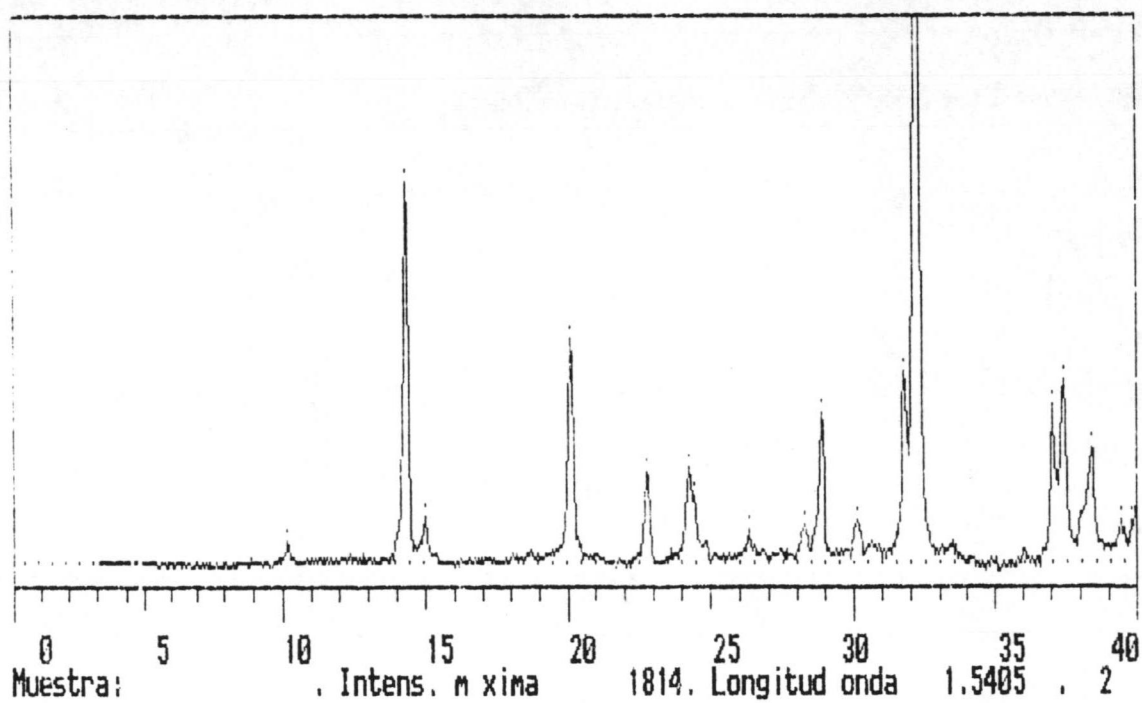


Fig. 3.38

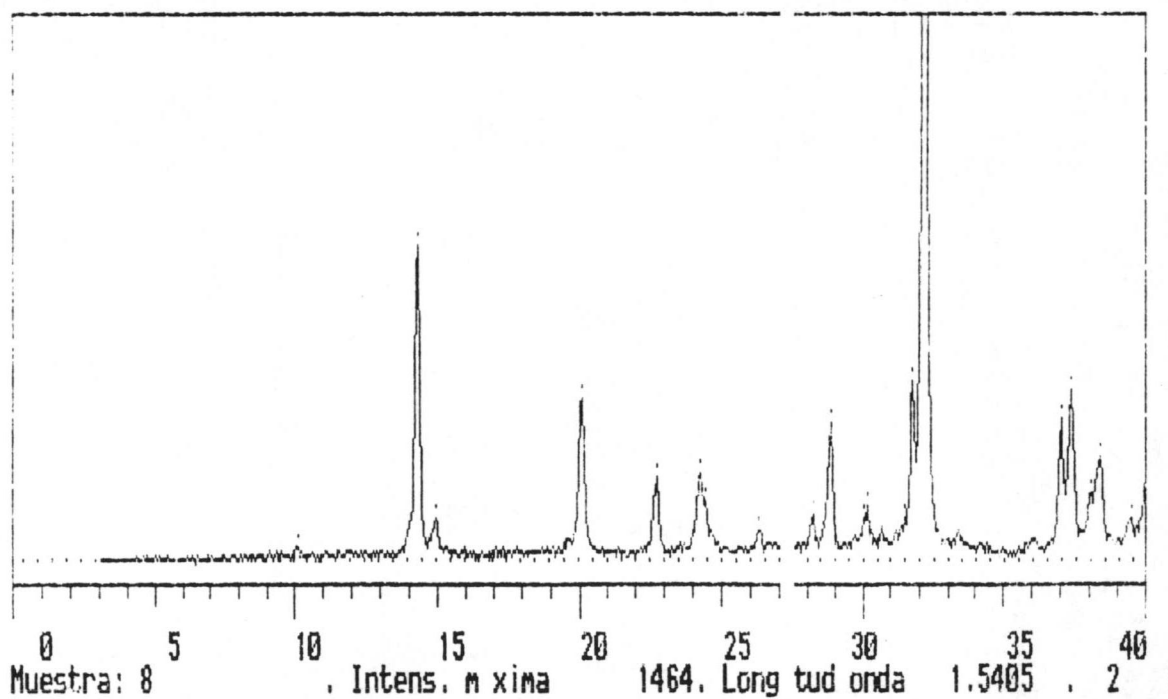


Fig. 3.39

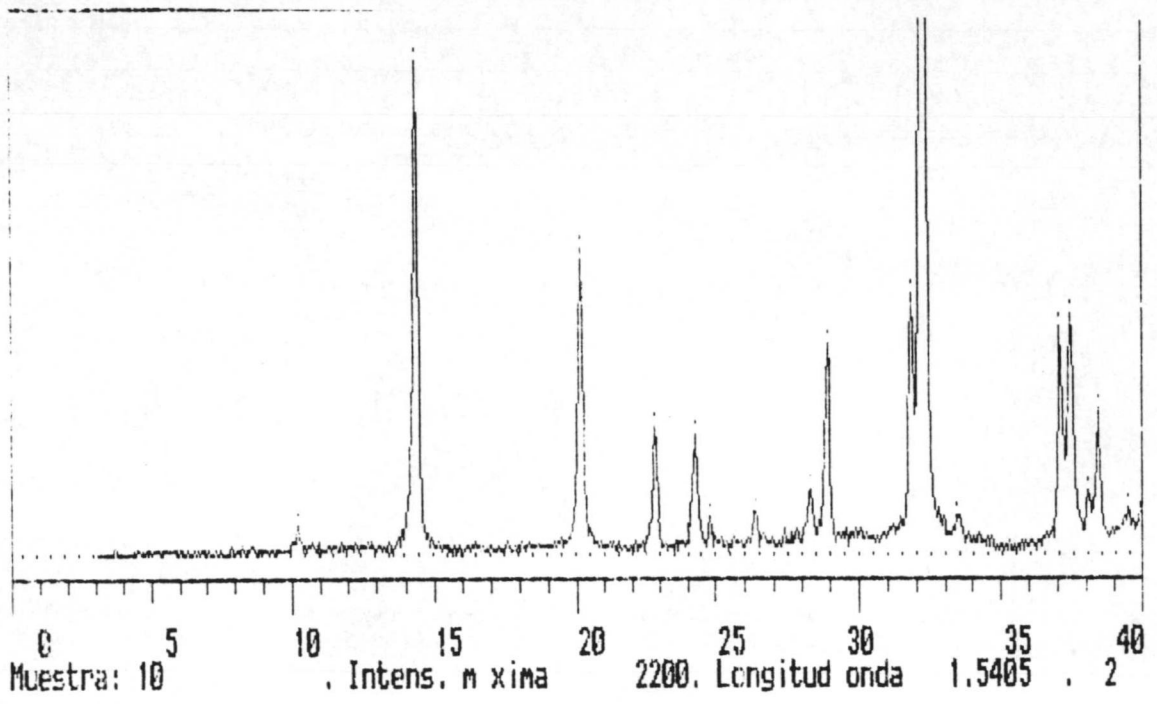


Fig. 3.40

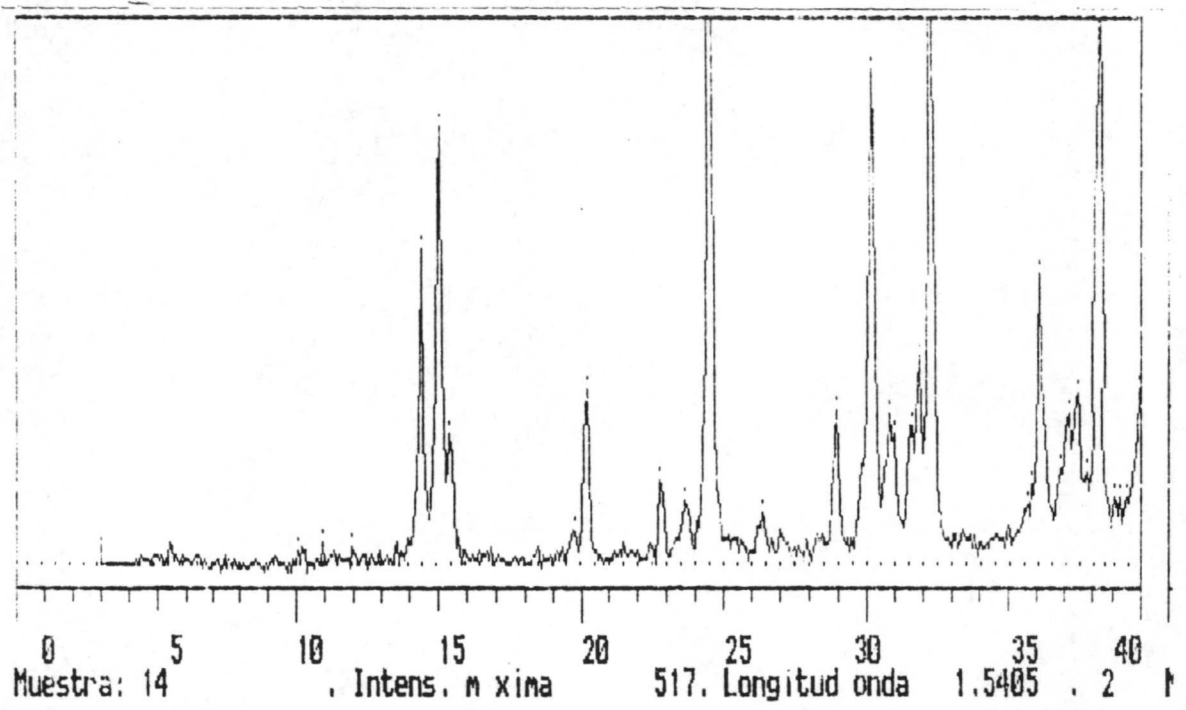


Fig. 3.41

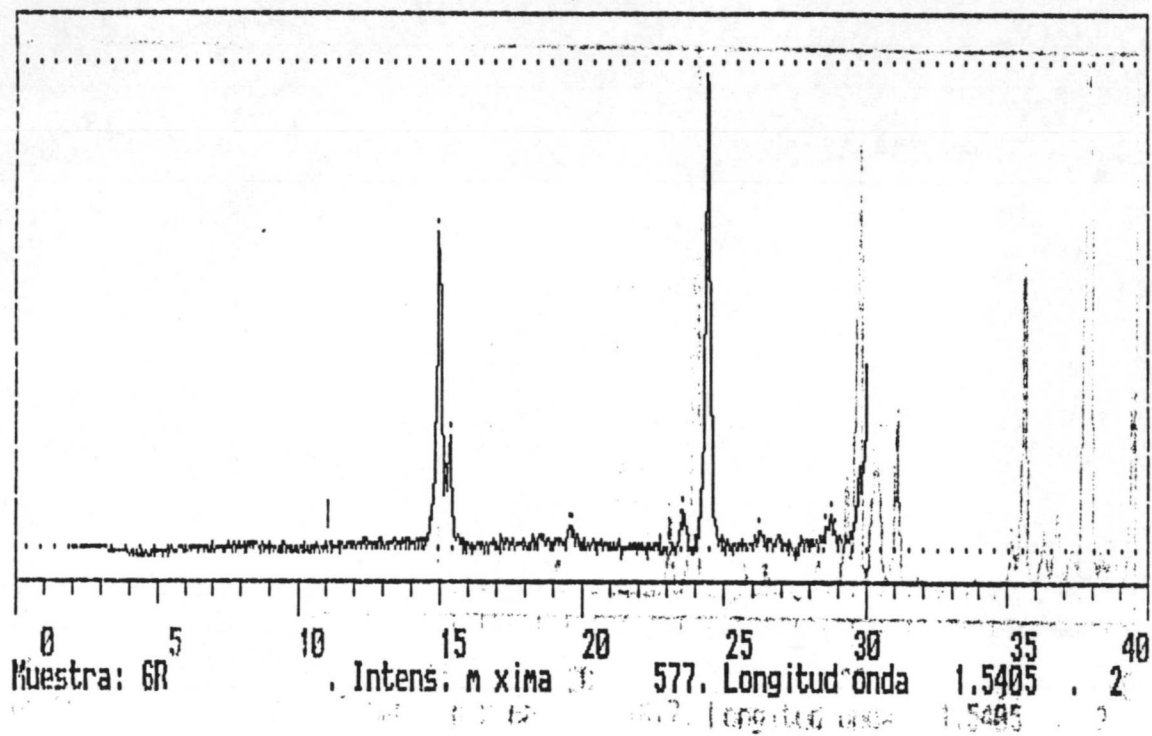


Fig. 3.42

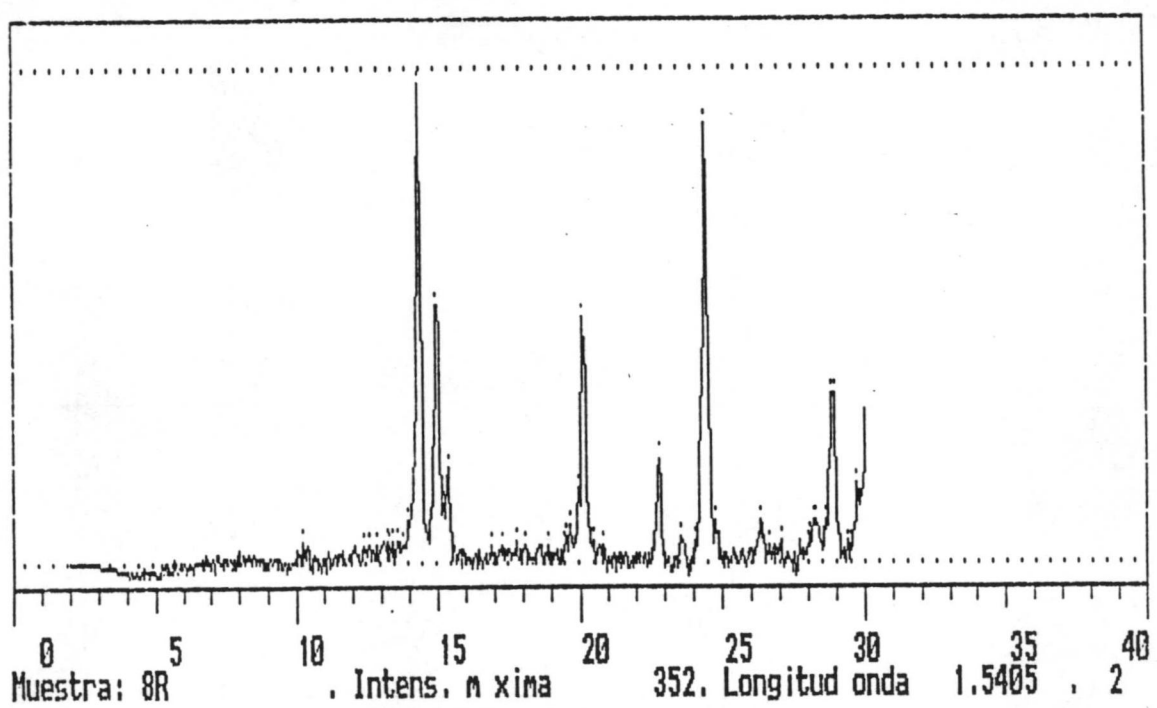


Fig. 3.43.

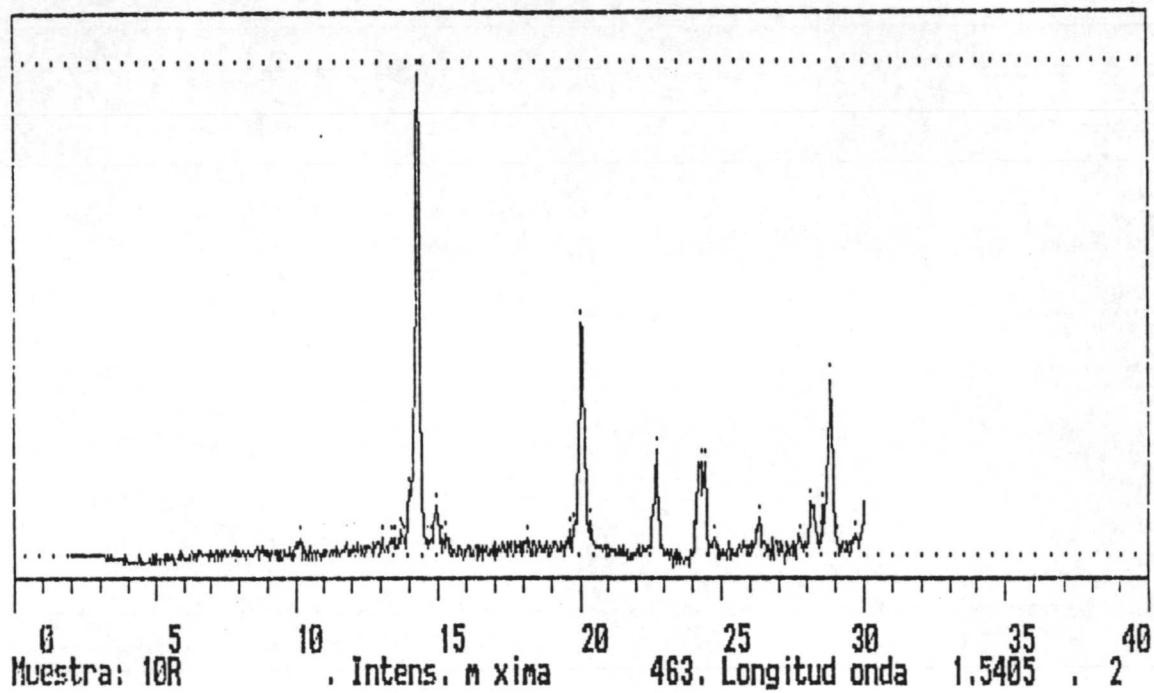


Fig. 3.44.

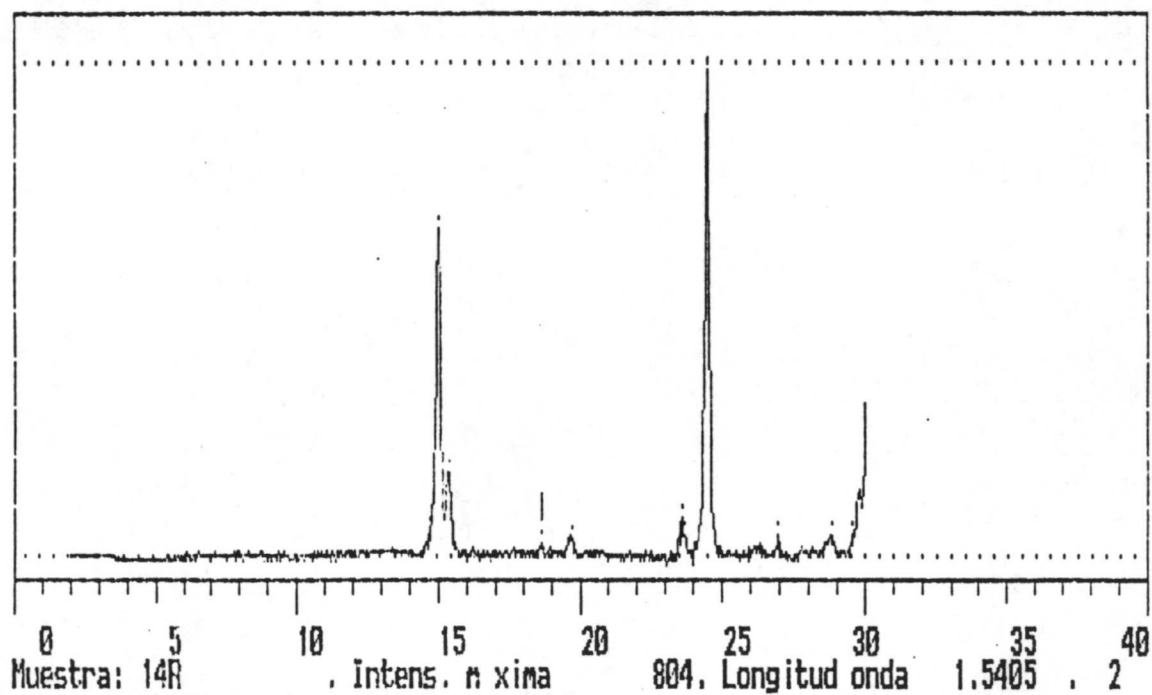


Fig. 3.45.

Se observa, por la desaparición del pico característico del O.C.D., cómo la transformación O.C.D. → O.C.M. ha tenido lugar en la mayor parte de los casos, excepto en las muestras condroitín alto y citrato alto.

Continuamos con el análisis de estas dos últimas durante 2 semanas más. En las figuras 3.46 y 3.47 se presentan los diagramas de evolución al cabo de la segunda semana y, en las figuras 3.48 y 3.49, después de la tercera semana.

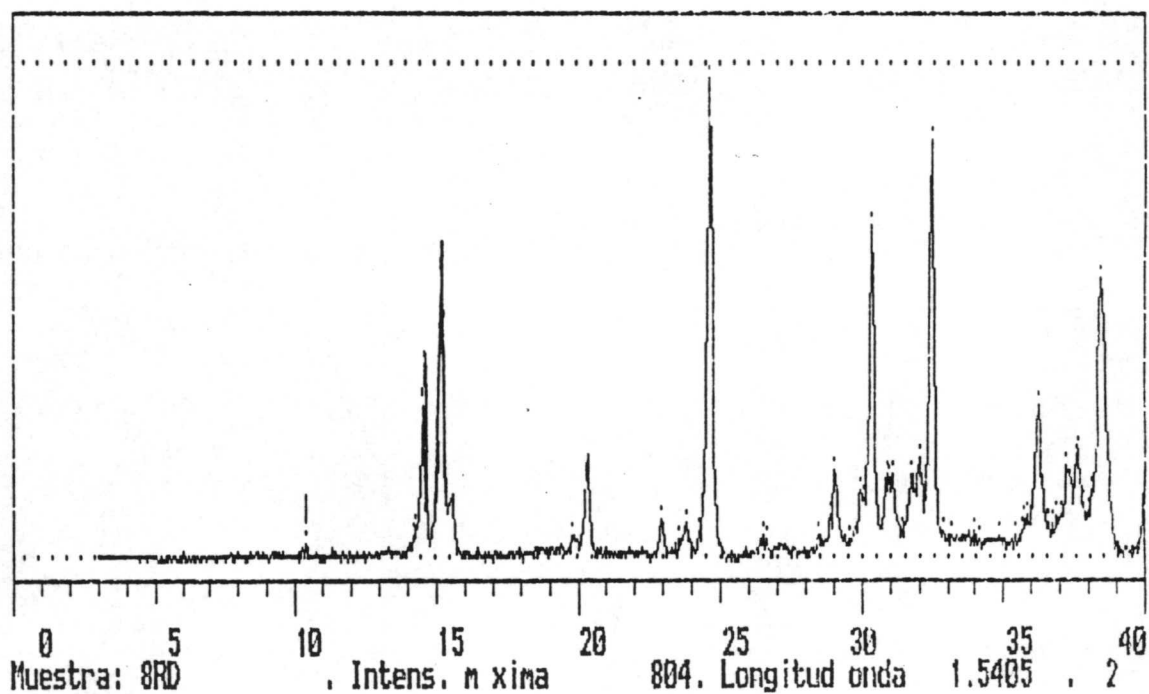


Fig. 3.46. Condroitín alto.

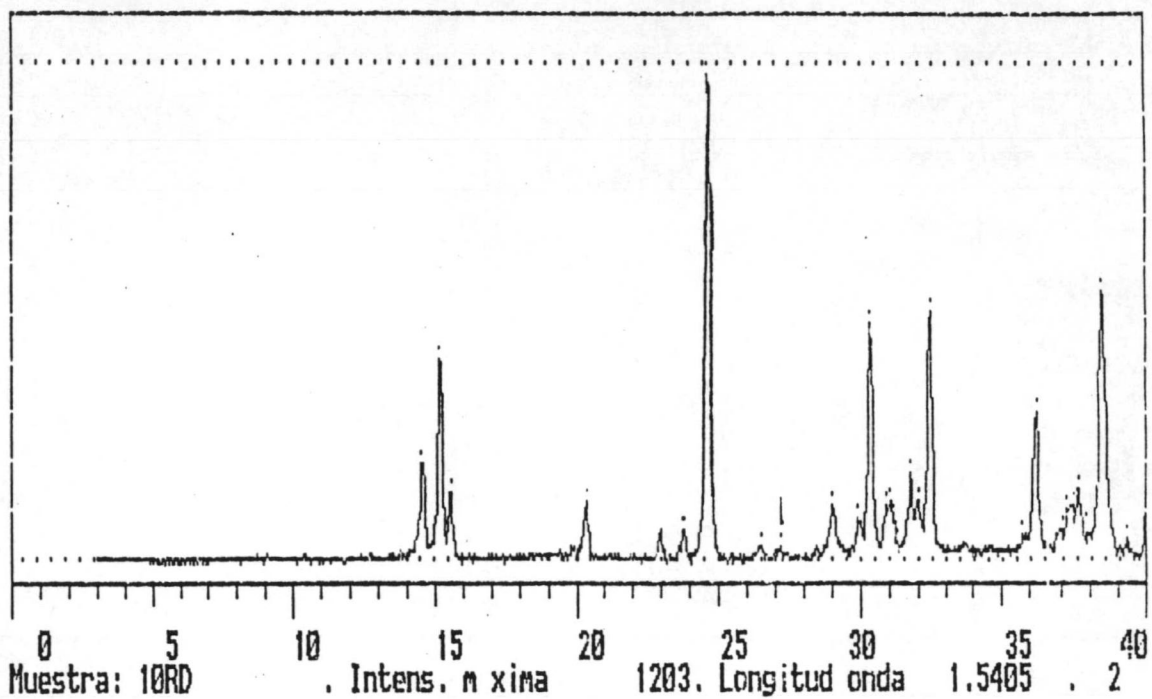


Fig. 3.47. Citrato alto

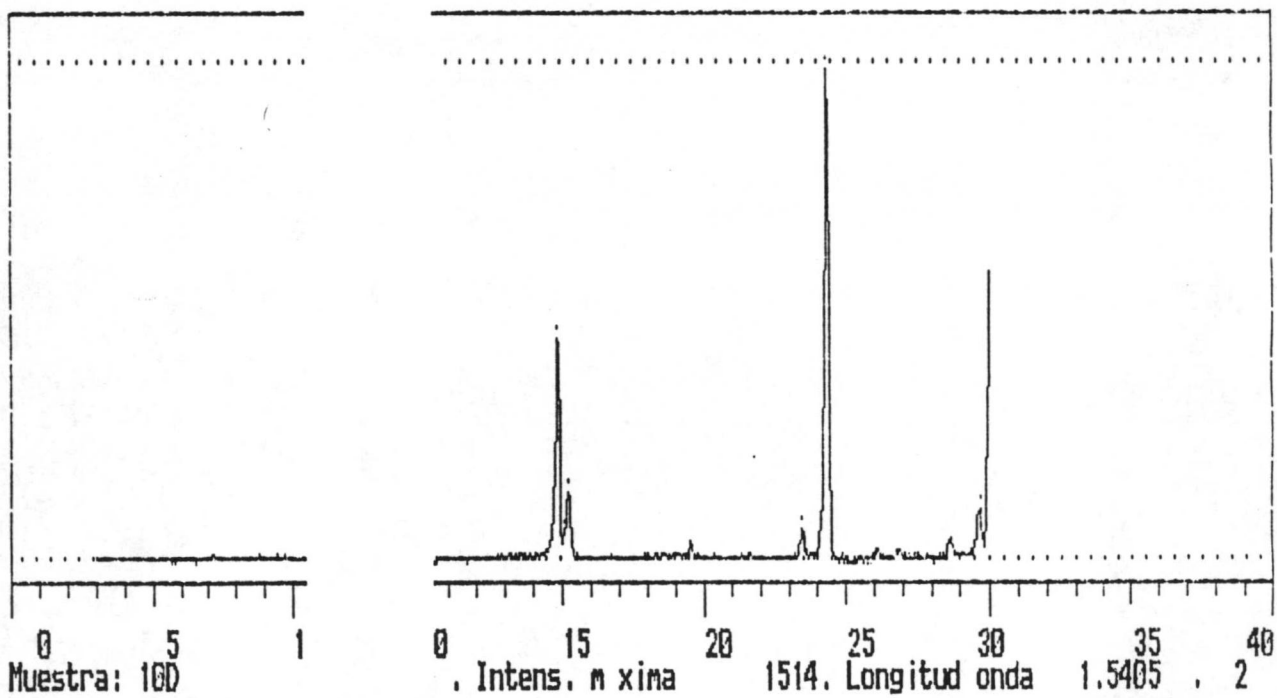


Fig. 3.48. Condroitín alto

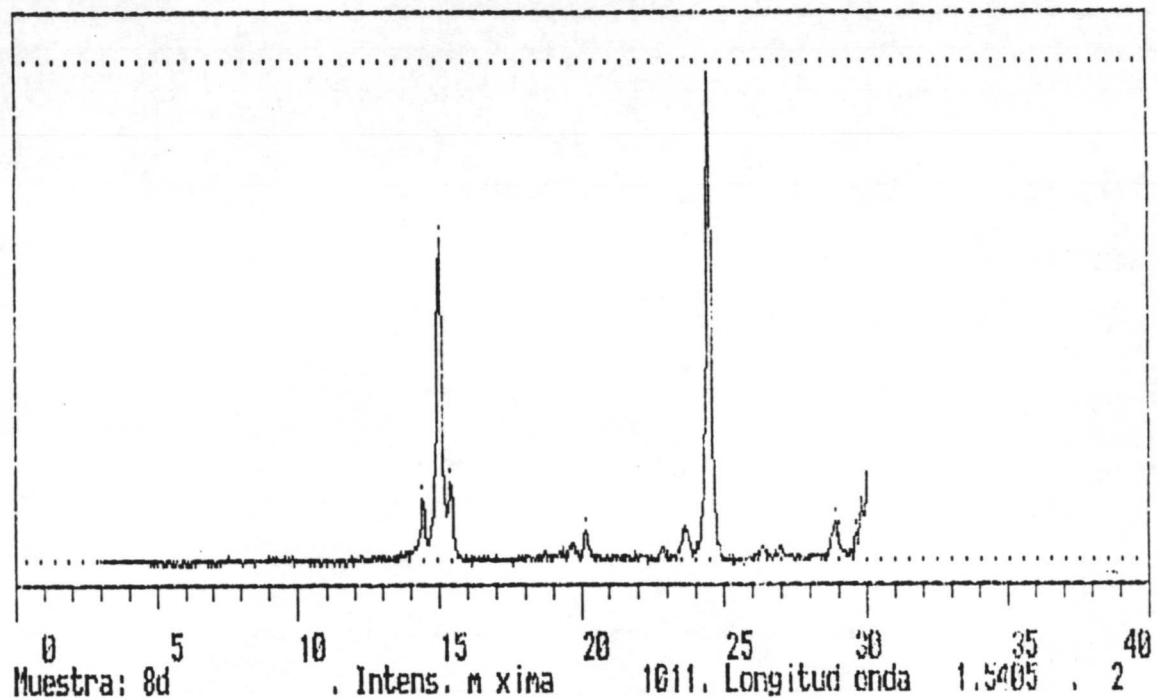


Fig. 3.49. Citrato alto

La conclusión que sacamos es doble:

- 1º) Todos aquellos cristales que hemos dejado en suspensión acuosa, a temperatura ambiente, al menos 1 mes antes de medir su movilidad microelectroforética, están mayoritariamente formadas por OCM.
- 2º) Pensamos que la conversión O.C.D. → O.C.M. ocurre en intervalos de tiempo propuestos por los autores ya citados y que hay sustancias (en nuestro caso, citratos y condroitín) que influyen en la velocidad de transformación de una fase en otra.

III.4. DISPOSITIVOS AUXILIARES Y PRODUCTOS UTILIZADOS

Las medidas de concentración de Ca^{2+} se hicieron con un electrodo selectivo, Tipo 152203000 (Ingold, Suiza), junto con un electrodo de referencia, Tipo 373-90-WET-S7. Para cada serie de medidas se calibra el electrodo a partir de dos patrones 10^{-5} , 10^{-3} M de Ca^{2+} ; éstos, a su vez, los preparamos diluyendo volúmenes adecuados de 10^{-1} M de Ca^{2+} (9943 Titrisol) en 250 cm^3 de H_2O . Tanto las calibraciones como las medidas se han hecho a temperatura ambiente de laboratorio, agitando siempre las suspensiones con idéntica velocidad angular.

El pH se midió con un electrodo selectivo acoplado a un microPH 2002 de la marca CRISON.

La conductividad se determinó con un aparato marca CRISON (conductímetro 525).

El agua utilizada para la preparación de suspensiones ha sido bidestilada y purificada mediante un dispositivo MILLI Q (Reagent Water System), con resinas cambiadoras y cartucho de carbón activado.

A continuación se relacionan los productos utilizados, junto con sus principales características:

| PRODUCTO | MARCA | CALIDAD |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------|
| $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Carlo Erba | R.P.E. |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Merck | >99'5 % |
| $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | Carlo Erba | R.P.E. |
| NaCl | Merck | >99'5 % |
| NaBr | " | " |
| NaI | " | " |
| NaNO_3 | " | " |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (para análisis) | Merck | >99'5 % |
| $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " | " | " |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " | " | " |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " | " | " |
| $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Carlo Erba | R.P.E. |
| Na_2SiO_3 | Paureac | P.R. |
| $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (para anál.) | Merck | >99 % |
| $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | " | " |
| Urea | " | " |
| Creatinina | " | " |
| D-Glutámico | " | " |
| D-Tartárico (anhidro) | Sigma | - |
| Condroitín sulfato (sal sódica) | " | Grado II (90-95%) |
| Heparina (sal sódica) | " | Grado I |
| Azul de metileno | Carlo Erba | R.P.E. |
| Sodio Dodecil sulfato (SDS) | Merck | >99 % |
| Etanol | Carlo Erba | R.P.E. |

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Ware, B.R., Flygare W.H., Chem Phys Lett 12; 81 (1971)
- (2) Ware, B.R., Flygare, W.H., J. Colloid Interface Sci, 39; 670 (1972)
- (3) Ware, B.R., Advances in Colloid Interface Science, 4; 1-44 (1974)
- (4) Forrester, A. T., Gudmundsen, R.A., Jhonson, P.O., Phys. Rev., 99; 1691 (1963)
- (5) Glauber, R.J., Phys. Rev., 130; 2569 (1963)
- (6) Chau, B., Annu Rev. Phys. Chem., 2; 145 (1970)
- (7) Cummins, H.I., Swinneg, H.L., Pwg. Opt. 8; 133 (1969)
- (8) Hidalgo Alvarez, R. y col., Colloid & Polymer Sci 263; 941-947 (1985)
- (9) Walter-Levy, Janiepcce, C.R., 254; 296 (1962)
- (10) Azoury, R. et col. J. Crystal Growth 64; 389-392 (1983)
- (11) Meyer, Smith, Inves. Urol. 13(1); 31-35 (1975)
- (12) Robertson, W.G., Scurr, D.S., J. Urology 135; 1322-1326 (1980)
- (13) Gardner, G.L., Doremus, H., Inves. Urol., 15(2); 478-485 (1978)
- (14) Tawashi, R., Scanning Electra Microscopy 397-406 (1983)
- (15) Tomazic, Nancollas, J. Colloid Interface Sci 75(1); (1988)
- (16) López Valero, I., Tesina de Licenciatura, Madrid, (1979)
- (17) Lepage, L., Tawashi, R., J. Pharmaceutical Sci 71(9); 1059-1062 (1982)
- (18) Zaki, M.I., Abdel-Khalik, M., Thermochemica Acta 78; 29-38 (1984)
- (19) Wiedemann, H.G., Bayer, G., J. Thermal Analysis 33; 707-718 (1988)
- (20) Pinto, "Litiasis renal", Edit. Salvat (1976)
- (21) Berg, W., Schneider, J., Hesse, A., Urol. Rev., 241; Ed. Plenum Press
- (22) Cifuentes "Discurso de ingreso en la Real Academia de Medicina" (1972)
- (23) Brecevic y col., J. Crystal Growth 79; 178-184 (1980)

CAPITULO IV

OXALATO CALCICO MONOHIDRATO

CAPITULO IV

OXALATO CALCICO MONOHIDRATO

IV.1 OXALATO CALCICO MONOHIDRATO (COMERCIAL)

- 1.a *Concentración de H^+ y OH^-*
- 1.b *Concentración de los iones determinantes del potencial: Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$*
- 1.c *Concentración de iones indiferentes: monovalentes*
- 1.d *Concentración de iones divalentes*
- 1.e *Concentración de iones de valencia superior*
- 1.f *Efecto de la temperatura*
- 1.g *Efecto de la contaminación*

IV.2 OXALATO CALCICO MONOHIDRATO SINTETIZADO

- 2.a *Influencia de la relación $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}]$*
- 2.b *Síntesis en orina simulada*
- 2.c *Síntesis en orina simulada variando $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}]$*
- 2.d *Inhibidores potenciales de la urolitiasis cálcica*

IV.3 ESTABILIDAD COLOIDAL DEL O.C.M.

IV.1 OXALATO CALCICO MONOHIDRATO (COMERCIAL)

El estudio experimental de la d.c.e. del sistema oxalato cálcico monohidrato-agua lo hemos realizado analizando la influencia que sobre la movilidad microelectroforética tienen los siguientes parámetros:

- a) Concentración de H^+ y OH^-
- b) Concentración de los iones determinantes del potencial: Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$
- c) Concentración de iones indiferentes: monovalentes
- d) Concentración de iones indiferentes: divalentes
- e) Concentración de iones de valencia superior
- f) Efecto de la temperatura
- g) Efecto de la contaminación

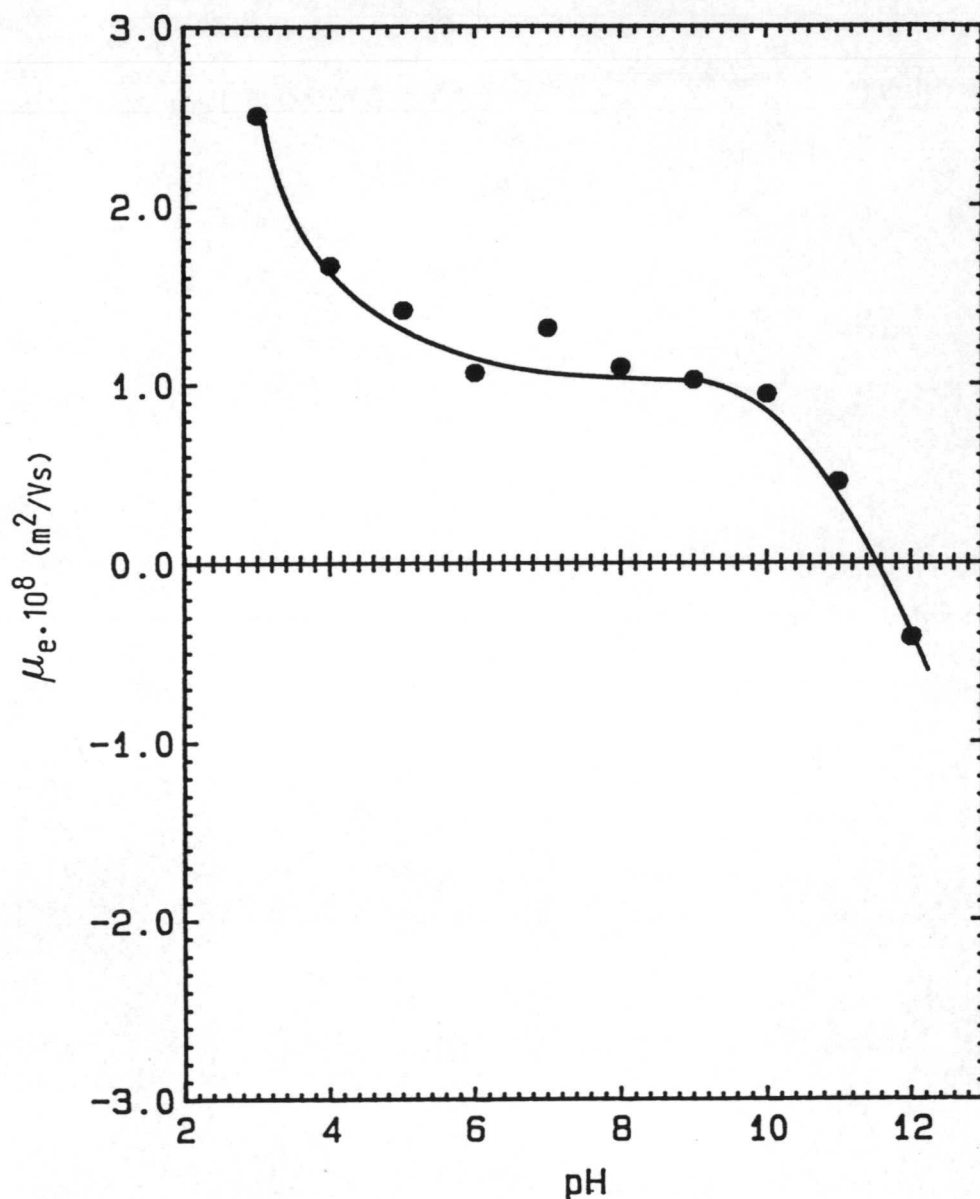
El análisis se completa comprobando cómo el modelo de N-G-S-G de d.c.e. nos permite explicar determinadas situaciones experimentales.

a) *Iones H^+ y OH^-*

El efecto de los iones H^+ y OH^- lo estudiamos a través de las curvas $\mu_e = \mu_e[pH]$. El pH se regula añadiendo gotas de disolución 10^{-1} M de HCl ó NaOH.

La figura 4.1 muestra la variación de μ_e con el pH. La concentración de partículas es de 0'4 g/l y en el medio existe una fuerza iónica de 10^{-3} M (KCl).

Figura 4.1:
Movilidad
electroforé-
tica en
función del pH



De la anterior curva, lo más destacable es:

- * La movilidad es positiva en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 12.
- * Existe un amplio intervalo de pH (5-10) en el que la μ_e no se ve afectada por el cambio iónico en el medio.
- * A valores de pH superiores a 12, la movilidad se hace negativa, aumentando, en valor absoluto, a medida que la concentración de OH^- lo hace.
- * A valores bajos de pH (< 4), la μ_e se hace más positiva

* El punto isoeléctrico (p.i.e.) está cercano a pH = 12.

En la Tabla IV.1 se muestra el pCa de las anteriores suspensiones.

De la Tabla (4.1), vemos cómo la actividad del Ca^{2+} se mantiene constante con el pH en el intervalo 5-10. Sin embargo, cuando el pH es más bajo que 5, la actividad del Ca^{2+} aumenta y, si el pH es mayor de 11, disminuye.

Los resultados experimentales anteriores nos llevan a afirmar que los iones H^+ y OH^- no ejercen directamente influencia sobre las cargas electrocinéticas de la partícula de O.C.M. Como señala

Curreri (1), estas especies iónicas no están presentes en la superficie de la partícula de O.C.M. No se trata por lo tanto de iones directamente determinantes del potencial.

El hecho de que la μ_e se vea modificada a valores bajos o altos del pH se puede relacionar, no con los cambios en los iones H^+ o OH^- , sino con los debidos al Ca^{2+} . La concentración de iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (y, por tanto, la del Ca^{2+}) se ve bastante afectada por los cambios de pH del medio; si consideramos el equilibrio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$, un aumento de la $[\text{H}^+]$ trae consigo que desaparezcan iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ del medio y que la $[\text{Ca}^{2+}]$ aumente; esto nos lleva [ecuación II.12] a que el potencial superficial de la partícula crezca y la μ_e se haga mayor. Análogamente, un aumento de iones OH^- del medio hace que la $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ aumente, lo que determina que la carga superficial se haga menos positiva, y la movilidad, por tanto, se reduzca.

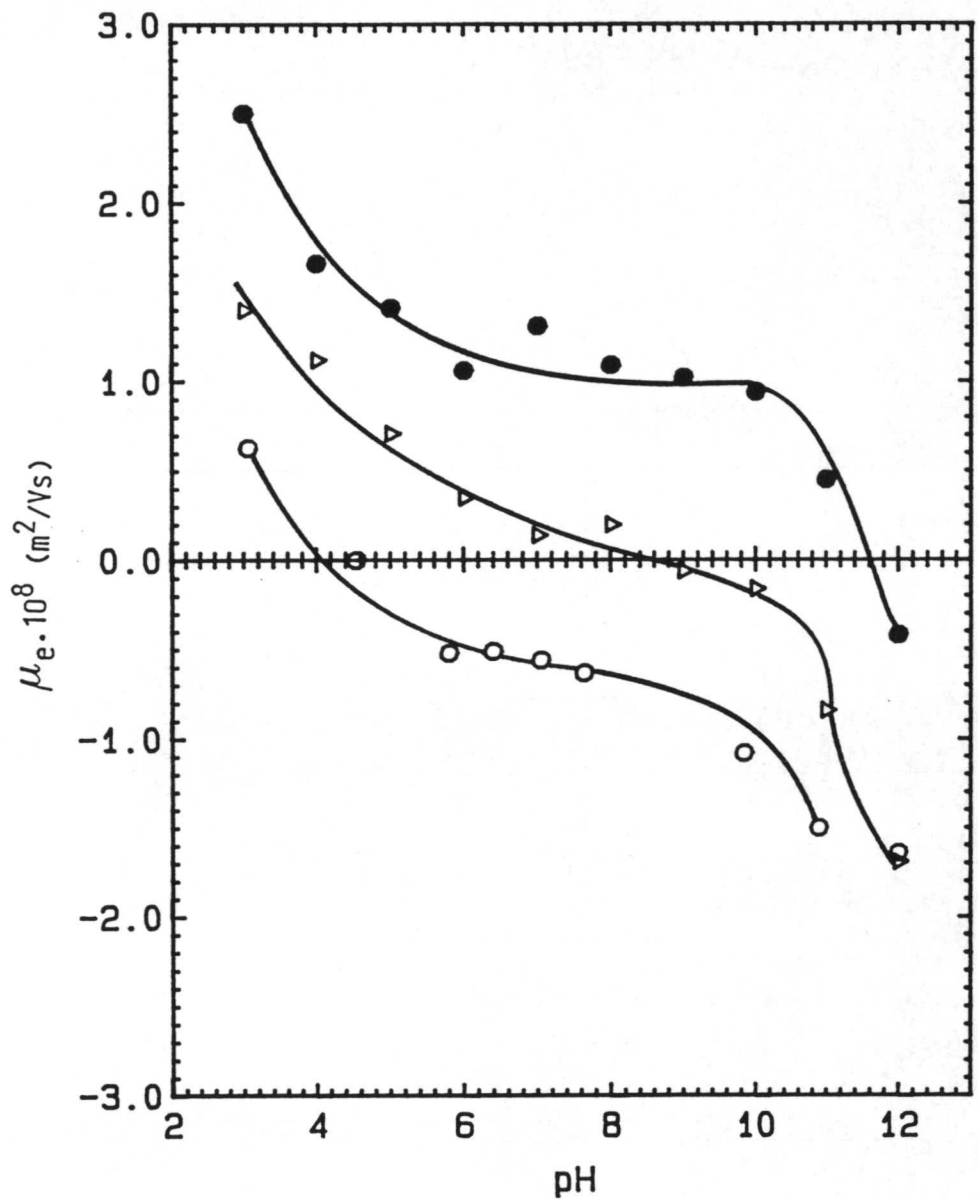
Tabla 4.1

Variación del pCa en función del pH

| pH | pCa |
|------|-----|
| 3'1 | 3'2 |
| 4'0 | 3'6 |
| 4'9 | 4'2 |
| 6'0 | 4'5 |
| 7'1 | 4'3 |
| 8'0 | 4'7 |
| 9'0 | 4'9 |
| 10'0 | 4'8 |
| 11'0 | 5'1 |
| 12'0 | 5'6 |

En la figura 4.2 se muestra el efecto que la concentración de partículas ejerce sobre las curvas $\mu_e = \mu_e[\text{pH}]$.

Figura 4.2:
Movilidad electroforética en función del pH para distintas concentraciones de partículas:
● Curva 1
△ Curva 2
○ Curva 3



Cuando la concentración de partícula cambia de $m = 0.4$ g/l (curva 1) a $m = 0.05$ g/l (curva 3), el comportamiento electrocinético cambia ostensiblemente. Aunque a valores de pH bajos y altos, la curva presenta la misma tendencia que la curva 1, la movilidad microelectroforética sólo permanece constante en el intervalo 6-7, siendo siempre negativa para $\text{pH} > 4.5$. El p.i.e. se desplaza a valores ácidos (4.5).

Este desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores ácidos puede explicar los valores negativos de movilidad obtenidos a $\text{pH} > 6$ con dispersiones de O.C.M. muy diluidas. Debemos admitir el hecho de que algunos contraiones se adsorban específicamente sobre la superficie del oxalato y faciliten las reacciones ácido-base sobre su superficie, dando lugar a este desplazamiento del p.i.e.

En un estudio reciente sobre el efecto que trazas de impurezas iónicas tienen sobre el p.i.e., Furlong y col. (2) han obtenido que la conservación durante 2 meses, en recipientes de vidrio, de dispersiones de TiO_2 , provoca un desplazamiento de 0'2 unidades de pH (de 5'95 a 5'75) en el p.i.e. de estas partículas. Si se conservan dispersiones de Al_2O_3 durante 16 horas en botes de vidrio (2), se produce un desplazamiento del punto isoeléctrico de 0'8 unidades de pH (de 9'6 a 8'8).

Como Hunter ha señalado (3), una impureza que a menudo se ignora es la de los grupos silicato que provienen de un almacenamiento prolongado de las suspensiones en botes de vidrio, y que este problema se acentúa, cuando se trabaja con soluciones básicas.

Cuando nuestra dispersión de $m = 0'4$ g/l se almacenó en vidrio durante 72 horas, el punto isoeléctrico disminuyó desde 12 hasta 9 (curva 2). Esta disminución es debida, posiblemente, a la adsorción de silicatos sobre la superficie del O.C.M.

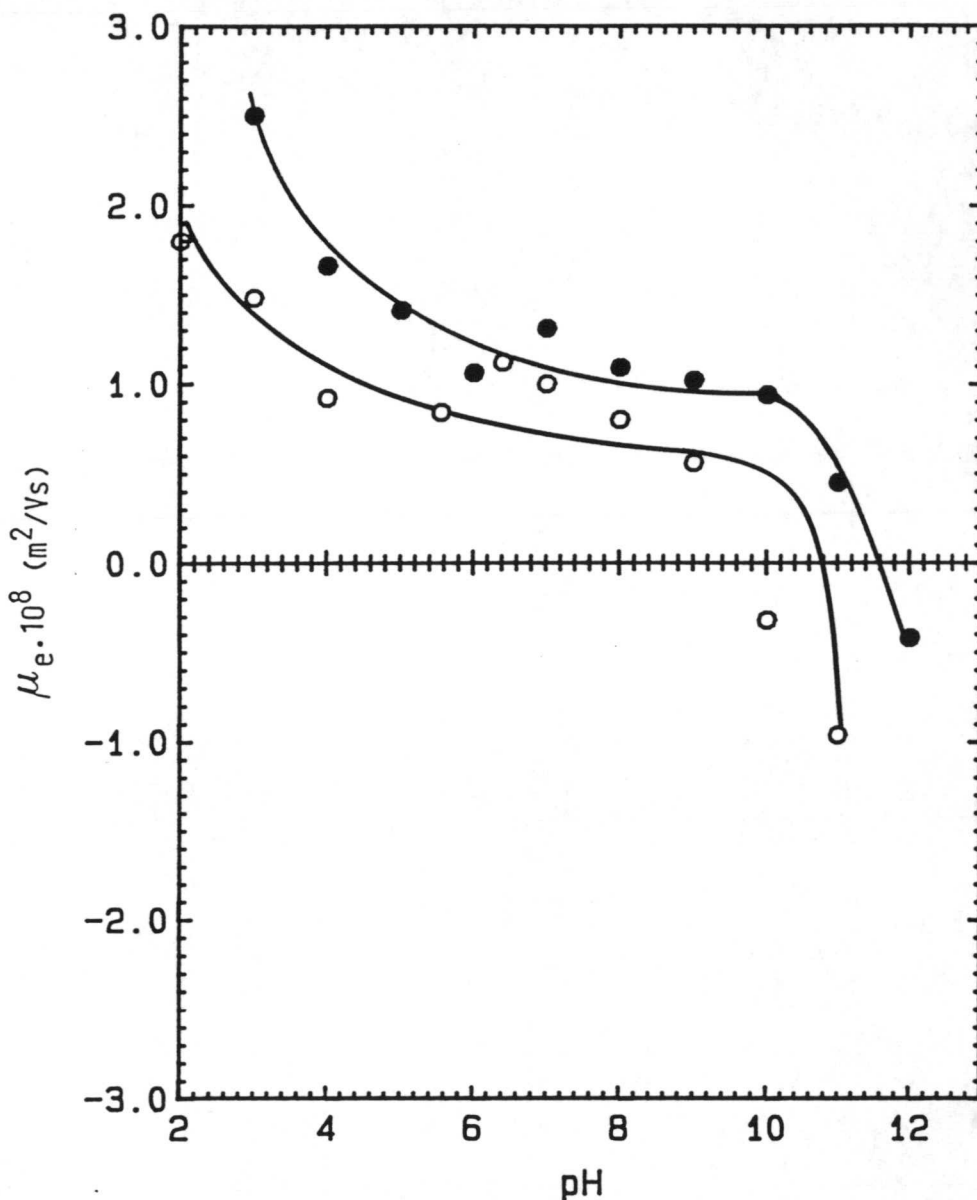
El interés de realizar experimentos frente al pH poniendo una fuerza iónica constante en el medio se refleja en la figura 4.3, donde se ven las curvas obtenidas para una misma concentración de partículas ($m = 0'4$ g/l), pero con una fuerza iónica de 10^{-3} M de KCl (curva 1) y sin ella (curva 2).

Ambas curvas presentan análoga tendencia, siendo lo más significativo el desplazamiento en el p.i.e. y que el plateau que se obtiene a valores intermedios de pH se reduce cuando no existe

fuerza iónica adicional en el medio (curva 2).

Figura 4.3:
Movilidad
electroforé-
tica frente al
pH con y sin
fuerza iónica:

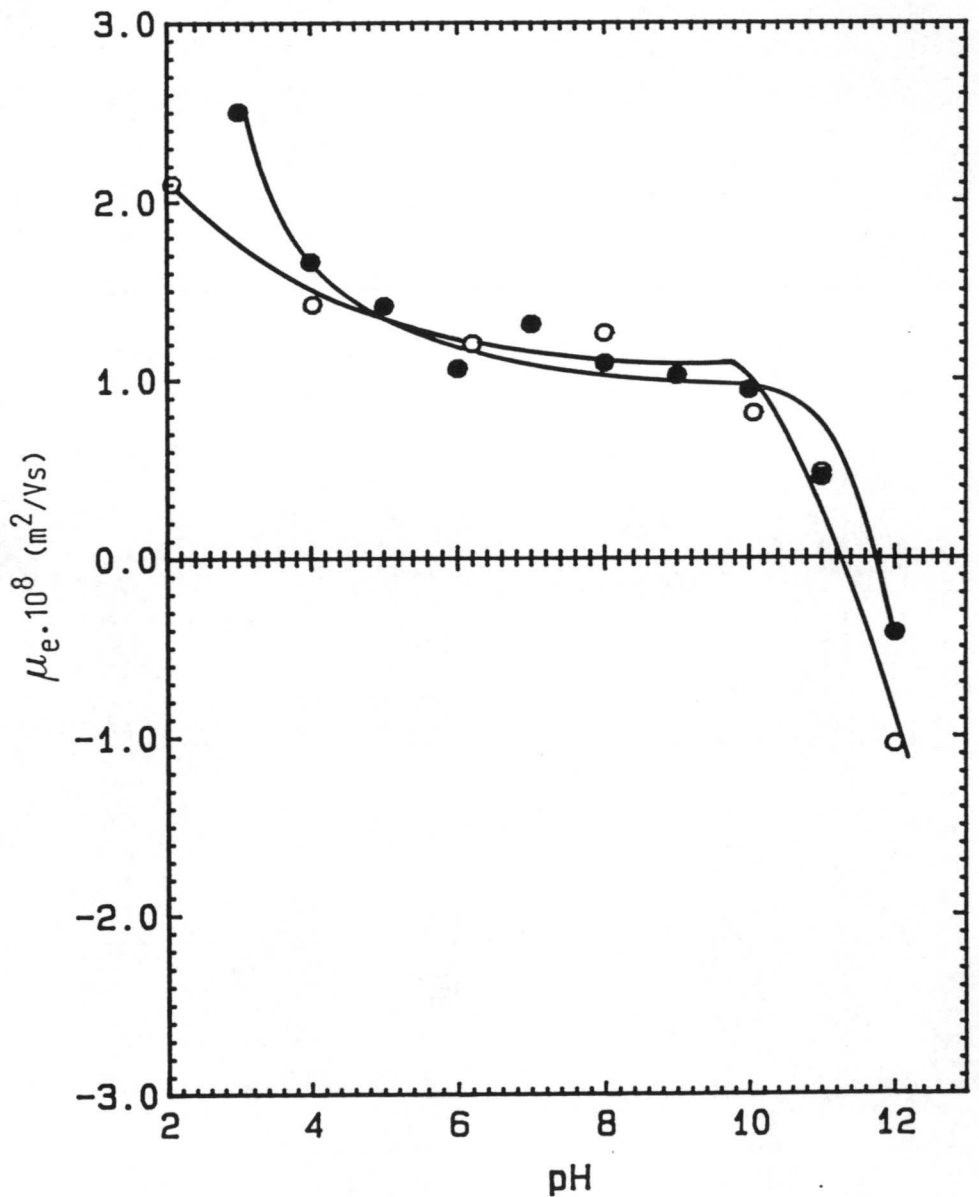
- Curva 1
- Curva 2



El colocar 10^{-3} M de KCl, en nuestro caso, sirve para estabilizar electrocinéticamente las partículas de O.C.M., es decir, fijar el espesor de la d.c.e. que rodea la partícula. La curva 2 nos indica que, al no haber fuerza iónica adicional, la interacción de los grupos H^+ , OH^- con la superficie se ve favorecida; cambios en su actividad rápidamente originan modificaciones en la μ_e , efecto que no ocurre a fuerza iónica constante.

Algunas de las primeras medidas de esta memoria se hicieron con un dispositivo experimental diferente al Zetasizer IIc, el Zetámetro, ver (4) para su descripción. Como muestra de la reproducibilidad de las medidas, presentamos las curvas $\mu_e = \mu_e[\text{pH}]$, para una concentración de partículas de 0'4 g/l, 10^{-3} M de KCl, obtenidas con ambos dispositivos, fig. 4.4.

Figura 4.4:
Movilidad electroforética frente al pH obtenido con dos dispositivos experimentales diferentes:
● Zetasizer II C
○ Zetámetro



b) Concentración de los iones determinantes del potencial: Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$

En las figuras 4.5 y 4.6 presentamos la dependencia experimental de la movilidad electroforética frente a la concentración de Ca^{2+} (pCa) del medio, para diferentes valores del pH (pH = 4, 6 y 11) y tomando, en cada caso, dos concentraciones diferentes de partículas, $m = 0'4$ g/l en la figura 4.5 y $m = 0'05$ g/l en la figura 4.6.

Los valores del pCa se regulan añadiendo a la suspensión gotas de disolución de Ca^{2+} o de $C_2O_4^{2-}$. El pCa se mide directamente con un electrodo selectivo de calcio.

Si tomamos la curva a pH = 6 de la figura 4.5, vemos que:

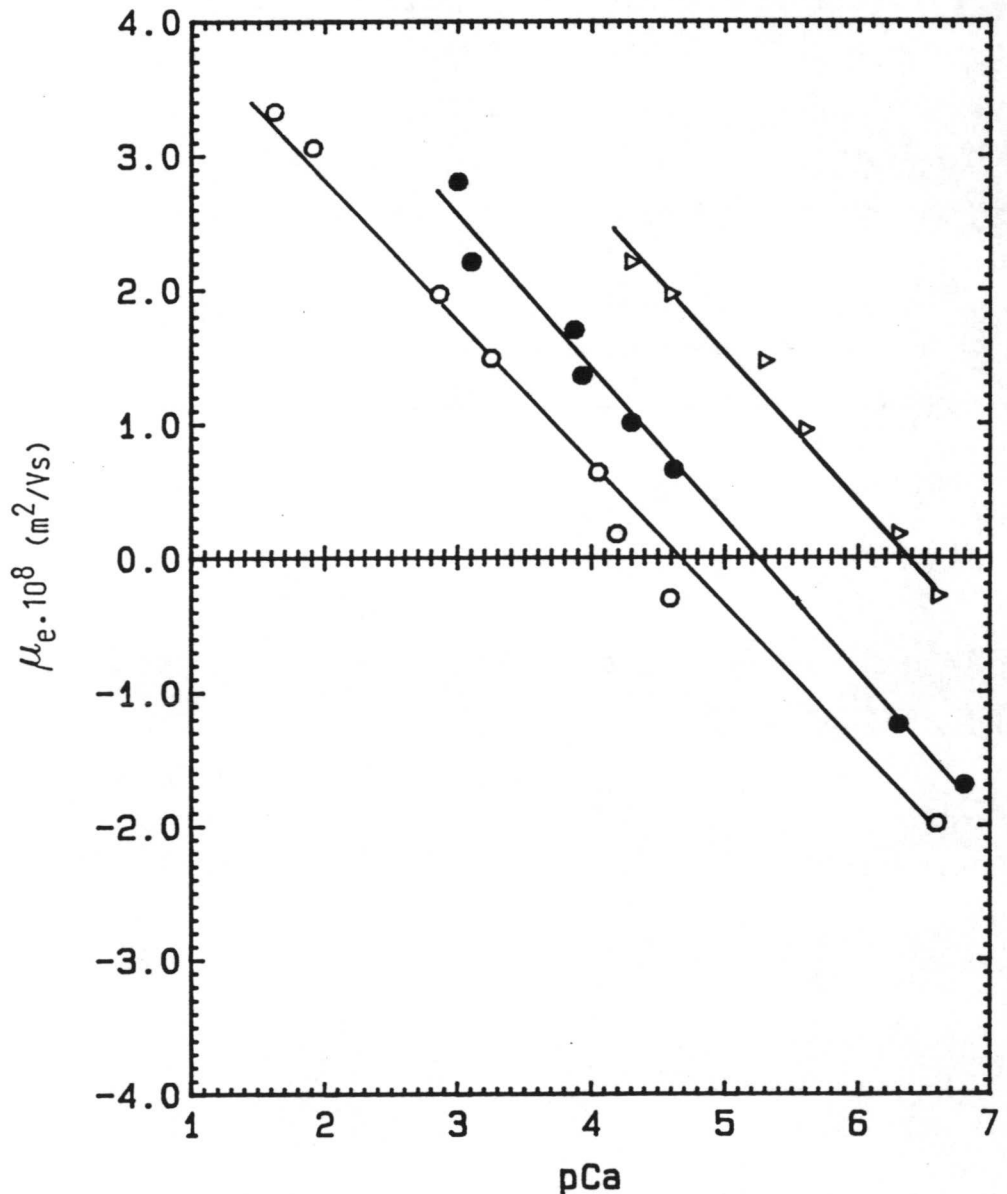
- * Existe una dependencia lineal entre la movilidad electroforética y la concentración de Ca^{2+} en el medio. Pequeños cambios en el pCa pueden originar variaciones apreciables en la μ_e .
- * Las partículas de O.C.M. están electrocinéticamente descargadas cuando el pCa es 5'3. Las movilidades de suspensiones cuyo pCa es más bajo que 5'3 indican que las partículas poseen una carga electrocinética positiva y, a valores superiores de pCa, en el intervalo en el que predominan los iones $C_2O_4^{2-}$, las partículas adquieren una carga electrocinética negativa.

Los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$ forman parte de la red cristalina y, debido a este resultado experimental, admitimos que ellos son los que determinan la carga de la superficie de la partícula, esto es, los consideramos iones determinantes del potencial (i.d.p.). El punto isoeléctrico de O.C.M. se obtiene para pCa \approx 5'3.

Esta evidencia experimental es la que ha dado pie a que se intente aplicar el modelo N-G-S-G de d.c.e. al sistema O.C.M.- H_2O .

Nuestros resultados experimentales de p.i.e. coinciden bastante bien con los obtenidos por Curreri y col. (1), Hlady (5) y, también, por Honing y Henyst (6).

Figura 4.5:
Movilidad electroforética frente al pCa para el OCM comercial a diferentes valores de pH:
● Cur 1: pH=6
○ Cur 2: pH=11
△ Cur 3: pH=3.2

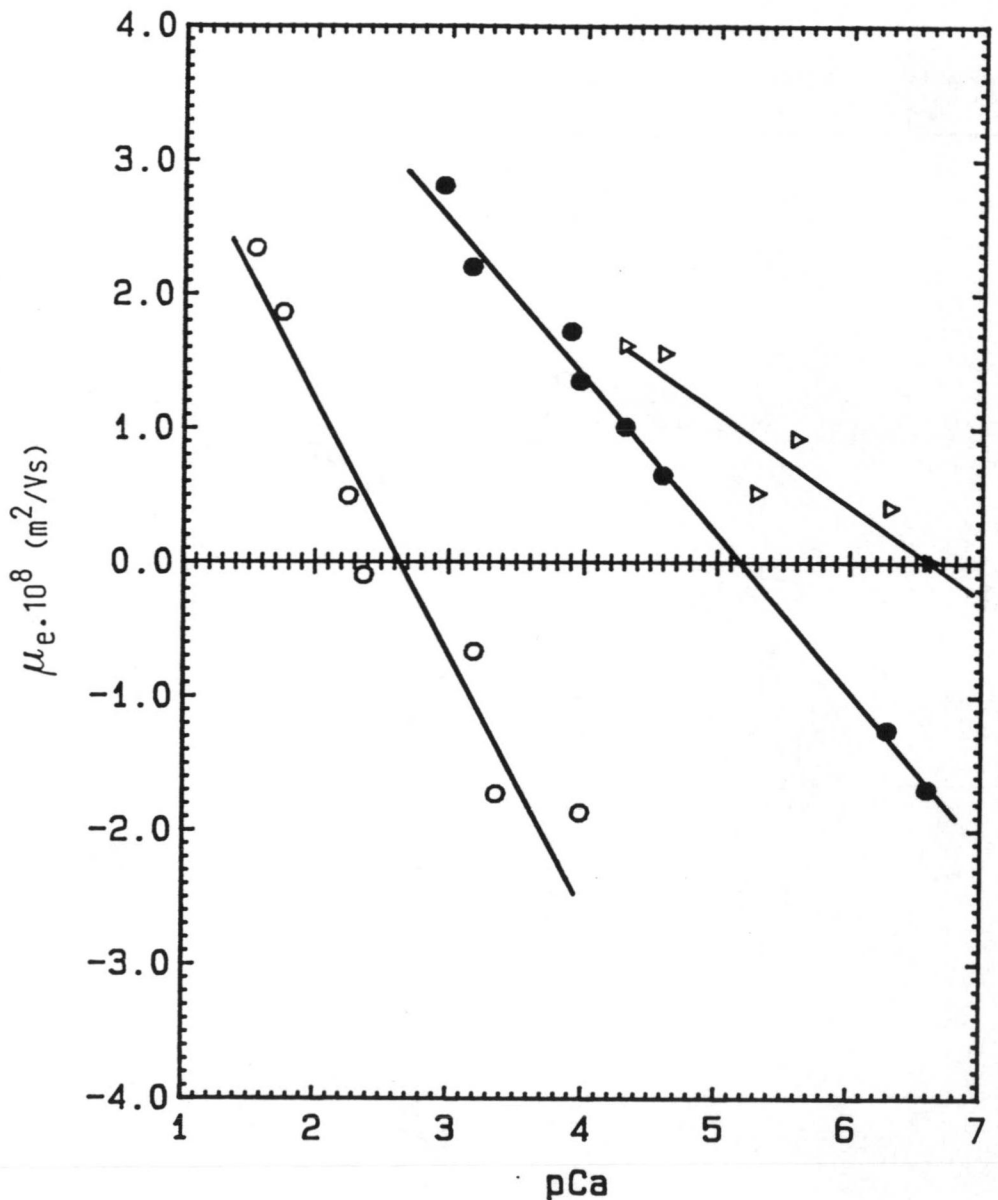


Los otros datos incluidos en la fig. 4.5 muestran una dependencia análoga con el pCa, aunque un pH básico (curva 2) produce un desplazamiento del p.i.e. hacia valores más bajos de pCa (de 5'3 a 4'5). Un pH ácido (pH = 3'20), curva 3, ocasiona el efecto contrario y desplaza el p.i.e. hacia valores mayores de pCa (de 5'3 a 6'3).

Así pues, si tenemos un pCa constante, los valores más positivos o negativos de la movilidad se obtienen cuando la solución es fuertemente ácida o básica, respectivamente, lo que confirma los resultados obtenidos en la curva $\mu_e = \mu_e[\text{pH}]$, figura 4.1.

En la figura 4.6 se presenta, para una concentración de partículas de 0'05 g/l, las curvas $\mu_e = \mu_e[\text{pCa}]$, a tres valores diferentes de pH, 3, 6 y 11.

Figura 4.6:
Movilidad electroforética frente al pCa, con una concentración de partículas de 0'05 g/l, a diferentes pH:
● Curva 1
○ Curva 2
△ Curva 3



Las tendencias de variación de μ_e con el pCa son análogas a las obtenidas con una concentración mayor de partículas. Es de destacar el hecho de que, tanto a pH = 6 como a pH = 3, el punto isoeléctrico que se obtiene sea el mismo que el obtenido con $m = 0.4$ g/l, indicándonos que, en soluciones neutras ó ácidas, el punto isoeléctrico es independiente de la concentración de partículas usada. Sin embargo, esto no ocurre así para pH \approx 11, obteniéndose un fuerte desplazamiento del p.i.e. (desde 5.3 hasta 2.6). Este resultado pone de manifiesto que la contaminación debida a la adsorción específica de especies iónicas, probablemente silicatos, sobre las partículas de O.C.M. es más notable a baja concentración de partículas y pH básicos, lo que constituye un detalle experimental de importancia cuando se trabaja con dispersiones coloidales cargadas positivamente.

c) *Concentración de iones indiferentes: monovalentes*

La variación de la movilidad electroforética con la adición de cuatro electrolitos monovalentes (NaCl, NaBr, NaI y NaNO₃) se muestra en las figuras 4.7 y 4.8.

Lo más significativo que podemos deducir es que, en el intervalo de concentraciones utilizado (10^{-5} M hasta 10^{-2}), no se obtienen variaciones apreciables de la μ_e . Así pues, estos iones se comportan electrocinéticamente como "indiferentes". En todos los casos, Tabla IV.2, la actividad del ion Ca²⁺ permanece constante, alrededor del valor pCa = 4.1.

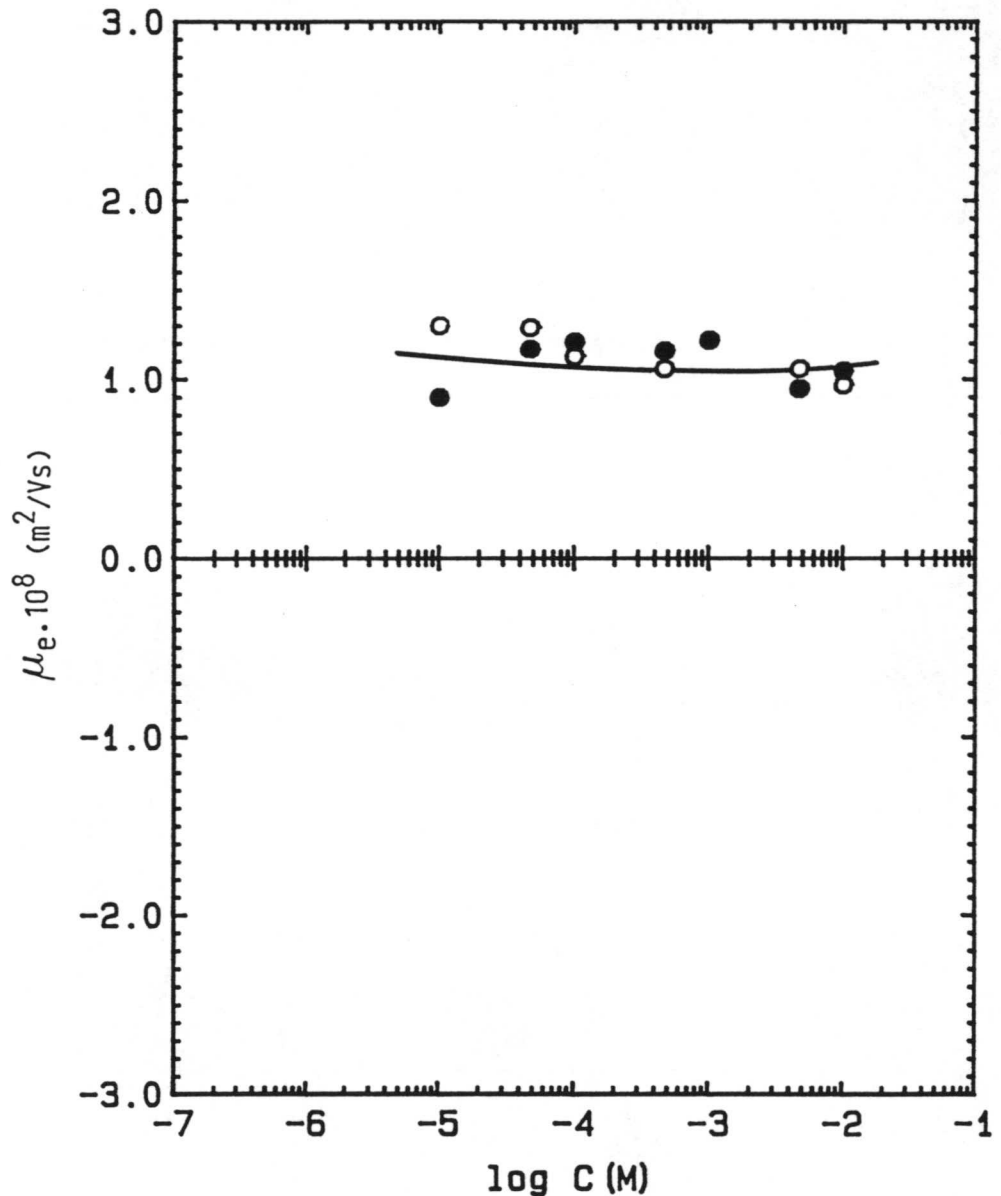
Los valores de movilidad están de acuerdo con los que les correspondería por su concentración de Ca²⁺ (ver fig. 4.5).

El hecho de que con los iones Br⁻ y I⁻ la μ_e sea algo mayor podíamos intentar explicarlo en base a su mayor radio iónico que el del Cl⁻, éste, al ser más pequeño se podría acercar más a la superficie y adsorberse en alguna medida, originando una pequeña disminución de movilidad. Pero, no explicaríamos la menor μ del

ion NO_3^- . No obstante, es el radio de hidratación el que puede explicar esas pequeñas variaciones en la movilidad electroforética de las partículas de C.O.M.

Figura 4.7:
Movilidad electroforética frente a la concentración de electrolito monovalente:

● NaCl
○ NaNO_3

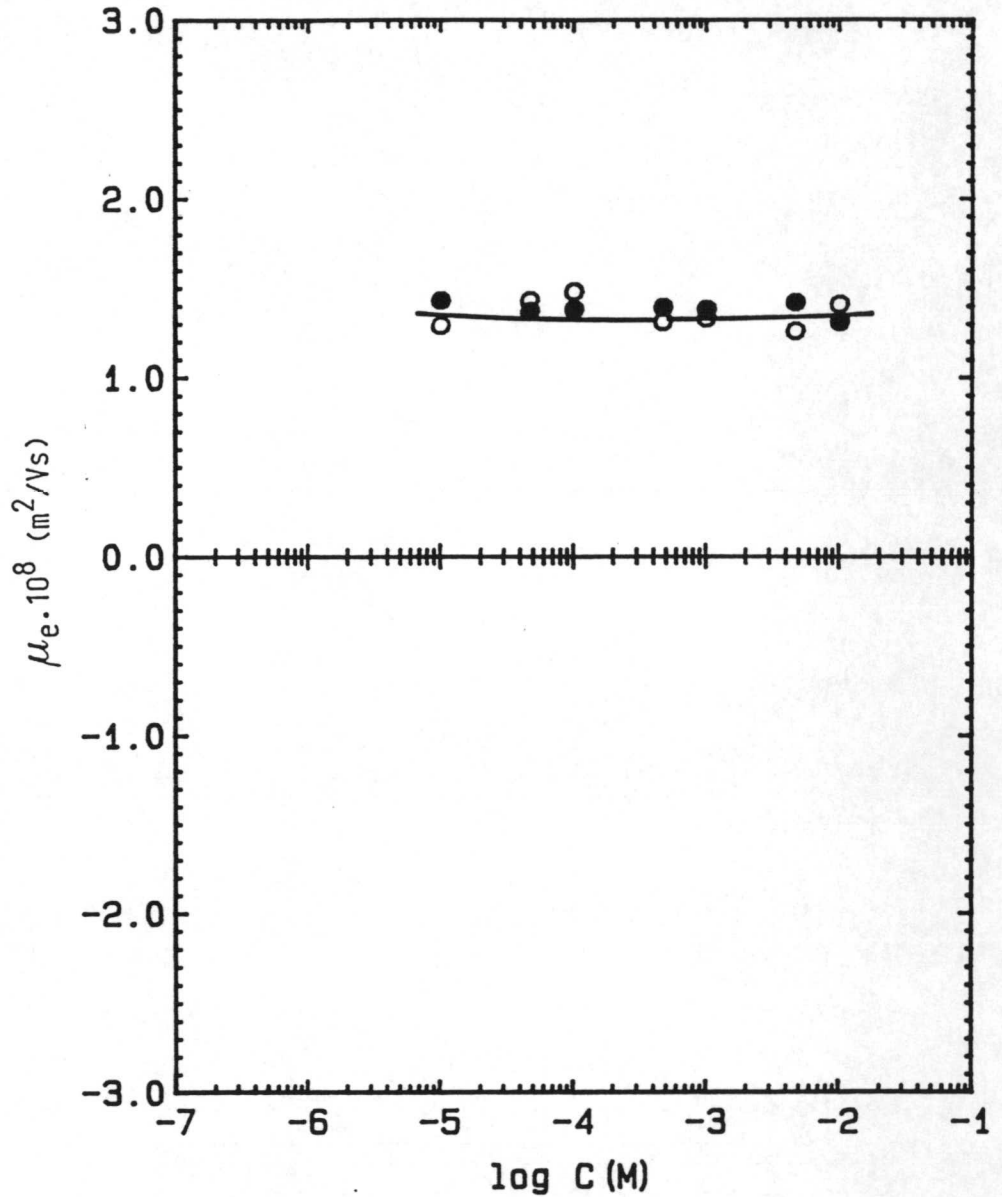


Se puede intentar probar si el modelo N-G-S, sin adsorción específica, da cuenta de los resultados obtenidos con este tipo de iones. En la figura 4.9 representamos para el NaCl, el potencial zeta experimental (curva 2) y el potencial zeta obtenido sin adsorción específica (curva 1). Esta última muestra claramente como al aumentar la fuerza iónica del medio, debido a la com-

presión de la d.c.e., el potencial zeta del sistema disminuye.

Fig. 4.8:
Movilidad
electroforé-
tica frente a
la concentra-
ción de
electrolito
monovalente:

● NaCl
○ NaBr

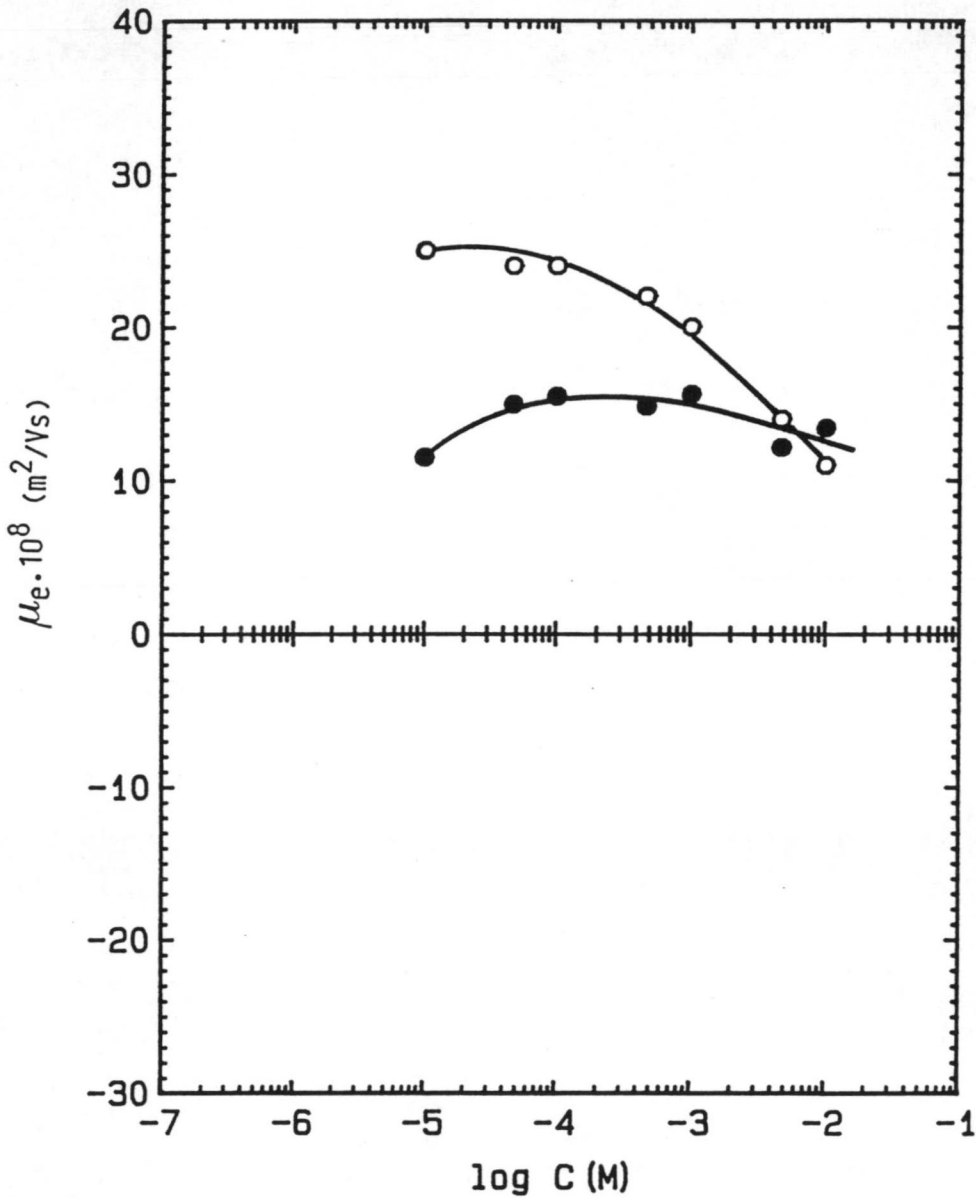


La figura 4.9 muestra el comportamiento que siguen los iones monovalentes. Utilizando el modelo N-G-S sin adsorción específica, obtenemos la curva (1); se observa el efecto de compresión de la d.c.e. Los valores experimentales de ζ concuerdan con los teóricos cuando $[\text{NaCl}] > 10^{-3}$, mientras que a valores menores, aparecen notables discrepancias. No obstante, el valor experimental de ζ concuerda con el que cabría esperar en base al valor de su pCa.

