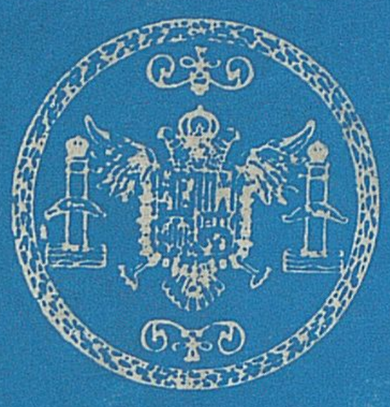
Universidad de Granada
Facultad de Ciencias



DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA

# FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN LA INTERFASE SÓLIDO/LÍQUIDO: APLICACIÓN AL SISTEMA COLESTEROL/DISOLUCIÓN ACUOSA DE COMPONENTES BILIARES

JUAN SALCEDO SALCEDO

TESIS DOCTORAL

Biblioteca Universitaria de Granada
01611475

# FENOMENOS ELECTRICOS EN LA INTERFASE SOLIDO/LIQUIDO: APLICACION AL SISTEMA COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE COMPONENTES BILIARES

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

por

JUAN SALCEDO SALCEDO

Realizada bajo la dirección de: Fernando González Caballero, Angel V. Delgado Mora y Gerardo Pardo Sánchez, en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y juzgada el día 12 de Marzo de 1988 por el siguiente Tribunal:

Presidente: M. Inmaculada Paz Andrade
Catedrática, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela.

Secretario: Carlos F. González Fernández
Prof. Titular, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Vocales: Pedro L. Mateo Alarcón
Catedrático, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Francisco Mauricio Dominguez
Catedrático, Departamento de Física Fundamental y Experimental, Facultad de Ciencias, Universidad de la Laguna (Tenerife).

María J. Segovia Parra
Catedrática, Departamento de Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Obtuvo la calificación de
APTO "CUM LAUDE"

R. 35.644

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

T
11
73

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 12 SET. 1988
SALIDA NUM. 915

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
GRANADA

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS
GRANADA
Estante 17
Tabla
Núm. 31

# FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN LA INTERFASE SÓLIDO/LÍQUIDO: APLICACIÓN AL SISTEMA COLESTEROL/DISOLUCIÓN ACUOSA DE COMPONENTES BILIARES

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento b1959950
Nº Copia 12116945

JUAN SALCEDO SALCEDO

TESIS DOCTORAL

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 12 SET. 1988
SALIDA NUM. 2275

# FENÓMENOS ELECTRICOS EN LA INTERFASE SOLIDO/LIQUIDO: APLICACION AL SISTEMA FOTOELECTROQUIMICO ACEITE DE OLIVA/DISOLUCION ACUOSA DE COMPONENTES BILIARES

JUAN SALCEDO SALCEDO

TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento
Copia

# FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN LA INTERFASE SÓLIDO/LÍQUIDO: APLICACIÓN AL SISTEMA COLESTEROL/DISOLUCIÓN ACUOSA DE COMPONENTES BILIARES.

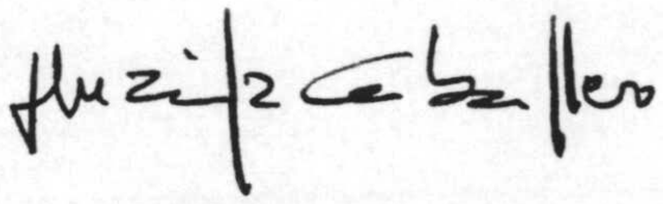
Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

por

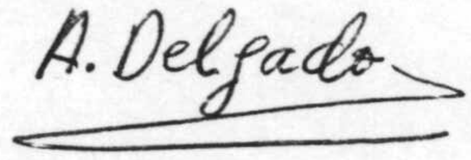
Juan Salcedo Salcedo

Visado en Granada a 2 de Febrero de 1988.

DIRECTORES DE LA TESIS



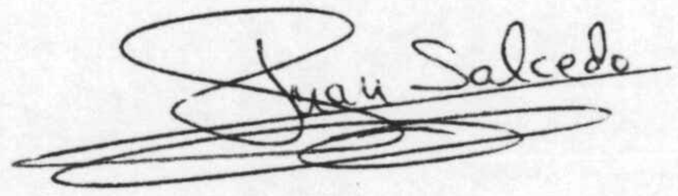
Prof. Dr. Fernando González Caballero,
Catedrático de Física Aplicada.
Facultad de Ciencias.



Prof. Dr. Angel Delgado Mora,
Titular de Física Aplicada.
Facultad de Ciencias.

Prof. Dr. Gerardo Pardo Sánchez,
Catedrático de Física Aplicada.
Facultad de Ciencias.

DOCTORANDO



Juan Salcedo Salcedo
Licenciado en Ciencias (Sección Físicas)

FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN LA INTERFASE SÓLIDO/LÍQUIDO:
APLICACIÓN AL SISTEMA COLESTEROL/DISOLUCIÓN ACUOSA
DE COMPONENTES BILIARES.

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor
en Ciencias Físicas

por

Juan Salcedo Salcedo

Visado en Granada a 2 de Febrero de 1988.

DIRECTORES DE LA TESIS

Prof. Dr. Fernando González Caballero
Catedrático de Física Aplicada.
Facultad de Ciencias.

Prof. Dr. Gerardo Pardo Sánchez,
Catedrático de Física Aplicada.
Facultad de Ciencias.

Prof. Dr. Angel Delgado Mora,
Titular de Física Aplicada.
Facultad de Ciencias.

DOCTORANDO

Juan Salcedo Salcedo
Licenciado en Ciencias (Sección Física)

*A mis padres*
*y hermanos*

*La culminación de esta Memoria no hubiera sido posible sin la ayuda de los directores de la tesis que la iniciaron, encauzaron y le han dado la forma final. Así mismo se ha visto beneficiada de la experiencia investigadora de los distintos compañeros de trabajo a lo largo de su realización.*

...

*podemos ver*
*cosas bellas*
*pero más bellas son*
*las que no podemos ver*
...

...

podemos ver
cosas bellas
pero más bellas son
las que no podemos ver

...

*Si algo*
*de lo que hay aquí escrito*
*te resulta de utilidad*
*nuestro esfuerzo*
*quedará recompensado.*

# INDICE

INDICE

I. INTRODUCCION. 23

I.1. INTRODUCCION. 25
I.2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO. 30
I.3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO. 33

II. FENOMENOS ELECTRICOS EN LA INTERFASE SOLIDO-LIQUIDO. 39

II.A. INTRODUCCION. 41
II.B. LA DOBLE CAPA ELECTRICA. 45
II.B.1. ORIGEN DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA. 45
II.B.2. LA NATURALEZA Y DEFINICION DE LOS POTENCIALES ELECTRICOS EN LA DOBLE CAPA. 46
II.B.3. LA DOBLE CAPA ELECTRICA EN UNA INTERFACIE PLANA. 51
II.B.3.a. La distribución de potencial. 51

II.B.3.b. Distribución de iones en la doble capa y densidades de adsorción. 52
II.B.3.c. Densidad de carga y capacidad. 54
II.B.3.d. Energía libre de la doble capa. 56
II.B.3.e. La permitividad dieléctrica en la doble capa eléctrica. 57
II.B.4. LA DOBLE CAPA ELECTRICA DE SIMETRIA ESFERICA. 57
II.B.4.a. La distribución de potencial. 57
II.B.4.b. La carga eléctrica superficial de la partícula. 58
II.C. ELECTROFORESIS: CALCULO DE POTENCIALES ZETA A PARTIR DE MOVILIDADES. 59
II.C.1. INTRODUCCION. 59
II.C.2. ECUACION DE HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI. 60
II.C.3. ECUACION DE HüCKEL. 61
II.C.4. ECUACION DE HENRY. 62
II.C.5. INTRODUCCION DEL EFECTO DE RELAJACION: TEORIAS DE OVERBEEK-BOOTH, WIERSEMA Y COL. Y O'BRIEN-WHITE. 63
II.D. POTENCIAL ZETA Y ESTABILIDAD DE LOS COLOIDES. 73

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES. 83

III.A. MATERIALES. 85
III.A.1. INTRODUCCION. 85
III.A.2. COLESTEROL. 87
III.A.3. ACIDOS BILIARES. 92
III.A.4. EL PROBLEMA DE LA COLELITIASIS: FORMACION DE AGREGADOS EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE COLESTEROL-SALES BILIARES-LECITINA. 94
III.B. METODOS EXPERIMENTALES. 101
III.B.1. INTRODUCCION. 101

III.B.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 103
III.B.3. PREPARACION DE LAS SUSPENSIONES. 109
III.B.4. METODO DE MEDIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 111

IV. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE ELECTROLITOS INORGANICOS. 117

IV.1. INTRODUCCION. 119
IV.2. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS Y VALORES DE PH. 121
IV.2.a. INTRODUCCION. DATOS INICIALES. 121
IV.2.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 123
IV.2.c. POTENCIAL ZETA. 132
IV.2.d. DENSIDAD DE ADSORCION DE LOS IONES $H^+$ EN LA CAPA DIFUSA. 144
IV.2.e. DENSIDAD DE ADSORCION DE LOS IONES $OH^-$ EN LA CAPA DIFUSA. 157
IV.2.f. DENSIDAD DE CARGA ELECTROCINETICA. 166
IV.2.g. INDICE DE ESTABILIDAD DE EILERS Y KORFF. 176
IV.3. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE NaCl, PARA DISTINTOS VALORES DE pH Y CONCENTRACIONES DE ELECTROLITO. 181
IV.3.a. INTRODUCCION. 181
IV.3.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 183
IV.3.c. POTENCIAL ZETA. 186
IV.3.d. INDICE DE ESTABILIDAD DE EILERS Y KORFF. 194
IV.4. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION DE ELECTROLITO. ESTUDIO DEL EFECTO DE: KOH, KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ Y $Th(NO_3)_4$. 201
IV.4.a. INTRODUCCION. 201
IV.4.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 203
IV.4.c. POTENCIAL ZETA. 207

IV.4.d. INDICE DE ESTABILIDAD DE EILERS Y KORFF. 215

V. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE SALES BILIARES. 221

V.1. INTRODUCCION. 223

V.2. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SAL BILIAR Y TEMPERATURA. 224

V.2.a. INTRODUCCION. 224

V.2.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 226

V.2.c. POTENCIAL ZETA. 235

V.3. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA (25 $^{o}$C) A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SAL BILIAR. EFECTO DEL pH. 245

V.3.a. INTRODUCCION. 245

V.3.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 247

V.3.c. POTENCIAL ZETA. 249

V.4. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SAL BILIAR CONJUGADAS CON LA GLICINA O LA TAURINA EN SU FORMA SODICA. 253

V.4.a. INTRODUCCION. 253

V.4.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 253

V.4.c. POTENCIAL ZETA. 258

VI. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE SAL BILIAR+LECITINA. 265

VI.1. INTRODUCCION. 267

VI.2. RESULTADOS Y DISCUSION. 269

VI.2.a. MOVILIDAD ELECTROFORETICA. 269

VI.2.b. POTENCIAL ZETA. 271

VII. CONCLUSIONES. 277

APENDICE 289

A.1. INTRODUCCION. 291

A.2. ECUACIONES DE LA ELECTROFORESIS. 291

A.3. LINEALIZACION DEL PROBLEMA DE LA ELECTROFORESIS. 295

A.4. LA RESOLUCION DEL PROBLEMA DE LA ELECTROFORESIS DE ACUERDO CON O'BRIEN Y WHITE. 297

A.5. FORMA DE LAS FUNCIONES $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_i(\vec{r})$. 300

A.6. RESOLUCION NUMERICA DE LAS ECUACIONES PARA $f(r)$ y $\phi_i(r)$. 304

A.7. CALCULO DE LA FUERZA SOBRE LA PARTICULA. 307

A.8. TRANSFORMACION DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES PARA SU RESOLUCION NUMERICA. 309

A.9. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE CALCULO DE O'BRIEN Y WHITE. 319

A.10. VERSION DE LOS PROGRAMAS DE CALCULO DE O'BRIEN Y WHITE, REALIZADA PARA ESTA MEMORIA. 321

A.11. CALCULO DE LA DENSIDAD DE ADSORCION PARA UNA DOBLE CAPA PLANA. 348

A.12. ENERGIA LIBRE POR UNIDAD DE AREA PARA UNA DOBLE CAPA PLANA. 350

A.13. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA PLANA. 351

A.14. PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA PLANA. 352

A.15. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE POTENCIAL EN UNA DOBLE CAPA ESFERICA. 356

A.16. PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE POTENCIAL EN UNA DOBLE CAPA ESFERICA. 357

A.17. CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA ESFERICA. 363

A.18. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA ESFERICA. 364

A.19. PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA ESFERICA. 365

A.20. OTROS PROGRAMAS DE CALCULO UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO: AJUSTE3, CURVAS Y DIBUJAR. 370

BIBLIOGRAFIA. 435

# I. INTRODUCCION

# 1. INTRODUCTION

I.1. INTRODUCCION.

El colesterol es un lípido cuya importancia se deriva no sólo de ser componente esencial de las estructuras biológicas, sino también de las importantes funciones que desempeña en el organismo humano: interviene en la formación de ciertas hormonas sexuales y es determinante de la capacidad de respuesta de las células nerviosas. El colesterol se aporta al organismo, bien mediante sintesis en el hígado o a través de los alimentos. Los principales productos de su catabolismo son los ácidos biliares primarios, cólico y quenodeoxicólico (Carey, 1982). Antes de la secreción hepática, estos ácidos biliares se conjugan mediante un enlace amida (Schersten, 1970) con la taurina (principalmente de origen dietético) o la glicina, en una razón aproximada de 1:3, Fig. 1 (O'Connor y col., 1984; Carey, 1983). Esta modificación es realmente importante,

ya que impide la precipitación de los ácidos biliares en las condiciones ligeramente ácidas del medio en que se encuentran. La principal misión de estos ácidos es la de servir como agentes emulsionantes de la grasa, para favorecer su absorción en el intestino delgado.

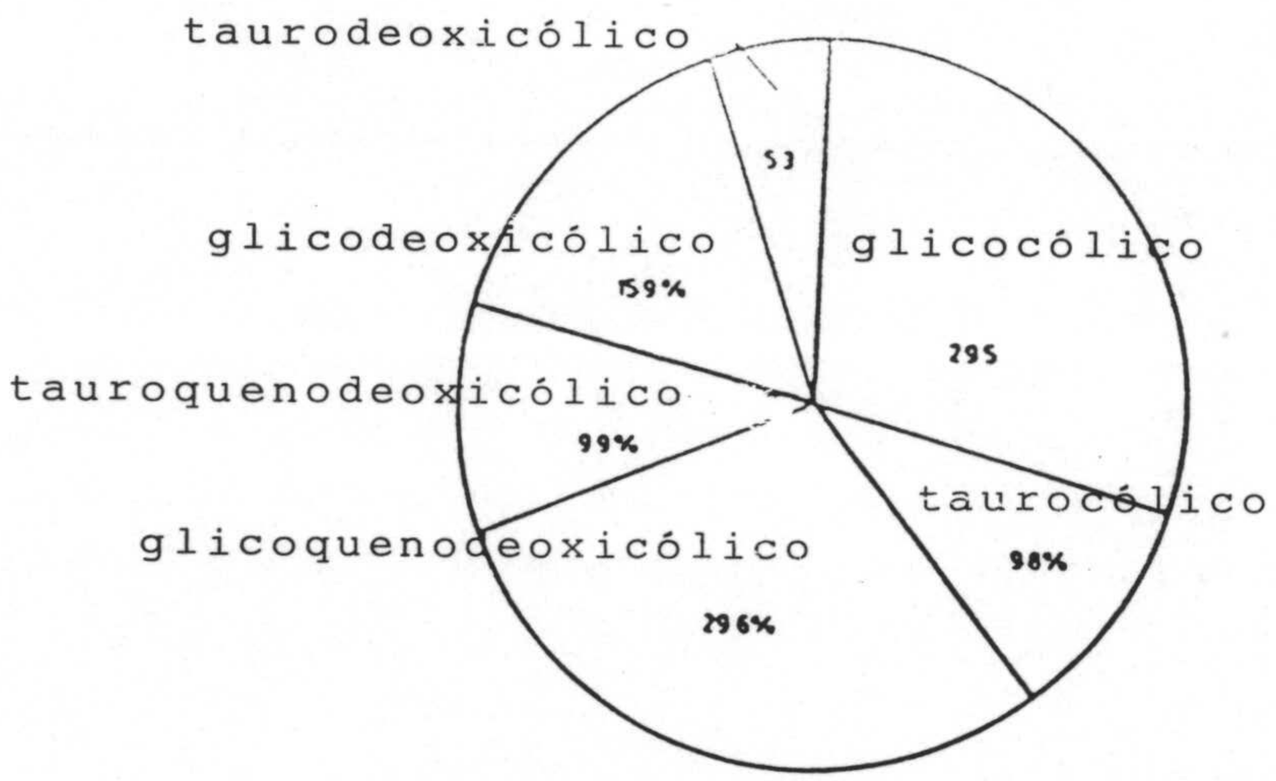



Fig.1. Porcentaje de ácidos biliares (excluido litocólico) en el hígado antes de la secreción hepática.

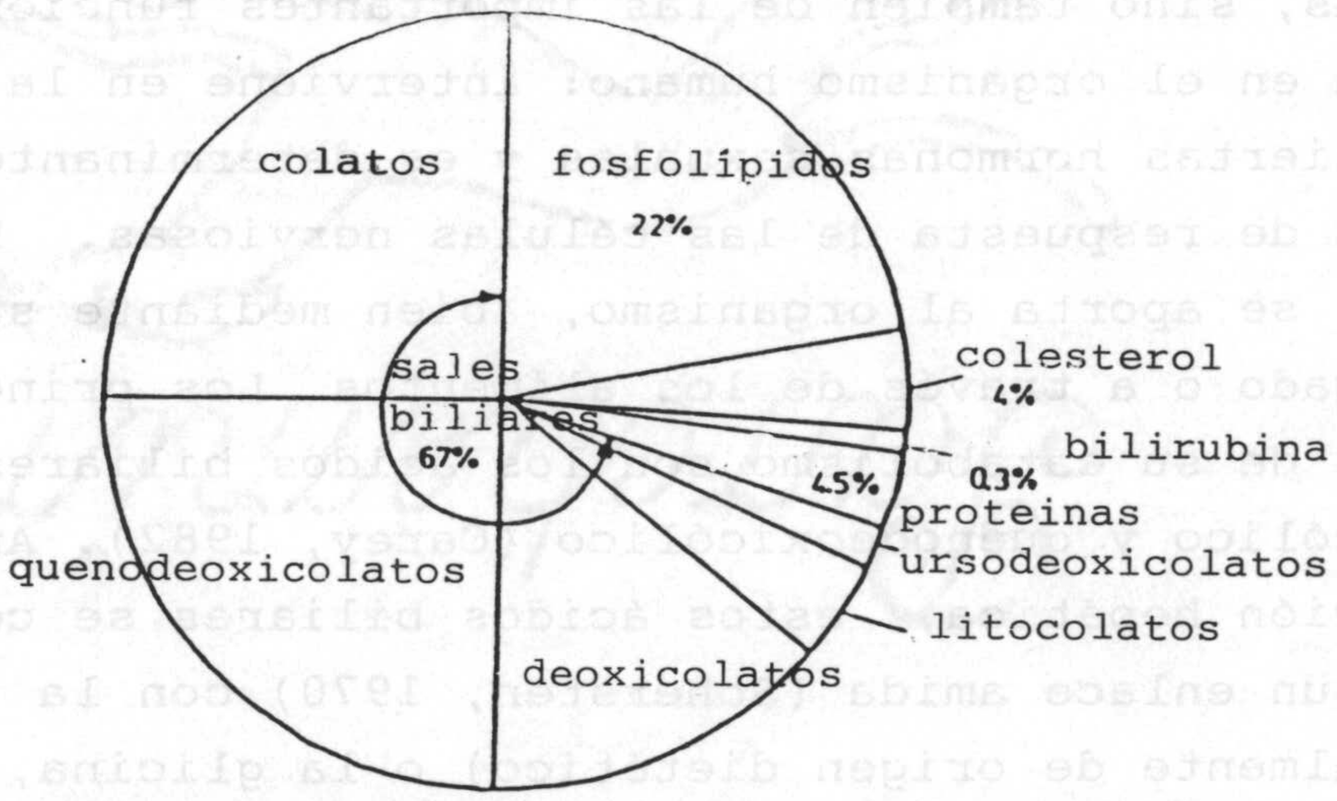



Fig.2. Composición típica de solutos en la bilis de un adulto sano.

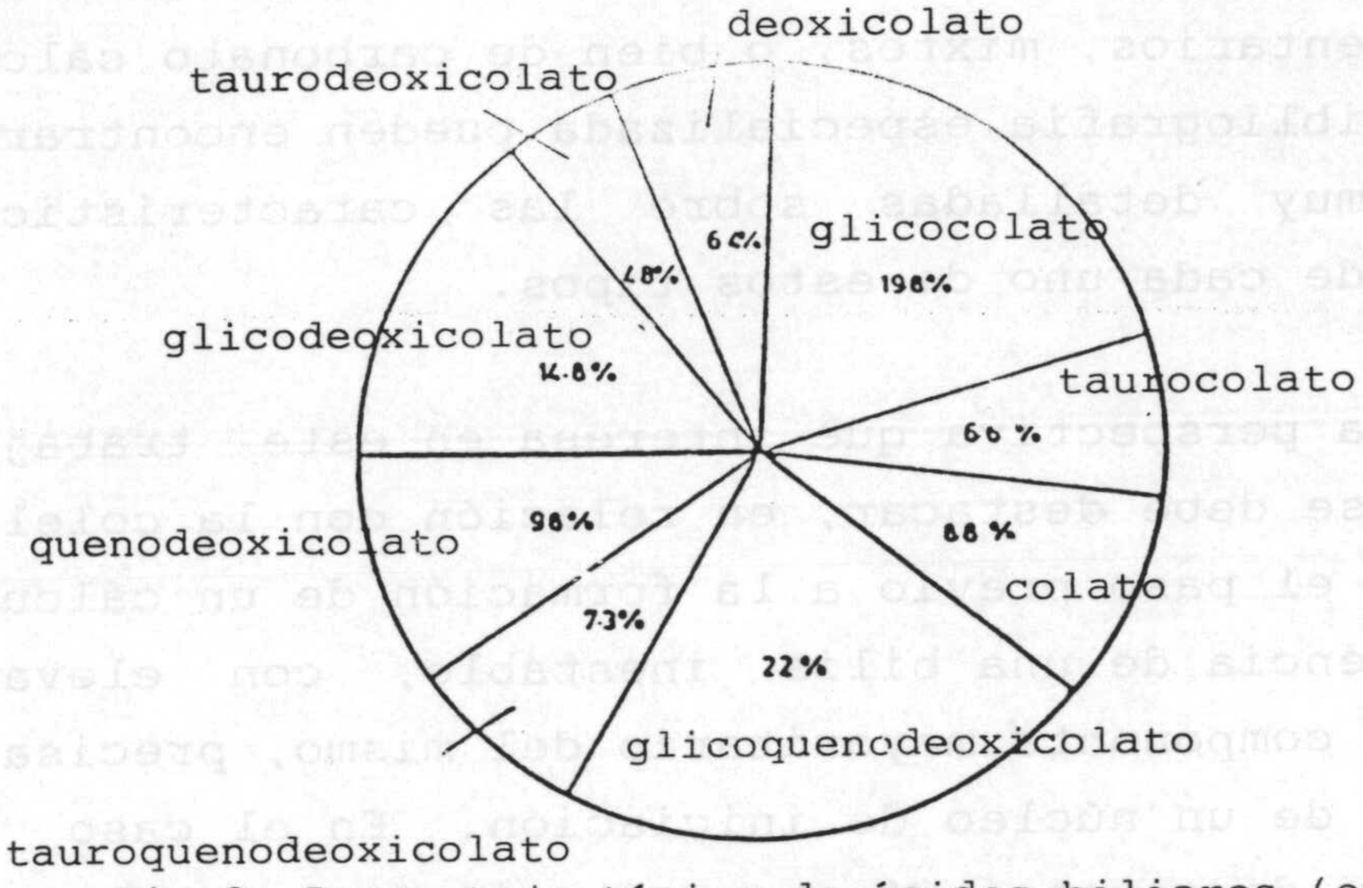



Fig.3. Porcentaje típico de ácidos biliares (excluido litocólico) justo antes de la reabsorción.

La bilis secretada por el hígado es una mezcla de ácidos biliares, lípidos (lecitina y colesterol no esterificado), conjugados de la bilirrubina y una mezcla de proteinas de origen diverso, Fig. 2 (Carey, 1982, 1983). Una fracción considerable de los ácidos biliares vuelve al hígado después de la digestión. En la Fig. 3 se muestra el porcentaje existente de estos compuestos (excluido el litocolato) justo antes de la reabsorción (O'Connor y col., 1984).

Bajo la denominación de colelitiasis o litiasis biliar se encuadran diversos procesos que tienen en común la formación de concreciones o cálculos a partir de los componentes biliares y su almacenaje en la via biliar, ya sea en la vesícula (litiasis vesicular), en los conductos biliares principales (coledocolitiasis) o en ambas (litiasis biliar propiamente dicha). Los cálculos biliares son de composición compleja y de morfología muy diversa. Con todo, en la bibliografía suelen clasificarse en varios tipos, de acuerdo con el componente que predomina.

Así, cálculos "solitarios" o múltiples de colesterol, cálculos pigmentarios, mixtos, o bien de carbonato cálcico. En la bibliografía especializada pueden encontrarse referencias muy detalladas sobre las características particulares de cada uno de estos tipos.

Desde la perspectiva que interesa en este trabajo, sin embargo, se debe destacar, en relación con la colelitiasis, que el paso previo a la formación de un cálculo es la existencia de una bilis inestable, con elevada riqueza en el componente mayoritario del mismo, precisando en general de un núcleo de iniciación. En el caso de los cálculos de composición mayoritaria de colesterol, dicho núcleo suele estar formado por pequeños cristales de colesterol rodeados a veces por gránulos de bilirrubina y de otras sustancias diversas. El ulterior crecimiento de los cálculos no está bien determinado aunque se han sugerido diversas teorías para explicarlo, esto es aún tema de investigación. En cualquier caso, nos encontramos con un sólido inmerso en una disolución acuosa de elevada complejidad. En el problema que nos interesa, la superficie de dicho sólido está constituida mayoritariamente por colesterol y su crecimiento dependerá de las características de la interfase sólido/disolución acuosa. Este proceso de agregación, que tiene lugar desde una suspensión coloidal termodinámicamente inestable, debe estar necesariamente conectado con alguna alteración de las propiedades eléctricas de dicha interfase, por lo que, en principio, parece sugestivo el investigar sobre las circunstancias que determinan estas alteraciones del estado eléctrico de las partículas de colesterol en un medio tan complejo como la bilis.

En términos muy genéricos, puede afirmarse que, salvo en condiciones muy especiales, toda interfase se caracteriza por la existencia de una separación de cargas eléctricas, de forma tal que junto a, o sobre la superficie de una de las fases, hay un exceso de carga eléctrica de un signo dado, distribuyéndose la carga necesaria para neutralizarla, de alguna manera, a lo largo de la zona adyacente en la otra fase. Esta distribución de cargas se conoce como "doble capa eléctrica". Dicha carga genera una distribución de potencial a través de la interfase, que se puede caracterizar mediante el denominado potencial zeta o electrocinético. Ahora bien, dado que dicho potencial es pequeño y dificil de medir directamente, se ha de recurrir a métodos indirectos. Entre estos, los más importantes y estudiados son los denominados fenómenos electrocinéticos, relacionados con el movimiento relativo de disoluciones iónicas en las proximidades de interfases cargadas. En esta Memoria se ha empleado la electroforesis, o traslación que experimentan las partículas en suspensión al aplicar un campo eléctrico a la misma. La magnitud experimentalmente accesible es la movilidad electroforética, a partir de la cual se ha de obtener el potencial zeta.