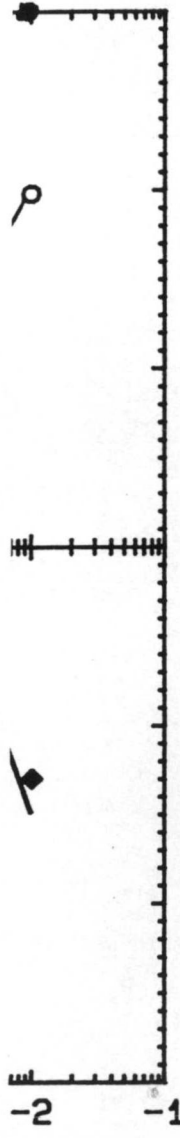
Tabla 4.2

Valores de pH y pCa para suspensiones de NaCl

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-5} | 6'0 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 6'1 | 4'1 |
| 10^{-4} | 5'9 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 5'9 | 4'1 |
| 10^{-3} | 6'1 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 6'2 | 4'1 |
| 10^{-2} | 6'4 | 4'1 |



corres-
El pH
sufre
ue la
colito
el ión



.9
l beta
e a
ración
mental
o sin
ión
fica

concentración de iones divalentes

la figura 4.10 se muestra el efecto que, sobre la
electroforética de las partículas de O.C.M. ejercen una
electrolitos divalentes, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. En el caso de los cationes Co^{2+} , Ba^{2+}
cómo, al aumentar su concentración, también lo hace
idad electroforética. Con el fosfato dibásico (HPO_4^{2-}) se
una notable disminución de la μ_e , seguido de un cambio de

Tabla IV.3.

| Valores de pCa por electrolitos divalentes | | | | |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| pCa | | | | |
| C(M) | MgCl ₂ .6H ₂ O | BaCl ₂ .2H ₂ O | CoCl ₂ .6H ₂ O | Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O |
| 10 ⁻⁵ | 4.47 | 4.40 | 4.41 | 4.45 |
| 5•10 ⁻⁵ | 4.24 | 4.36 | 4.31 | 4.30 |
| 10 ⁻⁴ | 4.20 | 4.33 | 4.19 | 4.25 |
| 5•10 ⁻⁴ | 4.31 | 4.29 | 3.66 | 4.18 |
| 10 ⁻³ | 4.23 | 4.25 | 3.43 | 4.05 |
| 5•10 ⁻³ | 3.92 | 4.15 | | 4.12 |
| 10 ⁻² | 3.81 | 4.01 | | 4.05 |

Analizamos, en primer lugar, los cationes divalentes. La disminución del pCa del medio nos induce a pensar que la movilidad de las partículas debe aumentar, pero este efecto no justifica completamente ese aumento (ver fig. 4.5). Debemos admitir que estos iones pueden adsorberse específicamente y hacer que la carga electrocinética sea más positiva.

Para profundizar más en este aspecto, aplicamos el modelo N-G-S-G de la d.c.e. a cada catión, con el fin de cuantificar el fenómeno de la adsorción específica.

En cada caso, construimos una gráfica con tres curvas que ponen de manifiesto lo siguiente:

- * La variación de ζ frente a la concentración de electrolito suponiendo que no hay adsorción específica (curva a).
- * El potencial zeta experimental frente a la concentración del catión (curva b).

* La variación de ζ frente a la concentración del catión, pero admitiendo que hay adsorción específica de los iones presentes en el medio. Se construye esta curva suponiendo dos valores para los potenciales de adsorción.

La figura 4.11 corresponde al Co^{2+} , la 4.12 al Mg^{2+} y la 4.13 al Ba^{2+} .

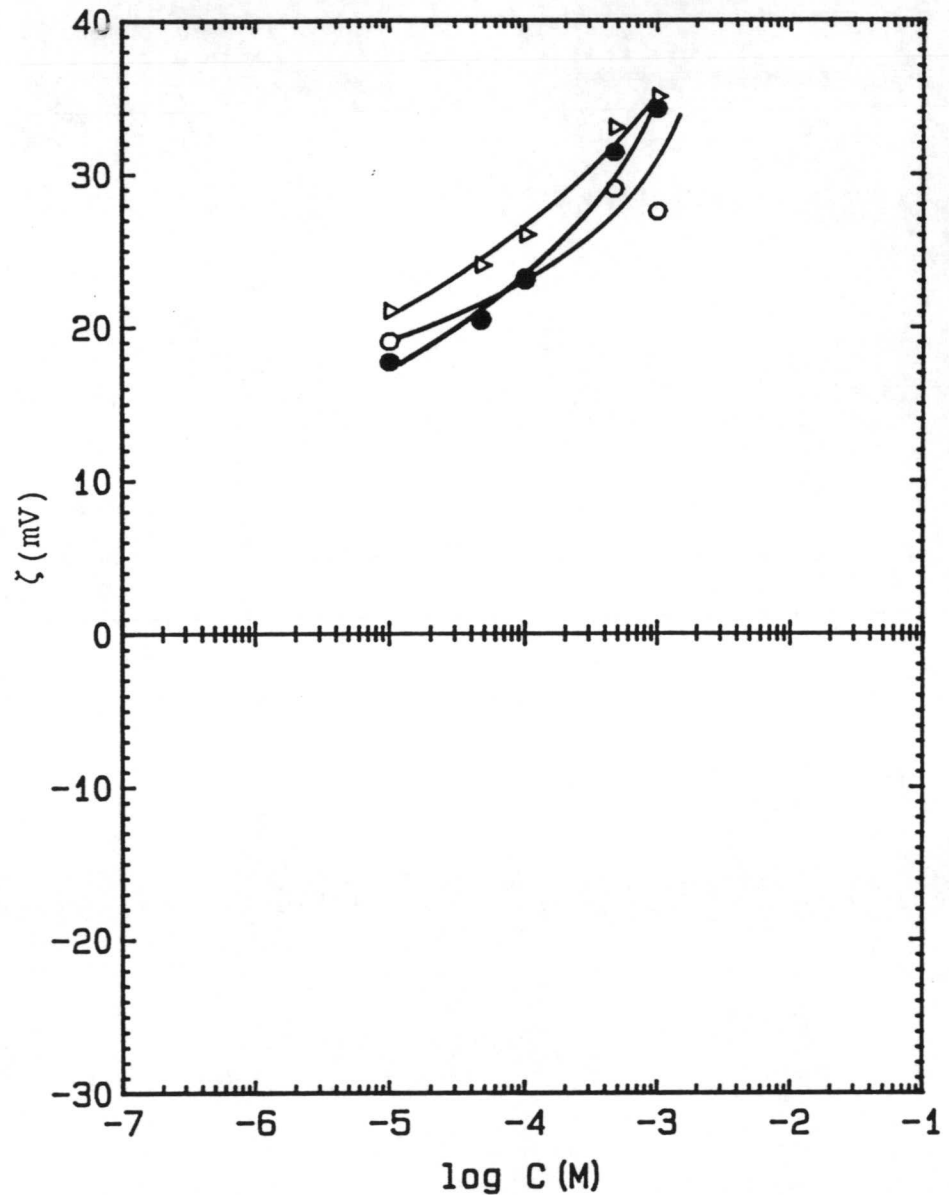
El papel desempeñado por el Co^{2+} en los procesos urolitiásicos ha sido muy poco investigado; como se observa en la fig. 4.10, los valores de movilidad indican que esta especie iónica tiene potencialmente un gran efecto "inhibidor", incluso en pequeñas cantidades. El pCa cambia de 4'41 (10^{-5} M) hasta 3'43 (10^{-3} M), la justificación de ese aumento en el Ca^{2+} viene del hecho de que el compuesto CoC_2O_4 es parcialmente insoluble, y, a medida que añadimos Co^{2+} al medio, va retirando iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, lo que se traduce en aumento de la $[\text{Ca}^{2+}]$.

Para un pCa = 3'43, la curva 1, fig. 4.5, nos indica que el potencial zeta debe ser del orden de 27 mV; sin embargo, experimentalmente obtenemos un valor de 34'2 mV. Algo similar ocurre con el resto de los puntos experimentales, es decir, se obtienen (curva 1, fig. 4.5) valores inferiores a los medidos en el laboratorio, de ahí que debamos admitir que los iones Co^{2+} se puedan adsorber específicamente y hagan más positiva la movilidad electroforética.

Esta última idea se pone aún más de manifiesto comparando las curvas (a) y (b) de la figura 4.11. Se observa, sobre todo a altas concentraciones, cómo la curva (a), que expresa el potencial ζ sin adsorción, se separa del valor del ζ experimental (curva b). Sin embargo, si admitimos que los iones Co^{2+} y Cl^- se adsorben específicamente con unos potenciales de $\phi_{\text{Co}^{2+}} = 128$ mV y $\phi_{\text{Cl}^-} = -86$ mV, los valores teóricos (curva c) se acercan bastante a los experimentales.

Figura 4.11:
Potencial zeta
frente a la
concentración
de Co^{2+} :

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción específica



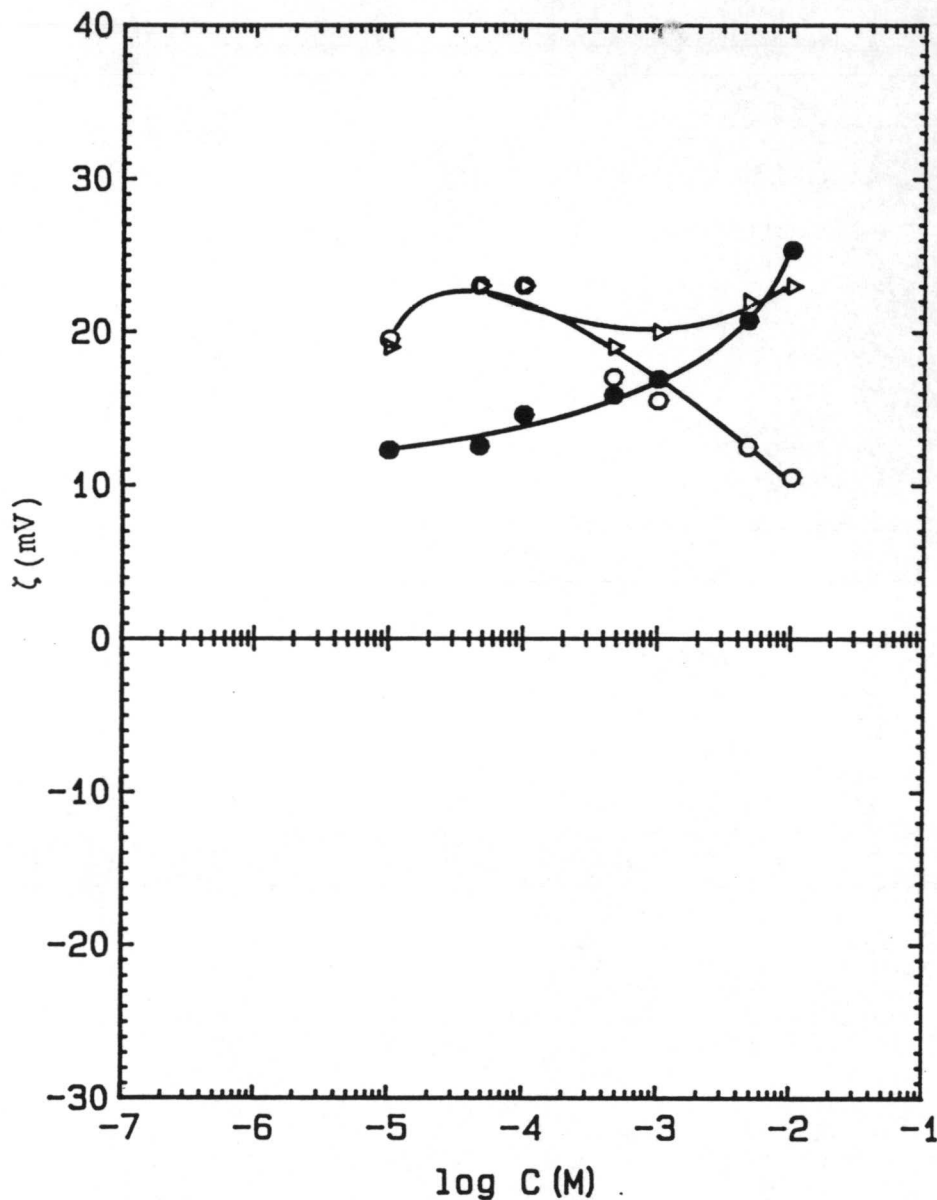
El magnesio es ampliamente utilizado en todos los procesos de formación de cálculos renales. Es empleado porque aumenta la solubilidad del oxalato cálcico, al formar complejo con el ión oxalato. Hallson (7) ha estudiado el efecto causado por el magnesio en muestras de orina, obteniendo una clara correlación inversa entre la concentración de Mg^{2+} y la formación de cristales de OxCa . Robertson (8), midiendo grados de inhibición del crecimiento y agregación de cristales de OxCa ., señala que, hasta llegar a concentraciones de 10^{-3} M, el magnesio no produce ningún efecto significativo sobre éstos índices. Curreri (1) ha

demostrado que el Mg^{2+} causa un pequeño aumento en la movilidad electroforética y señala que este ión debe adsorberse específicamente.

Aunque este ión (figura 4.10) también aumenta la μ_e , al igual que el Co^{2+} , los cambios en el pCa no explican estos aumentos, es más, ahora la variación en la concentración de Ca^{2+} no es tan apreciable como en el caso anterior. La figura 4.12 nos sirve para explicar este comportamiento. A valores de $[Mg^{2+}] < 10^{-4}$ M, hay bastante discrepancia entre los resultados experimentales y los teóricos; sin embargo, a $[Mg^{2+}]$ mayores se repite el comportamiento hallado en el Co^{2+} , esto es, si no se admite adsorción específica de los iones Mg^{2+} y Cl^- , la curva teórica (a) se separa ostensiblemente de la experimental (b), mientras que, si consideramos los potenciales de adsorción del Mg^{2+} , 99 mV, y del Cl^- , 100 mV, la curva teórica (c) se ajusta bastante bien a los datos experimentales.

Figura 4.12:
Potencial zeta
frente a la
concentración
de Mg^{2+} :

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción



El tercer catión utilizado ha sido el Ba^{2+} . Su efecto sobre la movilidad electroforética es mayor que el provocado por el magnesio. Sin embargo, los cambios en el pCa, de 4'40 (10^{-5} M) a 4'01 (10^{-2} M), son bastante menores que los provocados por aquél, lo que es debido a la menor constante de disociación del complejo BaC_2O_4 ($1'6 \times 10^{-7}$) frente a la del MgC_2O_4 ($8'57 \times 10^{-5}$). Como en los casos anteriores, este aumento de la $[Ca^{+2}]$ no justifica, por sí solo, los valores experimentales. En la figura 4.13 volvemos a poner de manifiesto estas discrepancias y, si suponemos un

potencial de adsorción para el bario de 124 mV y otro para el Cl^- de - 110 mV, el acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos es razonablemente bueno.

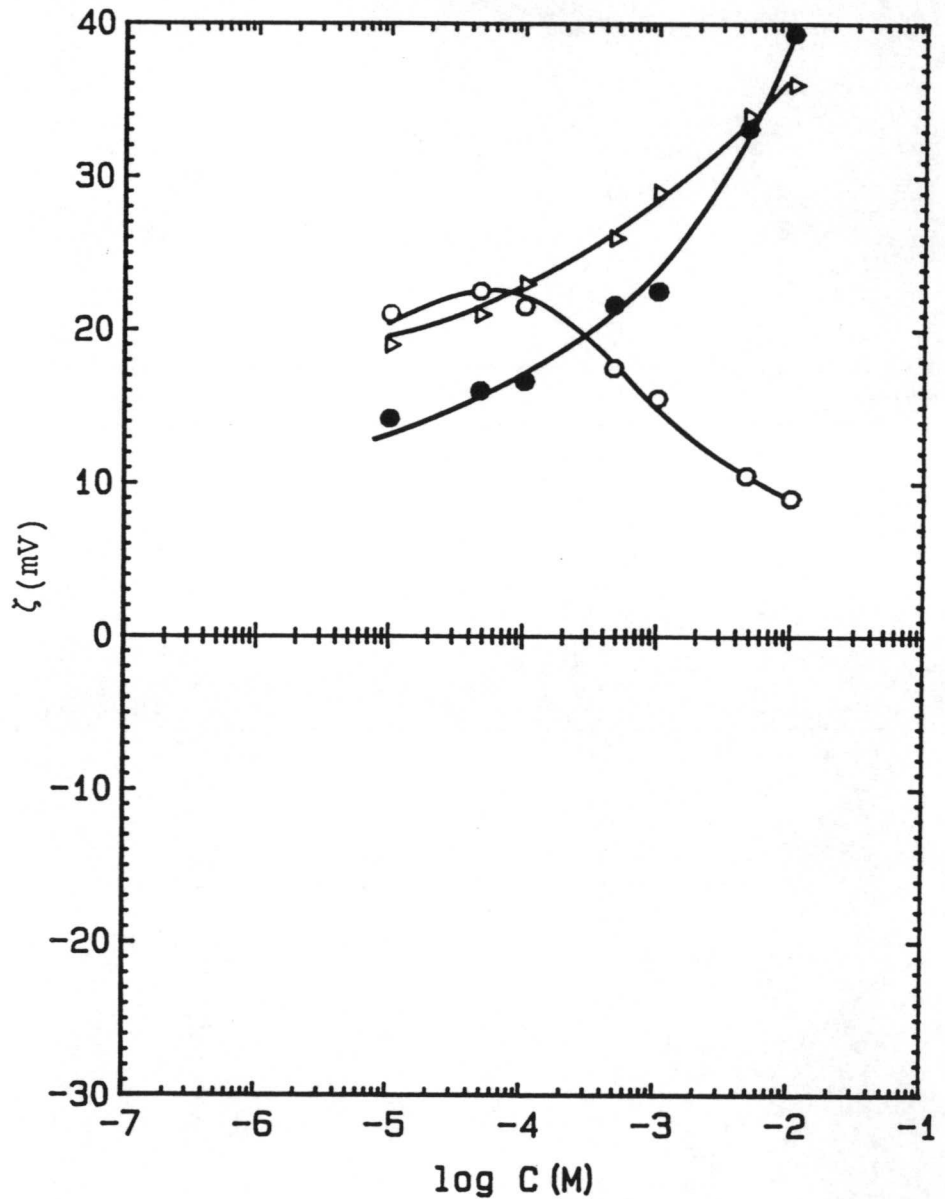


Figura 4.13:
Potencial zeta
frente a la
concentración
de Ba^{2+} :

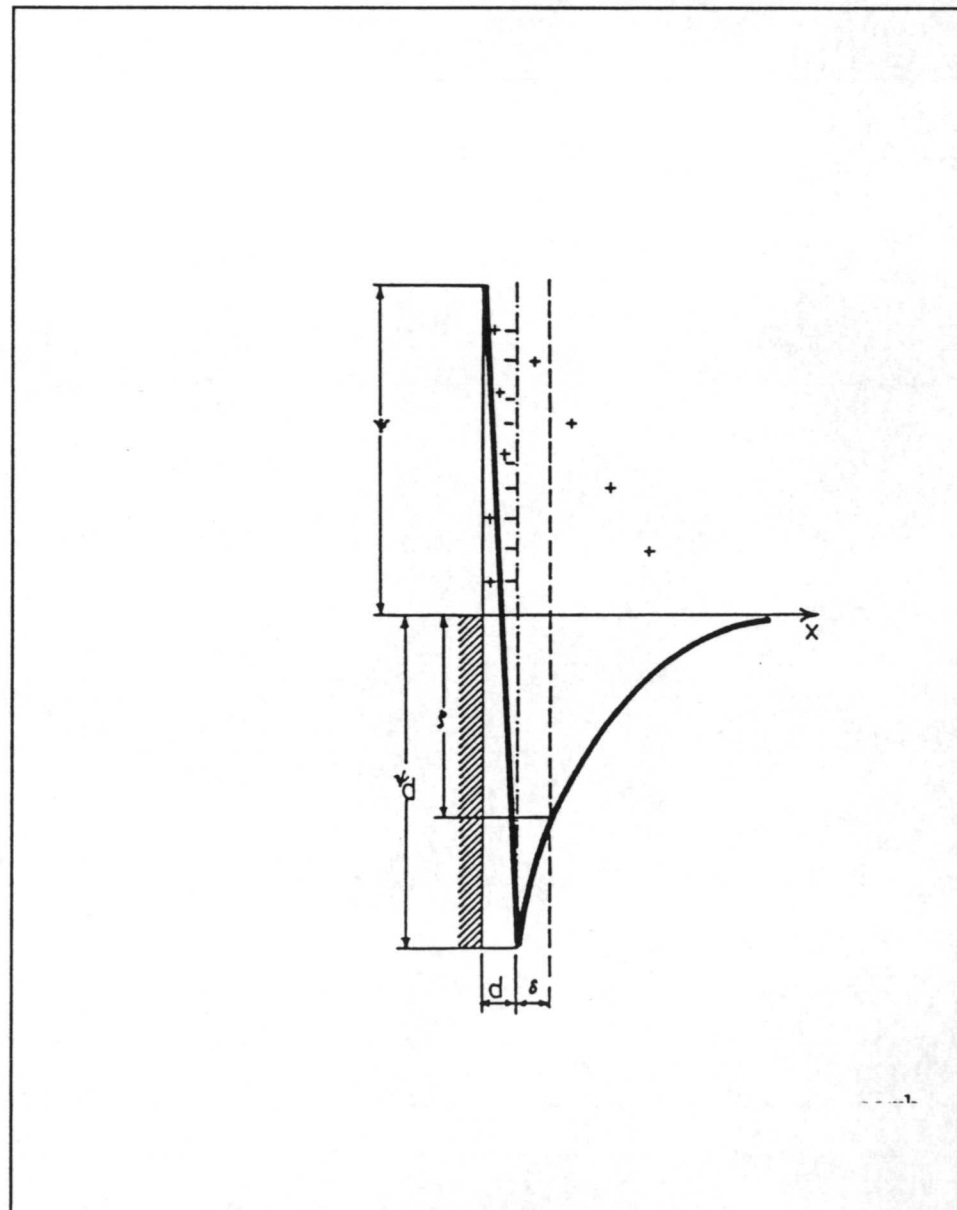
- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción

La movilidad disminuye bastante con la adición de un anión divalente, el fosfato dibásico (HPO_4^{2-}), fig. 4.10, y cambia de signo a concentraciones de electrolito mayores de 10^{-3} M.

Los cambios en el pH no son significativos (6'1-7'3), el pCa, por el contrario (tabla 4.3), cambia de 4'45 a 4'05. Este

último cambio nos llevaría a pensar que la movilidad debería aumentar (fig. 4.5), lo cual está en contradicción con el resultado experimental. Estamos obligados a admitir el hecho de que exista una adsorción específica de los aniones negativos, HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- , que, dado el pH y constantes de disociación del ácido fosfórico, serían las especies que podrían adsorberse sobre las partículas de O.C.M. Así pues, a partir de una concentración de Na_2HPO_4 mayor de 10^{-3} M, nos encontramos con partículas de O.C.M. cuyo potencial superficial es positivo mientras que su potencial zeta es negativo. La curva $\Psi = \Psi(x)$, siendo $\Psi(x)$ el potencial a una distancia x de la superficie, sería:

Figura 4.14:
Variación del potencial con la distancia a la superficie cuando se adsorbe específicamente un contraión



Este cambio de signo de la carga electrocinética también fue obtenido por Curreri (1), aunque a concentraciones más elevadas de Na_2HPO_4 . Sutor (9) ha señalado que este tipo de especies iónicas reduce el crecimiento cristalino del O.C.M.

La figura 4.15 representa gráficamente los resultados de la aplicación del modelo N-G-S-G de d.c.e. Lo más destacable es que podemos simular el comportamiento experimental del potencial zeta frente a la concentración de electrolito, si admitimos la adsorción específica de los iones HPO_4^{2-} y Na^+ , con unos potenciales de adsorción respectivos de -110 mV y 120 mV.

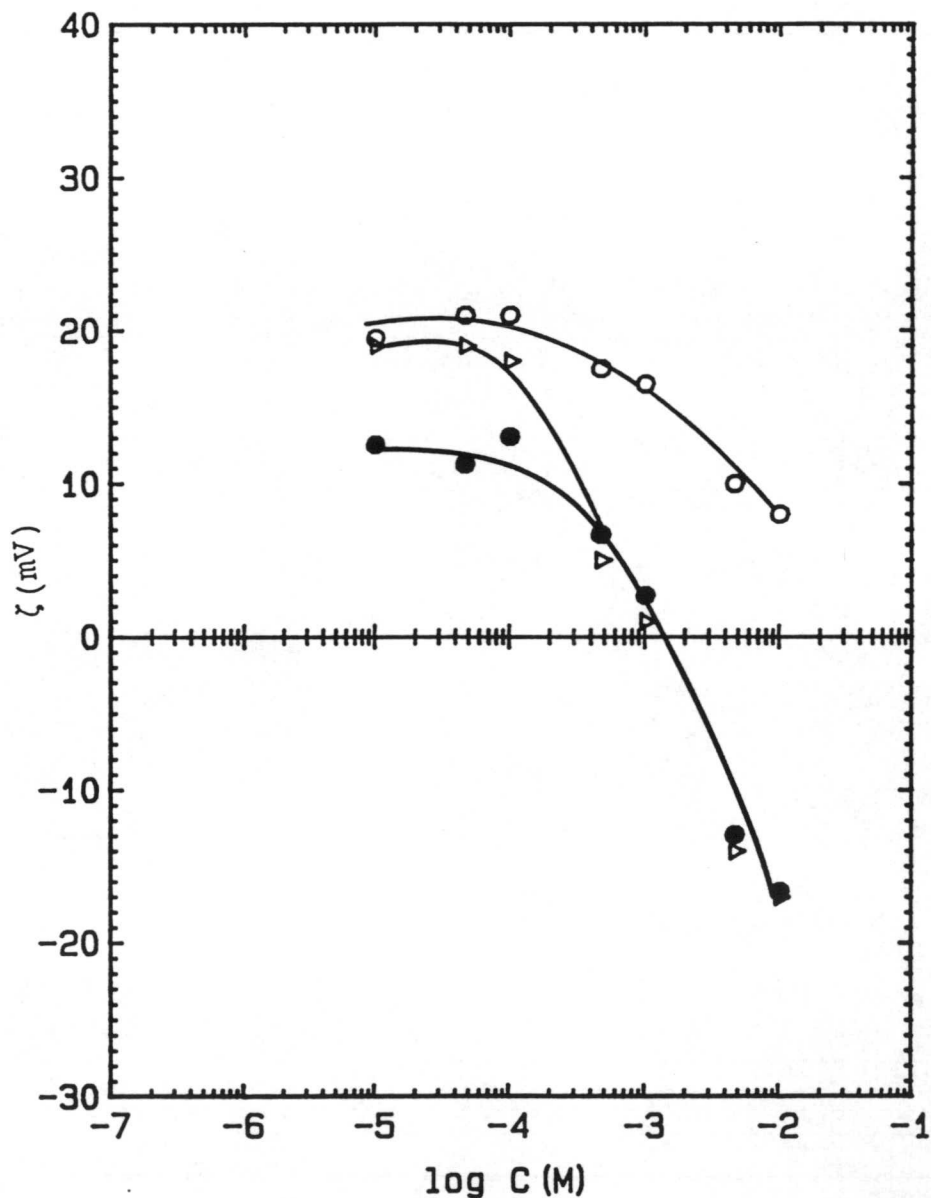
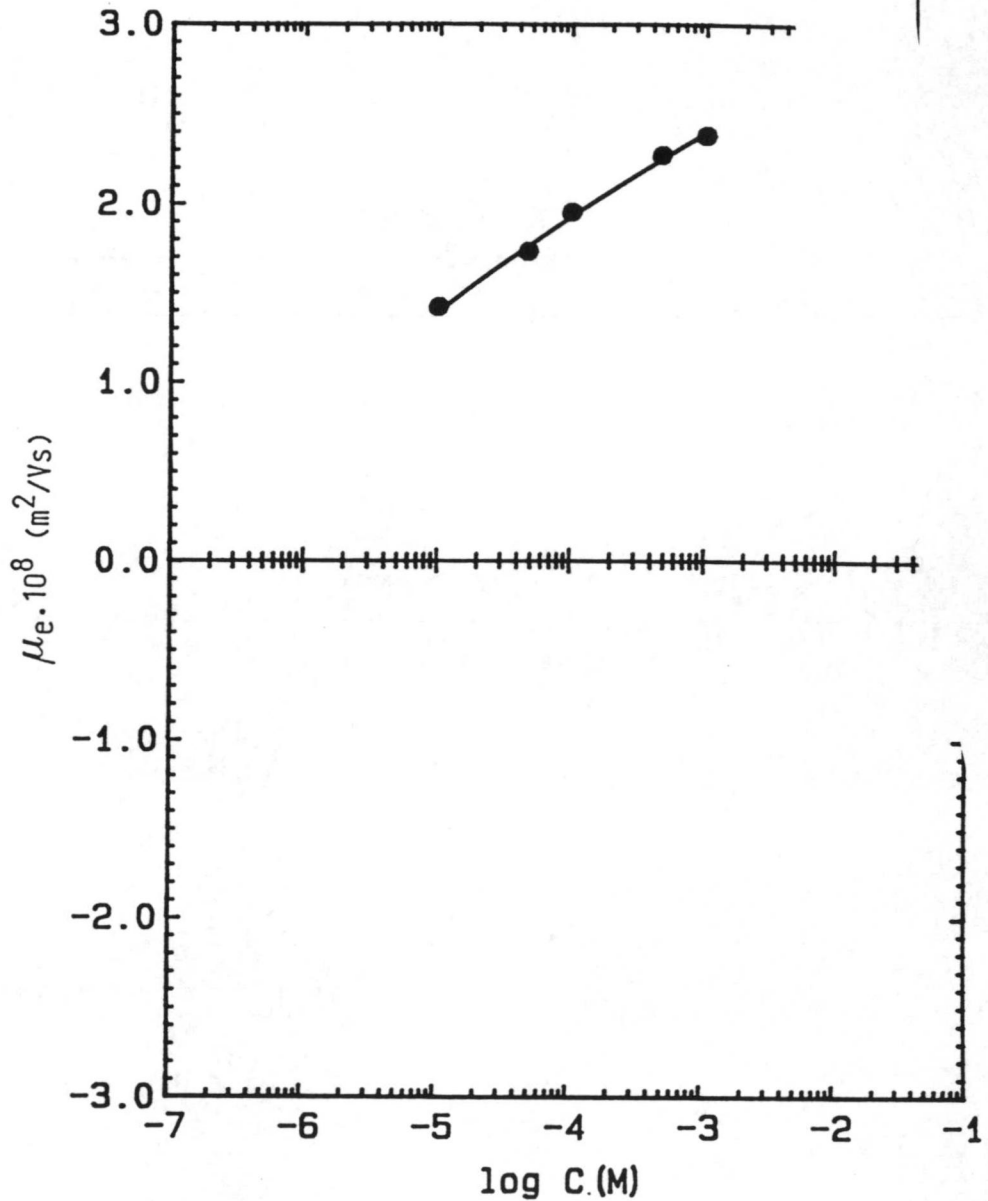


Figura 4.15:
Potencial zeta frente a la concentración de HPO_4^{2-} :
● Experimental
△ Teórico con adsorción

e) *Concentración de iones de valencia superior*

La variación en la μ_e , debido a la presencia de cantidades cada vez mayores de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, se ve en la fig. 4.16. En la Tabla (4.4) tenemos los cambios en el pCa y el pH.

Figura 4.16:
Movilidad
electroforé-
tica frente a
concentración
de Al^{3+} .



Es de destacar el notable aumento de la μ_e , debido a la presencia del ión Al^{3+} . Podríamos, en una primera aproximación, suponer que este ión se adsorbe específicamente y aumenta la carga electrocinética positiva de las partículas de O.C.M. Algunos autores apoyan esta idea. Christoffersen (10) sugiere

que, a pH = 7, en soluciones acuosas, los iones Al^{3+} se adsorben sobre los cristales de hidroxiapatito cálcico (HAP).

El Al^{3+} , por su carga y pequeño radio atómico, posee un carácter altamente paralizante. Se hidroliza fácilmente y necesita cierta concentración de H^+ para no precipitar sal básica. En

nuestro caso, algo de $Al(OH)_3$ debe formarse y retirar iones Al^{3+} del medio, aunque, por el pH en el que estamos, este efecto poca influencia ejercerá sobre nuestro sistema.

El Al^{3+} forma complejos bastante estables con el anión oxalato ($Al_2(C_2O_4)_3 \times 4 H_2O$); en esto reside la gran influencia que ejerce este catión sobre la actividad del ión cálcico (Tabla 4.4). A medida que aumenta la concentración de aluminio, el pCa cambia de 3'95 hasta 2'36. Este cambio en el pCa ocurre con un cambio en la movilidad de $1'4 \times 10^{-8} m^2/sV$; por tanto, podemos pensar que el cambio en μ_e es más debido al cambio en el pCa (ver fig. 4.5) que a la adsorción específica de los iones Al^{3+} .

No se presentan resultados de μ_e a concentraciones de Al^{3+} más elevadas, porque las partículas de O.C.M. se disuelven en presencia de una cierta cantidad de ión Al^{3+} .

f) Efecto de la temperatura

Pretendemos ver si la temperatura ejerce alguna influencia sobre la movilidad de la partícula de O.C.M. Medimos μ_e en función del pH a tres temperaturas diferentes: 15, 25 y 37°C. Todas las suspensiones tienen una fuerza iónica de $10^{-3} M$ de KCl.

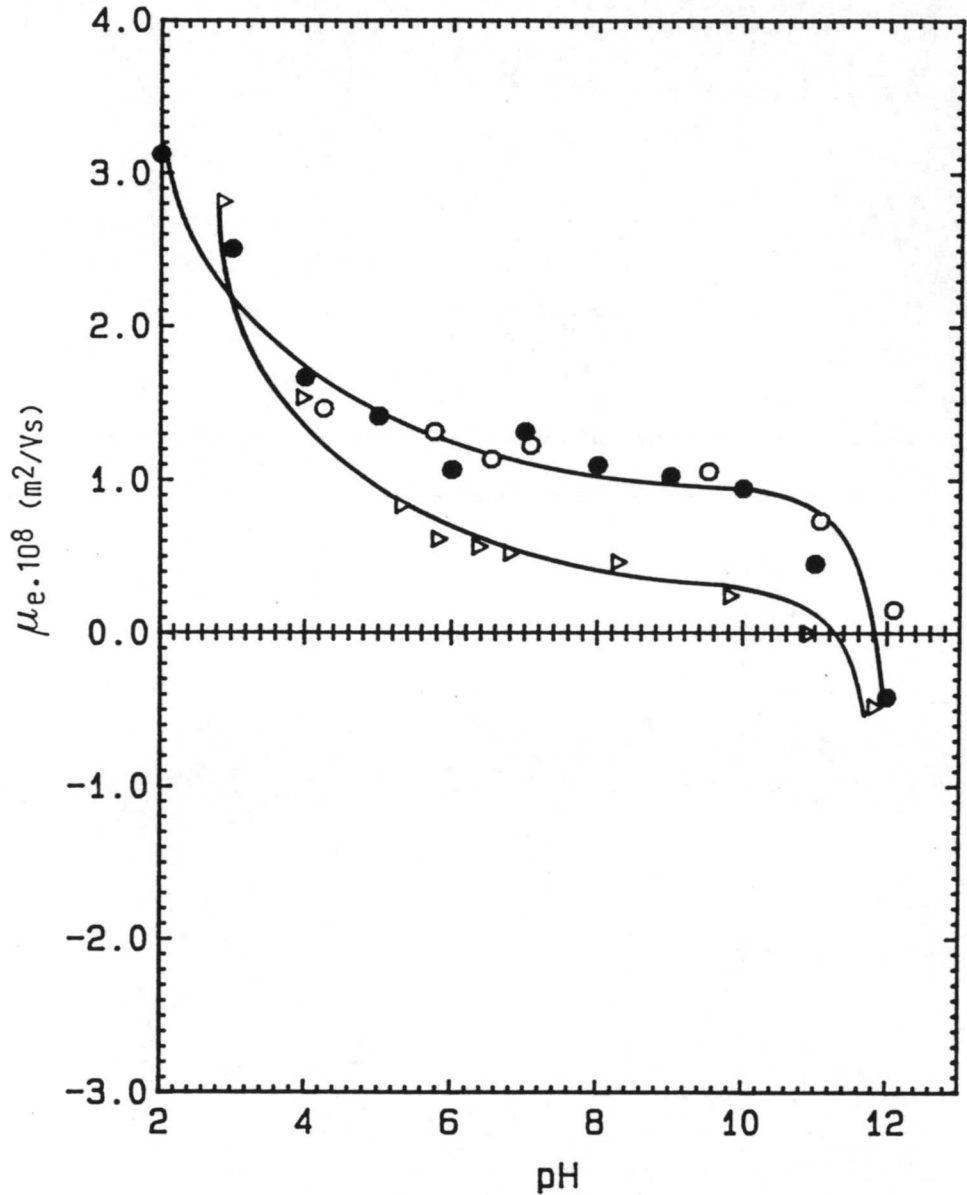
Tabla 4.4

Valores de pH y pCa por el ion Al^{3+}

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|------|------|
| 10^{-5} | 4'41 | 3'95 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 4'33 | 3'63 |
| 10^{-4} | 5'40 | 3'25 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 5'27 | 2'60 |
| 10^{-3} | 5'09 | 2'36 |

La figura 4.17 muestra los resultados.

Figura 4.17:
Movilidad
electroforé-
tica en
función del pH
a sus dife-
rentes tempe-
raturas:
○ 15°C
● 25°C
△ 37°C



La forma de las curvas es la que ya conocemos (ver fig. 4.1). A 15°C y 25°C, las curvas son prácticamente idénticas; la correspondiente a 37°C muestra unos valores menos positivos. Esta curva, además, no muestra el plateau tan característico del O.C.M, podemos pensar que el aumento de temperatura hace que los iones tengan mayor energía térmica y los iones OH⁻ puedan llegar a interaccionar más fácilmente con la superficie.

A $T = 15^{\circ}\text{C}$, el pCa está entre 4'1 y 4'2, mientras que, a $T = 37^{\circ}\text{C}$, está entre 4'5 y 4'4; puede que esa disminución de Ca^{2+} en el medio sea la responsable de los valores más bajos de μ_e .

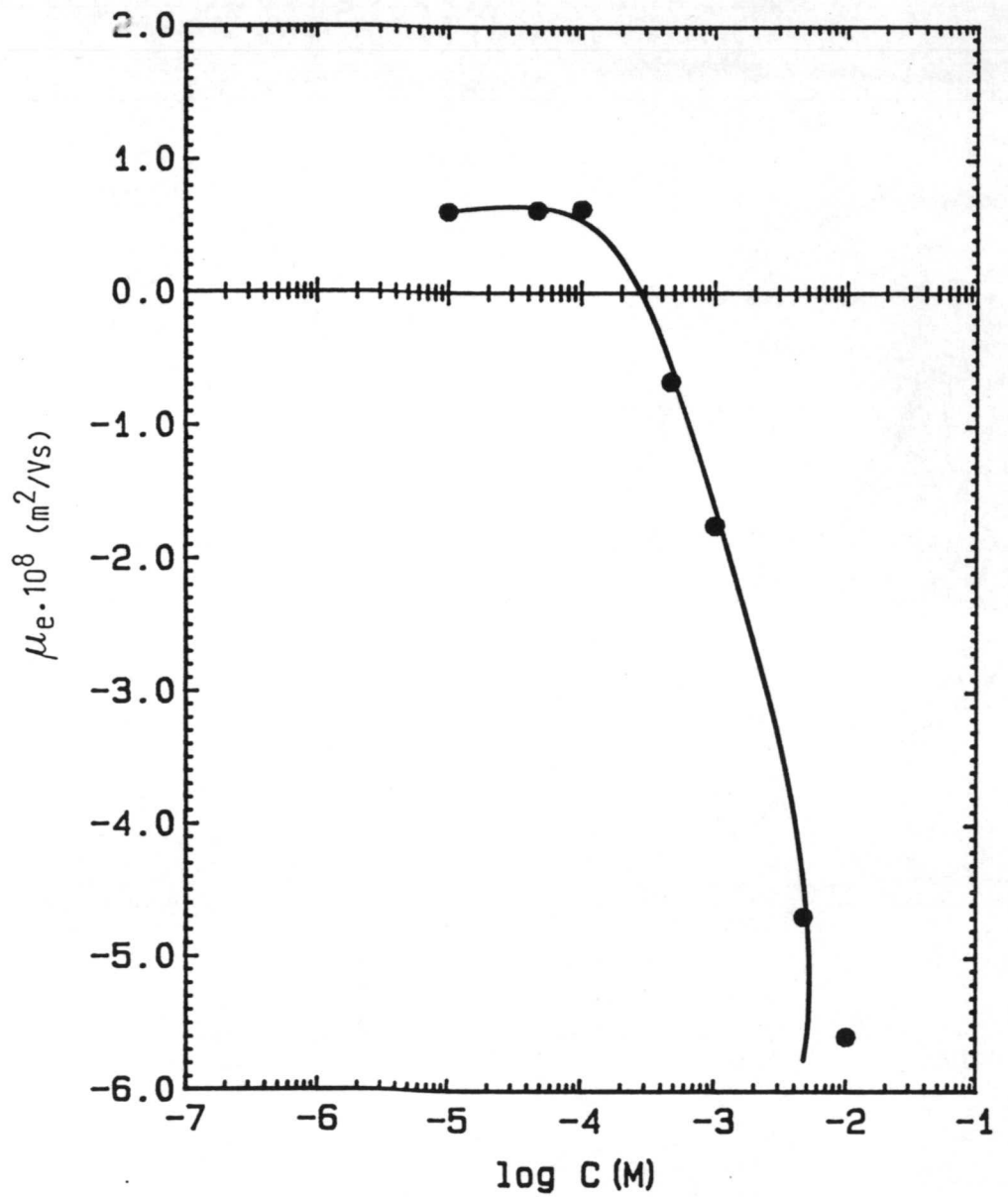
Lo más destacable es el cambio en el p.i.e. con el aumento de temperatura. Si hacemos el ajuste, veremos que presenta una disminución según aumenta la temperatura, la ecuación de ajuste es:

$$\text{pH (p.i.e.)} = 25'0 - 4'5 \cdot 10^{-2} T$$

g) *Efecto de la contaminación*

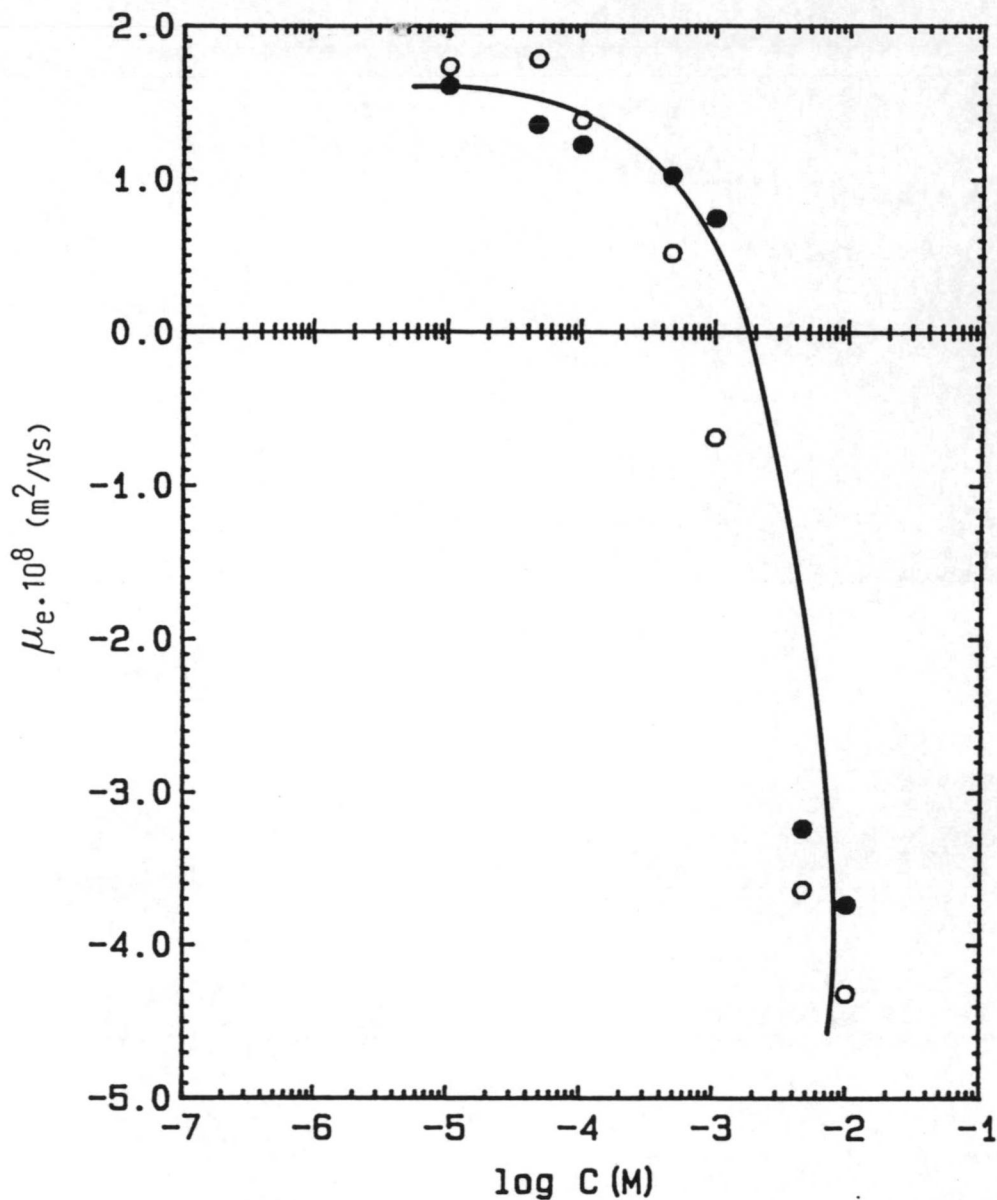
Pretendemos estudiar si los iones SiO_3^{2-} ejercen alguna influencia sobre el comportamiento electrocinético del O.C.M. En la figura 4.18 observamos cómo la movilidad de las partículas de O.C.M., (con una concentración de 0'4 g/l), disminuye apreciablemente según aumenta la concentración de SiO_3^{2-} . El p.i.e. está cercano a una concentración de silicato de 5×10^{-4} M, y, a concentraciones mayores del anión, las partículas tienen una carga electrocinética bastante negativa. El pH cambia desde 6'01 hasta 9'64, lo que lleva a que el pCa crezca, y la movilidad disminuya. Podemos suponer que existe adsorción específica de los iones SiO_3^{2-} , aunque la curva citada no nos permita asegurarlo por aparecer cambios en dos parámetros a la vez.

Figura 4.18:
Movilidad
electroforé-
tica frente a
concentración
de silicato.



Para eliminar el efecto del pH, construimos dos curvas más, en las que hacemos que el pH sea constante, una a pH = 6 y otra a pH = 9 (Fig. 4.19).

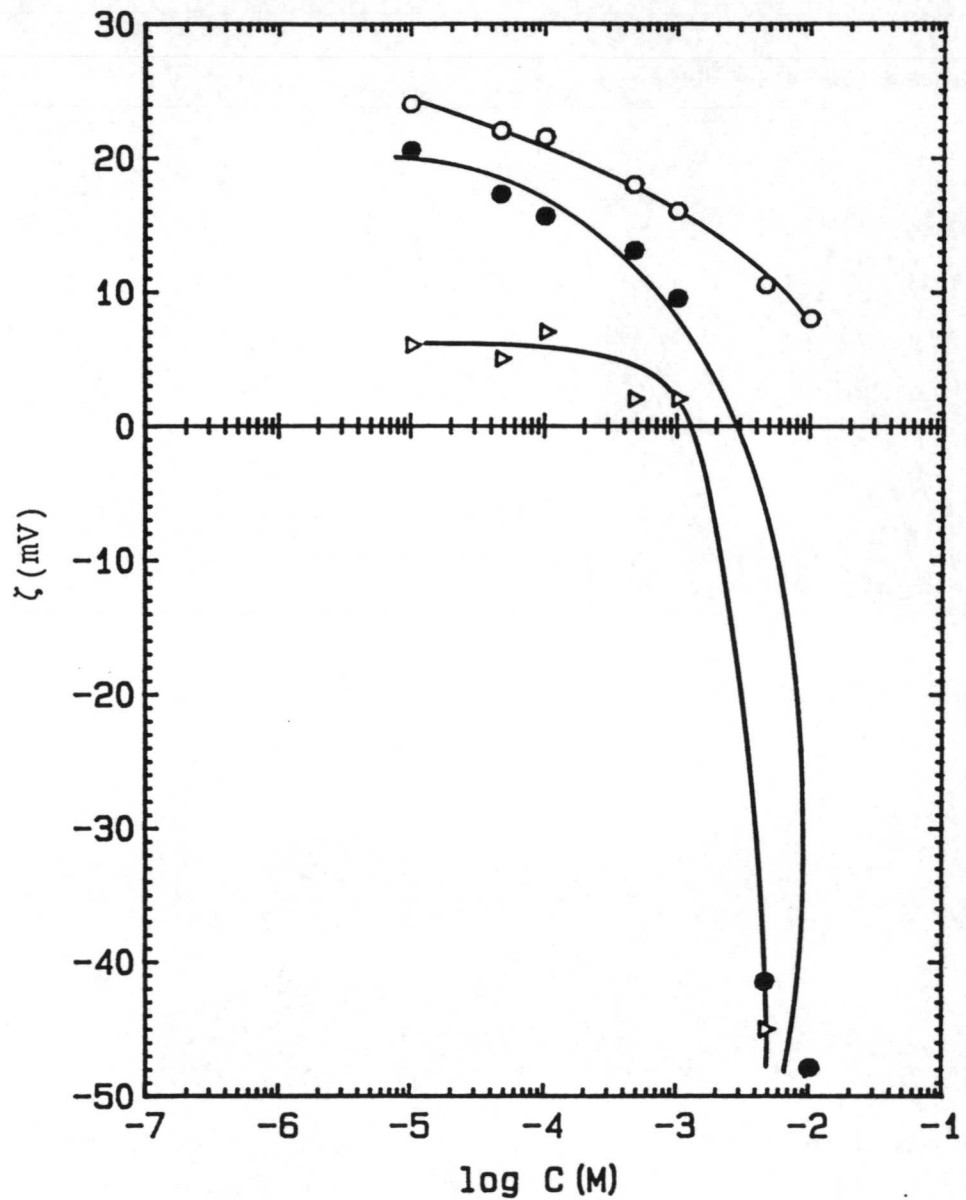
Figura 4.19:
 Movilidad
 electroforé-
 tica frente a
 concentración
 de SiO_3^{2-} a
 diferentes pH:
 ● pH = 6'0
 ○ pH = 9'0



Prácticamente no obtenemos diferencia entre una y otra curva, sólo un ligero desplazamiento del p.i.e., manifestándose de nuevo la poca influencia que los iones H^+ y OH^- tienen sobre las características superficiales del O.C.M. Las tendencias son análogas a las mostradas en la fig. 4.18.

Como en casos anteriores, utilizamos el modelo N-G-S-G de d.c.e. para dar cuenta de los resultados experimentales; en la figura 4.20 representamos el potencial ζ frente a la concentración de SiO_3^{2-} .

Figura 4.20:
Potencial zeta
frente a
concentración
de SiO_3^{2-} :
● Experimental
○ Teórico sin
adsorción
△ Teórico con
adsorción



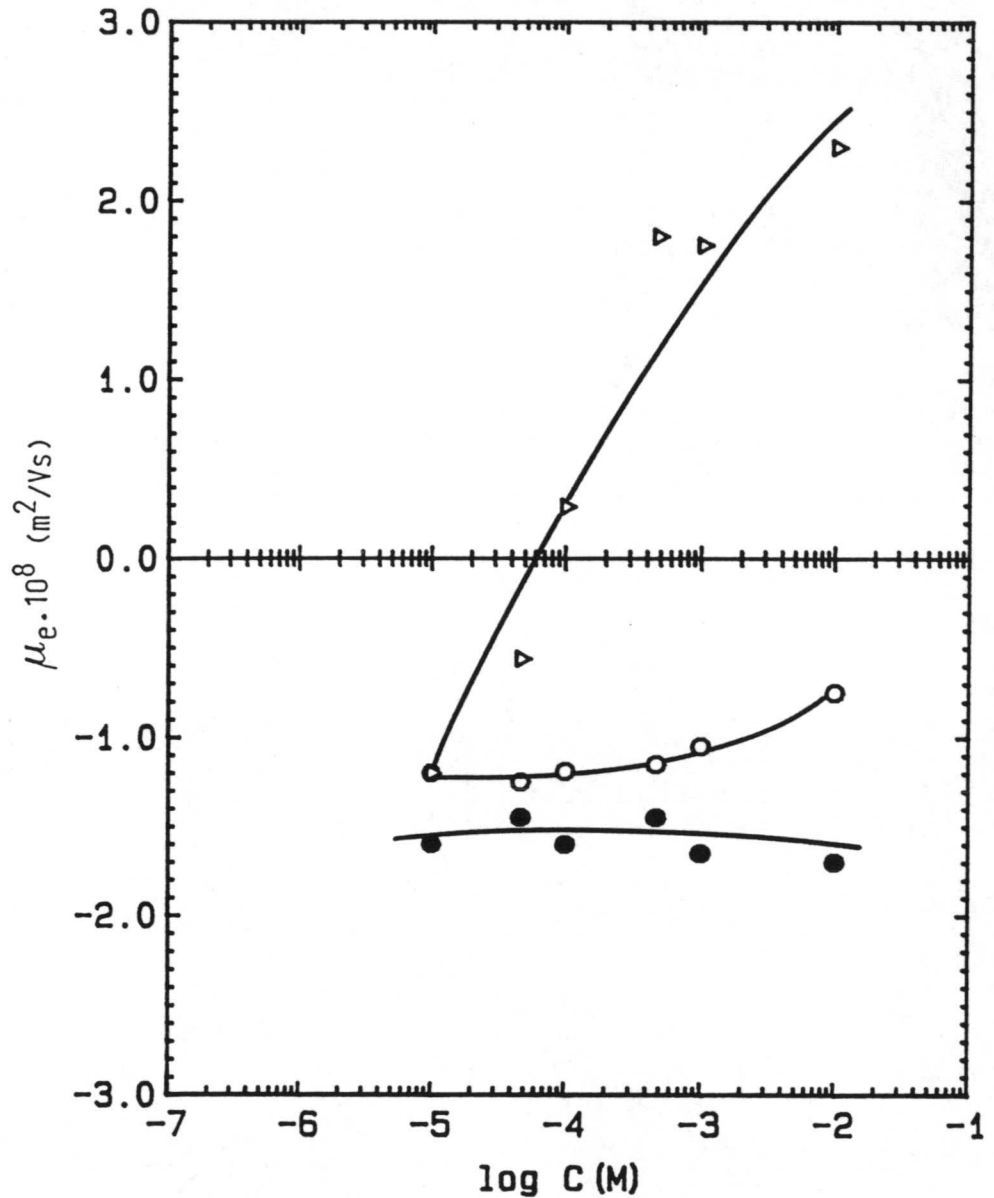
Así pues, pensamos que la movilidad negativa obtenida con dispersiones muy diluidas es una consecuencia de la afinidad de los silicatos hacia las superficies cargadas positivamente. Esta contaminación puede evitarse tomando precauciones elementales, tales como conservar las muestras en frascos de polietileno bien limpios y usar muestras concentradas.

El comportamiento electrocinético de las partículas de O.C.M. recubiertas por silicato es diferente del obtenido cuando eso no ocurre. En la figura 4.21 se muestra el efecto del Na^+ ,

Mg²⁺ y Al³⁺ sobre la movilidad de partículas recubiertas.

Figura 4.21:
Movilidad electroforética de partículas recubiertas con silicato frente a la concentración de diferentes iones:

- NaCl
- MgCl₂.6H₂O
- △ AlCl₃.3H₂O



El Na⁺ se comporta como indiferente, mientras que la adición de Mg²⁺ y Al³⁺ hace que la movilidad disminuya en valor absoluto. El ión Al³⁺ es capaz de invertir el signo de la carga electrocinética. La forma de las curvas que expresan la variación de μ_e con logC para Mg²⁺ y Al³⁺ son, en ambos casos, muy similares a las obtenidas con partículas de sílice. Esto puede indicarnos que las partículas de O.C.M. están cubiertas por silicatos solubles y, por lo tanto, su comportamiento electrocinético dependerá, básicamente,

camente, de los silicatos adsorbidos sobre la superficie del
O.C.M.

IV.2 OXALATO CALCICO MONOHIDRATO SINTETIZADO

Pretendemos precipitar y caracterizar electrocinéticamente el O.C.M. para poder comparar con los resultados obtenidos con el O.C.M. (comercial).

Además, intentamos ver si, cambiando las condiciones de síntesis, el O.C.M. obtenido presenta un comportamiento electrocinético diferente.

El O.C.M. se forma por precipitación, al añadir una disolución que contenga iones $C_2O_4^{2-}$ sobre otra con iones Ca^{2+} (en las proporciones adecuadas). Existen bastantes factores que pueden influir en el resultado de esta precipitación: temperatura de síntesis, medio en el que se forma el precipitado, naturaleza y cantidad de sustancias presentes, proporción en la que se encuentren los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$, velocidad de agitación, tipo de agitador, etc...

En este capítulo, los factores investigados han sido: temperatura de síntesis, medio en el que se forma el precipitado y proporción de los iones $Ca^{2+} : C_2O_4^{2-}$. En el capítulo VI analizaremos la influencia que diferentes compuestos de potencial efecto inhibitor ejercen sobre el oxalato cálcico precipitado en su presencia.

En cuanto a las condiciones hidrodinámicas de síntesis (velocidad de agitación, tipo de agitador) hemos procurado que sean siempre las mismas.

El comportamiento electroforético de los cristales lo analizamos mediante las curvas que muestran la movilidad (μ_e) como función del pH y del pCa, respectivamente.

En el apartado IV.2.A se analizan las muestras sintetizadas en H_2O y a $75^\circ C$. Tenemos cristales obtenidos a partir de diferente proporción inicial de iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$.

En una segunda fase, cambiamos el medio en el que tiene lugar la precipitación y en vez de usar agua, utilizamos una "orina simulada" (ver capítulo III). Mantenemos la misma temperatura (75°C) y la proporción inicial $\text{Ca}^{2+} / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

De todas las muestras anteriores, la que presenta un comportamiento más parecido al O.C.M comercial, es la sintetizada en orina simulada, a 37°C y con una proporción inicial $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de 5 : 1. Decidimos adoptarlo como patrón de O.C.M. y estudiar el efecto que, sobre su μ_e , tiene la adición al medio de sustancias conocidas como inhibidores de la agregación de cristales (IV.2.D).

A) *Influencia de la relación $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$.*

Vamos a analizar el comportamiento electrocinético de cristales de oxalato cálcico sintetizados con la siguiente proporción inicial de iones $\text{Ca}^{2+} / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

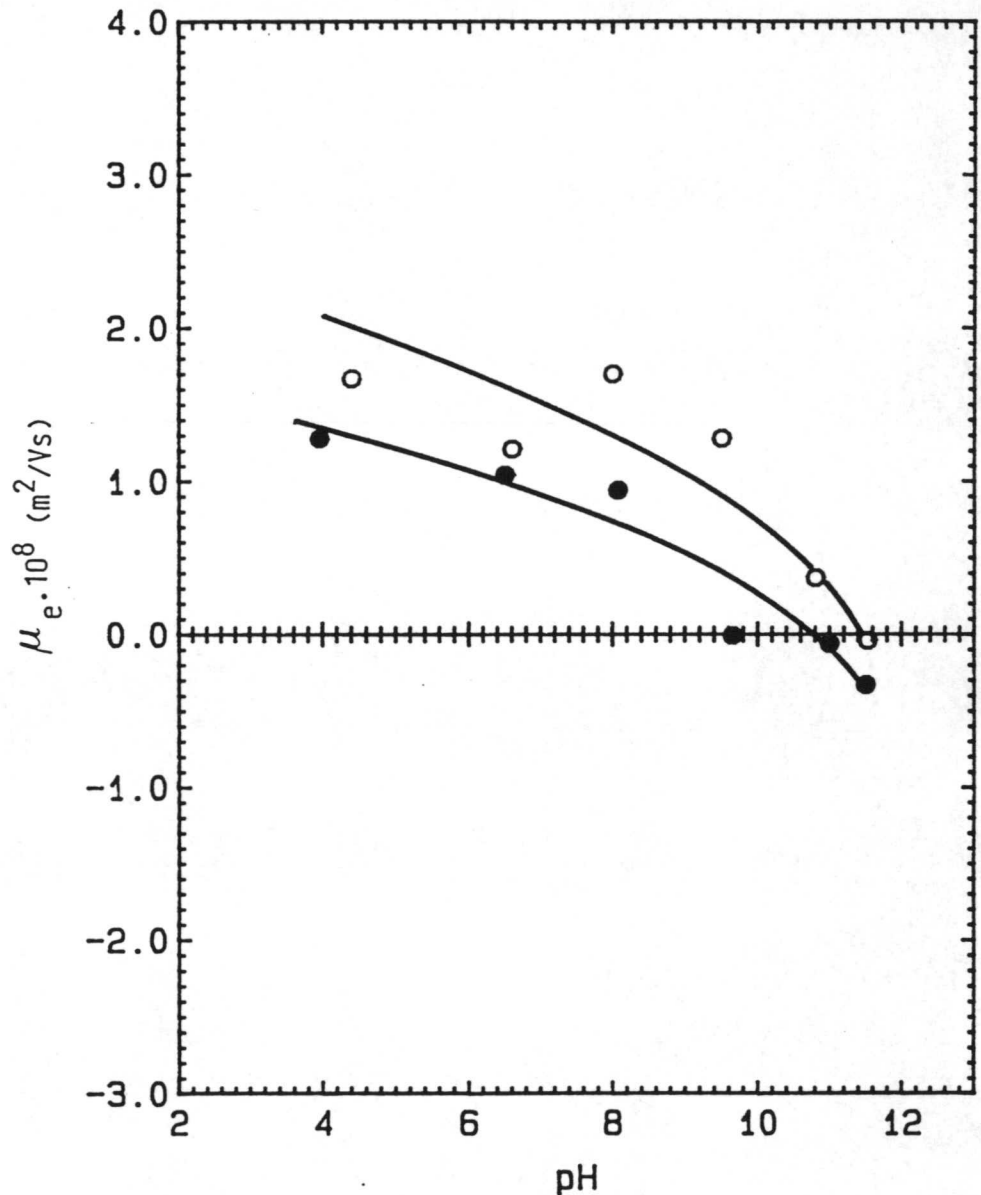
| Nº muestra | $\text{Ca}^{2+} / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ |
|------------|----------------------------------------------|
| I | 1 : 1 |
| II | 5 : 1 |
| III | 10 : 1 |
| IV | 1 : 4 |

En la figura 4.22 se presentan las curvas $\mu_e = \mu_e[\text{pH}]$ de las muestras I y II y las correspondientes a las muestras III y IV están en la figura 4.23 y las curvas frente al pCa en la figura 4.24.

De la figura 4.22 deducimos que las muestras I y II se comportan entre sí de una manera bastante similar, esto es, la μ_e es positiva y constante en un intervalo amplio de pH, el punto isoeléctrico de la muestra I está cercano a 12, siendo algo menor (≈ 11) para la otra muestra. El desplazamiento de la curva (II)

frente a la (I) hacia valores más bajos de movilidad, pensamos que puede atribuirse a la menor presencia en el medio de iones Ca^{2+} (ver Tabla IV.5)

Figura 4.22:
Movilidad electroforética como función del pH:
○ Muestra I
● Muestra II



Las curvas frente al pCa (fig. 4.24) sí presentan cambios más significativos. Se sigue obteniendo, en todos los casos, una dependencia lineal, como era de esperar, pero el pCa, para el cual la $\mu_e = 0$, se desplaza a valores mayores de pCa, es decir, necesitamos mayor concentración de iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ para conseguir movilidades nulas.

Las muestras que sí presentan bastantes discrepancias con lo esperado son la III (10 : 1) y la IV (1 : 4) (fig. 4.23).

La curva de la muestra III frente al pH indica que la movilidad se reduce apreciablemente, aunque sigue siendo positiva, se mantiene el plateau entre 5-10 y el p.i.e. está cercano a $\text{pH} \approx 11$. El pCa oscila poco, se mueve entre 4'20 y 4'37. Frente al pCa (fig. 4.24), se produce un gran desplazamiento del p.i.e., de 5'2 hasta 4'4, aunque se mantiene el comportamiento lineal.

Como se mostrará posteriormente, cuando se sintetiza oxalato cálcico con una proporción inicial $\text{Ca}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de 10 : 1 se está obteniendo la forma dihidrato del OxCa. Además, la gran similitud de las curvas $\mu_s = \mu_s[\text{pH}]$ y $\mu_s = \mu_s[\text{pCa}]$ con las correspondientes al O.C.D. (ver capítulo V) nos lleva a pensar que lo que aquí hemos sintetizado ha sido O.C.D. en vez de O.C.M.

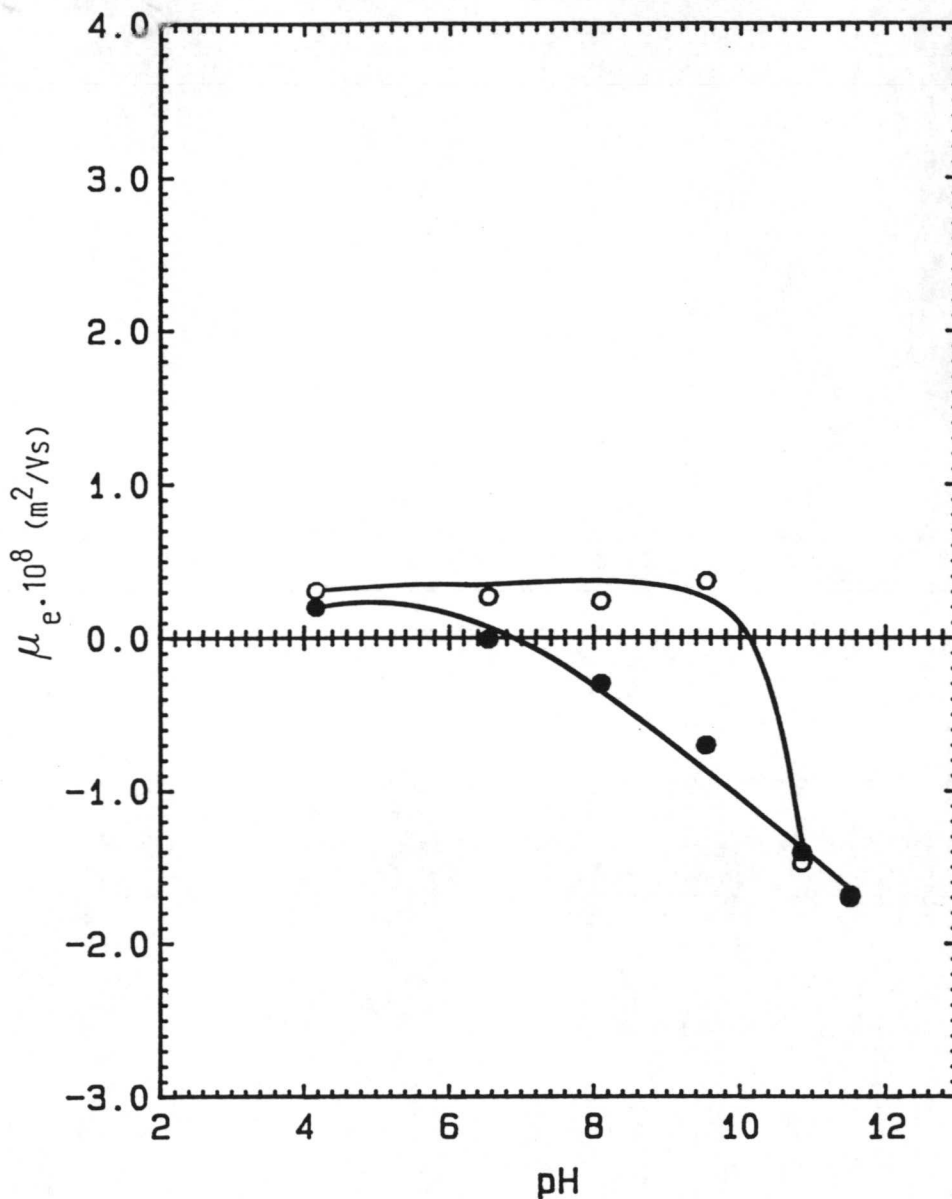
En el caso de la muestra IV (figuras 4.23 y 4.24), sintetizada con una mayor concentración de ion oxalato que de calcio, se observa cómo la curva frente al pH pierde el plateau característico, el punto isoeléctrico disminuye considerablemente hacia la zona ácida y la movilidad, a partir de $\text{pH} = 7$, se hace negativa. Nuestra partícula debe poseer un exceso de iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en su superficie o en la capa de Stern. Si el pH aumenta, se favorece la disociación $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, con lo que la movilidad se hace más negativa y viceversa.

Tabla 4.5

Valores de pH y pCa por muestra 1:1 y 5:1

| 1:1 | | 5:1 | |
|------|-----|------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 4'4 | 4'2 | 4'3 | 4'3 |
| 6'6 | 4'4 | 6'3 | 4'7 |
| 8'0 | 4'3 | 7'0 | 4'7 |
| 9'5 | 4'2 | 9'5 | 4'7 |
| 10'8 | 4'2 | 10'6 | 5'6 |
| 11'5 | 4'2 | 11'5 | 4'6 |

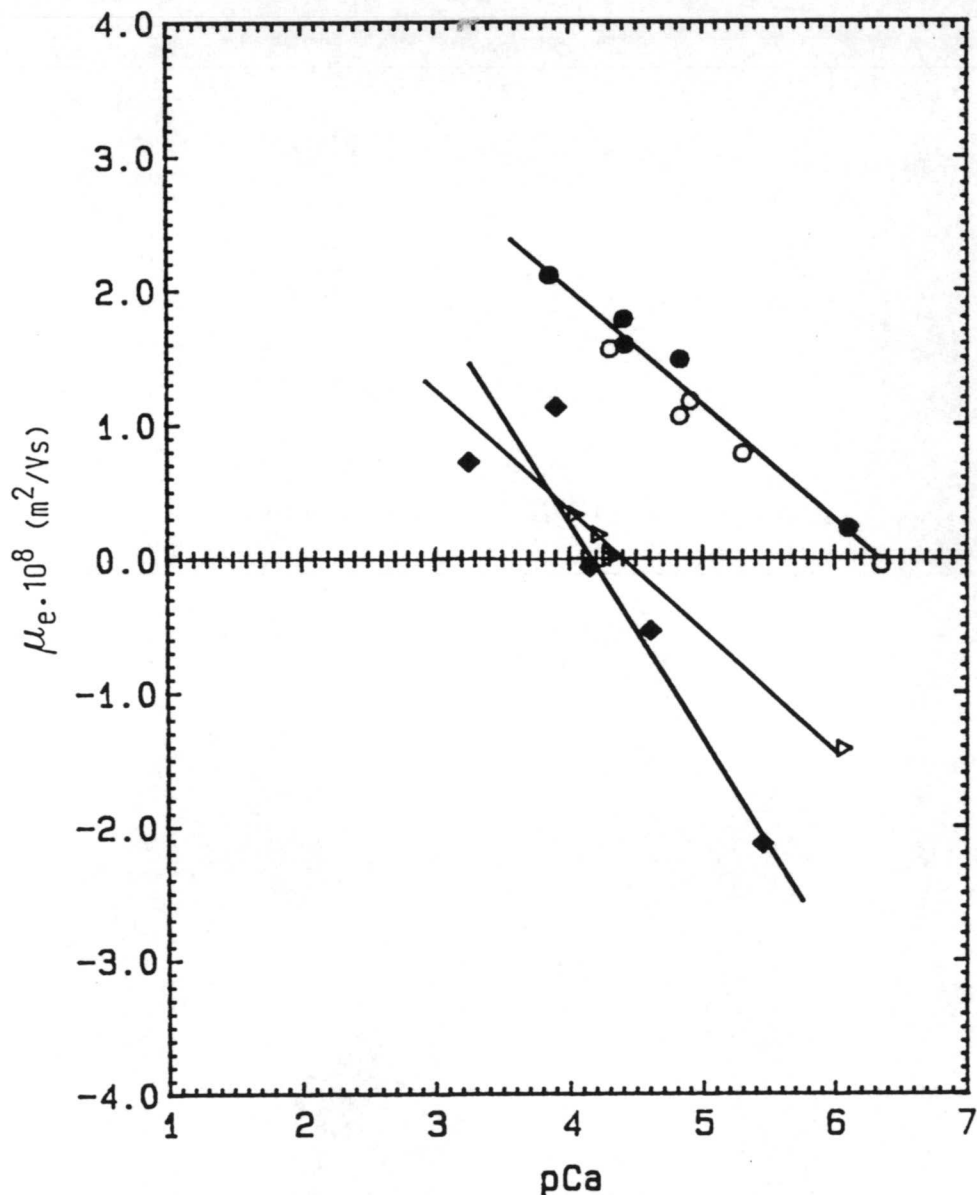
Figura 4.23
 Movilidad
 electroforéti
 ca como
 función del
 pH:
 ○ Muestra III
 ● Muestra IV



La curva $\mu_e = \mu_e[\text{pCa}]$ corrobora los resultados anteriores: necesitamos una fuerte presencia de Ca^{2+} en el medio ($[\text{Ca}^{2+}] > 10^{-3.5}$) si pretendemos obtener movilidades positivas.

Figura 4.24
Movilidad
electroforética
frente al
pCa:

- Muestra I
- Muestra II
- △ Muestra III
- Muestra IV



B) Sintetis en orina simulada

El problema básico al que confluirán todos los estudios sobre cristalización de OxCa es la nucleación, crecimiento y agregación de los cristales de oxalato en la orina real "in vivo". Mientras tanto, hay que acercarse gradualmente al problema, por ello, sintetizamos O.C.M. en un medio lo más parecido posible a la orina real y pretendemos ver si presenta un comportamiento electrocinético diferente al oxalato

sintetizado en agua a la misma temperatura - 75°C- y en la misma proporción inicial de iones $\text{Ca}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (1 : 1).

La dependencia de μ_e con el pH está en la fig. 4.25 y con el pCa, en la fig. 4.26.

Figura 4.25
Movilidad
electroforéti
ca frente al
pH de la
muestra V

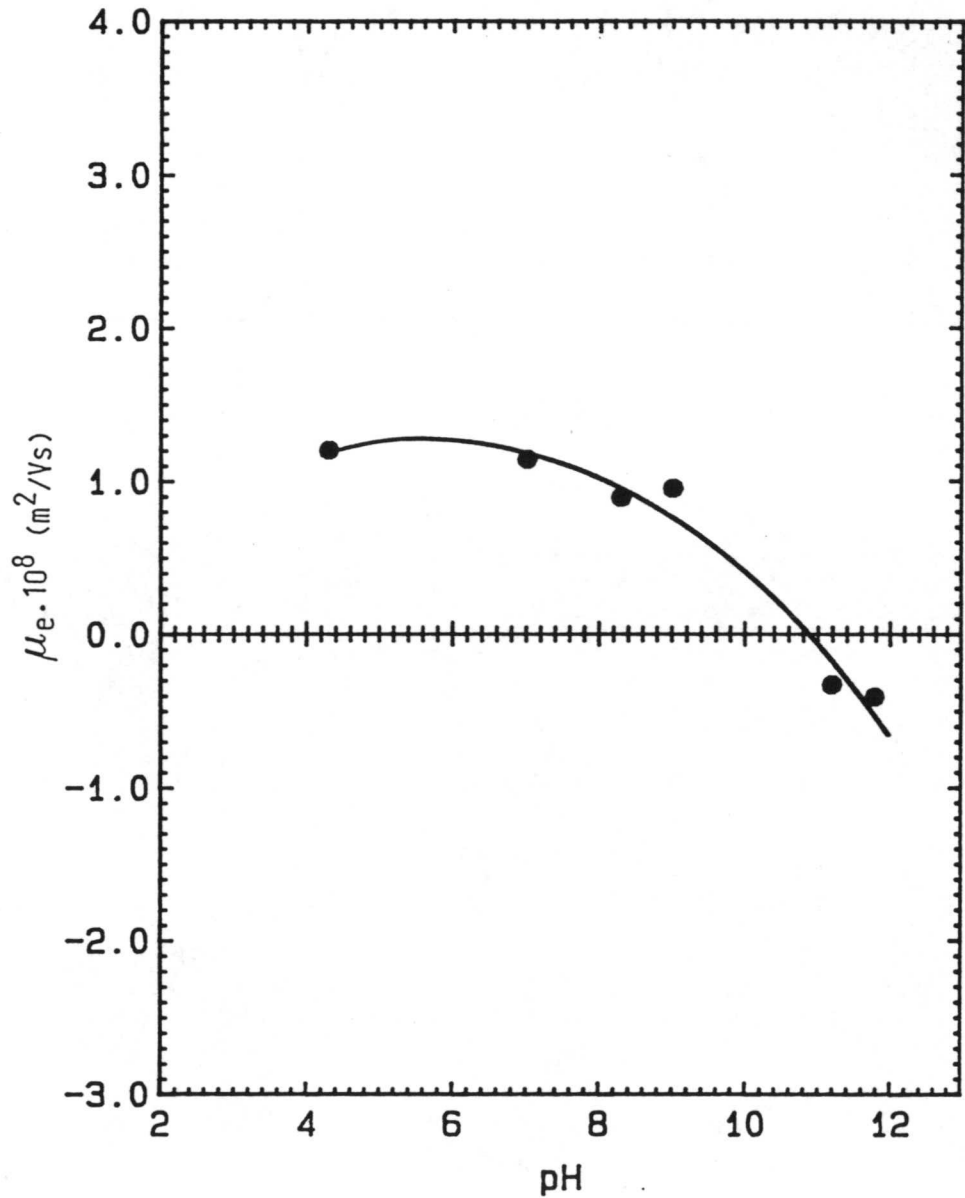
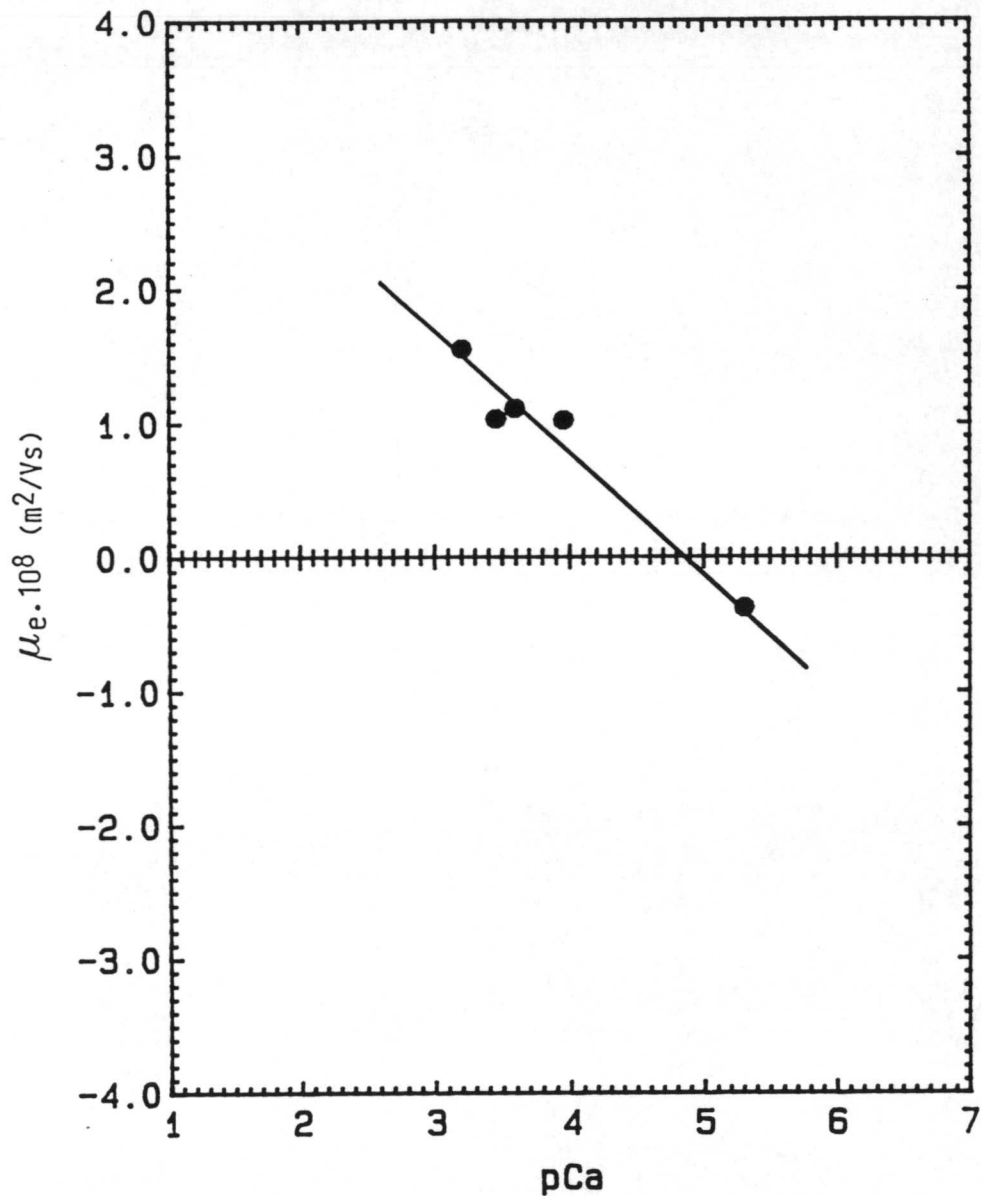


Figura 4.26
 Movilidad
 electroforéti
 ca frente al
 pCa de la
 muestra V



La dependencia con el pH es bastante similar a las ya conocidas, aunque en el medio existe una mayor proporción de Ca^{2+} (pCa \approx 3'70-3'90). Lo más notable es que el punto isoeléctrico está sobre 4'9-5'0, acercándose bastante al de O.C.M. comercial.

En definitiva, la estructura superficial de las partículas de OxCa es suficientemente estable como para que el cambio del medio en que se sintetiza, no le afecte apreciablemente.

C) *Síntesis en orina simulada variando $[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}]$*

Utilizando orina simulada y, a 37°C, sintetizamos oxalato cálcico pero cambiando la proporción inicial en la que aparecen los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$. Las muestras que obtenemos son:

| Nº muestra | $Ca^{2+} : C_2O_4^{2-}$ |
|------------|-------------------------|
| 6 | 1 : 1 |
| 7 | 5 : 1 |
| 8 | 10 : 1 |

En las figuras 4.27 y 4.28 aparecen las curvas respecto al pH y al pCa, respectivamente. La Tabla 4.6 contiene los pCa correspondientes a la curva $\mu = \mu[pH]$

Tabla IV.6

Valores de pH y pCa para muestras sintetizadas en orina simulada a 37°C

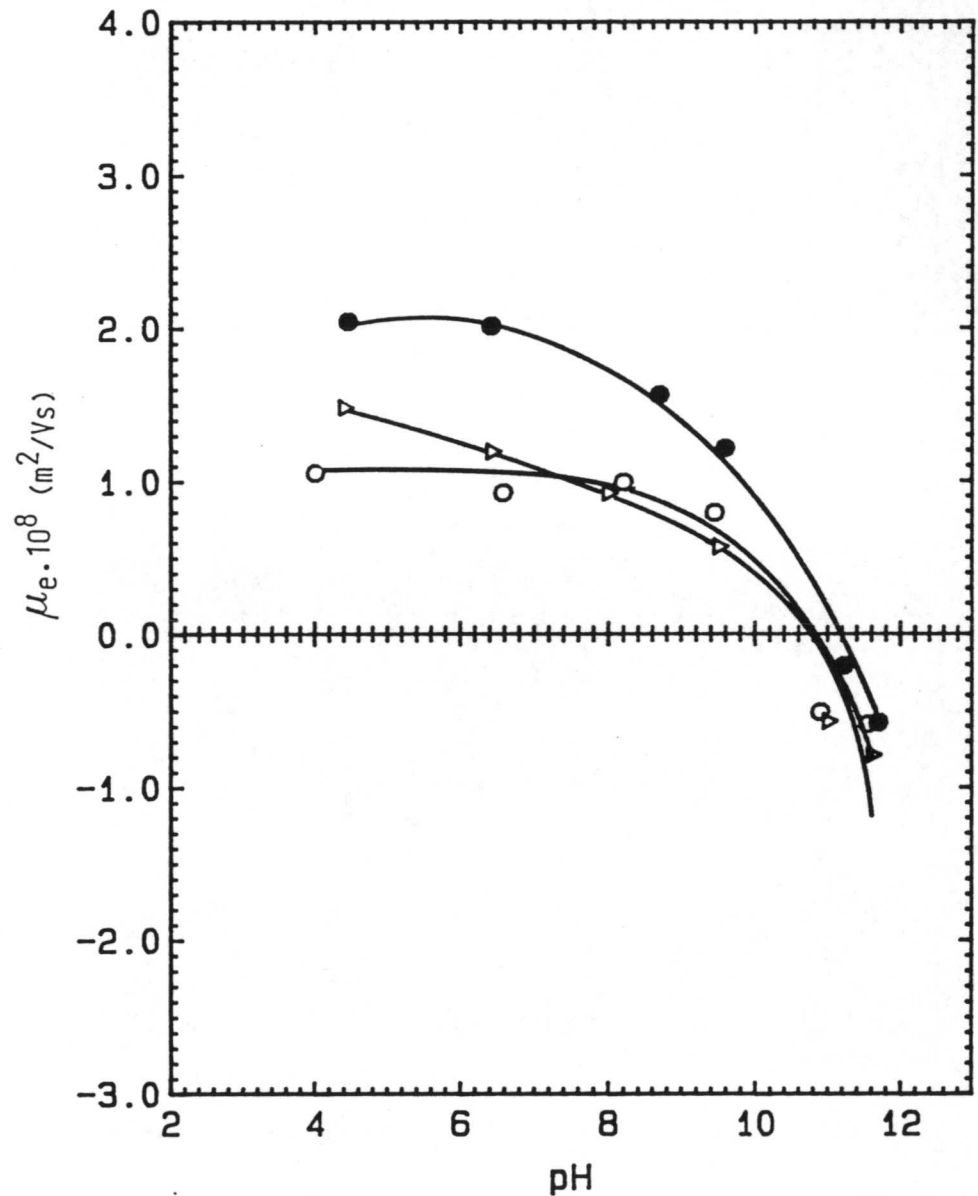
| pH | 1:1 | | pH | 5:1 | | pH | 10:1 | |
|------|-----|------|------|-----|-----|------|------|-----|
| | pH | pCa | | pCa | pCa | | pCa | |
| 4'0 | | 3'81 | 4'5 | | 3'5 | 4'4 | | 3'3 |
| 6'6 | | 4'2 | 6'5 | | 3'4 | 6'4 | | 3'6 |
| 8'2 | | 4'1 | 8'6 | | 3'6 | 7'9 | | 3'7 |
| 9'5 | | 4'1 | 9'5 | | 3'7 | 9'5 | | 3'6 |
| 10'9 | | 3'8 | 11'0 | | 4'2 | 11'0 | | 3'7 |
| 11'6 | | 4'0 | | | | 11'7 | | 3'7 |

Las muestras 6 y 7 tienen el comportamiento esperado del O.C.M. frente al pH, con el plateau característico y un punto isoeléctrico bastante similar ($pH \approx 11$), aunque la muestra 6 ($Ca^{2+}/C_2O_4^{2-} = 1/1$), presente valores de μ_e más pequeños (debido al diferente pCa del medio) (ver Tabla IV.6).

Sin embargo, con la muestra 8 (10 : 1) ya no se delimita tan claramente el plateau de adsorción, la movilidad disminuye según aumenta el pCa. La similitud de esta curva con la de la fig. 4.22 nos hace pensar que, también en orina simulada, si sintetizamos en proporción 10/1 = $\text{Ca}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, obtendremos O.C.D.

Figura 4.27
Movilidad electroforética frente al pH:

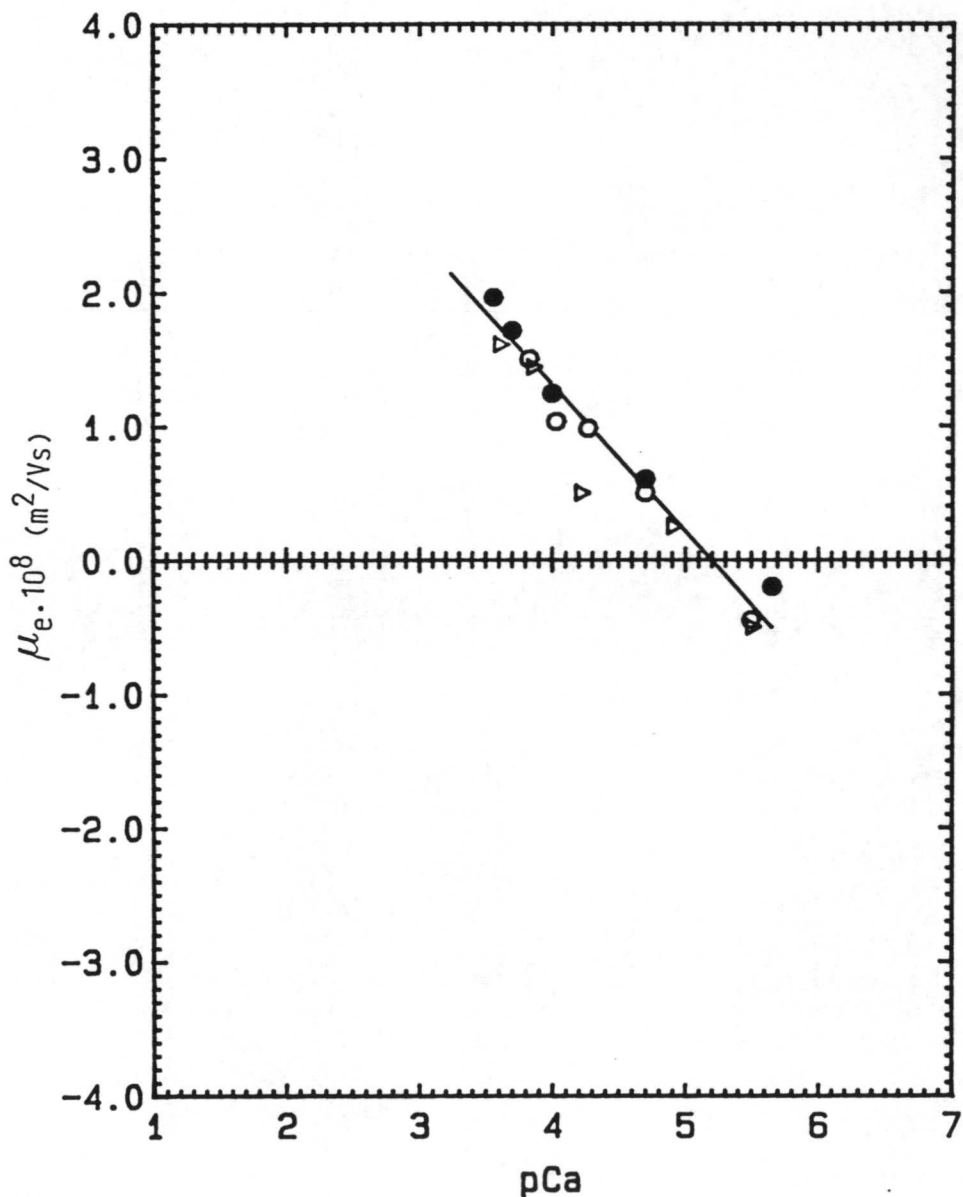
- Muestra VII
- Muestra VI
- △ Muestra VIII



Lo anterior se confirma al analizar las curvas frente al pCa (fig. 4.26). Tanto la muestra 6, como la 7, presentan un punto isoeléctrico cercano al 5'2, característico del O.C.M., mientras que el p.i.e. de la n^o 8 es algo menor de 5.

Con los medios utilizados, no podemos distinguir claramente si las diferencias en μ_e encontradas vienen de una mayor carga superficial de las partículas, debido a su diferente síntesis, o se deben al carácter determinante del potencial del ión Ca^{2+} del medio de medida.

Figura 4.28:
Movilidad
electroforéti
ca frente al
pCa:
● Muestra VII
○ Muestra VI
△ Muestra VIII



D) *Inhibidores potenciales de la urolitiasis cálcica*

Los resultados de los apartados anteriores nos llevan a pensar que, en general, a pesar de su origen diferente, las

partículas de O.C.M. frente al pH y pCa presentan idénticas variaciones en la μ_e .

La muestra que tiene un comportamiento electrocinético más parecido al presentado por el O.C.M. comercial es la sintetizada en orina simulada, a 37°C, con una proporción inicial de iones $\text{Ca}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de 5 a 1; ésta nos va a servir como patrón de O.C.M. en los sucesivos análisis electrocinéticos.

En la orina real existen una gran variedad de sustancias que intervienen en todos los procesos urolitiásicos y se les denomina inhibidores o promotores de la nucleación, crecimiento y agregación de los microcristales de OxCa.

Es evidente que, en la agregación de cristales, un factor importante es la atracción-repulsión debida al estado eléctrico de los coloides, de ahí que el potencial ζ sea una magnitud cuyo conocimiento nos puede suministrar bastante información sobre la carga electrocinética de la partícula.

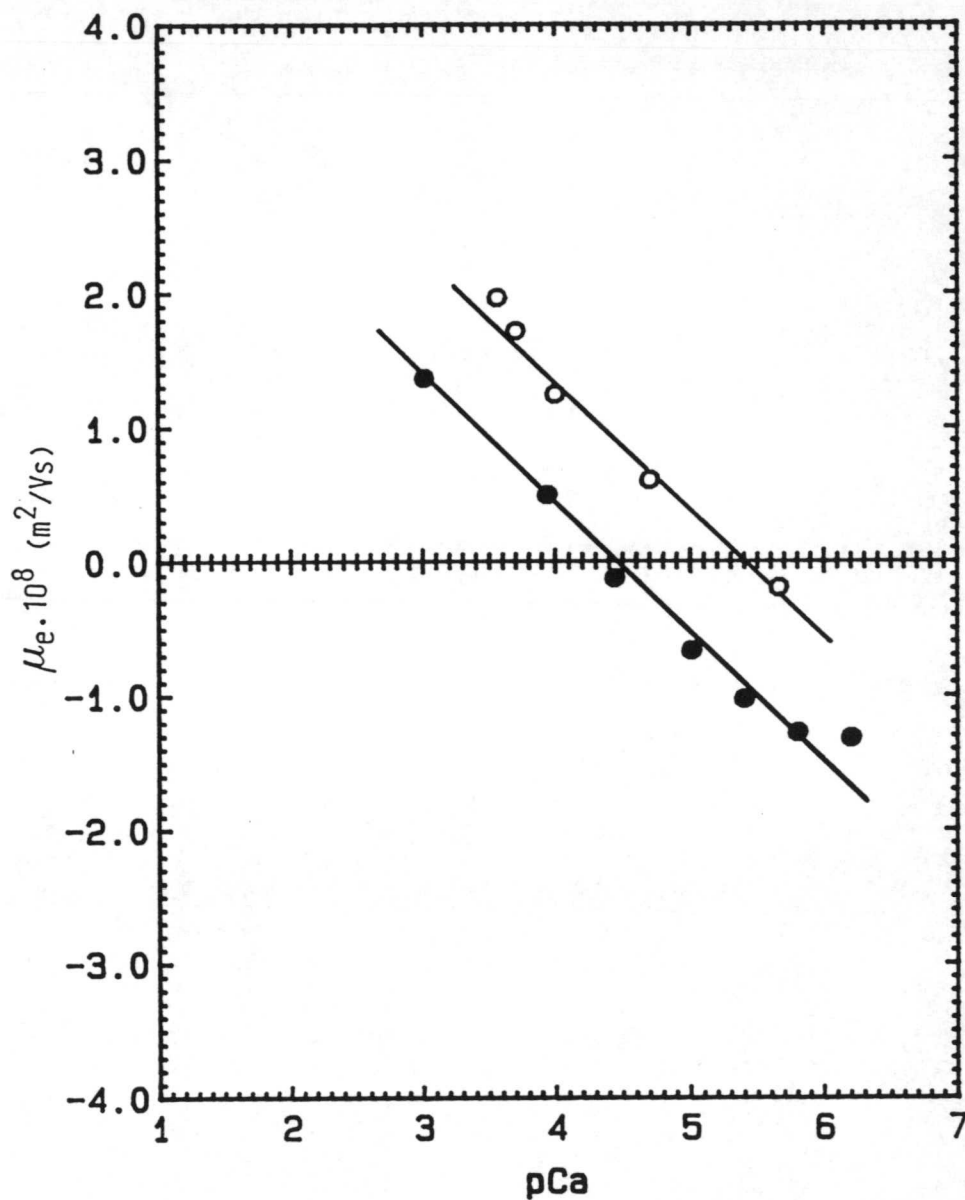
En este apartado pretendemos estudiar en suspensiones acuosas, a 25°C, la variación del potencial ζ de las partículas de O.C.M. patrón frente a concentraciones crecientes de compuestos con un potencial efecto inhibitor del crecimiento cristalino y de la agregación.

En el capítulo III hemos señalado la dificultad de sintetizar cristales de un solo tipo de hidrato de oxalato cálcico, (Walter-Levy, 12). Los hidratos superiores (di y trihidrato) son termodinámicamente inestables y se acaban transformando en el más estable, el monohidrato (O.C.M.).

Una demostración de la estabilidad de la d.c.e. de éste último la obtenemos si comparamos el comportamiento electrocinético de la muestra patrón (muestra A) con el de otro O.C.M. sintetizado de idéntica forma, pero cuyos cristales se dejan en suspensión acuosa, al menos un mes, antes de las medidas de

Figura 4.29:
Movilidad
electroforéti
ca frente al
pCa:

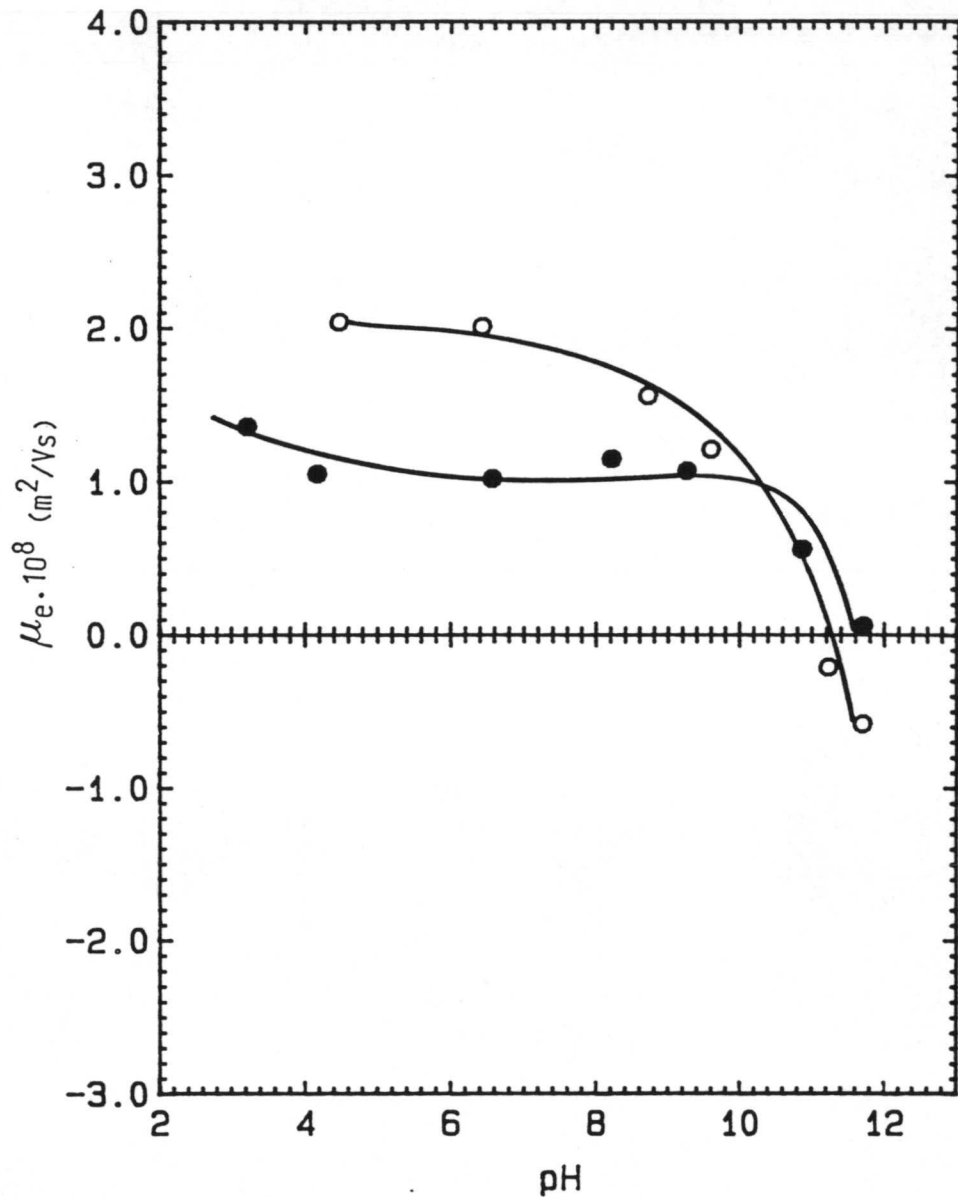
● Muestra A
○ Muestra B



Frente al pH (fig. 4.30), ambas muestras presentan análogo comportamiento, esto es, valores constantes de movilidad en el intervalo de pH de 5 a 10, aumento de valor a pH bajos y, disminución seguida y cambio de signo a pH elevados. El punto isoeléctrico se encuentra cercano a 12'0.

Figura 4.30:
Movilidad
electroforéti
ca frente al
pH:

● Muestra A
○ Muestra B



En resumen, estos datos nos confirman lo reproducible que es el comportamiento electrocinético del O.C.M.

1. Pirofosfatos

El anión pirofosfato, $P_2O_7^{4-}$, existe en la orina humana en una concentración que oscila entre 10^{-7} y 10^{-4} M, (Ligabue, 13). Su papel en la formación de cálculos renales ha sido y es objeto de numerosas investigaciones (14, 15).

Robertson (15) ha estudiado el efecto que provoca el pirofosfato sobre la velocidad de crecimiento cristalino y agregación de los cristales de oxalato cálcico generados espontáneamente en un cristalizador. Según este autor existe correlación entre la actividad inhibidora y las variaciones de potencial zeta de los cristales, obteniendo variaciones en ζ desde +20 hasta -20 mV. Dado el efecto que este anión tiene sobre el crecimiento cristalino del O.C.M., nos ha parecido interesante su estudio. Así, la figura 4.31 presenta nuestros resultados experimentales obtenidos con las muestras B y patrón.

Es de destacar que, con ambos patrones, obtenemos el mismo comportamiento de potencial ζ , coincidiendo ambas curvas. El potencial ζ comienza siendo positivo y, a concentraciones de 10^{-5} M se invierte el signo de la partícula de O.C.M. Los cristales tienen carga electrocinética negativa cuando $[P_2O_7^{4-}] > 10^{-5}$ M.

Tabla 4.7

pH y pCa correspondientes al ion Pirofosfato

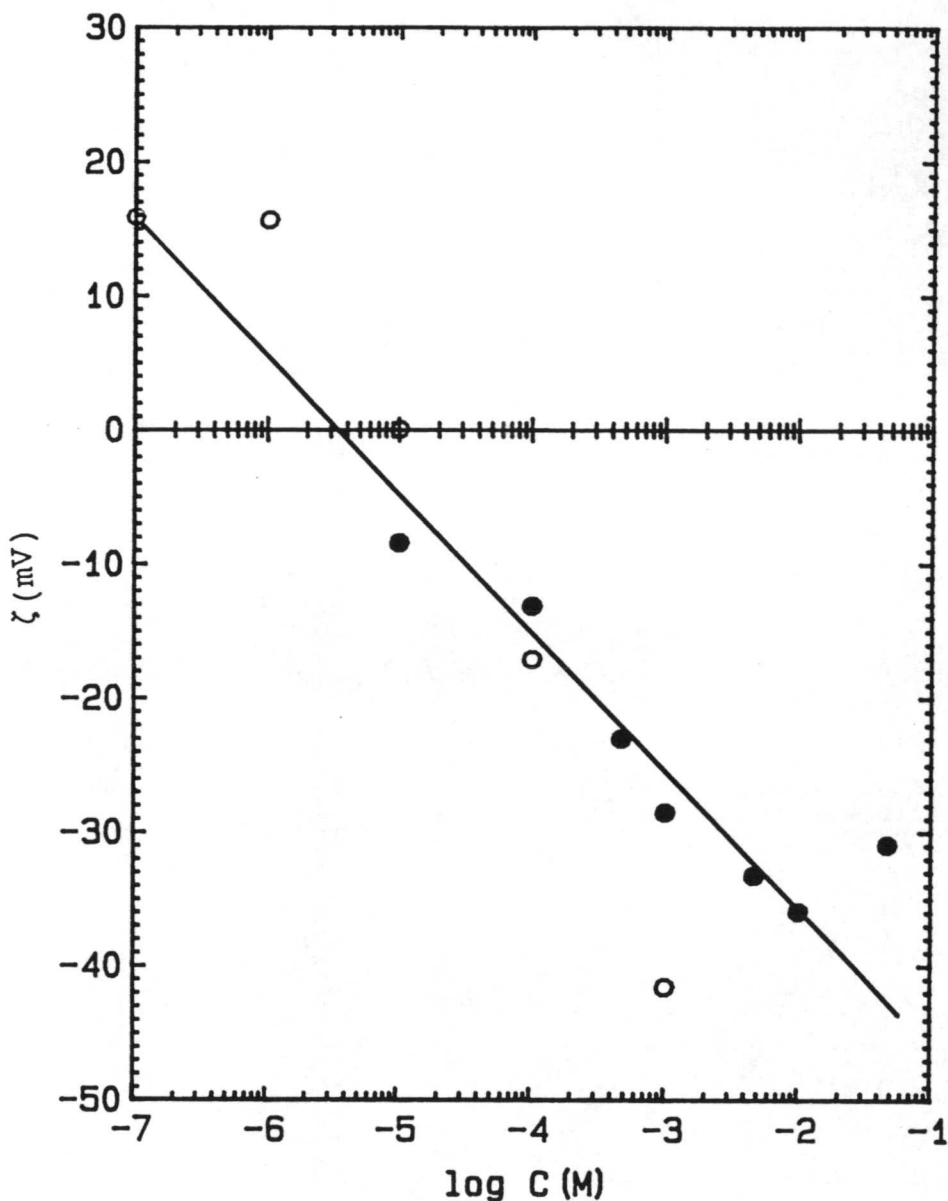
| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|------|-----|
| 10^{-5} | 4'9 | 4'1 |
| 10^{-4} | 5'0 | 4'3 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 7'2 | 5'0 |
| 10^{-3} | 7'5 | 5'4 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 9'5 | 6'1 |
| 10^{-2} | 9'7 | 6'2 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 10'1 | 6'6 |

El carácter básico del $P_2O_7^{4-}$ hace que el pH del medio aumente desde 4'90 hasta 10'0 (Tabla IV.7); al mismo tiempo, la concentración de Ca^{2+} en el medio disminuye desde $7'94 \times 10^{-5}$ M hasta $2'69 \times 10^{-7}$ M.

El aumento en el pH no nos justifica esas variaciones del potencial ζ ; por otro lado, la gran disminución de la concentración de Ca^{2+} sí puede que sea la responsable de los cambios, pues, para un valor de pCa mayor de 5'2, el potencial superficial (véase ecuación 4.2) se hace negativo y ζ también lo sería. Esta última hipótesis nos llevaría (ecuación 4.2) a que, para un pCa $\approx 6'57$, el potencial zeta estuviera alrededor de 15 mV, lo que no concuerda demasiado bien con los datos experimentales. Como,

a concentraciones elevadas de $P_2O_7^{4-}$, el potencial zeta toma valores más negativos, debemos admitir que existe adsorción específica de los iones $P_2O_7^{4-}$ ó $HP_2O_7^{3-}$. Esta idea es defendida por bastantes autores (Curreri, 1).

Figura 4.31:
Potencial zeta
del OCM frente
a concentra-
ción de piro-
fosfato:
● Muestra A
○ Muestra B

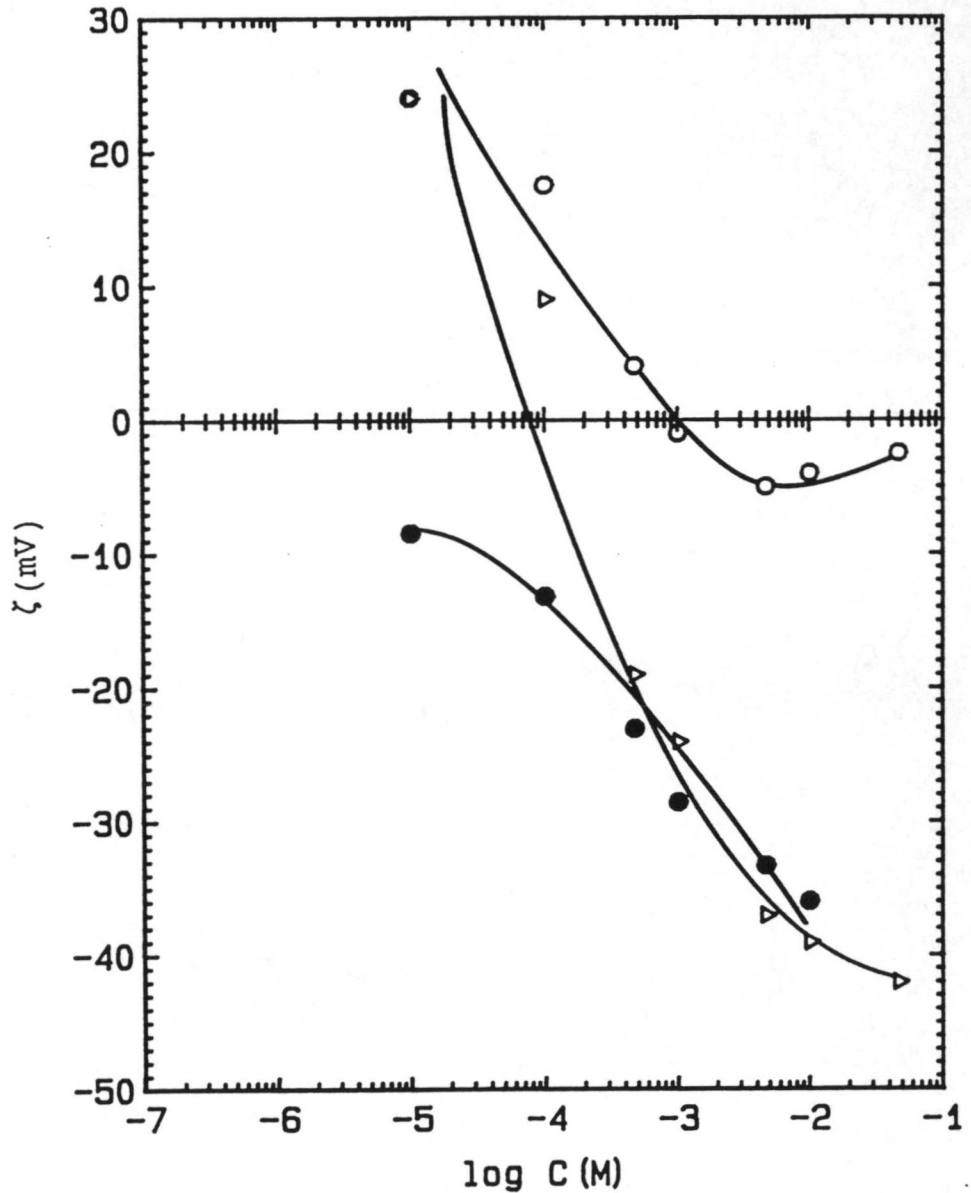


El hecho de que a $[P_2O_7^{4-}] > 10^{-3}$ M se obtengan valores constantes de ζ induce a pensar que pueda existir una saturación en la ocupación de los lugares de adsorción de la partícula de O.C.M.

En la figura 4.32 se presentan los resultados de la

aplicación del modelo N-G-S-G con y sin adsorción específica. La curva de mejor ajuste la obtenemos con un potencial de adsorción del ión $P_2O_7^{4-}$ de -80 mV.

Figura 4.32:
Potencial zeta frente a concentración de pirofosfato:
● Experimental
○ Teórico sin adsorción
△ Teórico con adsorción



2. Citratos

Los citratos ($C_6H_5O_7^{3-}$), según Butz (16), son un importante inhibidor fisiológico de la cristalización de las sales de calcio en la orina. Entre las más frecuentes anomalías químicas que presenta la orina de los pacientes con cálculos renales, está un

Así pues, los iones $C_6H_5O_7^{3-}$ ó $HC_6H_5O_7^{-2}$ deben adsorberse específicamente sobre la superficie de las partículas de O.C.M., llenando completamente la capa de Stern, como lo demuestran los valores casi constantes de ζ a concentraciones elevadas.

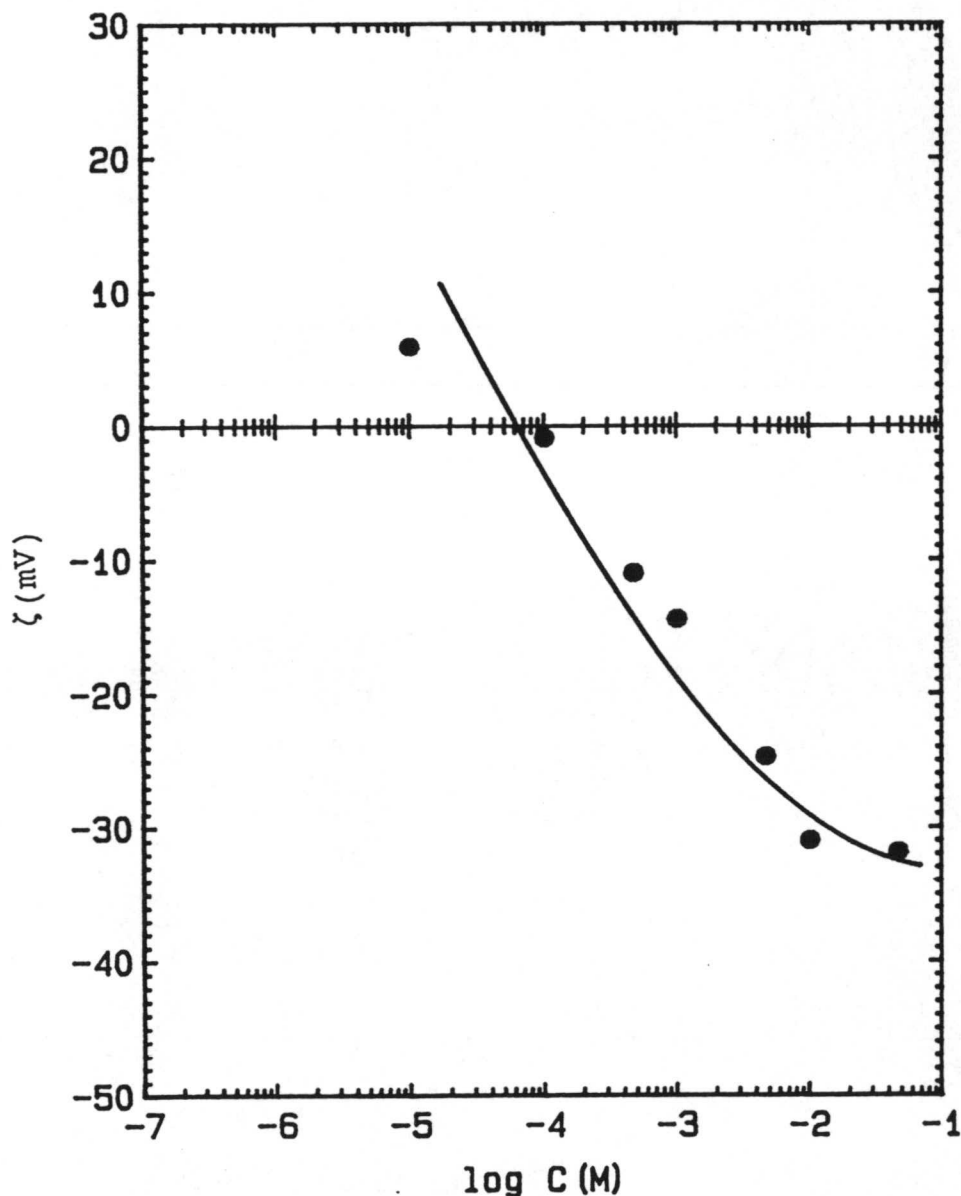
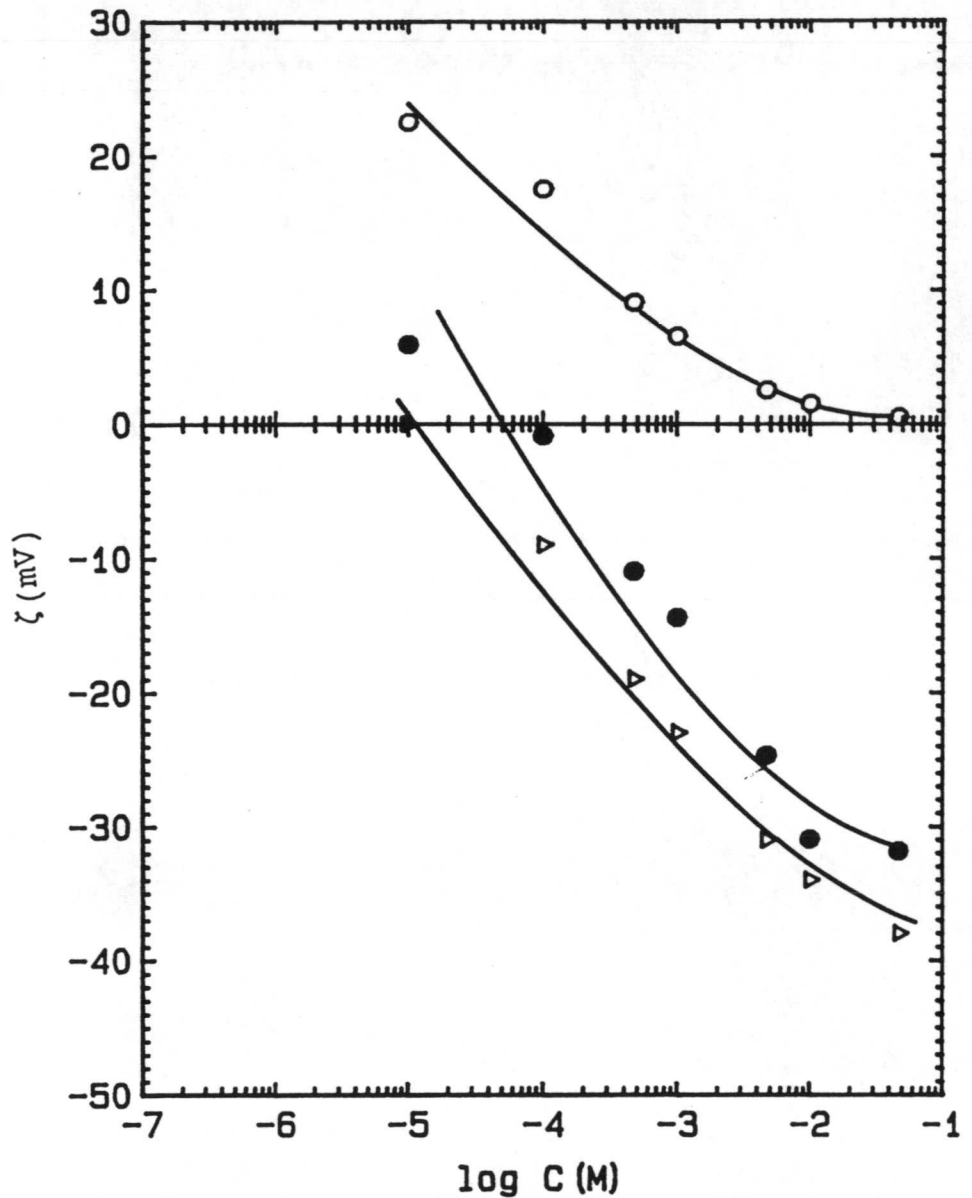


Figura 4.33:
Potencial zeta
del OCM frente
a la concen-
tración de
citrato

La aplicación del modelo que venimos utilizando (Fig. 4.34) demuestra que el mejor acuerdo entre teoría y experimento se produce cuando admitimos para el potencial de adsorción del citrato el valor -90 mV y para el Na^+ el valor +65 mV.

Figura 4.34:
Potencial zeta
frente a
concentración
de citrato:

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción



3. Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

El comportamiento de ζ frente a la adición de urea lo vemos en la figura 4.35. El potencial zeta es positivo en todo el intervalo de concentraciones utilizado, aunque disminuye gradualmente con el aumento de la cantidad añadida.

La urea es débilmente básica, lo que se traduce en un ligero aumento del pH del medio (de 5'8 a 6'1).

El pCa se mantiene constante (Tabla 4.9), en torno a 4.0, lo que nos llevaría (ecuación 4.2) a obtener un ζ del orden de 11'6 mV, que es el que obtenemos con una concentración inicial de urea de 10^{-5} M. Pero, la disminución de ζ al aumentar la concentración de urea, no se puede explicar en base al pCa, pues éste se mantiene constante (Tabla 4.9) en todo el intervalo de concentraciones usadas.

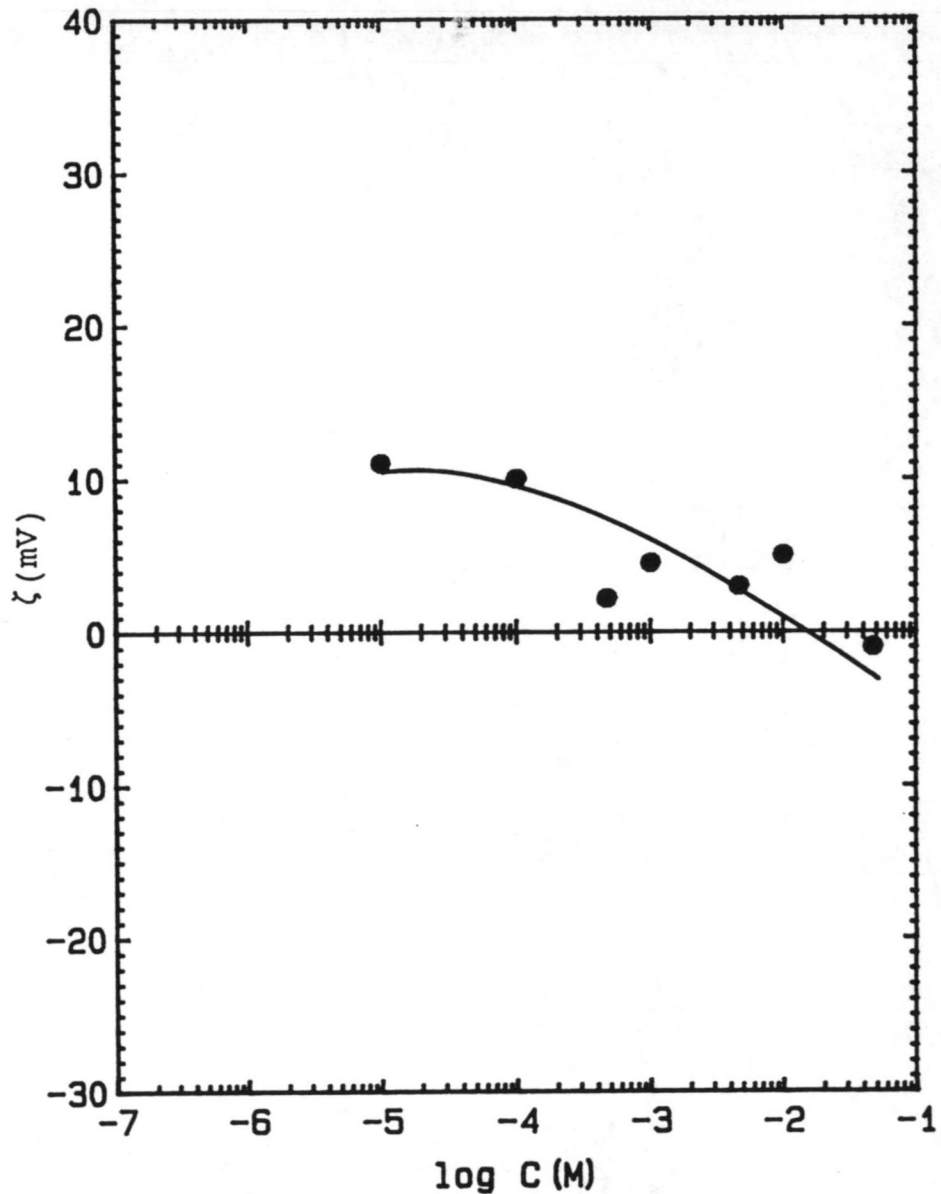
Tabla 4.9

pH y pCa correspondiente a la Urea

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-5} | 5'8 | 3'9 |
| 10^{-4} | 5'6 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 6'1 | 3'9 |
| 10^{-3} | 5'9 | 3'9 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 6'0 | 3'9 |
| 10^{-2} | 6'6 | 3'9 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 6'1 | 4'0 |

Robertson (18) señala que, dentro del rango de concentraciones de la urea en orina (11-20 g/l), esta molécula produce un pequeño pero significativo grado de inhibición, lo que puede deberse a una adsorción sobre los lugares activos de los cristales de O.C.M. o a la formación de una capa de hidratación que constituyan una barrera a la difusión de iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ del seno de la disolución a la superficie del cristal.

Figura 4.35:
Potencial zeta
del O.C.M.
frente a la
concentración
de urea.

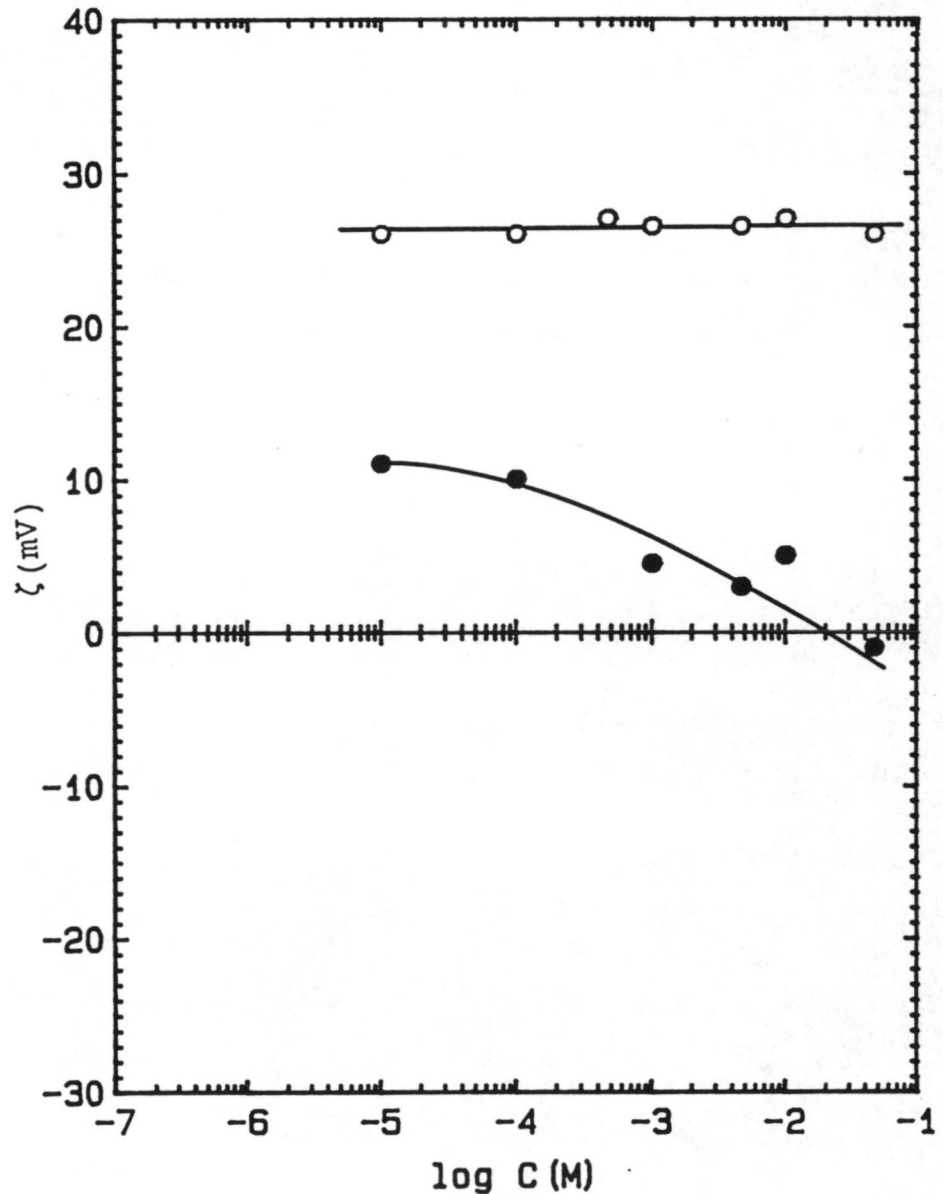


No creemos muy factible la adsorción de urea, sino que pensamos que ésta se comporta como si fuese un electrolito indiferente, esto es, no interaccionan con la superficie y, al aumentar su concentración, la d.c.e. se comprime, traduciéndose esta compresión en una disminución del potencial ζ (fig. 4.36).

En esta ocasión, el modelo N-G-S-G no responde correctamente al comportamiento experimental. Al ser una molécula poco polar, los únicos iones presentes en el medio son los H^+ , OH^- , Ca^{2+} , $C_2O_4^{2-}$ y $HC_2O_4^-$. Como el pH y el pCa permanecen prácticamente constantes,

el valor de ζ , sin suponer adsorción específica, se mantiene constante en todo el intervalo de concentraciones, reflejando un valor bastante diferente del medido experimentalmente. El modelo no refleja los cambios que ocurren cuando se trata de una sustancia no-iónica.

Figura 4.36:
Potencial zeta
frente a
concentración
de urea:
● Experimental
○ Teórico sin
adsorción



4. Creatinina

Dentro de lo que, en Bioquímica, se conoce como ciclo de la urea, se genera, entre otros, el aminoácido llamado arginina

($C_6H_{14}N_4O_2$). Una variación del ciclo de la urea es la condensación de la glicina ($C_2H_5NO_2$) con arginina para dar ornitina ($C_5H_{12}N_2O_2$) y el guanido acetato ($C_3H_9N_4O_2$).

El guanido-acetato, por metilación del grupo amino secundario con un metilo procedente de la S-adenosil-metionina origina la "creatina", componente esencial de los fosfógenos (fundamentalmente musculares) de los vertebrados. Los fosfógenos sirven como almacén de energía en el músculo.

La creatinina, mediante la creatinina quinoso, se fosforila a creatinina-fosfato y ésta última, ocasionalmente y mediante una reacción no catalizada por enzimas, se cicla dando creatinina ($C_4H_7N_3O$), compuesto nitrogenado que es eliminado en la orina en cantidades relativamente proporcionales al tamaño de la masa muscular del individuo. La creatina forma parte de las pérdidas obligatorias de nitrógeno. Coe (19) ha encontrado un contenido de 1675 mg de creatinina en orina recogida durante 24 horas.

En la fig. 4.37 vemos cómo el aumento de su concentración deja inalterado el potencial ζ de nuestra muestra patrón.

El pH y el pCa no cambian con la concentración de creatinina (Tabla IV.10). El nivel de calcio libre se mantiene en torno a 10^{-4} M, lo que, según la ecuación 4.2, originaría un potencial zeta de 10^5 mV, bastante cercano al encontrado

experimentalmente ($\approx 10^8$ mV). Así pues, la distribución de potencial eléctrico en la d.c.e. del sistema OCM-H₂O-Creatina viene determinada básicamente por la distribución de los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$. La creatinina, se comporta como una molécula

Tabla 4.10

pH y pCa correspondiente a la Creatina

| C (M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-5} | 5'2 | 4'2 |
| 10^{-4} | 5'5 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 6'0 | 4'0 |
| 10^{-3} | 6'2 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 6'2 | 4'0 |
| 10^{-2} | 6'5 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 7'0 | 4'1 |

electrocinéticamente indiferente.

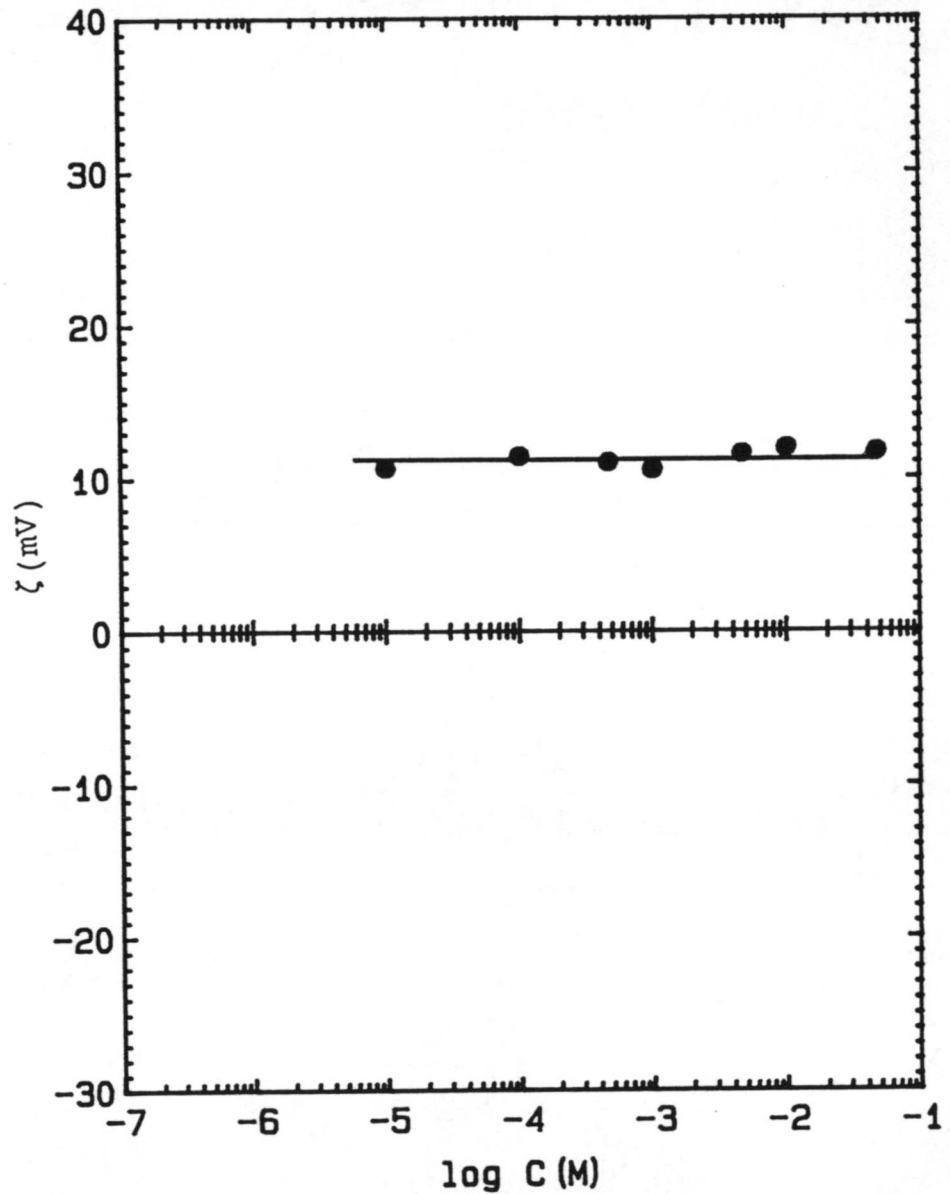
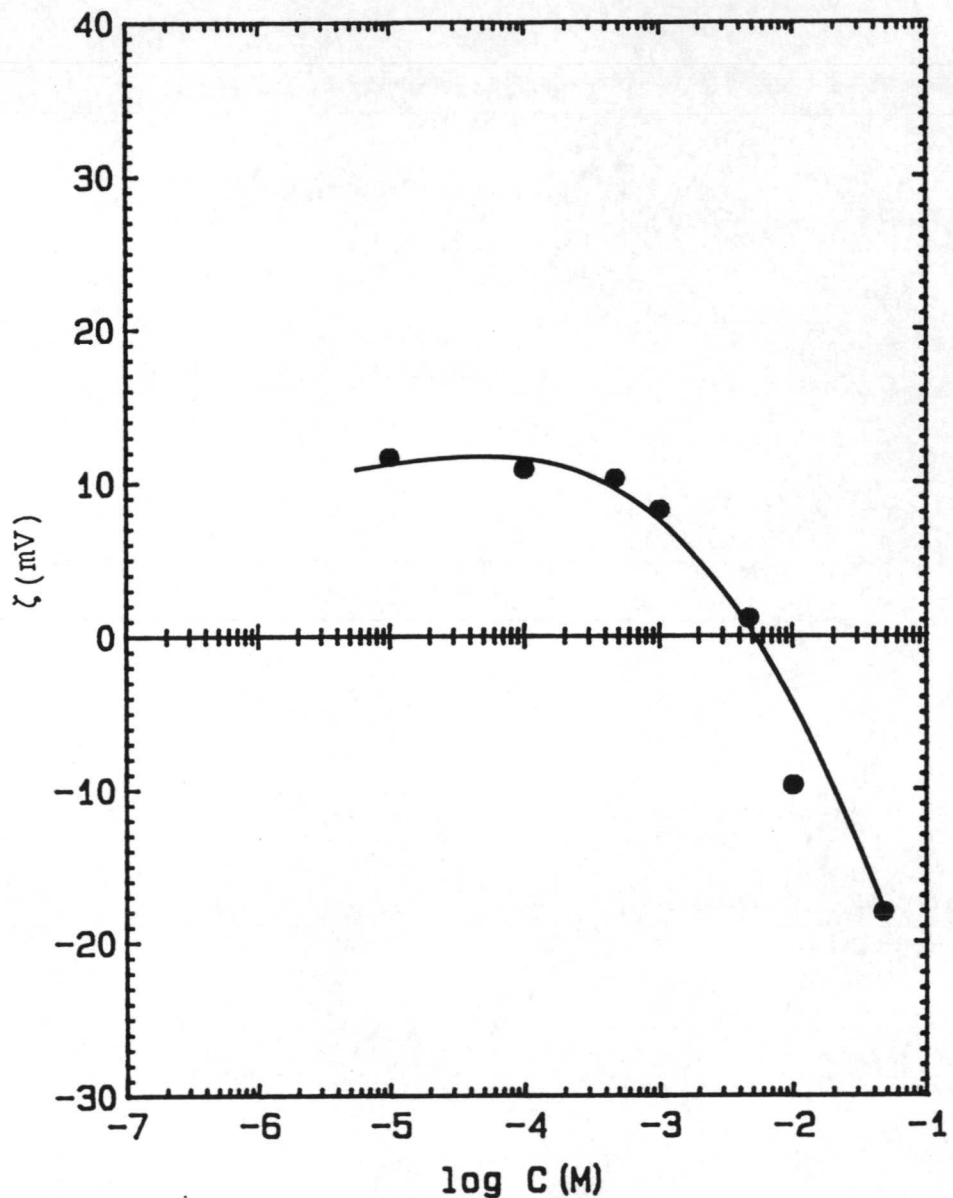


Figura 4.37:
Potencial zeta
del O.C.M.
frente a la
concentración
de creatinina.

5. Fosfatos (Na_2HPO_4)

Sutor (9) hace referencia a que una ingestión diaria de fosfatos inorgánicos elimina completamente la cristaluria oxalocálcica en el caso concreto de 25 niños, demostrando que, en proporciones similares, los compuestos, Na_2HPO_4 y KH_2PO_4 , reducen la cristalización de la whewhellita (O.C.M.) y que, a concentraciones mayores, prácticamente previene su formación.

Figura 4.38
Potencial zeta
del O.C.M.
frente a la
concentración
de fofato.



Curreri (1), midiendo movilidades de partículas de O.C.M., en presencia de Na_2HPO_4 , señala que puede existir un cambio de signo de la carga electrocinética a concentraciones mayores de 10^{-2} M de Na_2HPO_4 .

En la figura 4.38 observamos cómo, según aumenta la concentración de Na_2HPO_4 , el potencial ζ disminuye y, a cocentraciones superiores a 5×10^{-3} M de electrolito se hace negativo. El punto isoeléctrico lo situamos alrededor de la citada concentración.

Los valores de pH (Tabla IV.11) no justifican el cambio de signo. En cambio, un aumento de pCa de 4'0 a 5'0 origina que el potencial superficial Ψ_0 se haga más pequeño, aunque siga siendo positivo, y que, por tanto, el potencial zeta disminuya. Como el pCa es menor que 5'2, nunca, según la ecuación 4.2, tendríamos potenciales ζ negativos; así pues, debemos admitir la adsorción específica de los iones HPO_4^{2-} ó H_2PO_4^- como el mecanismo responsable de la carga electrocinética negativa de la partícula de O.C.M. a concentraciones elevadas de HPO_4^{2-} .

En la figura 4.39 representamos las curvas que desarrollan el modelo teórico de d.c.e. Se confirman los resultados obtenidos con el O.C.M. comercial y los potenciales de adsorción son ahora

$$\phi_{\text{HPO}_4^{2-}} = - mV \text{ y } \phi_{\text{Na}^+} = + mV$$

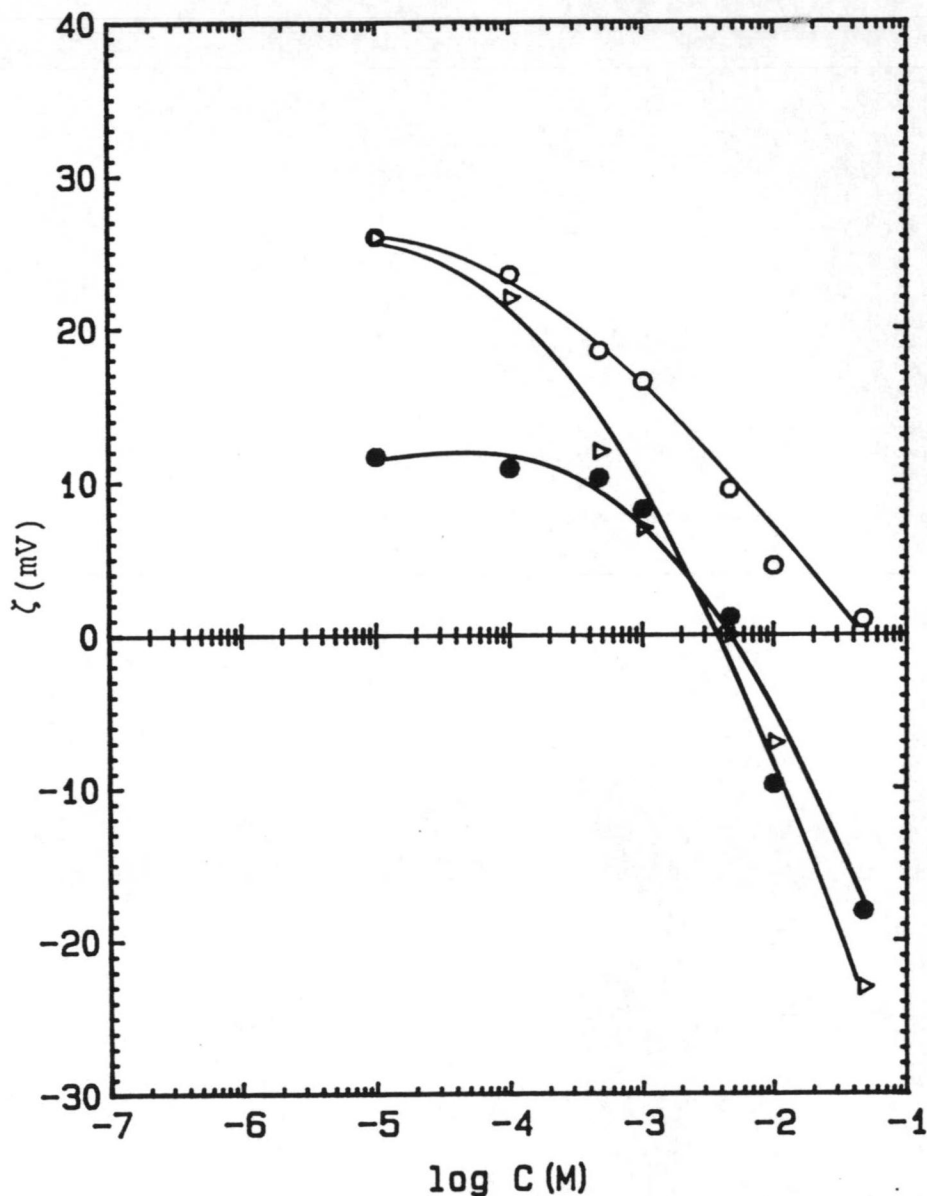
Tabla 4.11

pH y pCa correspondientes a los Fosfatos

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-5} | 6'8 | 4'0 |
| 10^{-4} | 6'8 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 7'5 | 4'1 |
| 10^{-3} | 7'8 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 8'2 | 4'2 |
| 10^{-2} | 8'1 | 4'6 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 8'4 | 5'0 |

Figura 4.39:
Potencial zeta
frente a
concentración
de fosfato:

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción

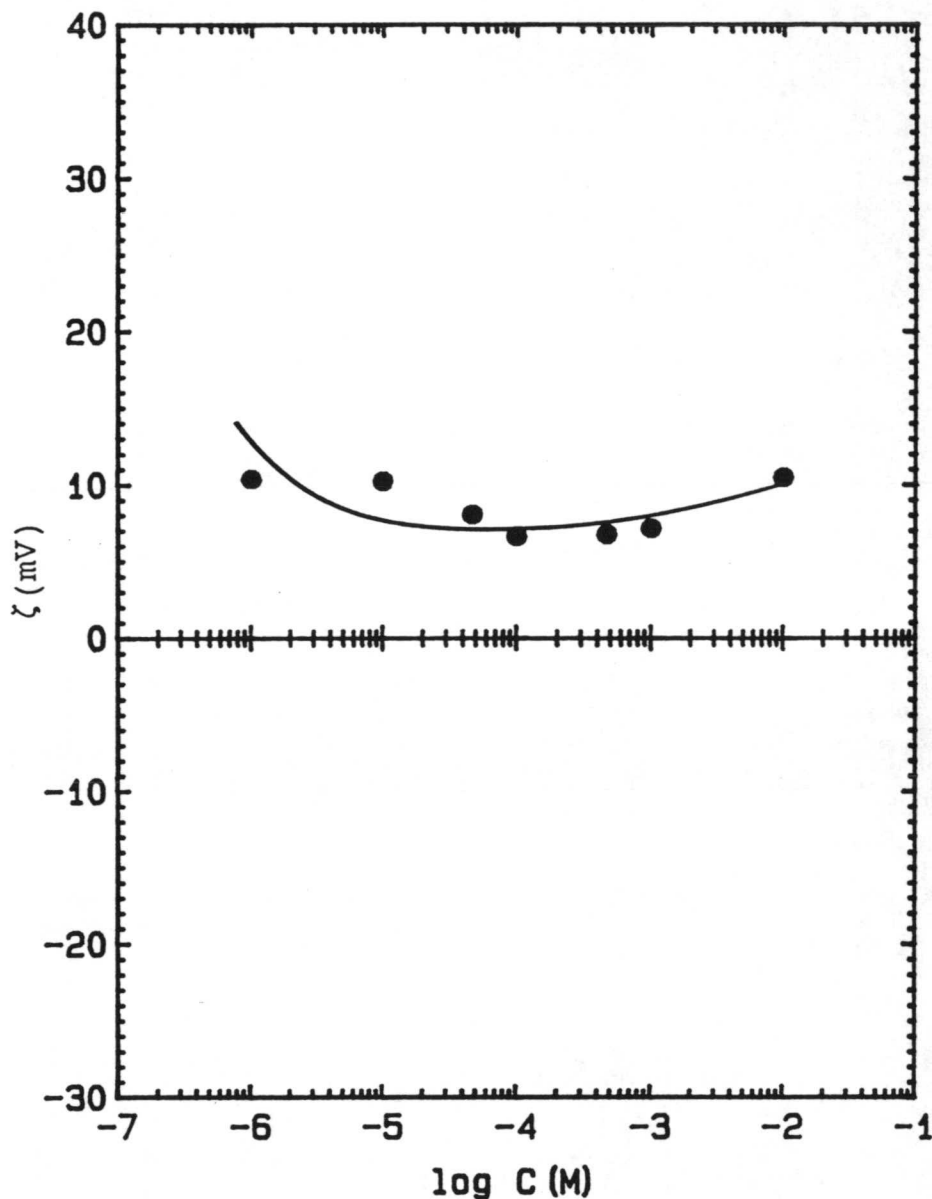


6. *D*-Glutámico ($C_5H_9NO_4$)

El *D*-Glutámico desempeña un papel importante en el metabolismo de los aminoácidos. Sirve como elemento captador de aminoácidos que participan en el ciclo de la urea. Azoury (20) ha señalado que puede influir bastante en la cristalización del O.C.M. Nuestro punto de vista es ver si cambia o no las propiedades eléctricas de la interfase O.C.M. - H_2O .

La variación de ζ frente a concentraciones cada vez mayores de D-Glutámico se presenta en la fig. 4.40.

Figura 4.40:
Potencial zeta del OCM frente a la concentración de D-Glutámico.



Se puede observar que:

- * Entre 10^{-6} y 10^{-5} M de D-Glutámico, ζ no cambia de valor.
- * Entre 10^{-5} y 10^{-3} M, un ligero descenso en el valor de ζ .
- * A concentraciones superiores a 10^{-3} M, el potencial zeta vuelve a aumentar, recuperando sus valores iniciales.

A valores bajos de D-Glutámico, ζ vale 11 mV; si nos fijamos en la Tabla IV.12, el pH vale 5'0 y el pCa = 4'1; según la

ecuación 4.2, para este pCa, obtendríamos un ζ de 10'5 mV, que coincide con el experimental.

En cambio, al aumentar la cantidad de aminoácido añadido, tanto el pH como el pCa disminuyen; esto nos llevaría (ecuación 4.2) a que ζ debería aumentar de valor continuamente, conclusión que discrepa bastante de los resultados experimentales.

Tabla 4.12

pH y pCa correspondientes al D-Glutámico

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-6} | 5'0 | 4'1 |
| 10^{-5} | 4'9 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 4'5 | 3'9 |
| 10^{-4} | 4'3 | 3'9 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3'8 | 3'7 |
| 10^{-3} | 3'6 | 3'6 |
| 10^{-2} | 3'2 | 3'5 |

Podemos justificar esos cambios en base a la disociación del aminoácido y su interacción con la superficie del cristal. El D-Glutámico tiene un pKa = 2'19, por lo tanto, a pH ~ 2'19 su carga es positiva y entre 2'19 y 4'15 es cero, y para pH > 4'15 es negativa.

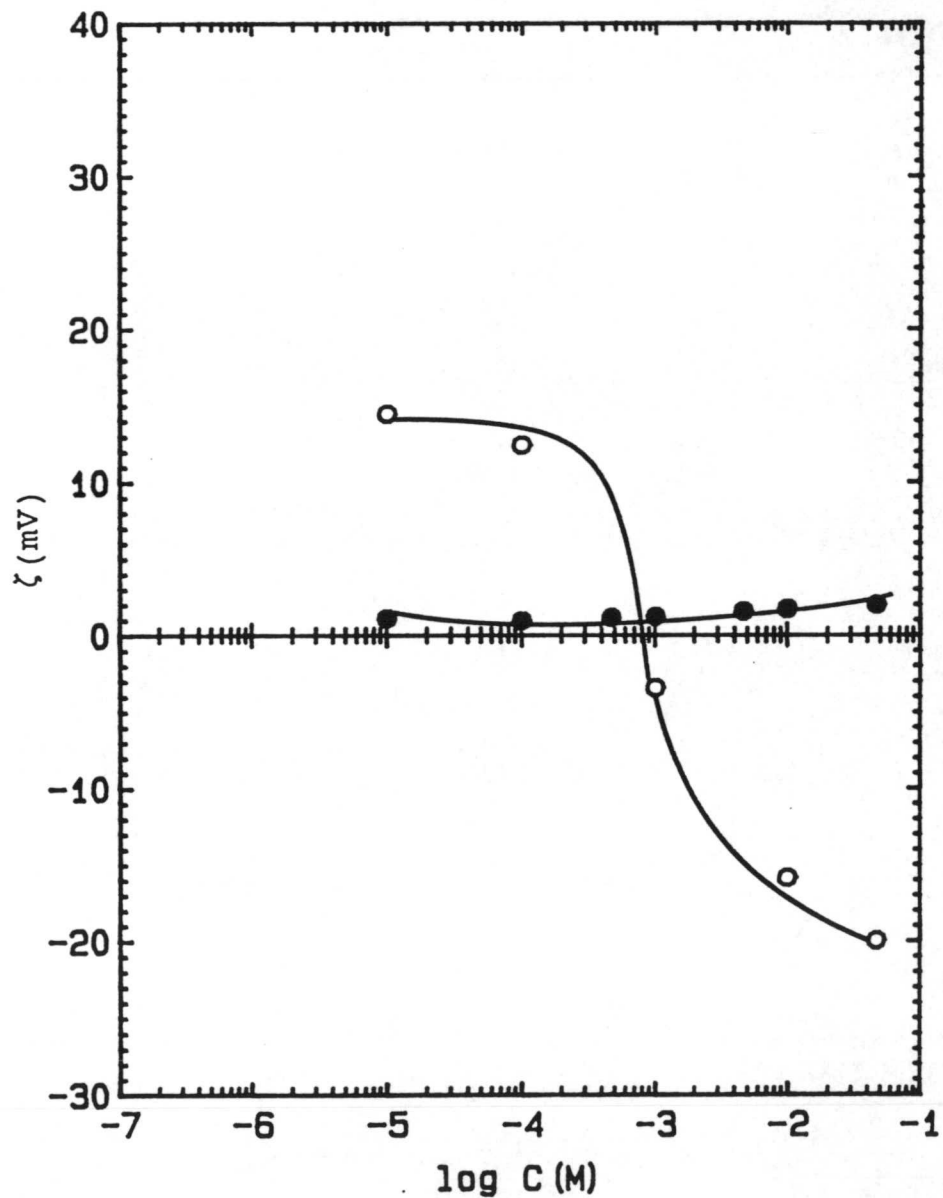
El pH, hasta llegar a concentraciones de D-Glutámico del orden de 10^{-4} M, se mantiene superior a 4'25, con lo que su molécula presenta carga negativa y se puede pensar en una adsorción específica sobre la superficie del O.C.M., lo que originaría una disminución del potencial ζ .

A concentraciones superiores de D-Glutámico, el pH siempre se mantiene mayor de 2'19 y menor que 4'20, luego, la molécula está muy poco cargada, teniendo menos tendencia a adsorberse, por lo que el flujo de los iones determinantes del potencial, Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$, se verá favorecido y serán ellos quienes determinen la carga electrocinética, volviendo ζ a tomar los valores iniciales.

7. D-Tartárico

El ácido tartárico inhibe la cristalización del oxalato cálcico (Hallson, 21) y, según Sur (22), se debe a que puede formar complejos con el ión Ca^{2+} .

En la figura 4.41 representamos el potencial ζ de las partículas de O.C.M. al aumentar el contenido del ácido en el medio. La curva 1 se obtiene dejando que el pH de las suspensiones varíe libremente y en la 2, lo regulamos en torno al valor 7.



Vemos, curva 1, cómo ζ es siempre positivo y constante, en torno a 13 mV, hasta llegar a una concentración de tartárico de 10^{-3} M; a valores superiores de concentración, ζ aumenta constantemente hasta alcanzar el valor de 24'34 mV. Si nos fijamos en la Tabla IV.13 el pH disminuye debido a la disociación del ácido, y, por tanto, también el pCa

La ecuación 4.2 nos indica que, para un pCa = 2'78, ζ valdría 24'3 mV, muy cercano al valor experimental. Estos resultados sugieren:

- * La formación del complejo citado por Hallson (21) y Sur (22) no debe de ser muy importante electrocinéticamente hablando.
- * El anión $H_5C_4O_6^-$ no debe interaccionar apreciablemente con la superficie del O.C.M., pues son los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$ los que determinan el signo del potencial zeta.

Tabla 4.13

pH y pCa correspondientes al D-Tartárico

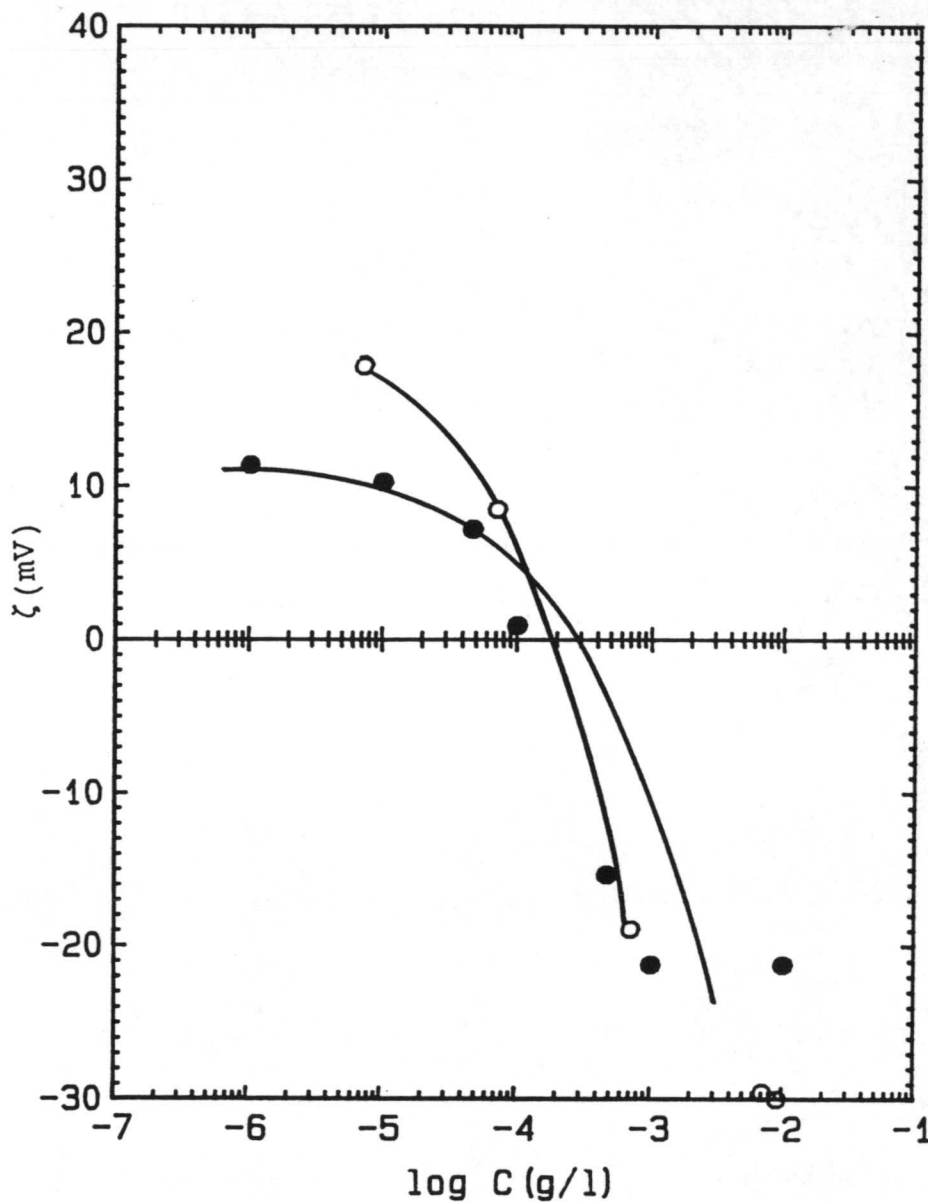
| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-5} | 5'3 | 4'1 |
| 10^{-4} | 4'1 | 3'8 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3'4 | 3'5 |
| 10^{-3} | 3'2 | 3'4 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 2'8 | 3'1 |
| 10^{-2} | 2'7 | 3'0 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 2'4 | 2'8 |

La situación es muy diferente si regulamos el pH, curva 2 de la fig. 4.41. Ahora, el pCa del medio crece desde 3'82 hasta 4'55, indicándonos que, posiblemente, parte de los iones Ca^{2+} formen complejos con el ácido tartárico. Con esos valores de pCa, ζ no puede ser negativo (ecuación 4.2); por tanto, la adsorción del anión $H_5C_4O_6^-$ aparece como la responsable de los valores negativos de potencial zeta experimentales que se obtienen.

8. *Condroitín-sulfato*

Los glucosaminoglucanos son compuestos formados por una fracción glucídica y otra proteica, unidas por enlaces

Figura 4.42:
Potencial zeta
frente a
concentración
de Condroitín
sulfato:
● Muestra A
○ Muestra B



Ambas muestras presentan idéntico comportamiento: el potencial zeta comienza siendo positivo, para empezar a disminuir en valor absoluto y, a concentraciones tan bajas como 10^{-4} g/l de condroitín, cambia de signo. A valores superiores de concentración, la partícula presenta carga electrocinética negativa. A concentraciones de condroitín mayores que 10^{-3} g/l, el potencial ζ se estabiliza en torno a 25-30 mV.

Con la muestra patrón, ni el pH ni el pCa cambian en el intervalo de concentraciones usado (Tabla IV.14) y algo similar

ocurre con la muestra B, salvo que ésta presenta pH más elevados y valores de pCa más bajos. En ambos casos, niveles de Ca^{2+} del orden de 10^{-4} M implicarían que el potencial zeta fuese positivo, en torno a 12 mV (ecuación 4.2), y no negativo como obtenemos experimentalmente.

La adsorción específica de esta macromolécula cargada negativamente sobre la

partícula de O.C.M. determina el elevado potencial zeta negativo que obtenemos (≈ -30 mV). El hecho de que ζ se mantenga constante a valores elevados de condroitín sugiere una saturación de los lugares de ocupación de la capa de Stern.

Estos resultados están de acuerdo con los que se obtienen en la bibliografía; así, Robertson (15), aunque mide potencial zeta de partículas de O.C.M. en condiciones diferentes a las nuestras, obtiene una disminución de éste de -5 mV a -40 mV, cuando la concentración de condroitín aumenta de 10^{-10} M a 10^{-5} M. También señala (28), que, dentro del intervalo en el que se encuentra en la orina, actúa como un moderado inhibidor del crecimiento cristalino y de la aglomeración de cristales. Como mecanismo de actuación sugiere dos: la formación de complejos con los iones determinantes de potencial o la adsorción sobre la superficie del cristal. Este último mecanismo es también el propuesto por otros autores [Grases y col. (24), Curreri y col. (25)]; éste último sitúa el punto de inversión de la carga electrocinética a una concentración de 10^{-4} g/l.

Tabla 4.14

pH y pCa correspondientes al
Condroitin-Sulfato

| C(g/l) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-6} | 4'9 | 4'0 |
| 10^{-5} | 5'1 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 5'1 | 4'0 |
| 10^{-4} | 5'1 | 4'0 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 5'2 | 4'0 |
| 10^{-3} | 5'1 | 4'0 |
| 10^{-2} | 5'2 | 4'1 |

9. Heparina

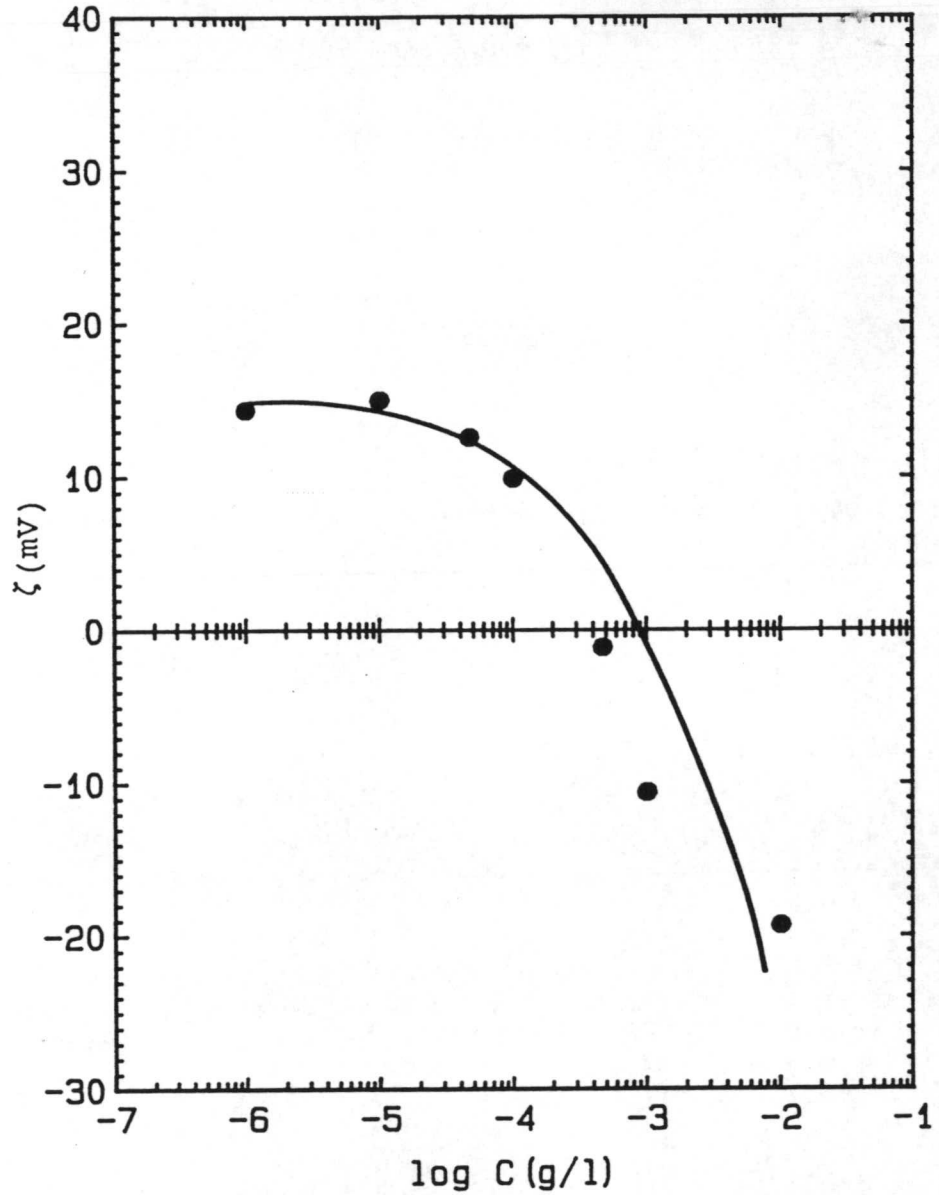
Pertenece a la familia de los glucosaminoglucenos. Su peso molecular está comprendido entre 2000 y 30000, según el tamaño de las cadenas, con la mayoría de las especies situadas entre 12000 y 15000. Las cadenas de heparina están formadas por la repetición de un motivo glucídico, un disacárido, que contiene un ácido urónico y un aminoazúcar (26). Se encuentra en el hígado, la piel, el pulmón y es utilizado en Medicina por su acción anticoagulante. Está presente en la orina humana y, según bastantes autores (23, 27, 28), tiene una fuerte interacción con la superficie del cristal.