Por otra parte, como hemos comentado anteriormente, las dispersiones de partículas coloidales, con tamaños desde unas decenas de Å a unos μm de diámetro, no constituyen, generalmente, un sistema estable desde el punto de vista termodinámico. El exceso de energía libre superficial, asociado a la gran superficie interfacial existente en el sistema, da lugar a una tendencia de las partículas a aglomerarse. Para asegurar la estabilidad, cada partícula coloidal debe retener su identidad sin aglomerarse. Esto se puede llevar a cabo, entre otros métodos, median-

te la adsorción sobre el coloide de un electrólito o polielectrólito, para crear una fuerte repulsión mútua entre las partículas coloidales. Un índice que permite obtener una rápida información sobre la estabilidad de la suspensión es el debido a Eilers y Korff (1940), dado por $\zeta^2\kappa^{-1}$, con $\zeta$, potencial zeta y $\kappa^{-1}$, espesor de la doble capa. Mediante él es posible determinar las condiciones experimentales en las que el sistema mantiene su individualidad como dispersión coloidal, o bien se inestabiliza con aparición de una nueva fase. Los fenómenos electrocinéticos, en definitiva, podrían constituir un punto de vista alternativo que aportase datos a los mecanismos de formación de cálculos, biliares o de cualquier otra naturaleza.

## I.2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO.

Aunque el problema del colesterol en relación con los cálculos biliares ha sido bastante estudiado desde un punto de vista biológico o clínico, se encuentra poca información en la literatura científica sobre los aspectos físico-químicos de la interfase colesterol/disolución acuosa de componentes biliares. Por otra parte, estos estudios se han dirigido principalmente a los fenómenos agregativos que a nivel micelar presentan los tres lípidos mayoritarios de la bilis: sales biliares, lecitina y colesterol (Admirand y Small, 1968; Carey y col., 1970, 1978; Ekwall y col., 1957; Mazer, 1978; Mazer y col., 1977, 1979, 1980, 1982, 1983; Small, 1967, 1968; Small y col., 1969). De estos trabajos, tal vez el resultado más conocido sea el diagrama de fases para la terna sal biliar, fosfatidilcolina y colesterol (Admirand y Small, 1968) en el que aparece una fase micelar dentro de la

cual el colesterol está totalmente solubilizado. Así, cuando la concentración de colesterol relativa a las sales biliares y lecitina es excesiva, la bilis es incapaz de mantener el colesterol en disolución micelar.

La sobresaturación de la bilis respecto al colesterol, es un requisito para la formación de los cálculos, aunque, según Attwood y col. (1983), no es el único factor que influye en la precipitación del colesterol. Así, interviene la estructura de la sal biliar, el pH de la disolución, el número de contraiones, la concentración de pigmentos biliares y otros agentes que puedan actuar como núcleo sobre el cual se precipite el colesterol. Por otra parte, en los sistemas sobresaturados el colesterol existe en forma de microprecipitados de forma globular cuyo radio puede estar comprendido entre 600 y más de 10000 Å. Según Mazer y col. (1982), un conocimiento de los fenómenos agregativos en este estadio del sistema podría tener importantes implicaciones en el desarrollo de un mecanismo viable de formación de los cálculos de colesterol. Como es bién conocido, es en estas suspensiones de tamaño coloidal donde los métodos electrocinéticos, especialmente la microelectroforesis, adquieren su mayor relevancia para el conocimiento de las interacciones eléctricas en la interfase sólido/líquido.

Con posterioridad a los años 40, el primer trabajo encontrado en la bibliografia sobre microelectroforesis de colesterol es el debido a Douglas y Shaw (1957). Estos autores determinaron la movilidad electroforética del colesterol adsorbido sobre gotas de Nujol a 25 $^{o}C$ en función del pH, entre 2 y 9, mantenido constante mediante distintos buffers. Otros trabajos similares fueron realizados por Seeman (1958) y, más recientemente por Whike-

hart y Lees (1971). El estudio más amplio, sin embargo, es el realizado por Mufson e Higuchi (1970), que obtienen la movilidad del colesterol a 25 $^{o}$C en función del pH, entre 3.5 y 10.5 mantenido constante mediante distintos buffer, y en función de la concentración de NaGC, NaGDC y NaTC para pH=6.8 mantenido constante mediante un buffer de $KH_2PO_4$+$Na_2HPO_4$.

Es de destacar, que en estos trabajos citados sólo se discuten los efectos sobre la movilidad electroforética del colesterol pero sin proceder a la estimación del potencial zeta del mismo, parámetro mucho más adecuado para la interpretación de las propiedades que dependen del estado eléctrico de las partículas en suspensión. Un ejemplo de lo que decimos sería la predicción de las condiciones en que las suspensiones de colesterol serían más estables. Con posterioridad a las anteriores referencias, Shabd y Upadhyay (1981) calculan el potencial zeta del colesterol a 35 $^{o}$C, a pH natural, a partir de medidas de electroósmosis y utilizando la aproximación simple de Smoluchowski. Algo análogo hacen Rastogi y col. (1981), a 30 $^{o}$C, a partir de medidas tanto de electroósmosis como de electroforesis por el procedimiento de frontera móvil. Estos últimos autores estudian además el efecto de la concentración de NaCl, $BaCl_2$ y $AlCl_3$, a concentraciones entre $10^{-3}$ y $4x10^{-2}$ N, sobre las propiedades electrocinéticas de las suspensiones.

Resulta, pues, evidente la escasez de información sobre las propiedades eléctricas de suspensiones de colesterol en fase acuosa, con los diversos componentes que, interaccionando con el mismo en el seno de la bilis determinen la estabilidad o inestabilidad de dichas suspensiones. Ello es lo que, en principio, motivó el

inicio de esta investigación sobre este tema, aunque posteriormente, el desarrollo de la misma nos introdujo en aspectos colaterales, relacionados con la fenomenología de la doble capa eléctrica, que nos han ocupado buena parte de esta investigación.

## I.3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Dado que el sistema real es bastante complejo, se ha procedido en etapas de complejidad creciente. Para ello, los sistemas selecionados para su estudio fueron progresivamente complicándose, desde la simple suspensión de colesterol, hasta el que intentaba simular una bilis litogénica, por adición a la misma, en proporciones adecuadas, de sales biliares y lecitina.

Con estos sistemas como objeto de trabajo, se ha procedido, básicamente, a:

1) La determinación de la movilidad electroforética de las "partículas" de colesterol en diversas condiciones físico químicas.

2) La estimación del potencial zeta en las condiciones de trabajo, utilizando para ello tanto el modelo más clásico, como el más moderno, que nos ha permitido discriminar algunas variables importantes que aquél no tenía en cuenta.

3) La determinación de las densidades de adsorción de los iones determinantes del potencial del colesterol, así como de la densidad de carga electrocinética, y su

discusión en términos de los modelos de doble capa ensayados.

4) El análisis de las condiciones de inestabilidad de diversas suspensiones, en base al uso de parámetros electrocinéticos.

Para desarrollar estos objetivos, se ha estudiado inicialmente el efecto del pH, variándolo con los electrólitos más simples: HCl y NaOH, no sólo sobre la movilidad electroforética, sino también sobre el potencial zeta, para lo que se ha hecho uso, como ya hemos mencionado, de la teoría más completa que permite, entre otras cosas, estudiar el efecto del tamaño de las partículas. Junto al pH, se ha estudiado el efecto de la temperatura, que nos permitirá observar la influencia del cambio de fase del colesterol anhidro, varios grados por debajo de la temperatura del cuerpo humano. El efecto diferenciador de los iones $Na^+$ y $Cl^-$ frente al de los $H^+$ y $OH^-$, que son iones determinantes del potencial, se ha estudiado mediante el pH y la concentración de NaCl, para la temperatura estandar de 25 $^oC$. Estos resultados se complementan posteriormente con el estudio de la influencia de los iones $K^+$, mediante los electrólitos KOH y KCl, y la de los iones de carga creciente $Ca^{2+}$, $Al^{3+}$ y $Th^{4+}$, iones utilizados habitualmente en fisicoquímica coloidal con objeto de caracterizar eléctricamente diferentes superficies.

Con el objeto de determinar la influencia específica de los distintos componentes biliares ensayados, en los siguientes experimentos se ha mantenido la fuerza iónica del sistema prácticamente constante, mediante la adición a las suspensiones de colesterol de NaCl, hasta concen-

tración final de la misma de $10^{-2}$ M. En esta etapa, que se describe en el capítulo V de la presente Memoria, se ha hecho un estudio comparativo entre el efecto sobre las propiedades de la interfase colesterol/disolución acuosa de dos sales biliares: el colato y el deoxicolato sódico. Para ello se ha estudiado inicialmente el efecto conjunto de dos variables: concentración de sal biliar y temperatura. Posteriormente, sólo para la temperatura estandar de 25 $^{o}$C, se estudian las diferencias entre las dos sales biliares, para un pH suficientemente ácido, de forma que prácticamente sea mayoritaria la forma ácida de la sal biliar, y para otro suficientemente básico, para que esté en su mayoría en forma iónica. Finalmente, se hace un estudio comparativo entre diferentes sales biliares conjugadas con glicina o taurina, que son las formas mayoritarias en la bilis.

En el capítulo VI se expone un breve estudio previo de una posible aproximación al problema de la colelitiasis. Para esto se ha seguido el método de Carey y Small (1978) para preparar 4 mezclas de lecitina y sal biliar correspondientes a otras tantas regiones de su diagrama de fases, y se ha estudiado en ellas el efecto del pH sobre la movilidad y potencial zeta de las partículas de colesterol.

Toda esta parte experimental que se ha descrito se antecede, para su presentación en esta Memoria, de dos capítulos, el II y el III. En el primero de ellos se describe teóricamente el fenómeno de la electroforesis, junto con diversas propiedades relacionadas con la interfase sólido/líquido. En el segundo, capítulo III, se describen algunas características de las sustancias empleadas, así como el dispositivo experimental utilizado

para la medida de la movilidad electroforética. En el capítulo VII se exponen, finalmente, las conclusiones más importantes obtenidas en la presente Memoria.

La Memoria se cierra con un apéndice, en el que se recogen todos los aspectos teóricos de cálculo, así como los principales programas de ordenador utilizados para el mismo.

# II. FENOMENOS ELECTRICOS EN LA INTERFASE SOLIDO/LIQUIDO

## II.A. INTRODUCCION.

Cuando dos fases están en contacto se crea, en general, una diferencia de potencial eléctrico entre ellas. Si una de las fases es un líquido polar, como el agua, sus moléculas tenderán a orientarse en una dirección particular en la interfase generándose así la diferencia de potencial. Este mismo efecto puede originarse por un exceso de iones, o de electrones, en una o ambas fases, o bien porque haya presentes grupos ionogénicos en una de las fases, puesto que entonces existirá una tendencia de las cargas eléctricas a distribuirse de forma no uniforme en la interfase. En términos muy genéricos, puede afirmarse que, salvo en condiciones muy especiales, toda interfase se caracteriza siempre por una separación de cargas eléctricas, de forma tal que junto a, o sobre la superficie de una de las fases, hay un exceso de carga

eléctrica de un signo dado, distribuyéndose la carga necesaria para neutralizarla, de alguna manera, a lo largo de la zona adyacente en la otra fase. Esta distribución de cargas se conoce como "doble capa eléctrica".

Cuando una de las fases se obliga a moverse tangencialmente respecto a la otra, se observan una serie de fenómenos que se agrupan bajo el título de "efectos electrocinéticos". Los más importantes son: electroforesis, electroósmosis, potencial de flujo y potencial de sedimentación, dependiendo de la forma en que se realiza el movimiento.

En los experimentos de electroforesis se aplica un campo eléctrico a una dispersión coloidal y se mide la velocidad de las partículas. La electroósmosis difiere en que la fase sólida se mantiene estacionaria, usualmente en la forma de un tapón poroso, mientras que se mide la velocidad del líquido. Los dos restantes fenómenos electrocinéticos representan la situación inversa de los anteriores, en la cual el movimiento es generado mecánicamente y lo que se mide es la diferencia de potencial eléctrico resultante.

En la mayoría de los casos interesa la determinación de la relación entre la velocidad del fluido (que generalmente varía con la distancia al sólido) y el campo eléctrico en la interfase. Este último está determinado simultáneamente por la carga superficial existente sobre el sólido, y por el campo eléctrico externo aplicado (electroósmosis y electroforesis), o creado por el movimiento de las partículas (potencial de sedimentación) o de los iones (potencial de flujo).

El movimiento de partículas con carga eléctrica puede deberse a la existencia de un gradiente de potencial eléctrico, a las fuerzas de difusión, que tienden a disminuir el gradiente de concentración, o bien al flujo del líquido (transporte convectivo). Al mismo tiempo, el líquido está sometido en cada punto a fuerzas que tienen su origen en gradientes de presión, en las cargas eléctricas inmersas en él, así como en fuerzas de cizalladura inducidas por capas vecinas de líquido moviéndose con velocidades diferentes.

Los tratamientos teóricos de la interfase suponen generalmente que el sólido es una esfera, un cilindro o una placa plana y más raramente un disco o un elipsoide. El líquido se supone newtoniano (su viscosidad no depende del esfuerzo de cizalladura aplicado) y se mueve a tal velocidad que no se manifiestan turbulencias ni otros efectos no lineales.

El concepto más importante que se introduce es el de superficie de deslizamiento. Esta es una superficie imaginaria que queda cerca de la superficie sólida y dentro de la cual el fluido está estacionario. En el caso de una partícula, la superficie de deslizamiento forma una envoltura alrededor de ella. Todo el material situado dentro de la envoltura forma la unidad cinética, de forma que la partícula se mueve con una cierta cantidad de líquido "adherido" y la correspondiente carga encerrada en ella. La medida de la movilidad electroforética, velocidad por unidad de campo eléctrico, proporciona una medida de la carga neta sobre dicha unidad cinética. El análisis de las fuerzas sobre el sólido o el líquido se lleva a cabo en términos de la carga o del potencial electrostático. En el último caso, lo que se calcula es

el potencial medio en la superficie de deslizamiento, que se denomina potencial zeta ($\zeta$) o electrocinético.

Las dispersiones de partículas coloidales, desde unas decenas de Å a unos μm de diámetro, no constituyen, generalmente, un sistema estable desde el punto de vista termodinámico. El exceso de energía libre superficial, asociada a la gran superficie interfacial existente en el sistema, da lugar a una tendencia de las partículas a aglomerarse. A este tipo de sistemas se les denomina soles liófobos, puesto que las partículas no tienen afinidad por el disolvente. Para conservar y mantener estable, durante algún tiempo, un sol liófobo, las partículas deben mantenerse separadas, evitándose así el que floculen. La estabilidad se puede conseguir por dos medios: uno, haciendo que las partículas adquieran carga eléctrica, aumentando así su potencial eléctrico superficial, y otro, rodeando a cada partícula de una "película protectora", que evite el que al colisionar, como consecuencia del movimiento browniano, se adhieran entre sí.

El segundo tipo de sol coloidal, el sol liófilo, a diferencia del coloide liófobo, es termodinámicamente estable. Cuando se ponen en contacto sustancias liófilas (que tienen afinidad por el disolvente) con un disolvente, aquellas pasan espontáneamente a la disolución. En este caso, las partículas, que forman una disolución verdadera, pueden ser macromoléculas individuales o bien agregados de pequeños iones o moléculas, de tamaño suficiente para que caigan dentro de la categoría coloidal.

Todos los soles coloidales pueden clasificarse en liófobos o liófilos. Cuando el medio de dispersión es el agua, se dice que son hidrófobos e hidrófilos, respecti-

vamente. En concreto, el sistema coloidal objeto del presente trabajo (colesterol/disolución acuosa) puede considerarse dentro del grupo de los coloides hidrófobos, por lo que nos centraremos, preferentemente, en este tipo de sistemas.

## II.B. LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

### II.B.1. ORIGEN DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

La redistribución de carga provocada por la formación de una doble capa eléctrica cuando se colocan partículas eléctricamente neutras en una disolución que es asimismo eléctricamente neutra, viene gobernada por los siguientes factores:

-) La disociación de algún grupo ionogénico presente en la superficie de la partícula, por ejemplo, grupos -COOH, que darán a la partícula una carga negativa a altos valores de pH.

-) La desigual disolución de los iones que formen la partícula.

-) La adsorción, por la partícula, de uno de los iones de la disolución en que están dispersadas o, alternativamente, la desigual adsorción de iones de cargas opuestas.

-) La adsorción y/o orientación de moléculas dipolares en la superficie de la partícula. Los dipolos pueden ser el resultado de la deformación de moléculas

polarizables por el campo eléctrico en la interfase.

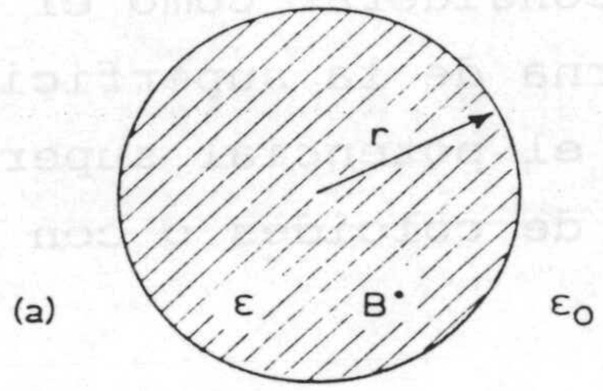
## II.B.2. LA NATURALEZA Y DEFINICION DE LOS POTENCIALES ELECTRICOS EN LA DOBLE CAPA.

La diferencia de potencial entre un punto en la disolución y otro en la partícula dispersa no es accesible a una medida directa (Guggenhein 1929). El trabajo realizado al transportar una carga eléctrica desde un punto en la disolución a un punto en la partícula, necesariamente incluye una contribución de la diferencia de los potenciales químicos de la carga-partícula portadora en las dos situaciones. No es posible, sin embargo, separar sin ambigüedad las contribuciones electrostática y química al trabajo total, ya que todas las interacciones son finalmente de naturaleza eléctrica. Guggenheim denomina diferencia de potencial electroquímico $\Delta\eta$ al trabajo total realizado en el transporte de una carga eléctrica asociada a un cuerpo desde un punto en una fase a un punto en otra fase. El modelo descrito a continuación para separar las componentes de $\Delta\eta$ es el debido a Lange, según lo describe Smith (1981).

En la Fig. 2.1 se supone una partícula esférica cargada, considerada inicialmente en el vacío, separada en : (a) una esfera de dimensiones iguales a las de la partícula real, homogénea y de permitividad $\varepsilon$ pero sin carga neta ni dipolos orientados en su superficie y (b) la carga de exceso y los dipolos orientados concentrados en una capa delgada concéntrica con la superficie de la partícula.

En el caso (a) el trabajo realizado para traer una

especie i de carga $q_i$ desde un punto A distante de la partícula a un punto B dentro de ésta, se denomina potencial químico $\mu_i$.



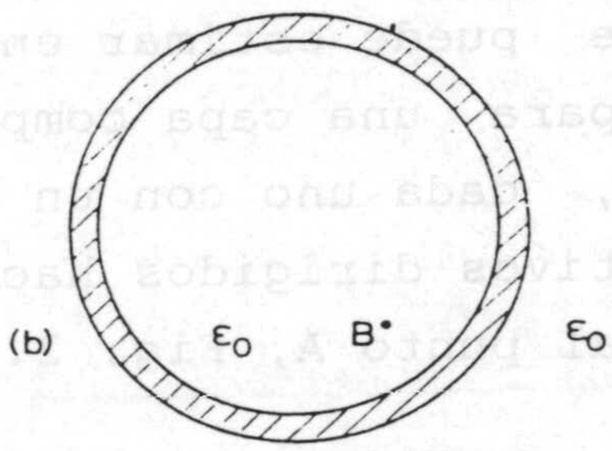




Fig. 2.1 Modelo para una partícula esférica cargada en el vacio.

En el caso (b) el trabajo realizado para llevar la carga $q_i$ desde A hasta B viene dado por $q_i\varphi$ donde $\varphi$ es el potencial interno de la fase formada por la partícula con su carga neta y sus dipolos orientados. Así pues, ha de ser

$$\eta_i=\mu_i+q_i\varphi \qquad (2.1)$$

El potencial $\varphi$ se puede dividir en una parte, $\psi$, debida a la carga neta sobre la capa y a una parte, $\chi$, debida a los dipolos orientados en la misma:

$$\varphi=\psi+\chi \qquad (2.2)$$

Aunque el potencial $\varphi$ no se puede medir directamente, el potencial $\psi$ es accesible (al menos en principio) a una

medida experimental, y para el caso de una partícula esférica, aislada, de radio R y con un exceso de carga q, viene dado por $q/4\pi\varepsilon_o R$. A $\psi$ se le denomina potencial externo y se debe considerar como el potencial eléctrico sobre la parte externa de la superficie de la partícula. $\psi$ se identifica con el potencial superficial de la teoría de la estabilidad de coloides o con el potencial de la doble capa.

Por otra parte, aunque $\chi$ no se puede medir experimentalmente, sí se puede estimar en base a un modelo particular. Así, para una capa compuesta por n dipolos por unidad de área, cada uno con un momento dipolar $\mu$, con los polos positivos dirigidos hacia la partícula y calculado respecto al punto A, Fig. 2.1, viene dado por

$$\chi = \frac{n\mu}{\varepsilon_o} \qquad (2.3)$$

donde $\varepsilon_o$ es la permitividad dieléctrica del vacio.

Si suponemos que la partícula está situada en un medio, tal como una disolución acuosa, entonces (2.1 y 2) se transforman respectivamente en

$$\Delta\eta_i = \Delta\mu_i + q_i\Delta\varphi \qquad (2.4)$$

$$\Delta\varphi = \Delta\psi + \Delta\chi \qquad (2.5)$$

A $\Delta\varphi$ se denomina diferencia de potencial de Galvani y a $\Delta\psi$ diferencia de potencial Volta o de contacto.

La relación entre el potencial $\psi$ en cualquier punto y el número de cargas de la disolución viene dada por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2\psi=-\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad (2.6)$$

donde $\rho$ es la densidad volúmica de carga y $\varepsilon$ la permitividad dieléctrica de la disolución.

La fuerza eléctrica entre los iones debe competir con las fuerzas difusivas, de forma que en el equilibrio, el potencial electroquímico de los iones debe ser constante en cualquier punto, es decir

$$\nabla\eta_i=-z_i e\nabla\psi \qquad (2.7)$$

donde $z_i$ es la valencia del ión i. Utilizando la aproximación del potencial químico para disoluciones diluidas:

$$\mu_i=\mu_i^o+kT\ln n_i$$

donde $n_i$ es el número de iones del tipo i por unidad de volumen, tenemos que

$$\ln n_i=-\frac{z_i e}{kT}\nabla\psi \qquad (2.8)$$

e integrando esta ecuación desde un punto en el volumen de la disolución donde $\psi=0$ y $n_i=n_i^o$, obtenemos la ecuación de Boltzmann:

$$n_i=n_i^o\exp(-\frac{z_i e\psi}{kT}) \qquad (2.9)$$

Por tanto, si $\psi$ es positivo se tiene para los iones positivos que $n_i<n_i^o$, es decir, son repelidos de la región de la doble capa, mientras que para los iones negativos ocurre lo contrario.

La densidad de carga volúmica viene dada por

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} n_i z_i e \qquad (2.10)$$

de forma que (2.6) se puede escribir como

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{N} n_i^o z_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \qquad (2.11)$$

que es la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Esta ecuación supone que: (i) los iones son cargas puntuales, (ii) el disolvente es contínuo y está caracterizado por una permitividad dieléctrica constante, que no se ve afectada por el campo total o por el campo local en los alrededores de un ión, y (iii) que el único trabajo necesario para llevar un ión desde el seno de la disolución hasta un cierto punto del campo, donde el potencial electrostático es $\psi$, es el término de trabajo eléctrico $z_i e \psi$. Otros términos de trabajo, tales como el realizado al desplazar el disolvente para "hacer sitio" al ión, el cambio de energía debido a la reorientación local del disolvente alrededor del ión y el efecto de la atmósfera iónica sobre el potencial electrostático debido a un ión dado (el denominado potencial de auto atmósfera de la teoría de Debye-Hückel) se desprecian en este tratamiento simplificado del problema. Las limitaciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann son más evidentes en la proximidad inmediata de la superficie sólida (dentro de aproximadamente 1 nm) aunque pueden soslayarse tratando esta capa (denominada de Stern) en forma diferente. Con todo, la distribución de potencial eléctrico en la parte externa o difusa de la doble capa puede describirse correctamente mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann. La capa de Stern, por su parte, necesita para su estudio el empleo de algún modelo molecular en el que se tengan en cuenta las dimensiones y características de la carga de

los iones y moléculas dipolares de que esté compuesta.

## II.B.3. LA DOBLE CAPA ELECTRICA EN UNA INTERFACIE PLANA.

### II.B.3.a. La distribución de potencial.

Supongamos que el plano de la interfacie coincide con el yz y que éste es una superficie equipotencial con un potencial eléctrico $\psi_o$. En este caso la ecuación II.B.2.11 se reduce a:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{e}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{N} n_i^o z_i \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{kT}\right) \qquad (a.1)$$

con las condiciones de contorno $\psi=\psi_o$ para $x=0$ y $\psi=0$, $\frac{d\psi}{dx}=0$ para $x\to\infty$ .

Esta ecuación no tiene solución analítica general. Aqui se van a presentar dos aproximaciones, y en el apéndice A.11 a 14 se describe el método seguido para su resolución numérica, así como el programa de cálculo utilizado.

Para pequeños valores de $\psi$, tales que $z_i e\psi << kT$ y por tanto sea válida la aproximación $e^{-x}\simeq 1-x$, tenemos que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\kappa^2\psi \qquad (a.2)$$

donde

$$\kappa=\left(\frac{e^2\sum_{i=1}^{N} n_i^o z_i^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \qquad (a.3)$$

y se ha tenido en cuenta la condición de electroneutralidad de la fase volúmica $\sum_i z_i n_i^o=0$. Esta es la aproximación de Debye-Hückel que proporciona la siguiente solución:

$$\psi=\psi_o e^{-\kappa x} \qquad (a.4)$$

Para un electrólito simétrico (a.1) se reduce a

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2n^o ze}{\varepsilon}\text{senh}(\frac{ze\psi}{kT}) \qquad (a.5)$$

donde $n^o=n_+^o=n_-^o$ y $z=z_+=-z_-$ y cuya solución es

$$\tanh(\frac{ze\psi}{4kT})=\tanh(\frac{ze\psi_o}{4kT})\exp(-\kappa x) \qquad (a.6)$$

De la definición de $\kappa$, (a.3), se tiene que un incremento en la fuerza iónica de la disolución

$$I=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} c_i z_i^2 \qquad (a.7)$$

donde $c_i$ es la concentración de i en $mol.dm^{-3}$, origina un incremento en $\kappa$, como resultado del cual el potencial cae más rápidamente con la distancia, hecho que se puede comprobar en las dos aproximaciones consideradas. Este fenómeno se conoce como "compresión de la doble capa" y a $\kappa^{-1}$ se denomina espesor de la doble capa.

II.B.3.b. Distribución de iones en la doble capa y densidades de adsorción.

Una vez obtenida la distribución de potencial se puede conocer inmediatamente la distribución de iones sin más que utilizar la ecuación II.B.2.9. Si en ésta consi-

deramos la aproximación de Debye-Hückel, para el electrólito simétrico del apartado anterior, obtenemos que la distribución de iones positivos y negativos viene dada, respectivamente, por

$$n_+ = n^o\left(1-\frac{ze\psi}{kT}\right) \qquad n_- = n^o\left(1+\frac{ze\psi}{kT}\right)$$

y los dos tipos de iones adquieren la misma importancia. Sin embargo, a altos potenciales se produce una acumulación de contraiones y una expulsión de coiones de la doble capa, como se puede ver esquemáticamente en la Fig.b.1. Así pues, los contraiones juegan un papel más importante que los coiones y éste es el motivo por el que es posible tratar un electrólito asimétrico como si fuera simétrico, con la valencia de los contraiones, sin incurrir en demasiado error (Verwey y Overbeek 1948).