Robertson (15) obtiene que el potencial zeta de partículas de O.C.M. llega a valer hasta -40 mV al aumentar la concentración de heparina hasta 10^{-5} M. Leal (27) demuestra que, tanto ésta como el condroitín sulfato, se adsorben sobre los cristales de O.C.M. Gjaldbaek (23) señala que su principal influencia es inhibir la aglomeración, pero, a concentraciones mayores de 10^{-8} M, inhibe también el crecimiento cristalino

En la figura 4.43 vemos que se comportan como un agente que afecta sensiblemente la carga electrocinética de las partículas.

El potencial zeta es positivo hasta llegar a concentraciones de $5 \cdot 10^{-4}$ g/l de heparina; el punto isoeléctrico lo tenemos a esa concentración y, ζ se hace cada vez más negativo a valores superiores de concentración.

Figura 4.43:
Potencial zeta
del OCM frente
a la concen-
tración de
Condroitín
sulfato.



El pH y el pCa se mantienen constantes (Tabla IV.15). A un valor de pCa de 4'0, corresponderían (ecuación 4.2) valores de ζ de 13 mV, que es lo que tenemos a concentraciones bajas de heparina, pero, el comportamiento posterior de ζ no podemos explicarlo en base al pCa. Así pues, debe existir una fuerte adsorción específica de esta macromolécula sobre el cristal de O.C.M.

Tabla 4.15

pH y pCa correspondientes a la Heparina

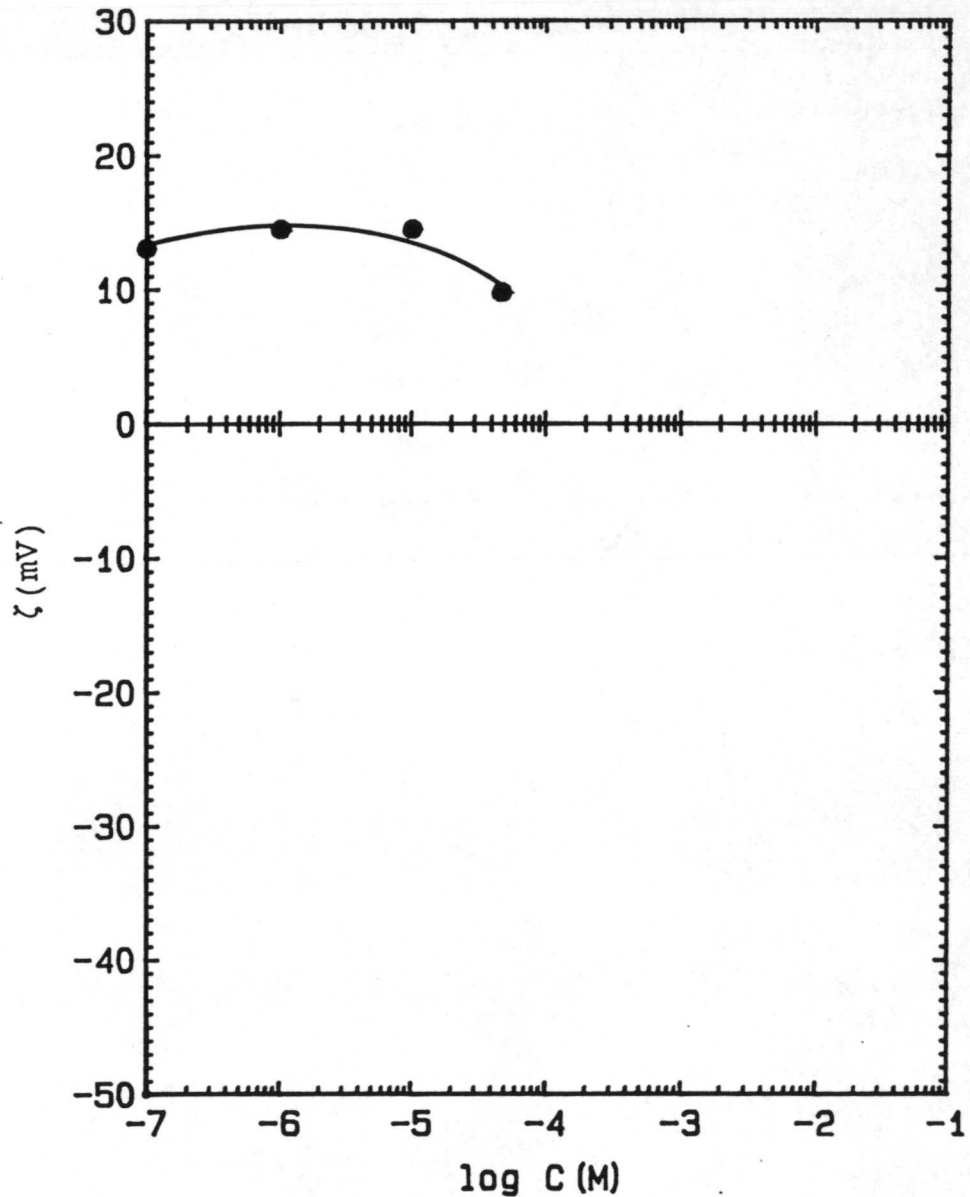
| C(g/l) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-6} | 5'3 | 4'1 |
| 10^{-5} | 5'3 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 5'5 | 4'0 |
| 10^{-4} | 5'4 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 5'6 | 4'0 |
| 10^{-3} | 5'6 | 4'0 |
| 10^{-2} | 5'6 | 4'1 |

10. Azul de metileno

Algunos autores (28,29) señalan que esta sustancia puede interaccionar con la superficie de las partículas de O.C.M. Así, Rollins (29), partiendo de una carga superficial negativa para el O.C.M., encuentra que, si aumenta la concentración de azul de metileno, la carga de la partícula se hace más pequeña en valor absoluto, y, a concentraciones mayores, se vuelve positiva. Trabaja entre 0'25 mM y 0'05 mM de azul de metileno. Estos resultados corroboran el carácter catiónico de esta molécula. Robertson (15) estudia la variación en el tiempo del diámetro de las partículas de O.C.M., utiliza concentraciones de azul de metileno entre 10^{-7} y 10^{-45} M, y obtiene que los índices de inhibición del crecimiento de la agregación de los cristales de oxalato cálcico no se ven modificados por la presencia de esta sustancia.

La variación de ζ con la concentración de azul de metileno en el intervalo 10^{-8} - $5 \cdot 10^{-5}$ M, se presenta en la fig. 4.44. El Zetasizer IIc no detecta la luz dispersada por las partículas de O.C.M. a concentraciones de azul de metileno superior a $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Figura 4.44:
Potencial zeta
del OCM frente
a la concen-
tración de
Azul de
Metileno.



Se observa cómo la μ_e no cambia al aumentar la concentración de esta sustancia.

En la Tabla IV.16 vemos cómo tanto el pH como el pCa no experimentan cambios significativos. Un pCa de 4'0 lleva (ecuación 4.2) a un $\zeta = 13$ mV, valor que coincide con el experimental.

Así pues, esta molécula se comporta como indiferente frente a las partículas de O.C.M., en el intervalo de concentraciones

utilizado.

Tabla 4.16

pH y pCa correspondientes al
Azul de Metileno

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-7} | 5'3 | 4'2 |
| 10^{-6} | 5'3 | 4'1 |
| 10^{-5} | 5'4 | 3'5 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 5'2 | 2'5 |

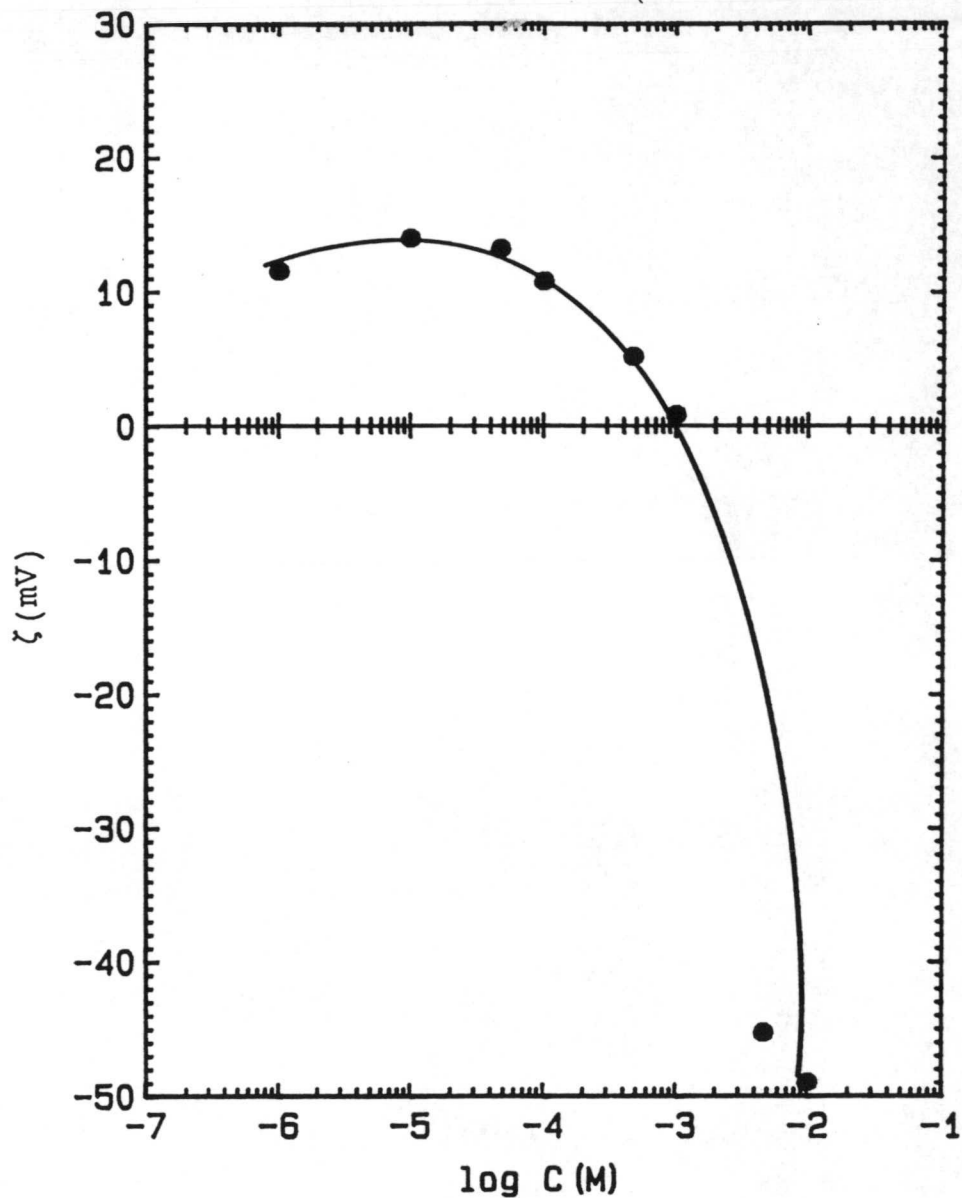
11. Dodecil Sulfato de Sodio (D.S.S.)

La figura 4.45 muestra el potencial ζ del O.C.M. en función de la concentración de Dodecil sulfato sódico (D.S.S.). La elección del D.S.S. como surfactante aniónico se debe a su amplio uso en la preparación de emulsiones, suspensiones y dispersiones de diferentes productos

Observamos cómo, al aumentar la concentración de D.S.S., el potencial zeta va disminuyendo gradualmente; el punto isoeléctrico lo tenemos cercano a $6-7 \times 10^{-3}$ M, y, a valores superiores de concentración de D.S.S., el ζ toma valores muy negativos.

El pH se mantiene constante en todo el intervalo de concentraciones usado (Tabla IV.17), mientras que el Ca^{2+} sufre una ligera disminución hasta llegar a 10^{-3} M, y, por encima de esa concentración, experimenta un fuerte descenso ($\text{pCa} \approx 6'5-7'0$). Škrtič (30) muestra que, cuando se alcanza cierta concentración de tensioactivo, precipita el $\text{Ca}(\text{DS})_2$, de ahí el aumento que observamos en el pCa.

Figura 4.45:
Potencial zeta
del OCM frente
a concentra-
ción de D.S.S.



Las variaciones de pCa pueden explicar los cambios en ζ (curva 4.45) hasta llegar a 10^{-3} M, pero no los valores tan elevados que se obtienen a concentraciones $> 5 \cdot 10^{-3}$ M (≈ 50 mV). Debemos admitir una adsorción de moléculas de D.S.S. sobre la superficie del O.C.M.

Tabla 4.17

pH y pCa correspondientes al S.D.S.

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-6} | 5'2 | 4'2 |
| 10^{-5} | 5'3 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 5'2 | 4'3 |
| 10^{-4} | 5'1 | 4'4 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 5'2 | 5'0 |
| 10^{-3} | 5'4 | 5'5 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 5'3 | 6'5 |
| 10^{-2} | 5'8 | 7'0 |

12. Etanol

Pretendemos estudiar cómo la concentración de alcohol afecta al potencial zeta de las partículas de O.C.M. Al aumentar la fracción molar de alcohol, se está modificando la fase líquida, la constante dieléctrica D y la viscosidad η del medio varían, por lo que esos cambios debemos introducirlos en la ecuación de Smoluchowski para el cálculo de ζ .

En la figura 4.46 representamos la movilidad y la variación del parámetro η/D , en función de la fracción molar de alcohol.

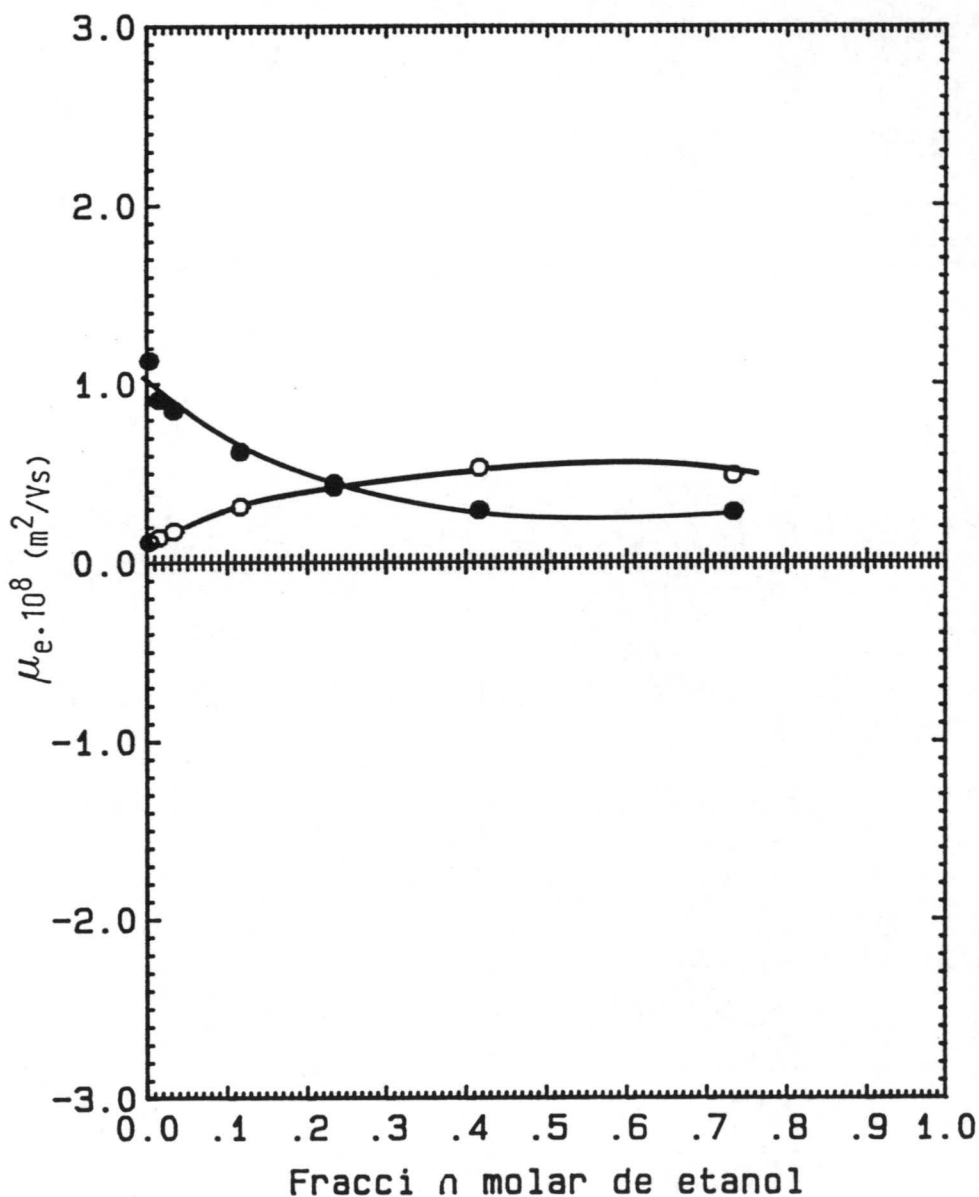
La μ_e es siempre positiva, pero va disminuyendo suavemente de valor. A fracciones molares elevadas, se estabiliza en torno a $0'3 \cdot 10^8 \text{ m}^2/\text{Vs}$.

La curva η/D experimenta un máximo para $X_{et} = 0'4$. La magnitud responsable es la viscosidad, pues ésta experimenta un aumento al pasar de agua, a un medio que contiene cantidades aceptables de alcohol; según algunos autores (23), esto se debe

a la formación de agregados moleculares originados por las uniones por puente de hidrógeno entre las moléculas de etanol y las de agua. La constante dieléctrica siempre disminuye su valor según aumenta el contenido de alcohol del medio; esta disminución hace que el espesor de la d.c.e. κ^{-1} (ecuación) sea cada vez menor, lo que llevaría a una disminución del potencial ζ .

Figura 4.46:
Movilidad
electroforéti-
ca y cociente
 η/D de las
partículas de
O.C.M. frente
a la fracción
molar de
etanol:

● μ_e
○ η/D



Salvo con $X_{\text{etan}} = 0.7$, los pCa correspondientes a las diferentes mezclas alcohol-agua conducen (ecuación 4.2) a valores de movilidad cercanos a los experimentales.

En la figura 4.47 tenemos el potencial ζ frente a la fracción molar de alcohol. Hasta llegar a $X_{\text{etanol}} < 0.3$, el cociente η/D aparece como responsable de la variación en ζ , mientras que, a concentraciones mayores, predomina el efecto de disminución de ζ , debido a la compresión de la d.c.e.

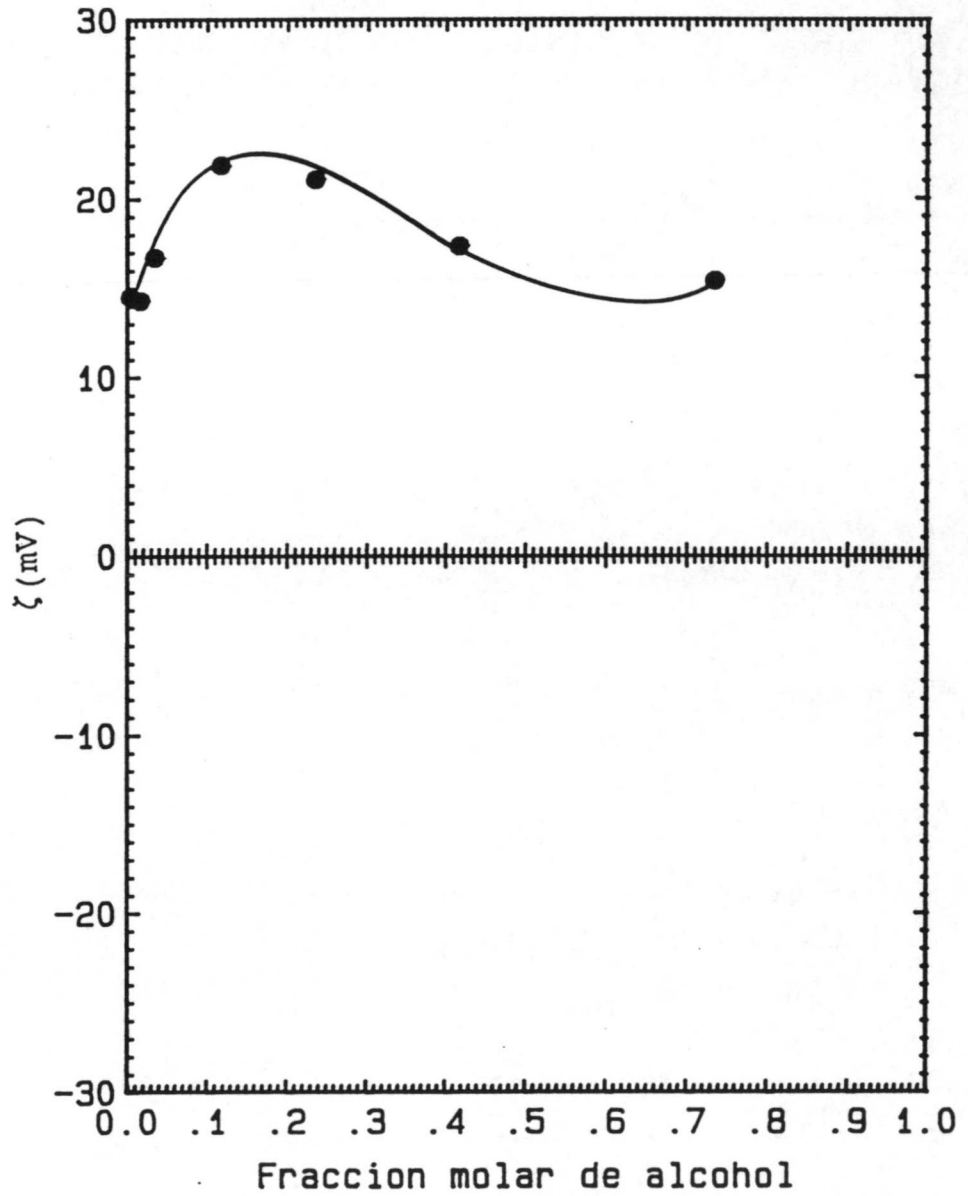


Figura 4.47:
Potencial zeta
de las partículas de OCM
frente a la
fracción molar
de etanol

IV.3 ESTABILIDAD COLIDAL

El índice de Eilers y Korff (EK) permite conocer en una primera aproximación, la estabilidad coloidal de las suspensiones de OxCa. Se trata de un parámetro semiempírico relacionado con el cuadrado del potencial zeta y el espesor de la doble capa eléctrica (ζ^2/κ). Un brusco descenso del EK implica una fuerte desestabilización del sistema microheterogéneo, un bajo valor de dicho índice presupone condiciones de coagulación, y por último, un fuerte ascenso del EK implicará condiciones de estabilidad coloidal.

Como puede observarse en la fig. 4.48, el NaCl es, a concentraciones superiores a 5×10^{-5} M, un fuerte agente coagulante de los cristales de O.C.M. En general, el efecto causado por un aumento en la concentración de cloruros de aluminio y magnesio, es el de favorecer la agregación coagulativa de los cristales de O.C.M., aunque, a baja concentración proporcionen valores del índice de EK relativamente altos. Los cloruros de bario y cobalto, especialmente este último, son los electrolitos que proporcionan valores de EK más elevados. Esto hace que el cloruro de cobalto sea el mejor estabilizante de los cristales de O.C.M. de los mostrados en la fig. 4.48. Desde un punto de vista coloidal, el condroitín sulfato y la heparina tienen un comportamiento dual: a bajas concentraciones actúan como agentes floculantes de los cristales de O.C.M., pero a concentraciones superiores a 5×10^{-4} M, se comportan como potentes estabilizantes del O.C.M. en disolución (ver fig. 4.49)

En el caso de aquellas macromoléculas, el efecto electrostático tenido en cuenta por el índice de EK, se une, la más que probable estabilización estérica debida al tamaño molecular del condroitín sulfato y la heparina.

Los aminoácidos, pueden constituir la base de la matriz orgánica de muchos cálculos renales, no obstante, también, desde un punto de vista coloidal puede observarse en la fig. 4.50, que

un aumento de su concentración favorece la agregación coagulativa de los cristales de O.C.M. El dodecil sulfato de sodio actúa favoreciendo la coagulación a concentraciones superiores a 5×10^{-5} M, e impidiéndola a concentraciones más bajas (ver fig. 4.50). También en este caso, debe tenerse en cuenta que la interacción electrostática es sólo una parte de la energía de interacción que experimentan los cristales de O.C.M., ya que, la larga cadena alifática de este tensioactivo, puede actuar como un potente agente estabilizante de las suspensiones de O.C.M. al impedir, por efecto estérico, que los cristales se aproximen demasiado.

Como puede observarse en la fig. 4.51, la urea es un agente floculante de los cristales de O.C.M., ya que, al bajo valor del índice de EK que proporciona a bajas concentraciones (10^{-5} M), se une su efecto depresor sobre el espesor de la d.c.e. y, en consecuencia, el brusco descenso que provoca sobre dicho índice. Idéntico efecto provocan los citratos, aunque, en este caso existe un intervalo de concentración desde 5×10^{-4} M hasta 10^{-2} M donde, en términos relativos, puede hablarse de un efecto estabilizante sobre los cristales de O.C.M.

La creatinina no juega ningún papel destacado en las condiciones de estabilización por interacción electrostática. Por último, en la fig. 4.51, puede verse que el azul de metileno sólo actúa como elemento estabilizador a muy baja concentración 10^{-6} M.

El efecto causado por los aniones fuertemente polarizantes, se muestra en la fig. 4.52. Lo más destacado e interesante: el efecto coagulante del fosfato dibásico en todo su rango de concentraciones; el comportamiento dual del pirofosfato, estabilizante entre 10^{-5} y 5×10^{-4} M y coagulante a concentraciones superiores; y el elevado valor del índice de EK encontrado con los silicatos a baja concentración, 10^{-5} M.

La actividad del ion calcio juega un papel decisivo en la estabilidad y el comportamiento electrocinético de los cristales

de O.C.M., tal y como puede observarse en la fig. 4.53. Los valores de pCa extremos, 3 y 6, dan lugar a condiciones de elevada estabilidad coloidal, mientras que, en las proximidades del punto de carga nula, $pCa = 4.5$, se sitúan los valores del índice de EK más bajos. En lo que se refiere al pH, las condiciones de mayor estabilidad se encuentran a $pH = 9$, desestabilizándose la suspensión coloidal de O.C.M. cuando nos separamos de ese valor de pH.

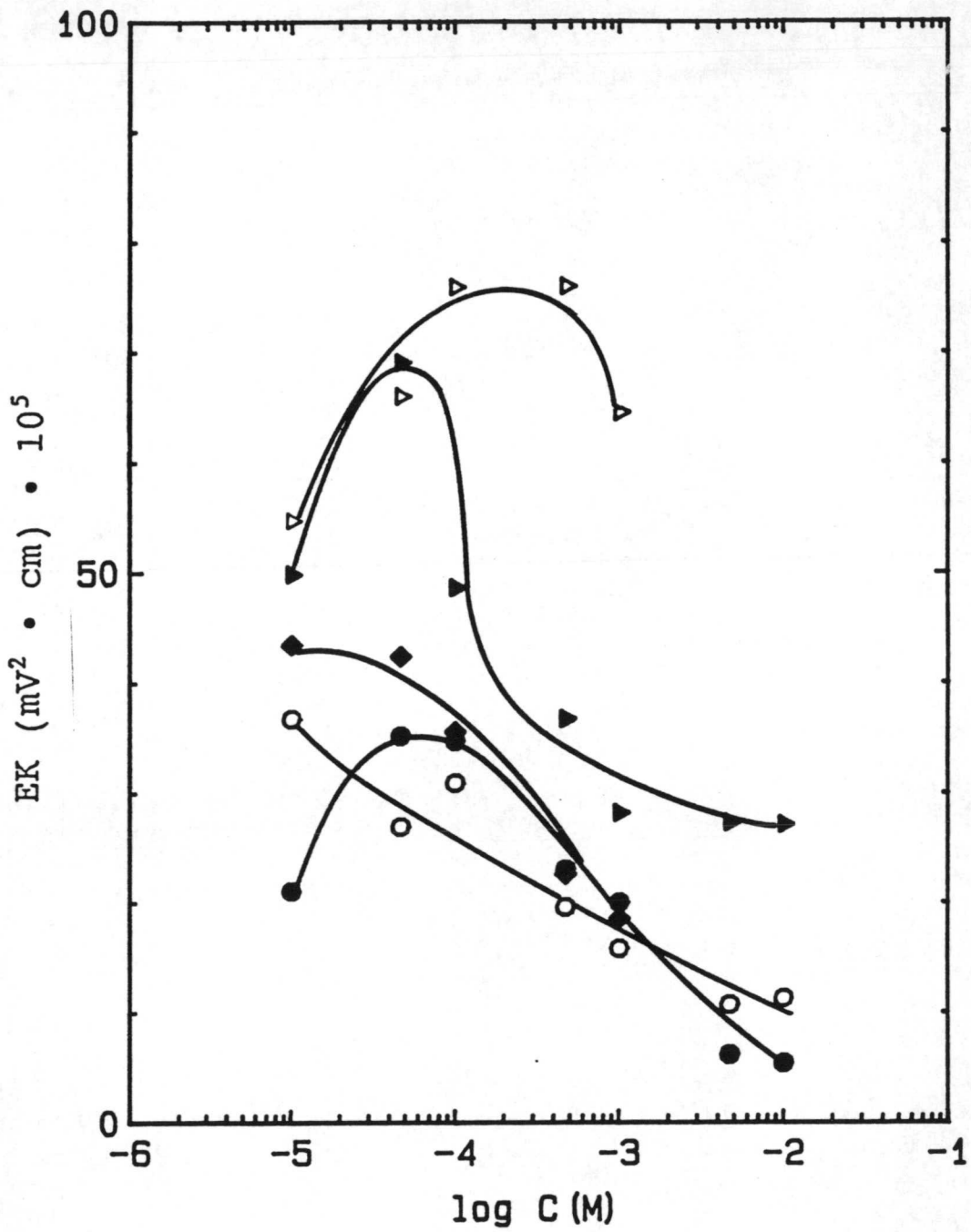


Fig. 4.48:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M. en función de la concentración de electrolito:
 ● $NaCl$, ○ Mg^{2+} , △ Ba^{2+} , ▲ Co^{2+} , ■ Al^{3+} .

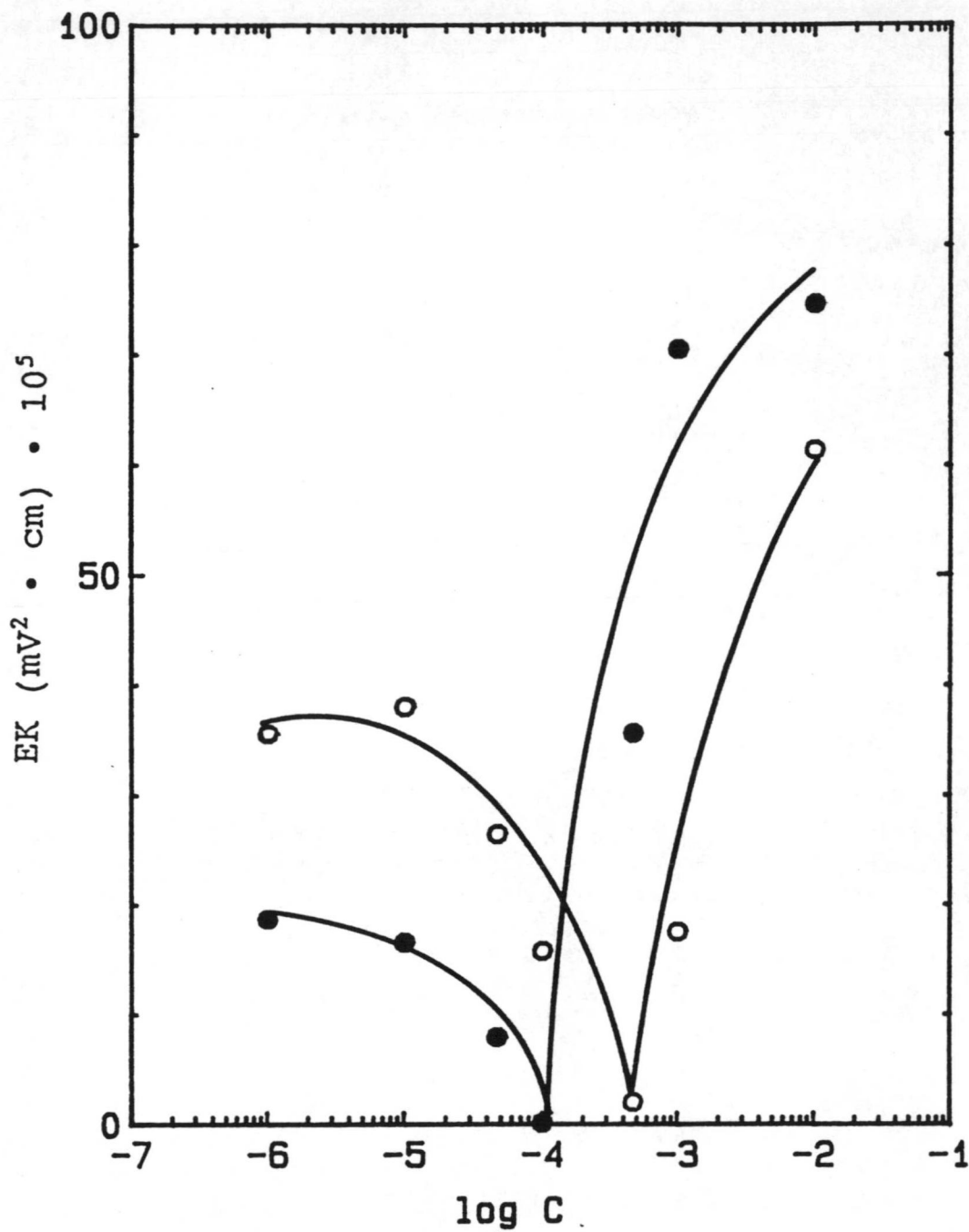


Fig. 4.49:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M. en función de la concentración de electrolito:
 ● Condroitin sulfato, ○ Heparina.

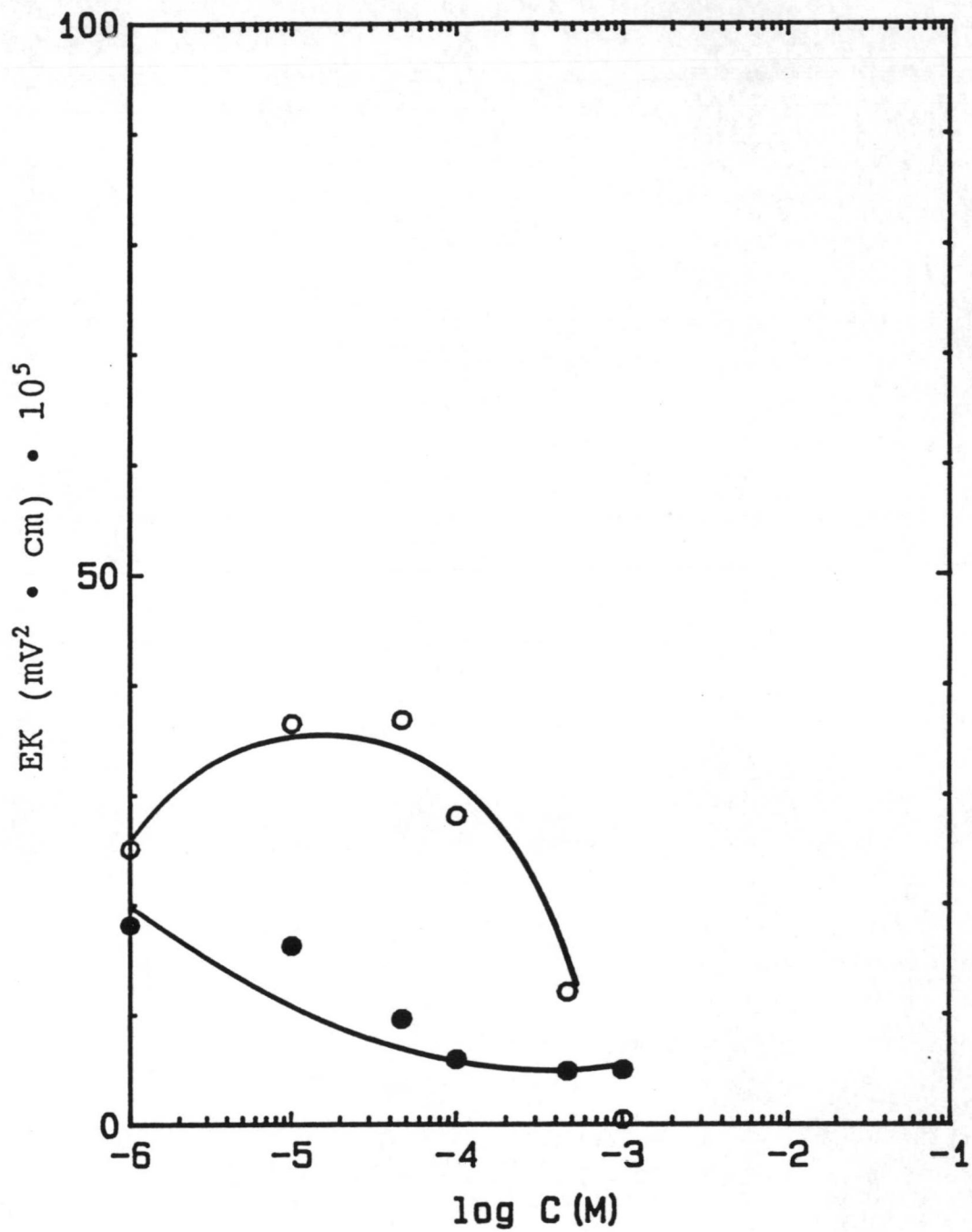


Fig. 4.50:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M.
 en función de la concentración de electrolito:
 ● D-Glutámico, ○ D.S.S.

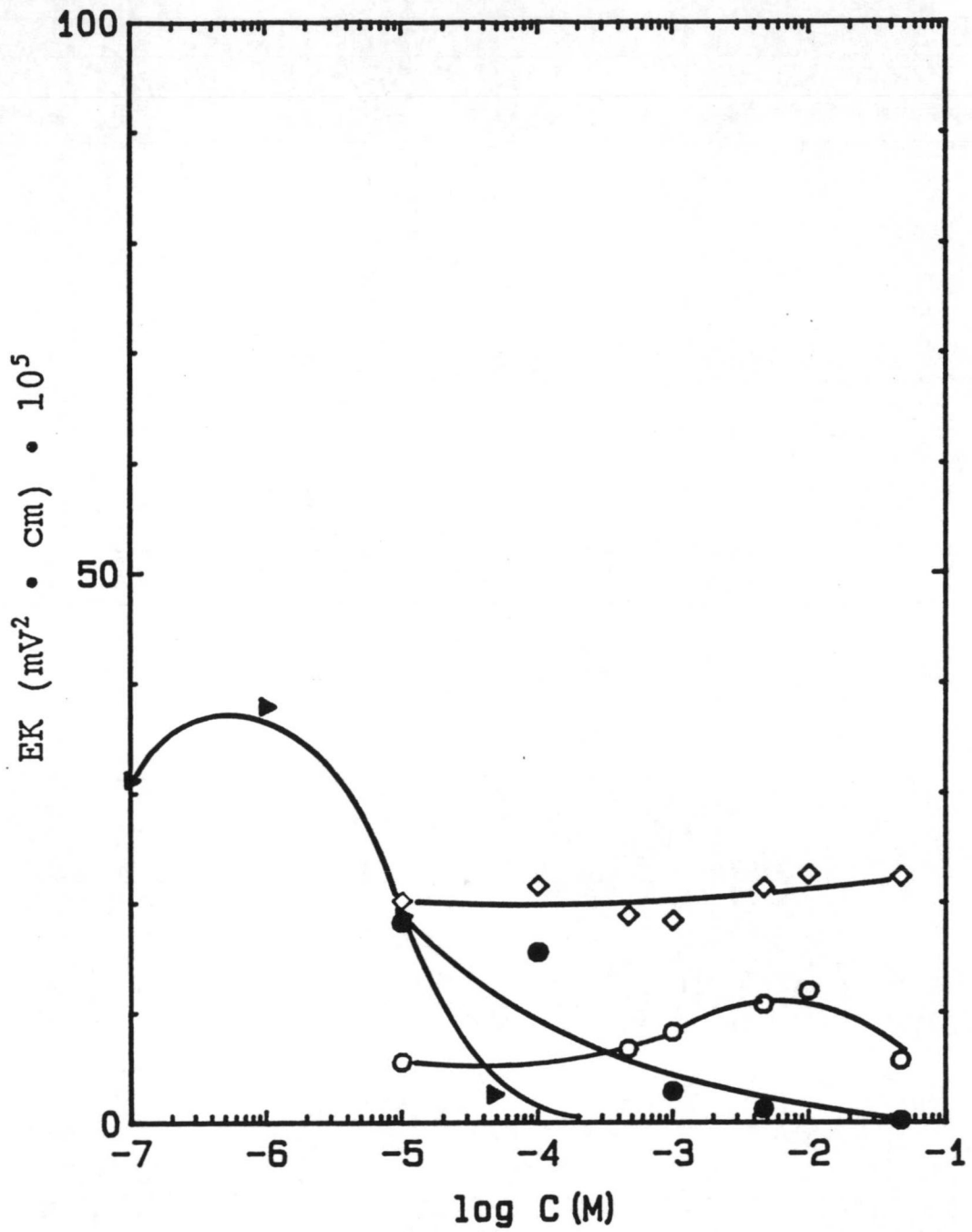


Fig. 4.51:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M. en función de la concentración de electrolito:
 ● Urea, ○ Citrato, ◇ Creatinina, ▲ Azul de metileno.

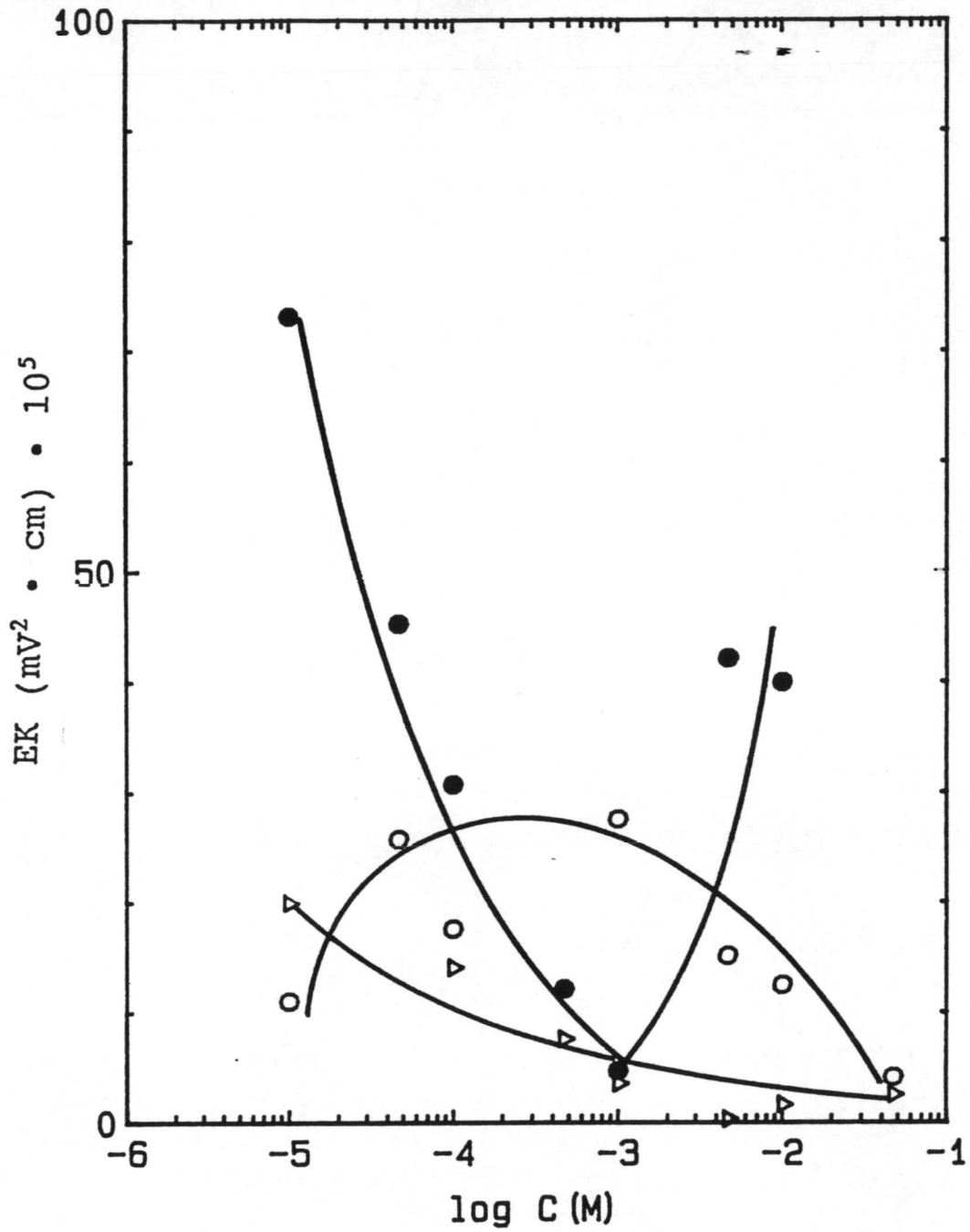


Fig. 4.52:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M.
 en función de la concentración de electrolito:
 ● SiO₃²⁻, ○ P₂O₇⁴⁻, △ HPO₄²⁻.

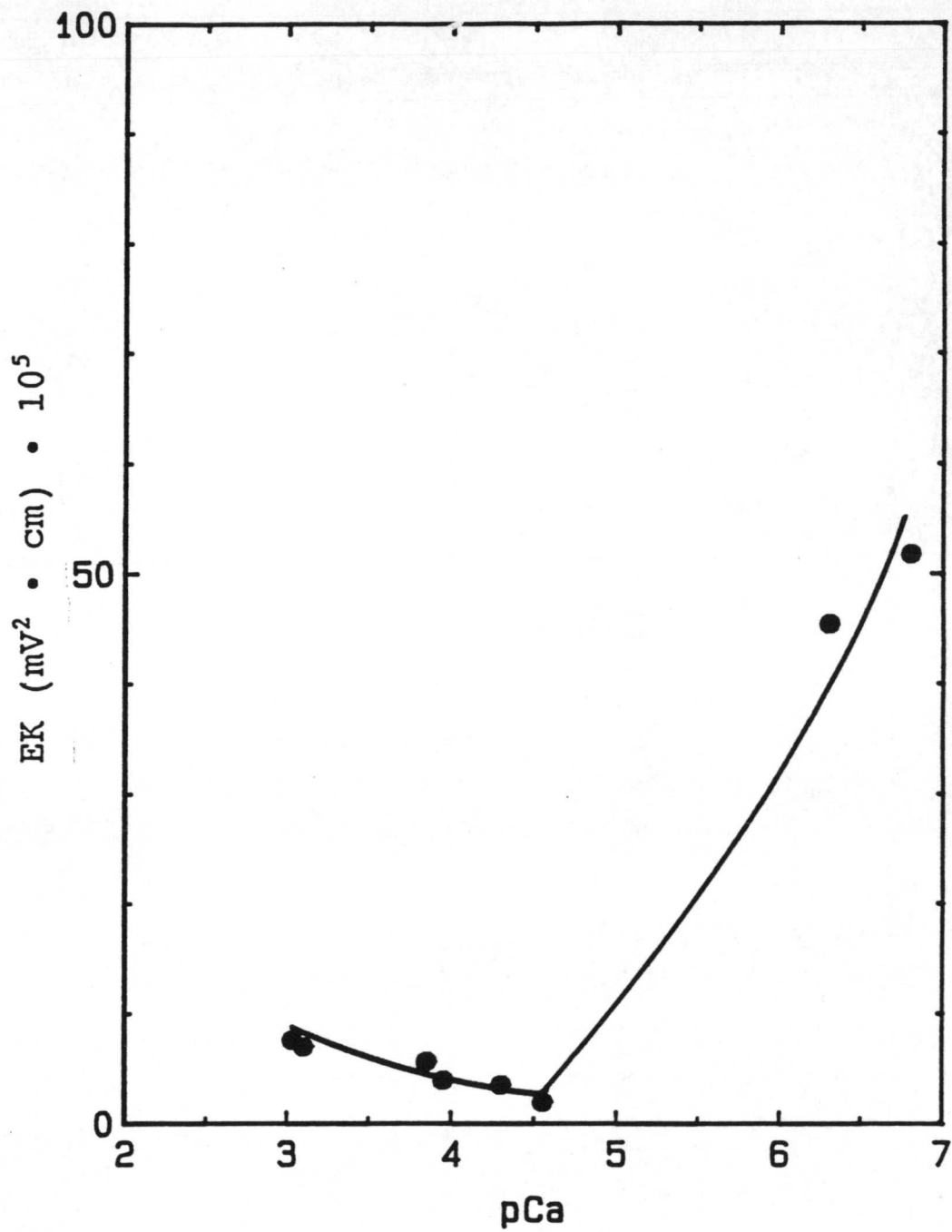


Fig. 4.53: *Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M. en función del pCa.*

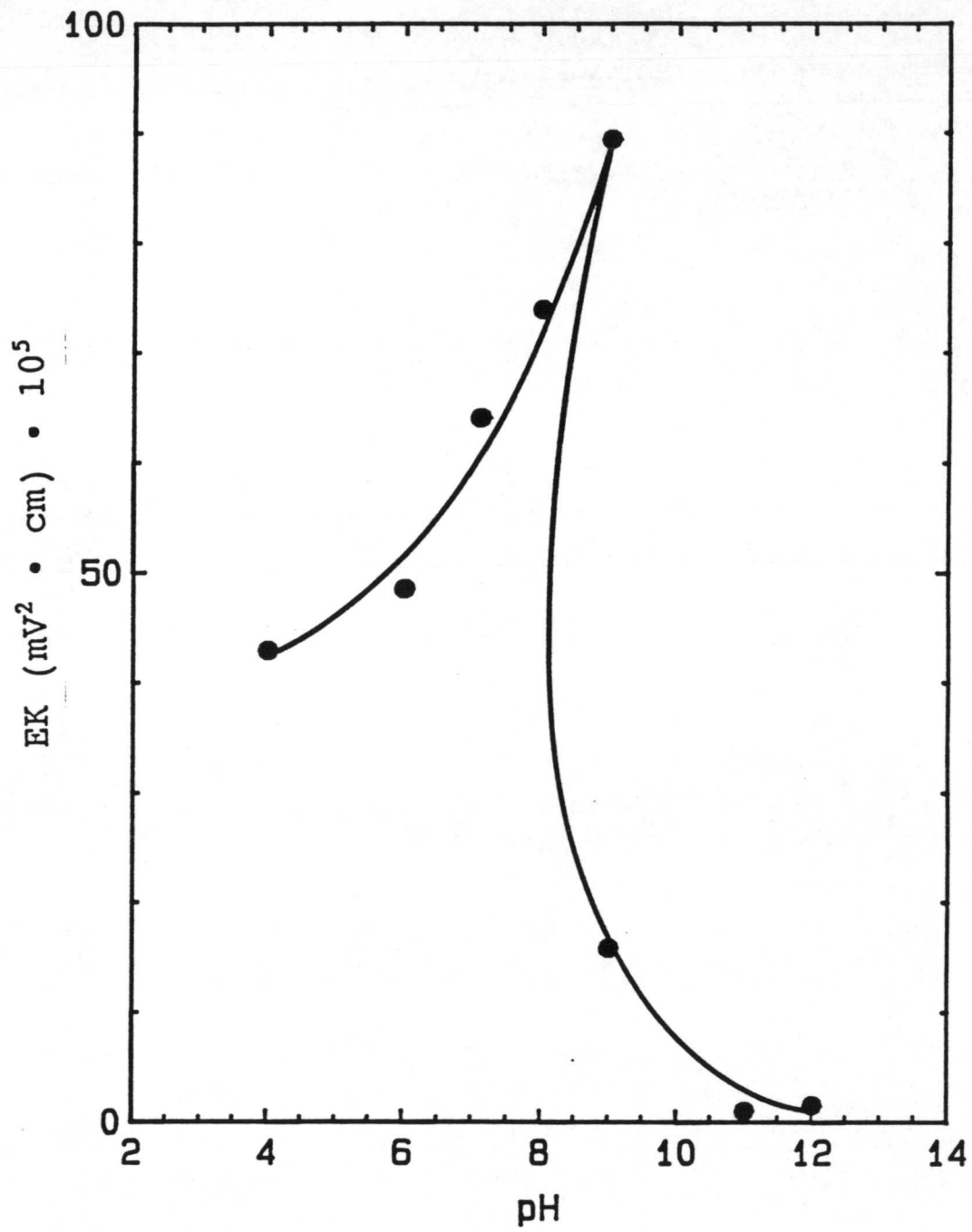


Fig. 4.54: *Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.M. en función del pH.*

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Curreri, P., Onoda, G.Y., Finlayson, B., J. Colloid Interface Sci 69(1); 170-182 (1979)
- (2) Furlong, D.N., Freeman, P.A., Lan, A.C.M., J. Colloid Interface Sci 80, 20 (1981)
- (3) Hunter, R.J., "Zeta Potencial in Colloid Science-Principles and Applications", p. 230. Academic Press, San Diego, CA/London, (1981)
- (4) Salcedo Salcedo, J. "Tesis Doctoral", Universidad de Granada, (1988)
- (5) Hlady, V., J. Colloid Interface Sci 98(2); 373 (1984)
- (6) Honing, E.P., Henyst, J.H.Th., J. Colloid Interface Sci 29, 510 (1968)
- (7) Hallson, P.C., Rose, G.A., Sulaiman, S., Clinical Sci 62; 17-19 (1982)
- (8) Robertson, W.G., Peacock, M., Nordin, B.E.C., Clin Chim Acta 43; 31-37 (1973)
- (9) Sutor, D., Br. J Urology 41; 171 (1969)
- (10) Christoffersen, M.R., Christoffersen, J., Calcif Tissue Int 37; 673-676 (1985)
- (11) Iler, R.K., "Colloid Chemistry of Silice and Silicates", Cornell Univ. Press. Ithaca, NY, 1965
- (12) Walter-Levy, L., Lapnièce, J., Comptes Rendus 254; 296- (1962)
- (13) Ligabue, A., Fini, M., Robertson, W.G., Clin Chim Acta 98; 39-46 (1979)
- (14) Drach, G.W., Randolph, A.D., Miller, J.D., J Urology 119; 99-103 (1978)
- (15) Scurr, D.S., Robertson, W.G., J Urology 136; 128-131 (1980)
- (16) Butz, M., Extracta Urologica (1. Suppl.), 61-73 (1985)
- (17) Ryall, R.L., Harnett, R.M., Marschall, V.R., Clin Chim Acta 112; 349-356 (1981)
- (18) Robertson, W.G., Peacock, M., Nordin, B.E.C., Clin Chim Acta 43; 31-37 (1973)
- (19) Coe, F.L., Kidney International 24; 392-403 (1983)

- (20) Azoury, R., Randolph, A.D., Drach, G.W., Perlberg, S., Gork, N., Sorrys, S., J Crystal Growth 64; 389-392 (1983)
- (21) Hallson. P.C., Rose, G.A.
- (22) Sur, B.K., Pandey, H.N., Deshpande, S., Pahwa, R., Singh, R.K. and Taraclandra, "Urolithiasis: Clinical and Basic Research" Smith, L., Robertson, W.G., Finlayson, B., Plenum Press, NY (1981)
- (23) Gjaldaaback, J.C., Clin Chim Acta 120; 363-365 (1982)
- (24) Grose, F., Gil, J.J., Conte, A., Colloids and Surfaces 36; 29-38 (1989)
- (25) Curreri, P.A., Onoder, G.Y., Finlayson, B., (1987)
- (26) Choay, J., Lormean, J.C., Petiton, M., Mundo Científico 91; 538- (19)
- (27) Leal, J., Finlayson, B., Invest Urology 14; 278-283 (1977)
- (28) Robertson, W.G., Peacock, M., Nordin, B.E.C., Cli Chim Acta 43; 31-37 (1973)
- (29) Rollins, R., Finlayson, B, J Urology 110; 459-463 (1973)
- (30) Skrtic, D., Filipovic-Vincekovic, N., J Crystal Growth 88; 313-320 (1988)

CAPITULO V

CARACTERIZACION ELECTROKINETICA DE DISPERSIONES COLOIDALES DE

OXALATO CALCICO DIHIDRATO

CAPITULO V

CARACTERIZACION ELECTROKINETICA DE DISPERSIONES COLOIDALES DE OXALATO CALCICO DIHIDRATO

V.I *INTRODUCCION*

V.II *RESULTADOS Y DISCUSION*

V.II.a *Iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$*

V.II.b *Efecto de pH*

V.II.c *Iones monovalentes*

V.II.d *Iones divalentes*

V.II.e *Efecto de los inhibidores*

1. *HPO_4^{2-}*

2. *Creatinina*

3. *$P_2O_7^{4-}$*

4. *D.S.S.*

5. *Urea*

6. *$MgSO_4 \cdot 7H_2O$*

7. *D-Tartárico*

8. *Citratos*

9. *Condroitin sulfato y Heparina*

10. *D-Glutámico*

V.III *ESTABILIDAD COLOIDAL*

CAPITULO V.

CARACTERIZACION ELECTROKINETICA DE DISPERSIONES COLOIDALES DE OXALATO CALCICO DIHIDRATO

V.1 INTRODUCCION

Tanto el oxalato cálcico monohidrato (O.C.M.) como el oxalato cálcico dihidrato (O.C.D.) son las formas cristalinas más abundantes en los cálculos renales (1) y en la orina (2,3). Como ya se ha señalado con anterioridad, estos hidratos, y especialmente el monohidrato, satisfacen las condiciones exigidas por los modelos de dobles capas eléctricas (d.c.e.) y las correspondientes teorías electrocinéticas basadas en tales modelos. En este sentido, puede afirmarse que el O.C.M. constituye un sistema modelo válido para la comprobación experimental de las teorías electrocinéticas que tienen en cuenta la adsorción específica de iones en interfases sólido-líquido.

En cambio, la inestabilidad termodinámica de la forma dihidrato, y las dificultades encontradas en su precipitación y crecimiento cristalino, así como la falta de reproducibilidad de sus propiedades superficiales, ha provocado que el O.C.D. sea prácticamente desconocido desde un punto de vista coloidal. De hecho, son muy escasos los estudios electrocinéticos sobre este material que caractericen la interfase OCD/disolución acuosa, como paso previo al conocimiento de las propiedades coloidales de este sistema. Así, la única referencia que encontramos sobre el valor del potencial zeta de un cristal de OCD, es la de Lepage y Tawashi (4), que obtienen un valor de $-29'46$ mV en una orina sintética a pH 7'5, pero no hacen hincapié en el papel tan importante que tiene el medio en la carga superficial de la partícula, ni qué tipo de iones pueden determinar la carga electrocinética del OCD. Por tanto, conseguir un conocimiento más profundo de estas suspensiones es el objetivo de esta parte de la memoria que presentamos.

En las medidas de movilidad electroforética que mostraremos a continuación, mantendremos las condiciones sobre preparación de suspensiones que se establecieron en el capítulo III. Como hicimos con el OCM, las variaciones de la μ_e del OCD se interpretarán de acuerdo con los cambios del pCa y la posible adsorción específica de los iones.

La mayor parte de los trabajos sobre el O.C.D. se ocupan de: a) encontrar el medio más adecuado para sintetizarlo en su estado más puro posible, b) ver qué tipo de cristal se obtiene al colocar diversas sustancias en el medio de síntesis, c) estudiar las cinéticas de disolución y de crecimiento cristalino, d) ver cómo es la transformación O.C.D. \rightarrow O.C.M.

En general, el OCD se forma cuando existe suficiente exceso de iones Ca^{2+} frente a los de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, en el intervalo de pH de 3 a 12 (5). Se utiliza como medio de síntesis, agua, orina simulada o mezclas de orina normal y simulada. La reacción de precipitación en medio acuoso es el método que usamos nosotros (6). Otros autores, por ejemplo Gardner y Doremus (7), describen un medio de orina simulada y un método para cristalizar OCD a 37°C y pH 5'7. Sus experiencias indican que la orina normal impide la formación del oxalato cálcico trihidrato (O.C.T.) y que la forma cristalina originada es el OCD. Tawashi y Cousineau (8) afirman que obtienen OCD con menos del 5% de otros hidrato de oxalato en una mezcla de orina natural y simulada.

Una vez seleccionado el medio de síntesis, la pregunta es cómo afecta la presencia de diversas sustancias a la formación de una u otra fase cristalina. Discutiremos este aspecto en el capítulo siguiente, cuando se estudien las precipitaciones en las que se obtuvieron mezclas OCM-OCD.

Utilizando la experiencia conseguida con el estudio del OCM, aparecen bastantes trabajos (9, 10, 4) en los que se estudia el crecimiento del cristal de OCD. En general, se añaden a una solución sobresaturada de iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, cristales de OCD a

modo de siembra. El seguimiento de la $[Ca^{2+}]$ o la de $[C_2O_4^{2-}]$ en el tiempo, por diversos métodos, permite conocer el crecimiento cristalino. Se admite que este proceso obedece a una cinética de 2º orden:

$$- \frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = K [[Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{\infty}]^2$$

siendo K, la constante de velocidad, $[Ca^{2+}]$, la actividad del ión Ca^{2+} y $[Ca^{2+}]_{\infty}$, la actividad de este ion en la saturación.

La transformación O.C.D. → O.C.M. es objeto de estudio mediante diferentes técnicas: Termogravimetría (4, 11), espectros de Infrarrojos (12), Rayos X (4, 13). Esta última es la elegida por nosotros, como hemos visto en el Capítulo III.

En dicho capítulo estudiamos la síntesis y el análisis químico de las diferentes muestras de oxalato cálcico. En este capítulo, nuestro interés es el OCD puro, pero desde el punto de vista electrocinético, es decir, cómo es su carga superficial, qué iones interfieren con esa carga superficial, si existen iones al igual que con el OCM determinantes del potencial, cómo afectan los inhibidores al potencial ζ , etc. El estudio electrocinético correspondiente a diversas muestras, que son mezcla de OCM y OCD, se llevará a cabo en el capítulo VI.

Así pues, el análisis de la d.c.e. del sistema O.C.D.-H₂O lo haremos de la misma forma que con el OCM, estudiando:

- a) Efecto de los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$.
- b) Efecto del pH.
- c) Iones monovalentes.
- d) Iones divalentes.
- e) Efecto de diferentes sustancias con potencial efecto inhibitor.

En los apartados a) hasta d) se presentan las curvas de movilidad en función de la concentración, y en el apartado e)

potencial zeta frente a concentración.

De acuerdo con los resultados del capítulo III, hemos mantenido la concentración de partículas en 0.4 g/l y las medidas se hicieron a una temperatura de 25°C.

Finalmente, a lo largo de este capítulo y cuando se analicen los resultados, se discutirá también la validez de la aplicación del modelo N-G-S-G a este tipo de partículas.

V.2 RESULTADOS Y DISCUSION

a) Iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$

Los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$ son determinantes del potencial, como se demuestra en la fig. V.1, en la que vemos la dependencia lineal entre el pCa y la movilidad electroforética. El ajuste lineal por el método de los mínimos cuadrados, nos proporciona la ecuación:

$$\mu_e = 5.383 - 1.142 \text{ pCa} \quad [5.1]$$

con un coeficiente de correlación de 0.98. El punto iso-eléctrico se encuentra en pCa = 4'7. Por debajo de pCa = 4'7, las partículas tienen carga electrocinética positiva y a concentraciones de Ca^{2+} menores que $1'99 \cdot 10^{-5}$ tienen carga negativa. La Tabla V.1 muestra como el pH no varía excesivamente en todo el intervalo de concentración empleado (5'5-6'4).

TABLA 5.1

Valores del pH en función del pCa para el O.C.D.

| pCa | pH |
|-----|-----|
| 1'8 | 5'5 |
| 2'3 | 5'4 |
| 3'0 | 5'2 |
| 3'3 | 5'2 |
| 4'7 | 5'5 |
| 5'0 | 5'9 |
| 5'9 | 5'8 |
| 5'6 | 5'8 |
| 6'1 | 6'4 |
| 6'5 | 6'4 |

También representamos en la misma gráfica la curva⁽¹⁾ de la figura IV.5 correspondiente al OCM comercial. Se observa el desplazamiento que experimenta el p.i.e., que es de 0'4 unidades de pCa respecto al del OCM. Vemos también que, para un mismo valor de pCa, la movilidad electroforética del OCD siempre es inferior a la del OCM. Esto parece indicar que las dispersiones de OCD son coloidalmente más inestables que las de OCM y, por tanto, dichas partículas tienden a agregarse con mayor facilidad.

Figura V.1:
 Movilidad electroforética frente a la concentración de Ca^{2+} :
 ● O.C.M.
 ○ O.C.D.

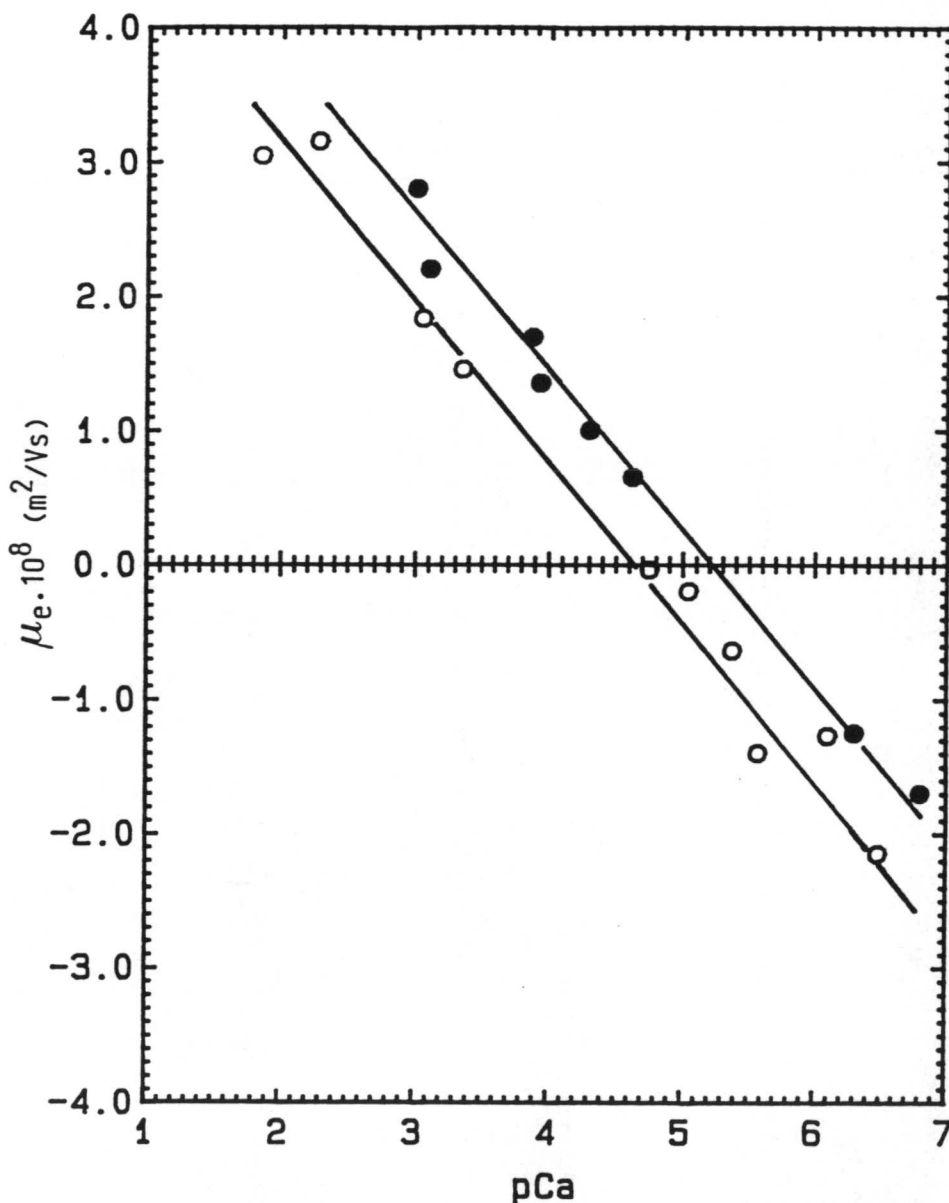
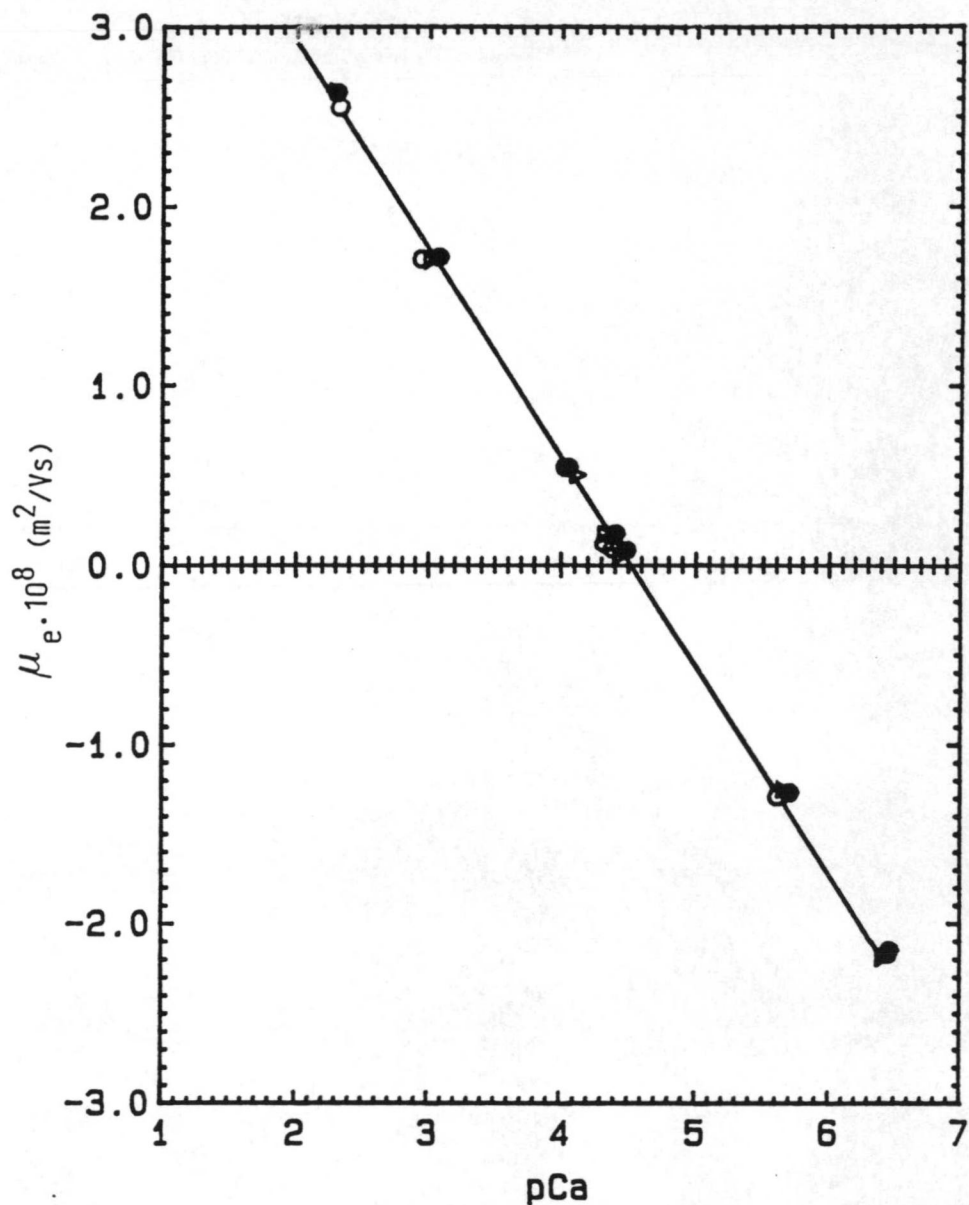


Figura V.2:
Movilidad de
tres muestras
de O.C.D.
frente al pCa.



Uno de los factores que han influido en la escasez de trabajos dedicados al estudio del OCD, ha sido la baja reproducibilidad de resultados que presentaba este sistema. En el capítulo III se ha demostrado la reproducibilidad de las síntesis de cristales de OCD, mediante el análisis elemental de las muestras. En este capítulo nos interesa la reproducibilidad desde un punto de vista electrocinético. Así, en la figura V.2 se presentan las movilidades electroforéticas correspondientes a tres muestras diferentes de OCD, pero sintetizadas en idénticas condiciones. Como se puede observar, las tres muestras se

comportan de forma casi idéntica, lo que viene a confirmar la reproducibilidad de los resultados, incluso en lo que se refiere a las características de la interfase OCD/disolución acuosa.

b) *Efecto del pH*

La influencia de los iones H^+ y OH^- sobre la movilidad microelectroforética la vemos en la figura V.3. Se mantiene en el medio una fuerza iónica de 10^{-3} M de KCl. Representamos también, para comparar, la curva correspondiente al OCM comercial. Los valores pH y pCa están en la Tabla V.2.

La forma de la curva es análoga a la del OCM, esto es:

- * La μ_e es constante en el intervalo de pH de 5 a 10 y es la mitad que la que correspondería a una partícula de OCM.
- * A l e v a d a s concentraciones de H^+ , μ_e se vuelve más positiva.
- * El p.i.e. está cercano a pH = 12.
- * A pH > 12, la partícula e s t á c a r g a d a negativamente.

Tabla 5.2.

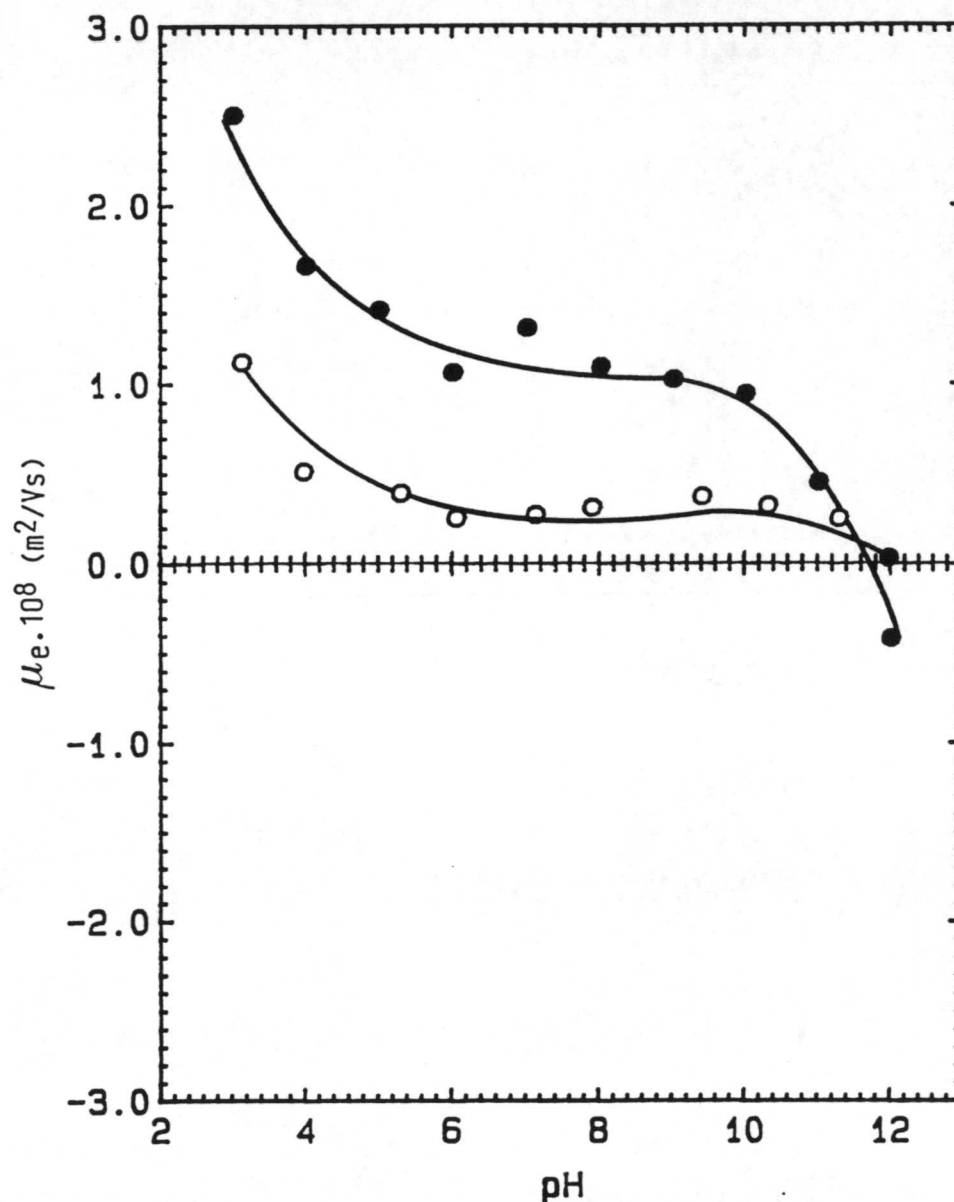
Valores de pCa en función del pH para el O.C.D.

| pH | pCa |
|------|-----|
| 3,1 | 2,7 |
| 3,9 | 3,2 |
| 5,3 | 3,3 |
| 6,0 | 3,5 |
| 7,1 | 3,5 |
| 7,9 | 3,7 |
| 9,4 | 3,7 |
| 10,3 | 3,8 |
| 11,3 | 5,2 |
| 11,9 | 6,2 |

Se pone de manifiesto la poca interacción entre los iones H^+ y OH^- y la superficie del OCD, pues solamente cuando alteran la actividad de los iones Ca^{2+} y $C_2O_4^{2-}$, es decir, a pH altos o bajos, se puede decir que tienen alguna influencia sobre los cristales de OCD.

Figura V.3:
Movilidad
electroforé-
tica frente al
pH:

● O.C.M.
○ O.C.D.



Si estudiamos la Tabla V.2, vemos que, para suspensiones cuyo pH es menor que 10, el nivel de Ca^{2+} en el medio es alto ($\text{pCa} \approx 3.3$). Según la ecuación (5.1), a este pCa correspondería un valor de la movilidad de $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$, que es bastante más elevado que el experimental ($0.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$). Así pues, el carácter de iones determinantes del potencial de los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ no es tan evidente como en el caso del OCM.

Figura V.4:
Movilidad
electroforé-
tica frente al
pH de tres
muestras
diferentes de
O.C.D.

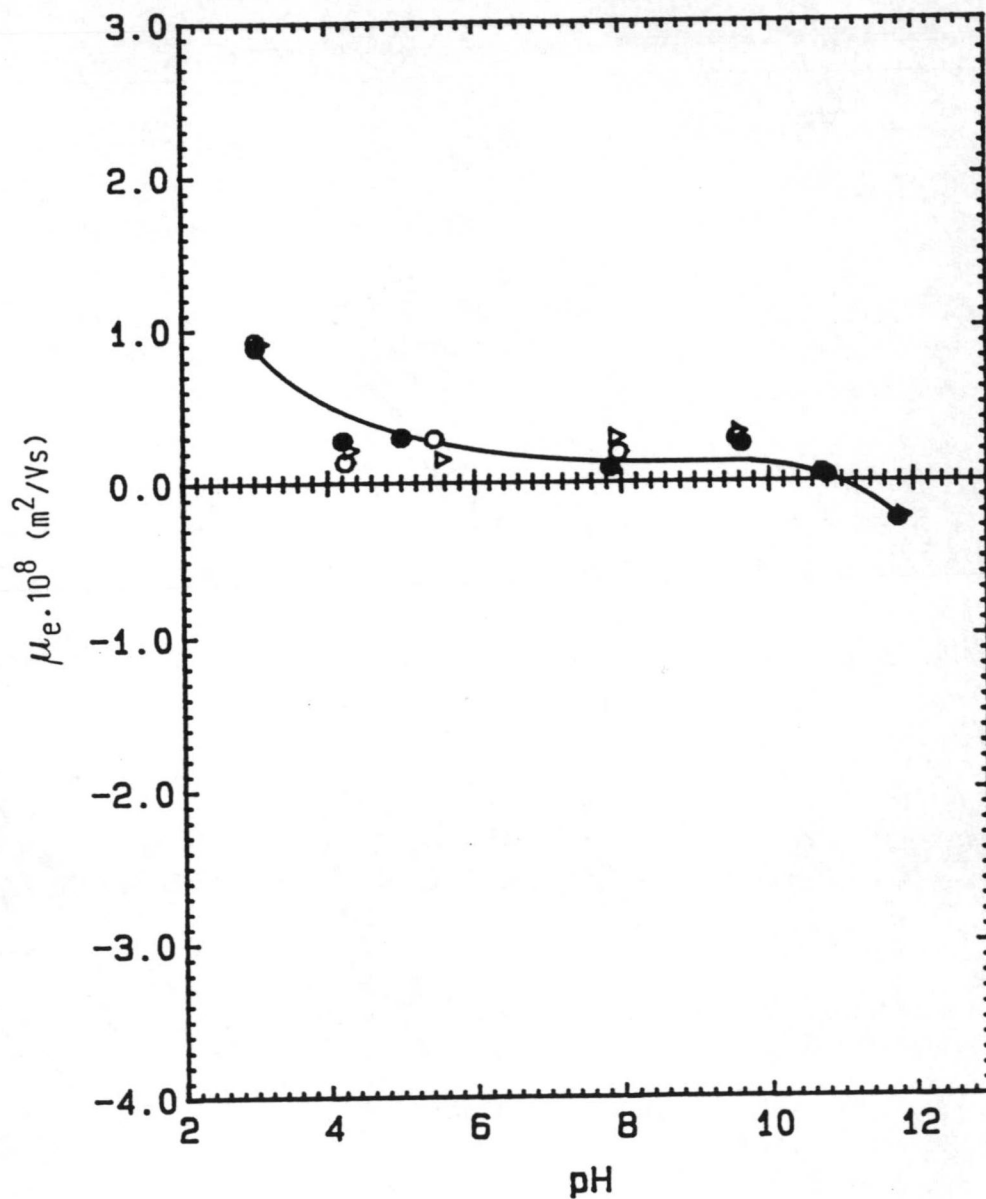


Tabla 5.3

pCa de las muestras citadas en el Apartado b.

| pH | 1ª | 2ª | 3ª |
|------|-----|-----|-----|
| 3'0 | 3'7 | 3'6 | 3'7 |
| 4'2 | 4'2 | 4'0 | 4'2 |
| 5'0 | 4'4 | 4'3 | 4'6 |
| 7'8 | 4'5 | 4'5 | 4'5 |
| 9'6 | 5'1 | 4'9 | 4'9 |
| 10'8 | 5'1 | 5'1 | 5'0 |
| 11'8 | 5'0 | 4'9 | 4'9 |

A la vista de estos resultados, decidimos realizar tres curvas $\mu = \mu(\text{pH})$, con las tres muestras de OCD citadas en el apartado anterior. En la figura V.4 se muestran las gráficas obtenidas. La forma de las curvas es similar a las de la figura V.3, esto es: en

la zona intermedia de pH, μ_e es del orden de $0.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$, aunque el p.i.e. se desplaza hacia un $\text{pH}=11$. Sin embargo, la Tabla V.3 muestra ahora el nivel de calcio libre en el medio es menor para el mismo intervalo de pH ($\text{pCa} \approx 4.4$), y según la ecuación (5.1), a estos valores de pCa corresponderían movilidades que ya sí tienen valores cercanos a los obtenidos experimentalmente.

c) *Iones monovalentes*

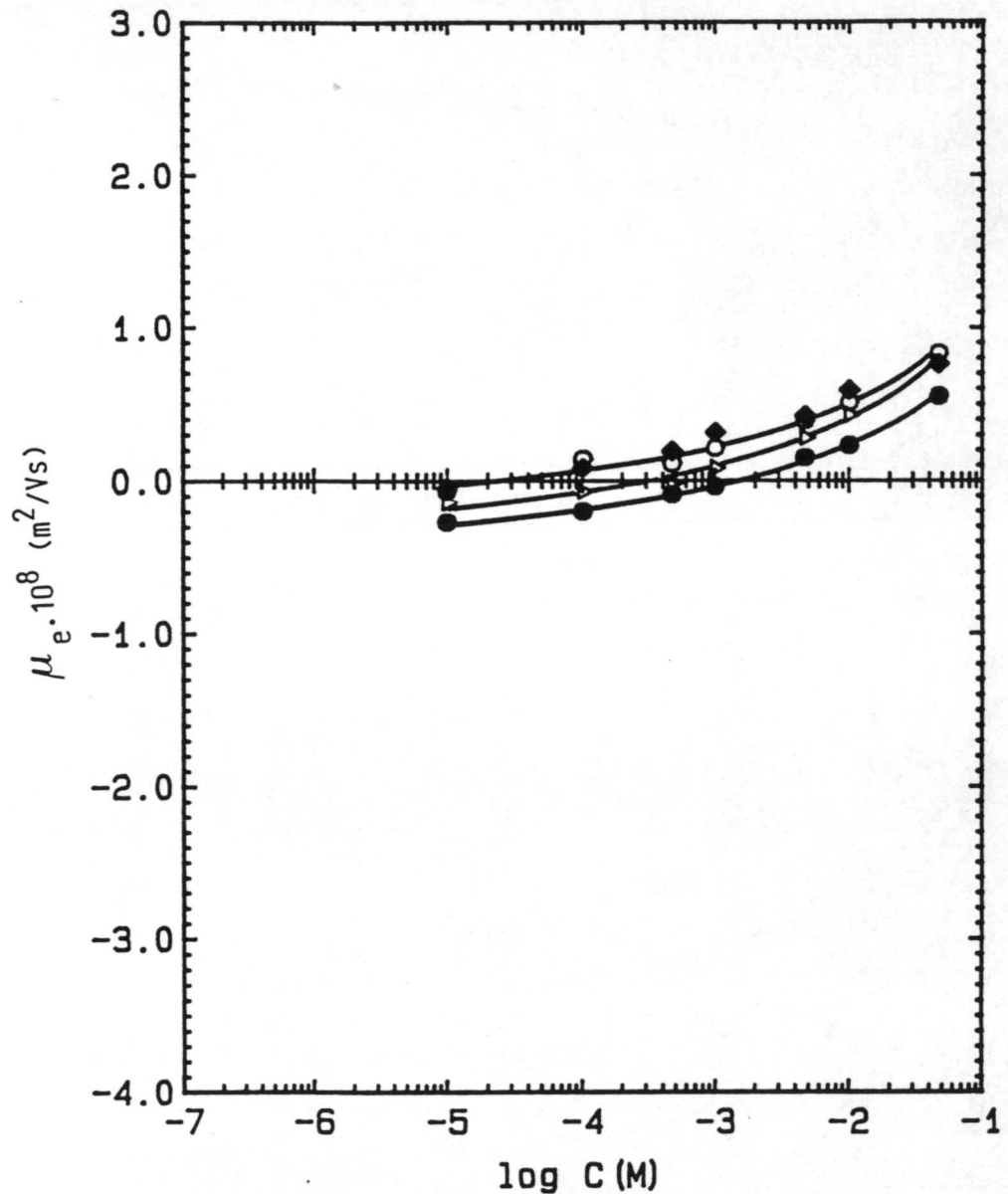
En este apartado estudiamos la influencia que ejercen concentraciones crecientes de electrolitos monovalentes sobre la movilidad electroforética. Se han utilizado como iones monovalentes NaCl, NaBr, NaI y NaNO_3 . Los resultados de movilidad electroforética se presentan en la figura V.5. Los datos de pCa de las suspensiones en cada electrolito, se encuentran en la Tabla V.4.