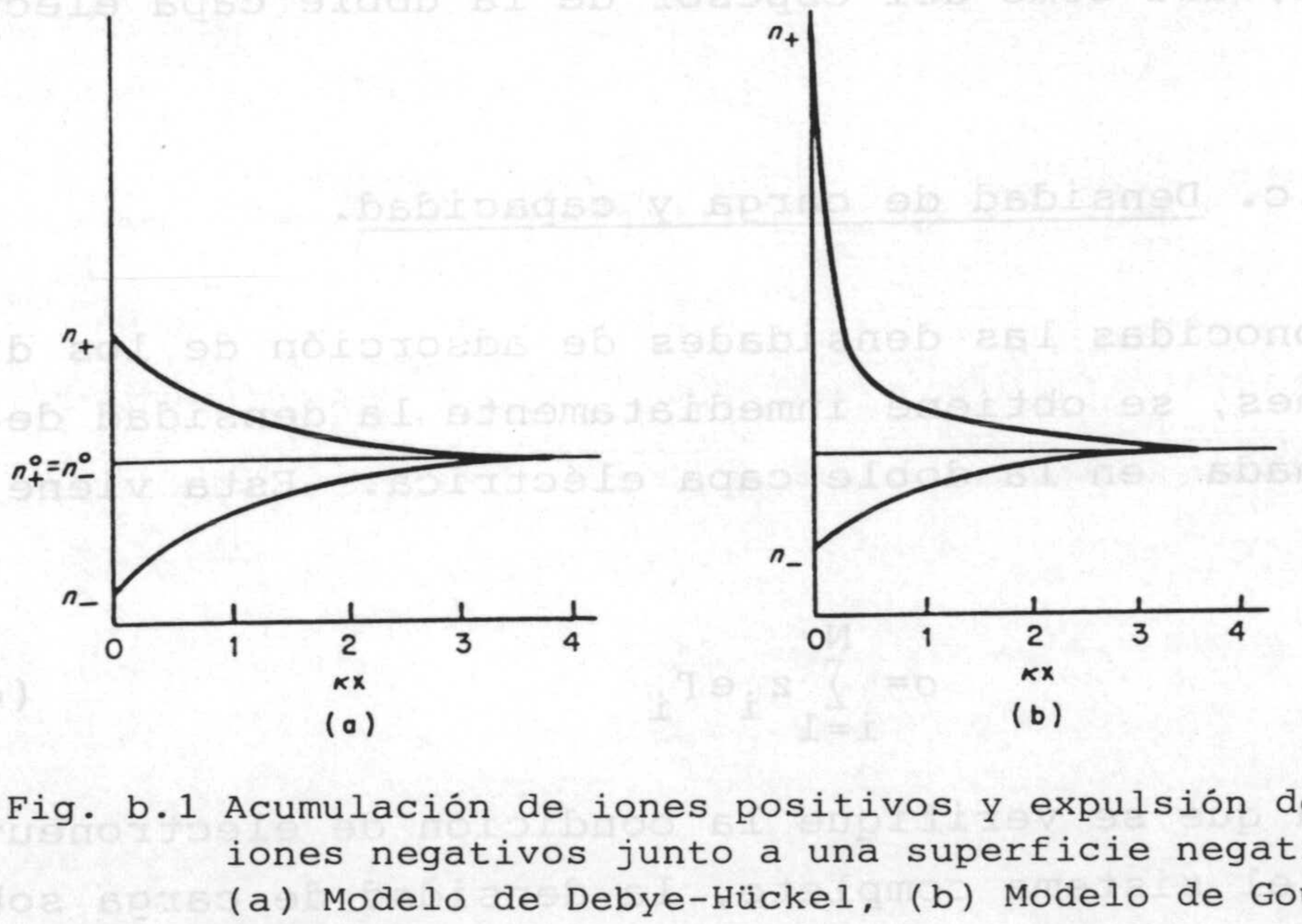



Fig. b.1 Acumulación de iones positivos y expulsión de iones negativos junto a una superficie negativa. (a) Modelo de Debye-Hückel, (b) Modelo de Gouy-Chapman.

Una magnitud que nos proporciona una idea sobre el valor de expulsión o acumulación de iones en la doble capa es la densidad de iones del tipo i, por unidad de

área, que se define mediante la expresión:

$$\Gamma_i = \int_0^\infty (n_i - n_i^o) dx \qquad (b.1)$$

Esta será positiva si se produce una acumulación y negativa si se produce una expulsión de iones de la doble capa. De nuevo, no es posible obtener una expresión análitica para cualquier número y tipo de iones y en el apéndice A.11 a 14 se describe el método seguido para su resolución numérica así como el programa de cálculo utilizado. Sí existe, por el contrario, una expresión analítica para el caso de un electrólito simétrico:

$$\Gamma_i = -\frac{2n^o}{\kappa}\left(1-\exp\left(-\frac{z_i e \psi_o}{2kT}\right)\right) \qquad (b.2)$$

en donde se puede ver cómo $\Gamma_i$ depende de la concentración del ión, así como del espesor de la doble capa eléctrica.

II.B.3.c. Densidad de carga y capacidad.

Conocidas las densidades de adsorción de los distintos iones, se obtiene inmediatamente la densidad de carga almacenada en la doble capa eléctrica. Esta viene dada por

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N} z_i e \Gamma_i \qquad (c.1)$$

y para que se verifique la condición de electroneutralidad en el sistema completo, la densidad de carga sobre la superficie, $\sigma_o$, deberá ser igual y de signo contrario a la almacenada en la doble capa. En el caso de superficie plana, existe una expresión analítica para $\sigma_o$:

$$\sigma_o = -\int_0^\infty \rho dx = -\varepsilon\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} =$$

$$\pm\left(2\varepsilon kT \sum_{i=1}^{N} n_i^o\left(\exp\left(-\frac{z_i e\psi_o}{kT}\right)-1\right)\right)^{1/2} \qquad (c.2)$$

donde el signo + o - depende del signo de $\psi_o$. La anterior expresión se reduce para un electrólito simétrico a

$$\sigma_o = (8n^o kT\varepsilon)^{1/2}\,\mathrm{senh}\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right) \qquad (c.3)$$

y para pequeños potenciales se obtiene que

$$\sigma_o = \varepsilon\kappa\psi_o \qquad (c.4)$$

con lo que la densidad de carga resulta ser inversamente proporcional al espesor de la doble capa. En este caso la capacidad integral por unidad de área es

$$K = \frac{\sigma_o}{\psi_o} = \varepsilon\kappa \qquad (c.5)$$

En estas condiciones, el sistema se comporta como un condensador plano con separación $\kappa^{-1}$ entre placas. Evidentemente, en cualquier otra situación se ha de hablar de la capacidad diferencial por unidad de área, que resulta ser igual a:

$$C_o = \frac{d\sigma_o}{d\psi_o} = \mp\frac{\varepsilon e \sum_{i=1}^{N} n_i^o z_i \exp\left(-\frac{z_i e\psi_o}{kT}\right)}{\left(2\varepsilon kT \sum_{i=1}^{N} n_i^o\left(\exp\left(-\frac{z_i e\psi_o}{kT}\right)-1\right)\right)^{1/2}} \qquad (c.6)$$

y donde el signo - o + depende de si $\psi_o$ es positivo o negativo, respectivamente. En el caso de un electrólito simétrico, la anterior expresión se reduce a

$$C_o = \varepsilon\kappa\cosh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right) \qquad (c.7)$$

en donde se puede ver cómo $C_o$ siempre es positivo e inversamente proporcional al espesor de la doble capa.

II.B.3.d. Energía libre de la doble capa.

Dado que la doble capa eléctrica se forma expontáneamente junto a una superficie cargada o interfase en una disolución, su energía libre de formación debe ser negativa. Suponiendo el proceso como isotérmico, la energía libre por unidad de área viene dada por

$$G=-\int_0^{\psi_o}\sigma_o d\psi \qquad (d.1)$$

De nuevo, no es posible obtener una expresión analítica para cualquier número y tipo de iones. En el apéndice A.11 a 14 se describe el método seguido para la resolución numérica de (d.1) así como el programa de cálculo utilizado. Para el caso de un electrólito simétrico, la expresión analítica es:

$$G=-\frac{16n^o kT}{\kappa}\operatorname{senh}^2\left(\frac{ze\psi_o}{4kT}\right) \qquad (d.2)$$

que, para potenciales pequeños, se reduce a:

$$G=-\frac{1}{2}\varepsilon\kappa\psi_o^2 \qquad (d.3)$$

en donde se puede ver cómo G es siempre negativo e inversamente proporcional al espesor de la doble capa. Cuando la distancia entre las partículas es tal que se produce una superposición de las dobles capas, se origina una contribución positiva a la energía libre, que se manifiesta como repulsión entre las partículas.

II.B.3.e. La permitividad dieléctrica en la doble capa eléctrica.

La caida de potencial en el interior de la doble capa eléctrica es del orden de 0.1 a 1 V, y dado que esto ocurre a lo largo de una región de 1 nm de espesor, el campo eléctrico es del orden de $10^8$ a $10^9$ $V.m^{-1}$. Por esta razón, cabe esperar que campos tan altos causen una considerable orientación de dipolos con la consiguiente disminución de la permitividad dieléctrica. Un posible comportamiento es el esquematizado en la fig. e.1

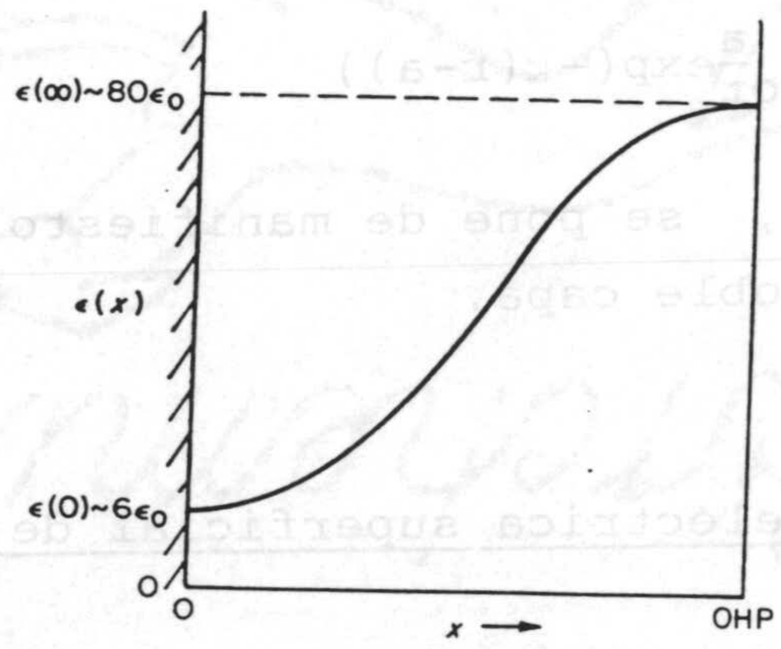



Fig. e.1 Posible variación de la permitividad dieléctrica.

## II.B.4. LA DOBLE CAPA ELECTRICA DE SIMETRIA ESFERICA.

### II.B.4.a. La distribución de potencial.

Dada la simetría del sistema, la distribución de potencial sólo dependerá de r (distancia radial al centro de la partícula), por lo que la ecuación de Poisson-Boltzmann II.B.2.11 se reducirá a

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=-\frac{e}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{N} n_i^o z_i \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{kT}\right) \qquad (a.1)$$

De nuevo, no es posible obtener una expresión analítica para cualquier número y tipo de iones, pudiendose encontrar en el apéndice A.15 a 16 el método seguido para su resolución numérica así como el programa de cálculo utilizado. En la aproximación de Debye-Hückel (a.1) se reduce a:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d\psi}{dr})=\kappa^2\psi \qquad (a.2)$$

que con las condiciones de contorno $\psi=\psi_o$ para r=a (radio de la partícula) y $\psi=0$, $\frac{d\psi}{dr}=0$ para $r\to\infty$, se obtiene:

$$\psi=\psi_o\frac{a}{r}\exp(-\kappa(r-a)) \qquad (a.3)$$

en donde, de nuevo, se pone de manifiesto la influencia del espesor de la doble capa.

II.B.4.b. La carga eléctrica superficial de la partícula.

La carga sobre la partícula debe compensar la situada en la doble capa, por lo que será igual a

$$Q=-\int_a^\infty 4\pi r^2\rho dr=-4\pi a^2\varepsilon(\frac{d\psi}{dr})_{r=a} \qquad (b.1)$$

Aplicando la aproximación de Debye-Hückel se obtiene

$$Q=4\pi\varepsilon a(1+\kappa a)\psi_o \qquad (b.2)$$

que también se puede poner en la forma

$$\psi_o=\frac{Q}{4\pi\varepsilon a}-\frac{Q}{4\pi\varepsilon(a+\kappa^{-1})}=\psi_o^s+\psi_o^a \qquad (b.3)$$

donde $\psi_o^s$ representa el potencial sobre la superficie

debido a la carga sobre la propia partícula y $\psi_o^a$ es el potencial debido a la atmósfera de carga de signo opuesto que rodea a la partícula. Este último término representa el potencial debido a una capa esférica de carga -Q y radio $a+\kappa^{-1}$ por lo que, de nuevo, se puede interpretar también en este caso, a $\kappa^{-1}$ como el espesor de la doble capa.

De forma análoga al caso de doble capa plana, se pueden calcular las densidades de adsorción iónica, densidad de carga, capacidad diferencial y energía libre de una doble capa eléctrica con configuración esférica. Dado que no es posible obtener ninguna expresión analítica para las anteriores magnitudes, en el apéndice A.16 a 19 se describe el método seguido para su obtención numérica, así como el programa de cálculo utilizado.

## II.C. ELECTROFORESIS: CALCULO DE POTENCIALES ZETA A PARTIR DE MOVILIDADES.

### II.C.1. INTRODUCCION.

Cuando se aplica un campo eléctrico a una disolución coloidal, se observa, en general, que las partículas coloidales emigran hacia uno de los electrodos. Este fenómeno, descrito en 1861 por Quincke, se denomina electroforesis.

La velocidad, $\vec{U}$, a la que la partícula coloidal cargada se mueve en presencia de un campo eléctrico débil, se relaciona linealmente con $\vec{E}$, intensidad del campo eléctrico. Para una partícula esférica, esta rela-

ción toma la forma

$$\vec{U}=\mu\vec{E} \qquad (1.1)$$

donde $\mu$ se denomina movilidad electroforética. Para una partícula no esférica, la velocidad $\vec{U}$ dependerá de la orientación de la partícula, ya que no hay ninguna razón para esperar que la velocidad y $\vec{E}$ tengan, en general, la misma dirección.

La velocidad electroforética se determina mediante el balance entre las fuerzas eléctricas y viscosas que actúan sobre la partícula. Dicho balance está fuertemente afectado por la concentración y tipo de iones en el disolvente.

## II.C.2. ECUACION DE HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI.

Históricamente, la primera ecuación que relacionó la movilidad observada de una partícula coloidal con el potencial $\zeta$ se debió a Helmholtz e,independientemente, a Smoluchowski. Las hipótesis empleadas pueden resumirse como sigue:

(1) La partícula en suspensión adquiere una cierta carga, compensada por un exceso de carga de signo opuesto en el medio que la rodea.

(2) La partícula es rígida y de forma arbitraria. La superficie de la partícula (o, si se supone que una capa de líquido se adhiere a ella, el límite entre el líquido fijo y el móvil respecto a la partícula) tiene un potencial $\zeta$ respecto al líquido lejano a la superficie.

(3) Las dimensiones de la partícula son tan grandes que el radio de curvatura en cualquier punto es mucho mayor que el espesor de la doble capa en dicho punto.

(4) Se supone que la partícula es no conductora.

(5) La conductividad eléctrica del líquido es la misma en la doble capa que fuera de ella.

(6) La constante dieléctrica del líquido y su viscosidad son las mismas en todos los puntos.

(7) El movimiento de la partícula es lineal y suficientemente lento para que se puedan despreciar los términos inerciales en las ecuaciones hidrodinámicas.

(8) El campo eléctrico aplicado, aunque puede distorsionarse por la presencia de la partícula, se suma vectorialmente al campo local de la doble capa.

Con estas hipótesis se obtiene una expresión para la movilidad electroforética, dada por:

$$\mu=\frac{\varepsilon}{\eta}\zeta \qquad (2.1)$$

## II.C.3. ECUACION DE HüCKEL.

Debye y Hückel propusieron una ecuación de la forma:

$$\mu=c\frac{\varepsilon}{\eta}\zeta \qquad (3.1)$$

en la cual la constante c varía con la forma de la partícula, necesitándose de un detallado análisis hidrodiná-

mico del sistema para su cálculo. Hückel realizó tal análisis para una partícula esférica encontrando un valor de c=2/3. El modelo basado en la ecuación 3.1, aún asumiendo las hipótesis del modelo de Smoluchowski, no necesita sin embargo la restricción (3) de dicho modelo.

## II.C.4. ECUACION DE HENRY.

Henry en 1931, demostró que las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel son las formas límite de una ecuación más compleja, que tiene en cuenta valores intermedios de $\kappa a$. Este modelo, que asume las hipótesis (5) a (8) del de Smoluchowski, incorpora el modelo de Stern de la doble capa eléctrica, por lo cual, básicamente la innovación es considerar en el tratamiento de la dinámica de las partículas, las dos componentes del rozamiento viscoso:

(a) La que existiría si el líquido que rodea la partícula no tuviera carga.

(b) La fuerza que se ejerce sobre la partícula debida a la acción del campo eléctrico sobre las cargas de la parte difusa de la doble capa eléctrica. Esta fuerza se denomina "retardo electroforético" y supone un frenado por el hecho de que esta carga es de signo contrario a la superficial de la partícula.

La ecuación de Henry para una partícula esférica de radio a puede expresarse en la forma siguiente:

$$\mu=\frac{2}{3}\,\frac{\varepsilon}{\eta}\zeta F(\kappa a,K') \qquad (4.1)$$

donde

$$F(\kappa a,K')=1+2\lambda(f_1(\kappa a)-1) \qquad (4.2)$$

y

$$\lambda=\frac{1-K'}{2+K'} \quad \text{con } K'=\frac{\lambda_p}{\lambda_o} \qquad (4.3)$$

siendo $\lambda_p$ la conductividad eléctrica de la partícula y $\lambda_o$ la de la disolución.

Para $\kappa a<1$ es

$$f_1(\kappa a)=1+\frac{(\kappa a)^2}{16}-\frac{5(\kappa a)^3}{48}-\frac{(\kappa a)^4}{96}+\frac{(\kappa a)^5}{96}-$$

$$(\frac{(\kappa a)^4}{8}-\frac{(\kappa a)^6}{96})e^{\kappa a}\int_{\infty}^{\kappa a}\frac{e^{-t}}{t}dt \qquad (4.4)$$

por lo que para $\kappa a<<1$ se obtiene la ecuación de Hückel independientemente del valor de $\lambda$.

Para $\kappa a>1$ es

$$f_1(\kappa a)=\frac{3}{2}-\frac{9}{2\kappa a}+\frac{75}{2(\kappa a)^2}-\frac{330}{(\kappa a)^3}+... \qquad (4.5)$$

por lo que para $\kappa a>>1$ se obtiene la ecuación de Smoluchowski sí $\lambda=1/2$, es decir, para una partícula no conductora.

## II.C.5. INTRODUCCION DEL EFECTO DE RELAJACION: TEORIAS DE OVERBEEK-BOOTH, WIERSEMA Y COL. Y O'BRIEN-WHITE.

El modelo de Henry está basado en la hipótesis de que el campo externo se superpone con el campo local de la doble capa eléctrica, describiéndose éste por la ver-

sión linealizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann, con lo que los resultados obtenidos sólo son válidos para potenciales pequeños. Este modelo tampoco tiene en cuenta la distorsión del campo inducida por el movimiento de la partícula: el llamado efecto de relajación. Es bien sabido, sin embargo, que durante el movimiento de la partícula en presencia del campo eléctrico externo, la parte difusa de la doble capa eléctrica tenderá a moverse en sentido contrario al del movimiento, de tal manera que los iones "se quedarán rezagados". Esto dará lugar a una asimetría en la doble capa que origina un campo opuesto al aplicado y, por tanto, tenderá a frenar el movimiento de la partícula. Esta acumulación de contraiones detrás de la partícula (y el correspondiente defecto delante de ella) está favorecida tanto por la acción directa del campo externo, como por el movimiento del líquido, y se dispersa por mecanismos de conducción y difusión. En el estado estacionario ambos tipos de procesos deben compensarse.

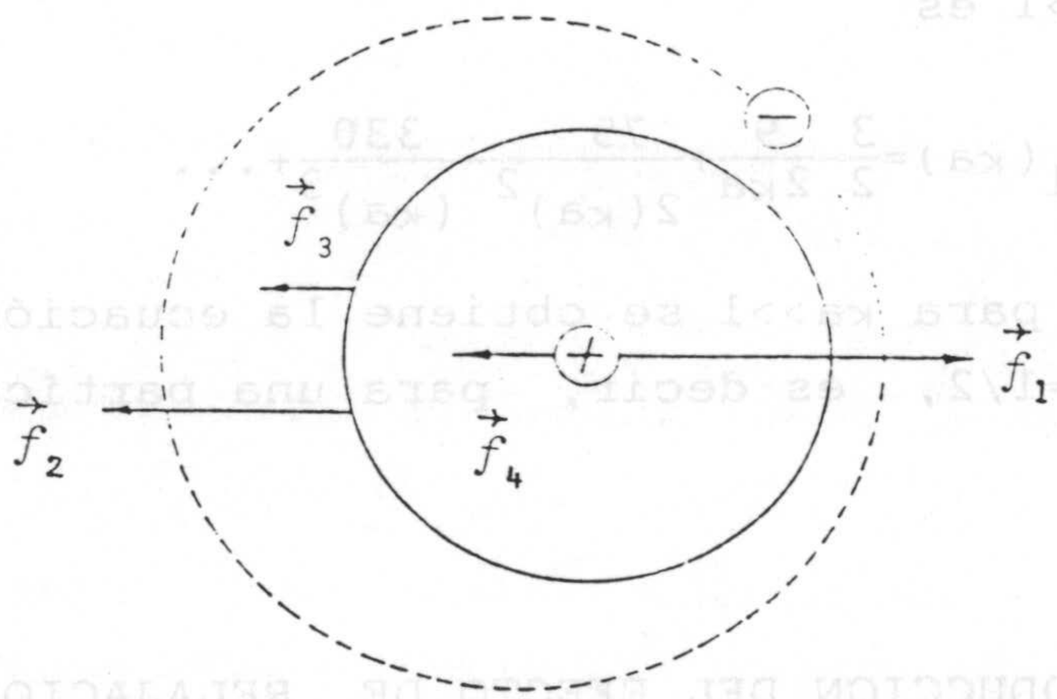



Fig. 5.1 Fuerzas en la electroforesis (Wiersema y col, 1966).

Si se considera una partícula esférica con carga superficial positiva colocada en el seno de una disolución y sometida a la acción de un campo eléctrico exter-

no, las fuerzas que actúan sobre ella serán (Fig. 5.1)

$$\vec{f}_1 = Q\vec{E} \qquad (5.1)$$

ejercida por el campo eléctrico sobre la carga total, Q, de la esfera,

$$\vec{f}_2 = -6\pi\eta a\vec{v}_e \qquad (5.2)$$

es el arrastre de Stokes.

Las otras dos fuerzas se deben a la existencia de una atmósfera iónica. El campo ejerce sobre los iones una fuerza que se transfiere a las moléculas del disolvente. El flujo de líquido resultante da lugar a la fuerza de retardo electroforético, $\vec{f}_3$. Por otro lado, en el estado estacionario, que aparece tras la anulación de los efectos transitorios que siguen a la aplicación del campo, el centro de la atmósfera iónica se queda detrás del centro de la partícula y da lugar a la fuerza de retardo del efecto de relajación, $\vec{f}_4$. $\vec{f}_3$ se debe calcular para una atmósfera no simétrica y para calcular $\vec{f}_4$ hay que tener en cuenta explícitamente la distribución de velocidades en el líquido.

En el estado estacionario, la fuerza neta será nula y por tanto

$$\vec{v}_e = \frac{1}{6\pi\eta a}(Q\vec{E}+\vec{f}_3+\vec{f}_4) \qquad (5.3)$$

Si $\sigma$ es la densidad de carga superficial y dS un elemento de superficie de la esfera, la fuerza eléctrica total será

$$\vec{f}_1+\vec{f}_4=\int\int\sigma(-\nabla\psi)dS \qquad (5.4)$$

siendo $\psi$ el potencial eléctrico total debido a las cargas de la esfera, del líquido y al campo externo (el gradiente se toma en la superficie de la esfera y en la dirección del campo externo).

Por otra parte, la fuerza hidrodinámica total se podrá expresar como

$$\vec{f}_2+\vec{f}_3=\int\int\vec{\tau}dS \qquad (5.5)$$

donde $\vec{\tau}$ es el vector esfuerzo sobre un elemento de la superficie de deslizamiento en la dirección del campo. Este esfuerzo es función de la distribución de velocidades y presiones en el líquido.

El sistema de ecuaciones diferenciales necesarias para la inclusión de todas estas fuerzas se describe en el apéndice A.2. No hay método analítico general de resolución de dicho sistema. El primero que abordó con éxito su resolución numérica fue Overbeek (1943). Sus resultados fueron confirmados más tarde por Booth (1950). Ambos autores siguen un método de aproximaciones sucesivas en el que $\vec{v}_e$ se expresa como un desarrollo en serie de potencias de Q o $\zeta$. La complicación matemática que aparece es tal que no es aconsejable llegar a potenccias superiores a $\zeta^4$ (Booth, para electrólito simétrico) o $\zeta^3$ (Overbeek). Los cálculos de estos autores ponen de relieve la importancia del efecto de relajación en la región de $\kappa a \sim 1$, especialmente para electrólitos de valencia superior a la unidad (Figs. 5.2 y 3, debidas a Overbeek, 1950). Los resultados que se indican en ambas figuras corresponden a una conductancia límite equivalente de los

iones positivos y negativos igual a 70 $\Omega^{-1}cm^2$/equiv. y una temperatura de 25 °C.

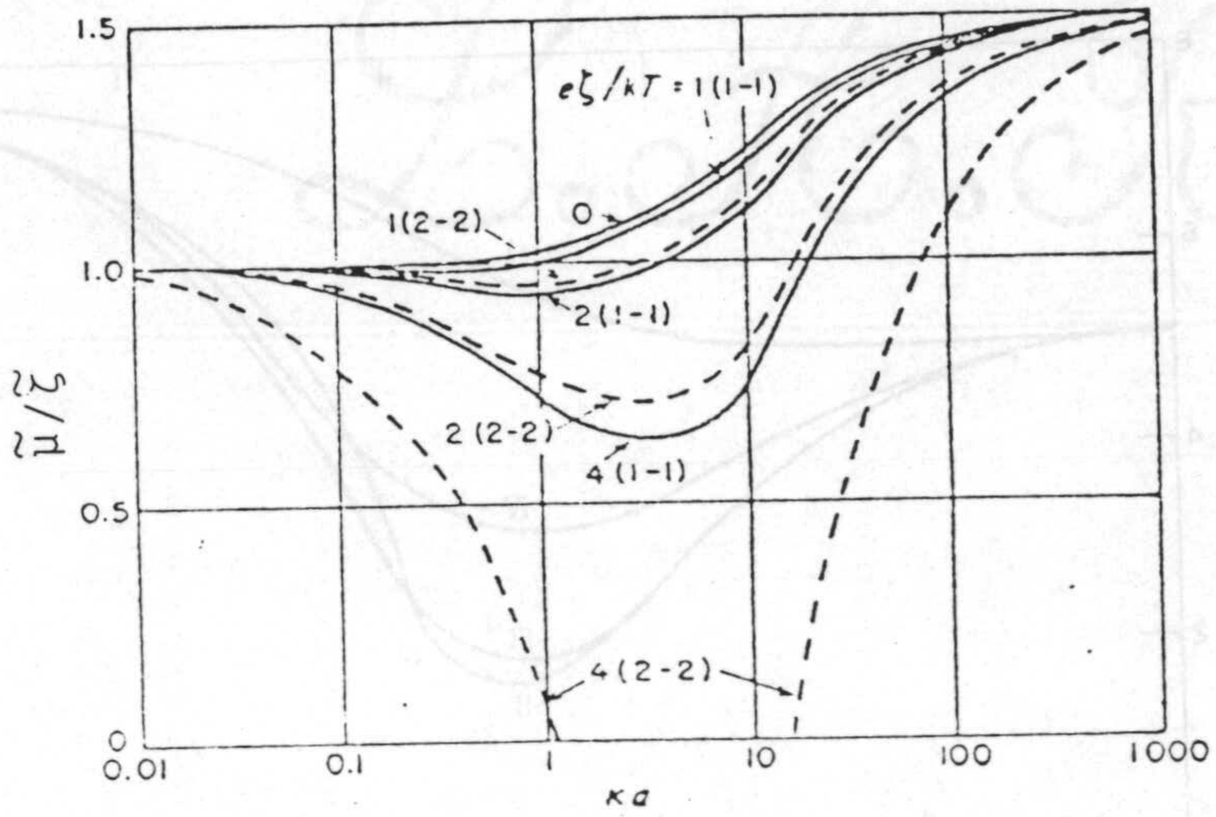



Fig. 5.2 Movilidad electroforética adimensional dividido por el potencial zeta adimensional para electrólitos simétricos.

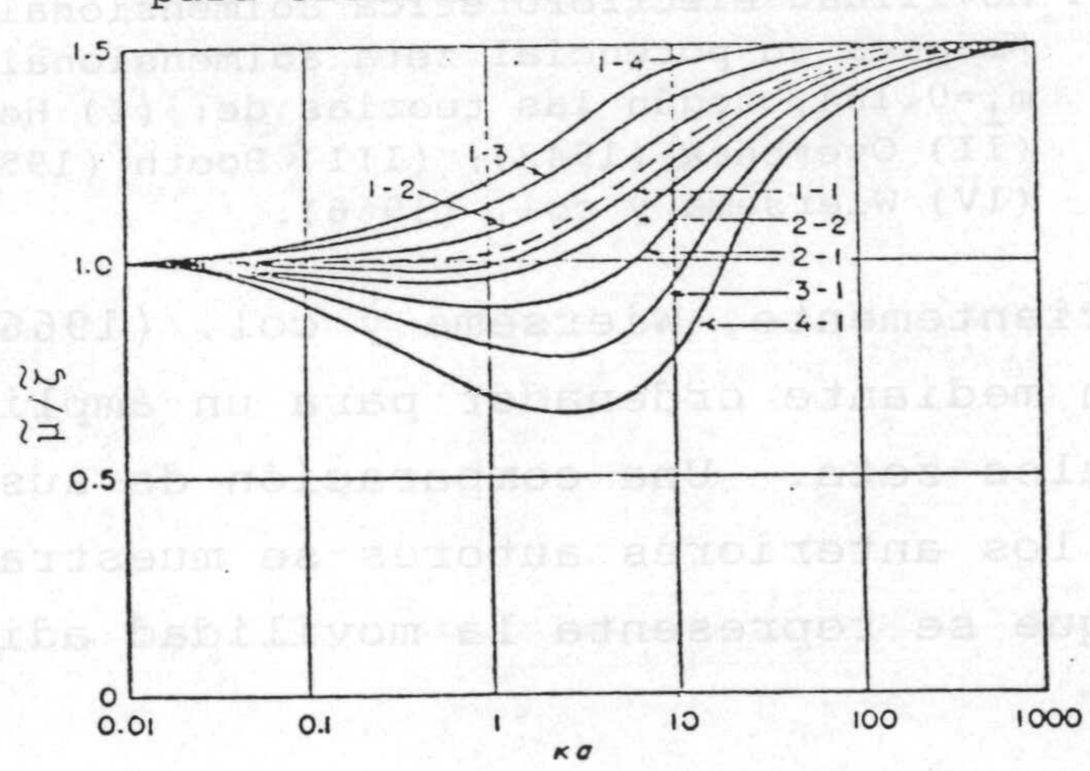



Fig. 5.3 Movilidad electroforética adimensional dividido por el potencial zeta adimensional para electrólitos asimétricos. Todas las curvas corresponden a un potencial zeta adimensional de 2 (unos 50 mV).

Para electrolito monovalente y potenciales zeta menores de 25 mV, el efecto de relajación es pequeño para todo valor de κa y las correcciones a la ecuación de Henry nunca exceden del 3%. La Fig. 5.3 muestra que, para electrólitos asimétricos, el efecto de relajación puede

ser acelerador en vez de retardador si el ión polivalente es el que lleva el mismo tipo de carga que la partícula.

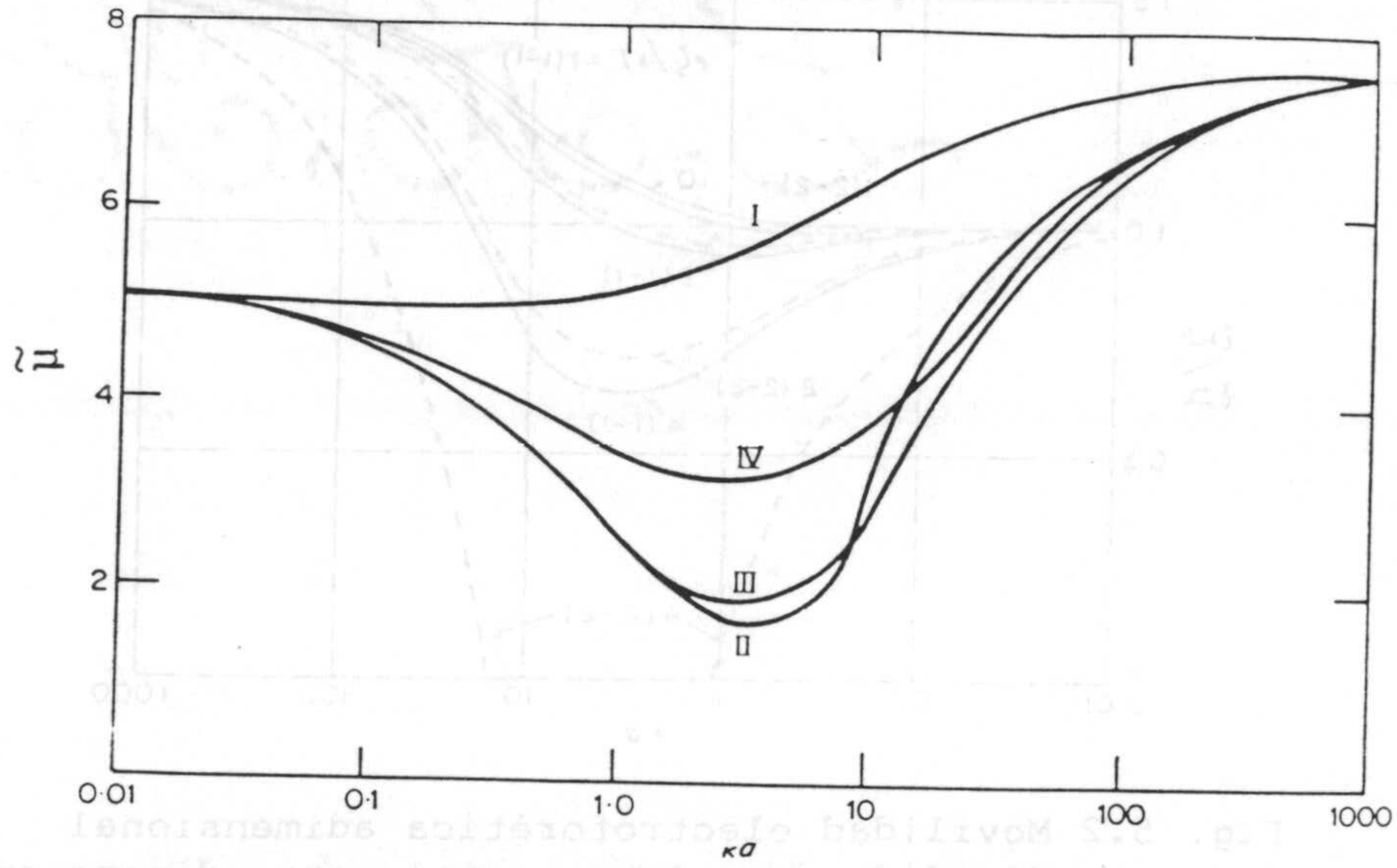



Fig. 5.4 Movilidad electroforética adimensional en función Ka para un potencial zeta adimensional de 5 y $m_{\pm}$=0.184, según las teorías de: (I) Henry (1931); (II) Overbeek (1943); (III) Booth (1950) y (IV) Wiersema y col. (1966).

Más recientemente, Wiersema y col. (1966) obtuvieron una solución mediante ordenador para un ámplio intervalo de potenciales zeta. Una comparación de sus resultados con los de los anteriores autores se muestra en la Fig. 5.4 en la que se representa la movilidad adimensional $\tilde{\mu}$ definida por

$$\tilde{\mu}=\frac{3\eta e}{2\varepsilon kT}\mu \qquad (5.6)$$

en función de κa. En términos de esta variable, la ecuación de Hückel toma la forma

$$\tilde{\mu}=\tilde{\zeta}=\frac{e\zeta}{kT} \qquad (5.7)$$

con $\tilde{\zeta}$ el potencial zeta adimensional; y la ecuación de

Smoluchowski se reduce a

$$\tilde{\mu}=\frac{3}{2}\tilde{\zeta} \qquad (5.8)$$

De la Fig. 5.4 se puede ver que las soluciones analíticas aproximadas están en buen acuerdo, pero sobreestiman la magnitud de la corrección por relajación para valores intermedios de $\kappa a$, al menos para el valor de $\tilde{\zeta}(=5)$ indicado en dicha figura. Para valores más pequeños de $\tilde{\zeta}$, la corrección por relajación disminuye significativamente y las curvas II, III y IV se aproximan a la curva de Henry, I, que es válida para todo $\kappa a$, si $\tilde{\zeta}<1$. La magnitud de la corrección por relajación depende del parámetro $m_{\pm}$, que representa la movilidad adimensional de los coiones (+) y los contraiones (-):

$$m_{\pm}=\frac{2\varepsilon RT}{3\eta\Lambda^{o}_{\pm}}z^{2}_{\pm} \qquad (5.9)$$

donde R es la constante universal de los gases.

El cálculo del potencial zeta a partir de la movilidad electroforética usando el procedimiento de Wiersema no es una tarea fácil: se han de preparar una serie de gráficas con el fin de interpolar los valores de las funciones necesitadas, especialmente si se parte de los sistemas electrolíticos más simples. También presenta limitaciones sobre el valor máximo de $\tilde{\zeta}$ que se puede calcular, especialmente para $z_i>1$. El comportamiento general de la solución se puede observar en la Fig. 5.5 para un valor de $m_{\pm}=0.184$ (correspondiente a un electrólito 1:1 con conductividades iónicas límites de 70 $\Omega^{-1}cm^{2}$/equiv., por ejemplo el KCl). Se puede ver que: (i) $\tilde{\mu}$ se aproxima a $\tilde{\zeta}$ para valores bajos de $\kappa a$ (ecuación de Hückel); (ii) $\tilde{\mu}$ se aproxima a la ecuación de Smolu-

chowski para altos valores de κa; (iii) la corrección por relajación es más importante para valores de κa en la región 1 a 10 y (iv) no es posible una única asignación de $\tilde{\zeta}$ para una movilidad particular.

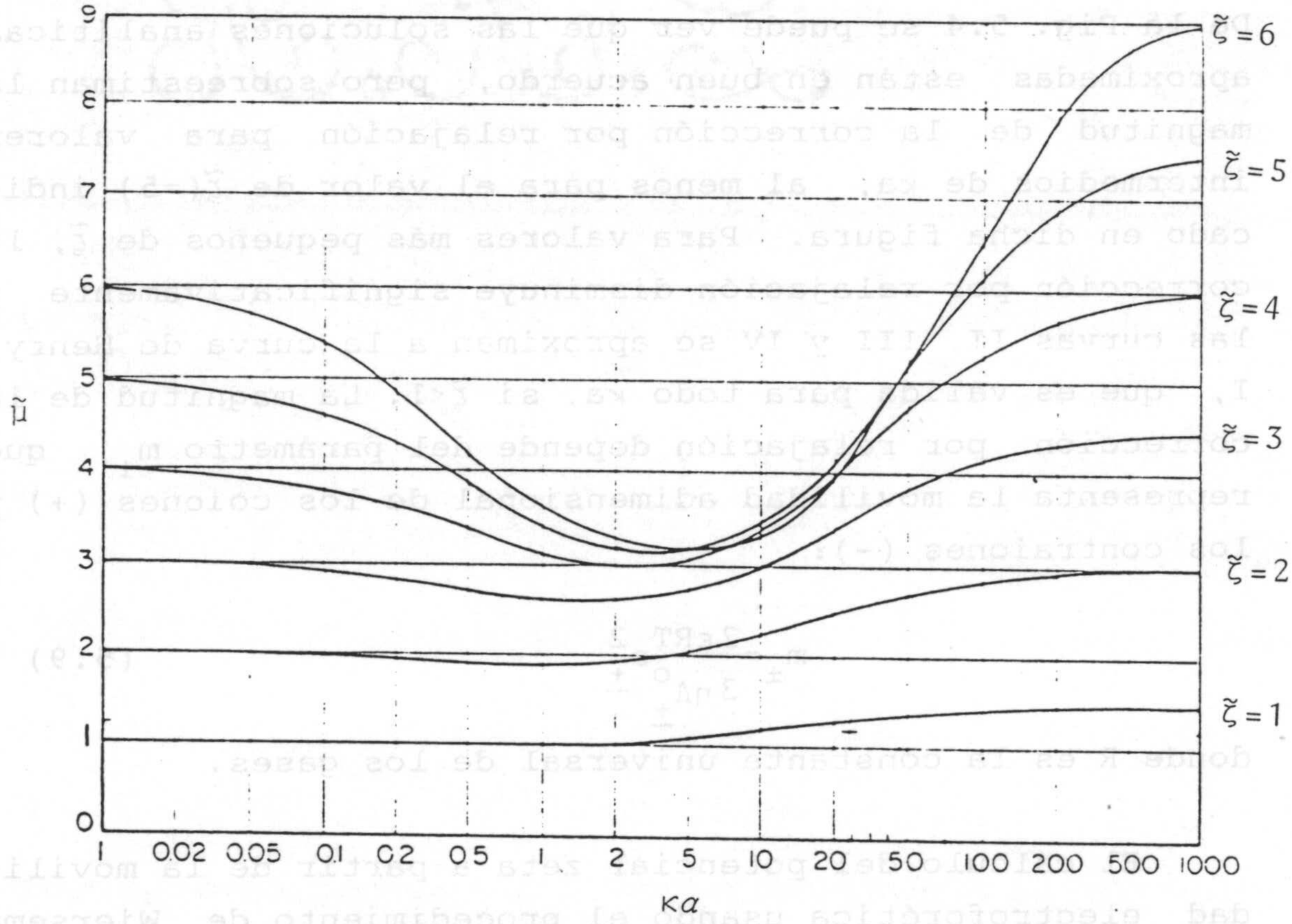



Fig. 5.5 Movilidad reducida en función de $\kappa a$ para distintos valores de $\zeta$, para $z_+ = z_- = 1$, $m^+ = m^- = 0.184$. Tomada de Wiersema *et al*.,1966.

Debido a (i) raramente se justifica el uso de la ecuación de Hückel en las disoluciones acuosas o en aquellas en que los electrólitos estén ámpliamente disociados. En efecto, aún para partículas tan pequeñas como de 200 Å de radio, la concentración de electrólito ha de ser del orden de $10^{-6}$ M para que $\kappa a<0.1$, y tales concentraciones iónicas son dificiles de controlar. Para disolventes no iónicos el valor de κ puede ser muy pequeño y entonces se puede justificar el uso de la ecuación de

Hückel.

Una solución numérica más efectiva del problema de la electroforesis para una esfera la proporcionaron O'Brien y White (1978). Partiendo del mismo conjunto de ecuaciones que los anteriores autores, muestran cómo su solución se puede obtener mediante la resolución de dos problemas más simples: (a) cálculo de la fuerza $\vec{F}_1$ requerida para mover la partícula a una velocidad $\vec{v}$ sin campo eléctrico aplicado y (b) cálculo de la fuerza $\vec{F}_2$ necesaria para mantener la partícula en reposo en presencia de un campo eléctrico $\vec{E}$ aplicado.

Suponiendo que los campos y velocidades son suficientemente pequeños para asegurar la linealidad, dichas fuerzas se pueden escribir como

$$\vec{F}_1=\alpha\vec{v} \quad y \quad \vec{F}_2=\beta\vec{E} \tag{5.10}$$

donde los parámetros $\alpha$ y $\beta$ son independientes de $\vec{v}$ y $\vec{E}$. La suma de estas dos fuerzas corresponde a la fuerza neta sobre la partícula, que debe ser nula, por lo que

$$\alpha\vec{v}=-\beta\vec{E}$$

y por tanto la movilidad electroforética resulta ser igual a

$$\mu=-\frac{\beta}{\alpha} \tag{5.11}$$

Los resultados obtenidos por estos autores para el KCl se muestran en las Figs. 5.6 y 5.7, y concuerdan con los de Wiersema en la región en la que ambos coinciden, $\tilde{\zeta}<5$.

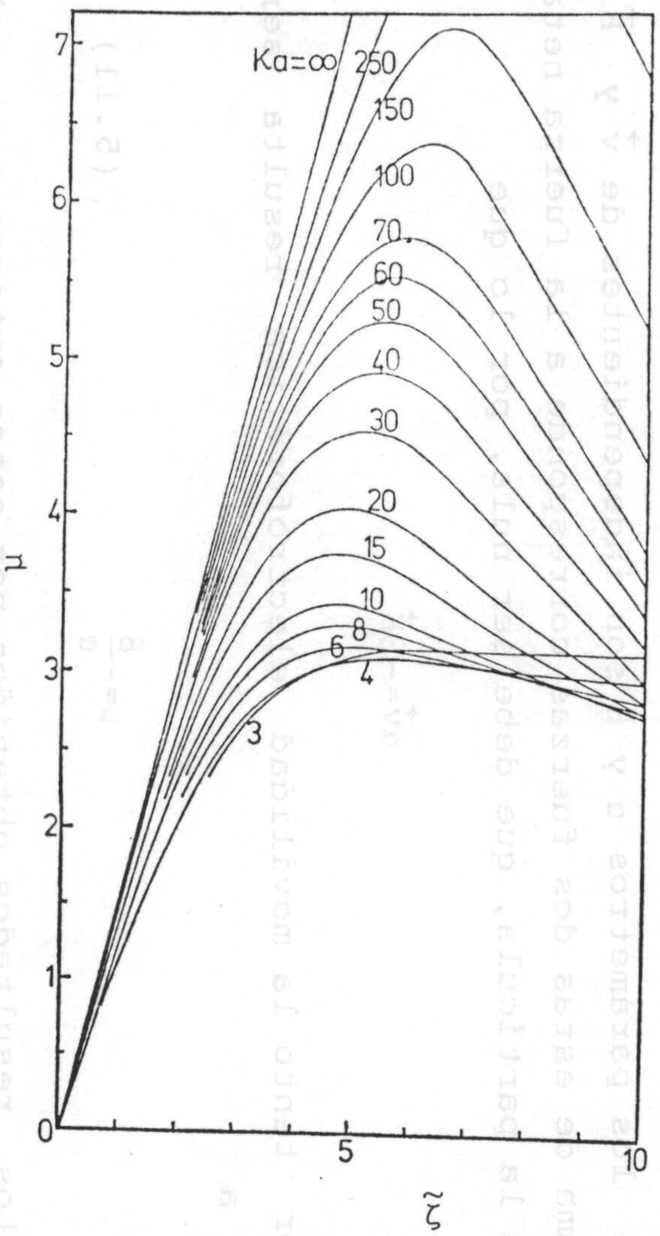



Fig. 5.7 Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White.

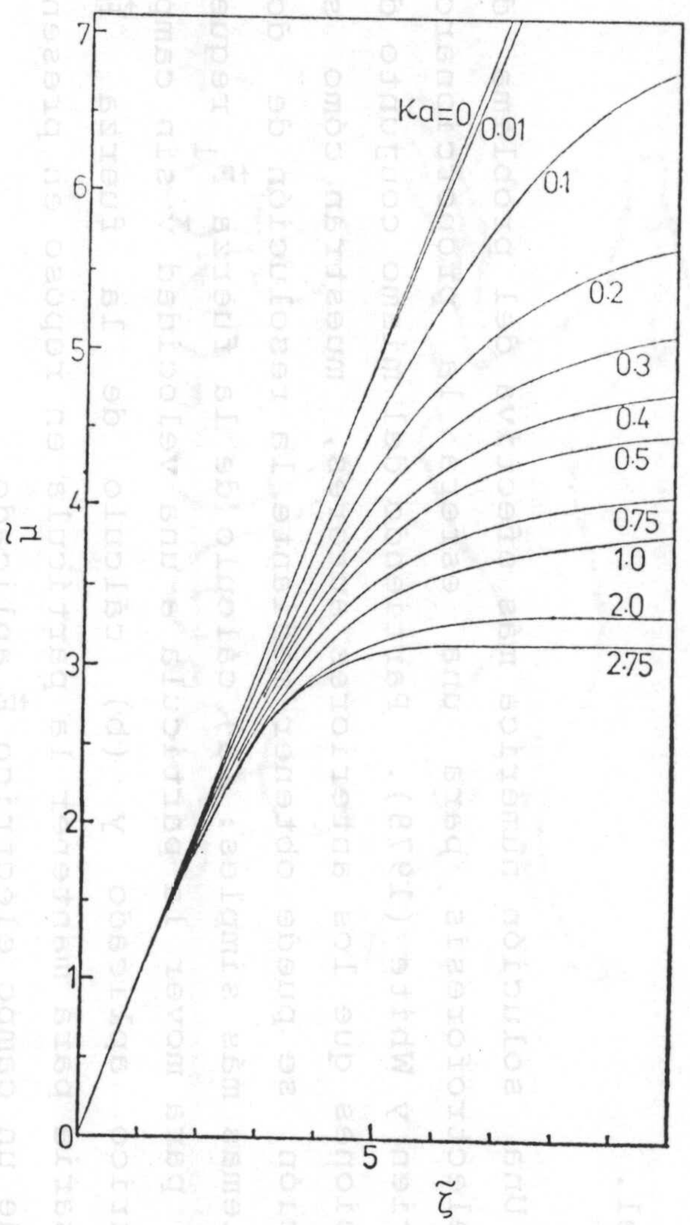



Fig. 5.6 Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O´Brien y White.

En la fig. 5.6 se puede ver cómo: (i) para todos los valores de $\kappa a<2.75$ la movilidad reducida es una función monótona creciente del potencial zeta reducido (al menos para $\tilde{\zeta}<10$); (ii) a bajos valores del potencial zeta reducido, todas las curvas convergen asintóticamente a la ecuación de Hückel y (iii) para valores de $\kappa a\sim 2.75$ la movilidad $\tilde{\mu}$ presenta una meseta para un valor ~3.17 y para $\tilde{\zeta}>5$.

En la fig. 5.7 se puede ver cómo: (i) existe un máximo en la movilidad reducida para todos los valores de $\kappa a>3$; (ii) el valor máximo aumenta con $\kappa a$ para $\kappa a>4$; (iii) el potencial zeta reducido correspondiente al máximo de movilidad es del orden de 5 y aumenta muy poco al aumentar $\kappa a$ y (iv) las curvas tienden a la ecuación de Smoluchowski al aumentar $\kappa a$.

La solución de O'Brien-White mediante un programa de ordenador se describe en el apéndice A.2 a 10. Dicho programa, que se utilizó en este trabajo, permite introducir una colección arbitraria de valencias, concentraciones y conductividades iónicas límites, a cualquier temperatura, y calcular $\zeta$ para un radio de partícula dado en función del valor obtenido de la movilidad.

## II.D. POTENCIAL ZETA Y ESTABILIDAD DE LOS COLOIDES.

Una dispersión coloidal se puede considerar como estable si no hay ningún cambio en el número total de partículas con el tiempo. Hay varios mecanismos (principalmente tres) mediante los cuales puede disminuir dicho número de partículas. Uno es consecuencia de la gran energía libre interfacial asociada con las partículas

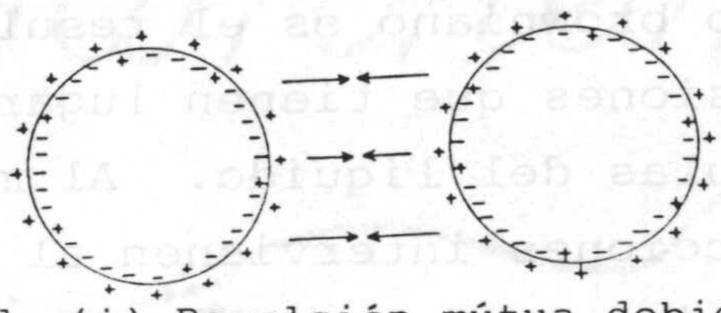
pequeñas, que tenderá a disminuir mediante cristalización hasta un valor que haga mínima el área superficial; la velocidad a la que esto ocurre en los sistemas liofóbos es insignificante. La sedimentación debida a la gravedad tiende también, con el tiempo, a reducir el número de partículas, pero sólo es importante para partículas con gran densidad, ya que normalmente la agitación térmica es suficiente para mantener dispersas las partículas pequeñas. Para las dispersiones de partículas sólidas en medios líquidos la causa primaria de inestabilidad es la floculación. En ésta, las partículas, bajo la influencia del movimiento browniano, tienden a juntarse y formar grupos de agregados y/o partículas primarias. En dichos grupos, las partículas mantienen su identidad original. La frecuencia de las colisiones depende de la concentración y propiedades físicas de las partículas, la viscosidad del medio y la temperatura.

Normalmente, todos los coloides, tanto orgánicos como inorgánicos, presentan una carga negativa cuando están dispersos en agua. El potencial zeta de dichos sistemas suele tomar valores alrededor de -14, hasta -30 mV. Valores de potencial zeta menos negativos que -14 mV representa el principio para la aglomeración. Valores más negativos que -30 mV generalmente proporcionan suficiente repulsión mútua para obtener estabilidad. Sin embargo, para asegurar la estabilidad con un factor razonable de éxito, el potencial zeta debe crecer hasta el intervalo de -45 a -70 mV (Riddick 1968).

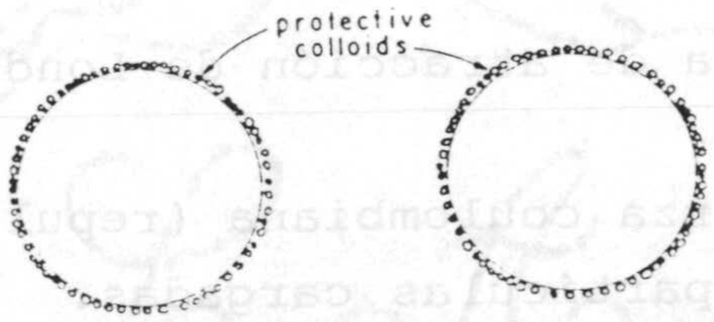
Para asegurar la estabilidad, cada coloide debe retener completamente su identidad sin aglomerarse. Esto se puede llevar a cabo mediante:

(i) Adsorción sobre el coloide de un electrólito o polielectrólito aniónico para crear una fuerte repulsión mútua.

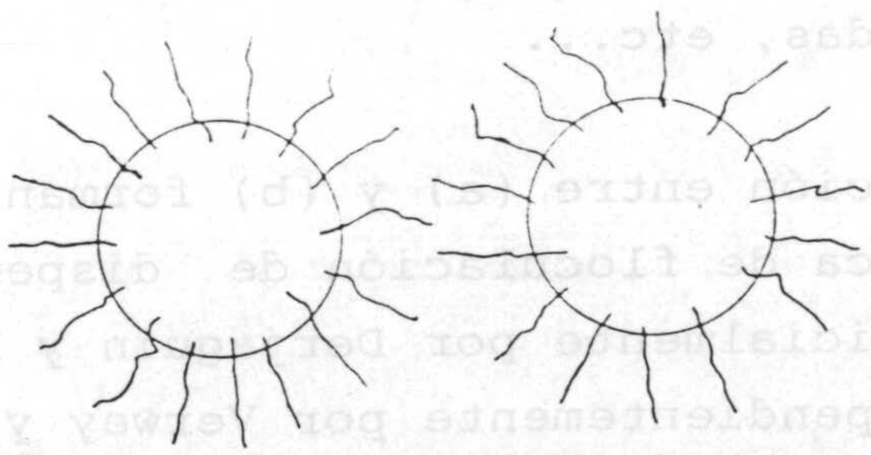
(ii) Adsorción de un coloide protector fuertemente hidratado, como la gelatina, sobre un coloide hidrófobo. En este caso, la afinidad por el agua excede la atracción mútua de partículas adyacentes.



Método (i) Repulsión mútua debida a potenciales zeta elevados.




Método (ii) Adsorción de un pequeño coloide liófilo sobre un gran coloide electronegativo.



Método (iii) Estabilidad estérica debida a la adsorción de un polímero con gran movilidad de su cadena.

Fig. D.1 Tres métodos para la obtención de la estabilidad de un coloide.

(iii) Adsorción de un polímero no iónico de longitud de cadena suficientemente larga para crear un obstáculo estérico que prevenga el que dos partículas puedan acercarse lo suficiente para unirse. Es lo que se denomina estabilidad estérica.

Estos tres mecanismos se muestran en la Fig. D.1.

El movimiento browniano es el resultado mecánico de innumerables colisiones que tienen lugar entre las partículas y las moléculas del líquido. Al menos tres grandes tipos de interacciones intervienen al aproximarse las partículas entre sí:

(a) La fuerza de atracción de London-van der Waals.

(b) La fuerza coulombiana (repulsiva o atractiva) asociada con las partículas cargadas.

(c) La fuerza repulsiva surgida por solvatación, capas adsorbidas, etc...