A bajas concentraciones de electrolito, la movilidad es nula para todos ellos. A medida que aumenta la concentración, la μ_e crece también, aunque muy ligeramente, pues los valores de movilidad están alrededor de $0.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Como vimos anteriormente, estos aniones se comportan como electrolitos

indiferentes con respecto a la d.c.e. del sistema OCD-H₂O.

Figura V.5:
Movilidad electroforética de partículas de O.C.D. frente a la concentración de iones monovalentes:

- NaCl
- NaBr
- NaI
- △ NaNO₃



Si nos fijamos en los valores de pCa de la Tabla V.4, en todos los casos, salvo en el del Br^- , éstos permanecen casi constantes dentro del intervalo 4.0-4.3, por lo que si utilizamos la ecuación (5.1), tendríamos valores de movilidad de $0'4-0'5 \cdot 10^{-8} m^2/Vs$, que son bastante cercanos a los obtenidos experimentalmente a altas concentraciones de electrolito. Según la figura V.5, se observa un ligero aumento en μ_e y ciertas diferencias entre los distintos electrolitos, pero debemos notar que estamos

trabajando con cargas electrocinéticas cercanas al cero, por lo que muchas de estas variaciones están dentro del error experimental y podemos considerar un comportamiento análogo de las partículas de OCD respecto de los distintos electrolitos monovalentes ensayados. Sin embargo, los valores de μ_0 cercanos a cero a bajas concentraciones y su posterior aumento conforme lo hace la concentración, es una conducta difícil de explicar.

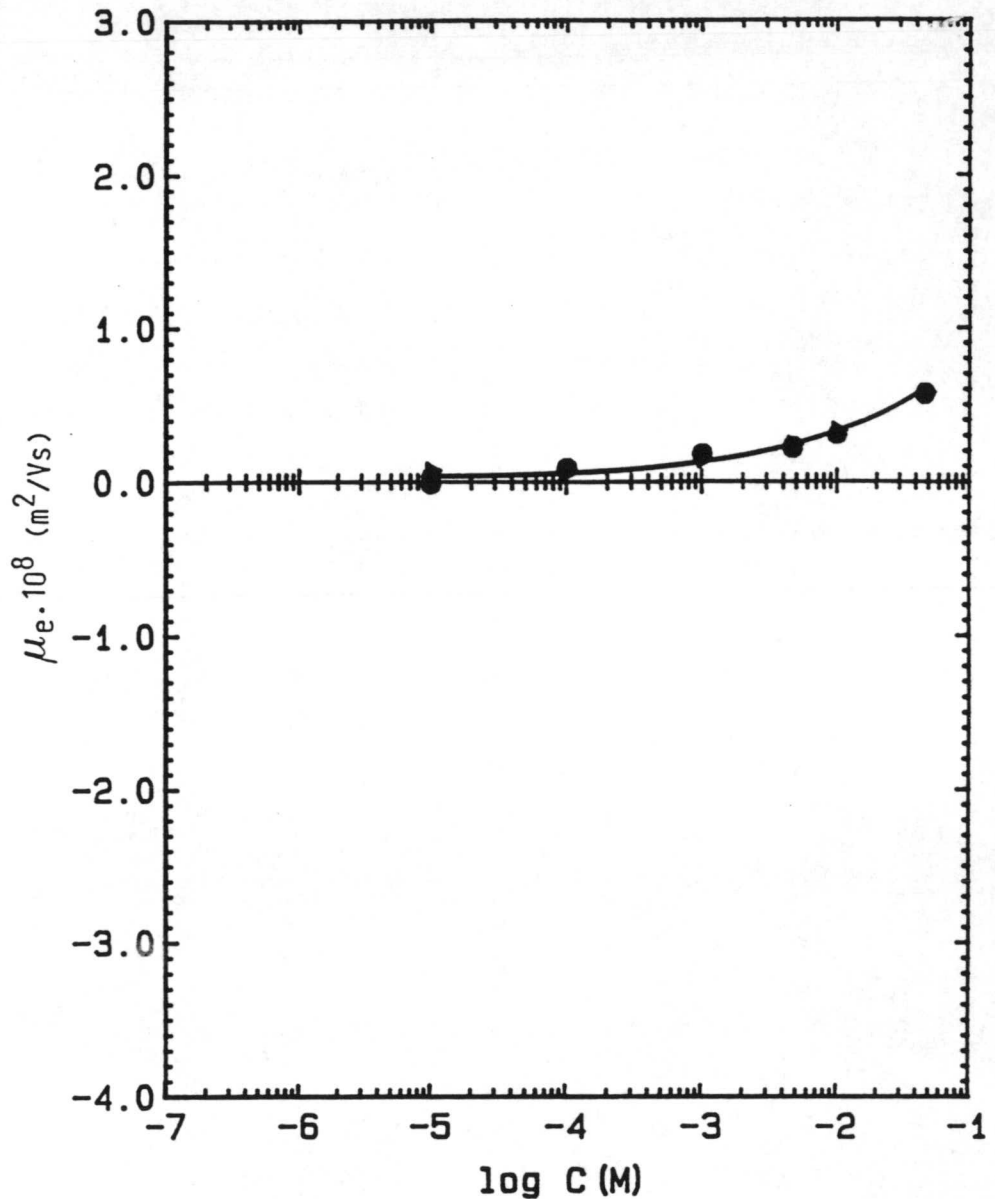
Tabla 5.4
pCa de los iones monovalentes

| C(M) | Br ⁻ | Cl ⁻ | J ⁻ | NO ₃ ⁻ |
|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|
| 10 ⁻⁵ | 4'9 | 4'0 | 4'3 | 4'0 |
| 10 ⁻⁴ | 4'8 | 4'1 | 4'2 | 4'0 |
| 5•10 ⁻⁴ | 4'6 | 4'1 | 4'3 | 4'1 |
| 10 ⁻³ | 4'6 | 4'2 | 4'4 | 4'2 |
| 5•10 ⁻³ | 4'7 | 4'2 | 4'5 | 4'2 |
| 10 ⁻² | 4'7 | 4'2 | 4'5 | 4'2 |
| 5•10 ⁻² | 4'7 | 4'1 | 4'4 | 4'1 |

Por ejemplo, Clavilier (16), supone que los iones Cl⁻, Br⁻ y I⁻ se pueden adsorber específicamente, y que la adsorción aumenta según la secuencia Cl⁻ < Br⁻ < I⁻. Eagland (17), estudiando mediante la técnica del potencial de flujo la interfase polivinilacetato-H₂O en presencia de diferentes electrolitos (LiCl, LiBr, LiI, Li₂SO₄, NaCl, KCl,), sostiene que el radio de hidratación de estos iones puede jugar un papel muy importante en su adsorción sobre la Stern, aunque, tanto a concentraciones bajas como altas de electrolito, no obtiene diferencias significativas entre el comportamiento de unos y otros aniones.

Nuestros resultados corroboran estos últimos datos, esto es, todos estos iones monovalentes, independientemente de su radio de hidratación, se comportan de la misma forma y presentan una ligera interacción con la superficie que podemos detectar experimentalmente por el valor casi nulo de μ_0 a bajas concentraciones.

Figura V.6:
Movilidad de
tres muestras
de O.C.D.
frente a la
concentración
de NaCl.



Para comparar resultados, realizamos tres curvas de la μ_e frente a la concentración de NaCl, con diferentes muestras de OCD. La similitud de comportamiento de las tres muestras, se vuelve a poner de manifiesto en la figura V.6, lo que confirma el comportamiento mostrado por la movilidad frente a la concentración de electrolitos monovalentes y la reproducibilidad de los resultados.

Por tanto, parece que, a bajas concentraciones, hay una cierta interacción electrostática entre los aniones en disolución

y la superficie cargada positivamente del OCD. Esta interacción neutralizaría las cargas, por lo que la movilidad se hace casi nula. Al aumentar la concentración de electrolito, los cationes presentes en la fase líquida (Na^+) muestran cierta tendencia a situarse cerca de la superficie confiriéndole a las partículas una carga ligeramente positiva, que se pondría de manifiesto por el aumento en μ_e .

Hemos calculado los potenciales de adsorción específica para los distintos electrolitos. Estos varían entre $\phi^+ = + 80$ mV y $\phi^- = -75$ mV. Estos valores no nos permiten afirmar que hay una adsorción específica de estos iones sobre la superficie de las partículas de OCD. Sin embargo, el valor ligeramente superior de los ϕ_+ parece indicar la hipótesis de una mayor interacción de los cationes, lo que explicaría el ligero aumento mostrado por μ_e al elevarse la concentración de electrolito.

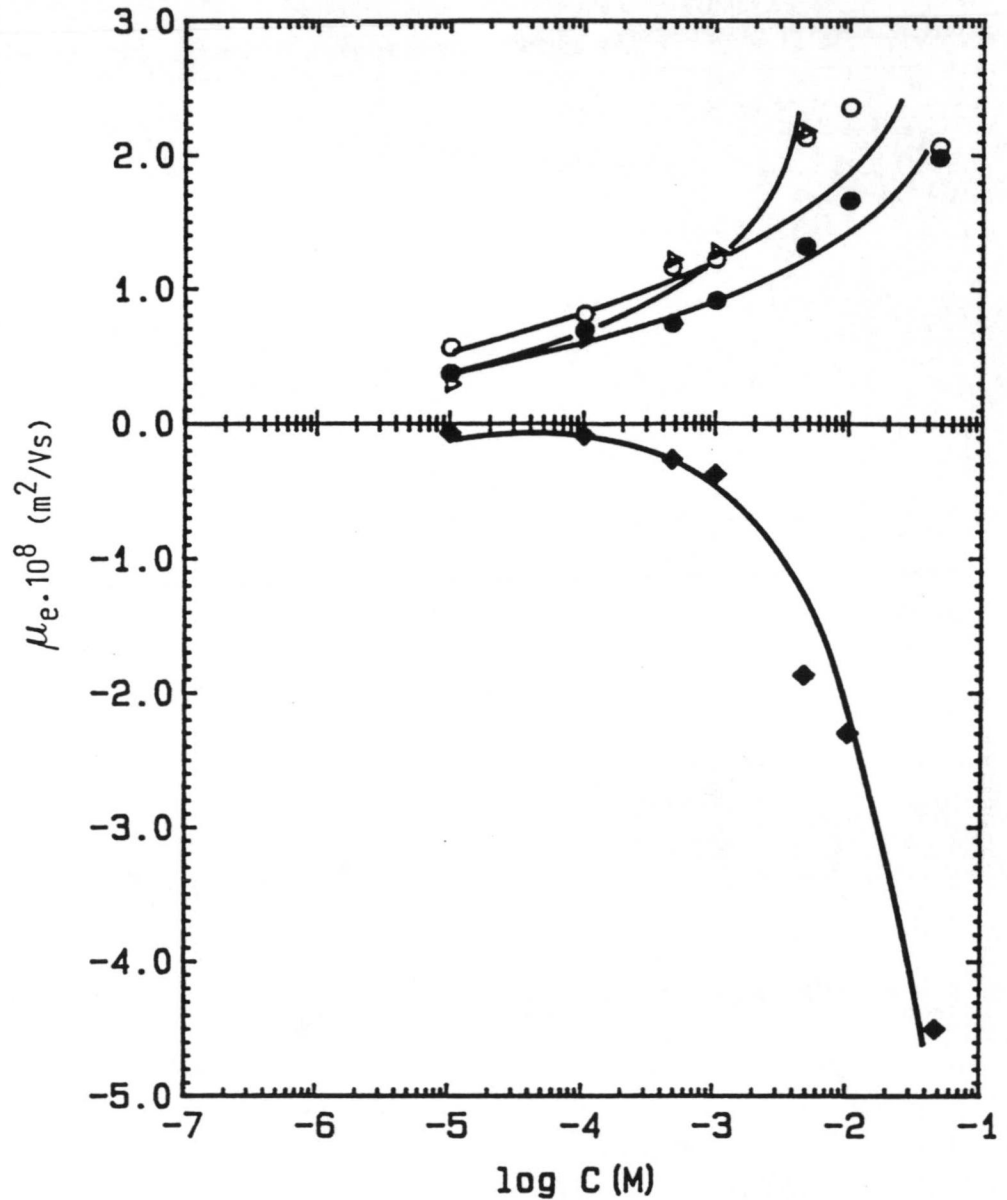
d) *Iones divalentes*

El efecto que sobre la movilidad electroforética de las partículas de OCD ejercen los cationes Co^{2+} , Ba^{2+} y Mg^{2+} , y el anión SiO_3^{2-} , se muestra en la figura V.7. Para todos los cationes se observa que la movilidad se hace significativamente más positiva al crecer la concentración de electrolito. Para el silicato, el efecto es el contrario, esto es, la carga electrocinética acaba siendo negativa.

Con los cationes, en todos los casos, el pH se mantiene prácticamente constante, mientras que el pCa experimenta cambios apreciables (Tabla V.5). En los tres casos, el aumento del nivel de Ca^{2+} en el medio, es mayor que con el monohidrato. Los iones Co^{2+} y Ba^{2+} presentan un efecto más acusado sobre la μ_e que el ión Mg^{2+} .

Figura V.7:
Movilidad
electroforética frente a
la concentración de los
iones
divalentes:

- Mg^{2+}
- Ba^{2+}
- △ Co^{2+}
- SiO_3^{2-}



En el intervalo de concentraciones empleado, el Co^{2+} presenta los valores mayores de la movilidad. Si la concentración de Co^{2+} supera el valor de $5 \cdot 10^{-3}$ M, las partículas de OCD se solubilizan en su totalidad; este efecto se debe a lo insoluble que es el compuesto CoC_2O_4 ; según vamos añadiendo iones Co^{2+} al medio, desaparecen los $C_2O_4^{2-}$ libres, con lo que la actividad del Ca^{2+} aumenta (ver Tabla V.5).

Tabla V.5

Valores de pCa para los diferentes electrolitos divalentes

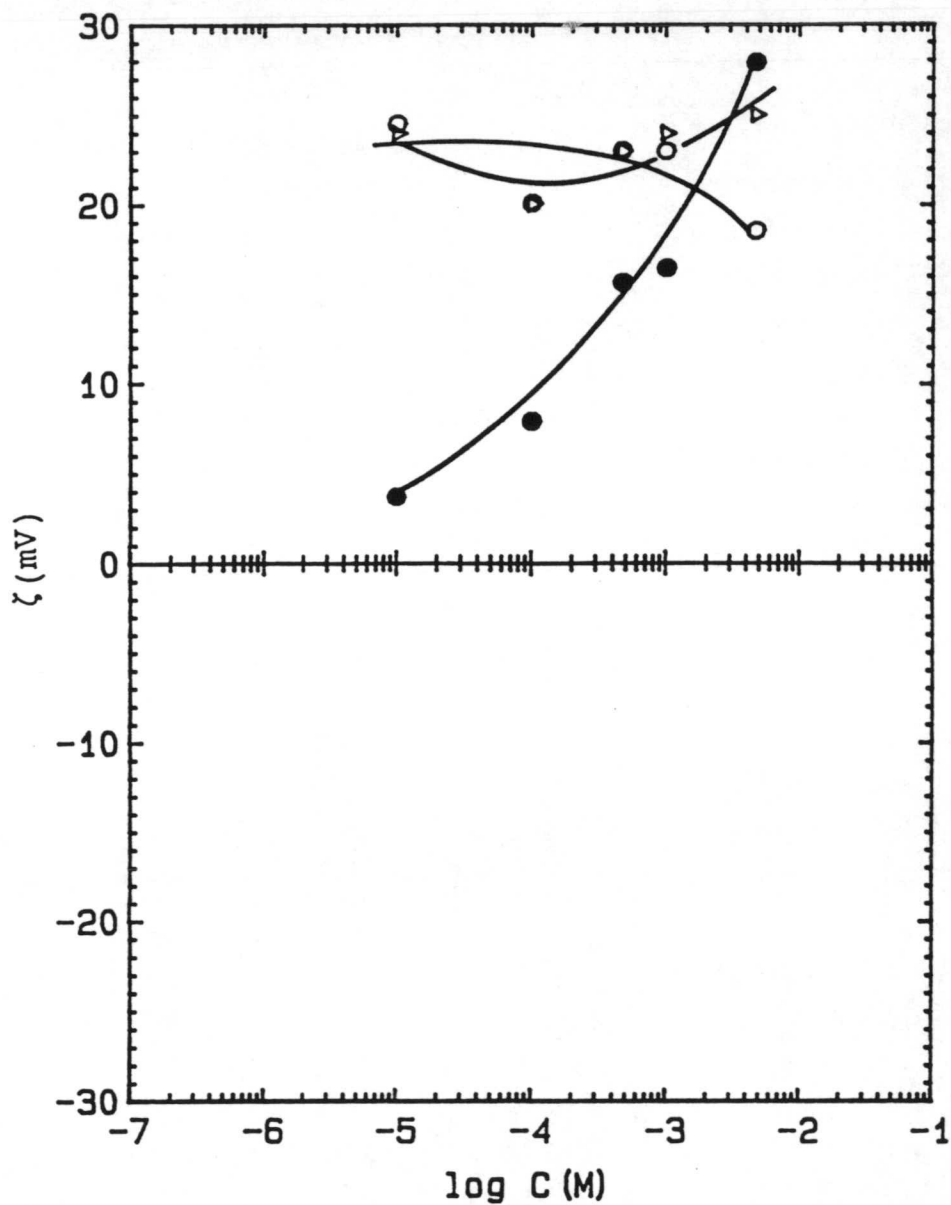
| C(M) | pCa | | | |
|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| | MgCl ₂ •6H ₂ O | BaCl ₂ •2H ₂ O | CoCl ₂ •6H ₂ O | Na ₂ SiO ₃ |
| 10 ⁻⁵ | 4.47 | 4.40 | 4.45 | 4.16 |
| 5•10 ⁻⁵ | 4.24 | 4.36 | 4.31 | 4.20 |
| 10 ⁻⁴ | 4.20 | 4.33 | 4.19 | 4.15 |
| 5•10 ⁻⁴ | 4.31 | 4.29 | 3.66 | 4.07 |
| 10 ⁻³ | 4.23 | 4.25 | 3.43 | 4.03 |
| 5•10 ⁻³ | 3.92 | 4.15 | | 4.00 |
| 10 ⁻² | 3.81 | 4.01 | | 4.00 |

Si partimos de 10⁻⁵ M de Co²⁺ con el pCa = 3'8, según la ecuación 5.1 la movilidad valdría 1'05•10⁻⁸m²/Vs, algo mayor que el dato experimental. Si seguimos aumentando la concentración de Co²⁺, al llegar a 5•10⁻³ M de Co²⁺ con el pCa = 2'3, tendríamos $\mu_e = 2'20 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ (ecuación 5.1).

Si se comparan estos cálculos con los resultados experimentales, vemos cómo existe buen acuerdo a concentraciones de electrolito elevadas. Así pues, parece que con las partículas de OCD el cambio en μ_e , debido al efecto del pCa, puede predominar sobre la adsorción del ión Co²⁺, aunque creemos que este último mecanismo no debe excluirse completamente, pues el incremento global de movilidad no sería producido por un cambio semejante de pCa. Considerando esta posibilidad, hemos aplicado el modelo de d.c.e. y calculado el potencial de adsorción del ión Co²⁺. Este fue de + 110 mV, lo que nos hace concluir que este mecanismo no puede excluirse, y así, para este ión la movilidad aumenta como consecuencia del descenso en el pCa y una posible adsorción específica de dicho ión.

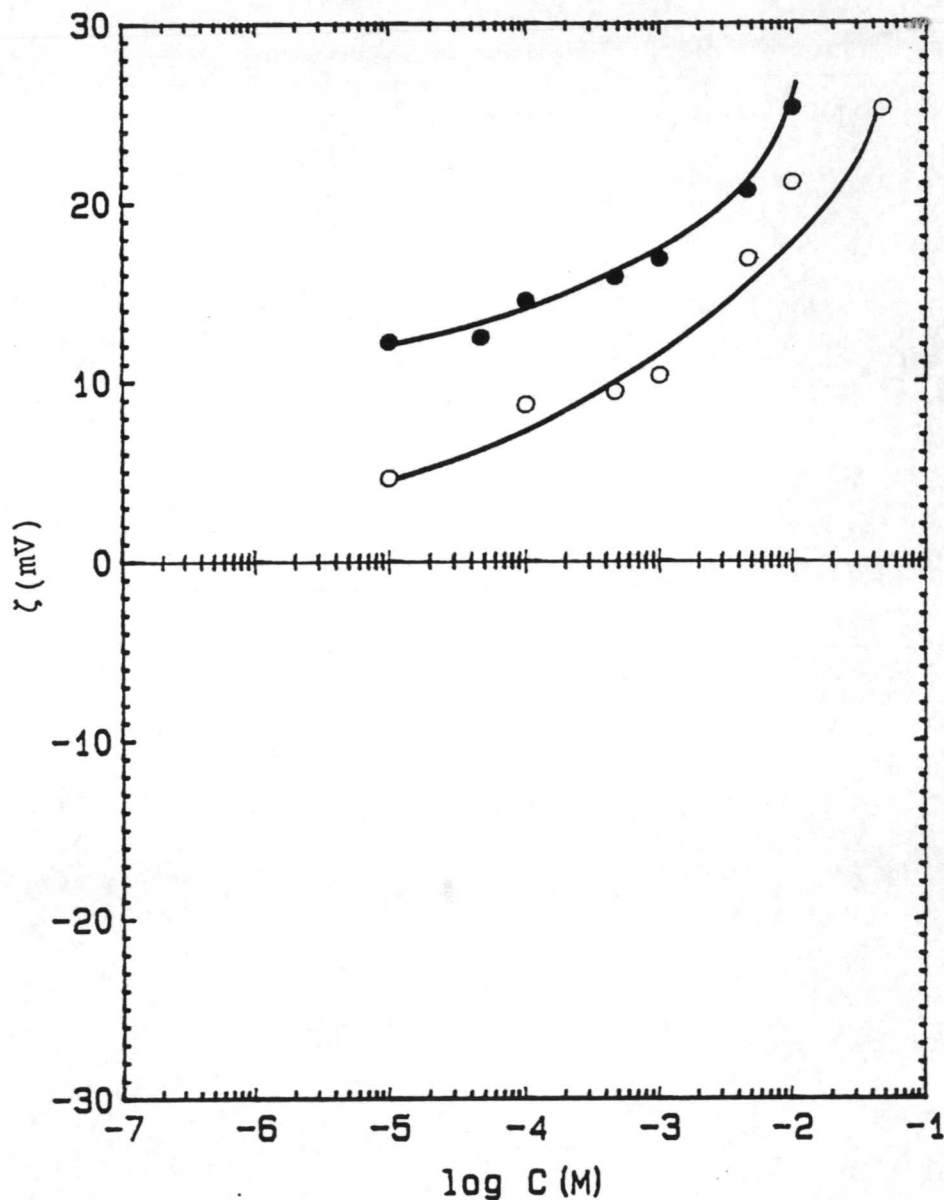
Figura V.8:
Potencial zeta del O.C.D. frente a la concentración del Co^{2+} :

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción



El ión Mg^{2+} también aumenta la movilidad (figura V.7), aunque en menor medida que el Co^{2+} y el Ba^{2+} . El pH se mantiene en torno a 5'8 y el pCa cambia de 4'3 a 3'1. Como ya se ha indicado (Capítulo IV, Apartado), este aumento de Ca^{2+} del medio se debe al complejo que forma el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ con el Mg^{2+} .

Figura V.9:
Potencial zeta
de partículas
de O.C.M. y
O.C.D. frente
a 1 a
concentración
de Mg^{2+}
○ O.C.D.
● O.C.M.



El valor de pCa a 10^{-5} M de Mg^{2+} es 4'3, según la ecuación 5.1, esto nos lleva a un valor de movilidad de $0'45 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs , cercano al experimental ($0'37 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs); pero, cuando $[Mg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M, el $pCa = 3'1$, y tendríamos que la $\mu = 1'8 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs , valor un poco inferior al experimental ($2'0 \cdot 10^{-8}$ m^2/Vs), lo que nos lleva a admitir la existencia de la adsorción de este tipo de iones sobre la superficie del O.C.D.

Si comparamos las movilidades de las partículas de O.C.M. y las de O.C.D., en presencia de una misma concentración de Mg^{2+} ,

se observa (fig. V.9) que la correspondiente al O.C.M. es mayor que la del O.C.D.

Oka y col. (18), en experimentos sobre crecimiento de cristales de O.C.M. y de O.C.D., señalan que el Mg^{2+} , en idénticas concentraciones, puede tener un mayor efecto inhibitor sobre el crecimiento de los cristales de O.C.M. que sobre los de O.C.D. y sugieren que estas discrepancias pueden venir no sólo de la diferencia entre las áreas superficiales específicas de uno y otro, sino también del efecto directo de inhibición del Mg^{2+} sobre estas dos formas de crecimiento cristalino.

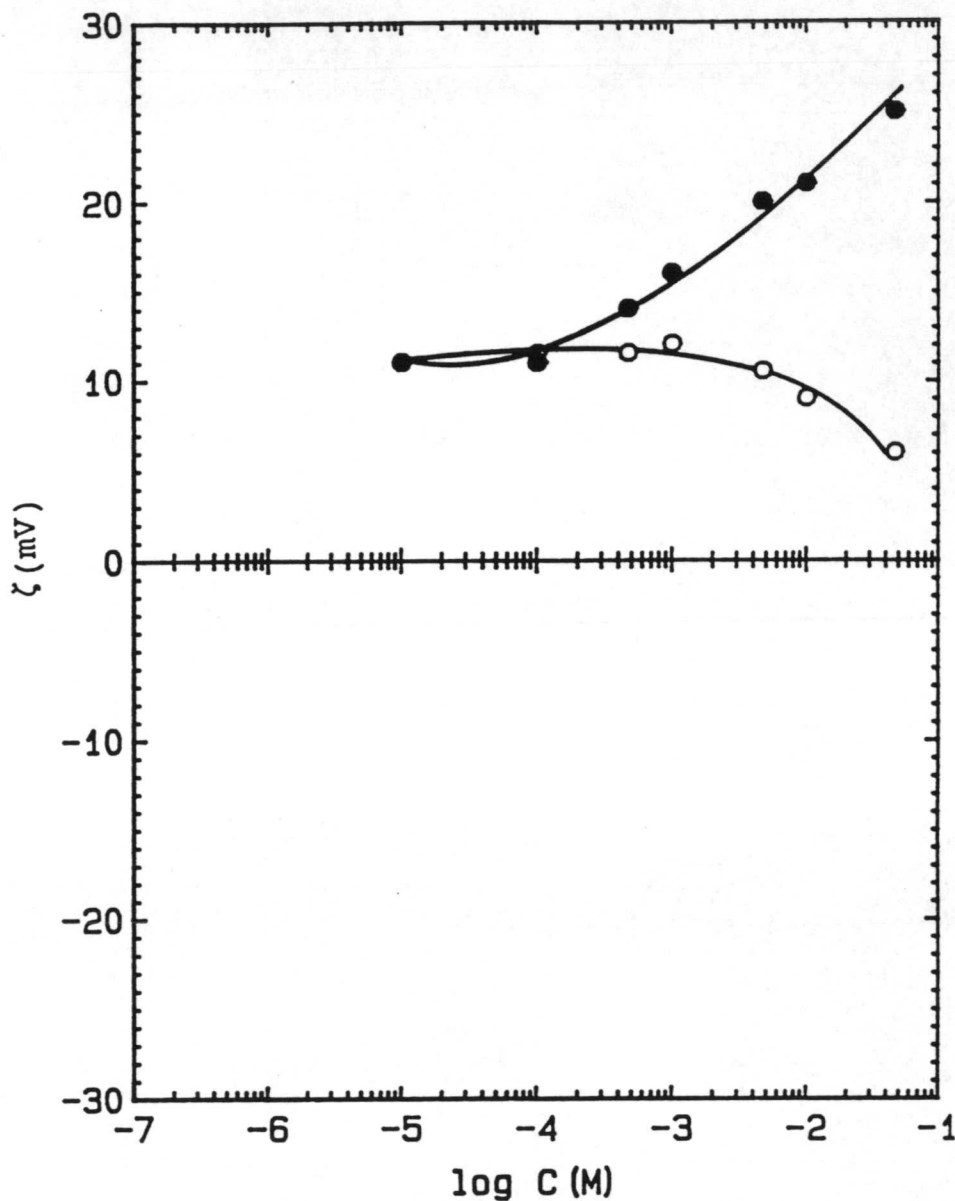
En la figura V.10 representamos el potencial ζ de la partícula de O.C.D. frente a la concentración de Mg^{2+} según el modelo de d.c.e. que venimos desarrollando, esto es, representamos el valor experimental (curva a), el teórico sin adsorción (curva b) y el teórico con unos potenciales de adsorción de Mg^{2+} de + 95 mV y del Cl^- de - 70mV (curva c). Puede observarse que, incluyendo la adsorción del Mg^{2+} , la curva resultante presenta un buen acuerdo con la experimental, mientras que, sin considerar la adsorción, las curvas muestran tendencias de variación opuestas.

Sin embargo, el ión Ba^{2+} , que origina cambios en el pCa similares a los del Mg^{2+} , aumenta más que éste la movilidad electroforética (fig. V.7).

Para una concentración de Ba^{2+} de 10^{-5} M, el pCa = 4'4 y, según la ecuación 5.1, la movilidad valdría $0'35 \cdot 10^{-8}$ m²/Vs, algo inferior al valor experimental, y, para $[Ba^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M, la movilidad vardría $1'84 \cdot 10^{-8}$ m²/Vs, frente a $2'06 \cdot 10^{-8}$ m²/Vs, que es el valor experimental.

Figura V.10:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente a la
concentración
del Mg^{2+} ;

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción



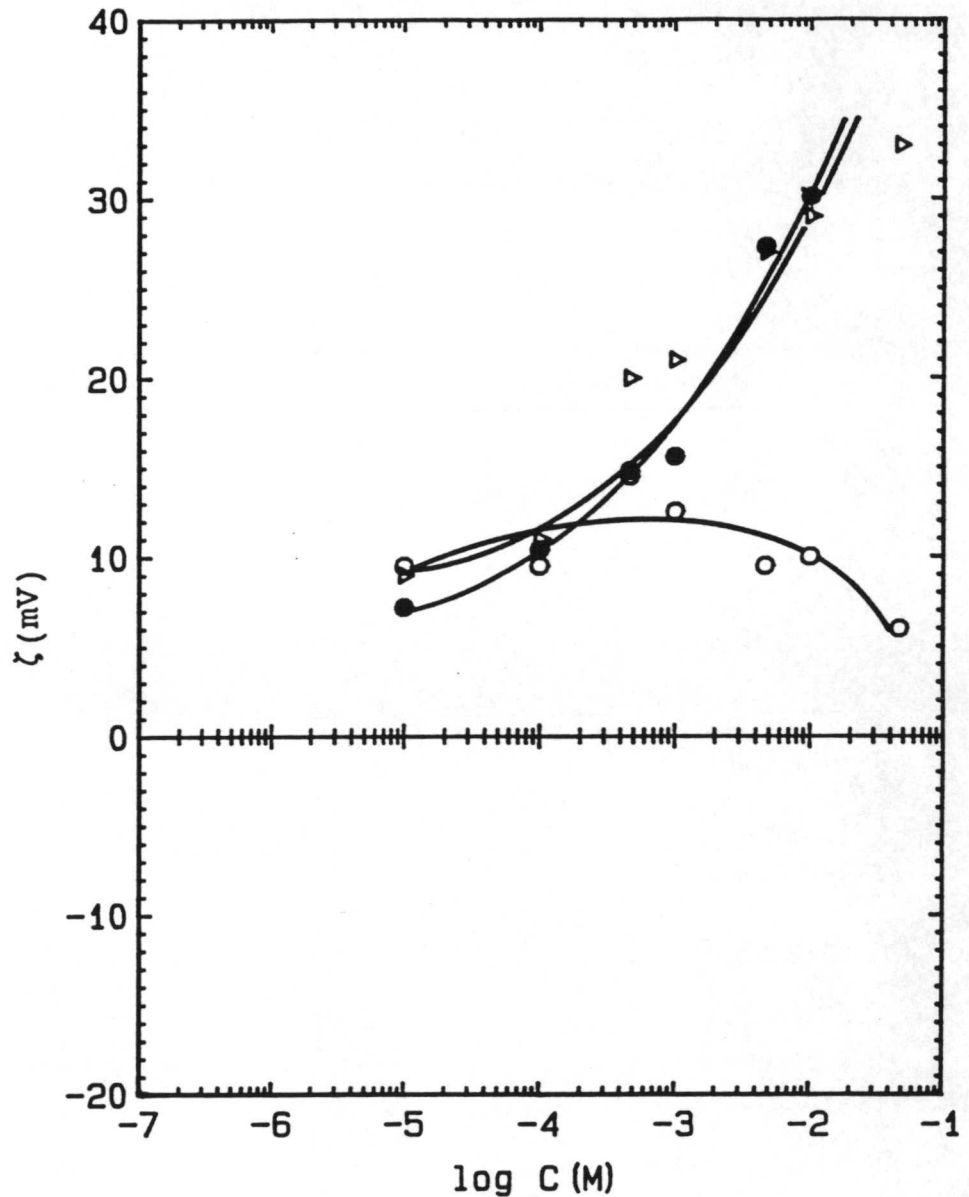
Así pues, en este caso sí tenemos una evidencia clara de que la adsorción específica de los iones Ba^{2+} se suma al efecto producido por las variaciones del pCa. La fig. V.11 muestra que el mejor acuerdo entre teoría y experimento lo encontramos si el potencial de adsorción del ión Ba^{2+} es +110 mV y el del Cl^- de -80 mV.

Por tanto, la inclusión de los potenciales de adsorción produce una buena coincidencia entre los valores teórico y experimental del potencial zeta. Estos resultados son una

confirmación de la adsorción específica de iones divalentes sobre la superficie de las partículas de O.C.D. También confirman la validez del modelo de doble capa eléctrica que hemos asumido.

Figura V.11:
Potencial zeta del O.C.D. frente a la concentración del Ba^{2+} :

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción



Ya se ha comentado en el Capítulo IV, Apartado , la contaminación de las superficies coloidales debida a iones silicato (SiO_3^{2-}) efecto particularmente importante en el caso de coloides cargados positivamente.

Vemos, fig. V.7, cómo la movilidad microelectroforética se hace bastante negativa según aumenta la concentración de SiO_3^{2-} .

Debido al carácter básico de este anión, el pH aumenta desde 5'6 hasta 10'4 (tabla 5.5), lo que origina que la actividad del Ca^{2+} disminuya (su concentración pasa de $6'7 \cdot 10^{-5}$ M hasta $9'6 \cdot 10^{-6}$ M).

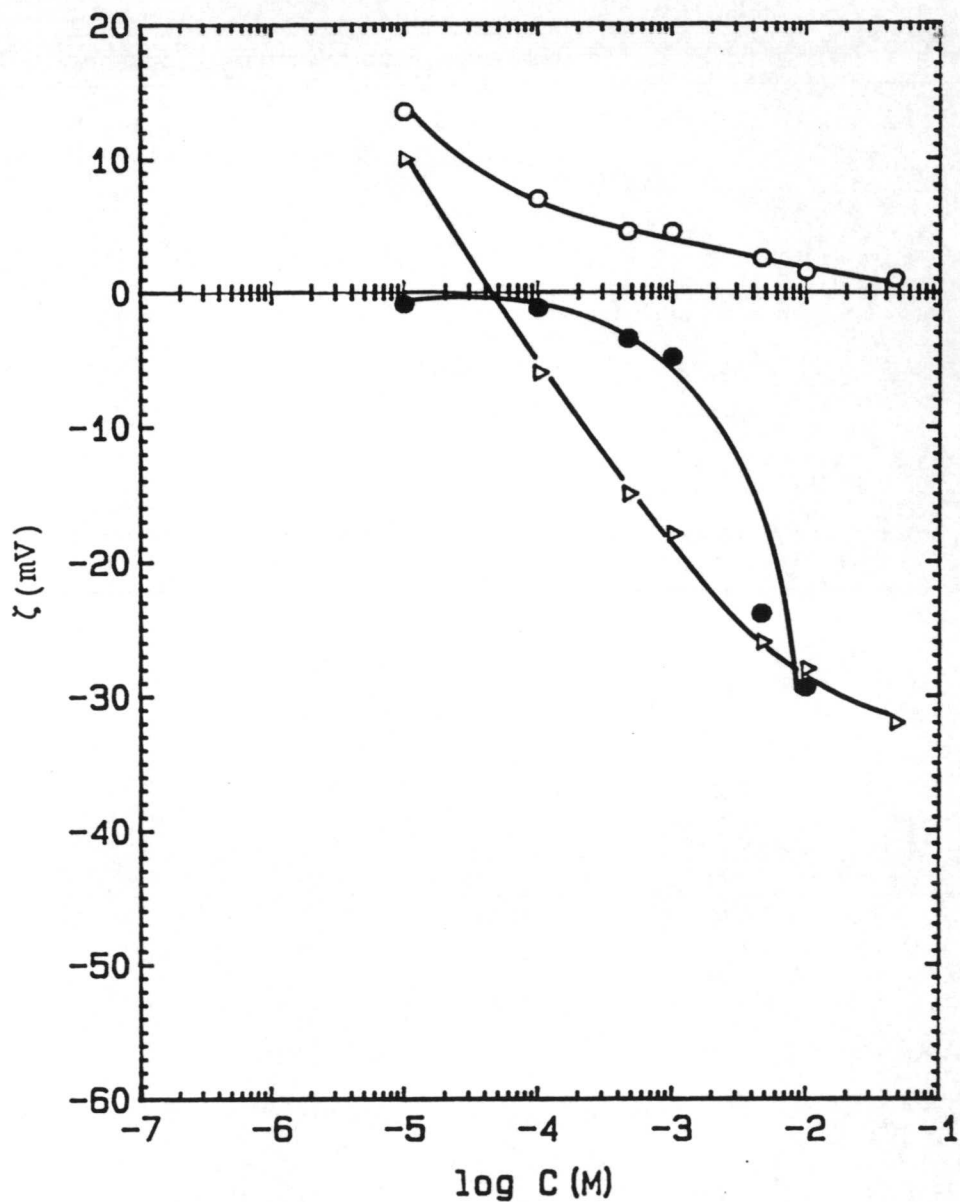
Como muestra de la poca relevancia del efecto del pCa sobre ζ frente a la adsorción del ión SiO_3^{2-} , hagamos el cálculo de la movilidad, que, según la ecuación 5.1., correspondería a un pCa de 5'0 ($[\text{SiO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M); resultaría $\mu_e = -0'35 \cdot 10^{-8}$ m²/Vs, muy inferior a la obtenida experimentalmente ($-4'5 \cdot 10^{-8}$ m²/Vs). Con cualquier otra concentración de ión silicato, obtendríamos resultados similares.

En resumen, la adsorción de los contraiones SiO_3^{2-} en la capa de Stern origina la inversión del signo del potencial ζ de la partícula de O.C.D. Los cálculos de nuestro modelo, muestran que el SiO_3^{2-} se adsorbe con un potencial de adsorción específica igual a:

(fig. V.12).

$$\phi_{\text{SiO}_3^{2-}} = - \quad \text{mV}$$

Figura V.12:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente a la
concentración
del SiO_3^{2-} :
● Experimental
○ Teórico sin
adsorción
△ Teórico con
adsorción

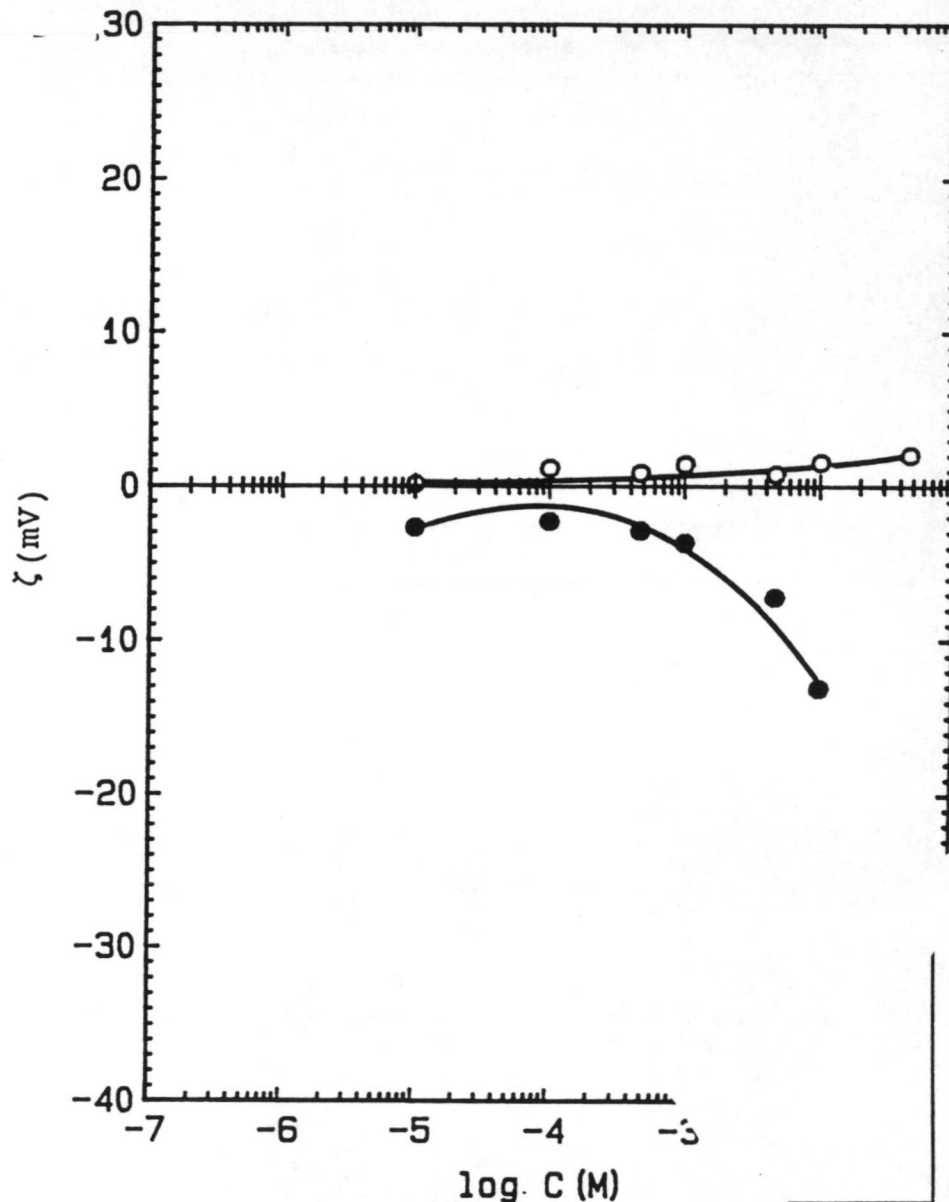


a) Efecto de los inhibidores.

1. HPO_4^-

El potencial ζ cambia de signo al añadir el anión divalente HPO_4^- (figura V.13), siendo ya negativo, incluso a concentraciones de electrolito tan bajas como 10^{-5} M. En la Tabla V.6 tenemos los valores de pH y pCa de las suspensiones.

Figura V.13:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente
a concentracion
es de inhi-
bidores:
● HPO_4^{2-}
○ Creatinina



En el intervalo desde 10^{-5} M hasta 10^{-3} M, ζ se mantiene constante en torno a -3 m/V, con un pCa en el medio de $4'0$; ya se observa el notable efecto de los aniones HPO_4^{2-} , pues, según la ecuación 5.1., el potencial zeta ser $+10'5$ mV. Por encima de 10^{-3} M, el pCa disminuye, es decir, podíamos pensar en términos de que esta sal solubiliza las partículas de O.C.D. Este aumento en la concentración de Ca^{2+} llevaría aparejado un potencial superficial mayor y un ζ más elevado, pero nunca los valores negativos que éste último alcanza. Debemos admitir, al igual que con el O.C.M., que el HPO_4^- se adsorbe específicamente sobre los

cristales de O.C.D. (19,20).
 En la fig. V.14 se representan
 las gráficas obtenidas al
 aplicar el modelo de N-G-S.G
 que venimos desarrollando.

Tabla 5.6

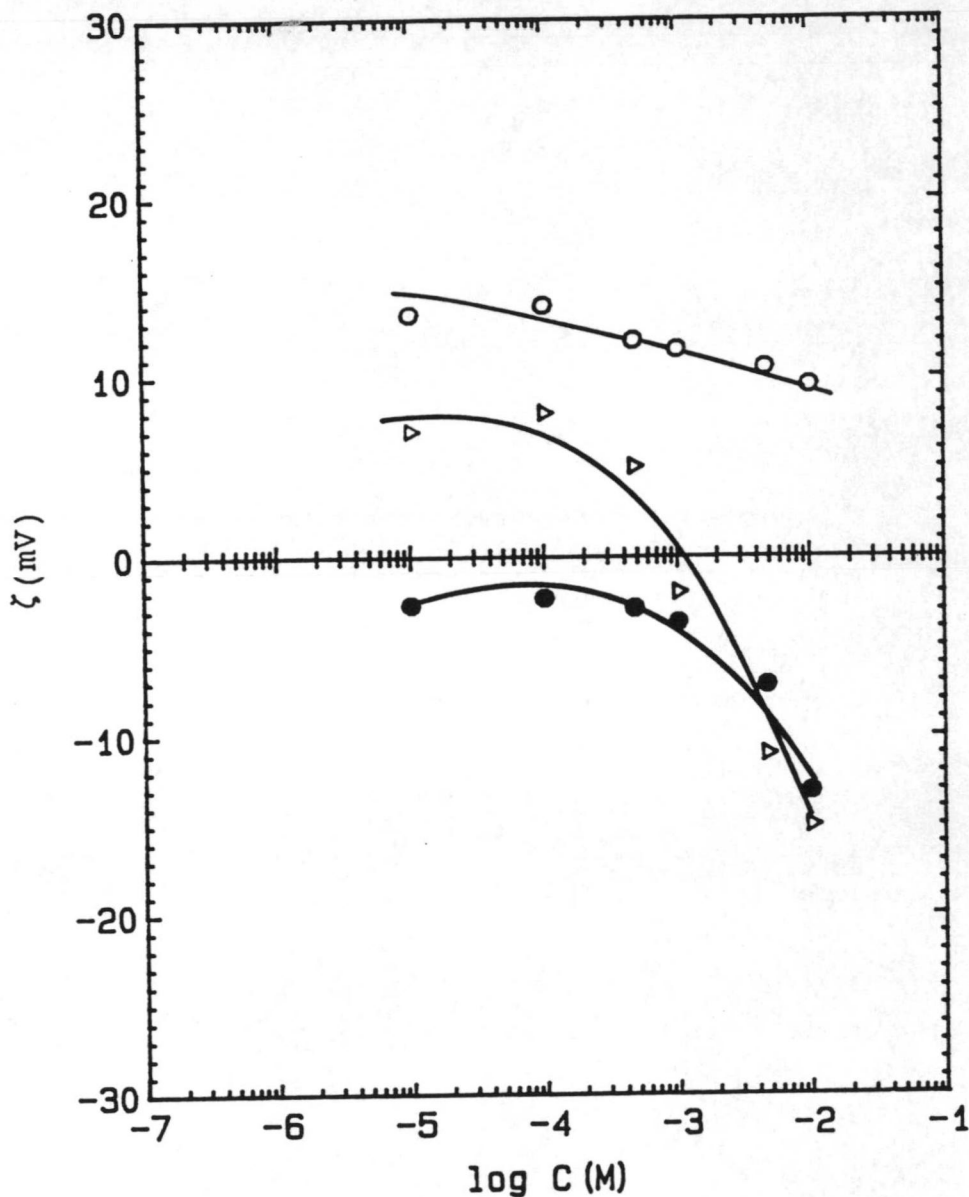
pH y pCa correspondientes a
 los iones fosfato y creatini
 na

| | Fosfato | | Creatinina | |
|-------------------|---------|-----|------------|-----|
| | pH | pCa | pH | pCa |
| 10^{-5} | 5'4 | 4'2 | 5'7 | 4'2 |
| 10^{-4} | 6'5 | 4'1 | 5'3 | 4'2 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 7'5 | 4'0 | 5'8 | 4'2 |
| 10^{-3} | 7'7 | 3'9 | 5'8 | 4'2 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 8'4 | 3'5 | 6'2 | 4'2 |
| 10^{-2} | 8'6 | 3'3 | 6'6 | 4'2 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | | | 7'1 | 4'3 |

El mejor acuerdo teoría-experimento lo obtenemos con un
 potencial de adsorción del ión HOP_4^- de -100 mV.

Figura V.14:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente a la
concentración
del HPO_4^{2-} :

- Experimental
- Teórico sin adsorción
- △ Teórico con adsorción



2. Creatinina

En la figura V.13 representamos también el efecto de la adición de moléculas de Creatinina sobre el potencial zeta de los cristales de O.C.D. Se discutió en el Capítulo IV, Apartado IV.II.D, que, frente a las partículas de O.C.M., esta sustancia se comporta como si fuera un electrolito indiferente. Ese papel vuelve a desempeñarlo aquí, esto es, ζ no cambia al aumentar la concentración de esta sustancia.

Los valores de pH y pCa se mantienen constantes, (Tabla V.6), el pH en torno a 6'0 y el pCa a 4'20. Según la ecuación 5.1, a esta concentración de ión Ca^{2+} debería corresponder un potencial zeta de +7'1 mV, algo superior al experimental (≈ 2 mV).

Posiblemente, la compresión de la d.c.e., debida a la presencia de cantidades importantes de esta molécula en el medio, sea la responsable de esa disminución de ζ .

3. P_2O_7^-

La influencia del anión P_2O_4^- y del Dodecil Sulfato Sódico sobre las partículas de O.C.D. la vemos en la figura V.15

Los cambios en el pH y pCa los tenemos en la Tabla V.7. El pH aumenta desde 6'2 hasta 10'3, debido al carácter básico del anión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; el pCa disminuye desde 4'1 hasta 3'4; esto último contrasta con lo obtenido con el O.C.M (allí el pCa aumenta). Puede ocurrir que el efecto de formación de complejos del anión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ con el Ca^{2+} , (Meyer, 21), fuese más efectivo con las partículas de O.C.D. que con las de O.C.M.

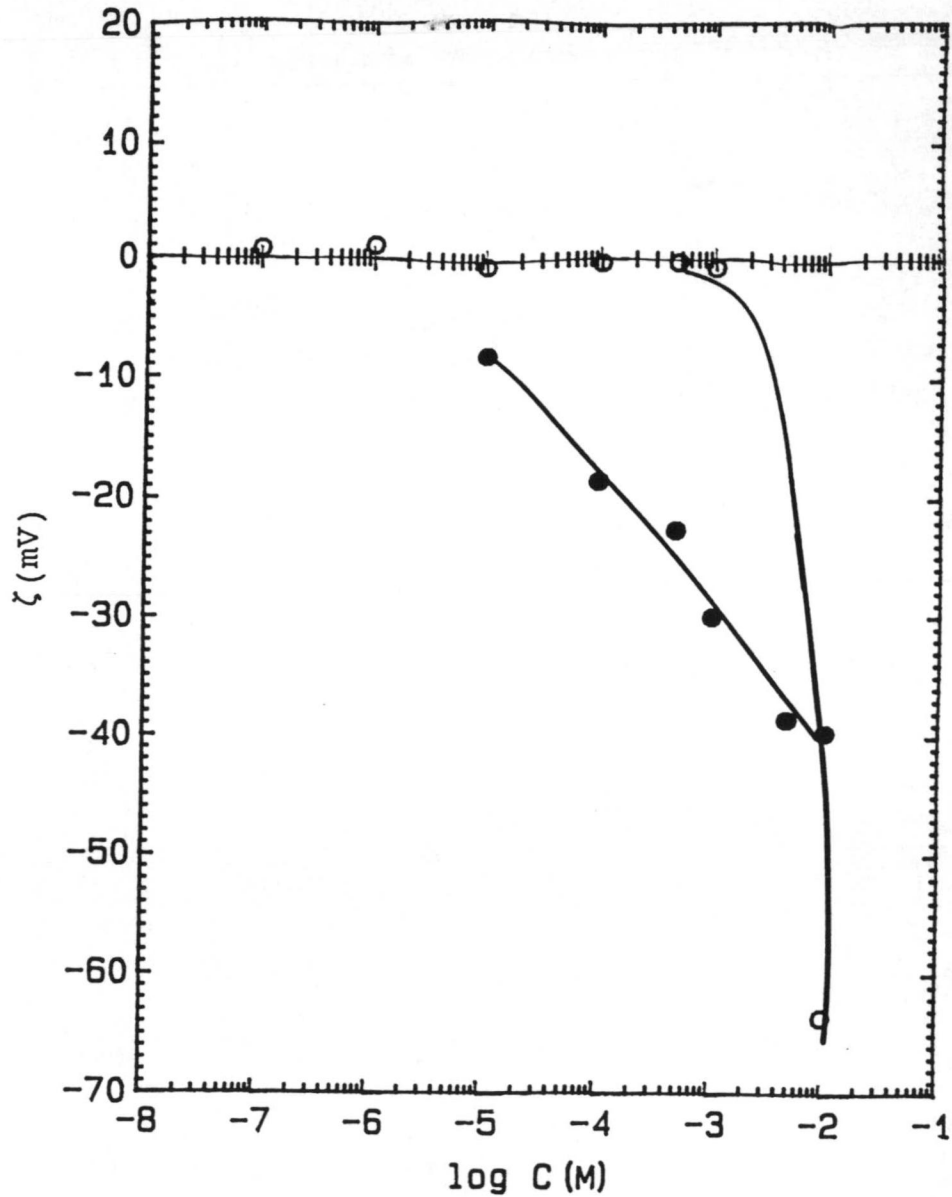
Tabla 5.7

pH y pCa del Pirofosfato y S.D.S.

| | Pirofosfato | | S.D.S. | |
|-------------------|-------------|-----|--------|-----|
| | pH | pCa | pH | pCa |
| 10^{-7} | | | 5'6 | 4'8 |
| 10^{-6} | | | 5'5 | 4'9 |
| 10^{-5} | 6'2 | 4'1 | 5'5 | 5'0 |
| 10^{-4} | 7'4 | 4'4 | 6'0 | 5'4 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 7'7 | 4'4 | 5'6 | 6'0 |
| 10^{-3} | 8'2 | 4'3 | 5'5 | 6'7 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 9'8 | 3'9 | | |
| 10^{-2} | 10'0 | 3'4 | 5'6 | 9'0 |

Figura V.15:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente
a concentracion
es de inhi-
bidores:

● $P_2O_4^-$
○ S.D.S.



En cualquier caso, lo que se pone de manifiesto es la importancia del fenómeno de la adsorción específica de este ión sobre esta superficie. El modelo de N-G-S-G muestra claramente este efecto, el $P_2O_7^{4-}$ se adsorbe con un potencial de adsorción específica de:

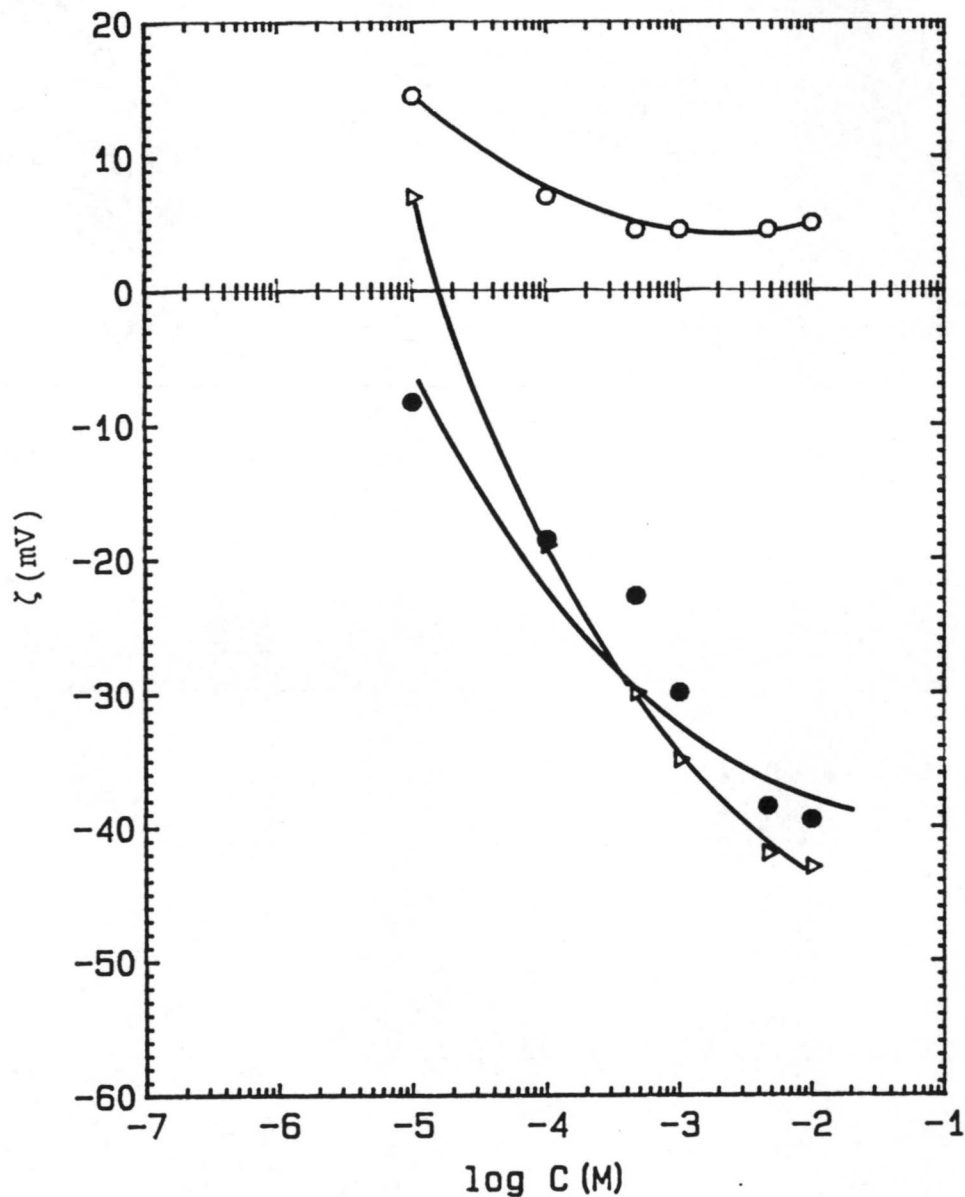
(fig. V.16).

$$\phi_{P_2O_7^{4-}} = - \quad mV$$

Drach (22), trabajando en medios sobresaturados de iones Ca^{2+} , $C_2O_4^{2-}$ y utilizando una técnica que permite determinar velocidades de crecimiento cristalino y velocidades de

nucleación, obtiene que el pirofosfato ejerce su actitud inhibidora porque disminuye la velocidad de nucleación del O.C.D. 3 ó 4 veces más que cuando se ponen esos cristales de O.C.D. sin la presencia del inhibidor.

Figura V.16:
Potencial zeta del O.C.D. frente a la concentración del $P_2O_7^{4-}$:
● Experimental
○ Teórico sin adsorción
△ Teórico con adsorción



4. Dodecil sulfato sódico.

En la figura V.15 se representa también la acción del tensioactivo D.S.S. sobre las partículas de O.C.D. Los resultados son análogos a los obtenidos con el O.C.M., esto es, hasta llegar

a concentraciones de 10^{-3} M de D.S.S., el potencial zeta permanece constante y, a concentraciones superiores, experimenta un fuerte descenso, llegando a valer -60 mV, resultado bastante inusual en las partículas de OxCa.

Los valores de pCa iniciales (4'8 -5'0), Tabla V.7, nos indican [ecuación 5.1] que ζ está muy cercano al valor cero, lo que coincide con los resultados experimentales. A partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M de D.S.S., el pCa aumenta bruscamente, como se señaló en el capítulo IV; posiblemente, esto se deba a la precipitación del $\text{Ca}(\text{DS})_2$ (23). Estos datos nos indican que el sodio dodecil sulfato se adsorbe específicamente sobre la superficie del cristal.

5. Urea.

Al igual que hicimos con el O.C.M., queremos ver el efecto de la concentración de urea sobre el potencial zeta del cristal de O.C.D. Los resultados se muestran en la figura V.17 y los hechos más significativos son los siguientes:

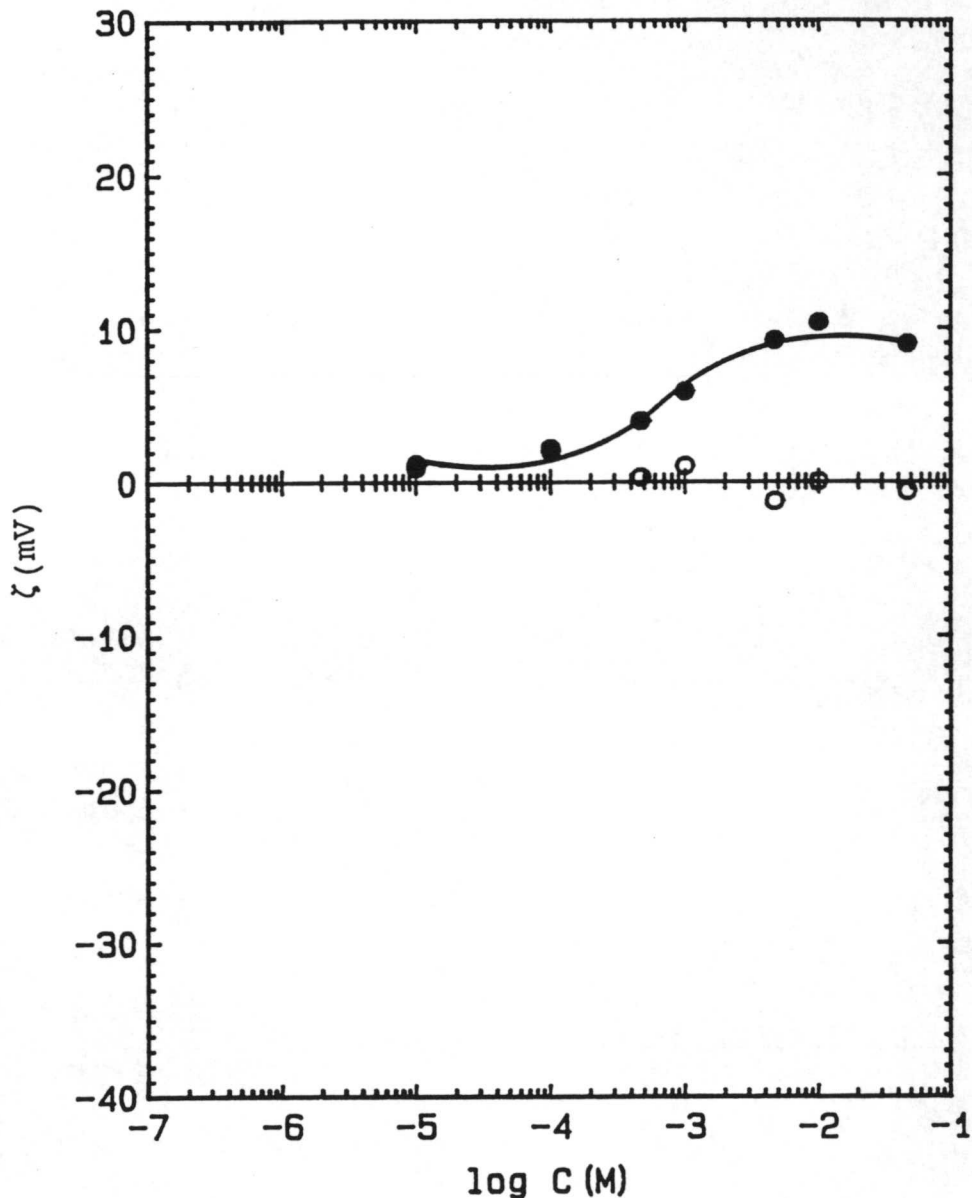
- * El potencial zeta es cero o cercano a cero en todo el intervalo de concentraciones.
- * El pH sufre un leve aumento, Tabla V.8, debido al carácter básico de la urea, aunque no produce cambios en ζ , pues el cambio se da en la zona de pH neutro, donde el valor de la movilidad presentaba un plateau para las partículas de O.C.D..
- * El pCa se mantiene entre los valores 4'3 y 4'2. Según la ecuación 5.1, tendríamos potenciales del orden de 6-7 mV, algo superiores a los que obtenemos experimentalmente. Por tanto la urea actuaría como un agente flocculante, pues mantiene el potencial zeta de las partículas de O.C.D. en torno a cero.

Como señala Robertson (15), es posible que la existencia de moléculas de urea en la capa de Stern constituya una barrera para

la difusión de los iones determinantes del potencial del seno de la disolución a la superficie de la partícula. Esta conducta mantendría el potencial ζ inalterado, como se encuentra experimentalmente.

Figura V.17:
Potencial zeta del O.C.D. frente a concentraciones de inhibidores:

● $MgSO_4 \cdot H_2O$
○ Urea



6. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

En la fig. V.17 se representa también ζ frente a la concentración de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. El potencial zeta aumenta al hacerlo la concentración de electrolito y, a valores superiores

a 10^{-2} M, se estabiliza en torno a +12 mV.

El pH disminuye ligeramente, y el pCa también, de 4'5 hasta 3'7 (Tabla V.8). Esta disminución posiblemente se deba al complejo que forma el ión Mg^{2+} con el oxalato $C_2O_4^{2-}$

Según la ecuación 5.1, a un $pCa = 3'7$, correspondería un $\zeta = +14'4$ mV, cercano al obtenido experimentalmente, $\zeta_{exp} \approx +12$ mV.

Tabla 5.8

pH y pCa de urea y $MgSO_4$

| | Urea | | $MgSO_4$ | |
|-------------------|------|-----|----------|-----|
| | pH | pCa | pH | pCa |
| 10^{-5} | 5'4 | 4'3 | 6'2 | 4'5 |
| 10^{-4} | 5'3 | 4'2 | 6'0 | 4'4 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 5'3 | 4'2 | 5'7 | 4'4 |
| 10^{-3} | 5'3 | 4'3 | 5'7 | 4'3 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 5'5 | 4'2 | 5'7 | 4'3 |
| 10^{-2} | 5'7 | 4'2 | 5'6 | 3'8 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 5'7 | 4'1 | 5'6 | 3'7 |

En esta situación, tenemos dos especies iónicas susceptibles de adsorberse específicamente, el catión Mg^{2+} y el anión sulfato SO_4^{2-} . Tenemos evidencia experimental de la adsorción del primero y de su efecto sobre el pCa, que tiende a aumentar significativamente la movilidad. Pero esto no ocurre ahora; parece que la presencia del ión sulfato aminora el efecto del ión Mg^{2+} , sin que pueda hablarse de una adsorción específica de uno u otro ión. Para esta sustancia, la variación del pCa parece explicar el ligero aumento en el potencial ζ que se observa en la figura V.17.

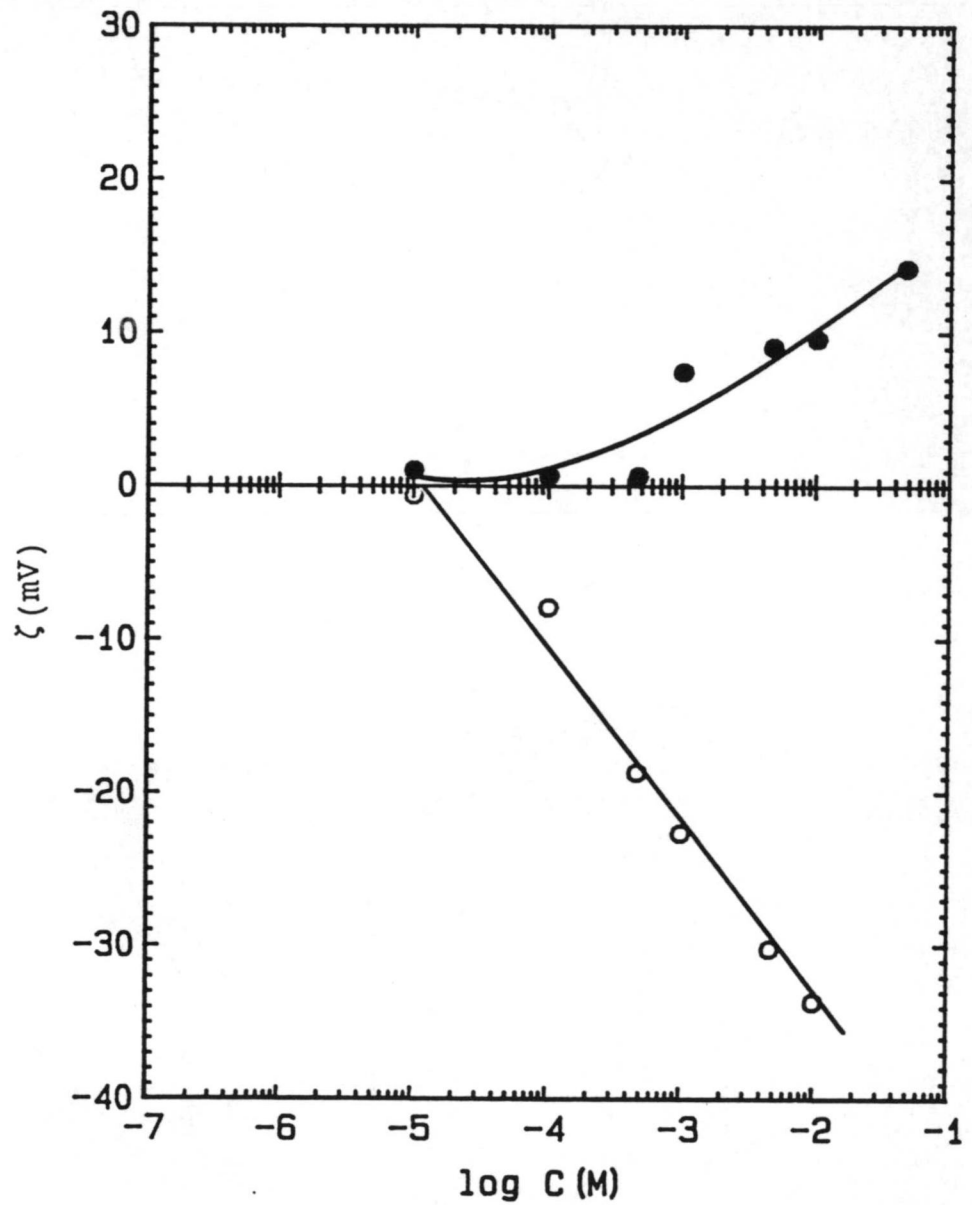
7. D-Tartárico.

La figura V.18 muestra el efecto que, sobre el potencia electrocinético, tiene la adición de mácido D-Tartárico (curva a) y Citratos (curva b)

La curva correspondiente al D-Tartárico es similar a la obtenida con el O.C.M., esto es, ζ aumenta constantemente, aunque los valores alcanzados por las partículas de O.C.D. son siempre

inferiores a los del O.C.M.

Figura V.18:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente
a concentraciones
de inhibidores:
● D-Tartárico
○ Citratos



Como en este experimento no se reguló el pH, Tabla V.9, el ácido D-Tartárico ejerce un papel indirecto sobre ζ , pues al aumentar su concentración, el pH baja y se retiran del medio iones $C_2O_4^{2-}$. Esto implica un aumento del Ca^{2+} libre y el crecimiento del potencial superficial, por lo que también aumenta el potencial zeta (figura V.13).

8. Citratos

Ya hemos estudiado su efecto sobre la d.c.e. del sistema O.C.M.-H₂O. Con las partículas de O.C.D. se vuelve a poner de manifiesto su papel modificador de la carga electrocinética (fig. V.18).

A partir de una concentración de 10⁻⁴ M, la carga de la partícula de O.C.D. se vuelve negativa y, a concentraciones mayores, aumenta en valor absoluto.

TABLA V.9

| pH y pCa de Tartárico y Citrato | | | | |
|---------------------------------|-----------|-----|---------|-----|
| C(M) | Tartárico | | Citrato | |
| | pH | pCa | pH | pCa |
| 10 ⁻⁵ | 4'8 | 3'9 | 6'0 | 4'6 |
| 10 ⁻⁴ | 4'1 | 3'8 | 6'2 | 5'1 |
| 5·10 ⁻⁴ | 3'5 | 3'5 | 6'6 | 5'2 |
| 10 ⁻³ | 3'2 | 3'4 | 6'9 | 5'5 |
| 5·10 ⁻³ | 2'7 | 3'2 | 7'5 | 5'6 |
| 10 ⁻² | 2'6 | 3'1 | 7'8 | 5'5 |
| 5·10 ⁻² | 2'4 | 2'8 | 8'2 | 5'7 |

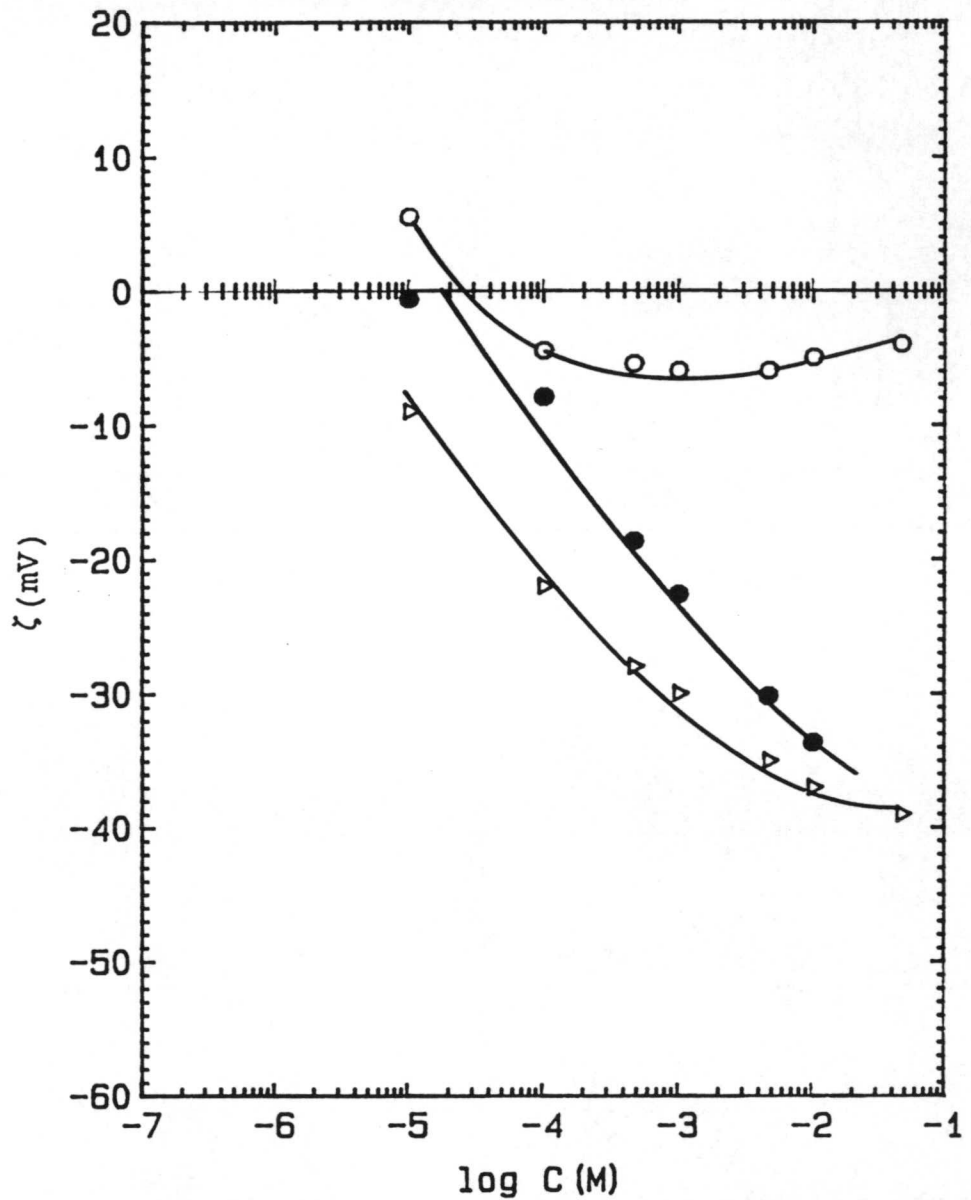
Esta especie iónica puede formar complejos con el Ca²⁺, (24). Esto se pone de manifiesto viendo cómo en la Tabla V.9, el pCa crece continuamente, desde 4'6 a 10⁻⁵ M hasta 5'7 con 5·10⁻² M. Un pCa = 5'7, hace que la partícula de O.C.D. tenga un potencial superficial negativo [ecuación II.], pero, por la ecuación 5.1, ζ valdría -15 mV, bastante alejado del experimental -35 mV. Luego, la especie C₆H₅O₇³⁻ debe adsorberse específicamente sobre las partículas de O.C.D. Hay que señalar que, a esta última concentración, el contenido de sólido disminuye apreciablemente, como consecuencia de la formación de complejos con los iones oxalato y calcio que forman las partículas.

El pH de la suspensión oscila entre 6'0 y 8'26 y no nos justifica los cambios en ζ, pues en ese intervalo la movilidad de las partículas de O.C.D. muestra un plateau frente al pH de la disolución.

Así pues, hacemos uso, para este sistema, del modelo N-G-S-G considerando la adsorción específica del ión citrato. Esto nos lleva a un potencial de adsorción de -mV (fig. V.19) para dicha

especie.

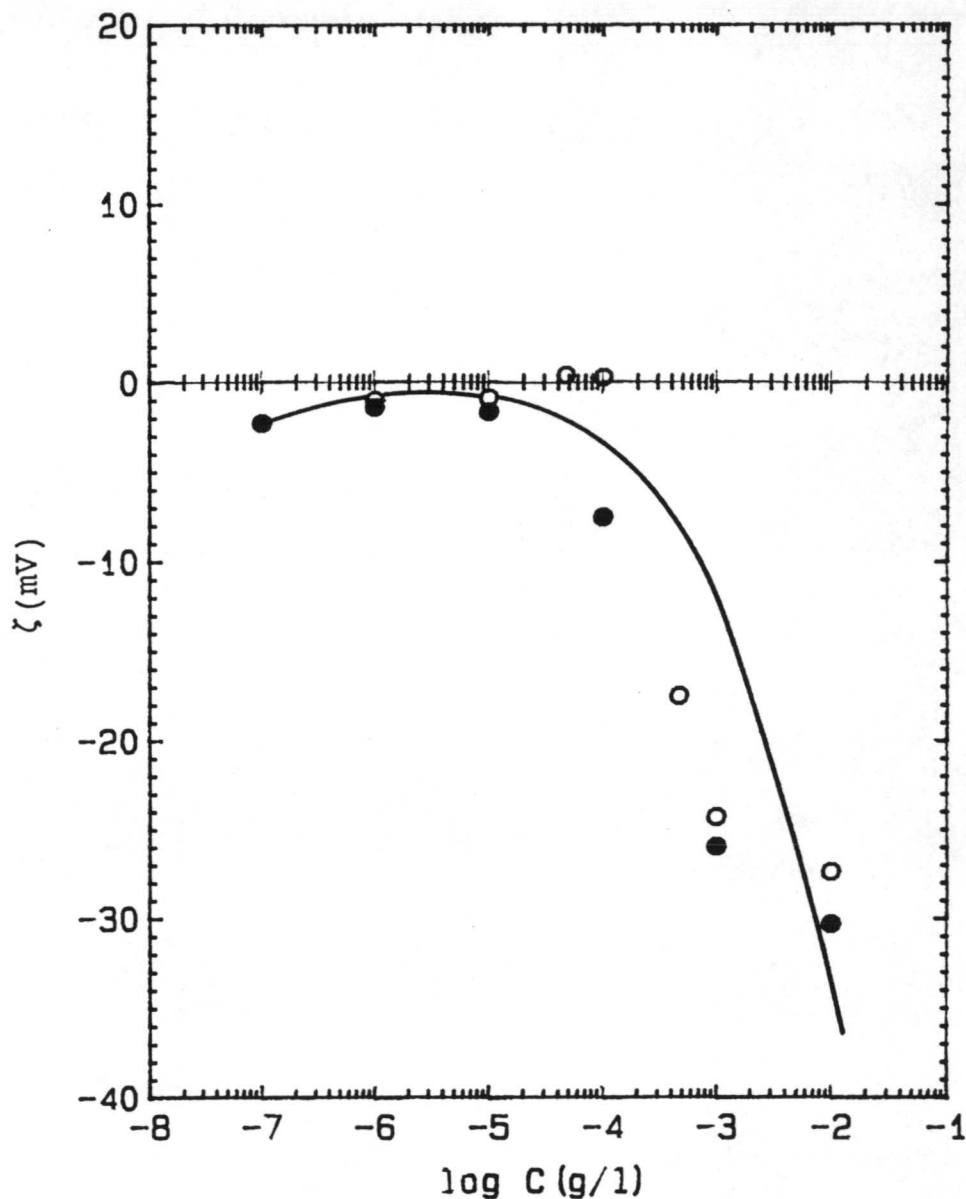
Figura V.19:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente a la
concentración
de citrato:
● Experimental
○ Teórico sin
adsorción
△ Teórico con
adsorción



9. Condroitín Sulfato y Heparina

En la figura V.20 se presenta el efecto de estas dos macromoléculas sobre el potencial zeta de las partículas de O.C.D. Se confirman los resultados obtenidos con el O.C.M., esto es, incluso a concentraciones muy pequeñas ($\approx 10^{-4}$ g/l), hacen que la carga electrocinética sea negativa.