La relación entre (a) y (b) forman las bases de la teoría clásica de floculación de dispersiones liófobas propuesta inicialmente por Derjaguin y Landau (1941) en Rusia e independientemente por Verwey y Overbeek (1948) en Holanda, y que ahora se conoce como la teoría DLVO.

En general una dispersión coloidal será estable durante un periodo razonable de tiempo si (b) y/o (c) superan a (a) en un factor tal que exista una barrera de energía de varios ordenes de magnitud superior a la energía térmica, kT, de las partículas. Cuando (a) supera a (b) y (c) a todas las distancias entre las partículas,

la dispersión floculará tan rápido como las partículas puedan difundirse entre sí.

Las fuerzas de London-van der Waals son de naturaleza electromagnética y tienen su origen en la interacción entre los dipolos, tanto permanentes como inducidos, de las partículas. Se puede demostrar que dicha interacción, entre partículas idénticas, es siempre atractiva. Cuando la distancia más corta entre las superficies de las partículas, H, es menor que el radio de las partículas, a, entonces una expresión aproximada para la energía de interacción es

$$V_A = -\frac{Aa}{12H} \qquad (D.1)$$

donde A es la denominada constante de Hamaker.

Dado que en un medio, que contiene iones, una partícula cargada junto con su doble capa eléctrica es en conjunto eléctricamente neutro, no existe fuerza coulombiana neta entre las partículas cargadas cuando éstas se hallan a gran distancia entre sí. A medida que se aproximan, las partes difusas de las dobles capas se solapan dando origen a una fuerza repulsiva que aumenta a medida que la distancia entre las partículas disminuye. La distancia a la que las fuerzas repulsivas se hacen más importantes aumenta con el espesor de la doble capa y la intensidad de la fuerza aumenta con el potencial zeta. Para partículas que están suficientemente lejanas entre sí para que no exista interacción entre ellas, las características de la doble capa de cada partícula se determinan mediante la carga superficial (o el potencial superficial) y la fuerza iónica así como las propiedades del medio. Cuando las partículas se aproximan debe ocurrir

algún cambio en estos parámetros, pero para la estimación de la energía de interacción se supone la constancia tanto del potencial superficial (que implica un rápido establecimiento del equilibrio de adsorción) como de la carga superficial (que implica una lenta desorción). Utilizando la aproximación de Debye-Hückel, Derjaguin (1940a,b) obtuvo la siguiente expresión:

$$V_R=\frac{1}{2}\,\varepsilon a\zeta^2 \ln(1+\exp(-\kappa H)) \qquad (D.2)$$

válida para $\frac{ze\zeta}{kT}<2$ y $\kappa a>10$

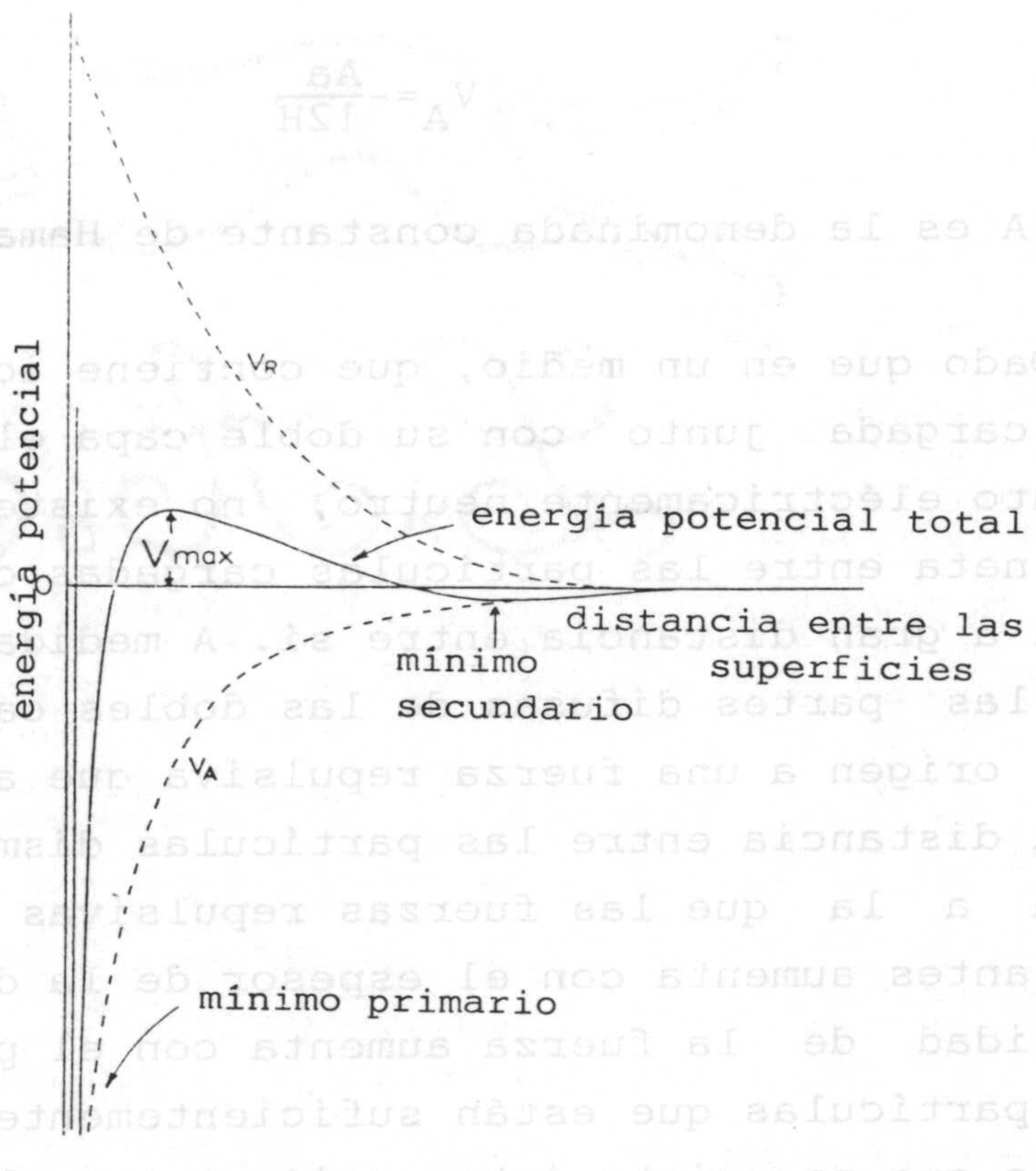



Fig. D.2 Curvas de energía potencial para la interacción entre dos superficies cargadas.

La energía total de interacción se obtiene sumando las energías de atracción y de repulsión tal y como se ilustra en la Fig. D.2 para una partícula de radio entre 0.1 y 1 μm en una disolución acuosa conteniendo una concentración alrededor de $10^{-2}$ M de un electrólito 1:1 para el que la intensidad de las fuerzas atractivas y repulsivas es muy similar.

Como se puede ver en la figura, la atracción predomina a cortas distancias. A muy cortas distancias, del orden de las distancias atómicas, de la superficie, predomina la repulsión pero se conoce poco sobre este efecto y normalmente se ignora en los problemas relacionados con sistemas coloidales. Antes de que las partículas puedan tener un contacto permanente en el mínimo primario, deben vencer la barrera de energía potencial, Vmax. Siempre que la barrera sea más grande que la energía térmica de las partículas, muy pocas harán contacto y el sistema será estable. Pero si el mínimo secundario es de una altura >>kT entonces las partículas flocularán con una capa líquida entre ellas. Dado que ambas fuerzas son aproximadamente proporcionales al radio de la partícula, el mínimo secundario se hace más importante al aumentar el radio. El efecto también aumenta al aumentar la concentración de electrólito que reduce la distancia sobre la que operan las fuerzas repulsivas, y también reduce la barrera de energía, lo que de nuevo promociona la floculación. Los sistemas que floculan en el mínimo secundario tienden a ser reversibles, es decir, pueden ser redispersados mediante agitación; mientras que los que lo hacen en el mínimo primario necesitan mucha más energía para ser redispersados.

El efecto de reducir la concentración de electrólito

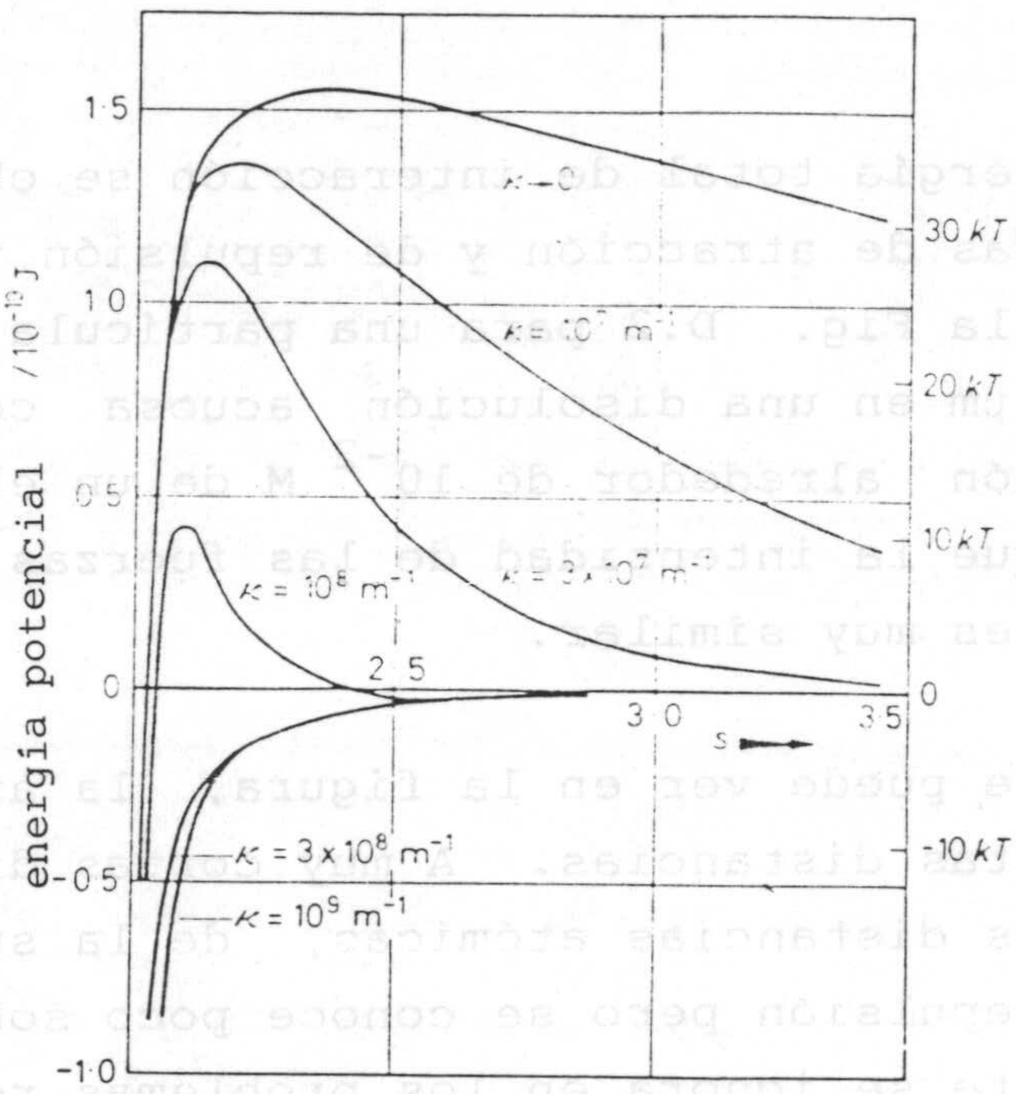



Fig. D.3 Influencia de la concentración de electrólito sobre la energía potencial de interacción entre dos partículas esféricas. $\zeta$ =25.6 mV

$a=10^{-7}$m T=298 K $A=10^{-19}$ J s=R/a

(R=distancia entre los centros de las partículas)

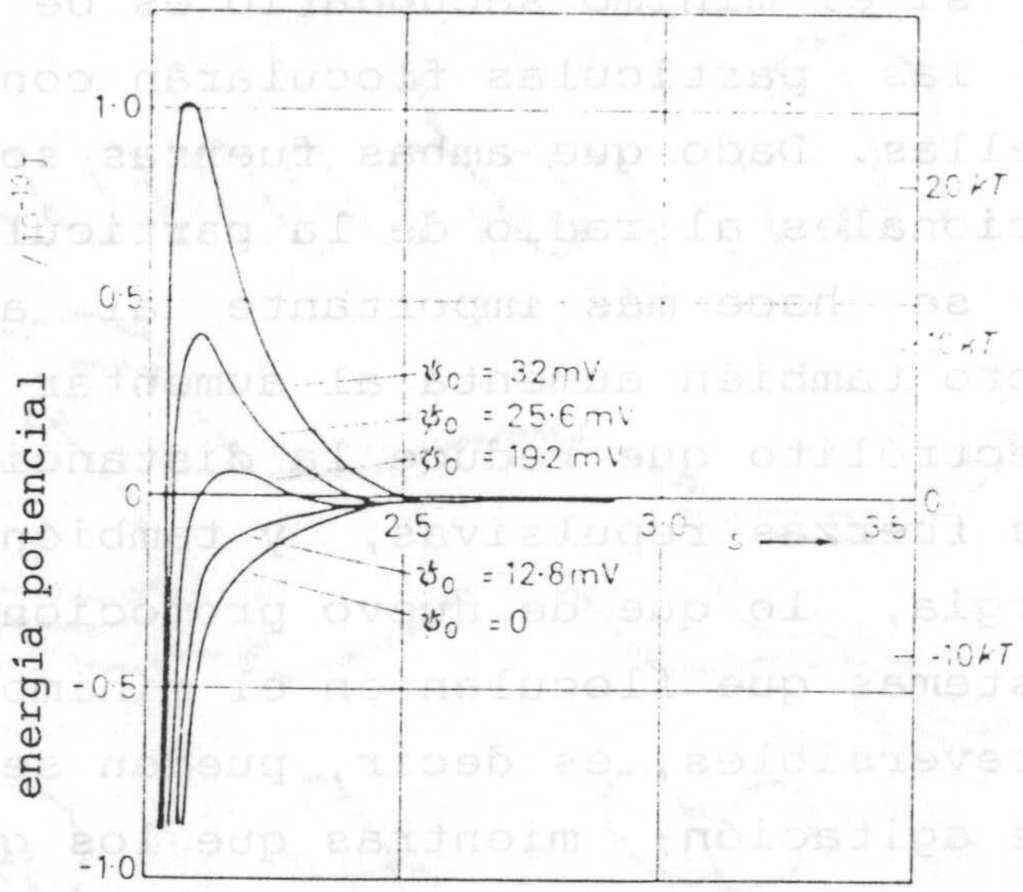



Fig. D.4 Influencia del potencial superficial sobre la energía potencial de interacción entre dos partículas esféricas. $K=10^{8}$ $m^{-1}$
$a=10^{-7}$ m T=298 K $A=10^{-19}$ J s=R/a
(R=distancia entre los centros de las partículas).

(incrementando $\kappa^{-1}$ a $\zeta$ constante) y el de reducir $\zeta$ (manteniendo $\kappa$ constante) sobre la energía potencial total se muestra en las figs. D.3 y 4, respectivamente (Verwey y Overbeek 1948, Overbeek 1952).

Una relación empírica entre el potencial zeta y el comportamiento de la coagulación fue descrita inicialmente por Eilers y Korff (1940). Estos autores mostraron que el inicio de la inestabilidad está asociado con un rápido decrecimiento en el valor de la función $\zeta^2 \kappa^{-1}$. Una justificación teórica para esta regla la proporcionó Derjaguin (1940a,b) en base a la aproximación de Debye-Hückel. La expresión para la energía total de interacción entre dos esferas que se aproximan se puede escribir con ayuda de las ecuaciones (D.1 y 2) como

$$V(H)=kTb(\ln(1+\exp(-\kappa H))-\frac{m}{\kappa H}) \qquad (D.3)$$

donde $b=\frac{\varepsilon a \zeta^2}{2kT}$ y $m=\frac{A\kappa}{6\varepsilon\zeta^2}$

Derjaguin (1940b) demuestra que la anterior ecuación presenta un mínimo y también un máximo (a valores pequeños de H) siempre que m sea menor que alrededor de 0.5. Se produce una rápida coagulación cuando el máximo en V empieza a anularse demostrando que aparece un rápido decrecimiento en la estabilidad cuando $m<\frac{1}{6}$, que corresponde a $\zeta^2 \kappa^{-1} < A \varepsilon^{-1}$.

Para un sistema dado, las cantidades A y $\varepsilon$ son fijas, por lo que variando el electrólito (en tipo y concentración) se producirá inestabilidad a un valor particular de $\zeta^2 \kappa^{-1}$. Eilers y Korff (1940) encontraron que la inestabilidad se presenta a valores de $\zeta^2 \kappa^{-1}$ alrededor de $10^{-2}$ a $10^{-3}$ $(mV)^2.cm$.

# III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

## III.A. MATERIALES.

### III.A.1. INTRODUCCION.

En este apartado del capítulo se presenta en primer lugar una relación (Tabla 1.1) de las sustancias empleadas en este trabajo, junto con su origen y características generales. En un segundo apartado se describe la molécula del colesterol y la estructura espacial en la que cristaliza, así como un estudio acerca de la forma y tamaño de las partículas de colesterol utilizadas para la medida de la movilidad electroforética. El tercer apartado se dedica a una descripción somera de la estructura de las distintas sales biliares y, finalmente, en el cuarto apartado se discute el problema de la colelitiasis en su estadio inicial de formación de los cálculos de colesterol en la bilis.

Tabla 1.1

| Sustancia | Fabricante | Calidad | P.M. (g/mol) |
|---|---|---|---|
| Colesterol | Carlo Erba | USP-Cod.Franc | 386.65 |
| HCl 37% | Carlo Erba | RPE | 36.461 |
| NaOH | Merck | Pro Análisis | 40. |
| NaCl | Carlo Erba | RPE | 58.443 |
| KOH | Merck | Pro Análisis | 56.11 |
| KCl | Merck | Pro Análisis | 74.56 |
| $Cl_2Ca.3\ 1/2\ H_2O$ | Probus | Químicamente puro | 173.99 |
| $Cl_3Al.6H_2O$ | Probus | Reactivo | 241.44 |
| $Th(NO_3)_4.4H_2O$ | FEROSA | Puro | 552.15 |
| Etanol | Merck | Pro Análisis | 46.07 |
| Colato sódico | Serva | Grado analítico | 430.5 |
| Deoxicolato sódico | Serva | Puro | 414.6 |
| Glicodeoxicolato sódico | Sigma | | 471.6 |
| Glicocolato sódico | Sigma | Grado I | 487.6 |
| Taurodeoxicolato sódico | Sigma | | 521.7 |
| Taurolitocolato sódico | Sigma | | 505.7 |
| Taurocolato sódico | Sigma | | 537.7 |
| Glicoquenodeoxicolato sódico | Sigma | Grado I | 471.6 |
| Tauroquenodeoxicolato sódico | Sigma | | 521.7 |
| L-α-fosfatidilcolina | Sigma | I-EH | 760.1 |

III.A.2. COLESTEROL.

La representación química convencional del colesterol con las distancias y ángulos entre sus átomos se muestra en la Fig.2.1. Los datos indicados corresponden a los valores medios obtenidos a partir de las 16 moléculas de colesterol de la celdilla unidad en las estructuras triclínicas y monoclínica del colesterol hemietanoato ($C_{27}H_{46}O.\frac{1}{2}C_2H_5OH$) (Shieh y col., 1982).

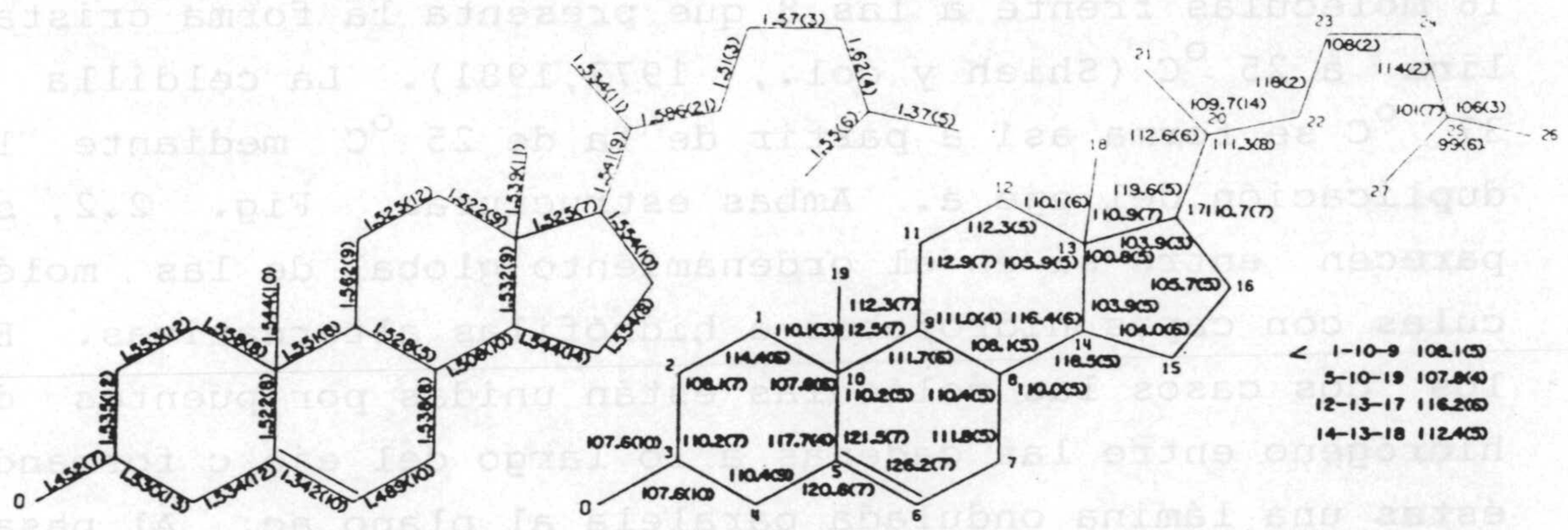


Fig. 2.1 Distancias de enlace (Å) (izquierda) y ángulos (derecha) de la molécula de colesterol.

La estructura cristalina del colesterol presenta varios aspectos notables. Uno es su tendencia a cristalizar con varias moléculas en el grupo cristalográfico asimétrico. Otro es la pseudosimetría local mostrada por estas estructuras. Las dos formas del colesterol descritas con más detalle son: el colesterol monohidratado (Craven 1976,1979) y el colesterol anhidro (Shieh y col. 1977,1981). Ambas son triclínicas, grupo espacial P1, con 8 moléculas independientes por celdilla unidad. Las dos estructuras poseen pseudosimetría local y el colesterol anhidro presenta un cambio de fase reversible varios grados por debajo de la temperatura del cuerpo humano. Dicho cambio de fase, anunciado en 1965, ha sido objeto de numerosos estudios mediante métodos termoquímicos,

cristalografía de rayos X y resonancia magnética nuclear (Spier y col. 1965; van Putte y col. 1968; Petropavlov y col. 1976; Dubler y col. 1980). La temperatura del cambio de fase obtenida por Petropavlov y col. (1976) para un monocristal fue de 31.6±0.1 $^{o}$C.

La forma cristalina que presenta el colesterol a la temperatura del cuerpo humano también pertenece al grupo espacial triclínico P1 pero la celdilla unidad contiene 16 moléculas frente a las 8 que presenta la forma cristalina a 25 $^{o}$C (Shieh y col., 1977,1981). La celdilla a 37 $^{o}$C se forma así a partir de la de 25 $^{o}$C mediante la duplicación del eje a. Ambas estructuras, Fig. 2.2, se parecen entre sí en el ordenamiento global de las moléculas con capas hidrófobas e hidrófilas alternativas. En los dos casos las moléculas están unidas por puentes de hidrógeno entre las cadenas a lo largo del eje c formando éstas una lámina ondulada paralela al plano ac. Al pasar desde la fase cristalina a 25 $^{o}$C hasta la de 37 $^{o}$C, Fig. 2.2, las moléculas A1 y E2 giran 157$^{o}$ alrededor de su eje longitudinal mientras que las A2 y E1, que en la fase a 25 $^{o}$C están relacionadas traslacionalmente con las A1 y E2, permanecen prácticamente inmóviles. Similarmente, las moléculas B1 y F2 giran 87$^{o}$ mientras que B2 y F1 permanecen inmóviles. El resto de las moléculas, incluyendo las parejas C, D, G y H, permanecen inalteradas no mostrando ninguna una rotación del núcleo esteroide superior a 4$^{o}$. El cambio en las cadenas laterales también es pequeño, excepto en las moléculas C2 y G1 cuya conformación cambia de "gauche-trans" a la más estable, desde el punto de vista energético, "trans-trans" (Duax y col., 1980) y cuyos grupos terminales isopropílicos llegan a hacerse más desordenados.

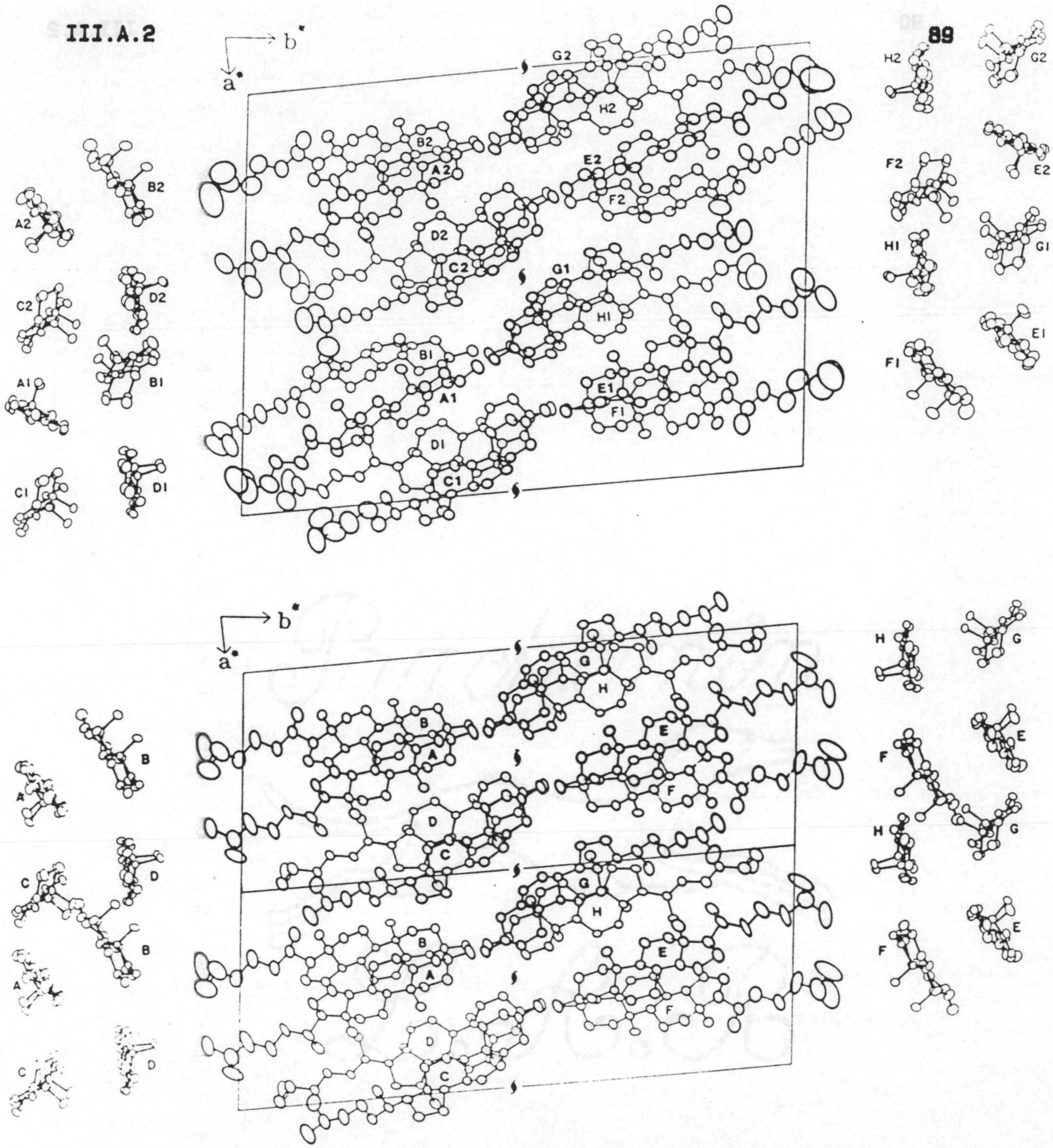



Fig. 2.2 Comparación entre la celda unidad de la estructura a 37 $^{o}$C (arriba) con dos celdas de la estructura a 25 $^{o}$C (abajo). A la izquierda y derecha de cada estructura se representa una vista de las moléculas a lo largo del eje c.

Fig. 2.3 Forma de las partículas de colesterol en una suspensión concentrada.

La forma de las particulas de colesterol se puede ver en las fotografías, tomadas del microscopio electrónico, que se muestran en la Fig. 2.3. La mostrada en la Fig. 2.4 corresponde a las realmente utilizadas para la medida de la movilidad electroforética, y se selecciona-

Fig.2.4

Fig. 2.4 Forma y tamaño de las partículas de colesterol utilizadas en los experimentos de movilidad electroforética.

ron de las anteriores mediante sedimentación, de forma que el tamaño máximo admitido, según la fórmula de Stokes, fue de 5.4 µm. El tamaño medio medido en este segundo caso, mediante un analizador de imágenes acoplado al microscopio electrónico, fue:

-) A partir del diámetro máximo, r=1.13±.49 µm
-) A partir del diámetro mínimo, r=.77±.29 µm
-) A partir del diámeto del círculo, r=.89±.35 µm

-) A partir del perímetro circular, r=.97±.4 µm
-) A partir del área, r=.96±.87 µm

## III.A.3. ACIDOS BILIARES.

El colesterol sufre en el hígado una serie de reacciones que comprenden una reducción del doble enlace, oxigenación del núcleo esteroide y destrucción parcial de la cadena lateral, dando origen a diversos ácidos íntimamente relacionados entre sí y que se denominan ácidos biliares porque se segregan en la bilis.

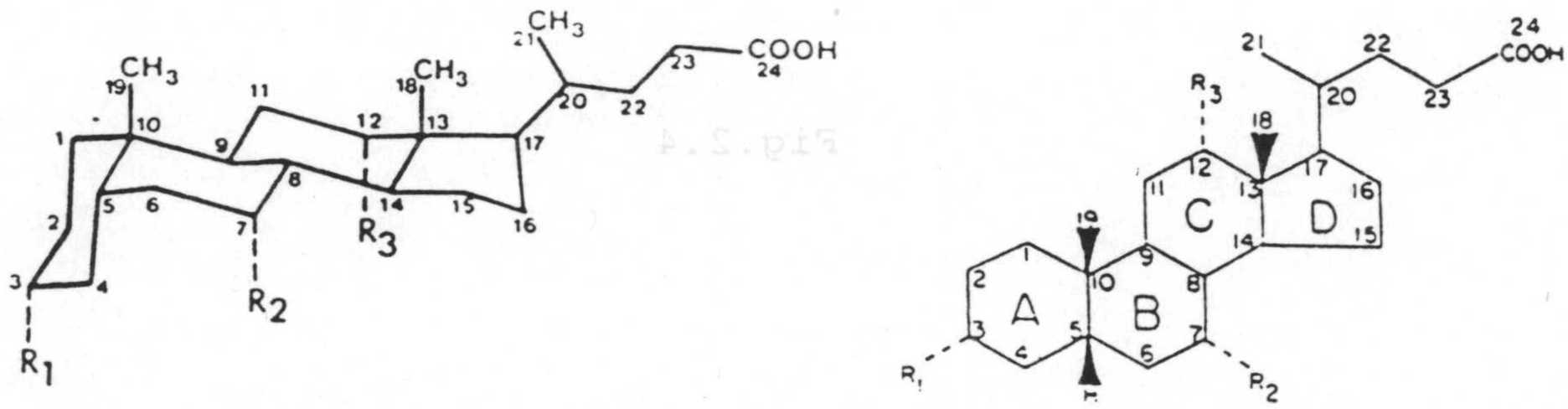



Fig. 3.1 Fórmula estructural en perspectiva (izquierda) y fórmula química convencional (derecha) de los ácidos biliares.

Los ácidos biliares más comunes son esteroides derivados de tetraciclos triterpenos. Normalmente se componen de núcleos saturados de ciclopentanofenantreno, con grupos polares hidroxilos con orientación α en posiciones específicas de los núcleos. Son posibles otras modificaciones estructurales: así, el ácido ursodeoxicólico contiene un grupo OH en 7β y el ácido dehidrocólico contiene tres sustituyentes cetónicos. Los nombres vulgares y sistemáticos así como la naturaleza de los sustituyentes $R_1$, $R_2$ y $R_3$ de la Fig. 3.1 se muestran en la Tabla 3.1 para los derivados más comunes del ácido colanoico (Kolehmainen, 1985; O'Connor y col., 1983).

Tabla 3.1

| Sustituyentes | Nombre vulgar y sistemático |
|---|---|
| $R_1=R_2=R_3=H$ | ácido colanoico |
| $R_1=R_2=R_3=OH$ | ácido cólico |
| | 3α,7α,12α-trihidroxicolanoico |
| $R_1=R_2=OH$, $R_3=H$ | ácido quenodeoxicólico |
| | 3α,7α-dihidroxicolanoico |
| $R_1=R_2=OH$, $R_3=H$ | ácido ursodeoxicólico |
| | 3α,7β-dihidroxicolanoico |
| $R_1=R_3=OH$, $R_2=H$ | ácido deoxicólico |
| | 3α,12α-dihidroxicolanoico |
| $R_1=OH$, $R_2=R_3=H$ | ácido litocólico |
| | 3α-hidroxicolanoico |
| $R_1=R_2=R_3=O$ | ácido dehidrocólico |
| | 3,7,12-tricetocolanoico |

Estos ácidos se pueden conjugar con la glicina o la taurina; tal es el caso, por ejemplo, de los ácidos glicocólico y taurocólico de Fig. 3.2 (Handbook of Chemistry and Physics, 1980-1981).

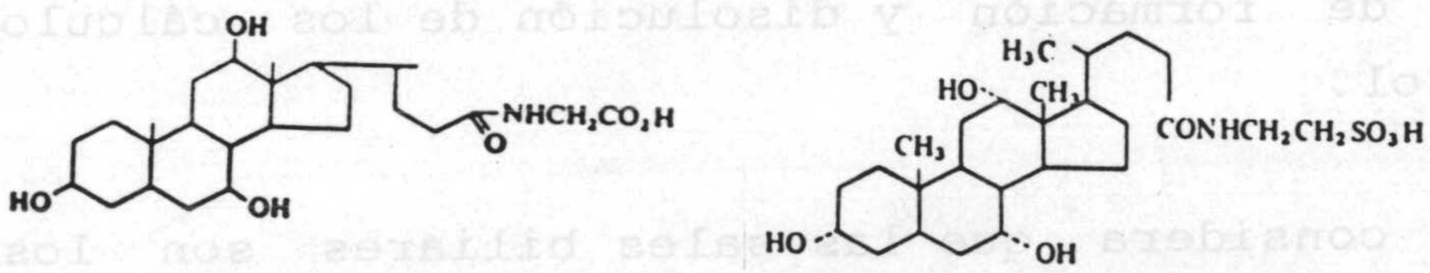



Fig. 3.2 Fórmula química convencional del ácido glicocólico (izquierda) y del ácido taurocólico (derecha).

En la Fig. 3.1 se puede observar la peculiar unión entre los anillos A y B, que hace que los qrupos hidroxilos de las posiciones 3 y 7 del ácido biliar queden más próximos entre sí. Esto da lugar a que el núcleo esteroide de la molécula de ácido biliar presente una polaridad en su mismo plano con los grupos hidrófilos situados por debajo de él, y la mayoría de los grupos metilo por

encima. Presenta además una cadena alifática terminada en un grupo carboxílico, COOH, fuertemente hidrófilo. La movilidad de este lado de la cadena permite a sus grupos polares situarse en el mismo plano que los grupos hidroxilo provocando así una mayor contribución a la polaridad de la superficie inferior de la molécula.

## III.A.4. EL PROBLEMA DE LA COLELITIASIS: FORMACION DE AGREGADOS EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE COLESTEROL-SALES BILIARES-LECITINA.

Los tres lípidos mayoritarios de la bilis, sales biliares, lecitina (la empleada en este trabajo se muestra en la Fig. 4.1) y colesterol presentan una abundante variedad de fenómenos agregativos cuando se disuelven en medio acuoso (Carey y col., 1970). Un conocimiento de estos fenómenos es de vital importancia para aclarar el mecanismo molecular por el cual estos lípidos son secretados en la bilis, para comprender su función en la absorción de grasas, y para entender las bases moleculares de formación y disolución de los cálculos de colesterol.

Se considera que las sales biliares son los más importantes surfactantes biológicos (Carey y col., 1970). Un surfactante ideal es aquel que cuando está en disolución existe como monómero a bajas concentraciones, estado en el que permanece hasta que al aumentar su concentración alcanza la denominada concentración micelar crítica, C.M.C. En ésta, y dentro de un intervalo relativamente pequeño de concentraciones en torno a ella, las moléculas empiezan a asociarse tendiendo a eliminar sus porciones hidrófobas del contacto con la fase acuosa. Los

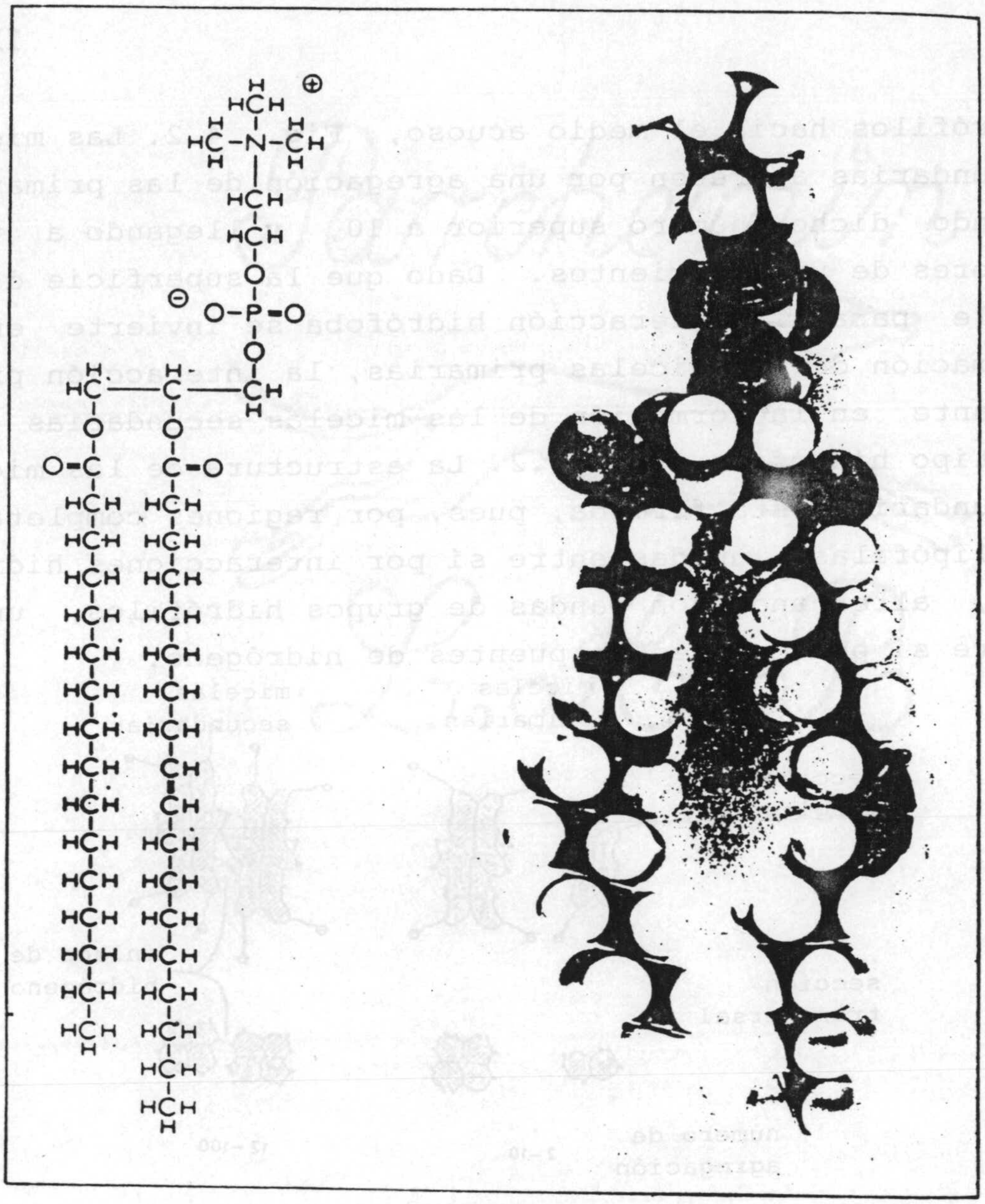


Fig. 4.1 Izquierda: estructura primaria de la fosfatidil-colina. Derecha: modelo espacial.

agregados así formados se denominan micelas. Ekwall y col. (1957), Small (1968) y Small y col. (1969) fueron los primeros en postular la formación en las sales biliares de dos tipos de micelas: las primarias y las secundarias. Las micelas primarias presentan números de agregación entre 2 y 10 llegando a tener forma esférica. En estas micelas, la posición energéticamente más favorable es aquella en que las sales biliares se disponen con las partes hidrófobas enfrentadas entre sí y los grupos

hidrófilos hacia el medio acuoso, Fig. 4.2. Las micelas secundarias aparecen por una agregación de las primarias, siendo dicho número superior a 10, y llegando a tomar valores de varios cientos. Dado que la superficie disponible para la interacción hidrófoba se invierte en la formación de las micelas primarias, la interacción predominante en la formación de las micelas secundarias será de tipo hidrófilo, Fig. 4.2. La estructura de las micelas secundarias está formada, pues, por regiones completamente lipófilas, unidas entre sí por interacciones hidrófilas, alternando con bandas de grupos hidrófilos, unidos entre sí por enlaces de puentes de hidrógeno.

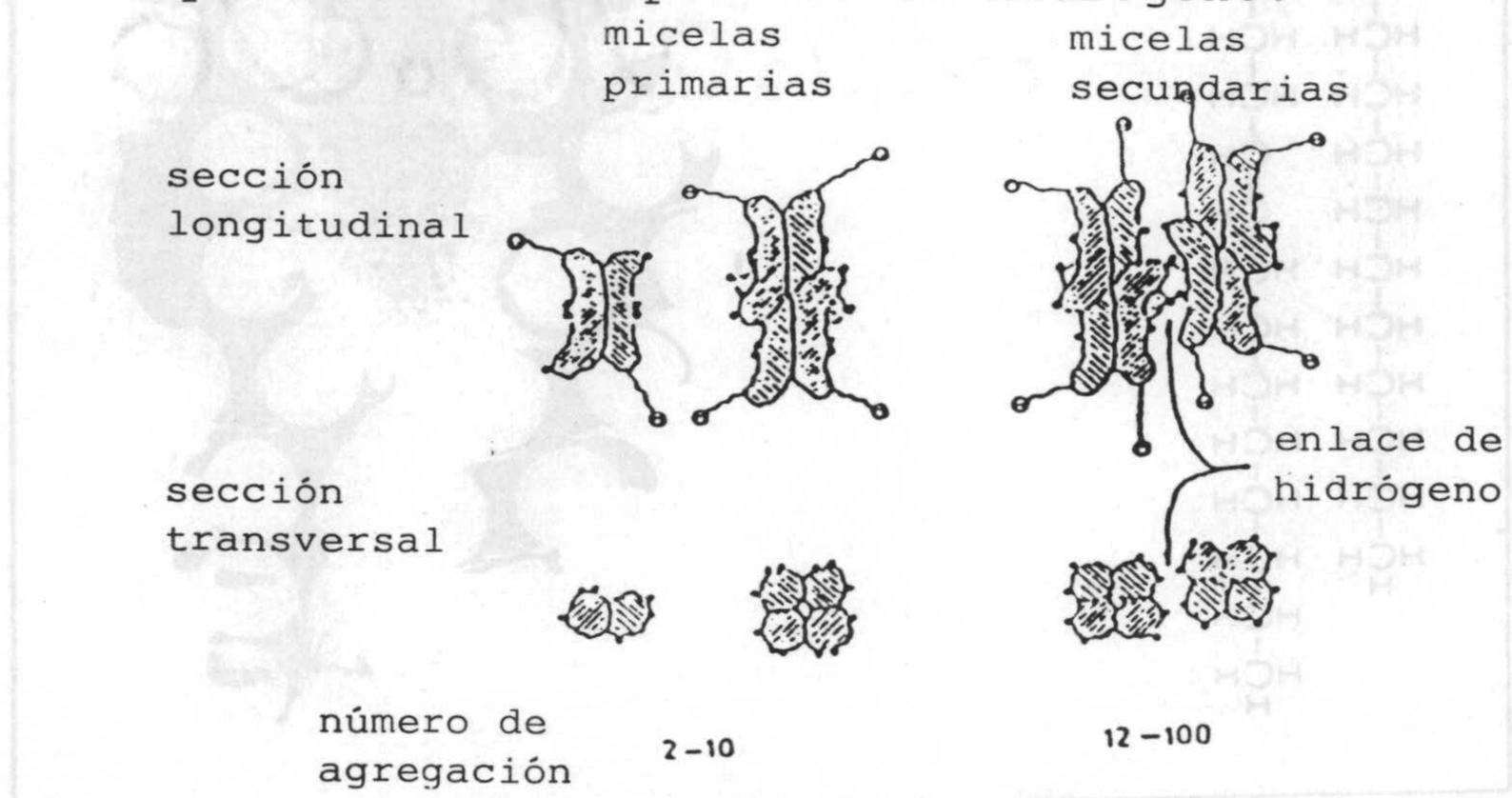



Fig. 4.2 Micelas primarias y secundarias de las sales biliares según Small.

Según Mazer y col. (1979), las sales biliares se asocian hidrófobamente cuando la concentración es igual a la C.M.C., Fig. 4.3, para formar pequeños agregados globulares, las micelas primarias, constituidos por 5 a 10 moléculas con sus partes hidrófobas enfrentadas entre sí. A concentraciones superiores a la C.M.C., estas micelas se polimerizan de forma lineal para formar micelas secundarias en forma de varilla. Estos autores concluyen que este proceso es una nueva manifestación de las inter-

acciones hidrófobas ya que se reduce la superficie de contacto entre las cadenas hidrocarbonadas y el agua sobre la superficie de la micela primaria, mediante el desplazamiento de las moléculas de agua en torno a ella.

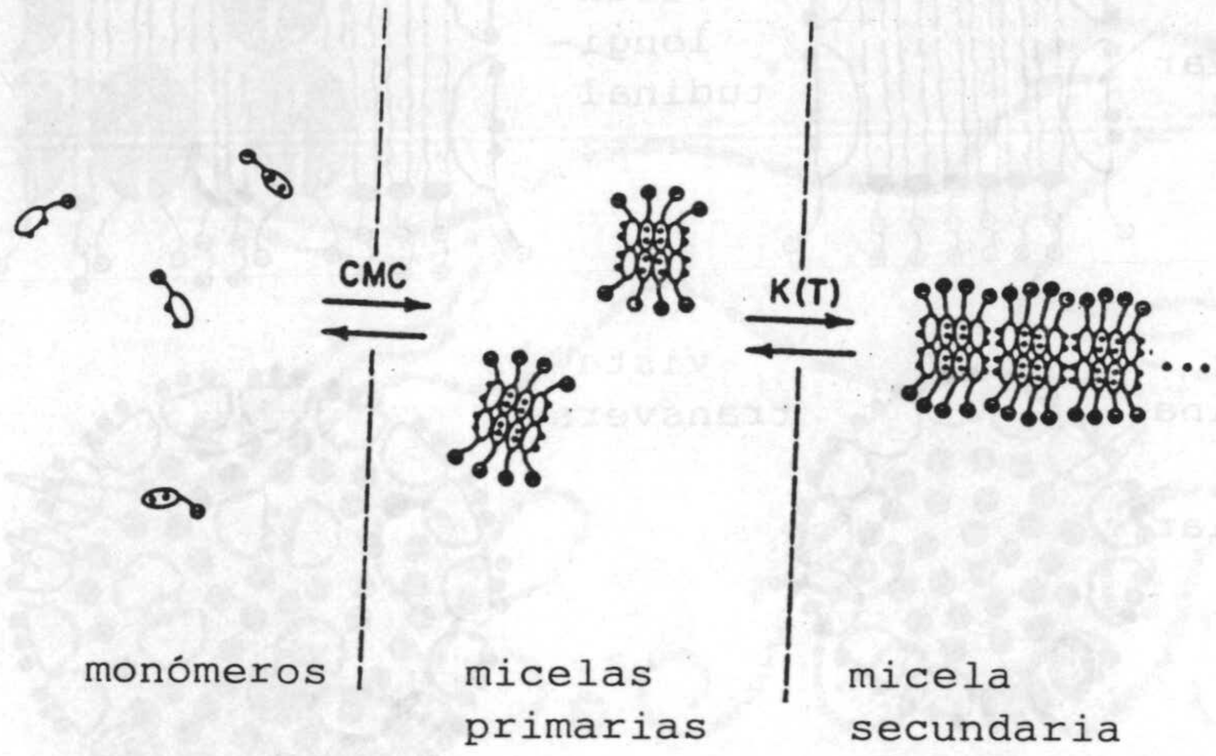



Fig. 4.3 Modelo esquemático de la agregación de sales biliares según Mazer y col.

De acuerdo con Carey y col. (1978), la capacidad de la sal biliar para solubilizar las estructuras laminares líquido-cristalinas formadas por la lecitina y otros lípidos de las membranas en disolución acuosa, juega un papel fundamental en el mecanismo de formación de la bilis. Small (1967) postuló que las sales biliares solubilizan las bicapas de lecitina dispersándolas en agregados micelares mixtos cuya estructura se muestra en la Fig. 4.4. De acuerdo con este modelo, la micela mixta está formada por una bicapa de lecitina en forma de disco, rodeada por sales biliares orientadas con sus superficies hidrófilas hacia el disolvente acuoso. Según Mazer y col. (1979, 1980, 1982), para explicar sus resultados experimentales es necesario postular que éstas no solamente cubren el perímetro de la micela mixta sino que también se encuentran en el interior de la bicapa de lecitina en una estequiometría fija, Fig. 4.4.

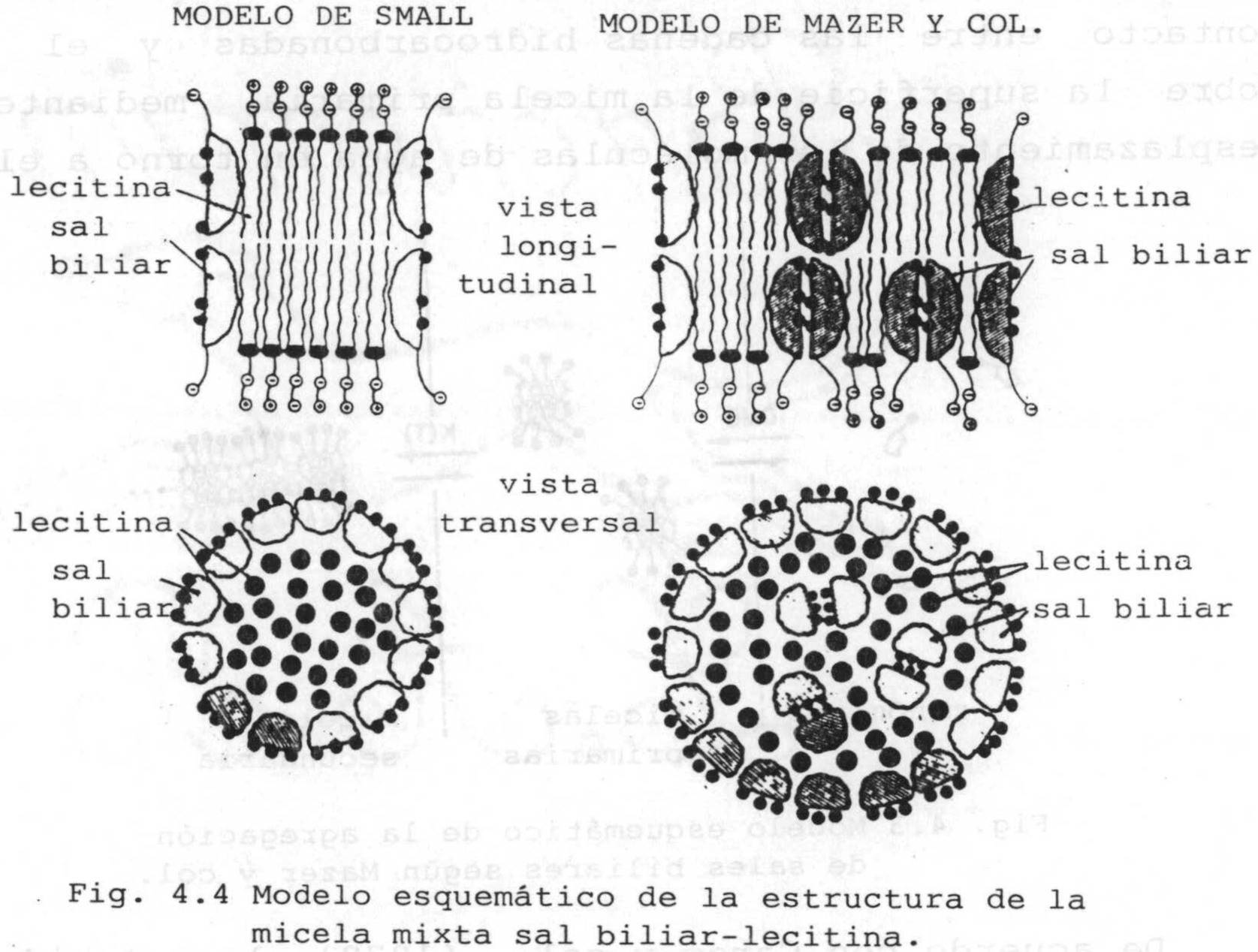



Fig. 4.4 Modelo esquemático de la estructura de la micela mixta sal biliar-lecitina.

Debido a su papel relevante en el problema de formación de los cálculos de colesterol, Mazer (1978) y Mazer y col. (1977a, 1982, 1983) investigaron sistemáticamente el proceso de solubilización del colesterol en disoluciones de sales biliares y sales biliares-lecitina así como la evolución de la precipitación del colesterol desde sistemas sobresaturados. En base a sus resultados sugieren que la solubilización del colesterol se puede analizar en términos de uniones de equilibrio en las que las micelas, en su caso de taurocolato, poseen un único sitio de enlace mientras que las micelas mixtas de lecitina-taurocolato contienen múltiples sitios de enlace dependiendo de su tamaño. Acoplando los anteriores equilibrios con el que existe entre los monómeros de colesterol y el precipitado, se obtiene el modelo de solubilización mostrado en la Fig. 4.5. Este modelo implica que el

colesterol alcanza su límite de solubilización cuando la concentración de monómeros iguala el valor de su solubilidad en agua. Mediante un análisis cuantitativo de los abundantes datos de solubilización de Carey y col. (1978), se ha estimado que, cuando se alcanza el límite de solubilidad, menos del 20% de los sitios de enlace de las micelas simples y menos del 60% de los de las micelas mixtas se encuentran ocupados, consecuencia según Mazer y col. (1982) de la bajísima solubilidad monomérica del colesterol en agua ($<10^{-7}$ M).