Figura V.20:
Potencial zeta
del O.C.D.
frente
a concentracion
es de inhi-
bidores:
● Condroitín
○ Heparina



En ambos casos, el pH se mantiene constante, en torno a 5'3 y el pCa sobre 4'2 (Tabla V.10). Según la ecuación 5.1, para pCa = 4'2, la $\mu = 0'56 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$, con lo que $\zeta = +7'5 \text{ mV}$, valor mayor del que se obtiene experimentalmente. Debemos, pues, admitir la adsorción de estos polianiones sobre la superficie del O.C.D. y, posiblemente, la saturación de los lugares de ocupación sobre dicha superficie.

En definitiva, estas macromoléculas pueden afectar la forma en la que las partículas cristalinas en suspensión interactúan entre sí. Las moléculas adsorbidas pueden ayudar a prevenir la coagulación (agregación) de partículas en suspensión, debido a la creación de una barrera electrostática. Pero, si una partícula está sólo parcialmente recubierta con el polianión, las macromoléculas pueden actuar como agentes floculantes, es decir, hacer

de puente para que las partículas se unan entre sí, dando lugar a grandes flóculos provocados por un mecanismo de puenteo entre las zonas hidrofóbicas de estas macromoléculas.

10. D-Glutámico

El resultado de la adición de esta sustancia a una suspensión de O.C.D. se muestra en la figura V.21. El potencial ζ aumenta monótonamente, según lo hace la concentración de aminoácido añadido.

La adición de D-Glutámico hace que el pH cambie, y de un valor inicial de 5'3 pasamos a tener pH = 3'2, con 10^{-2} M de D-Glutámico añadido, Tabla V.11.

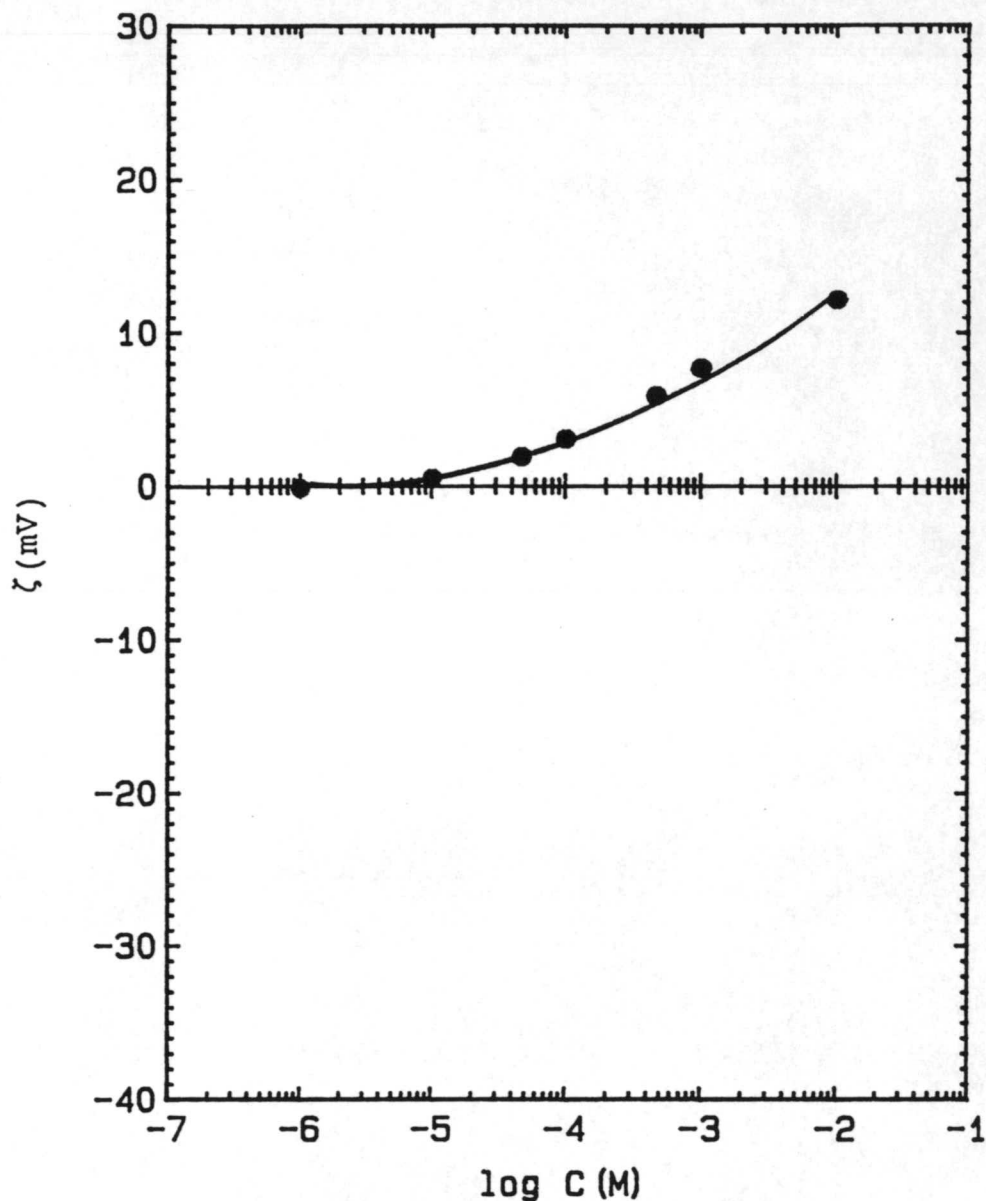
Este cambio en el pH origina que el calcio libre del medio aumente, desde $7'07 \cdot 10^{-5}$ M hasta $2'57 \cdot 10^{-4}$ M.

Tabla 5.10

pH y pCa como función de la concentración de Condroitín Sulfato y Heparina

| C(g/l) | Condroitín | | Heparina | |
|-------------------|------------|-----|----------|-----|
| | pH | pCa | pH | pCa |
| 10^{-7} | 5'2 | 4'1 | | |
| 10^{-6} | 5'3 | 4'1 | 5'6 | 4'2 |
| 10^{-5} | 5'3 | 4'2 | 5'5 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | | | 5'5 | 4'2 |
| 10^{-4} | 5'3 | 4'2 | 5'4 | 4'2 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | | | 5'4 | 4'2 |
| 10^{-3} | 5'3 | 4'2 | 5'4 | 4'2 |
| 10^{-2} | 5'3 | 4'2 | 5'4 | 4'2 |

Figura V.21:
 Potencial zeta
 del O.C.D.
 frente a
 concentraciones de
 inhibidores:
 ● D-Glutámico



El carácter determinante de potencial del ión Ca^{2+} hace que intentemos obtener el ζ experimental en base a sus variaciones, esto es, si $\text{pCa} = 3.6$ (para 10^{-2} M de D-Glutámico), la ecuación 5.1 lleva a que $\zeta = +16.43$, o sea, más elevado que el experimental.

Como ya ocurría con el O.C.M., el valor del pH nos informa del estado eléctrico de la molécula de aminoácido y permite explicar los resultados obtenidos de la siguiente forma:

* Entre 10^{-6} M y 10^{-4} M de aminoácido, el pH es superior a 4'25, por lo que la molécula de D-Glutámico tendrá carga negativa. Podría ser que se adsorbiese en la capa de Stern del O.C.D. y el potencial zeta tendría un valor menor que el esperado, como vemos que ocurre.

| Tabla 5.11 | | |
|-------------------|-----|-----|
| D-Glutámico | | |
| C(M) | pH | pCa |
| 10^{-6} | 5'3 | 4'1 |
| 10^{-5} | 5'1 | 4'1 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 4'5 | 4'0 |
| 10^{-4} | 4'1 | 3'9 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3'7 | 3'9 |
| 10^{-3} | 3'6 | 3'8 |
| 10^{-2} | 3'2 | 3'6 |

* A valores de la concentración superiores a 10^{-4} M de D-Glutámico, el pH está entre 3'2 y 4'1; la mayor parte de las moléculas del aminoácido estarán protonadas. Luego, el aminoácido interaccionará menos con la superficie, también cargada positivamente, y el proceso de difusión de los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ predominará sobre cualquier otro, con lo que el potencial zeta puede aumentar de valor. Los resultados experimentales confirman esta hipótesis.

V.3 ESTABILIDAD COLOIDAL

El O.C.D. tiene, en general, menor potencial zeta que el OCM en similares condiciones experimentales, lo que le convierte en un sistema de baja estabilidad coloidal debida a interacciones electrostáticas. No obstante, en un principio es posible encontrar condiciones en las que la repulsión electrostática entre cristales de OCD, sea lo suficientemente elevada como para esperar que las suspensiones formadas por microcristales de OCD resulten estables coloidalmente.

De acuerdo con los resultados mostrados en la fig. 5.22, el OCD es extremadamente inestable en las proximidades del valor 4.75 de pCa, y tiende a ser muy estable en la medida que nos alejamos de ese valor de pCa, especialmente cuando el pCa es superior a 5.5.

La solubilidad del OCD proporciona en disolución acuosa un valor de pCa muy próximo al punto de carga nula de los cristales de ese dihidrato de OxCa. Esto provoca que el índice de EK sea prácticamente cero en todo el intervalo posible de variación del pH (véase la fig. 5.23).

La fig. 5.24 pone de manifiesto lo siguiente: el fuerte carácter coagulante del NaCl en todo el rango de concentraciones considerado; el comportamiento dual del MgCl₂ y BaCl₂, estabilizantes a bajas concentraciones y coagulantes a concentraciones superiores a 10⁻⁴ M; y el, de nuevo sorprendente, comportamiento del CoCl₂, que provoca un aumento continuado del índice de EK hasta alcanzar valores realmente elevados.

En el caso de los cristales de OCD, tanto la heparina como el condroitín sulfato, son exactamente estabilizantes, tal y como se muestra en la fig. 5.25. Este efecto estabilizante aparece a concentraciones superiores a 10⁻⁴ M. Similar efecto provoca la adición de iones silicato y moléculas de tensioactivo (DSS) al

medio acuoso (ver fig. 5.26). Mientras que la creatinina se muestra como un potente agente coagulante, y el fosfato dibásico como un débil estabilizante de las suspensiones coloidales formadas por los microcristales de OCD.

De nuevo en la fig. 5.27 se pone de manifiesto que la urea favorece la agregación coagulativa de los cristales de OCD; mientras que, el glutámico es un fuerte estabilizante a bajas concentraciones (menores de 10^{-3} M) y actúa como coagulante a mayores cantidades. Algo semejante a lo encontrado con el glutámico sucede con los sulfatos, aunque el efecto estabilizante aparece en menor medida.

Por último, los citratos y pirofosfatos tienen un comportamiento dual en lo referente a las variaciones del índice de EK con su concentración (ver fig. 5.28). Especialmente llamativo es el fuerte ascenso del índice con el pirofosfato al pasar de 10^{-5} a 10^{-4} M.

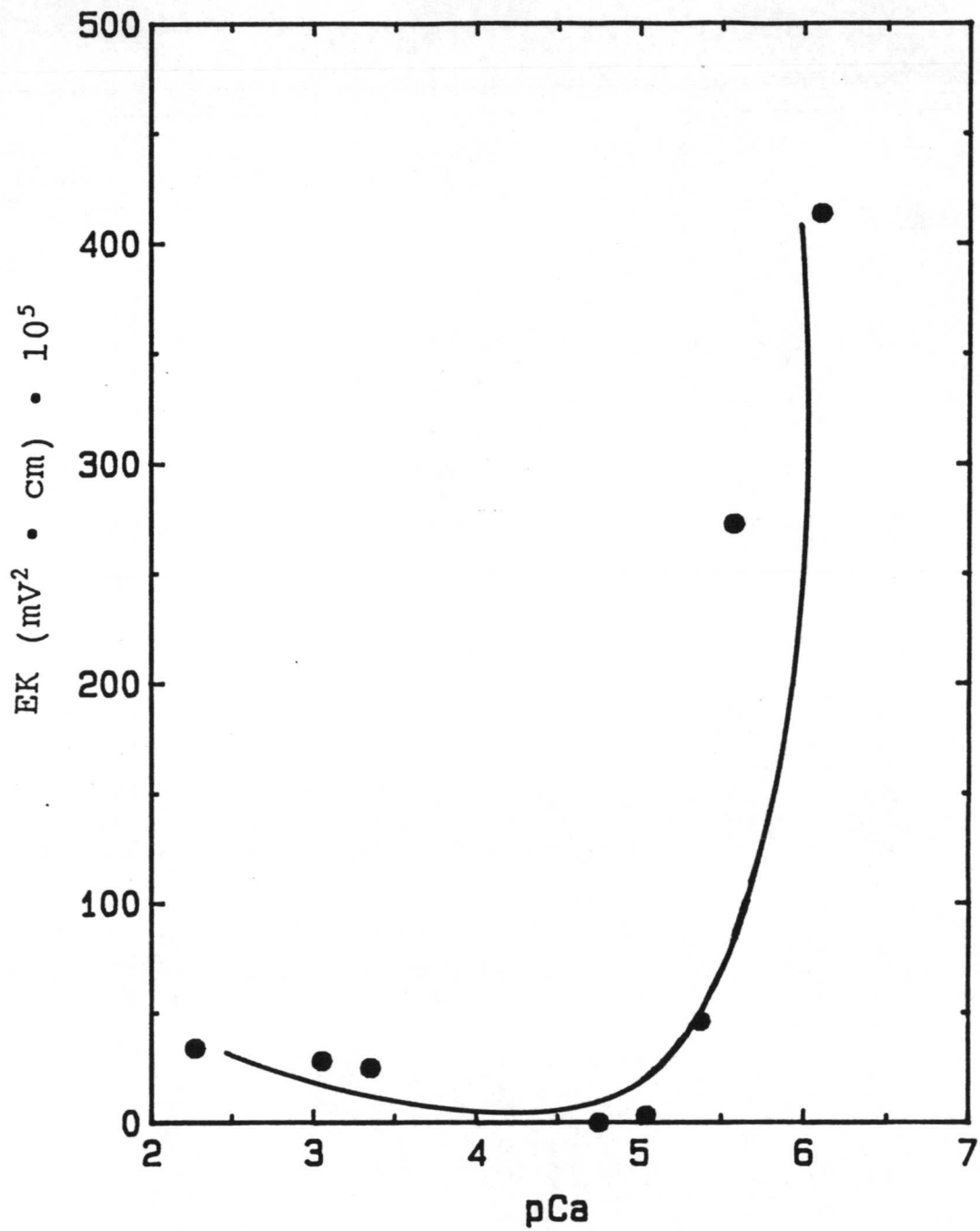


Fig. 5.22: Índice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función del pCa.

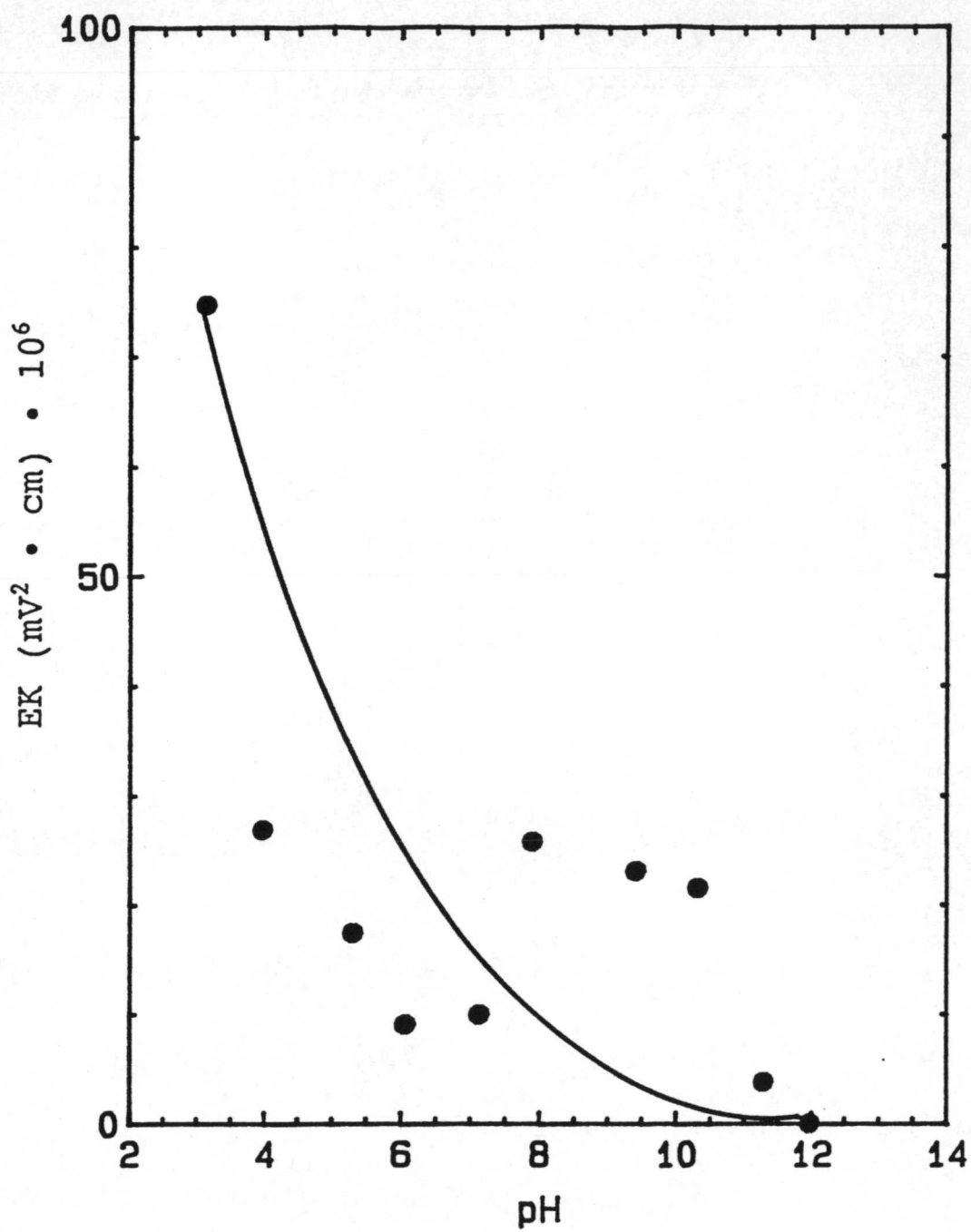


Fig. 5.23: *Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función del pH.*

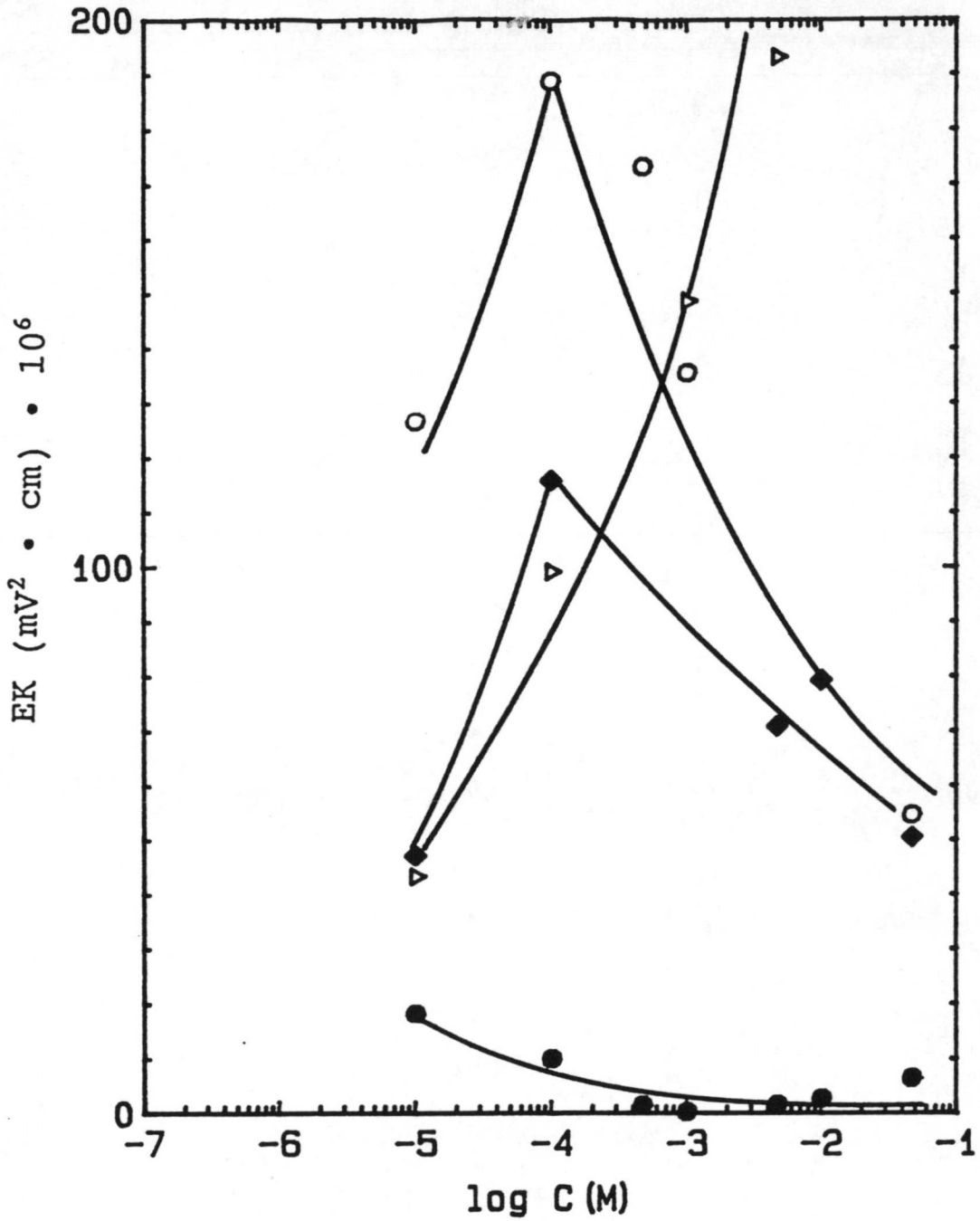


Fig. 5.24:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función de la concentración de electrolito añadido: ● NaCl, ○ Co²⁺, △ Ba²⁺, ■ Mg²⁺.

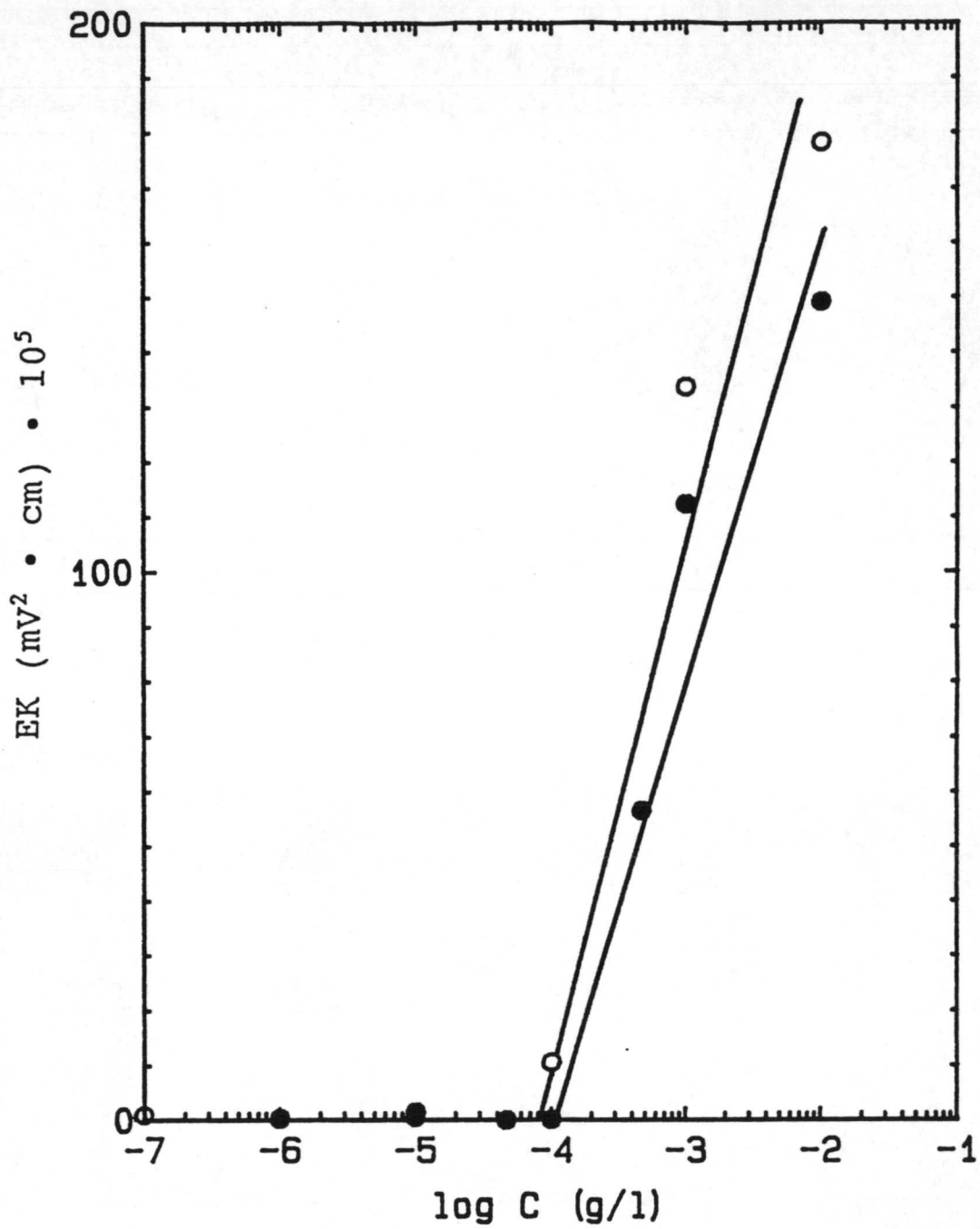


Fig. 5.25: Índice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función de la concentración de: ● Heparina, ○ Condroitin sulfato.

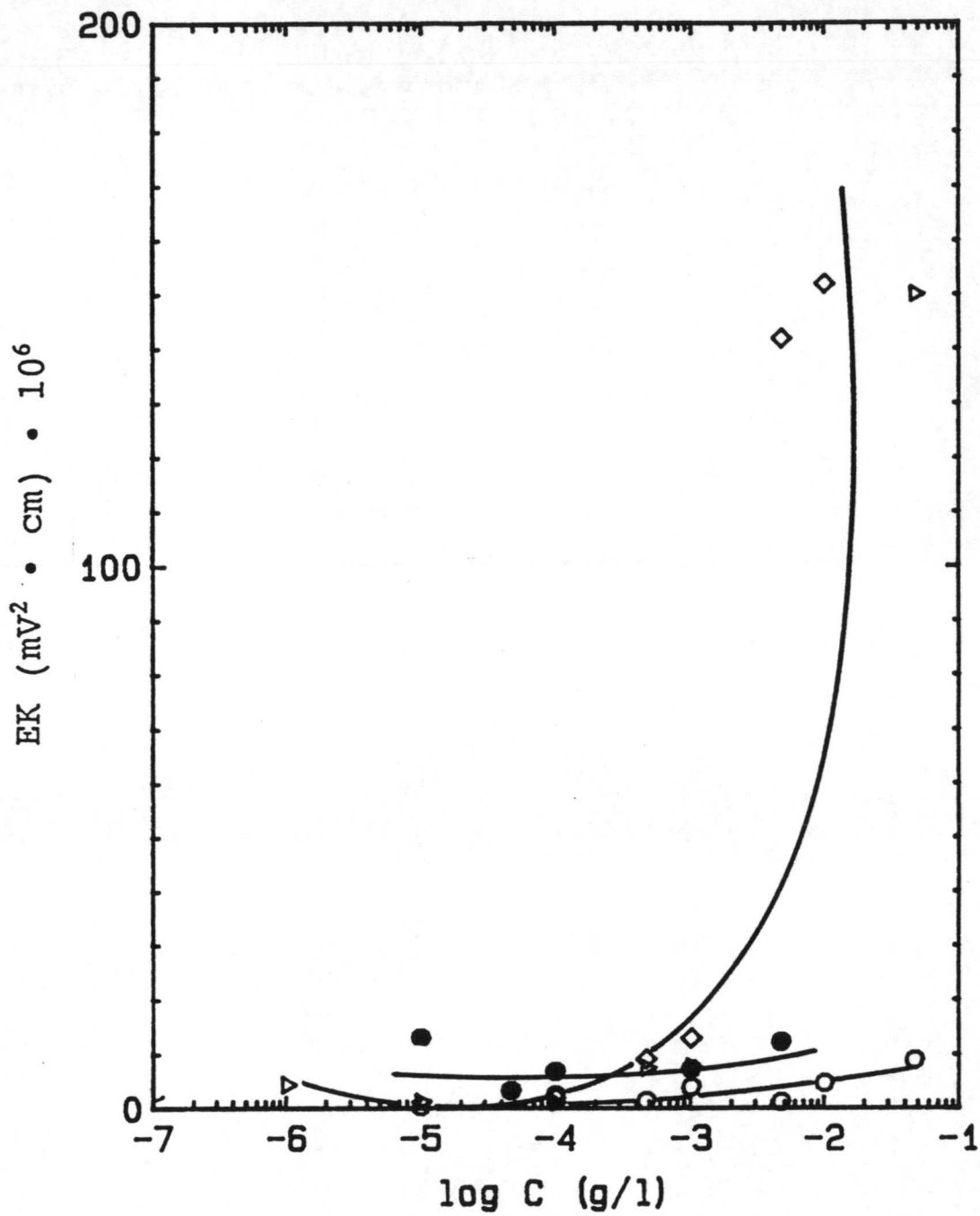


Fig. 5.26:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función de la concentración de electrolito añadido: ● HPO_4^{2-} , ○ Creatinina, △ D.S.S., □ SiO_3^{2-} .

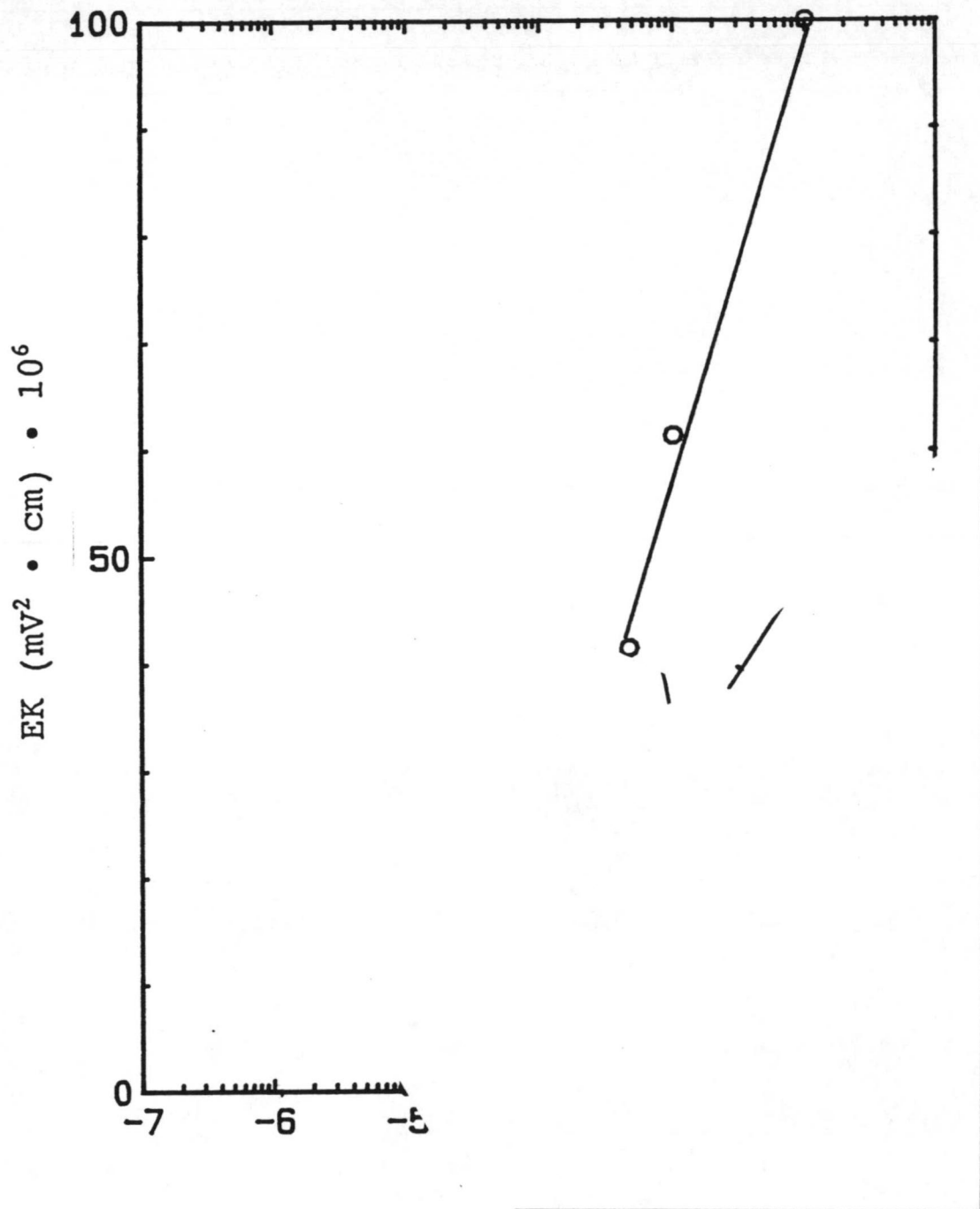


Fig. 5.27:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función de la concentración de electrolito añadido: ● MgSO₄, ○ D-Glutámico, □ Urea.

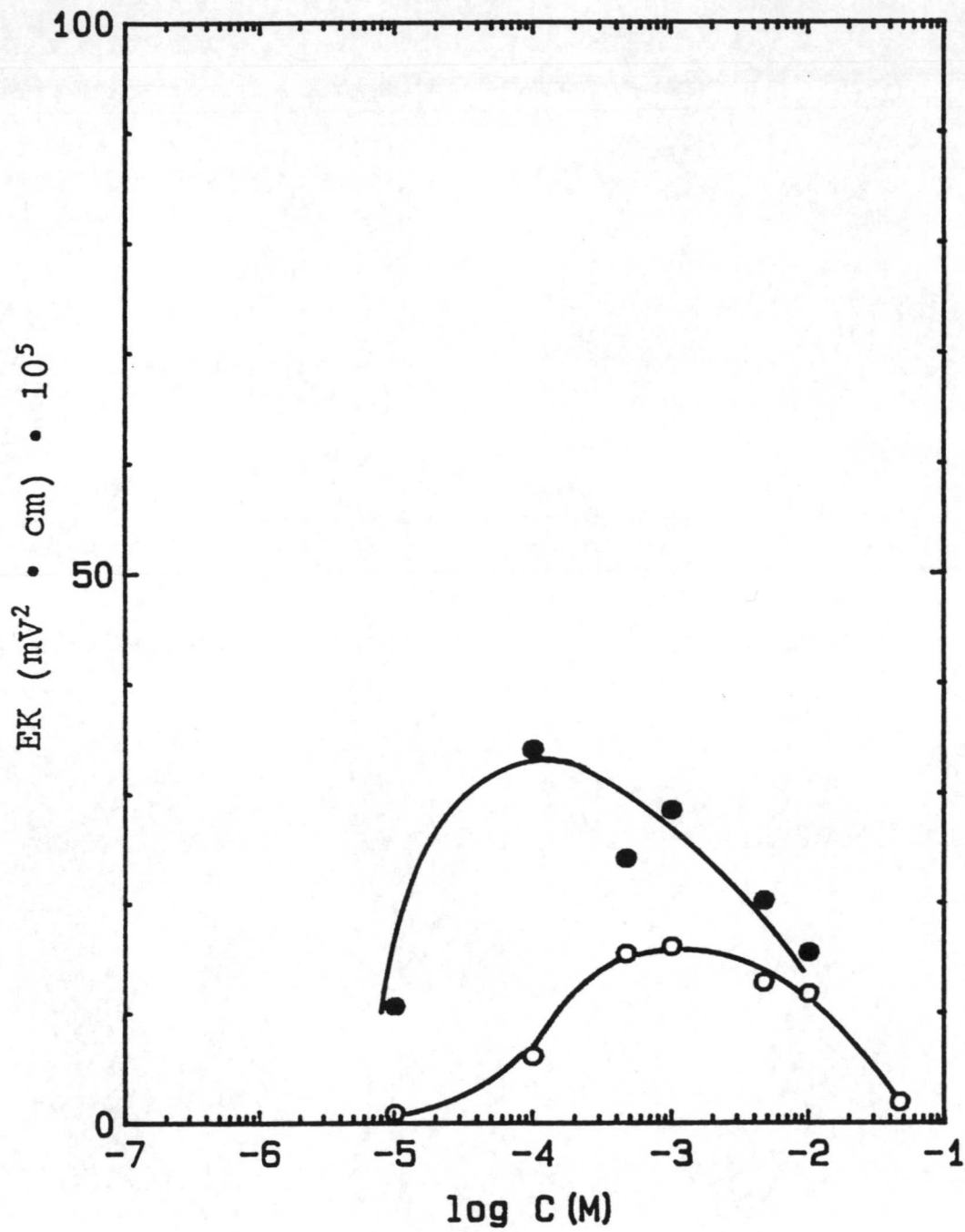


Fig. 5.28:

Indice de Eilers y Korff de partículas de O.C.D. en función de la concentración de electrolito añadido: ● $P_2O_7^{4-}$, ○ Citrato.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sutor, D.J., Wooley, S.E., Illingworth, J.J., Br. J. Urol., 46 : 275- (1974)
- (2) Robertson, W.G., Peacock, M., Nodin, D.E.C., Lancet, 2 : 21- (1969)
- (3) Elliot, J.S., Rabinowitz, J.N., (Editors) H. Fleisch, W.G. Robertson, L.H. Smith, W. Vahlensieck , Plenum Press, New York, Urolithiasis Research, 25-260,(1976)
- (4) Lepage, L. y Tawashi, R., J. Pahmaceutical Sciences 71-, 105Q (1982)
- (5)
- (6)
- (7) Gardner, G.S. y Doremus, R.H., Invest. Urol. 15 : 478-485 (1978)
- (8) Tawashi, R. y Ccousineau, M., Invest. Urol. 18 : 86-89 (1980)
- (9) Tomazic, B. y Nancollas, G.H., J. Crystal Growth 46 : 355-361 (1979)
- (10) Werness, P.G., Duckworth, S.C., y Smith, L.M., Invest. Urol. 17(3) : 230- (1979)
- (11) Wiedemann, H.G. y Bayer, G., J. Thermal. Analysis 33 : 707-718 (1988)
- (12) Oka, T., Koide, T., y Sonoda, T., J. of Urology 134 (October) : 813- (1985)
- (13) Tomazic, B. y Nancollas, G.H., J. of Urology 128 (July) : 205- (1982)
- (14)
- (15)
- (16) Clavilier, J. y Huong, N.V., Electroanal. Chem. Interfac. Electrocehm. 41 :259- (1973)
- (17) Eagland, D. y Allen, A.P., J. Colloid Interface 58 : 230- (1977)
- (18) Oka, T., Yoshioka, T., Koide, T., Takaha, M., y Sonoda, T., Urologia Internationalis 42 : 89-93 (1987)

CAPITULO VI

CARACTERIZACION DE CRISTALES DE OXALATO CALCICO PRECIPITADOS EN
PRESENCIA DE DIFERENTES SUSTANCIAS

CAPITULO VI

CARACTERIZACION DE CRISTALES DE OXALATO CALCICO PRECIPITADOS EN PRECIPITADOS EN PRESENCIA DE DIFERENTES SUSTANCIAS.

VI.A. INTRODUCCION

VI.B ESTUDIO ELECTROKINETICO DE MUESTRAS SINTETIZADAS EN PRESENCIA DE:

VI.B.1 Pirofosfato

VI.B.2 Citrato

VI.B.3 Urea

VI.B.4 Creatinina

VI.B.5 D-Glutámico

VI.B.6 D-Tartárico

VI.B.7 Condroitín sulfato

VI.B.8 Heparina

VI.B.9 Azul de metileno

VI.B.10 D.S.S

VI.B.11 Etanol

CAPITULO VI

CARACTERIZACION DE CRISTALES DE OXALATO CALCICO PRECIPITADOS EN PRESENCIA DE DIFERENTES SUSTANCIAS

INTRODUCCION

La primera etapa en la formación de cálculos renales es la nucleación (1), definida como la producción de centros en los que ocurre el crecimiento cristalino. La nucleación puede ser homogénea o heterogénea, dependiendo de que existan siembras que actúen como lugares efectivos de nucleación (2).

La nucleación homogénea suele tratarse análogamente a la condensación de un vapor, esto es, los agregados de diferentes tamaños pueden considerarse gotas esféricas a quienes, por ejemplo, se les aplica la ecuación de Kelvin-Planck que relaciona el radio de una gota con su tensión superficial. El aumento de superficie de las partículas necesita energía. Se acaba teniendo un balance entre creación de superficie sólida y procesos de deposición. De estas fluctuaciones estadísticas resulta la formación de agregados, que alcanzan el denominado tamaño crítico, a partir del que pueden crecer o disolverse. Una vez se ha alcanzado el tamaño crítico, los núcleos formados pueden crecer mediante un proceso de crecimiento cristalino.

Otra vía de formación de cristales es la agregación de los microcristales formados inicialmente en la disolución sobresaturada.

Estos procesos de precipitación a partir de disoluciones sobresaturadas, están afectados, no sólo por las propiedades de la solución, sino también por las impurezas presentes en el medio. Las impurezas se adsorben en lugares específicos de la interfase cristal-disolución (3) y como resultado la energía libre superficial disminuye. El resultado de la existencia de

impurezas sobre la fase sólida puede ser: cambiar el tamaño de los cristales en equilibrio, inhibir o promover la nucleación, crecimiento, disolución y transformación de las fases metaestables creadas (4).

Usualmente, se admite que los núcleos se forman en un período inicial muy corto (2), y es muy difícil determinar el instante en el que predomina el crecimiento sobre la nucleación. Además, lo más probable es que tanto la nucleación como el crecimiento cristalino ocurran simultáneamente, produciendo ambos el mismo efecto, aumento de tamaño de las partículas. Si se quiere evitar estas dificultades, lo más correcto es estudiar el crecimiento cristalino de semillas bien caracterizadas en soluciones estables supersaturadas de los iones correspondientes (5, 6 y 7). Este método tiene la gran ventaja de dar resultados que son bastante reproducibles y permite analizar también el efecto de añadir inhibidores. Se ha encontrado que la velocidad de crecimiento cristalino es proporcional al cuadrado de la supersaturación según la ecuación

$$- \frac{dm}{dt} = k (m - m_0^2)$$

m \equiv concentración en la solución sobresaturada
 m_0 \equiv valor de su solubilidad

En general, la agregación se estudia añadiendo cristales de OxCa a una solución metaestable que contiene iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, a una determinada fuerza iónica y, determinando la distribución de volumen de los cristales entre un determinado tamaño, antes y después de incubar los cristales usando, por ejemplo, un Coulter Counter (8, 9). El volumen de cristales de tamaños predeterminado se calcula como un porcentaje sobre el volumen total. Para medir el efecto sobre la agregación, se añaden potenciales inhibidores a la solución inestable antes de la adición de los cristales de CaOx . La agregación en presencia de la sustancia test se mide con expresiones del tipo:

$$\frac{S - T_0}{C - T_0} \cdot 100\%$$

siendo:

- T_0 = porcentaje en volumen antes de incubar
 C = porcentaje en volumen de la muestra control después de incubar
 S = porcentaje en volumen con la sustancia test después de incubar

En el Capítulo IV, se detallan las condiciones en las que sintetizamos O.C.M. en una orina sintética, manteniendo una proporción Ca^{2+} de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 5:1 al comenzar la síntesis.

El objetivo de este Capítulo, es analizar el efecto causado por determinadas cantidades de inhibidores en el medio de síntesis, comprobando si se obtiene otra fase diferente a la del OCM y, estudiando electrocinéticamente los cristales que resultan.

En bastantes ocasiones hemos obtenido mezclas de mono y de dihidrato, pero en otras, aparecen diagramas de difracción que no corresponden ni a uno ni a otro caso, los hemos desechado y sólo discutiremos aquí aquellos que podemos catalogar como mezcla de ambos hidratos.

Cada inhibidor ha sido utilizado a dos concentraciones diferentes, para ver si obtenemos alguna correlación entre concentración añadida e hidrato que se forma. Existen pocas referencias bibliográficas, con alguna de ellas nuestros resultados coinciden, con otros, nos aparecen discrepancias.

El estudio electrocinético lo hemos realizado analizando la variación de la movilidad microelectroforética frente al pH, al pCa y a la concentración de inhibidor añadido.

La explicación de los resultados la hacemos, básicamente, a través de los dos mecanismos que hemos empleado en los

Capítulos anteriores y probaron ser adecuados para este tipo de sistemas: el efecto del pCa y la adsorción específica de ciertas especies sobre la superficie del cristal.

Las especies con potencial efecto inhibitor que se han utilizado a lo largo de este capítulo, han sido:

- 1.- Pirofosfato
- 2.- Citrato
- 3.- Urea
- 4.- Creatinina
- 5.- D-Tartárico
- 7.- Condroitin Sulfato
- 8.- Heparina
- 9.- Azul de Metileno
- 10.- Dodecil Sulfato de Sodio (D.S.S.)
- 11.- Etanol

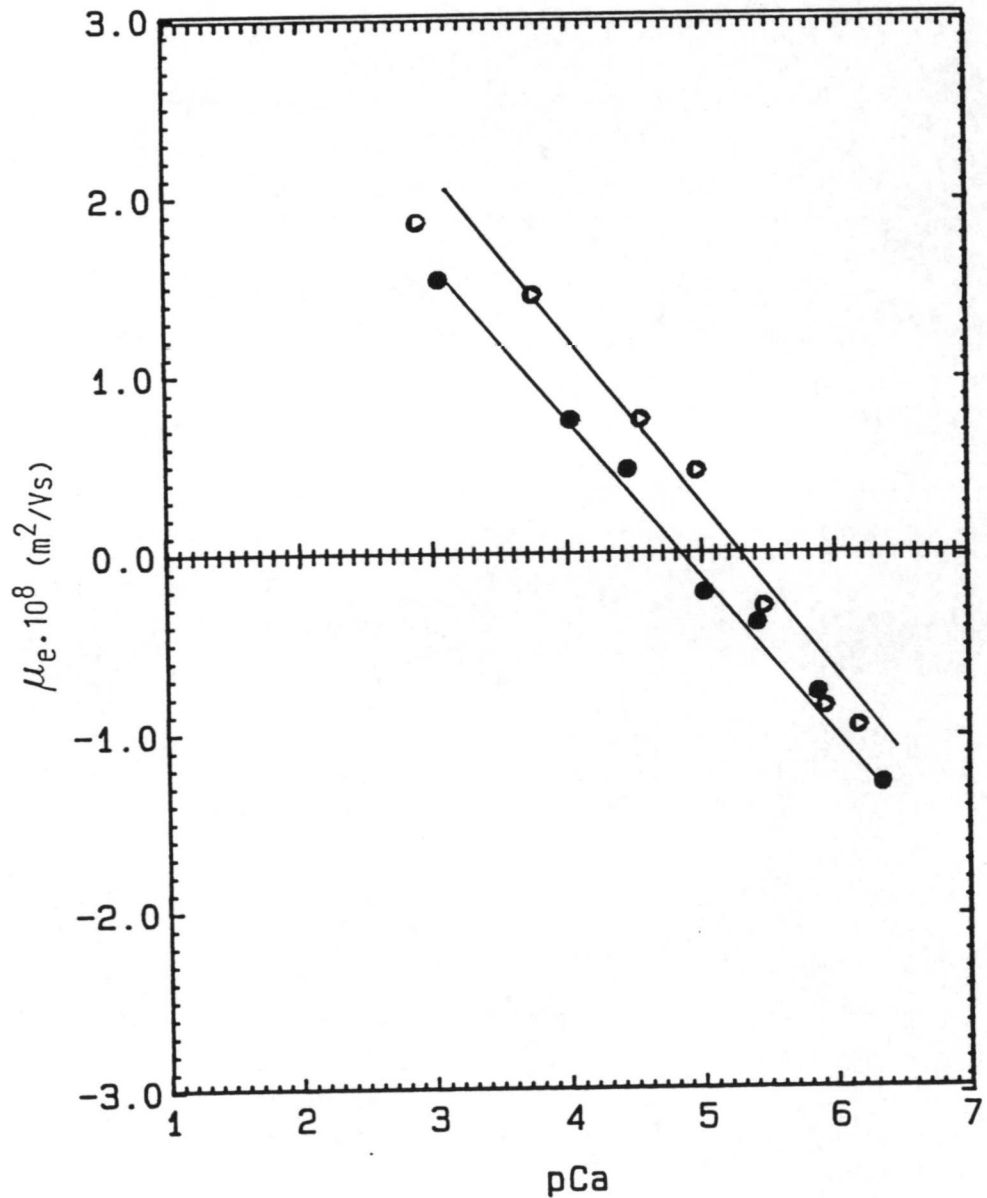
VI.1 Pirofosfato

Discutimos ahora el comportamiento electrocinético de cristales de OxCa sintetizados en presencia del anión $P_2O_7^{4-}$. Designaremos por Pirofosfato bajo la muestra obtenida en una orina simulada conteniendo 3×10^{-6} M de esta sustancia; y por Pirofosfato alto aquella obtenida con una concentración de $P_2O_7^{4-}$ 100 veces mayor, esto es, 3×10^{-4} M.

El análisis de Rayos X, tabla III.13, indica que la muestra Pirofosfato bajo presenta una proporción de O.C.D. de más del 90% y que la muestra Pirofosfato alto, por el contrario, más del 90% de sus cristales son de O.C.M. Obtenemos así una 1ª evidencia de que la presencia de sustancias "extrañas" en el proceso de síntesis favorece la formación de una u otra fase cristalina. Es decir, la presencia de $P_2O_7^{4-}$ favorece la formación de O.C.D., aunque, en proporciones mayores del anión se favorece la formación de O.C.M. en el intervalo de concentraciones usada. Estos resultados están en contradicción con los obtenidos por

Martin (11). Estos autores sintetizan $OxCa$ en un medio que tiene $CaCl_2$, $Na_2C_2O_4$ y $NaCl$, colocan el "inhibidor", añaden oxalato amónico y analizan los cristales formados. Obtienen que si la concentración de $P_2O_7^{4-}$ aumenta de 1 a 8×10^{-5} M la preparación de O.C.D. obtenido aumenta hasta un 70%.

Fig. 6.1:
Movilidad electroforética en función del pCa
● Pirofosfato Bajo
○ Pirofosfato Alto



La composición del medio de síntesis y la proporción en que se coloca el anión puede que sean los responsables de las diferencias que obtenemos con ellos.

La caracterización electrocinética se muestra en las figuras

6.1 (pCa) y 6.2 (pH) y 6.3 (concentración de inhibidor).

La movilidad de ambas muestras, frente al pCa, presenta la dependencia lineal que, como siempre, nos recuerda que el Ca^{2+} y el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ son i.d.p. El pH, en ambos casos, está entre 5'3 para pCa = 2'9 y 6'8 para pCa = 6'1.

Aunque las diferencias entre ambas muestras no son demasiado pronunciadas, se puede apreciar que el punto isoeléctrico de la muestra Pirofosfato Bajo está alrededor de un pCa de 4'8, que coincide con el obtenido para el OCD (fig. 5.1). Además, el de la muestra Pirofosfato Alto, pCa = 5'3, coincide con el que esperaríamos del OCM. Por tanto, el análisis electrocinético nos confirma lo obtenido por la difracción de Rayos X. Además, para cualquier valor del pCa, tanto en uno como en otro caso, las correspondientes movilidades son siempre más pequeñas, que las que medimos con los patrones OCM y OCD (ver fig. 4.27 y fig. 5.1), indicándonos que la adsorción de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ puede disminuir la carga electrocinética de los cristales de OCM y de OCD.

Esta adsorción de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ se pone claramente de manifiesto en las figuras 6.2 y 6.3.

Con el pH, fig. 6.2, las curvas que representan el comportamiento de una y otra muestras son idénticas.

La tendencia de ambas es la típica de los oxalatos mono y dihidrato. A pH bajo, donde la actividad del ion Ca^{2+} (pCa \approx 3'6) es elevada, la μ_e es mayor; entre pH = 5 y pH = 9,

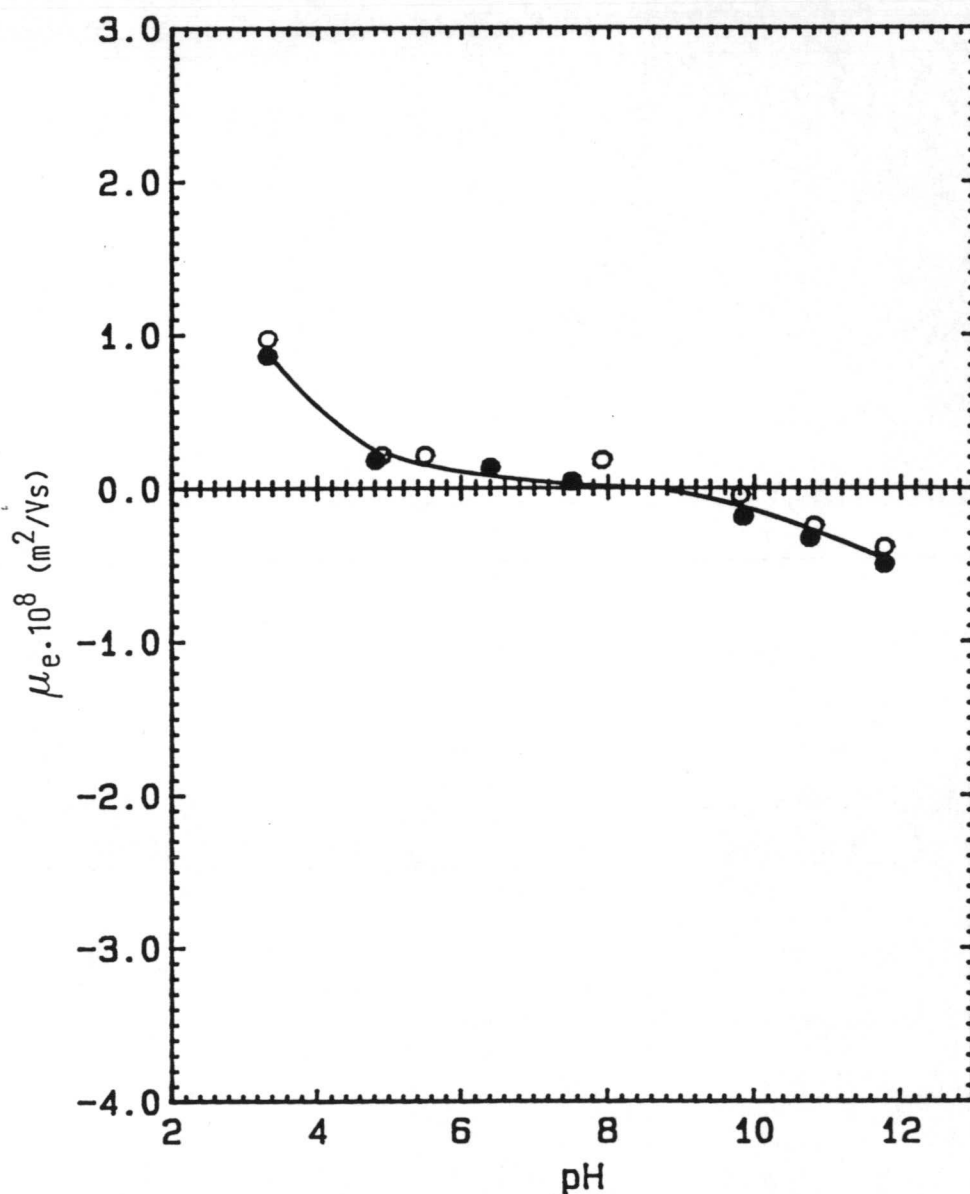
valores constantes de μ_e y, a pH elevados (pCa \approx 4'5), la movilidad disminuye y llega a ser negativa.

Tabla VI.1

Tabla de pCa como función del pH par O.C. sintetizado en presencia de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

| Piro Bajo | | Piro Alto | |
|-----------|-----|-----------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 3'3 | 3'6 | 3'3 | 3'6 |
| 4'8 | 4'1 | 4'9 | 4'3 |
| 6'4 | 4'2 | 5'5 | 4'3 |
| 7'5 | 4'2 | 7'9 | 4'2 |
| 9'8 | 4'4 | 9'8 | 4'6 |
| 10'8 | 4'4 | 10'8 | 4'6 |
| 11'8 | 4'5 | 11'8 | 4'6 |

Fig. 6.2:
 Movilidad
 electroforé-
 tica en fun-
 ción el pH.
 ● Pirofosfato
 ○ Pirofosfato
 Bajo
 Alto



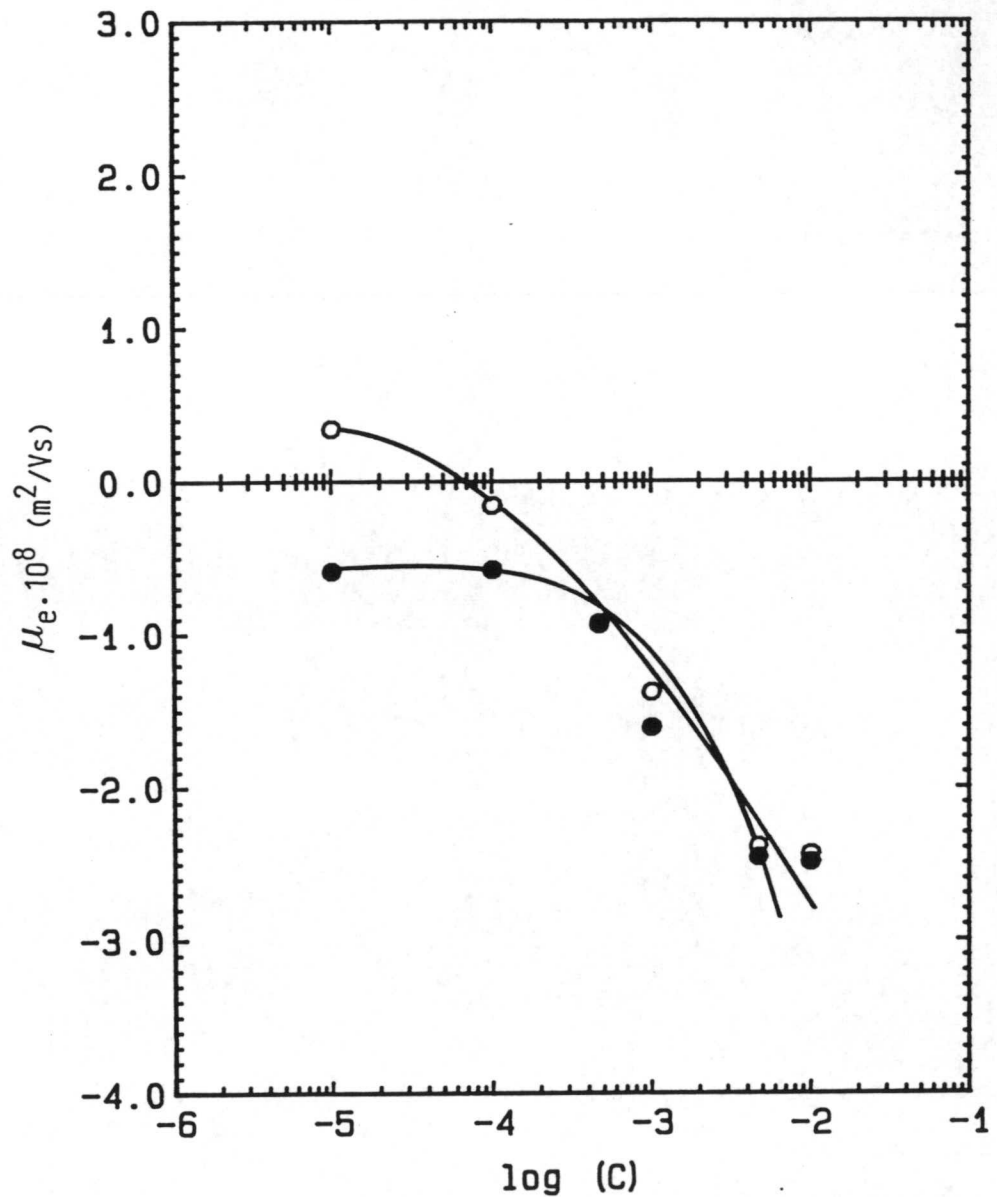
Si nos fijamos en las curvas $\mu = \mu [\text{pH}]$ del OCM patrón (fig. 4.26) y del OCD (fig. 5.3) veremos como ahora las movilidades son sensiblemente más bajas, confirmándonos la adsorción del pirofosfato.

La fig. 6.3, que representa la movilidad frente a la concentración de inhibidor, nos reafirma las anteriores hipótesis.

Vemos como ambas muestras, salvo a 10^{-5} M de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, tienen

los mismos valores de μ_e . En ambos casos, el pCa crece desde 4'2 hasta 6'5, indicándonos que el potencial superficial de ambas muestras es negativo y que, por tanto, ζ también lo sería; pero, si usamos las ecuaciones 1.2 y 5.1, el valor de ζ es mucho menor que el experimental, por lo que la adsorción de $P_2O_7^{4-}$, es el mecanismo responsable de esos valores tan bajos de la μ_e .

Fig. 6.3:
Movilidad electroforética en función de la concentración de inhibidor.
● Pirofosfato Bajo
○ Pirofosfato Alto



Por la forma de las curvas, sobre todo a concentraciones elevadas, podemos decir que existe tanto anión $P_2O_7^{4-}$ en el medio que tanto las partículas de OCM como las de OCD están completa-

mente recubiertas por pirofosfatos, y que se llega hasta la saturación de los lugares de ocupación de las superficies del cristal (ver valores de μ_e a partir de concentraciones $\approx 5 \times 10^{-3}$ M de $P_2O_7^{4-}$).

VI.2 Citratos

Trabajando con la sal del ácido cítrico tratamos de ver si promueve o no la aparición de una fase cristalina frente a otra, y, posteriormente, analizamos electrocinéticamente las muestras.

A los cristales que resultan en una orina simulada que tiene una concentración de citrato de 1.5×10^{-4} M les llamamos por Citrato Bajo, mientras que Citrato Alto designa los obtenidos con $[\text{citrato}] = 1.5 \times 10^{-2}$ M. La composición de ambas muestras la tenemos en la tabla III.13. En ella, la muestra Citrato Bajo tiene una composición del 80% de OCM y 20% de OCD, mientras que en la muestra Citrato Alto el contenido de OCM disminuye ($< 5\%$) y es mayoritario el de OCD (95%). Por tanto, el aumento de la concentración de citrato promueve la formación de la fase dihidratada.

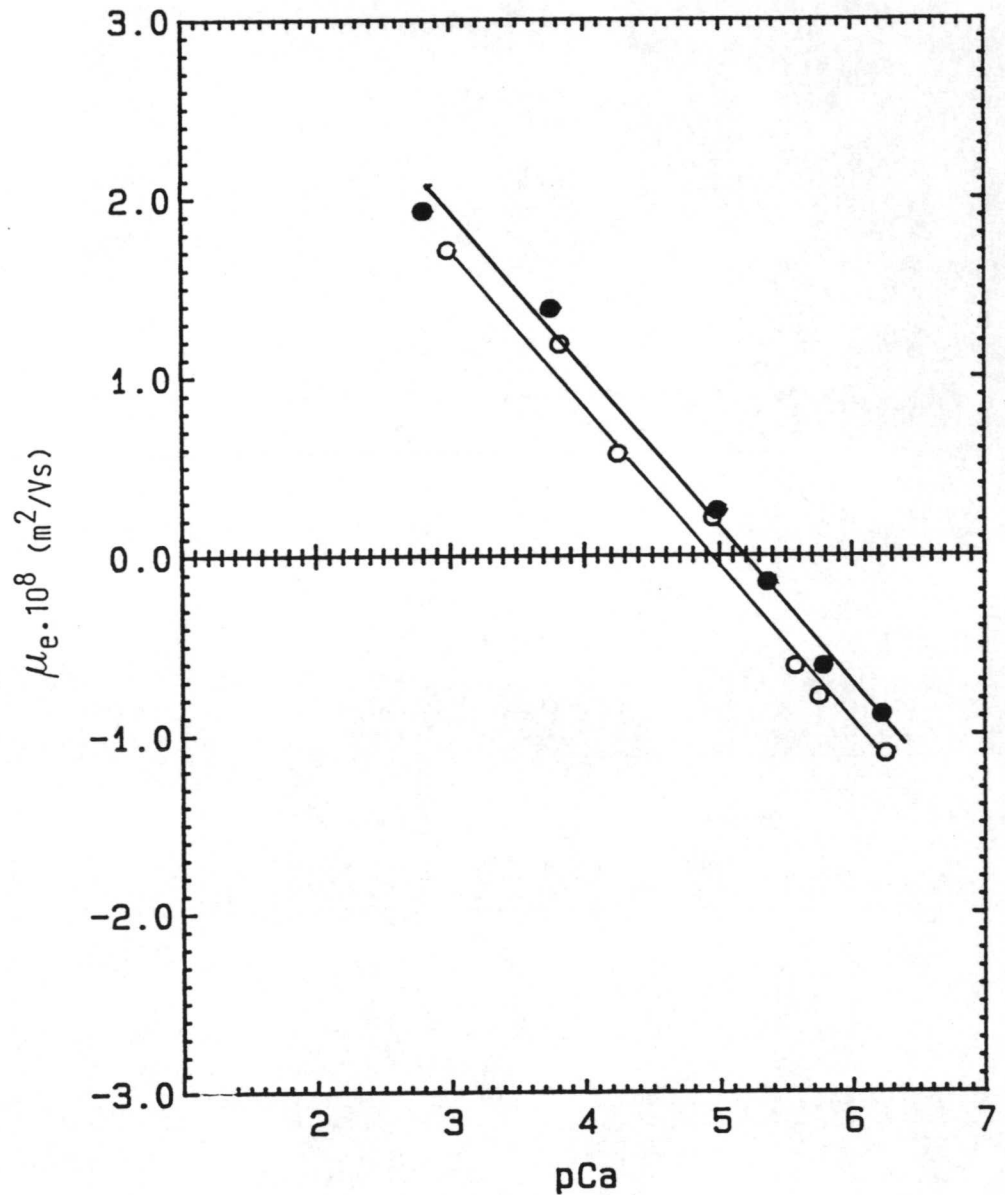
Ahora sí obtenemos un buen acuerdo con los resultados de Martin (11); como ya hemos señalado, estos autores sintetizan en agua cristales de $OxCa$, variando la concentración de citratos desde 10^{-4} hasta 2×10^{-3} M y obtienen una dependencia lineal entre el % de O.C.D. y la cantidad de citrato añadido.

Aunque nuestro medio de síntesis sea diferente, el intervalo en el que usamos las concentraciones de citrato es bastante similar al de estos autores citados, por lo que ésta puede ser la razón de que ahora nuestros resultados coincidan.

En esta ocasión, por la composición obtenida, creemos que no se comete una gran equivocación si consideramos a la muestra Citrato Bajo como OCM y a la Citrato Alto como OCD.

En la figura 6.4 se muestra como varía la μ_e frente al pCa. Los pH de una y otra muestras estan comprendidos entre 5'7 y 6'9.

Fig. 6.4:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pCa.
● Citrato Bajo
○ Citrato Alto



Las rectas que reflejan la dependencia lineal de μ_e frente a la concentración de Ca^{2+} son las típicas del OCM y del OCD. Aunque las diferencias en la movilidad de ambas muestras no son muy elevadas, el ajuste por mínimos cuadrados nos permite discernir el p.i.e. distinto de cada una. Así, la correspondiente al Citrato Bajo (OCM), tiene su punto isoeléctrico en un pCa = 5'2, que coincide con el del OCM patrón; mientras que la del Citrato Alto (OCD) lo tiene alrededor de 4'9, que también

coincide con el que ya conocemos (fig. 5.1). Como siempre, a pCa menores del punto isoeléctrico las partículas presentan carga electrocinética positiva y, para pCa mayores, están cargadas negativamente. También, para un mismo pCa, la movilidad de las partículas de OCD es siempre menor que las de OCM. Las ecuaciones de ajuste de estas rectas son:

$$\text{Citrato Bajo: } \mu_e = 4'40 - 0'86 \text{ pCa } r^2 = 0'96 \quad [6.1]$$

$$\text{Citrato Alto: } \mu_e = 4'48 - 0'90 \text{ pCa } r^2 = 0'987 \quad [6.2]$$

La movilidad que se obtiene, para un pCa dado, a partir de estas rectas de ajuste es casi la misma que la que obtenemos con la ecuación 4.1 (OCM) y 5.1 (OCD). Lo que nos puede inducir a pensar que, aunque estas partículas se hayan sintetizadas con una presencia importante de citratos, no parece que la adsorción de esta especie se produzca de una manera que afecte a su carga electrocinética.

Los resultados de movilidad frente al pH, para ambas muestras, los tenemos en la fig. 6.5. En la Tabla VI.2 aparecen los cambios en el pCa.

Las curvas que corresponden a ambas muestras, prácticamente se superponen y casi no obtenemos diferencia entre una y otra. Sin embargo, casi siempre la movilidad de la muestra citrato bajo está por encima de la de citrato alto, lo que está en correspondencia con los resultados y las ecuaciones de ajuste de la figura 6.4. Aunque estas diferencias son relativamente pequeñas, ya que los valores de movilidad son cercanos a

| Tabla VI.2 | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------|-----|
| Tabla de pCa como función del pH para O.C. sintetizado en presencia de Citrato | | | |
| Citrato Bajo pH | pCa | Citrato Alto pH | pCa |
| 3'3 | 4'6 | 3'3 | 4'3 |
| 4'0 | 5'1 | 4'2 | 5'4 |
| 5'4 | 5'4 | 5'5 | 5'6 |
| 7'9 | 5'8 | 7'7 | 5'6 |
| 9'6 | 6'1 | 9'5 | 6'1 |
| 10'7 | 6'0 | 10'6 | 5'9 |
| 11'7 | 6'0 | 11'7 | 6'0 |

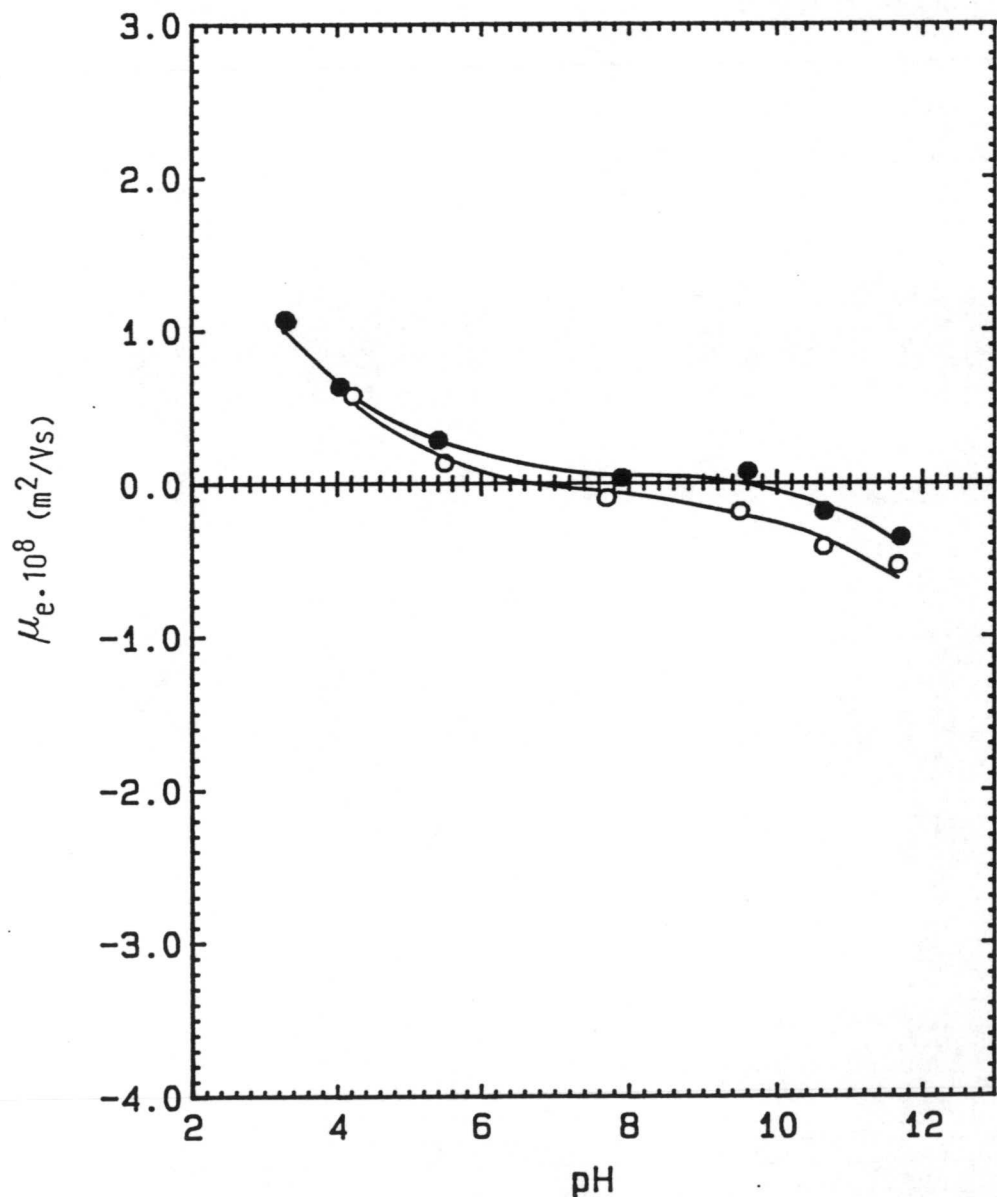
cero. El aspecto general de estas curvas es el que siempre

venimos obteniendo, tanto para OCM como para OCD.

Si nos fijamos en el valor del pCa del medio, vemos que cambia desde 4'6 con Citrato Bajo y 4'3 en Citrato alto, hasta valores cercanos a 6'0, en ambos casos. Si nos vamos a la fig. 6.4, y con las ecuaciones 6.1 y 6.2 nos damos cuenta de que esos valores de μ_e cercanos a cero están de acuerdo con lo que debíamos esperar.

El punto isoeléctrico ahora se encuentra en torno a valores de pH más bajos (alrededor de 9.5).

Fig. 6.5:
Movilidad
electroforeti-
ca en función
del pH.
● Citrato Bajo
○ Citrato Alto



El ion citrato se adsorbe específicamente (12, 13). Esto se muestra en la fig. 6.6, donde representamos movilidades frente a concentraciones crecientes de citrato. Los pH y pCa están en la Tabla VI.3.

Las movilidades empiezan siendo positivas, para, a concentración de 10^{-4} M de Citrato cambiar de signo e ir haciéndose cada vez más negativas. Este cambio de signo se produce a concentraciones de Citrato más elevadas que con los OCM y OCD patrones. En ambos casos, los pCa cambian, aumentando desde 4'1 hasta casi 5'0. Esta disminución en la concentración de calcio, debido al complejo que forma con el Citrato, tiene aparejado, como ya sabemos, que el potencial superficial disminuya bastante. Consecuentemente la μ_e bajaría de valor, pero no tanto como para explicarnos esos valores de μ_e tan negativos que obtenemos.

Esta situación se pone mejor de manifiesto si consideramos la curva Citrato Bajo y un pCa = 4'94 (10^{-2} M de Citrato). Mediante la ecuación 6.1 resulta una movilidad de $0'13 \times 10^{-8}$ m²/Vs, bastante diferente a la experimental, que es $-2'21 \times 10^{-8}$ m²/Vs. De ahí que la adsorción específica de esta sal, que ya sabemos se produce, sea la responsable de ese valor de μ_e .

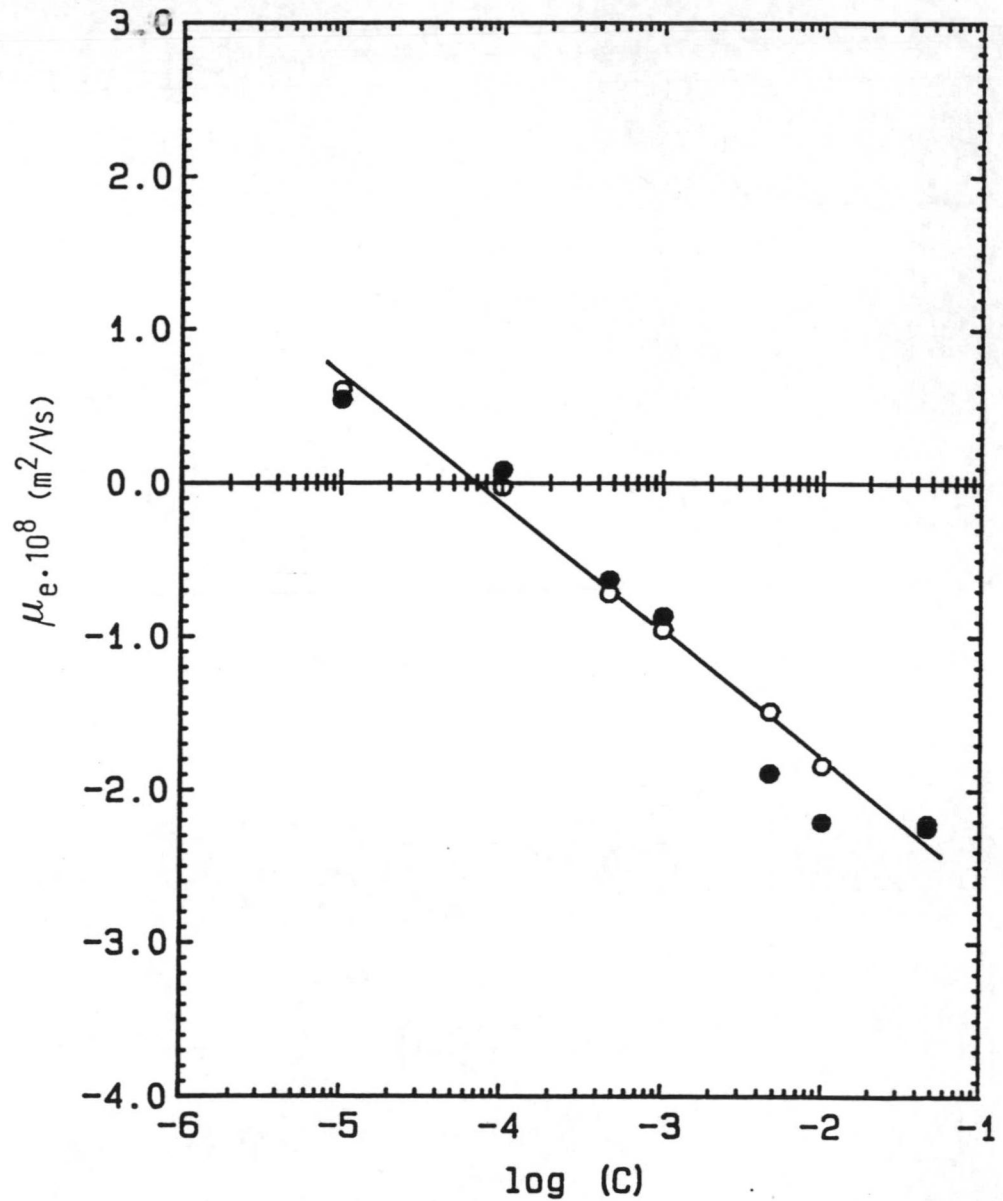
Tabla VI.3

Valores de pH y pCa para suspensiones en las que aumenta la concentración de Citrato

| Citrato Bajo pH | pCa | Citrato Alto pH | pCa |
|--------------------|-----|--------------------|-----|
| 6'3 | 4'1 | 6'2 | 4'1 |
| 6'3 | 4'2 | 6'3 | 4'1 |
| 6'7 | 4'5 | 6'7 | 4'5 |
| 7'0 | 4'6 | 6'9 | 4'6 |
| 7'7 | 4'9 | 7'7 | 4'8 |
| 7'9 | 4'9 | 7'9 | 4'9 |
| 8'3 | 5'1 | 8'3 | 4'9 |

Fig. 6.6:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
de la concen-
tración de in-
hibidor.

● Citrato Bajo
○ Citrato Alto



VI.3 Urea

En este apartado estudiamos el comportamiento electrocinético de cristales de oxalato cálcico sintetizados en presencia de Urea. Urea Baja es la muestra sintetizada tomando 250 cm^2 de orina simulada con una concentración de Urea de $6'6 \times 10^{-1} \text{ M}$ y Urea Alta es la sintetizada poniendo $1'88 \text{ M}$.

La difracción de Rayos X (ver tabla III.13), nos da un

contenido de más del 95% de O.C.M., tanto para una como para otra. La conclusión que sacamos es que: la presencia de moléculas de Urea en orina simulada no modifica la fase cristalina que se sintetiza en este medio, que sabemos es el OCM. Además, el aumento del contenido de Urea tampoco interfiere en ese proceso.

La fig. 6.7 muestra como se comporta la μ_e de ambas muestras frente al pCa.