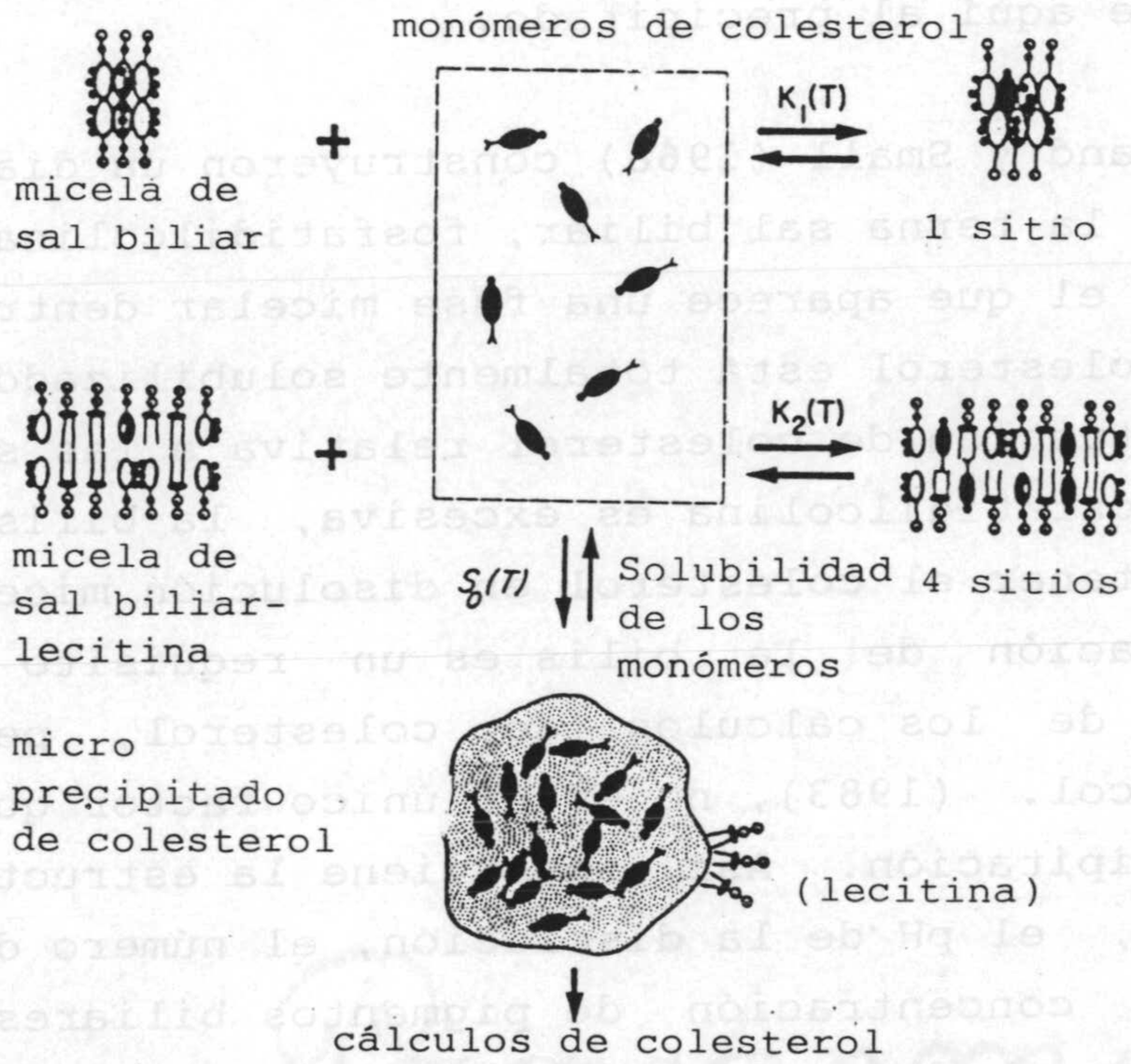



Fig. 4.5 Modelo esquemático de la solubilización del colesterol y su precipitación en sistemas con sal biliar-lecitina.

Del modelo mostrado en la Fig. 4.5 se puede también comprender la dependencia con la temperatura de la solubilidad del colesterol. A altas temperaturas (>60 $^{o}$C), se solubilizará la máxima cantidad de colesterol en la diso-

lución micelar en virtud del aumento de la solubilidad de los monómeros con la temperatura y de la mayor afinidad de los sitios de enlace. Cuando se disminuye rápidamente la temperatura del sistema, la concentración de monómeros de colesterol excederá su máxima solubilidad y si el grado de sobresaturación es mayor que el valor crítico para que ocurra la nucleación se producirá una rápida precipitación a partir de la fase monomérica, (Walton 1967), y las micelas liberarán el colesterol almacenado induciendo una posterior precipitación. Existe por tanto un flujo de colesterol desde las micelas a la fase monomérica y de aquí al precipitado.

Admirand y Small (1968) construyeron un diagrama de fases para la terna sal biliar, fosfatidilcolina y colesterol en el que aparece una fase micelar dentro de la cual el colesterol está totalmente solubilizado. Cuando la concentración de colesterol relativa a las sales biliares y fosfatidilcolina es excesiva, la bilis es incapaz de mantener el colesterol en disolución micelar. Esta sobresaturación de la bilis es un requisito para la formación de los cálculos de colesterol, pero según Attwood y col. (1983), no es el único factor que influye en la precipitación. Así, interviene la estructura de la sal biliar, el pH de la disolución, el número de contraiones, la concentración de pigmentos biliares y otros agentes que puedan actuar como núcleo sobre el cual se precipite el colesterol. En cuanto a la estructura de la sal biliar, Carey y col. (1981) encontraron que las sales más hidrófilas (conjugados de la taurina > conjugados de la glicina > especies libres, y ursodeoxicolato > quenodeoxicolato) presentan menor capacidad para solubilizar el colesterol. Esto es debido a que las interacciones hidrófilas de la superficie micelar de las sales bilia-

res, provocadas por los grupos conjugados e hidróxilos situados en ella, impide la adecuada aproximación del colesterol a la micela y por tanto su capacidad para solubilizarlo.

En los sistemas sobresaturados el colesterol existe en forma de microprecipitados de forma globular cuyo radio puede estar entre 600 y más de 10000 Å. Estos sistemas parecen microemulsiones y su estudio proporcionará una nueva comprensión de la fisiología de la bilis y del comportamiento de las moléculas anfifílicas en disolución acuosa. Un conocimiento de los fenómenos agregativos en este estadio del sistema podría tener importantes implicaciones en el desarrollo de un mecanismo viable de formación de los cálculos de colesterol (Mazer y col. 1982). Este es el nivel en el que se enmarca la investigación iniciada con la presente Memoria.

## III.B. METODOS EXPERIMENTALES.

### III.B.1. INTRODUCCION.

En este apartado del capítulo III se describe primero el dispositivo experimental utilizado para la medida de la movilidad electroforética de las partículas de colesterol en las diferentes disoluciones acuosas estudiadas en esta Memoria. En un segundo apartado se describe el método seguido para la preparación de los diferentes sistemas, y, finalmente, el método de cálculo de la movilidad electroforética.

Fig. 2.1

## III.B.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

El dispositivo experimental utilizado es un equipo comercial de microelectroforesis de la firma ZETA-METER, Inc. (U.S.A.) (ZETAMETER, 1980). En la Fig. 2.1 se muestra una fotografía con sus elementos principales que se describen a continuación:

-) Unidad de potencia.- Se trata de una fuente de alimentación de corriente continua estabilizada con salida entre 0 y 300 V. Esta fuente da tensión a los electrodos colocados en la suspensión así como a los iluminadores. Lleva incorporados un voltímetro, un amperímetro y un cronómetro mecánico (precisión 0.1 s) controlado por un microinterruptor (este cronómetro se sustituyó en nuestros experimentos por uno electrónico "Millisecond Timer" de Griffin). La fuente dispone además de un interruptor que permite cambiar la polaridad de la tensión suministrada a los electrodos. Dado que, pese a lo asegurado por el fabricante, la estabilidad de la fuente no era muy buena, se utilizó una fuente operacional KEPCO OPS 1000 regulable hasta 1000 V a la que se le acopló un dispositivo de cambio de polaridad. La intensidad se ha medido con un electrómetro KEITHLEY 614 y la tensión aplicada con un multímetro KEITHLEY 191.

-) Sistema de visualización.- Consta de un estereomicroscopio Zeiss 1/b con objetivos intercambiables de 2, 4 y 8X y oculares de 25X. Uno de los oculares está provisto de un micrómetro, Fig. 2.2, graduado con divisiones de 160 μm (hasta 20 μm en 4 y 8X). Como se puede apreciar en la Fig. 2.3, el sistema de visualización lleva también un soporte espejado para la célula de microelectroforesis

y los iluminadores: uno frontal y otro lateral. Ambos, con intensidad regulable, son orientables y están dotados de filtros para evitar que la iluminación contribuya a aumentar la temperatura de la suspensión.

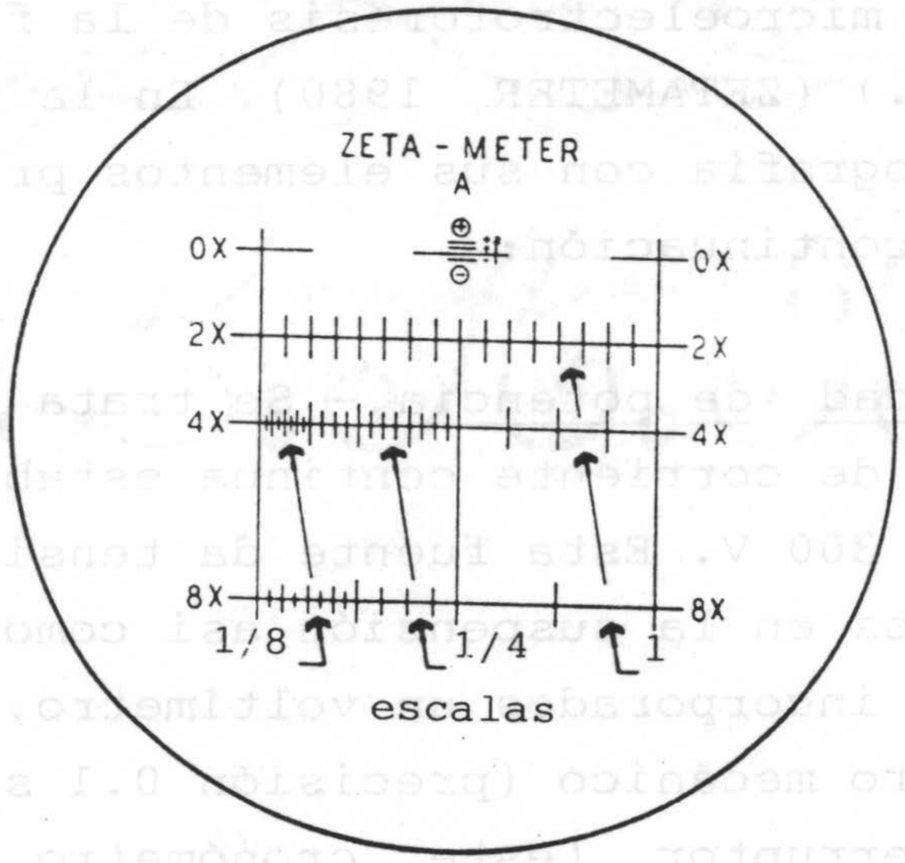



Fig. 2.2 Ocular micrométrico.

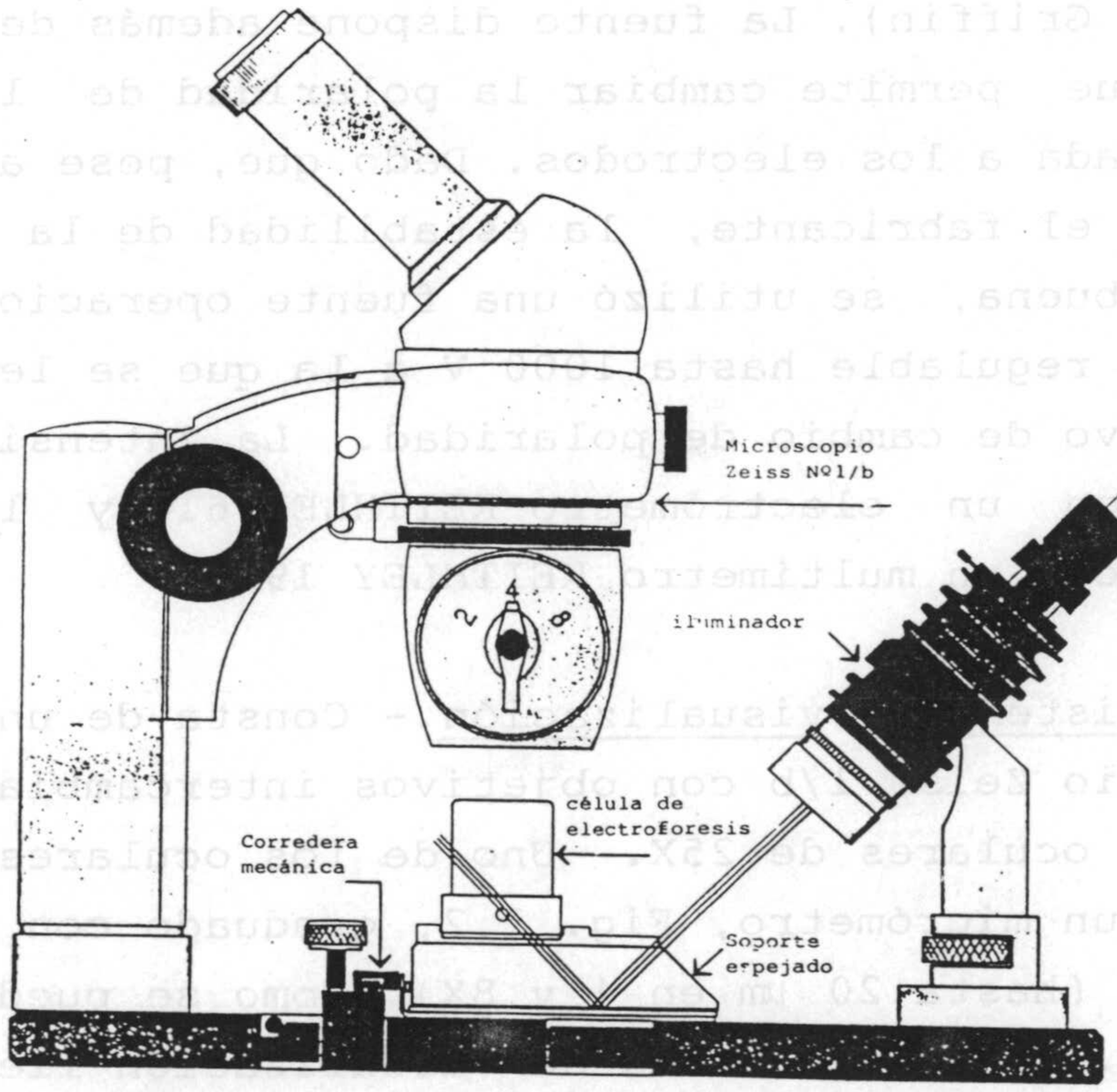



Fig. 2.3 Módulo del microscopio.

La Fig. 2.4 es un esquema de lo que aparece al observar la suspensión por el microscopio. Como se ve, se utiliza la técnica de "campo oscuro", es decir, las partículas destacan sobre el fondo oscuro gracias a la luz que difunden, que las hacen aparecer como puntos brillantes. Naturalmente, ésta no es una imagen verdadera de la partícula pero se puede asegurar que está en un punto determinado y seguir su movimiento (Kruyt 1952).

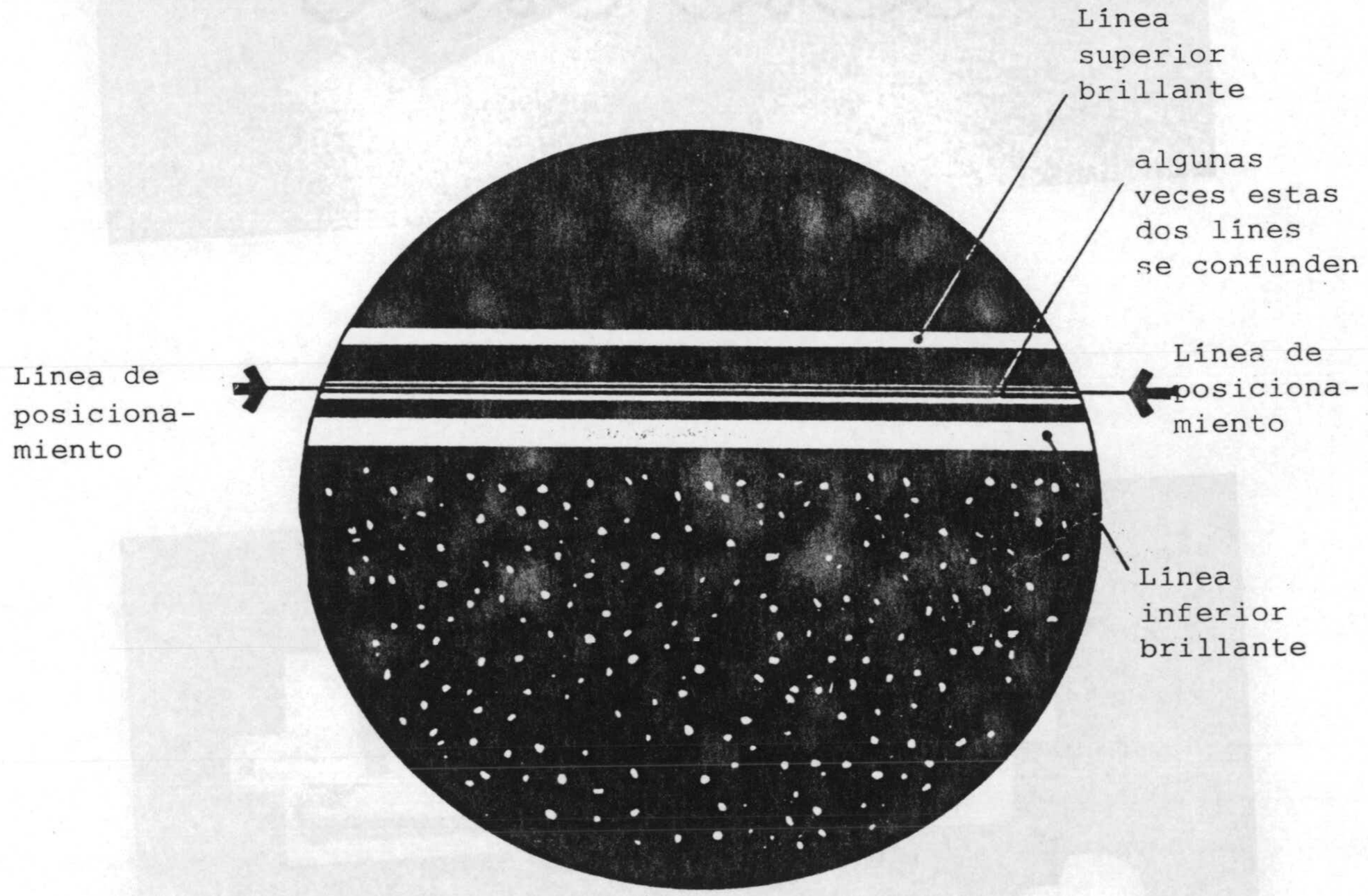
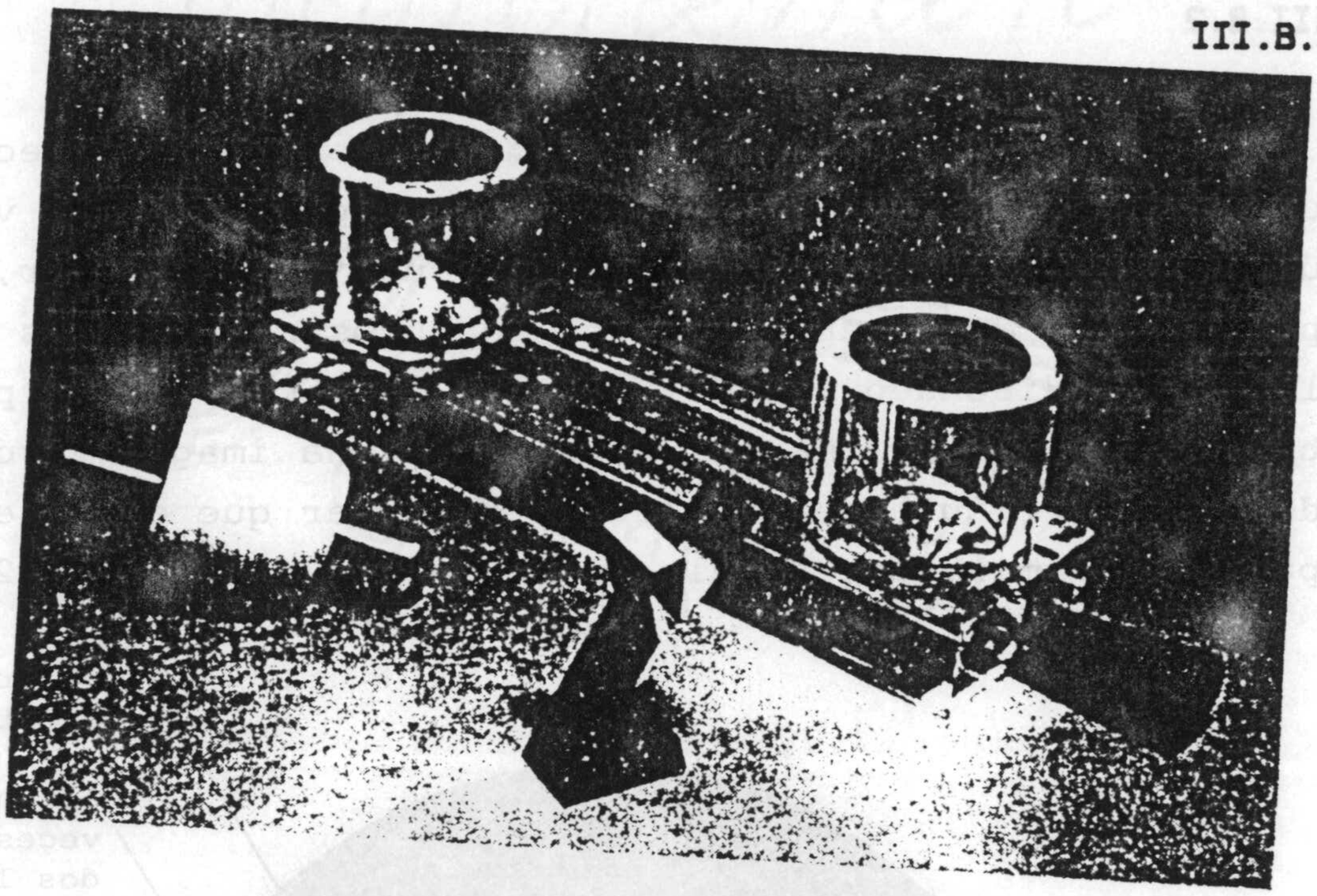



Fig. 2.4 Aspecto de la suspensión al microscopio.

-) Células de electroforesis.- El equipo consta de dos tipos de células que aparecen en la Fig. 2.5. Una de ellas, tipo II-UVA, es de plástico y se utiliza para los sistemas acuosos normales. Para líquidos orgánicos con baja constante dieléctrica ha de utilizarse la célula tipo GT-2 construida de vidrio y teflón. Ambas son de capilar único y de sección cilíndrica, Fig. 2.6.



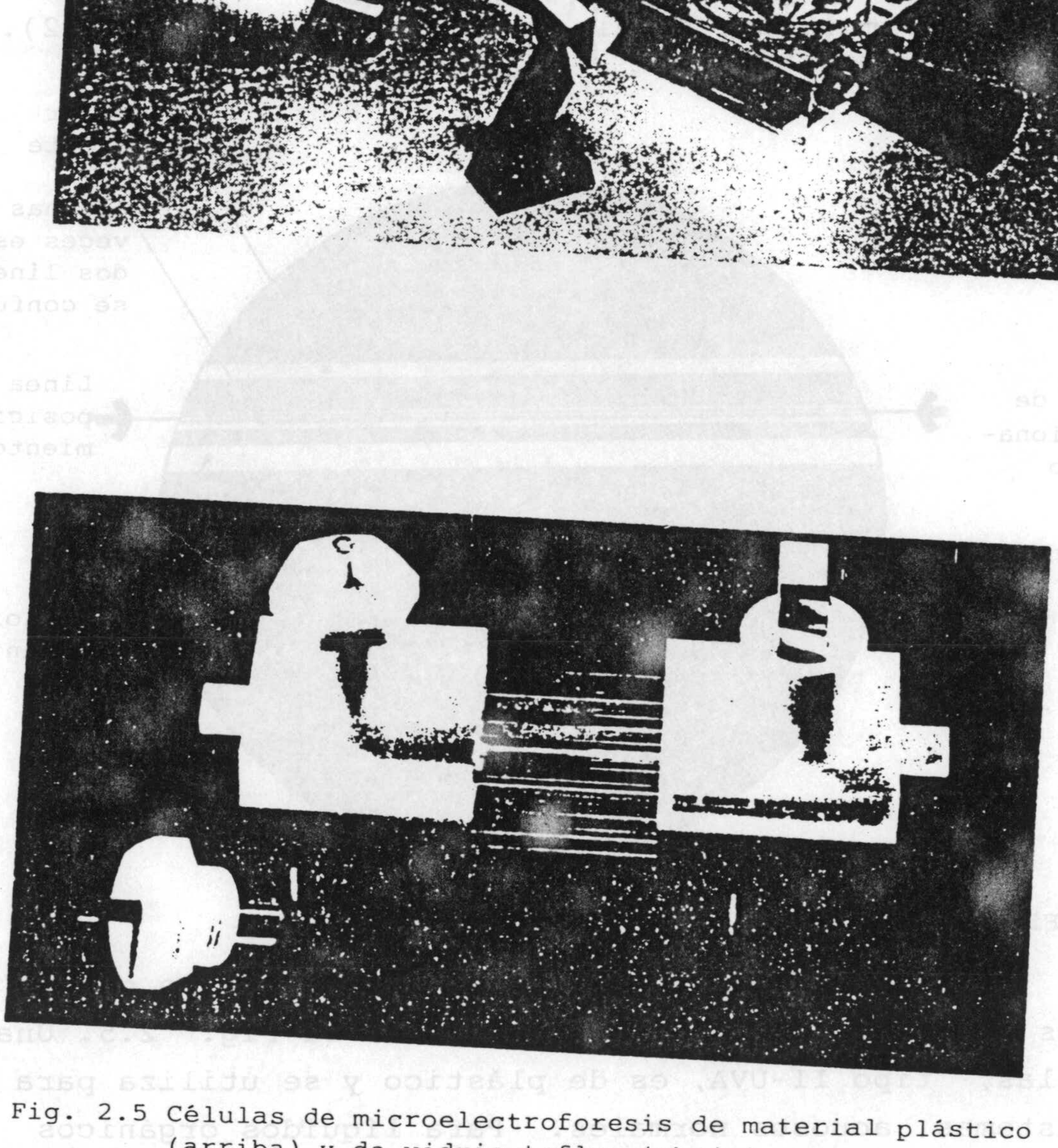


Fig. 2.5 Células de microelectroforesis de material plástico (arriba) y de vidrio-teflon (abajo).

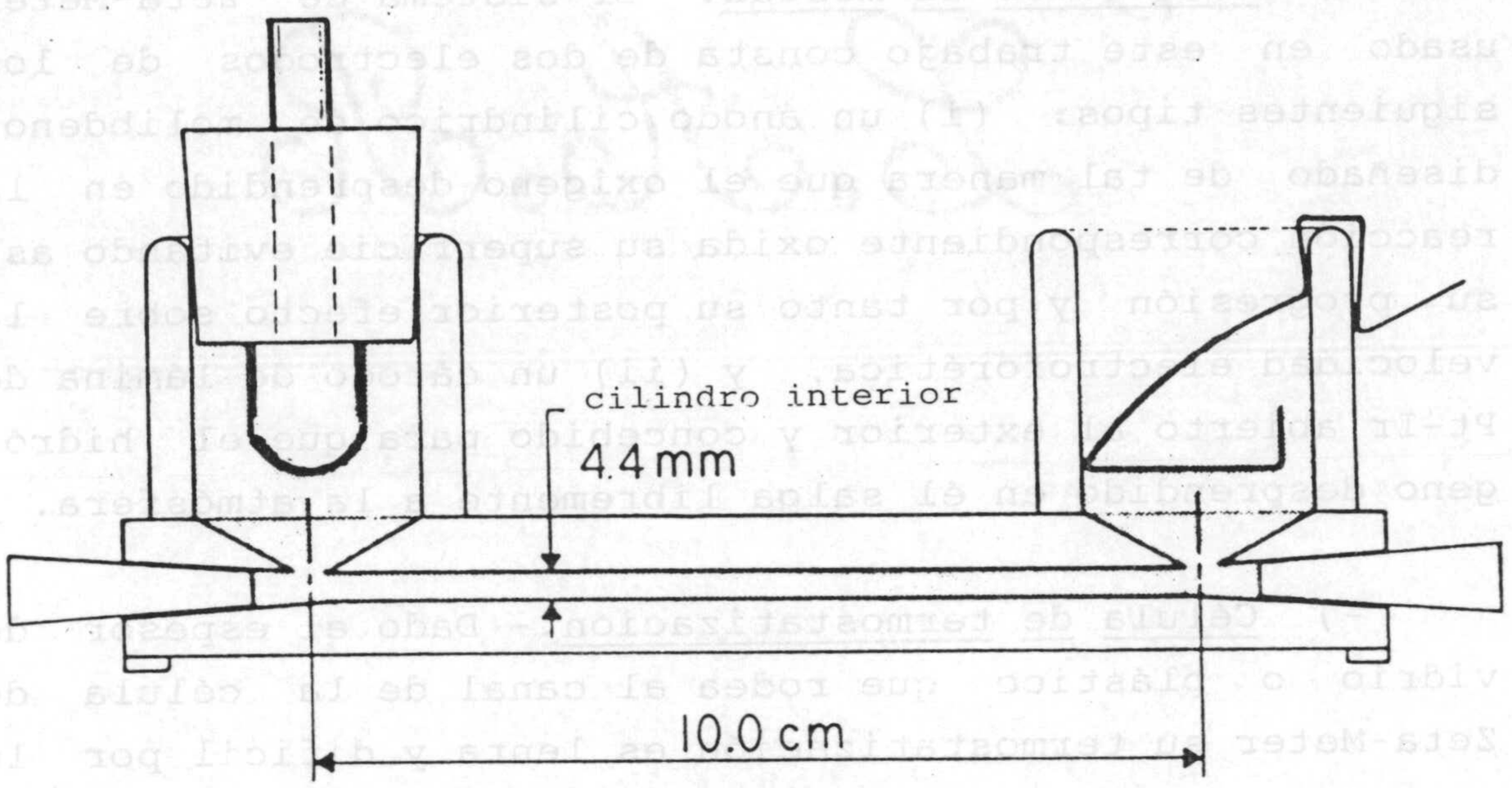



Fig. 2.6 Célula estandar.