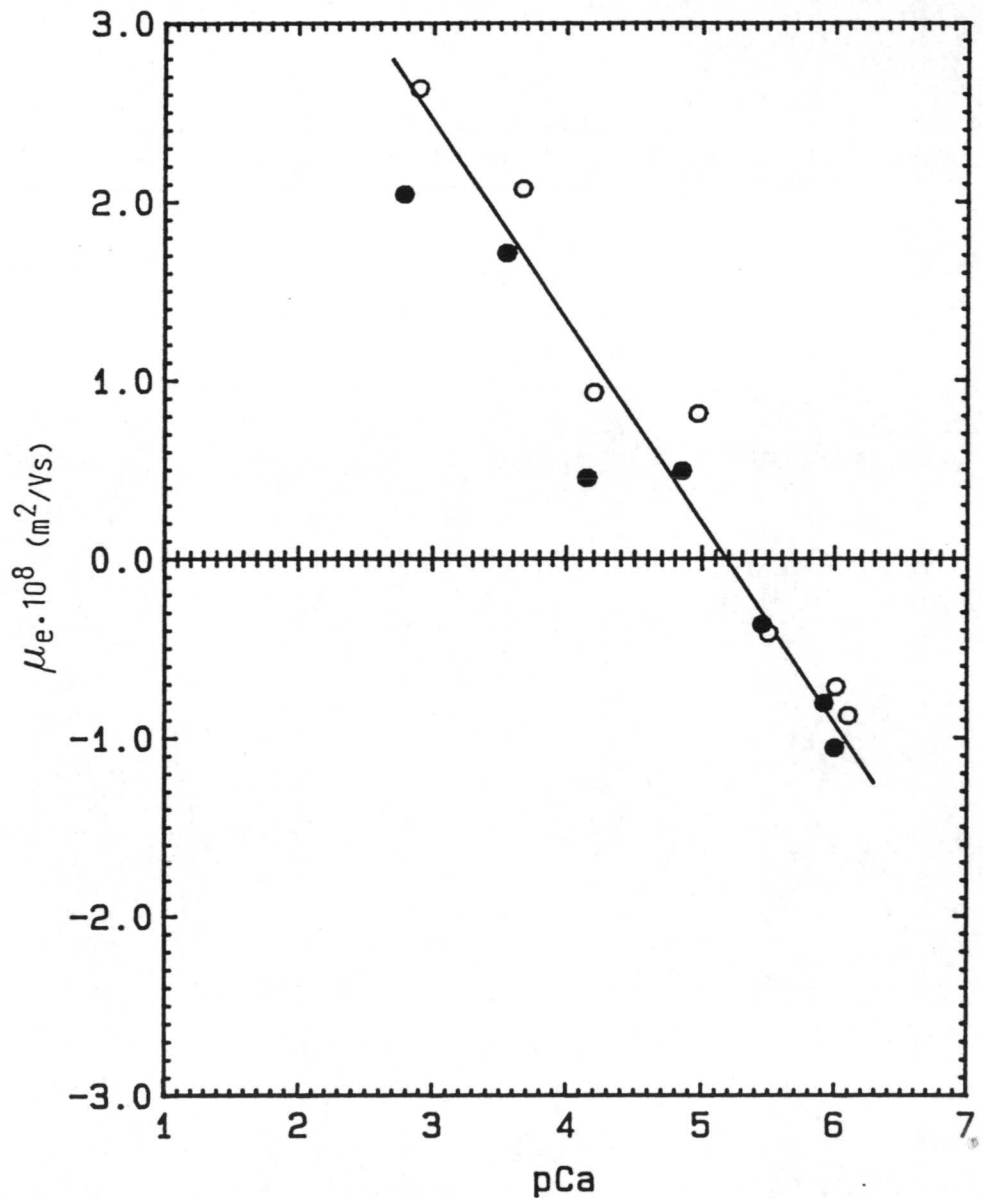


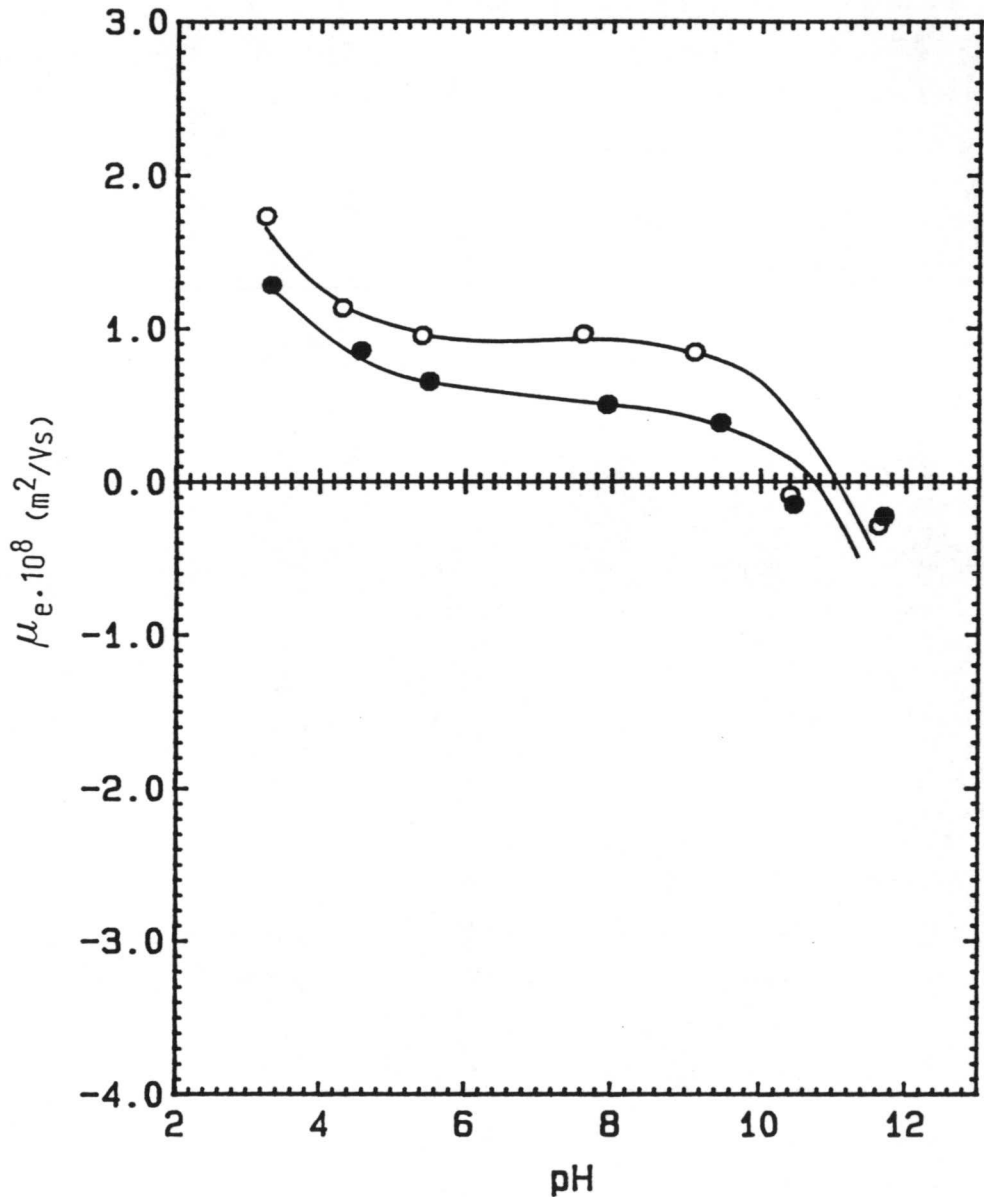
Fig. 6.7:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pCa.
● Urea Baja
○ Urea Alta

Obtenemos la típica dependencia lineal de la movilidad frente a la concentración de Ca^{2+} . Ambas muestras presentan el

mismo p.i.e. (pCa = 5'1) y, para un mismo pCa, la Urea Alta tiene un mayor valor de la movilidad. Los pH, tanto en un caso como en el otro, están comprendidos entre 5'5 y 7'0.

El comportamiento frente al pH lo tenemos en la figura 6.8, y los valores de pCa en la Tabla VI.4.

Fig. 6.8:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH.
● Urea Baja
○ Urea Alta



Volvemos a obtener el característico plateau del OCM a pH intermedios, tanto para una como para la otra. La μ_e crece a pH bajos y disminuye a pH altos. El punto isoeléctrico lo tenemos a pH = 10'6, algo inferior al del OCM comercial.

La movilidad de la Urea Alta es algo mayor que la de la otra muestra, aunque tengan valores similares de Ca^{2+} en el medio (ver Tabla VI.4).

El comportamiento de la movilidad frente a concentraciones crecientes de Urea lo tenemos en la fig. 6.9. Se observa una vez más, como la Urea se comporta como si fuese un electrolito indiferente (14) frente al sistema OCM- H_2O , pues el aumento de su concen-

tración no produce ningún efecto apreciable sobre μ_e . Además, el pCa en el caso de la Urea Alta oscila entre 4'1 y 4'0. Si nos fijamos en la figura 6.1, a este le pCa correspondería un valor de μ_e muy cercano al experimental. Con la Urea Baja, podemos razonar de análoga forma, estando ahora su pCa entre 4'0 y 3'9.

Esta escasa influencia de la Urea en las características superficiales de estos cristales puede que se deba a que el medio de síntesis (orina simulada), ya posee gran cantidad de esta sustancia (20 g/l).

En resumen, las características electrocinéticas de un cristal de OCM sintetizado en presencia de Urea, no dependen de la concentración de ésta, sino de la presencia en el medio de los iones determinantes del potencial.

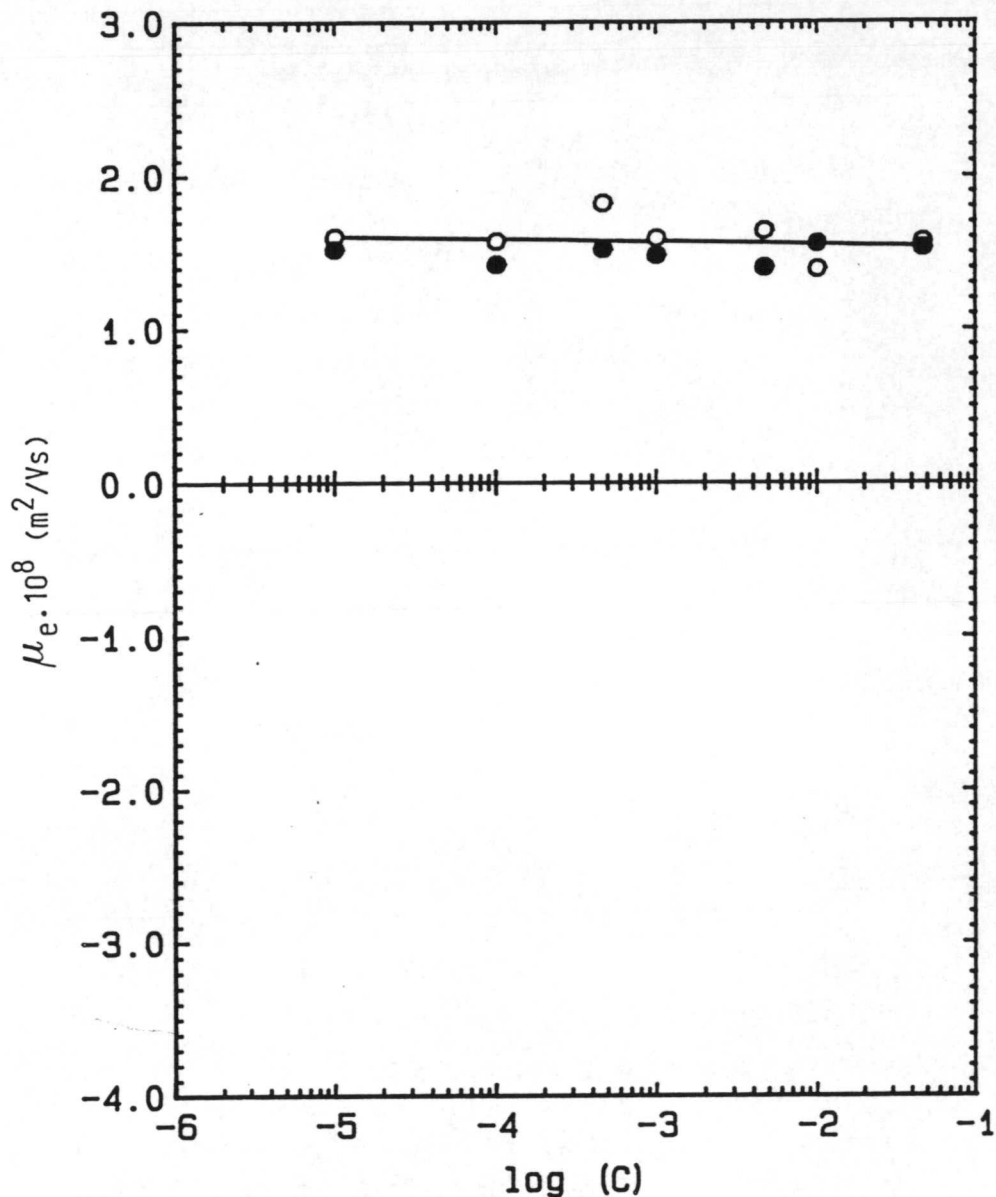
Tabla VI.4

Tabla pCa como función del pH para O.C. sintetizada en presencia de Urea

| Urea Baja | | Urea Alta | |
|-----------|-----|-----------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 3'3 | 3'6 | 3'2 | 3'3 |
| 4'5 | 4'2 | 4'3 | 4'2 |
| 5'5 | 4'3 | 5'4 | 4'5 |
| 7'9 | 4'4 | 7'6 | 4'6 |
| 9'5 | 4'7 | 9'1 | 4'8 |
| 10'5 | 4'8 | 10'4 | 4'9 |
| 11'6 | 4'8 | 11'6 | 4'9 |

Fig. 6.9:
Movilidad
electroforética
en función
de la concen-
tración de
inhibidor.

● Urea Baja
○ Urea Alta



VI.4 Creatinina

Se trata ahora de ver si la presencia de esta sustancia en el proceso de síntesis modifica las características del OxCa obtenido. De las dos síntesis realizadas, en una de ellas no obtuvimos cristales de OxCa, por lo que en este apartado sólo vamos a discutir la muestra obtenida en presencia de una concentración de creatinina de $6 \cdot 6 \times 10^{-3}$ M.

Según la Tabla VI.3 la muestra obtenida posee más del 90% de OCM.

Las características electrocinéticas confirman esa presencia mayoritaria de OCM (figs. 6.10, 6.11 y 6.12).

Frente al pCa, fig. 6.10, las partículas se comportan de manera que, una vez más, los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ son i.d.p. Obtenemos la conocida dependencia lineal entre μ_e y pCa.

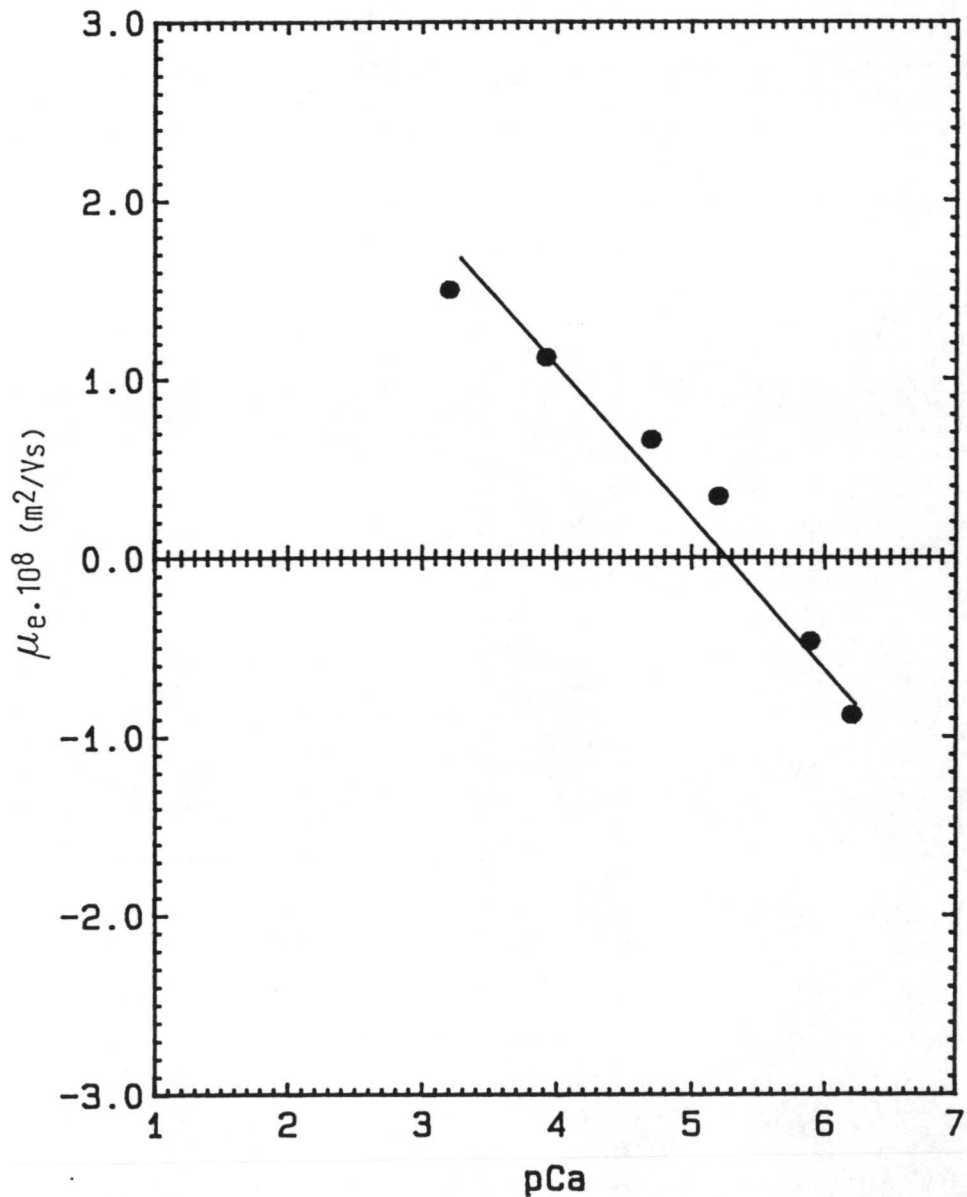
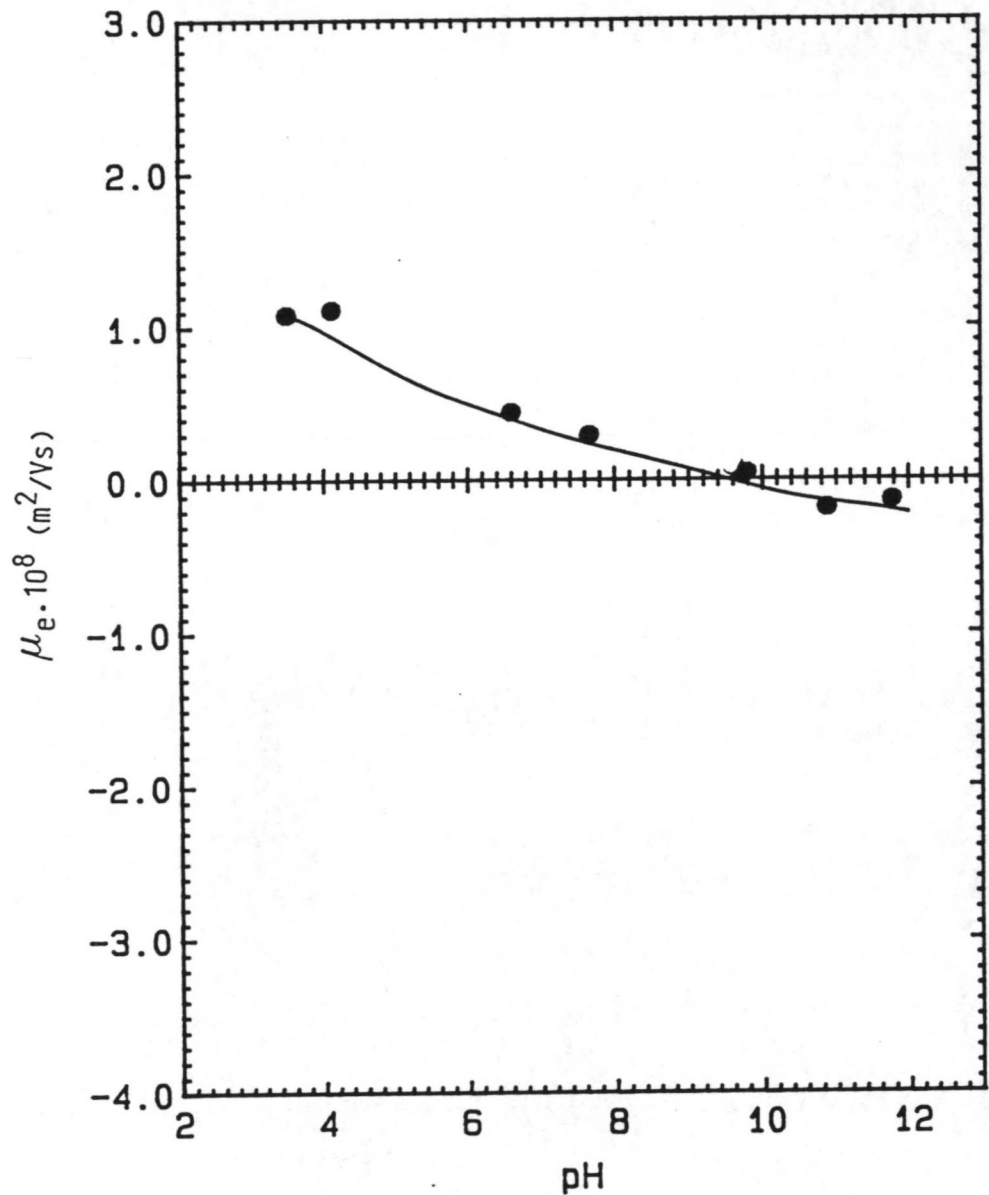


Fig. 6.10:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pCa.
● Creatinina
Baja

El punto isoeléctrico está en 5'3, que coincide con el que siempre asignaremos al OCM. El pH no cambia en el intervalo de pCautilizado, está entre 6'5 y 6'7.

Fig. 6.11:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH.
● Creatinina
Baja



Sin embargo, la curva $\mu = \mu[\text{pH}]$ no muestra el comportamiento esperado (fig. 6.11). Se pierde el plateau característico del sistema OCM-H₂O a valores intermedios de pH.

En la Tabla VI.5 tenemos los pCa del medio. Indican concentraciones elevadas de ion calcio en el medio. La actividad de este ion cambia con el pH del modo esperado, sin embargo, los

valores de μ_e que corresponderían según estos pCa son mayores que los medidos experimentalmente. Deberíamos admitir que, ahora, los iones OH^- sí podrían interaccionar con la superficie del OxCa, pero ¿por qué ahora sí y antes no nos ocurría eso? Otro mecanismo puede ser que al aumentar el pH, la molécula de creatinina se desprotone, quede cargada negativamente y tenga lugar algún tipo de adsorción específica.

Tabla VI.5

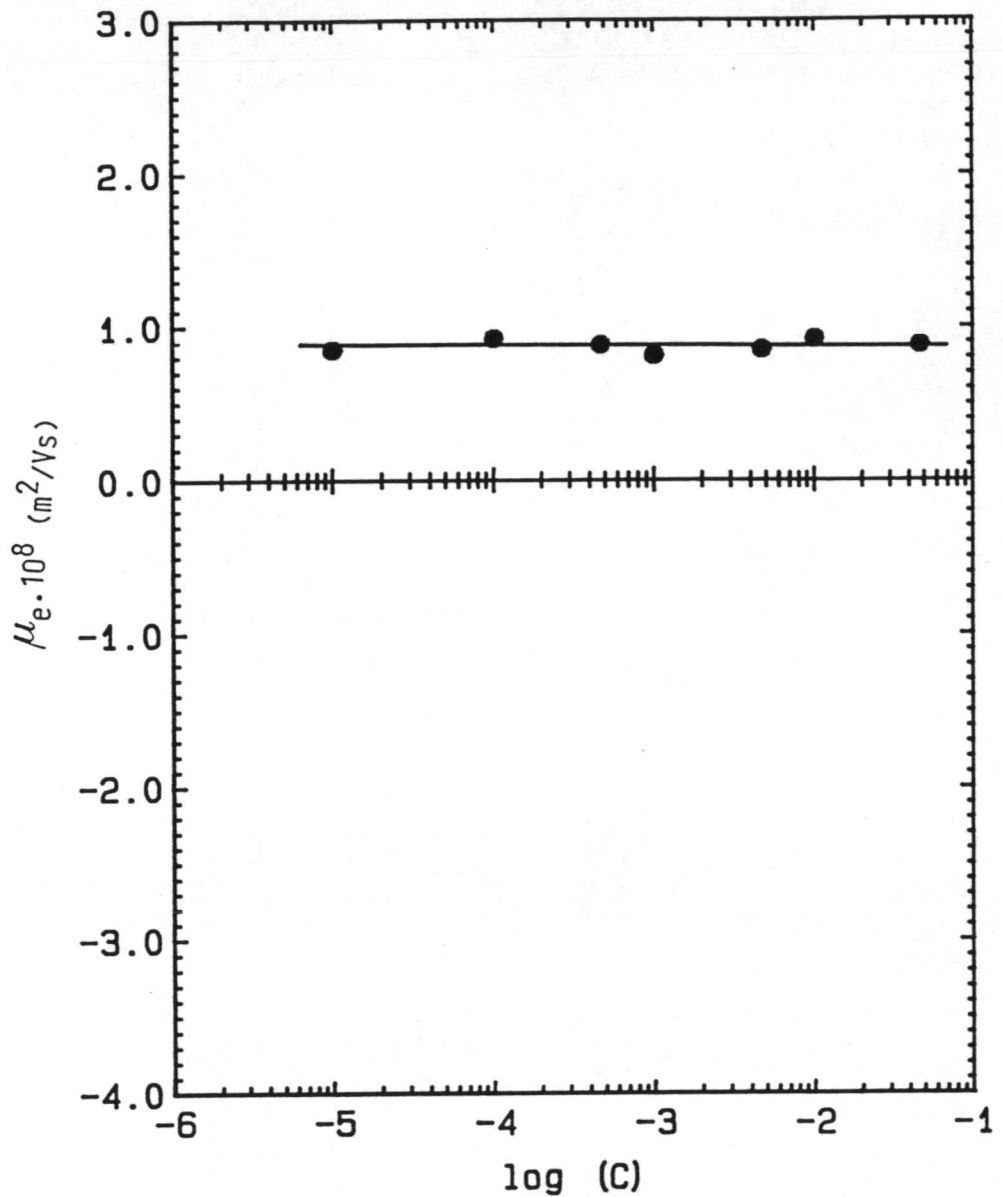
pCa como función del pH para OxCa sintetizado en presencia de Creatinina Baja

| pH | pCa |
|------|-----|
| 3'5 | 3'3 |
| 4'1 | 3'2 |
| 6'6 | 3'7 |
| 7'7 | 3'9 |
| 9'8 | 4'6 |
| 10'9 | 4'5 |
| 11'8 | 4'6 |

La figura 6.12 nos confirma el carácter indiferente de esta sustancia, frente a la movilidad de las partículas de OCM. Parece ser que sólo la modificación del pH y el cambio que ello produce sobre la molécula de creatinina, puede hacer que esta especie afecte a la d.c.e. de las partículas de OCM.

Fig. 6.12:
 Movilidad
 electroforéti-
 ca en función
 de la concen-
 tración de in-
 hibidor.

● Creatinina
 Baja



VI.5 D-Glutámico

Ahora estamos interesados en el efecto causado por el aminoácido D-Glutámico. Los cristales obtenidos en una orina simulada que inicialmente contiene $6'8 \times 10^{-5}$ M de D-Glutámico los designamos por Glutámico Bajo; Glutámico Alto son aquellos obtenidos partiendo de una concentración 10 veces mayor de D-Glutámico, esto es, $6'8 \times 10^{-4}$ M.

En la tabla III.13 tenemos los análisis por Rayos X. La muestra Glutámico Bajo tiene una composición del 95% de O.C.M. y 5% de O.C.D.; la Glutámico Alto, es 60% O.C.M. y 40% O.C.D.

Así pues, en nuestra orina simulada, la presencia de este aminoácido favorece la formación de la fase dihidrato frente a la monohidrato. Aumentando 10 veces la concentración de D-Glutámico se obtiene casi un 40% de O.C.D.

Azoury y col. (16) precipitan OxCa en una orina simulada y sugieren que bajas concentraciones de D-Glutámico pueden actuar como sustratos que favorecen la nucleación (entre 2'5-20 ppm), mientras que a mayores concentraciones (20-200 ppm) inhibe el crecimiento cristalino de OxCa. No indican qué fase cristalina están obteniendo en esas precipitaciones.

Brečevic y col. (4) estudian la influencia de una serie de aminoácidos (Histidina, Serina, Triptotano, Glutámico, Ornitina) sobre la formación de los hidratos de CaOx. El oxalato cálcico lo precipitan mezclando 1 l de CaCl_2 ($1'06 \times 10^{-2}$ M) con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($1'2 \times 10^{-3}$ M), ambas a pH 6'0. y con una fuerza iónica de 0'2 M de NaCl. El D-Glutámico se pone en la disolución de oxalato a una concentración de $4'5 \times 10^{-5}$ M. Concluyen que estos aminoácidos tienen un efecto específico sobre la nucleación de los oxalatos de calcio: el Triptotano, y la Histidina favorecen la formación de O.C.D. frente a O.C.M. y los otros favorecen la formación de O.C.M.

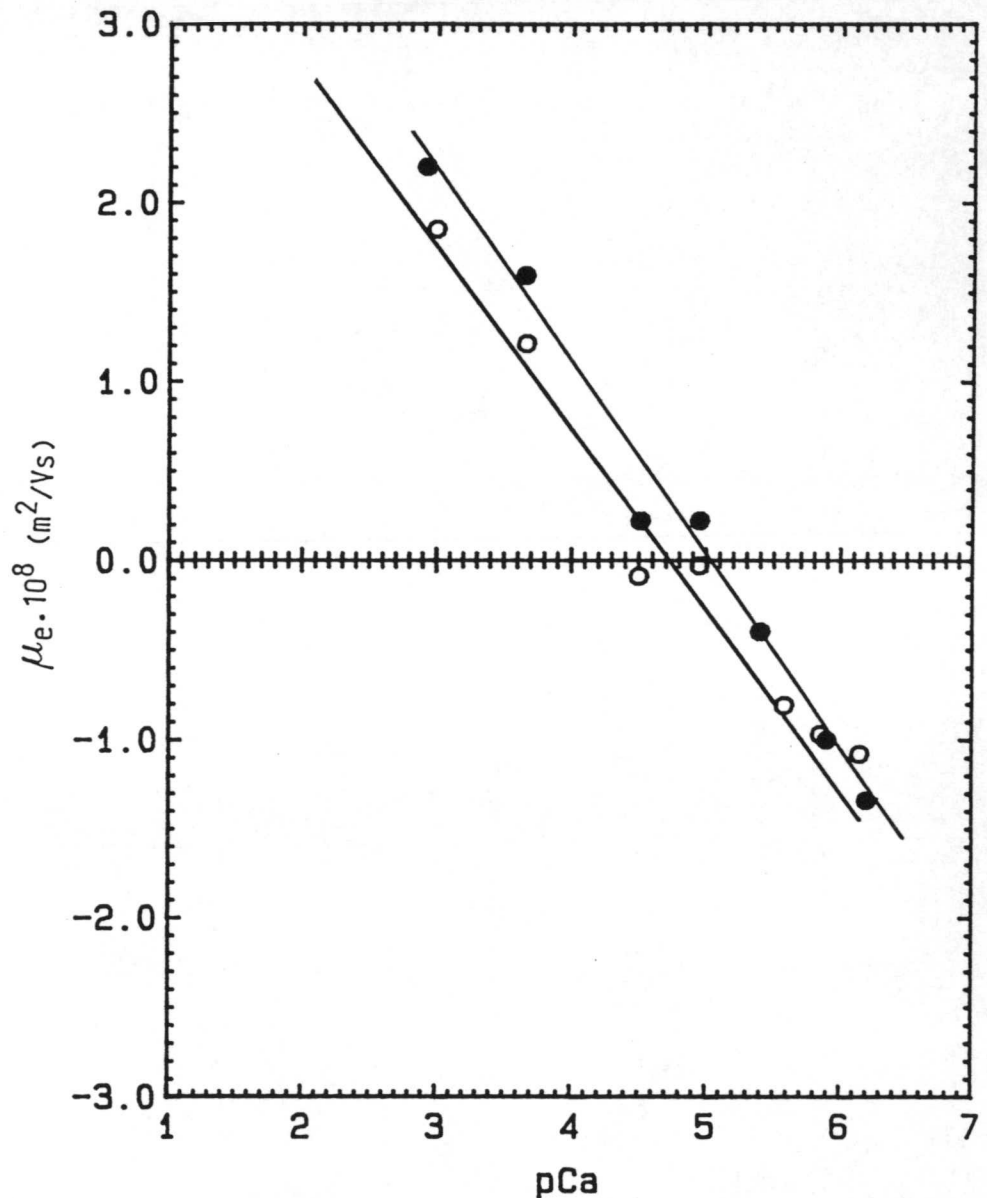
A pesar de utilizar un medio diferente, nuestros resultados a baja concentración de Glutámico coinciden con los de los citados autores, esto es, precipitación del O.C. M. frente al O.C.D. Pero, a medida que se aumenta la concentración de Glutámico, cada vez tenemos un porcentaje mayor de O.C.D. Este último dato no podemos contrastarlo en la bibliografía.

Veamos ahora el comportamiento electrocinético: en la fig. 6.13 tenemos el cambio de movilidad frente al pCa. Los pH, en

ambos casos, están comprendidos entre 5'5 y 6'4.

Fig. 6.13:
Movilidad
electroforética
en función
del pCa.

- D-Glutámico
Bajo
- D-Glutámico
Alto



Volvemos a obtener que los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ son i.d.p. En el caso de la muestra Glutámico Bajo era de esperar, por ser mayoritariamente O.C.M, mientras que la otra, al ser una mezcla, podíamos pensar en no obtener tan buena reproducibilidad.

Las rectas de ajuste son:

Baja: $\mu_e = 5'4 - 1'1 \text{ pCa}$ $r = 0'985$

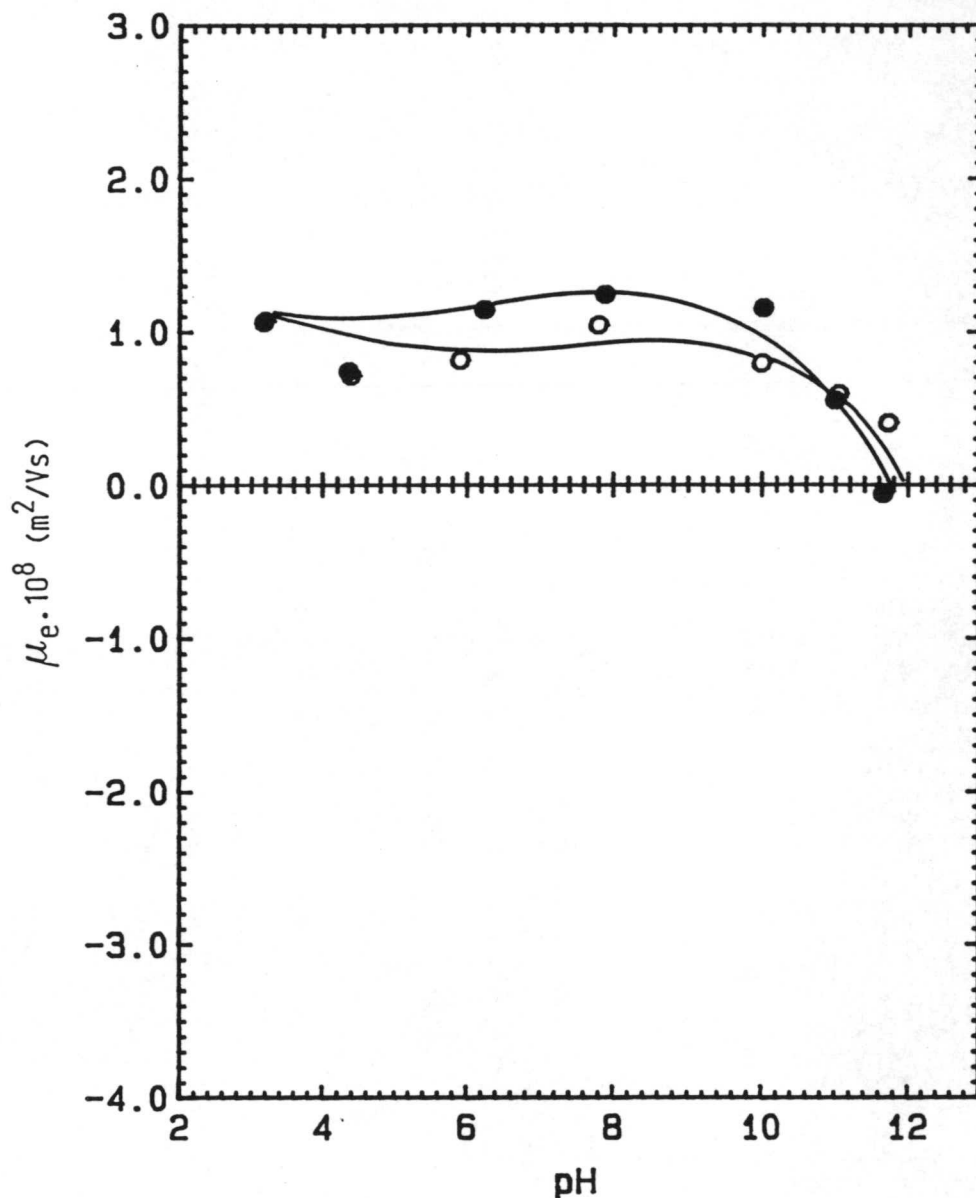
Alta: $\mu_e = 4'6 - 0'95 \text{ pCa}$ $r = 0'970$

[6.3]

El p.i.e. para el Glutámico Bajo es 5'0,, bastante cercano al del O.C.M. que conocemos (5'2) y para el Glutámico Alto es 4'8, cercano, a su vez, al del O.C.D. (4'7). En esta ocasión, los p.i.e. si son bastante próximos a los que se podrian esperar.

Fig. 6.14:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH

- D-Glutámico Bajo
- D-Glutámico Alto



La variación de μ_e frente al pH se muestra en la fig. 6.14 y en la tabla 6.5 aparecen los correspondientes valores de $[Ca^{2+}]$.

La forma de ambas curvas es la que esperamos para cualquier muestra de OxCa, con el punto isoeléctrico cercano a 12, en ambos

casos. Se vuelve a poner de manifiesto el debil papel jugado por los iones H^+ y OH^- con la superficie de las partículas de $OxCa$. El plateau se extiende ahora entre $pH = 4$ y $pH = 10$, y en esa zona, las movilidades de la muestra Glutámico Bajo son algo mayores que las de Glutámico Alto, indicandonos la presencia de más O.C.M. en el cristal.

Por último, en la fig. 6.15 vemos la variación de la movilidad frente a concentraciones cada vez mayores de D-Glutámico. Los valores de pH y pCa están en la Tabla VI.6.

La forma de las dos curvas es análoga, esto es: hasta llegar a 10^{-5} M de aminoácido la μ_e no cambia, según aumenta la concentración un continuado descenso (mínimo sobre 10^{-4} M) y, a concentraciones mayores que 10^{-3} M, recupera su valor inicial.

La curva correspondiente a la muestra Glutámico Alto siempre presenta valores algo más pequeños que la de Glutámico Bajo.

Tabla VI.6

Valores de pCa como función del pH para $OxCa$ sintetizado en presencia de D-Glutámico

| pH | Bajo | | Alto | |
|------|------|------|------|-----|
| | pCa | pCa | pH | pCa |
| 3'2 | 3'6 | 3'2 | 3'6 | |
| 4'3 | 4'1 | 4'4 | 4'1 | |
| 6'2 | 4'2 | 5'9 | 4'2 | |
| 7'9 | 4'3 | 7'8 | 4'2 | |
| 10'0 | 4'6 | 10'0 | 4'5 | |
| 11'0 | 4'5 | 11'0 | 4'6 | |
| 11'6 | 4'6 | 11'7 | 4'7 | |

Tabla VI.7

Valores de pH y pCa para las suspensiones en las que aumenta la concentración de D-Glutámico

| pH | Bajo | | Alto | |
|-----|------|-----|------|-----|
| | pCa | pCa | pH | pCa |
| 4'9 | 4'2 | 5'1 | 4'1 | |
| 5'5 | 4'1 | 5'1 | 4'1 | |
| 4'5 | 4'0 | 4'6 | 4'0 | |
| 4'3 | 3'9 | 4'4 | 4'0 | |
| 3'7 | 3'8 | 4'2 | 3'8 | |
| 3'6 | 3'7 | 3'6 | 3'7 | |
| 3'2 | 3'5 | 3'2 | 3'5 | |

La concentración de Ca^{2+} en el medio experimenta un aumento de $7'08 \times 10^{-5}$ M hasta $2'95 \times 10^{-4}$ M (en ambos casos), esto llevaría

aparejado que la movilidad [ecuación 6.3] fuese mayor que la que obtenemos experimentalmente, por ejemplo, a 10^{-3} M de D-Glutámico, $pCa = 3'73$, y $\mu_e = 1.36 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ (según [ecuación 6.3]) que es mayor que la $\mu_{\text{expe}} = 0'93 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

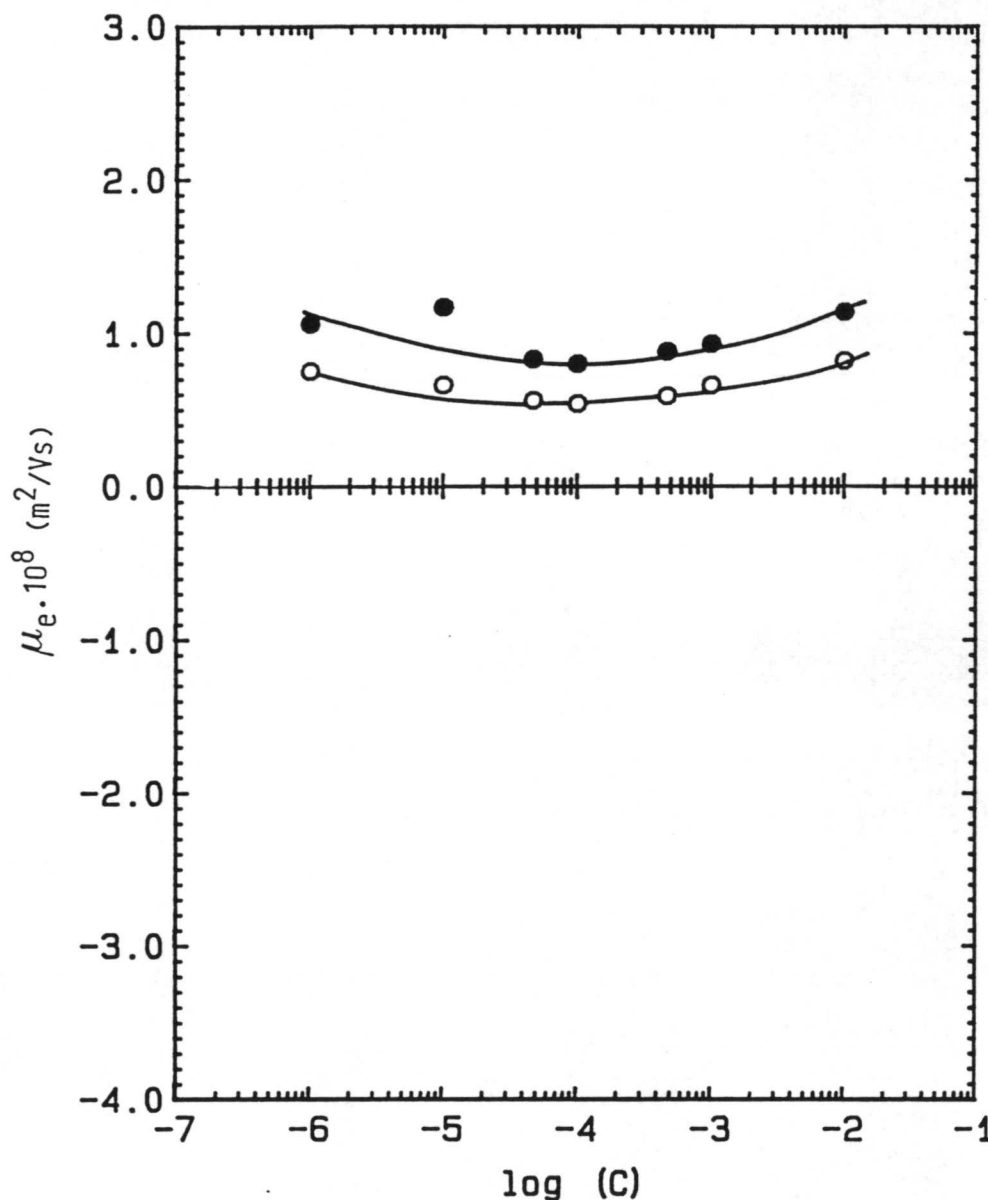


Fig. 6.15:
Movilidad electroforética en función de la concentración de inhibidor.

- D-Glutámico Bajo
- D-Glutámico Alto

Como vimos con el O.C.M. y O.C.D., el pKa nos informa sobre el grado de disociación de la molécula de aminoácido, lo cual nos va a servir para entender el comportamiento de movilidad frente a concentración. Sabemos que el D-Glutámico tiene un $pK_a = 2'19$, si el $pH < 2'19$, su molécula está cargada positivamente, entre $2'19$ y $4'15$, está descargada y, para $pH > 4'15$, es negativa.

El pH de las suspensiones cuya concentración es inferior a 10^{-4} M de Glutámico, se mantiene por encima de 4'15, con lo que la molécula del aminoácido presenta carga negativa y puede adsorberse sobre la superficie del cristal y disminuir la carga electrocinética, luego la movilidad baja. A concentración $> 10^{-4}$ M, el pH está entre 4'2 y 3'2, y la mayor parte de las moléculas están descargadas. Entonces al aumentar la concentración de D-Glutámico sus moléculas dejan de estar cargadas y no afectarían a las partículas de O.C.M., que volverían a tener el mismo valor de μ_e que a muy bajas concentraciones.

VI.6 D-Tartárico

Analizamos ahora el efecto provocado, en el proceso de síntesis, por la presencia del ácido D-Tartárico a una concentración de $1'5 \times 10^{-2}$ M.

Vemos en la tabla III.13 que obtenemos una mezcla de cristales, 59% de O.C.M. y 41% de O.C.D. Así pues, esta sustancia en esa concentración hace que se favorezca ligeramente la producción de cristales de la forma dihidrato frente a la monohidratado.

En las figuras 6.16, 6.17 y 6.18 vemos el comportamiento de la mezcla de cristales frente al pCa, pH y concentración de inhibidor, respectivamente.

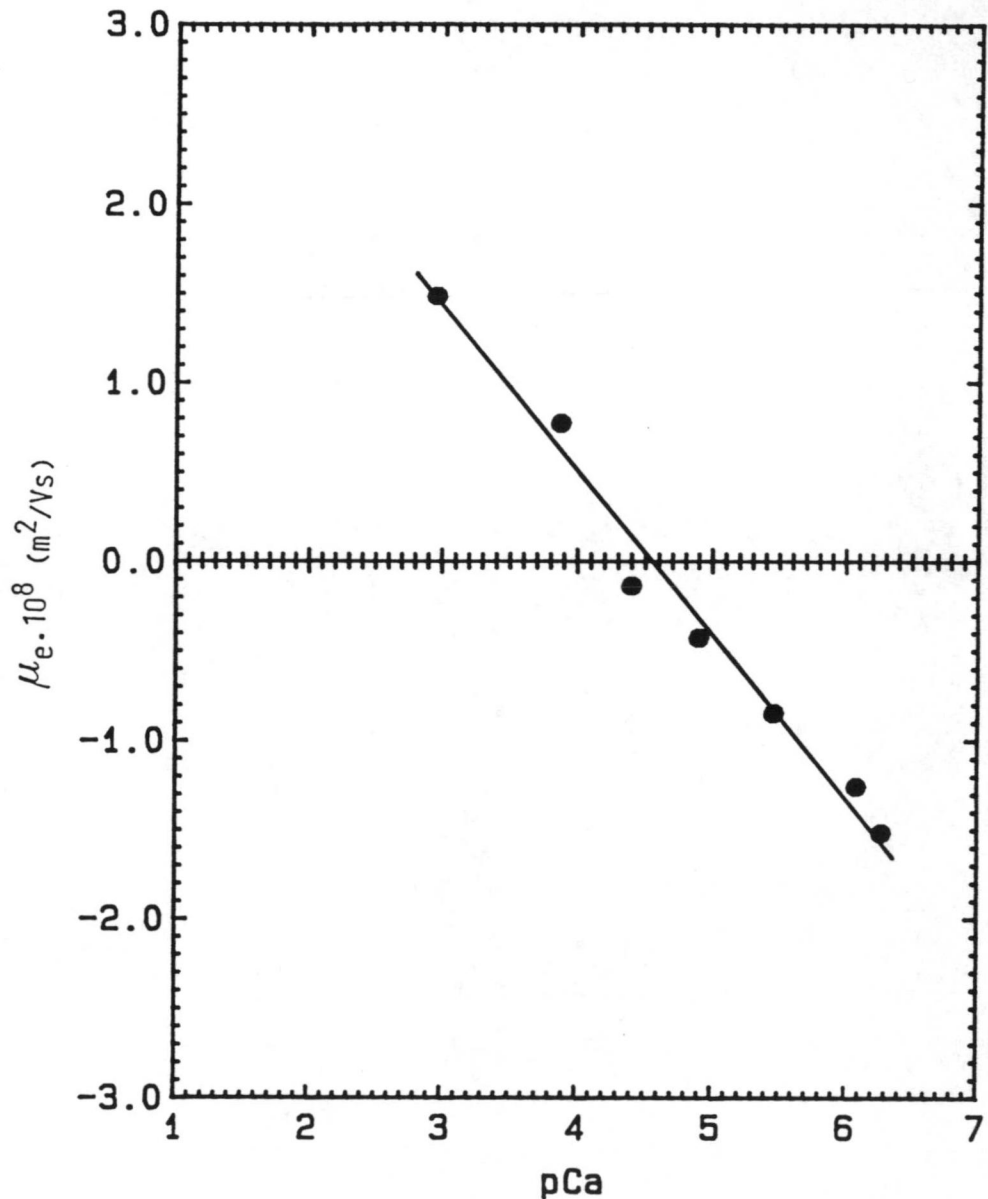
Como sabemos de capítulos anteriores, en general las movilidades de los cristales de O.C.D. son algo menores que las de los de O.C.M.; cuando se mide con el Zetasizer IIc una suspensión se está admitiendo, implícitamente, que las partículas son homogéneas, cosa que, en este caso, no ocurre. Así que los resultados, cuyos errores experimentales entran dentro de lo esperado, hay que verlos bajo esta óptica: son mezclas de partículas que poseen valores similares de su movilidad por

separado.

Frente al pCa (6.16), los cristales muestran que los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ son i.d.p. Obtenemos la típica dependencia lineal $\mu_e = \mu_e[\text{pCa}]$. El punto isoeléctrico está cercano a 4'5 y el pH cambia entre 5'9 y 6'3.

Fig. 6.16:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pCa.

- D-Tartárico
Bajo
- D-Tartárico
Alto



La movilidad cambia, respecto al pH (fig. 6.17), del modo esperado, esto es, aumenta a pH bajos (cuando la $[\text{Ca}^{2+}]$ sube) (Tabla VI.8), un plateau de valor constante entre 5'5 y 9, y a $\text{pH} > 10$, se hace negativa (la $[\text{Ca}^{2+}]$ baja). El p.i.e. está en un pH

comprendido entre 7 y 9, pues a esos dos pH la μ_e es prácticamente cero.

En esta curva es donde más se pone de manifiesto la mezcla de hidratos que forman los cristales. Los valores tan cercanos a cero están de acuerdo por su valor de pCa con la curva de la fig. 6.16, pero también nos indican la presencia importante de O.C.D, cuya curva $\mu_e = \mu_e[\text{pH}]$ es bastante similar a la que obtenemos.

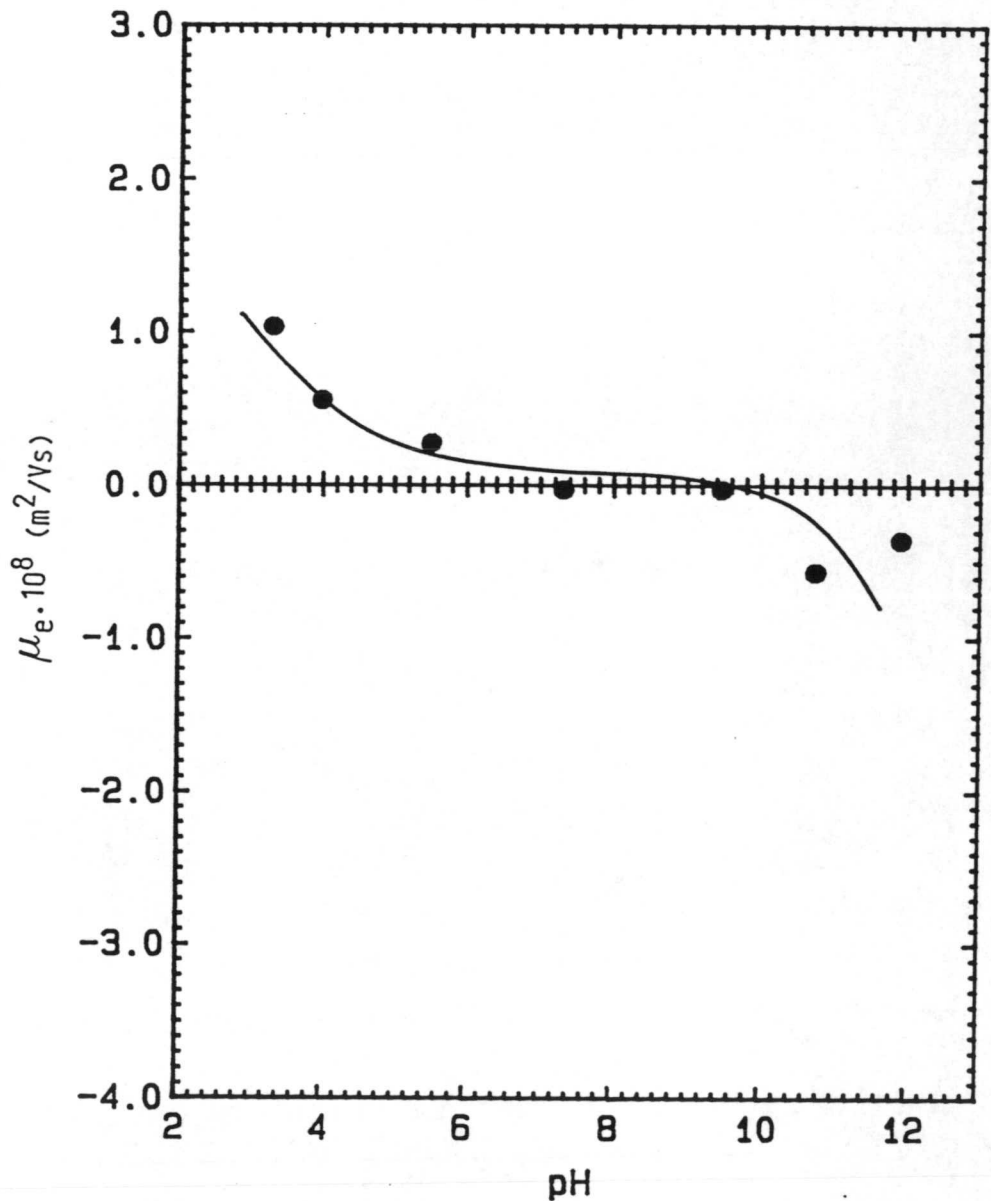


Fig. 6.17:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH.

- D-Tartárico Bajo
- D-Tartárico Alto

Los resultados de la fig. 6.18 (movilidad frente a concentración de ácido) están de acuerdo con los obtenidos en los capítulos precedentes, esto es, aumento de movilidad según vamos añadiendo D-Tartárico.

Ya vimos con el O.C.M., como el efecto sobre μ_0 se basa en que al añadir ácido el pH disminuye bastante, el medio se hace muy ácido (pH \approx 2'35), el equilibrio $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

se desplaza a la izquierda, disminuye la concentración de oxalato y aumenta bastante la concentración de Ca^{2+} (Tabla 6.9); ésta subida de la $[\text{Ca}^{2+}]$ origina que el potencial superficial crezca, haciéndolo también ζ y, por tanto, la movilidad que medimos experimentalmente.

Tabla VI.8

Valores de pH y pCa como función del pH para OxCa sintetizado en presencia de D-Tartárico

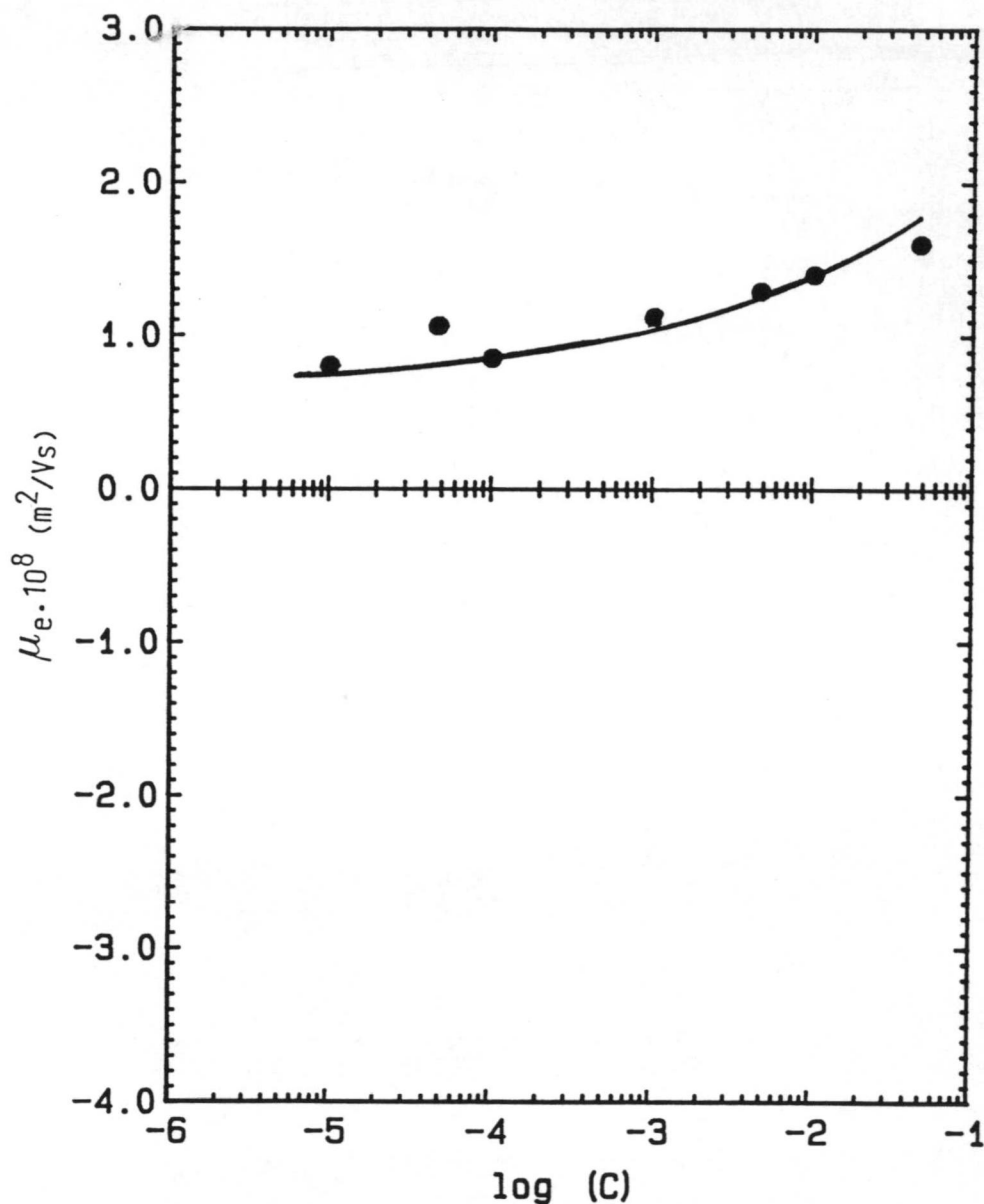
| pH | pCa |
|------|-----|
| 3'3 | 3'3 |
| 3'9 | 4'0 |
| 5'5 | 4'3 |
| 7'3 | 4'2 |
| 9'5 | 4'7 |
| 10'8 | 4'6 |
| 11'9 | 4'6 |

Tabla 6.9

Valores de pH y pCa para suspensiones en las que aumenta la concentración de D-Tartárico

| C(M) | pH | pCa |
|-------------------|-----|-----|
| 10^{-5} | 5'2 | 4'0 |
| 10^{-4} | 4'0 | 3'8 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3'4 | 3'5 |
| 10^{-3} | 3'2 | 3'4 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 2'8 | 3'2 |
| 10^{-2} | 2'6 | 3'0 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 2'4 | 2'8 |

Fig. 6.18:
 Movilidad
 electroforéti-
 ca en función
 de la concen-
 tración de in-
 hibidor
 ● D-Tartárico
 Bajo
 ○ D-Tartárico
 Alto



VI.7 Condroitin Sulfato

Analizamos ahora los cristales de OxCa sintetizados en presencia de esta macromolécula. Condroitin Bajo es la muestra obtenida en presencia de 7.5×10^{-3} g/l de esta sustancia y Condroitin Alto en presencia de 7.5×10^{-2} g/l.

La composición de los cristales obtenidos se presenta en Tabla III.13. Esto es: la muestra Condroitin Bajo tiene un 66%

de O.C.M. y un 34% de O.C.D., mientras la Condroitin Alto, un 10% de O.C.M y un 90% de O.C.D.

Volvemos a encontrar que la presencia de una sustancia diferente a la de los iones que forman la red favorece la formación de una fase frente a otra. Se puede afirmar que cantidades crecientes de condroitin aumentan la proporción del O.C.D. que se obtiene.

En el trabajo ya citado de Martin (11), encuentran que la presencia de esta macromolécula, entre concentraciones de 10^{-6} y 1.6×10^{-4} M, no aumenta el contenido en O.C.D. del sistema que utilizan.

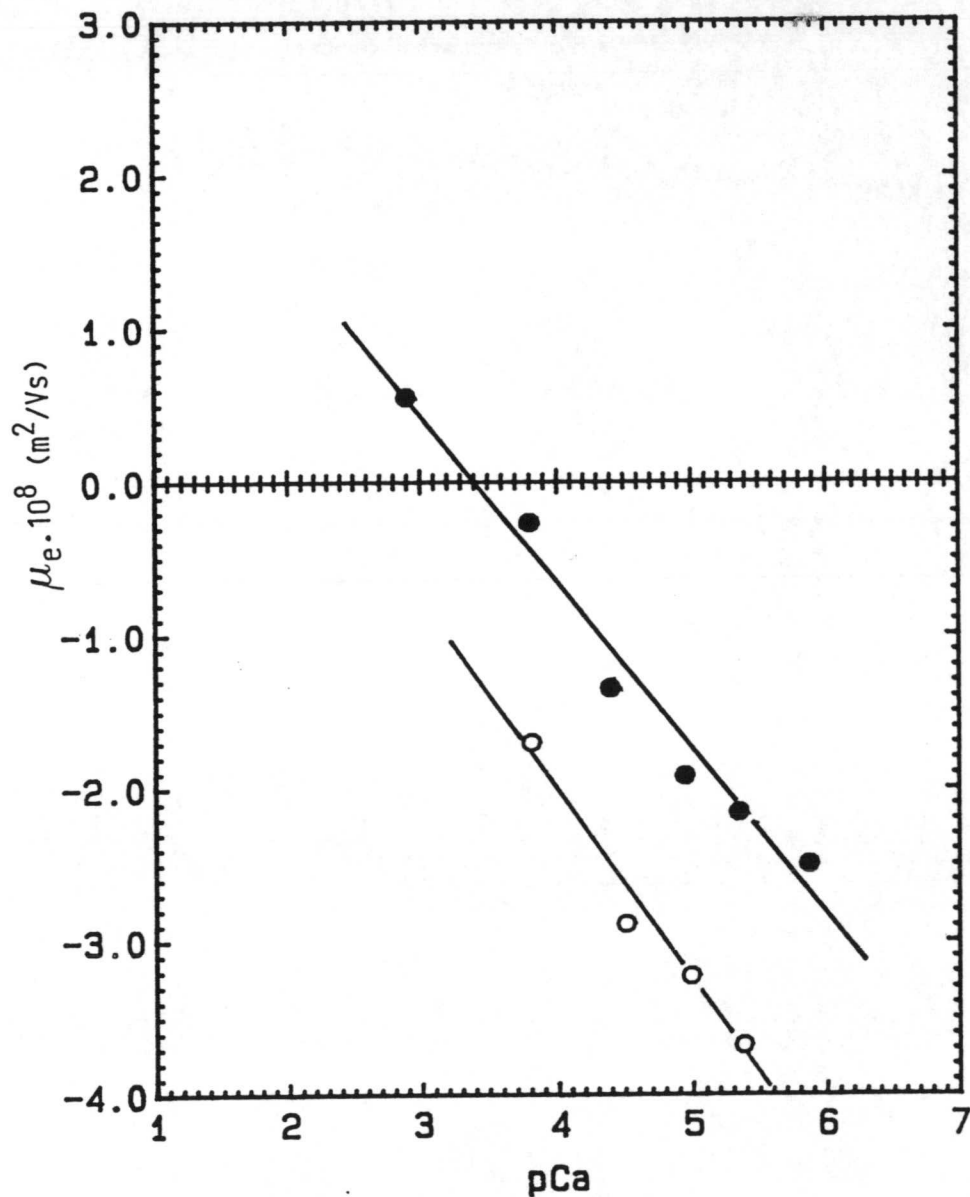
Según diversos autores (17) en la orina real la fase que primero se forma es la O.C.D., y estas macromoléculas (18) actúan como centro de nucleación heterogenea. El medio de síntesis que nosotros usamos se parece a la orina real más que el de los citados autores, por lo que es posible que favorezcamos la producción de O.C.D. Lo que sí parece claro es que un pequeño aumento en la concentración del condroitin lleva aparejado el que el % de O.C.D. producido aumente considerablemente.

En general, cuando se hacen medidas de movilidad electroforética se está suponiendo que las partículas medidas son homogéneas, tienen igual forma, similar tamaño, etc., aunque las muestras (sobre todo de cristales inorgánicos) tengan algún tipo de heterogeneidad. La medida de la muestra Condroitin Alto no presenta problemas, pues sabemos que se trata de O.C.D. (> 90%), en cambio, los otros cristales son mezcla de O.C.M (66%) y O.C.D. (34%), por lo que las conclusiones que saquemos de éste último hay que tratarlas con sumo cuidado.

El comportamiento de la movilidad frente al pCa lo tenemos en la figura 6.19. El pH está comprendido entre 5.7 y 6.4, en ambos casos. Es de destacar que las movilidades ahora son negativas en todo el rango de variación del pCa.

Fig. 6.19:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pCa.

- Condroitin Sulfato Bajo
- Condroitin Sulfato Alto



Hasta llegar a pCa \approx 5'5, se puede decir que ambas presentan una dependencia lineal con la concentración de calcio, como podríamos esperar. Ahora bien, los puntos isoeléctricos distan mucho de parecerse tanto al del O.C.M. como al del O.C.D. En el caso del Condroitin Bajo, hay un desplazamiento hacia pCa más bajos, de 1'5 unidades de pCa, mientras que con el Condroitin Alto, el i.e.p., extrapolando, lo tenemos cerca de pCa = 2'3. La explicación a este comportamiento puede que esté en el recubrimiento de los cristales de oxalato por esta macromolécula cargada

negativamente (19, 20) en el momento de la síntesis; si observamos las figuras 4.41 y 5.21 en las que estudiamos el ζ frente a concentraciones crecientes de Condroitin, vemos como a concentraciones de Condroitin superiores a 5×10^{-3} g/l la movilidad es bastante negativa y su valor se estabiliza si añadimos más inhibidor. Ahora, las concentraciones de inhibidor presentes en la síntesis (7.5×10^{-3} y 7.5×10^{-2} g/l) hacen que las partículas que se generan estén totalmente recubiertas (19) por la macromolécula (más acentuado en el caso de Condroitin Alto) y, aunque se sigue poniendo de manifiesto el carácter de iones determinantes del potencial del Ca^{2+} y del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, éste se encuentra muy disminuido por la presencia del Condroitin. Es decir, a un $\text{pCa} = 4.8$, nuestra partícula recubierta tiene una movilidad negativa, aumentamos la cantidad de iones i.d.p. positivos y la movilidad disminuye en valor absoluto.

La movilidad frente al pH la tenemos en la fig. 6.20. En la Tabla VI.10 aparecen los valores de pCa correspondientes.

Lo primero a destacar es que las movilidades son negativas para todo valor de pH utilizado. En el caso del Condroitin Alto sus movilidades son bastante más negativas que para la otra muestra, teniendo incluso idénticos valores de pCa . Se pierde la forma característica de las curvas $\mu_e = \mu_e[\text{pH}]$, aunque la del Condroitin Bajo parece que sí se ve influenciada por los cambios en el pH: a pH bajos su movilidad es menor en valor absoluto y a pH intermedios

(5-10) casi se mantiene constante y para $\text{pH} > 10$, aumenta su valor negativo. Como ya conocemos, estos cambios se deben a los

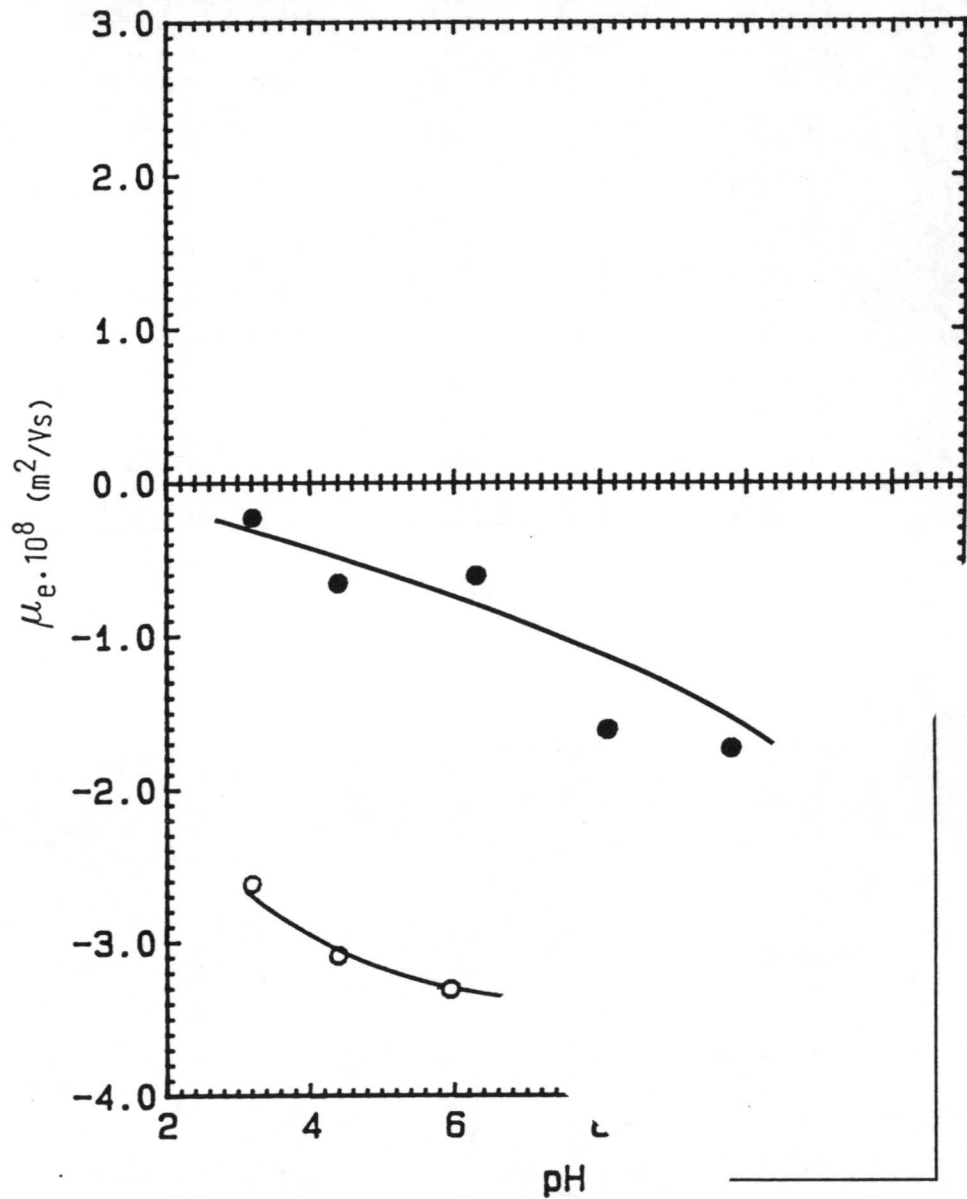
Tabla VI.10

Valores de pCa en función del pH para suspensiones de OxCa sintetizado en presencia de Condroitin

| Bajo | | Alto | |
|------|-----|------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 3'2 | 3'5 | 3'2 | 3'3 |
| 4'4 | 3'9 | 4'4 | 4'1 |
| 6'3 | 4'0 | 5'6 | 4'3 |
| 8'1 | 4'1 | 7'7 | 4'3 |
| 9'9 | 4'5 | 9'7 | 4'4 |
| 11'1 | 4'4 | 10'9 | 4'4 |
| 11'7 | 4'5 | 11'6 | 4'5 |

correspondientes en la actividad del Ca^{2+} (Tabla VI.10).

Fig. 6.20:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH.
● Condroitin
Sulfato Bajo
○ Condroitin
Sulfato Alto

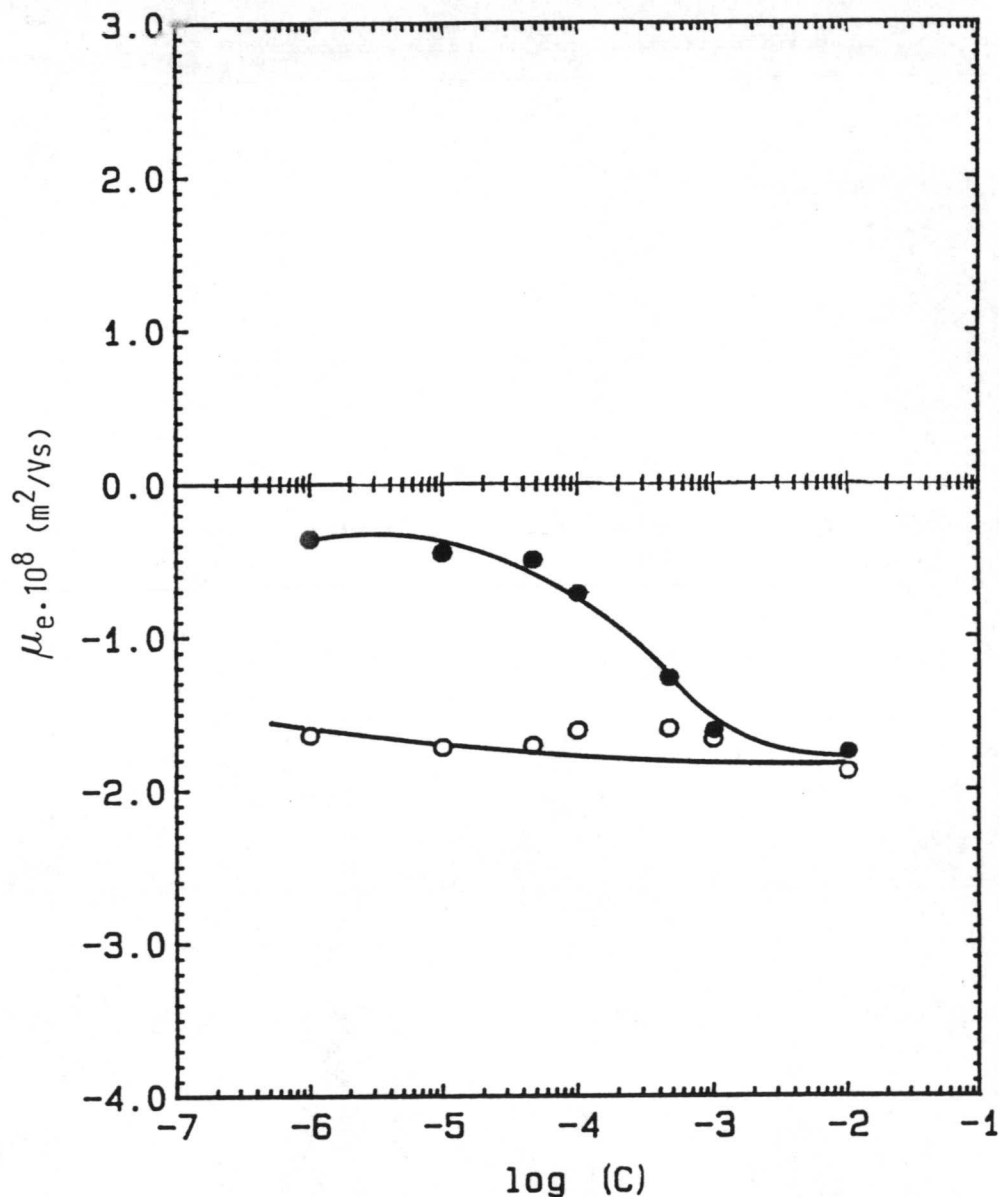


En cambio, para el Condroitin Alto (O.C.D.), prácticamente se mantiene constante la movilidad, en torno a $3.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$; la idea de la fuerte adsorción específica del Condroitin se pone otra vez de manifiesto.

En la figura 6.21 se ve como cambia la movilidad de ambas muestras frente a concentraciones crecientes de Condroitin.

Fig. 6.21:
Movilidad
electroforética en función
de la concentración de in-
hibidor.

- Condroitin Sulfato Bajo
- Condroitin Sulfato Alto



Como debíamos esperar, las movilidades son negativas en todos los casos. Con los cristales de Condroitin Bajo la movilidad va progresivamente disminuyendo hasta que se estabiliza en torno a $1.75 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$, mientras que la movilidad del Condroitin Alto prácticamente ni se altera al ir añadiendo inhibidor. En ambos casos, el pCa se mantiene constante en torno a 4.0.

Con 10^{-6} g/l de Condroitin, las movilidades obtenidas están de acuerdo con las que se obtienen de la fig. 6.19 en base a su

pCa.

Para el Condroitin Bajo, si la concentración en disolución de Condroitin aumenta, es correcto suponer que la movilidad se hace más negativa; ahora bien, ¿por qué eso no ocurre con el Condroitin Alto? Posiblemente, la cuestión de cómo se recubre la capa de Stern sea importante aquí, porque la forma en como se deposita la macromolécula impide que otros se vuelvan a depositar (esto estaría justificado porque la movilidades de ahora no son muy elevadas).

VI.8 Heparina

Ahora vamos a estudiar los cristales de OxCa sintetizados en presencia de Heparina. La muestra obtenida poniendo 10^{-3} g/l de inhibidor la designamos por "Heparina Baja" y, "Heparina Alta" es aquella en la que hemos añadido 10^{-2} g/l.

Según la Tabla III.13, "Heparina Baja" tiene un porcentaje del 64% de O.C.M. y un 36% de O.C.D. La otra muestra presenta proporciones similares, 72% de O.C.M. y 28% de O.C.D.

Al igual que con el Condroitin, la presencia de esta macromolécula favorece la aparición del O.C.D., aunque no obtengamos una correlación entre aumento de Heparina y % de O.C.D. obtenido. Posiblemente se necesite una mayor cantidad de Heparina que la que nosotros añadimos, para obtener una mayor proporción de O.C.D.

Martin y col. (11), asignando a esta sustancia una masa molecular de 20.000, obtienen una relación lineal entre concentración de inhibidor y porcentaje de O.C.D. obtenido; a concentraciones iguales o superiores a 1.57×10^{-7} M, sus muestras poseen cerca de un 49% de cristales de O.C.D.

Si admitimos la misma masa molecular para la Heparina,

nuestras síntesis están hechas a 5×10^{-8} M y 5×10^{-7} M, respectivamente, con lo que el porcentaje de O.C.D. obtenido es bastante similar al de esos autores, aunque nuestro medio de síntesis es diferente al usado por ellos.

El análisis electrocinético lo comenzamos con las curvas $\mu_e = \mu_e[\text{pCa}]$, fig. 6.22:

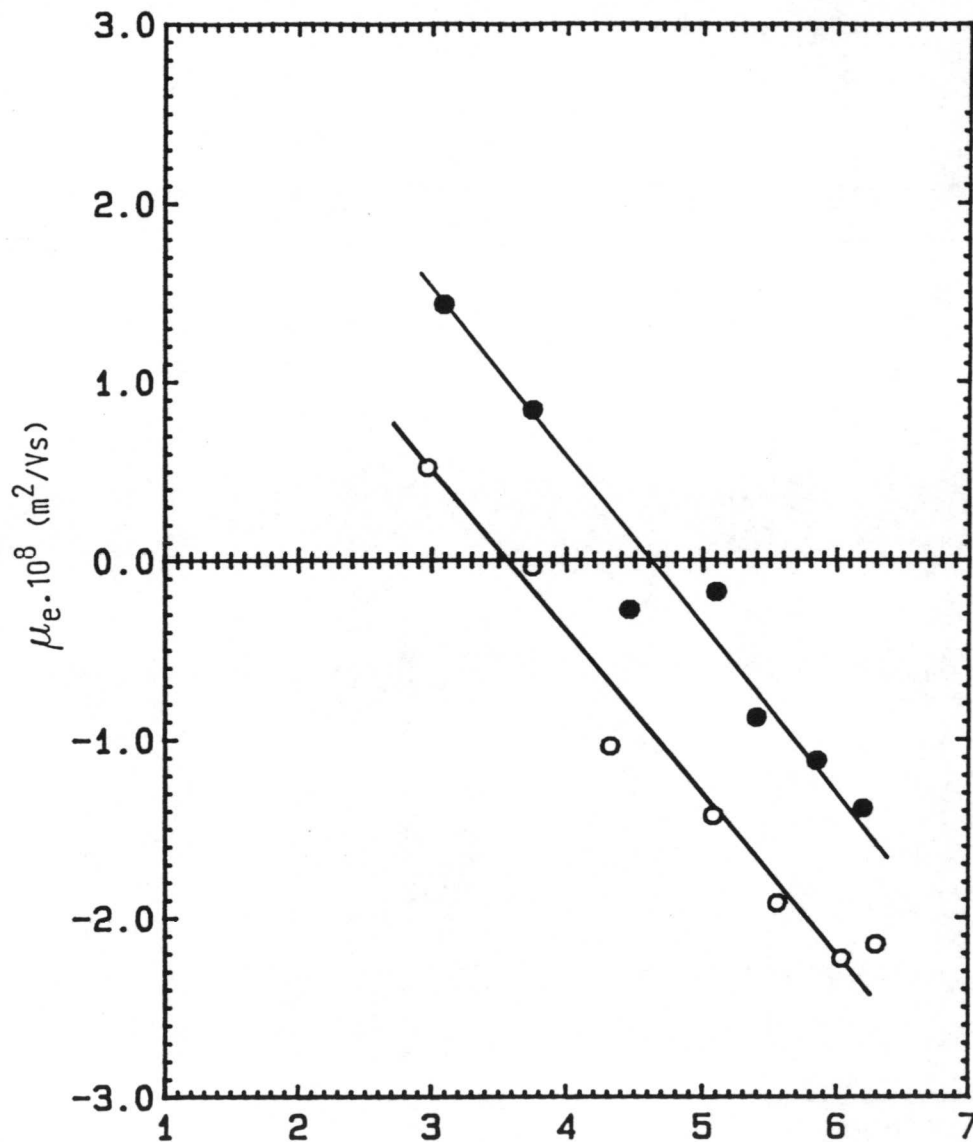


Fig. 6.22:
Movilidad electroforética en función del pCa.

- Heparina Baja
- Heparina Alta

La gráfica muestra:

- * La dependencia $\mu_e = \mu_e[\text{pCa}]$ sigue siendo lineal y los iones Ca^{2+} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ mantienen su papel como i.d.p.

- * Heparina Baja siempre tiene valores de movilidad más elevados que Heparina Alta.
- * Para todo valor de pCa, la movilidad es menor que la que obtendríamos con el O.C.M (ver fig. 4.27).
- * Los puntos isoeléctricos de ambas muestras aparecen desplazados hacia zonas de pCa más bajas, esto es, necesitamos más concentración de ion Ca^{2+} para que la carga electrocinética de nuestras partículas se haga nula (recuérdese que el p.i.e. del O.C.M. está en 5'2).

Estos resultados nos llevan a pensar que, debido a la elevada concentración de Heparina, esta macromolécula se adsorbe sobre los cristales de OxCa en el momento de la síntesis, y hace que la carga electrocinética sea negativa, de ahí que los cristales de Heparina Alta tengan movilidades más negativas que los otros. Esta hipótesis también se confirma por los resultados de la movilidad frente al pH y la concentración de inhibidor.

En la figura 6.23 se ve el comportamiento de la movilidad frente al pH. Los valores de pCa están en la Tabla VI.11 y sus variaciones entran dentro de lo esperado.

En este caso, la adsorción de la macromolécula es más evidente, pues, en ambos casos, las movilidades son negativas (excepto para pH = 3'2 y pH = 4'2 de Heparina Baja). La forma de estas curvas es la ya conocida, sólo que desplazada hacia movilidades negativas:

* A pH bajos, la movilidad es mayor debido a la mayor actividad del ion Ca^{2+} .

* Entre pH = 5 y 10, un

Tabla 6.11
Valores de pCa en función del pH para O.C. sintetizado en presencia de Heparina

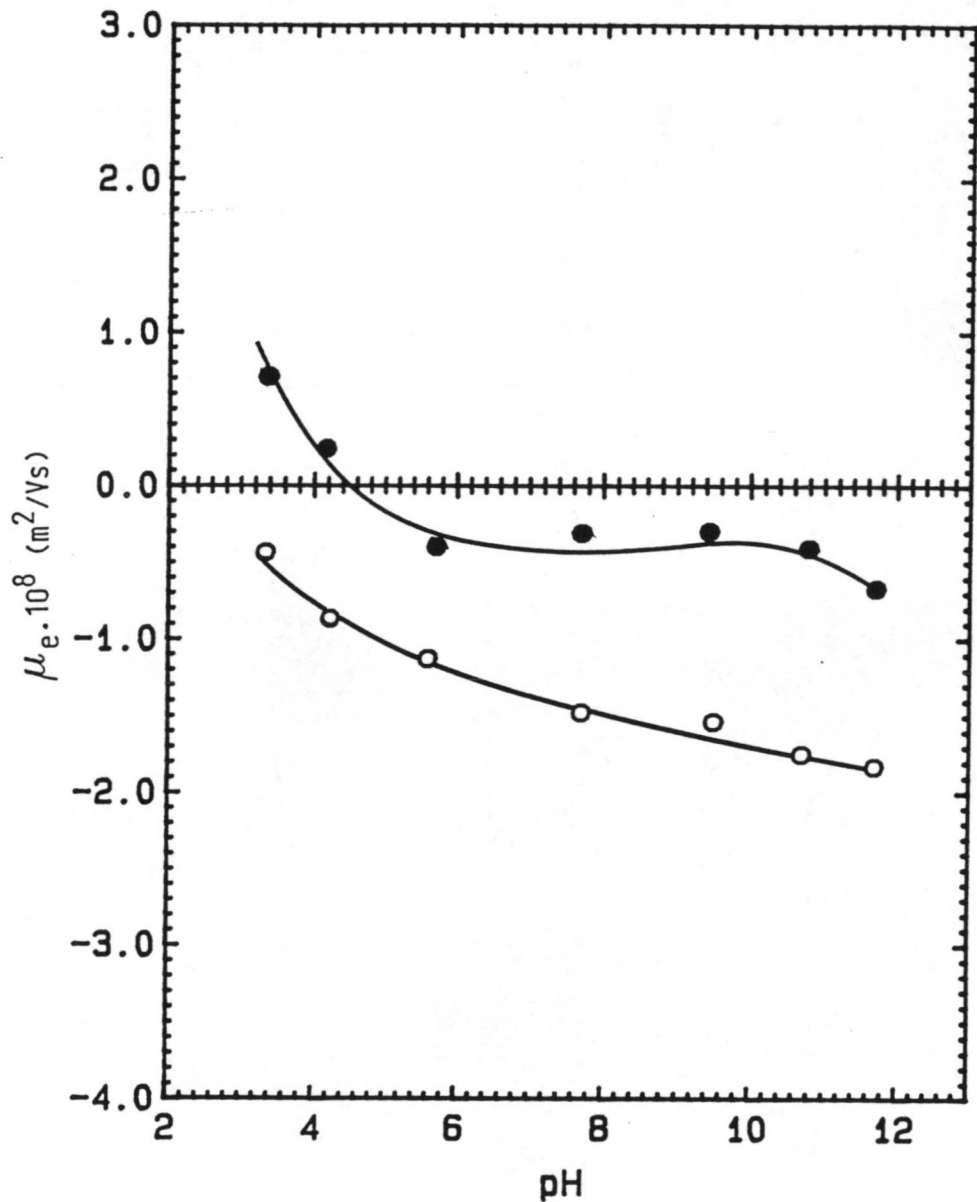
| | | Heparina | |
|------|-----|----------|------|
| | | Baja | Alta |
| pH | pCa | pH | pCa |
| 3'3 | 3'5 | 3'3 | 3'4 |
| 4'1 | 3'9 | 4'2 | 3'9 |
| 5'7 | 4'2 | 5'6 | 4'0 |
| 7'7 | 4'3 | 7'7 | 4'0 |
| 9'4 | 4'7 | 9'5 | 4'3 |
| 10'8 | 4'5 | 10'7 | 4'3 |
| 11'7 | 4'7 | 11'7 | 4'3 |

plateau, la movilidad es constante.

- * A pH > 10, la movilidad es más negativa (pCa ≈ 4'3).
- * Al igual que con el pCa, los valores de movilidad son más negativos con Heparina Alta.

Fig. 6.23:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH.

- Heparina
Baja
- Heparina
Alta

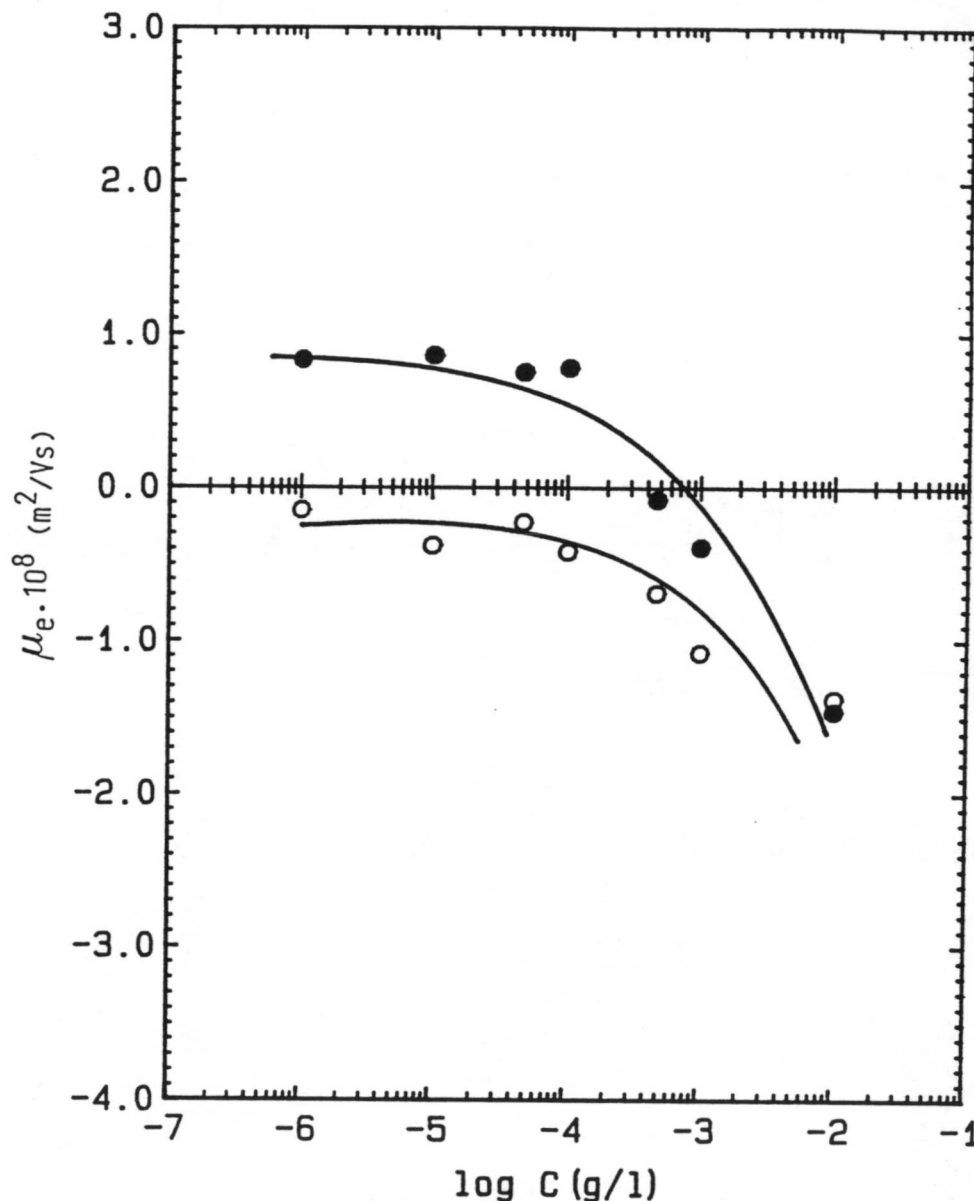


La movilidad frente a la concentración de inhibidor se muestra en la figura 6.24.

Si nos fijamos en la figura 4.42, veremos cómo la forma de esa curva es análoga a la que obtenemos ahora con Heparina Baja. Esto es: hasta llegar a 10^{-4} g/l de inhibidor, la movilidad se

mantiene constante, a 5×10^{-4} g/l tenemos el punto isoeléctrico y, para concentraciones mayores que 5×10^{-4} g/l la movilidad es negativa. Esto puede indicarnos que los cristales de Heparina Baja no estan completamente recubiertos de esta macromolécula. Con ambas muestras, el pH y el pCa no cambian en todo el intervalo de concentraciones ensayado. Están comprendidos entre 5'3 y 5'6 el pH y 4'1 y 4'0 el pCa.

Fig. 6.24:
Movilidad electroforética en función de la concentración de Heparina:
● Heparina Baja
○ Heparina Alta



El recubrimiento de las partículas de OxCa por Heparina ha sido sugerido por diversos autores (20, 21); nuestros datos experimentales corroboran esa idea.

Una prueba de la necesidad de distinguir entre iones determinantes del potencial (calcio y oxalato) e iones específicamente adsorbidos (Heparina) la tenemos en el dato de la movilidad a una concentración de 10^{-2} g/l de Heparina. La macromolécula va recubriendo el cristal y llega un momento en el que impedimentos estéricos hacen que ya no puedan adsorberse más moléculas en la capa de Stern; nosotros notamos esto porque la movilidad se mantiene constante; por contra, el Ca^{2+} es i.d.p. porque cualquier pequeño cambio en su actividad se traduce inmediatamente en variaciones de la movilidad.

VI.9. Azul de Metileno

En este apartado mostramos las síntesis de partículas de oxalato cálcico en una orina simulada que posee una concentración inicial de 5.3×10^{-6} M de Azul de metileno (Metileno B) y otra con 2×10^{-4} M de Azul de metileno (Metileno A). En ambos casos, Tabla III.13, la fase que predominantemente se obtiene es la monohidrato: más del 90% en peso en cada caso.

Así pues, dentro del intervalo de concentraciones en el que se añade, la presencia de esta sustancia no modifica la cristalización del O.C.M. En la bibliografía no encontramos referencias con las que contrastar estos resultados.

Cuando estudiamos la influencia de la concentración de Azul de metileno sobre la partícula de Oxalato Cálcico (Capítulo IV), vimos que esta molécula no afectaba al potencial zeta de los cristales, se comportaba como indiferente.

En la fig. 6.25 vemos cómo varía la movilidad con la concentración de Ca^{2+} para ambas muestras. Los pH se mantienen en el intervalo de 5.4 hasta 6.5 en las dos muestras.

Prácticamente no se obtienen diferencias de comportamiento entre una y otra muestra. Las rectas obtenidas casi se superpo-

nen, sugiriendo la poca influencia que ha ejercido la presencia de moléculas de Azul de Metileno en la síntesis.

Volvemos a obtener que los iones Ca^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ son i.d.p., pero lo más significativo es el desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores de pCa más bajos. Deberíamos obtenerlo cercano a 5'2, que es el del Oxalato Cálcico y no pCa = 4'6-4'7.

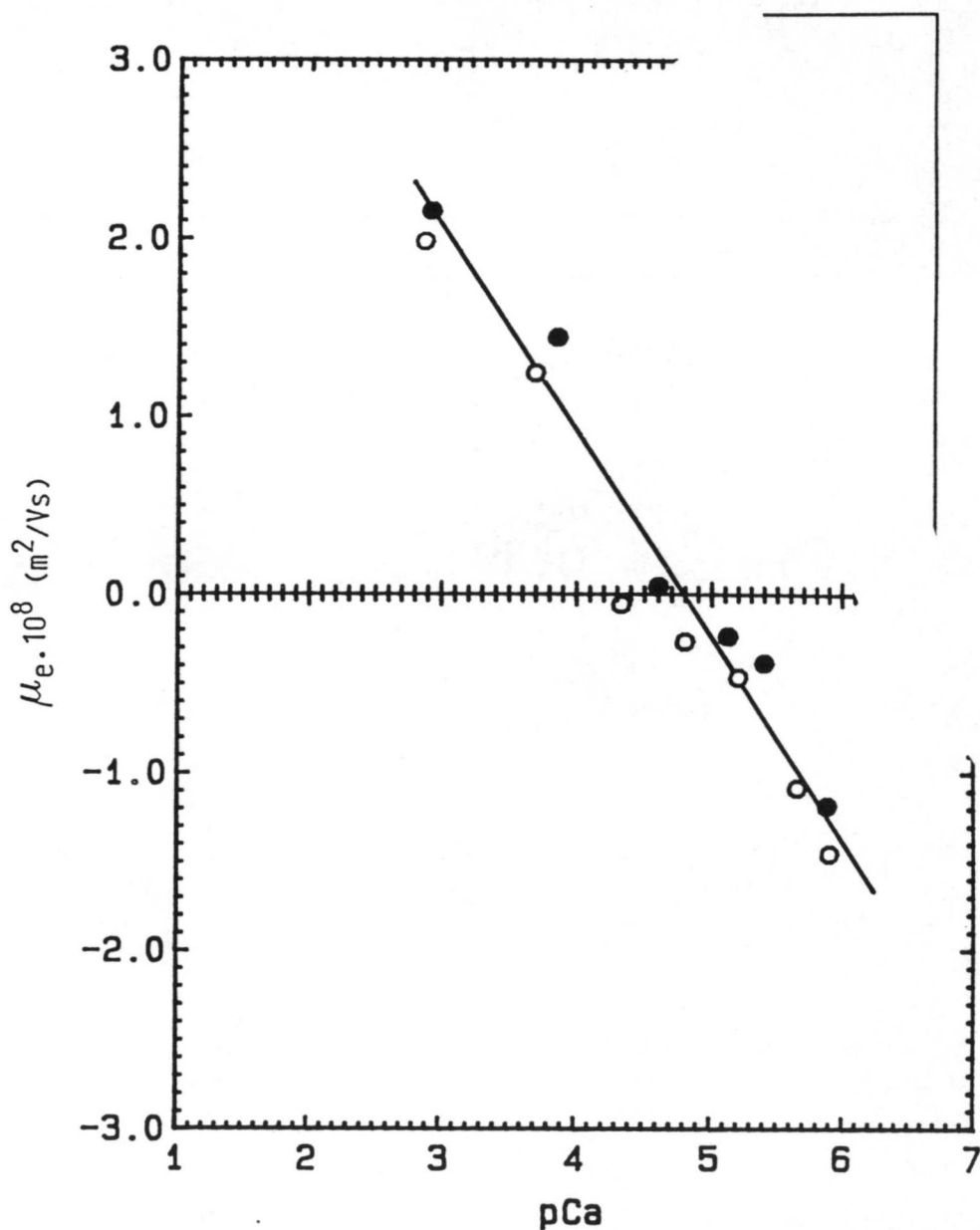


Fig. 6.25:
Movilidad electroforética en función del pCa:
● A. Metileno Bajo
○ A. Metileno Alto

Las ecuaciones de ajuste de las rectas de la figura 6.25 son:
Metileno Alto: $\mu_e = 5'147 - 1'115 \text{ pCa}$ $r^2 = 0'97$
Metileno Bajo: $\mu_e = 5'664 - 1'164 \text{ pCa}$ $r^2 = 0'97$

A pesar de la anterior discrepancia, las ecuaciones de ajuste dan, para todo valor de pCa, movilidades cercanas a las que se obtienen con el oxalato cálcico monohidrato patrón.

Frente al pH volvemos a obtener lo esperado (fig. 6.26). Las movilidades se mantienen constantes en el intervalo de pH 4 hasta 10, y, a pH ≈ 11.2 , se invierte el signo de la carga electrocinética; esto ocurre a pCa = 4.7 (Tabla VI.12), de acuerdo con la figura 6.26.

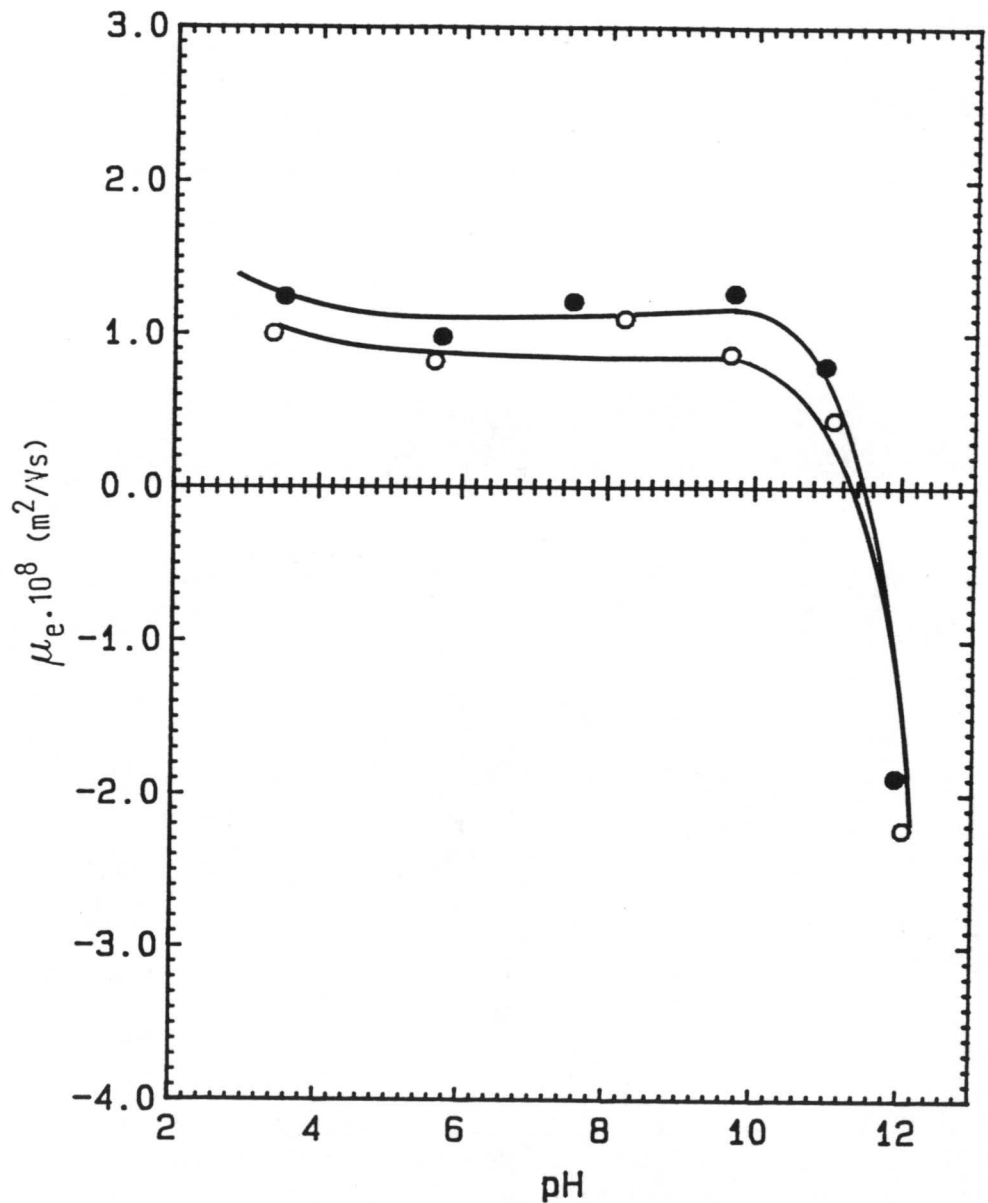


Fig. 6.26:
Movilidad electroforética en función del pH:
● A. Metileno Bajo
○ A. Metileno Alto

A pesar de la anterior discrepancia, las ecuaciones de ajuste dan, para todo valor de pCa, movilidades cercanas a las que se obtienen con el oxalato cálcico monohidrato patrón.

Frente al pH volvemos a obtener lo esperado (fig. 6.26). Las movilidades se mantienen constantes en el intervalo de pH 4 hasta 10, y, a pH ≈ 11.2 , se invierte el signo de la carga electrocinética; esto ocurre a pCa = 4.7 (Tabla VI.12), de acuerdo con la figura 6.26.

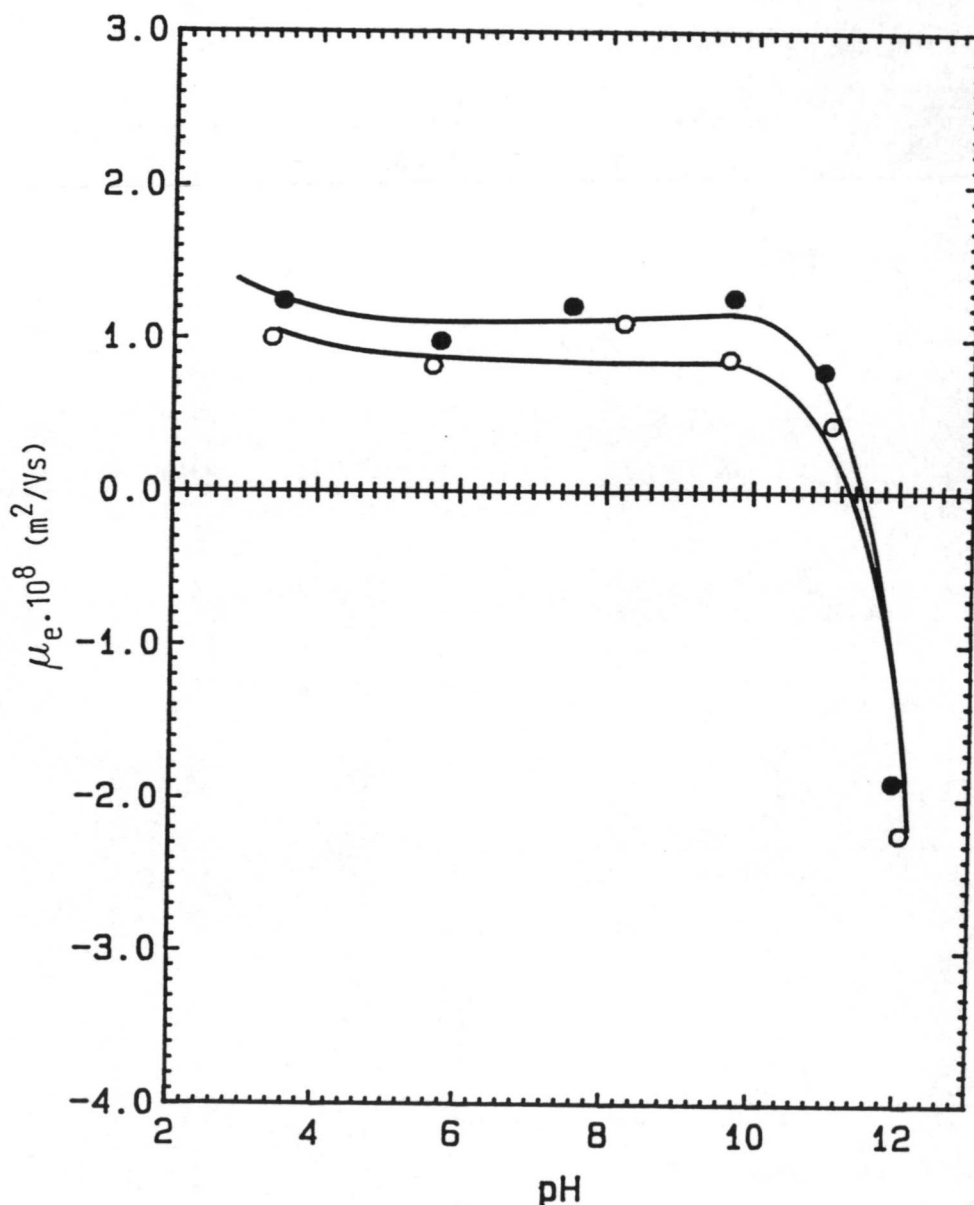


Fig. 6.26:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH:

- A. Metileno
Bajo
- A. Metileno
Alto

Ambas muestras presentan idéntico comportamiento y su curva frente al pH es idéntica a la del O.C.M. patrón (fig. 4.26).

En la figura 6.27 mostramos la variación de la movilidad frente a concentraciones crecientes de azul de metileno. Como antes, no hay resultados a concentraciones mayores de 5×10^{-5} M, porque no se puede medir correctamente, como consecuencia de la turbidez del sistema.

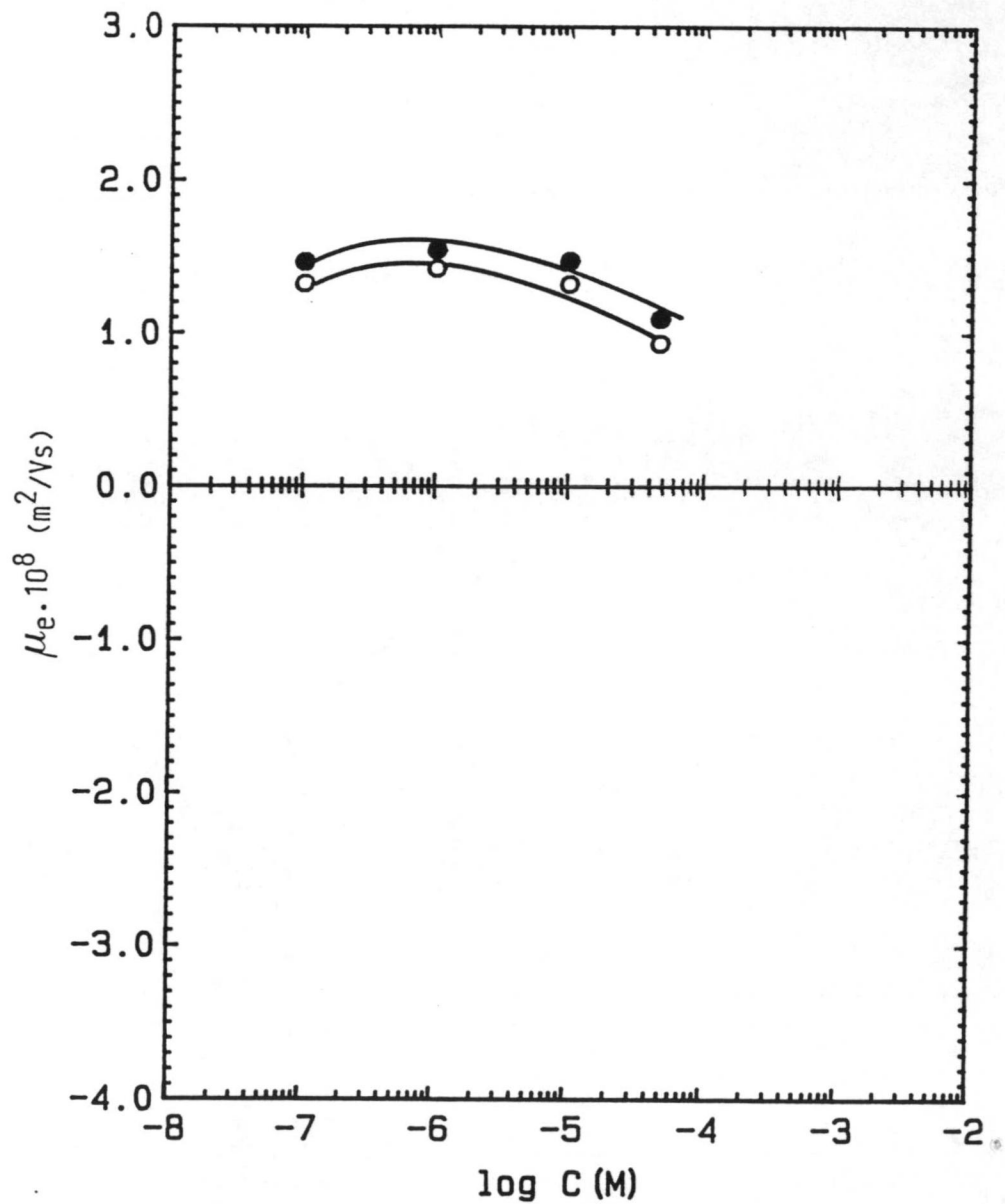


Fig. 6.27:
Movilidad electroforética en función de la concentración de Heparina:
■ Azul de metileno alto
■ Azul de metileno bajo

Obtenemos idénticos valores para ambas muestras, algo mayores que cuando medimos el oxalato cálcico monohidrato patrón

(fig. 4.43), pero en todo momento de acuerdo con el valor que, según su pCa (ver Tabla 6.13) deberíamos obtener. El descenso en la movilidad a una concentración de 5×10^{-5} M puede ser debido a una posible comprensión de la d.c.e.

En resumen, la presencia de moléculas de azul de metileno en el momento de sintetizar oxalato cálcico no modifica sus propiedades electrocinéticas. Estos resultados contrastan con algunos hallados en la bibliografía (22); para esos autores, el azul de metileno sí interacciona fuertemente con la superficie. Puede que el diferente intervalo de concentraciones empleadas justifique las discrepancias.

VI.10. Dodecil sulfato de sodio. D.S.S.

Estudiamos aquí si la presencia del tensioactivo DSS en el medio de síntesis influye en el tipo de fase cristalina que se obtiene y en sus propiedades electrocinéticas. Un DSS Bajo designa la muestra sintetizada en orina simulada, que tiene una concentración de 5×10^{-6} M de tensioactivo y SDS Alto, lo que es 10^{-4} M de dicha sustancia.

En la tabla III.13 se ve cómo la difracción de Rayos X indica que, en ambos casos, la fase que predomina es el O.C.M. (> 90%).

Skrtic y col. (3) estudian la inhibición de la cristalización de oxalato cálcico por el DSS. Precipitan oxalato cálcico, mezclando volúmenes iguales de CaCl_2 (2×10^{-2} M) y NaC_2O_4 (6×10^{-4} M); ambas disoluciones tienen una concentración de 0'3 M de NaCl. Los experimentos los realizan a 37°C y las soluciones de DSS se añaden a las de oxalato antes de ajustar el pH. La concentración de DSS añadido varía entre 3×10^{-6} M y 3×10^{-3} M. Obtienen que a concentraciones de DSS mayores que la CMC del sistema DSS, CaCl_2 , 5×10^{-4} M se favorece la formación del O.C.D. frente al O.C.M.

El medio diferente de síntesis y las concentraciones más bajas de DSS que utilizamos explican que no obtengamos O.C.D. en nuestras síntesis.

En la figura 6.28 se muestra cómo cambia la movilidad con el pCa de las muestras. Los valores de pH están siempre comprendidos entre 5'5 y 6'6.

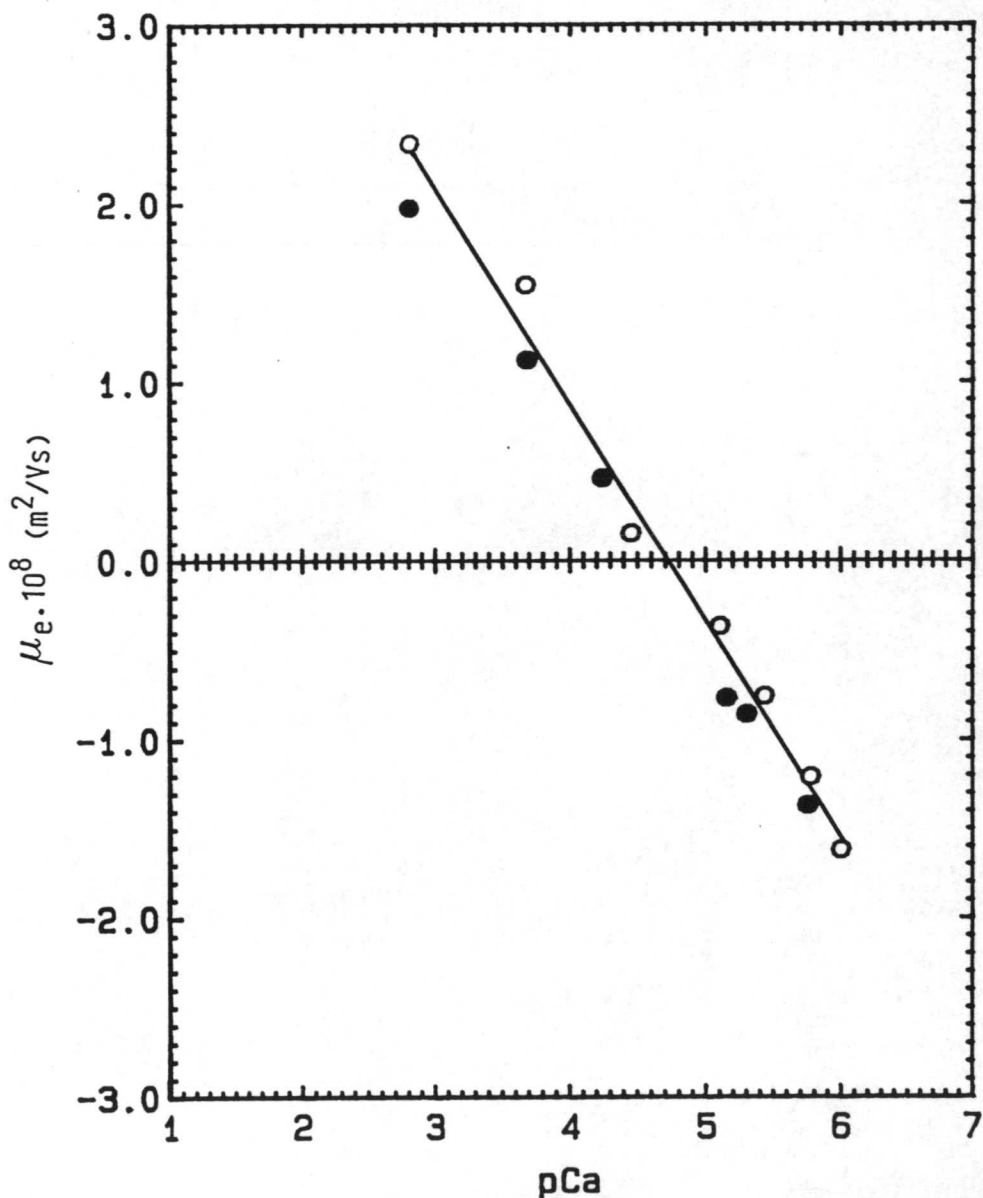


Fig. 6.28:
Movilidad
electroforética
en función
del pCa:
■ DSS Alto
■ DSS Bajo

En ambos casos, si el pCa < 4'5, las partículas de O.C.M. tienen carga electrocinética positiva, y, si pCa > 4'5, están cargadas negativamente. Aparece, pues, un desplazamiento hacia

pCa menores del p.i.e. del O.C.M. No obtenemos diferencia de comportamiento entre una y otra muestra.

La movilidad frente al pH se presenta en la figura 6.29. En la Tabla VI.14 aparecen los pCa.

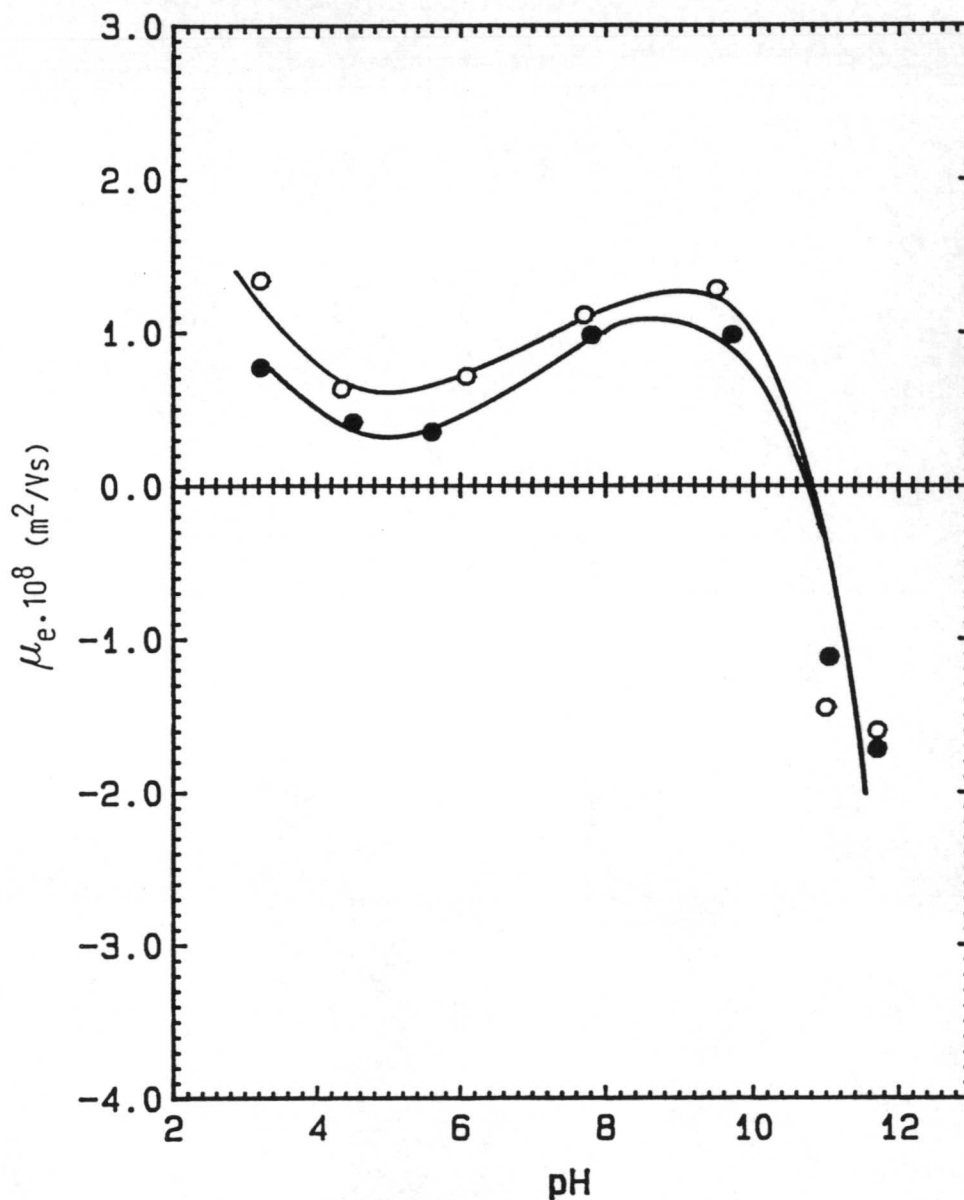
Tabla VI.14

Valores de pCa como función del pH para OxCa sintetizado en presencia de DSS

| Bajo | | Alto | |
|------|-----|------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 3'2 | 4'0 | 3'2 | 3'1 |
| 4'5 | 3'8 | 4'3 | 3'9 |
| 5'6 | 4'0 | 6'1 | 4'0 |
| 7'8 | 4'0 | 7'7 | 4'0 |
| 9'7 | 4'2 | 9'5 | 4'2 |
| 11'0 | 4'3 | 11'0 | 4'4 |
| 11'7 | 4'2 | 11'7 | 4'3 |

Fig. 6.29:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pH:

■ DSS Alto
■ DSS Bajo

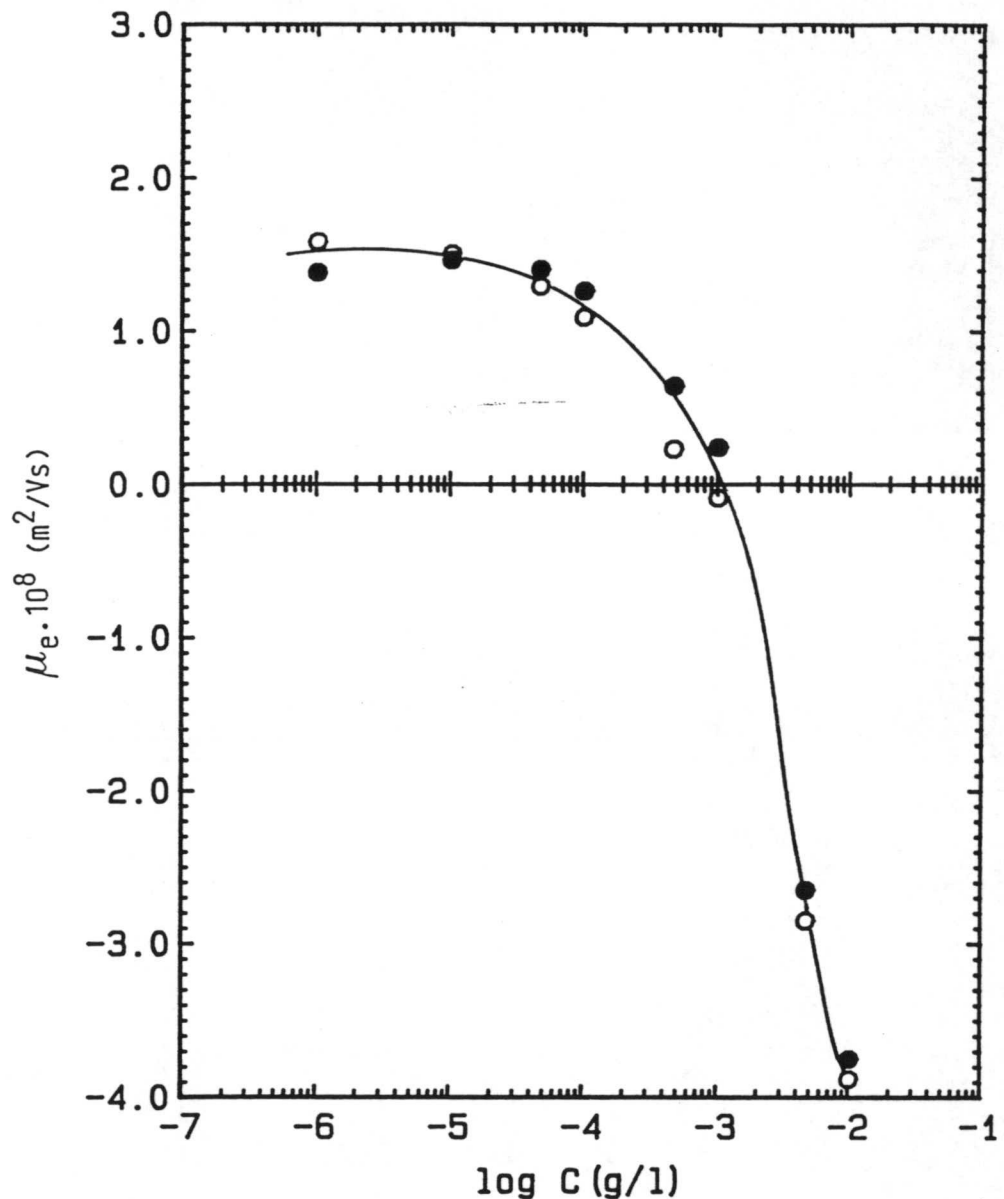


El aspecto de las curvas es el que siempre venimos obteniendo, es decir, a $\text{pH} < 4$ la movilidad, debido al aumento en la actividad del Ca^{2+} , se hace más positiva, y a $\text{pH} > 11$, la movilidad es negativa. El p.i.e. está alrededor de $\text{pH} = 10$. Lo más curioso es la pérdida del plateau, que se obtenía con el O.C.M. entre 5 y 10. Con las dos muestras aparece una especie de mínimo cuando el pH se acerca al valor 5.

En la figura 6.30, se observa cómo cambia la movilidad, al ir añadiendo DSS al sistema. En la Tabla VI.15 vemos los cambios en el pH y el pCa.

Fig. 6.30:
Movilidad electroforética en función de la concentración de DSS:

- DSS Alto
- DSS Bajo



Mientras el pH se mantiene prácticamente constante entre 5'2 y 5'7, no sucede lo mismo con el pCa. Al ir aumentando la concentración de DSS, el Ca^{2+} va desapareciendo del medio.

Este fenómeno se acentúa por encima de la CMC ($5 \cdot 10^{-4}$ M) del DSS. Tenemos, pues, dos fenómenos que contribuyen a la disminución de movilidad que obtenemos: a) descenso del potencial

superficial debido al aumento del pCa, y b) adsorción de las moléculas de tensioactivo sobre los cristales.

La precipitación del $\text{Ca}(\text{DS})_2$ sugerida por Skrtic (3) se pone de manifiesto al analizar la Tabla VI.15. Entre 10^{-6} y 10^{-4} M, el pCa casi no cambia en ningún caso, mientras que, por encima de $5 \cdot 10^{-4}$ M (CMC), sufre un fuerte aumento. Como analizamos en los capítulos precedentes, a estas elevadas concentraciones es cuando se produce la adsorción del tensioactivo.

En resumen, dentro del intervalo de concentraciones usadas, el DSS no afecta ni a la fase que se forma ni a las propiedades electrocinéticas de los cristales sintetizados.

Tabla VI. 15

Valores de pH y pCa para suspensiones en las que aumenta la concentración de DSS.

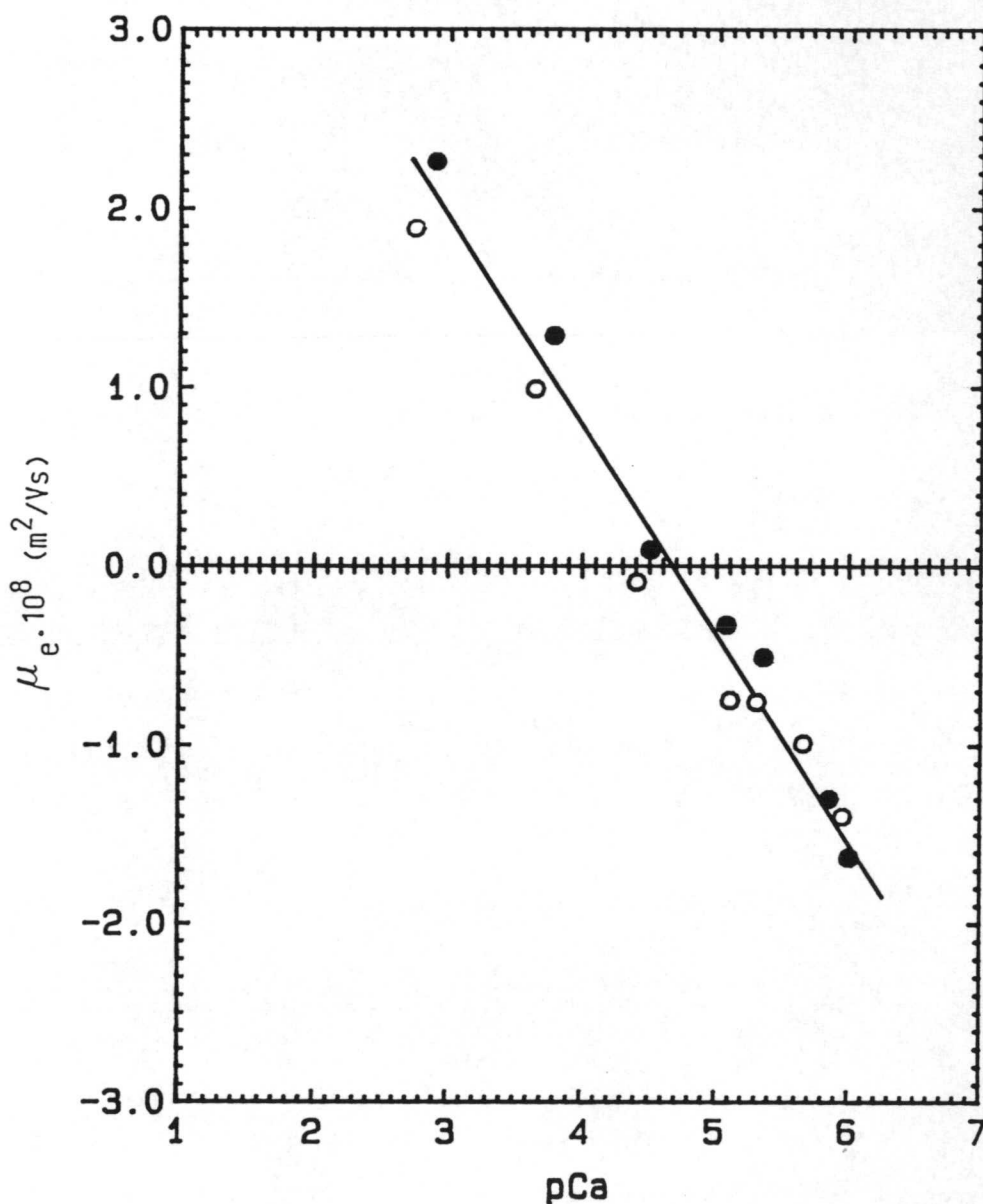
| Bajo | | Alto | |
|------|-----|------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 5'3 | 4'2 | 5'2 | 4'4 |
| 5'4 | 4'2 | 5'4 | 4'4 |
| 5'4 | 4'3 | 5'5 | 4'3 |
| 5'4 | 4'4 | 5'6 | 4'5 |
| 5'5 | 4'9 | 5'6 | 4'9 |
| 5'5 | 5'5 | 5'7 | 5'4 |
| 5'7 | 6'9 | 5'7 | 6'9 |
| 5'7 | 7'3 | 6'0 | 7'2 |

VI. 11. Etanol.

La síntesis de Oxalato Cálcico, en presencia de etanol, indica (Tabla III.13) que la fase que mayoritariamente se forma

es la monohidrato. Etanol Bajo designa los cristales obtenidos colocando 5 cm³ de alcohol en 250 cm³ de orina simulada, y Etanol Alto lo obtenemos al poner 10 cm³ de alcohol. Así pues, la presencia de etanol no induce la aparición de la fase O.C.D., al menos en el intervalo de concentraciones que nosotros hemos ensayado.

Fig. 6.31:
Movilidad
electroforéti-
ca en función
del pCa:
■ Etanol Alto
■ Etanol Bajo



Frente al pCa (fig. 6.31), ambas muestras presentan un comportamiento bastante similar. Esto es: la movilidad depende linealmente de la concentración de Ca²⁺; el p.i.e. lo tenemos en un pCa = 4'5, lo que representa un desplazamiento hacia valores de pCa más pequeños (pCa_{OCM} = 5'2). Las movilidades de la muestra

Etanol Alto son algo inferiores a las de Etanol Bajo. El pH adopta valores comprendidos entre 5'5 y 6'5.

Las curvas $\mu_e = \mu_e [\text{pH}]$, fig. 6.32, son idénticas para ambas muestras y presentan la forma característica, es decir:

- * A pH inferiores a 3, la μ_e crece debido al aumento en la actividad del ión Ca^{2+} (Tabla VI.16)
- * Entre pH = 5 y pH = 10, tenemos que μ_e es constante
- * A pH > 10, la movilidad disminuye y, a pH > 12, se hace negativa.

En esta ocasión, los valores experimentales de la movilidad están de acuerdo con los que les correspondería según su nivel de Ca^{2+} libre en el medio ($\approx 0'75 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$). Vemos cómo, a pCa = 4'6 (estamos a pH = 11), la movilidad, según la figura 6.31, estaría cercana a cero, cosa que comprobamos ocurre en la figura 6.32.

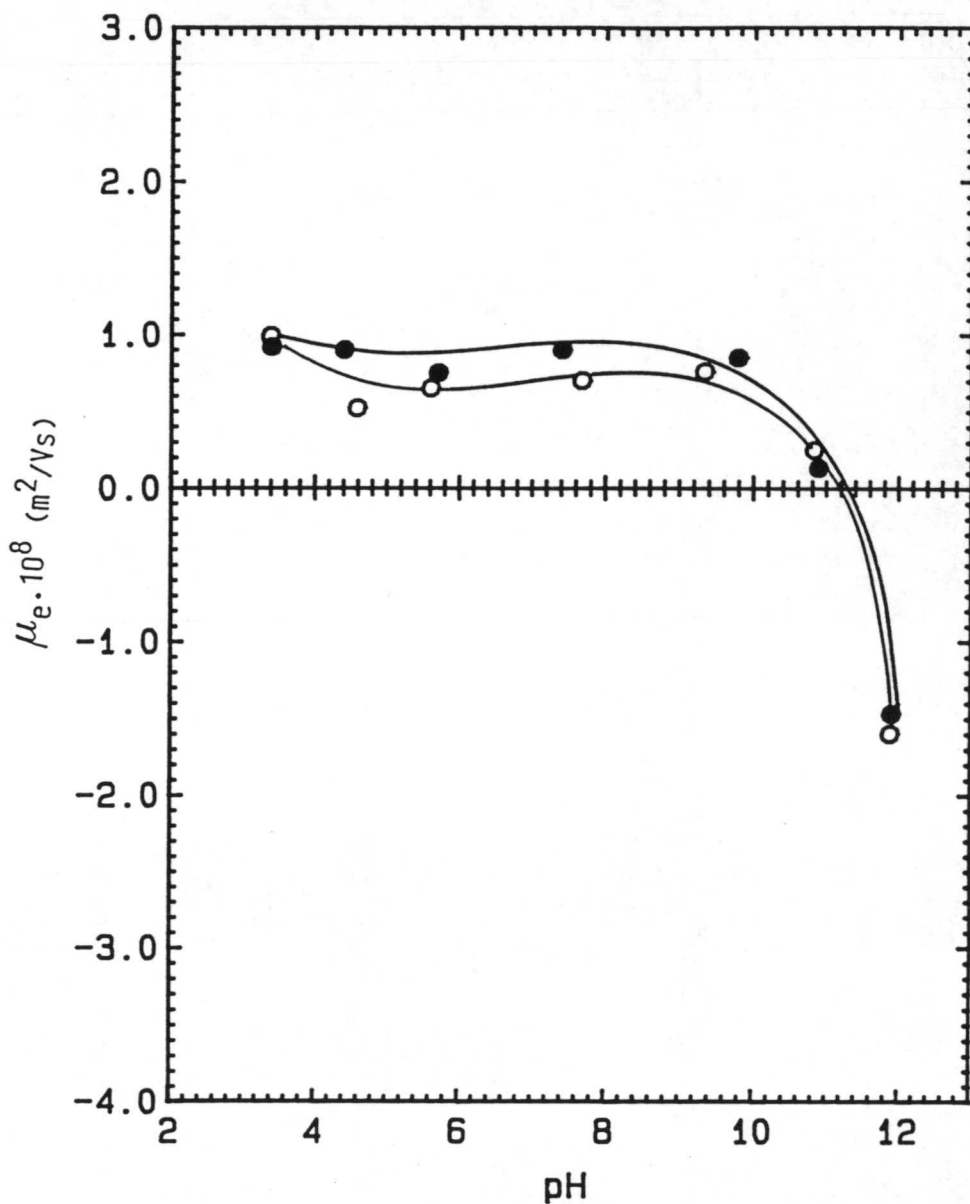
Tabla VI.16

Valores de pCa en función del pH para OxCa sintetizado en presencia de etanol.

| Bajo | | Alto | |
|------|-----|------|-----|
| pH | pCa | pH | pCa |
| 3'4 | 3'7 | 3'3 | 3'7 |
| 4'4 | 4'2 | 4'6 | 4'0 |
| 5'7 | 4'3 | 5'6 | 4'4 |
| 7'4 | 4'3 | 7'7 | 4'5 |
| 9'8 | 4'6 | 9'3 | 4'7 |
| 10'9 | 4'5 | 10'8 | 4'7 |
| 11'9 | 4'6 | 11'9 | 4'7 |

Fig. 6.32:
Movilidad
electroforética
en función
del pH:

■ Etanol Alto
○ Etanol Bajo



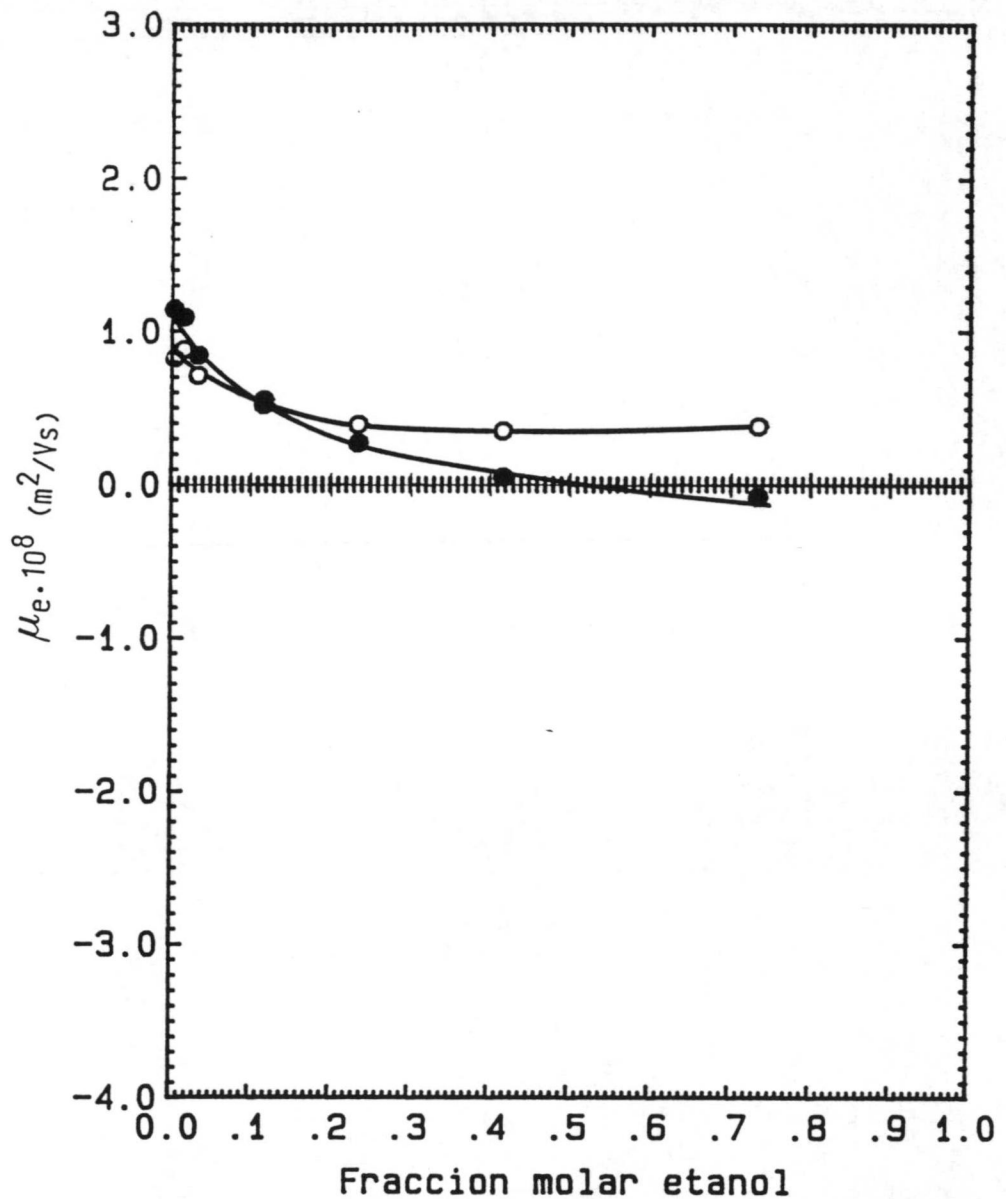
Así pues, puede ser que moléculas de etanol se adsorban sobre la superficie de las partículas de Ooxalato Ccálcico y sean las responsables del cambio del p.i.e., aunque no afecten al comportamiento electrocinético del Oxalato cálcico frente al pCa y al pH.

La movilidad disminuye según aumenta el contenido de alcohol del medio (fig. 6.33). Los valores del pCa son altos (≈ 4.6), lo que implica que las movilidades sean pequeñas y cercanas a cero. Lo que se observa es que el nivel del Ca^{2+} del

medio va disminuyendo.

Fig. 6.33:
Movilidad
electroforética
en función
de la concen-
tración de
etanol:

■ Etanol Alto
■ Etanol Bajo



El aumento en la concentración de etanol viene acompañado de un aumento del pH del medio), lo que hace que el equilibrio $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightarrow \text{H}^+$ se desplace hacia la derecha, el pCa aumente y la movilidad disminuya.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Furedi-Milhofer, V., Babic-Ivanvic, V., Brecevic, Lj., Filipovic-Vincekovic, N., Kralj, D., Komunjer, Lj., Markovic, M., Skrtic, D., *Colloids and Surfaces* 48; 219-230 (1990)
- (2) Nancollas, G.H., *Urolithiasis Research*; 5-23
Editores: Fleish, H., Robertson, W.G., Smith, L.H., Vahlensieck, W., Plenum Press New York (1976)
- (3) Skrtic, D., Filipovic-Vincekovic, N., *J. Crystal Growth* 88; 313-330 (1988)
- (4) Brecevic, L., Kralj, D., *J. Crystal Growth* 79; 178-184 (1986)
- (5) Grases, F., March, J.G., Costa-Banza, A., *J. Colloid and Interface Sci* 128(2); 382-387 (1989)
- (6) Tomazic, B.B., Nancollas, G.H., *Invest. Urology* 18(2); 97-101 (1980)
- (7) Gardner, G.L., Doremus, R.H., *Invest. Urology* 15(8); 478-485 (1978)
- (8) Robertson, W.G., Peacock, M., Nordin, B.E.C., *Clin. Chim. Acta* 43; 31-37 (1973)
- (9) Robertson, W.G., Scurr, D.S., *J. Urology* 235 (June); 1322-1326 (1986)
- (10) Felix R., Bisazs, Hansen, N.M., Fleish, H., *Urology Reg.*, pag. 265-268; Edit: Fleish, H., Robertson, W.G., Smith, L.H. and Vahlensieck, E., Plenum Press, New York (1976)
- (11) Martin, S., Smith, L., Werness, P.G., *Kidney International* 25; 948-952 (1984)
- (12) Tiselius, H.G., *British J. Urology* 53; 470-474 (1981)
- (13) Meyer, J.L., Smith, H., *Invest. Urology* 13(1); 36-39 (1979)
- (14) Robertson, W.G., Peacock, M., Nordin, B.E.C., *Clin. Chim. Acta* 43; 31-37 (1973)
- (15) Coe, F.L., *Kidney International* 24; 392-403 (1983)
- (16) Azoury, R., Randolph, A.D., Drach, G.W., Perlberg, S., Gark, N., Sorig, S., *J. Crystal Growth* 64; 389-392 (1983)

- (17) Sutor, D.J., Wooley, S.E., Illingworth, J.J., British J. Urology 46; 279- (1974)
- (18) Leal, J.J., Finlayson, B., Investigative Urology 14(4); 278-283 (197)
- (19) Lipabue, A., Fini, M, Robertson, W.G., Clin. Chim. Acta 98; 39-46 (1979)
- (20) Tiselius, H.G., Fornander, A.M., Clinical Chemistry 27(4); 565-568 (1981)
- (21) Gjaldbaek, J.C., Clin. Chim. Acta 120; 363-369 (1982)
- (22) Rollins, R., Finlayson, B., J. Urology 110; 459-463 (1973)

CONCLUSIONES

- 1^a A diferencia de bastantes sistemas coloidales que existen en la naturaleza, el potencial electrocinético de los hidratos de oxalato cálcico se puede considerar positivo. Sin embargo, las condiciones de pCa y pH del medio pueden modificar el signo de dicho potencial e incluso hacerlo nulo.
- 2^a Para sistemas coloidales diluidos y con cargas superficiales positivas, como es el caso de los hidratos de oxalato cálcico, siempre hay que tener en cuenta la posible contaminación por especies "silicato" provenientes de los recipientes de vidrio.
- 3^a Al sintetizar el oxalato cálcico en agua, la proporción de iones oxalato y calcio afecta significativamente al tipo de cristal que se obtiene, mientras que las propiedades electrocinéticas de las muestras obtenidas son más similares entre si.
- 4^a Aparte del efecto via pCa, la adsorción específica, tanto de co-iones como de contra-iones, es el otro mecanismo que debe introducirse para explicar los cambios de la movilidad electroforética frente a la concentración de diferentes especies iónicas.
- 5^a El oxalato cálcico monohidrato puede considerarse como un modelo coloidal, mientras que el O.C.D. es termodinámicamente inestable.
- 6^a El modelo N.G.S.G., de doble capa eléctrica, nos permite explicar cuantitativamente el comportamiento del sistema O.C.M.-H₂O, al añadir especies iónicas de bajo peso molecular. Si se añaden sustancias no iónicas ó macromoléculas, el modelo sólo nos permite una justificación cualitativa de los resultados.
- 7^a Las propiedades electrocinéticas del oxalato cálcico dihidrato son bastantes similares a las del monohidrato. Sin embargo la proximidad del punto de carga nula con el valor de la actividad resultante de la solubilidad del O.C.D., provoca que su movilidad en disoluciones acuosas sea más baja, lo que puede explicar la escasez de estudios electrocinéticos sobre este sistema. En consecuencia, la agregación coloidal del O.C.D. se ve favorecida por su menor potencial zeta.

8^a La presencia de "inhibidores o promotores" durante la reacción de precipitación afecta, tanto a la fase que se forma, como a sus propiedades electrocinéticas.

9^a Debido a sus bajos potenciales zeta, las dispersiones de O.C.M., y especialmente las de O.C.D., son en términos absolutos coloidalmente inestables, lo que se ha puesto de manifiesto con las variaciones del índice de Eilers y Korff. No obstante la estabilidad puede mejorarse con la adsorción de diversos polianiones en ciertos rangos de concentración. Desde el punto de vista de una hipotética prevención de la urolitiasis oxalo-cálcica, es recomendable el uso de sustancias tales como pirofosfatos, condroitin y heparina.

APENDICE:
PROGRAMA DE CALCULO.

C
C

PROGRAMA DE CALCULO DE LOS DOS POTENCIALES DE ADSORCION ESPECIFICA
MEDIANTE ITERACIONES SUCESIVAS

DOUBLE PRECISION P(7),Z(7),BOLTZ,EMKS,PI,TEMP,CDO,CDR
DOUBLE PRECISION CDST,DELTA,N1,CW,NA,IEP,PA
DOUBLE PRECISION POTS,CARGAS,CARGAD,R,PRIME,CARGA,STERN
DOUBLE PRECISION EXPO,OXAL,F1,F2,Q,T,NET,PEX,VALOR
INTEGER I,J
real ierr

C

CONSTANTES A UTILIZAR

BOLTZ=1.380662D-23
EMKS=1.6021892D-19
PI=3.14159226536
TEMP=298.15
CDO=1.112D-12
CDR=78.3
CDST=6.5
DELTA=5D-8
N1=4.1D13
CW=1000.0D0/18.0D0
NA=6.022045D23
IEP=1.584893D-5

WRITE (*,'(A)') 'CON='
READ (*,*)CON

WRITE (*,'(A)') ' NUMERO DE IONES='
READ (*,*) J

WRITE (*,'(A)') 'ZETA='
READ (*,*)ZETA

WRITE (*,'(A)') ' VALOR='
READ (*,*) VALOR

WRITE(*,'(A)') ' ERR='
READ (*,*) IERR

OPEN (86,FILE='BALSA')

WRITE (*,*)CON
WRITE (86,*)
WRITE (86,*)CON

OPEN (50,FILE='DATOS1')
OPEN (51,FILE='DATOZ.PAS')

DO I=1,J
 READ (50,*)P(I)
END DO
DO I=1,J
 READ (51,*)Z(I)
END DO

WRITE (*,*) P(1),Z(1)

```
DO 60 PEX=0.0D0,-0.045,-0.001
write(*,*)pex
PA=ZETA-PEX
IF (DABS(PA).GT.0.005) GO TO 60
```

```
POTS=BOLTZ*TEMP*DLOG(P(4)/IEP)/(2.0D0*EMKS)
```

```
CARGAS=CDST*CDO*(POTS-PEX)/(4.0D0*PI*DELTA)
```

```
R=0.0D0
```

```
DO I=1,J
```

```
PRIME=(-1.0D0)*EMKS*PEX*Z(I)/(BOLTZ*TEMP)
R=R+P(I)*(DEXP(PRIME)-1.0D0)
```

```
END DO
```

```
IF (R.LT.0.0D0) GO TO 60
```

```
CARGAD=DSQRT(CDR*CDO*BOLTZ*TEMP*NA*R/(2.0D0*PI*1.0D3))
```

```
CARGA=CARGAS+VALOR*CARGAD
```

```
DO 50 T= 0.0D0,-0.220,-0.002
```

```
DO 40 Q=0.200,0.0D0,-0.002
```

```
EXPO=Z(1)*EMKS*(PEX-T)/(BOLTZ*TEMP)
F1=N1*Z(1)*EMKS/(1.0D0+CW*DEXP(EXPO)/P(1))
```

```
OXAL=Z(2)*EMKS*(PEX-Q)/(BOLTZ*TEMP)
F2=N1*Z(2)*EMKS/(1.0D0+CW*DEXP(OXAL)/P(2))
```

```
STERN=F1+F2
```

```
NET=CARGA+STERN
```

```
IF (DABS(NET).GT.10.0D0**(-IERR)) GO TO 40
```

```
WRITE (*,*) PEX,T,Q,NET
```

```
WRITE (86,*) CON,ZETA,PEX,T,Q
```

```
WRITE (86,*) CARGAS,CARGAD,CARGA,STERN,NET
```

```
40 CONTINUE
50 CONTINUE
60 CONTINUE
```

```
STOP
END
```

C CALCULO DEL POTENCIAL ZETA SIN ADSORCION ESPECIFICA
C SIEMPRE ALMACENAMOS DATOS EN FICHERO 'PRIMO'

DOUBLE PRECISION P(7),Z(7),BOLTZ,EMKS,PI,TEMP,CDO,CDR
DOUBLE PRECISION CDST,DELTA,N1,CW,NA,IEP,PEX,ZETA,ierr
DOUBLE PRECISION POTS,CARGAS,CARGAD,R,PRIME,CARGA,VALOR
integer j

C CONSTANTES A UTILIZAR

BOLTZ=1.38062D-23
EMKS=1.6021892D-19
PI=3.14159226536
TEMP=298.15
CDO=1.112D-12
CDR=78.3
CDST=6.5
DELTA=5D-8
N1=4.1D13
CW=1000.0D0/18.0D0
NA=6.022045D23
IEP=1.584893D-5

WRITE (*,'(A)') 'CON='
READ (*,*)CON

WRITE (*,'(A)') ' NUMERO DE IONES='
READ (*,*) J

WRITE (*,'(A)') 'ZETA='
READ (*,*)ZETA

WRITE (*,'(A)') ' VALOR='
READ (*,*) VALOR

WRITE(*,'(A)') ' ERR='
READ (*,*) IERR

OPEN(81,FILE='PRIMO')

WRITE(81,*)
WRITE(81,*)
WRITE(81,*)CON

OPEN (50,FILE='DATOS1')
OPEN (51,FILE='DATOZ.PAS')

DO 6 I=1,J
READ (50,*)P(I)

6 CONTINUE
DO 10 I=1,J
READ(51,*)Z(I)

10 CONTINUE

DO 60 PEX=0.010,-0.050,-0.0005

POTS=BOLTZ*TEMP*DLOG(P(4)/IEP)/(2.0D0*EMKS)
CARGAS=CDST*CDO*(POTS-PEX)/(4.0D0*PI*DELTA)
R = 0.0d0

Do 15 I=1,J

```
R= R + P(I)*(Dexp(PRIME)-1.0D0)  
WRITE(*,*)PEX,R
```

```
15  continue  
    IF (R.LT.0.0D0) GO TO 60  
    cargad = Dsqrt(CDR*CDO*BOLTZ*TEMP*NA*R/(2.0D0*PI*1.0D3))  
    carga =argas+VALOR*CARGAD  
    IF (DABS(CARGA).GT.10.0D0**(-IERR)) GO TO 60  
60  WRITE (81,*)PEX,CARGA,CARGAS,CARGAD,POTS,IERR  
    CONTINUE
```

```
STOP  
END
```

C PROGRAMA DEL POTENCIAL ZETA, SUPONIENDO CONOCIDOS DOS POTENCIALES
C DE ADSORCION.

```
DOUBLE PRECISION P(7),Z(7),BOLTZ,EMKS,PI,TEMP,CDO,CDR  
DOUBLE PRECISION CDST,DELTA,N1,CW,NA,IEP  
DOUBLE PRECISION POTS,CARGAS,CARGAD,R,PRIME,CARGA,STERN  
DOUBLE PRECISION EXPO,OXAL,F1,F2,Q,T,NET,VALOR  
INTEGER I,J  
real ierr
```

C CONSTANTES A UTILIZAR
BOLTZ=1.380662D-23
EMKS=1.6021892D-19
PI=3.14159226536
TEMP=298.15
CDO=1.112D-12
CDR=78.3
CDST=6.5
DELTA=5D-8
N1=4.1D13
CW=1000.0D0/18.0D0
NA=6.022045D23
IEP=1.584893D-5

```
WRITE (*,'(A)')'CON='  
READ (*,*)CON
```

```
WRITE (*,'(A)')' NUMERO DE IONES='  
READ (*,*) J
```

```
WRITE (*,'(A)')' T(ANION)='  
READ (*,*)T
```

```
WRITE (*,'(A)')' Q(CATION)='  
READ (*,*)Q
```

```
WRITE (*,'(A)')' VALOR='  
READ (*,*) VALOR
```

```
WRITE(*,'(A)')' ERR='  
READ (*,*) IERR
```

```
OPEN (90,FILE='PAPA')
```

```
WRITE (*,*)CON  
WRITE (90,*)  
WRITE (90,*)CON
```

```
OPEN (50,FILE='DATOS1')  
OPEN (51,FILE='DATOZ.PAS')
```

```
DO I=1,J  
    READ (50,*)P(I)
```

```
END DO  
DO I=1,J
```

END DO

WRITE (*,*) P(1),Z(1)

DO 60 ZETA=0.010,-0.045,-0.001

POTS=BOLTZ*TEMP*DLOG(P(4)/IEP)/(2.0D0*EMKS)

CARGAS=CDST*CDO*(POTS-ZETA)/(4.0D0*PI*DELTA)

R=0.0D0

DO I=1,J

PRIME=-1.0D0*EMKS*ZETA*Z(I)/(BOLTZ*TEMP)

R=R+P(I)*(DEXP(PRIME)-1.0D0)

END DO

IF (R.LT.0.0D0) GO TO 60

CARGAD=DSQRT(CDR*CDO*BOLTZ*TEMP*NA*R/(2.0D0*PI*1.0D3))

CARGA=CARGAS+VALOR*CARGAD

EXPO=Z(1)*EMKS*(ZETA-T)/(BOLTZ*TEMP)

F1=N1*Z(1)*EMKS/(1.0D0+CW*DEXP(EXPO)/P(1))

OXAL=Z(2)*EMKS*(ZETA-Q)/(BOLTZ*TEMP)

F2=N1*Z(2)*EMKS/(1.0D0+CW*DEXP(OXAL)/P(2))

STERN=F1+F2

NET=CARGA+STERN

IF (DABS(NET).GT.10.0D0**(-IERR)) GO TO 60

WRITE (*,*) ZETA,CARGA,NET

WRITE (90,*) CON,ZETA,POTS,IERR

WRITE (90,*) CARGAS,CARGAD,CARGA,STERN,NET

60 CONTINUE

STOP

END

ESTE PROGRAMA CALCULA LAS CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA OCD-AGUA, PARA ELECTROLITOS MONOVALENTES, DIVALENTES PIROFOSFATOS Y FOSFATOS.

DOUBLE PRECISION PCA, PH, HID, CA, OH, ELECT, GA, HOXALA
DOUBLE PRECISION DIF, OXAL, HOXAL, K2, CLORO, SODIO, POTAS
DOUBLE PRECISION KP1, KP2, KP3, KP4, INA, GH, PP, X3, PR, BALA
DOUBLE PRECISION KFOS1, KFOS2, KFOS3, AIN, TETA, Z1, F1, F2, AUXL
DOUBLE PRECISION KDI, DIN, CAPA, ALFA, BETA, GAMA, PO, OXAL1, OXAL2
DOUBLE PRECISION PRIME, SEGUN, X2, PQ, DI, MAPU, OXALA, X5
DOUBLE PRECISION HOXAL1, HOXAL2, DI1, DI2, ELECT1, ELECT2, ELECTA
DOUBLE PRECISION ELECT3, OXAL3, HOXAL3, OXALG, HOXALG, ELECTG

K2=6.4D-5
KP1=1.4D-1
KP2=3.2D-2
KP3=1.7D-6
KP4=9D-9
KFOS1=7.52D-3
KFOS2=6.23D-8
KFOS3=2.2D-13

OPEN(50, FILE='DATOS1')

WRITE (*, '(A)') ' PCA='
READ (*, *) PCA
WRITE (*, '(A)') ' PH='
READ (*, *) PH
WRITE (*, '(A)') ' CLORO='
READ (*, *) CLORO
WRITE (*, '(A)') ' SODIO='
READ (*, *) SODIO
WRITE (*, '(A)') ' POTAS='
READ (*, *) POTAS

HID=10.0D0**(-PH)
CA= 10.0D0**(-PCA)
OH= 1D-14/HID

WRITE (*, '(A)') ' ESCRIBE NUMERO PARA OPCION '
READ (*, *) I
IF (I.EQ.1) GO TO 20
IF (I.EQ.2) GO TO 100
IF (I.EQ.3) GO TO 300

CALCULO CON PIROFOSFATOS

WRITE (*, '(A)') ' INA='
READ (*, *) INA
MAPU= 1.0D0+(HID**2 / (KP3*(KP4+HID)))
GA=HID*(1.0D0+(HID/KP3)) / (KP4+HID)
GH= GA/MAPU
PP=INA-(GH*INA)
X3=(HID**2)*(1.0D0-GH)*INA / (KP3*KP4)
PR= GH*INA-X3
X5= KP1*KP2 / (HID*(KP1+HID))
X2= X3 / (X5+1.0D0)
PQ= X3-X2
BALA= SODIO+HID+2.0D0*CA-OH-4.0D0*PP-3.0D0*PR-2.0D0*PQ
OXAL= BALA / (2.0D0+(HID/K2))
HOXAL= OXAL*HID/K2
PRIME=SODIO+HID+2.0D0*CA-OH-HOXAL-2.0D0*OXAL
SEGUN= 4.0D0*PP+3.0D0*PR+2.0D0*PQ
ELECT=PRIME-SEGUN
WRITE(50, *) PP
WRITE(50, *) SODIO


```
WRITE(50,*)OXAL
WRITE(50,*)CA
WRITE (50,*)HOXAL
WRITE (50,*)HID
write (50,*)OH
WRITE(50,*)PR
WRITE(50,*)PQ
GO TO 450
```

```
C
20  CALCULO CON IONES DIVALENTES
    WRITE (*,'(A)') 'DIN='
    READ (*,*)DIN
    WRITE (*,'(A)') 'KDI='
    READ (*,*)KDI

    CAPA= HID+2.0D0*CA+2.0D0*DIN-CLORO-OH
    ALFA= 2.0D0+(HID/K2)
    BETA= KDI*ALFA+2.0D0*DIN-CAPA
    GAMA= -CAPA*KDI
    IF (BETA**2-4.0D0*ALFA*GAMA) 400,30,40
30  OXALA=-BETA/(2.0D0*ALFA)
    HOXALA=OXALA*HID/K2
    DI= DIN*KDI/(KDI+OXALA)
    ELECTA= HID+2.0D0*CA+2.0D0*DI-OH-HOXALA-2.0D0*OXALA-CLORO
    WRITE(50,*)DI
    WRITE(50,*)CLORO
    WRITE(50,*)OXALA
    WRITE(50,*)CA
    WRITE(50,*)HOXALA
    GO TO 400
40  PO= DSQRT(BETA**2-4.0D0*ALFA*GAMA)
    OXAL1= (-BETA+PO)/(2.0D0*ALFA)
    OXAL2= (-BETA-PO)/(2.0D0*ALFA)
    IF (OXAL1.GT.0.0D0) GO TO 50
    HOXAL2= OXAL2*HID/K2
    DI2=DIN*KDI/(KDI+OXAL2)
    ELECT2=HID+2.0D0*CA+2.0D0*DI2-OH-HOXAL2-2.0D0*OXAL2-CLORO
    WRITE(50,*)DI2
    WRITE(50,*)CLORO
    WRITE(50,*)OXAL2
    WRITE(50,*)CA
    WRITE (50,*)HOXAL2
    GO TO 400
50  HOXAL1=OXAL1*HID/K2
70  DI1=DIN*KDI/(KDI+OXAL1)
    ELECT1=HID+2.0D0*CA+2.0D0*DI1-OH-HOXAL1-2.0D0*OXAL1-CLORO
    WRITE(50,*)DI1
    WRITE(50,*)CLORO
    WRITE(50,*)OXAL1
    WRITE(50,*)CA
    WRITE(50,*)HOXAL1
    GO TO 400
```

```
C
100 CALCULO DE LOS FOSFATOS
    WRITE (*,'(A)') 'AIN='
    READ (*,*)AIN
    TETA= (HID**3)*(KFOS1+HID)/(KFOS1*KFOS2*KFOS3*HID)
    Z1= KFOS3*AIN/(HID+(KFOS3*(1.0D0+TETA)))
    F1= AIN-Z1-(Z1*TETA)
    F2= (Z1*TETA)-(Z1*HID**3/(KFOS1*KFOS2*KFOS3))
    AUXL= SODIO+HID+2.0D0*CA-OH-2.0D0*F1-F2
    OXAL3= AUXL/(2.0D0+(HID/K2))
    HOXAL3= OXAL3*HID/K2
```

```
WRITE(50,*)F1
WRITE(50,*)SODIO
WRITE(50,*)OXAL3
WRITE(50,*)CA
WRITE(50,*)HOXAL3
WRITE(50,*)HID
WRITE (50,*)OH
WRITE (50,*)F2
GO TO 450
```

```
C
300  CALCULO DE MONOVALENTES Y CURVAS PH ,PCA.
      WRITE (*,'(A)')' ESTOY CON LOS MONOVALENTES'
      WRITE (*,'(A)')' J='
      READ (*,*) J
```

```
DIF=HID+2.0D0*CA+SODIO+POTAS-OH-CLORO
OXALG= DIF/(2.0D0+HID/K2)
HOXALG= OXALG*HID/K2
ELECTG=HID+2.0D0*CA+SODIO +POTAS-OH-2.0D0*OXALG-HOXALG-CLORO
```

```
IF (J.EQ.1) GO TO 324
WRITE (50,*) CLORO
IF (POTAS.EQ.0.0D0) GO TO 320
WRITE(50,*)POTAS
GO TO 324
```

```
320  WRITE (50,*)SODIO
```

```
324  WRITE(50,*)OXALG
      WRITE (50,*)CA
      WRITE(50,*)HOXALG
```

```
400  WRITE (50,*)HID
      WRITE (50,*)OH
```

```
450  WRITE (*,'(A)')' HE TERMINADO'
      STOP
      END
```

CALCULO DEL INDICE DE EILERS Y KORFF

DOUBLE PRECISION P(7),Z(7),BOLTZ,EMKS,PI,TEMP,CDO,CDR
DOUBLE PRECISION SEGUN,EI,NA,MOVI,PRIME,R,ZETA
integer j

C
CONSTANTES A UTILIZAR

BOLTZ=1.38062D-23
EMKS=1.6021892D-19
PI=3.14159226536
TEMP=298.15
CDO=8.854D-12
CDR=78.3
NA=6.022045D23

WRITE (*,'(A)')'CON='
READ (*,*)CON

WRITE (*,'(A)')' NUMERO DE IONES='
READ (*,*) J

WRITE (*,'(A)')'MOVI='
READ (*,*)MOVI

WRITE(*,*)CON

OPEN (50,FILE='DATOS1')
OPEN (51,FILE='DATOZ.PAS')

DO 6 I=1,J
 READ (50,*)P(I)

CONTINUE

DO 10 I=1,J
 READ(51,*)Z(I)

CONTINUE

Do 15 I=1,J
 R= R + P(I)*(Z(I)**(2.0D0))

continue

PRIME=CDR*CDO*BOLTZ*TEMP/(NA*R*(EMKS**(2.0D0))*1.0D3)
SEGUN=SQRT(PRIME)
ZETA=MOVI*12.8

EI=ZETA*ZETA*SEGUN*100.0D0

WRITE(*,*)CON,SEGUN,ZETA,EI

STOP
END