Al aplicar un campo eléctrico a la suspensión contenida en la célula, el líquido experimenta un flujo electroosmótico (James 1979; Smith 1981), fenómeno conocido también como electroendoósmosis, debido a la carga superficial que adquieren las paredes de la célula en contacto con la disolución. La velocidad que se observa para la partícula a una profundidad cualquiera del canal cilíndrico es la suma de las velocidades asociadas a los dos movimientos siguientes: el debido a la velocidad local del líquido y el movimiento electroforético de la propia partícula. Esto significa que es imposible medir la velocidad electroforética observando al azar en cualquier profundidad de la célula. Existen sin embargo ciertas posiciones en las que el flujo neto del líquido es nulo. Estas constituyen los niveles estacionarios en donde se determinará la velocidad electroforética. Si es R el radio del canal, dichos niveles estacionarios se encuentran en la superficie cilíndrica de radio r=.707 R y concéntrica con el canal de la célula.

-) Electrodos de medida.- El sistema de Zeta-Meter usado en este trabajo consta de dos electrodos de los siguientes tipos: (i) un ánodo cilíndrico de molibdeno, diseñado de tal manera que el oxígeno desprendido en la reacción correspondiente oxida su superficie evitando así su progresión y por tanto su posterior efecto sobre la velocidad electroforética, y (ii) un cátodo de lámina de Pt-Ir abierto al exterior y concebido para que el hidrógeno desprendido en él salga libremente a la atmósfera.

-) Célula de termostatización.- Dado el espesor de vidrio o plástico que rodea al canal de la célula de Zeta-Meter su termostatización es lenta y dificil por lo que fue necesario mantenerla en un baño termostatizado antes de cada medida. Durante la medida propiamente dicha, la célula se sumerge en un baño de termostatización de Zeta-Meter (Zetameter 1981), fabricado en plástico, como el mostrado en la Fig. 2.7. De este dispositivo es destacable el uso de una pequeña bandeja que situada en la superficie del líquido de termostatización elimina las reflexiones y movimientos de éste que impedirían seguir el movimiento de las partículas coloidales. También posee una presa semicircular que mantiene la altura del agua de termostatización en el baño.

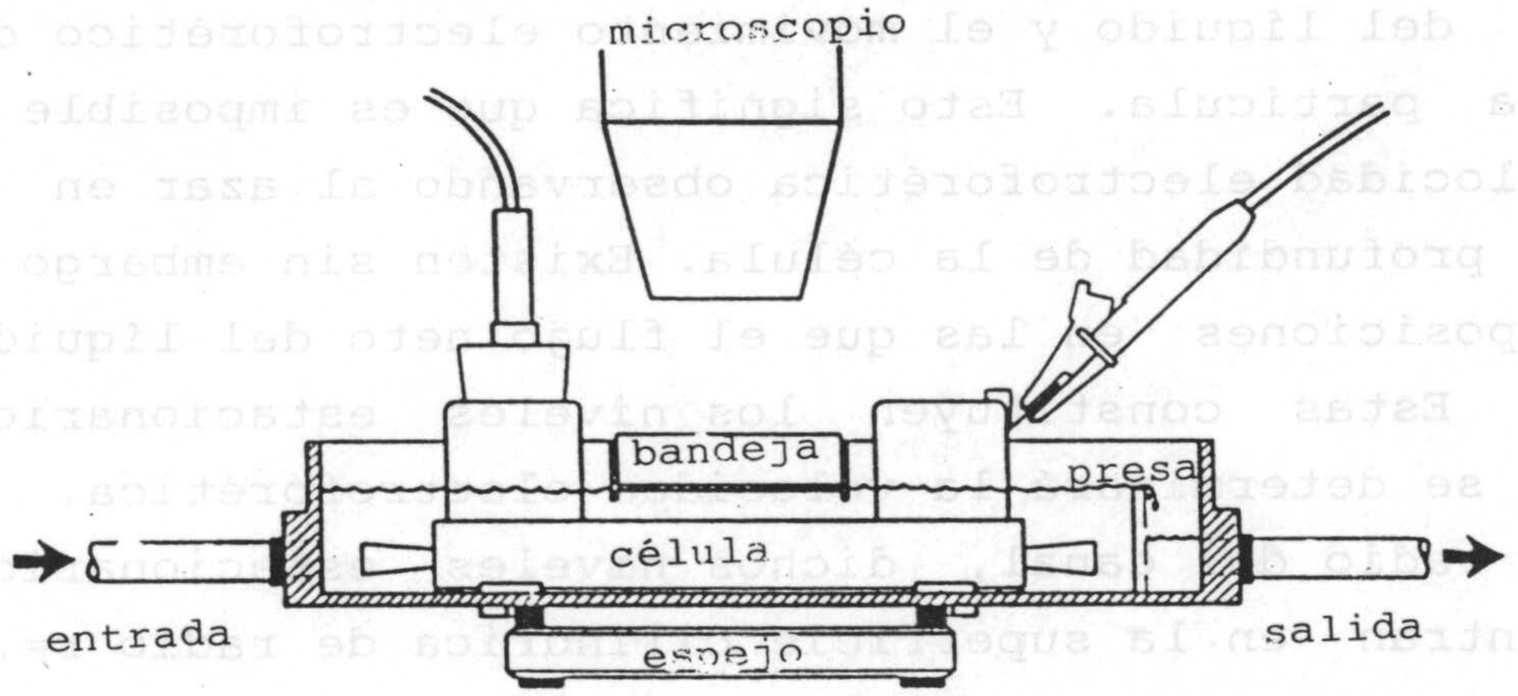



Fig. 2.7 Célula de termostatización.

Este dispositivo es realmente importante porque el coeficiente de temperatura de la movilidad en sistemas acuosos es del orden del 2% por $^{o}C$, efecto que proviene principalmente de la variación de la viscosidad con la temperatura. Además, el paso de la corriente eléctrica a través de la suspensión a lo largo del tiempo de medida dará lugar a una generación de calor por efecto Joule. Ambos efectos se pueden evitar con la célula de termostatización. Sin embargo, cuando el campo y/o la concentración de electrolito son lo suficientemente elevados, aparecen nuevos efectos perjudiciales; el más grave es el provocado por las corrientes de convección generadas por el gradiente de temperatura entre el líquido y las paredes de la célula, que hace que las partículas describan movimientos aproximadamente circulares, y por tanto sea imposible la medida de la velocidad electroforética.

## III.B.3. PREPARACION DE LAS SUSPENSIONES.

El agua utilizada fué primero destilada y luego sometida a un proceso de purificación en el dispositivo "Milli-Q, Reagent Water System" (Millipore, U.S.A.), en el que pasa primero por dos columnas de carbón activado, después por un lecho mezclado de resinas cambiadoras de iones y, finalmente, por un cartucho filtrante de .2 µm de poro. A la salida de este proceso la resistividad del agua es >10 MΩ cm pero, dado que las disoluciones no se preparan en atmósfera inerte sino en condiciones ambientales, la conductividad final del agua fue siempre del orden de $10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ con un pH del orden de 6.5.

A un litro de este agua se le añadieron 0.5 g de colesterol y se separaron por sedimentación los tamaños

mayores, recogiendo el sobrenadante que contenía sólo partículas de radio esférico equivalente inferior a 5.4 µm según la ley de Stokes. Para determinar la fracción de volumen de las suspensiones así formadas se secaron a 80 $^{o}$C muestras de volumen conocido calculándose por pesada la cantidad de sólido presente en dicho volumen.

A partir de estas suspensiones se prepararon los sistemas objeto de estudio. Para ello se añaden a una cantidad determinada de suspensión los volúmenes de disolución y de agua necesarios para obtener la fracción de volumen y la concentración deseada. El pH se ajustó, cuando fue necesario, mediante la adición de gotas de disolución de concentración adecuada de HCl o NaOH de manera que ni la concentración de partículas ni la de electrolito o sal biliar se modificaran apreciablemente. Las suspensiones así preparadas se dejaron equilibrar durante al menos 24 horas antes de su utilización.

Para la preparación de las mezclas de lecitina y sal biliar, éstas se disolvieron en etanol y posteriormente se desecaron en atmósfera de nitrógeno. A los lípidos así desecados se les añadió un volumen adecuado de una disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl que ya contenía el colesterol.

El pH de las suspensiones utilizadas se midió con un pH-metro PHM 64 de Radiometer con electrodo de vidrio Crison. En todos los casos el valor del pH es el suministrado por el pH-metro después de someter la suspensión a una agitación moderada.

## III.B.4. METODO DE MEDIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

Una vez introducida la suspensión en la célula de medida y colocada ésta junto con los electrodos en la célula de termostatización, la parte más delicada es el enfoque preciso en uno de los niveles estacionarios. Al conectar el iluminador frontal se observan, además de las partículas coloidales, unas líneas brillantes dispuestas en el ocular tal y como se puede ver en la Fig. 4.1.

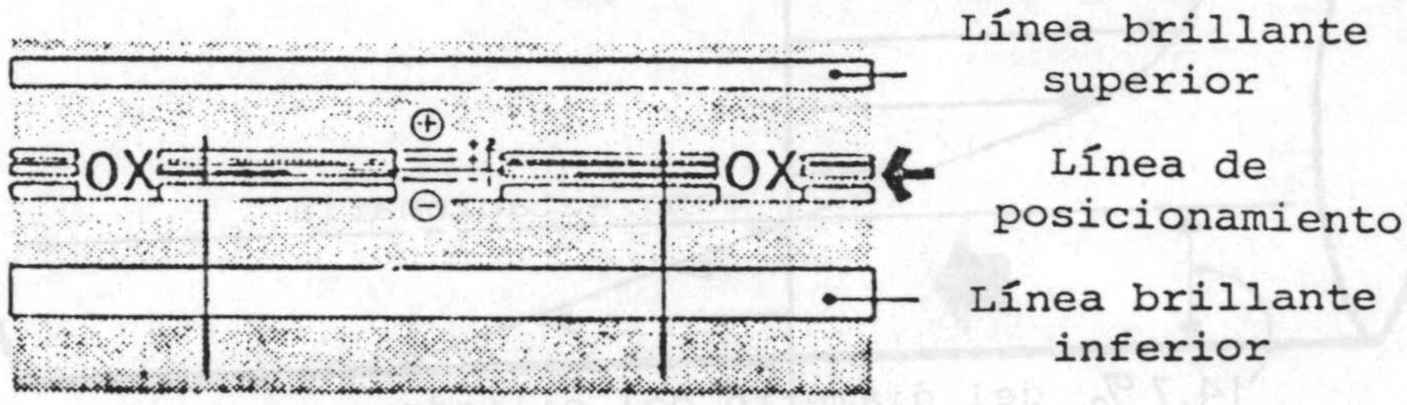



Fig. 4.1 Localización de la pared de la célula.

Para hacer coincidir la línea "OX-OX" del ocular micrométrico con la pared de la célula de tal modo que la línea correspondiente a los aumentos del objetivo coincida justamente con el nivel estacionario, Fig. 4.2, debe superponerse la línea de posicionamiento de la Fig. 4.1 con la "OX-OX" del ocular de modo que ocurra como en la Fig. 4.2, siendo la línea de seguimiento mostrada en esta figura la correspondiente al aumento del objetivo montado. Cuando esto se ha conseguido (y conviene comprobar que se mantiene durante el experimento) se cambia al iluminador lateral con lo que desaparecen las líneas brillantes. En esta posición se puede empezar a medir movilidades sin más que aplicar la tensión deseada y seguir el movimiento de una partícula en la línea de seguimiento del objetivo correspondiente. Para ello se determina el tiempo de paso de una partícula a través de un número determinado de divisiones del ocular de forma que el tiempo de paso esté comprendido entre 3 y 6 s (más

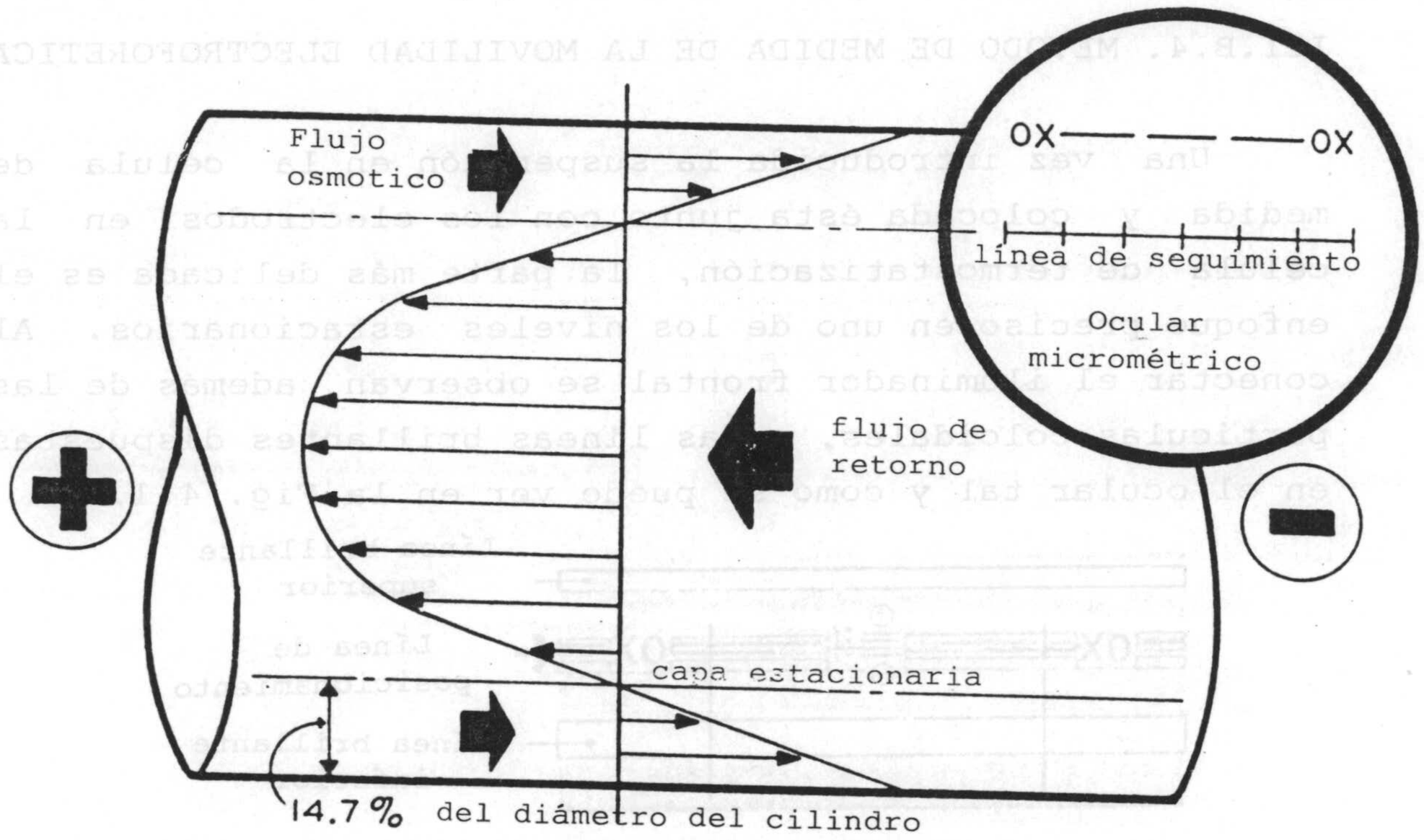



Fig. 4.2 Posiciones relativas de la pared del canal y el nivel estacionario en el ocular.

tiempo supondría más producción de calor por efecto Joule y, menos, un mayor error en la determinación de la velocidad). A continuación se realiza una medida en las mismas condiciones, pero cambiando la polaridad de la tensión y finalmente se determina (en su caso) la velocidad de movimiento sin campo aplicado. Normalmente esta velocidad será nula pero puede que alguna deriva, cuyo origen puede ser térmico o de mala colocación del ánodo, provoque, en ausencia de campo, un movimiento contínuo de partículas en alguno de los dos sentidos. Si esto no puede evitarse, han de corregirse los tiempos de paso con campo aplicado. Al objeto de que el experimento no sea demasiado largo y para evitar los problemas ya mencionados se ha considerado que el registro de unas 16 partículas en cada sentido es suficiente para una suspensión dada.

EXP num._____ MUESTRA num._____ MATERIAL_____

DISOLUCION_____ FECHA_____ AUTOR_____

pH____ $\varepsilon_r$ _____ $\rho$ (g/cm^3)_____ $\eta$ (cP)_____ FRAC VOL_____

$\lambda i$ (µmho/cm)_____ Ti (°C)_____ V(volt)_____ AUMENTOS

$\lambda f$ (µmho/cm)_____ Tf (°C)_____ E(V/cm)_____ 2X__ 4X__ 8X__ A

$\bar{\lambda}$(µmho/cm)_____ $\bar{T}$(°C)_____ pH fin_____

| N | e+ | t+ | e0 | t0 | e- | t- | I (µAmp) | OBSERVACIONES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | |

$\lambda i$ (µmho/cm)_____ Ti ( C)_____ V(volt)_____ AUMENTOS

$\lambda f$ (µmho/cm)_____ Tf ( C)_____ E(V/cm)_____ 2X__ 4X__ 8X__ B

$\bar{\lambda}$(µmho/cm)_____ $\bar{T}$( C)_____ pH fin_____

| N | e+ | t+ | e0 | t0 | e- | t- | I (µAmp) | OBSERVACIONES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | |

| N | e+ | t+ | e0 | t0 | e- | t- | I (µAmp) | OBSERVACIONES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | |

$\lambda i$ (µmho/cm)_____ Ti (°C)_____ V(volt)_____ AUMENTOS

$\lambda f$ (µmho/cm)_____ Tf (°C)_____ E(V/cm)_____ 2X__ 4X__ 8X__ C

$\bar{\lambda}$(µmho/cm)_____ $\bar{T}$(°C)_____ pH fin_____

| N | e+ | t+ | e0 | t0 | e- | t- | I (µAmp) | OBSERVACIONES |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | |

| A | B | C |
|---|---|---|
| t+_____ | t+_____ | t+_____ |
| t-_____ | t-_____ | t-_____ |
| t0_____ | t0_____ | t0_____ |
| v+_____ | v+_____ | v+_____ |
| v0_____ | v0_____ | v0_____ |
| v-_____ | v-_____ | v-_____ |
| v+c_____ | v+c_____ | v+c_____ |
| v-c_____ | v-c_____ | v-c_____ |
| µ+c_____ | µ+c_____ | µ+c_____ |
| µ-c_____ | µ-c_____ | µ-c_____ |
| µ_____ | µ_____ | µ_____ |

mov. media_____ Pot. Zeta_____

Fig. 4.3 Hoja de registro de datos de movilidad electroforética.

Para dar el dato de movilidad que caracteriza a cada sistema, dadas las dispersiones que a veces se encuentran, el experimento se repite con suspensión fresca dos veces más hasta completar la hoja de datos mostrada en la Fig. 4.3. Si el test estadístico de igualdad de medias resulta positivo, se toma como dato de movilidad la media de las tres suspensiones.

Conviene mencionar por último las principales fuentes de error implicadas en la microelectroforesis. Aparte de las lógicas referentes a la polarización de los electrodos, preparación de la suspensión y variabilidad dentro de la muestra, en particular en sistemas naturales, son importantes, suponiendo una célula bien diseñada y calibrada, la localización correcta del nivel estacionario, el enfoque reproducible de las partículas y el movimiento browniano (Smith 1981). Errores típicos en el enfoque correcto y en el movimiento browniano pueden ser del orden del 2%.

Algunos de los errores mencionados pueden minimizarse prestando atención a sus causas y promediando sobre el número adecuado de partículas. Sin embargo, en opinión de algunos autores (Smith 1981), el error probable de un dato típico de movilidad raramente será menor del 2%. Esta cota baja considerablemente si se utilizan métodos automatizados de medida de la movilidad electroforética. Destacan entre estos los de velocimetría laser-Doppler (Mahler y col., 1982a,b; Uzgiris, 1972), en los que se analiza el desplazamiento en frecuencias que por efecto Doppler sufre un haz laser difundido por una partícula coloidal en movimiento, y otros de diferente grado de sofisticación pero basados igualmente en la interacción de la luz laser con las partículas coloidales (Hunter, 1981; Shimizu y col. 1979).

# IV. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE ELECTROLITOS INORGANICOS

## IV.1. INTRODUCCION.

El objetivo final de un trabajo como el que se presenta en esta Memoria habría de ser el estudio de las propiedades eléctricas del colesterol en un medio lo más parecido posible a aquel en que este lípido se presenta en sistemas biológicos. Es claro, sin embargo, que dicho objetivo ha de ser alcanzado en etapas de complejidad creciente, la más sencilla de las cuales será la consideración de interfases colesterol/disolución de electrólito simple. Este es, en esencia, el contenido de este capítulo. Se estudiarán en primer lugar las propiedades electroforéticas del colesterol en agua, sin más electrólito añadido que el ácido o base necesarios para variar el pH, a distintas temperaturas. Se ha elegido esta primera pareja de variables (pH y temperatura) por cuanto es de esperar que, al igual que ocurre con muchos otros siste-

mas coloidales, los iones $H^+$ y $OH^-$ tengan un efecto importante sobre la carga y el potencial superficial del colesterol. Aunque la influencia de la temperatura sobre estas magnitudes no es tan general, las peculiaridades del colesterol con el cambio de fase varios grados por debajo de la temperatura del cuerpo humano, como se ha comentado anteriormente en el apartado III.A.2, nos llevó a considerar distintas temperaturas en los experimentos de determinación de la movilidad electroforética.

Estos resultados iniciales se completarán posteriormente en este mismo capítulo con el estudio de la interfase colesterol/disolución de electrólitos simples (KOH, KCl, NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$) con distintas concentraciones en disolución y temperatura constante de 25 $^oC$.

En cada uno de los casos se presenta primero la movilidad electroforética del colesterol, magnitud a partir de la cual se deducen las demás propiedades de la interfase. Para ello, como ya se adelantó en el capítulo II, se ha hecho uso de dos teorías: (a) la teoría de Smoluchowski, válida, en el límite, para interfases planas, y (b) la teoría de O'Brien y White (1978), válida para partículas esféricas de radio arbitrario, y que, bajo ciertas condiciones, reproduce los resultados de la teoría de Smoluchowski. En el caso de usar el segundo modelo, se presenta el problema de estimar el radio de partícula del colesterol utilizado en los experimentos. Ya se mencionó en el apartado III.A.2 que, mediante sedimentación, se estima para estas partículas un radio inferior a 5.4 μm. Por otro lado, comparando la movilidad obtenida experimentalmente para distintas concentraciones de $CaCl_2$ con la movilidad máxima deducida de la teoría de O'Brien y White, se encuentra que el radio de las partí-

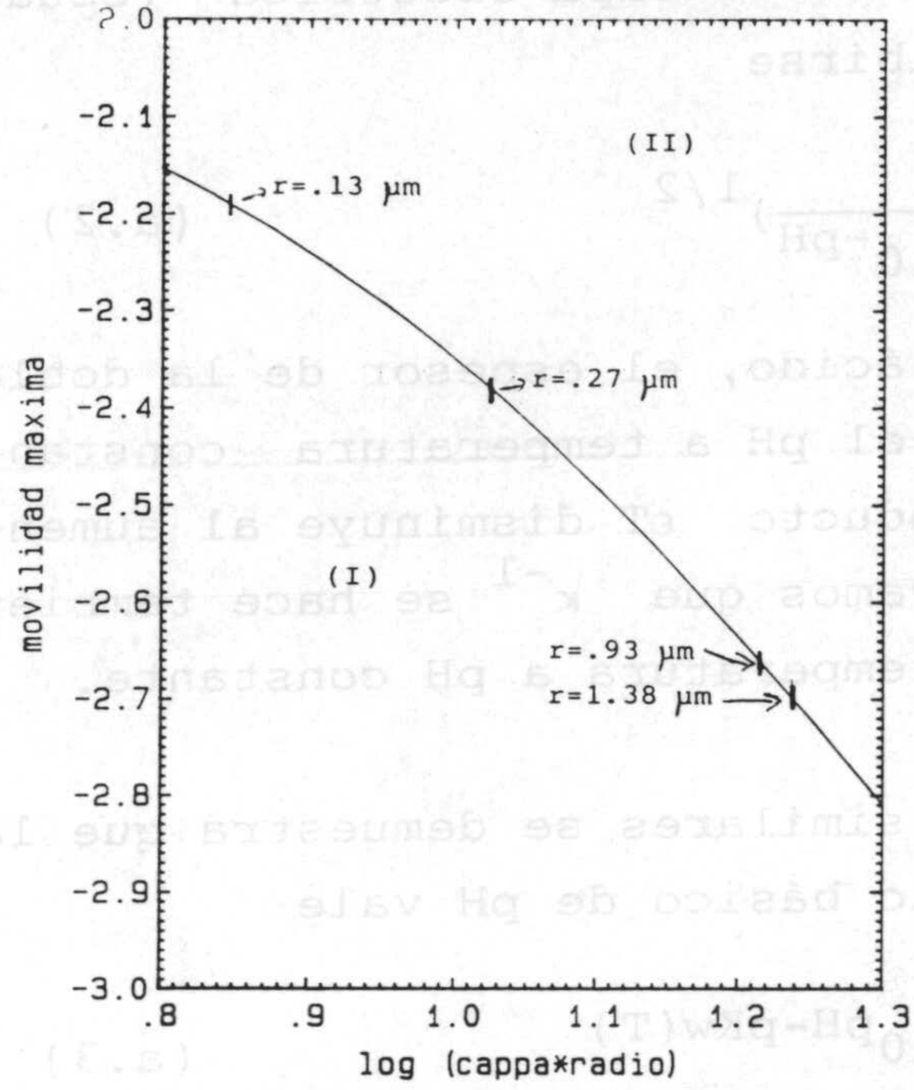



Fig. 1.1 Movilidad máxima en función del log(ϰ a) a 25 °C y para el $CaCl_2$. (I) zona prohibida y (II) zona permitida de movilidad.

culas ha de ser, al menos, de 1.38 µm (Fig. 1.1). En efecto, este es el mínimo radio compatible con los datos experimentales de movilidad. El valor "teórico" de a (se ha aproximado a 1.4 µm) se ha utilizado como radio en las determinaciones de las magnitudes de interés en este capítulo. Es de notar, por otro lado, su relativa proximidad al valor obtenido por microscopía electrónica (apartado III.A.2).

## IV.2. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS Y VALORES DE PH.

### IV.2.a. INTRODUCCION. DATOS INICIALES.

Es de interés, para la discusión de los apartados posteriores, la consideración de algunas características generales del medio de suspensión utilizado en estos experimentos. En la zona de pH ácido, es fácil comprobar, teniendo en cuenta la disociación del ácido (HCl) empleado y el producto iónico del agua, Kw(T), así como la condición de electroneutralidad de la disolución, que la fuerza iónica del medio es

$$I=[H^+]=10^{-pH} \qquad (a.1)$$

con lo que el espesor de la doble capa eléctrica (ecuación II.B.3.a.3) puede escribirse

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2 10^{-pH}}\right)^{1/2} \qquad (a.2)$$

Por tanto, en la zona de pH ácido, el espesor de la doble capa disminuye al disminuir el pH a temperatura constante. Además, dado que el producto $\varepsilon T$ disminuye al aumentar la temperatura, encontramos que $\kappa^{-1}$ se hace también menor cuando se aumenta la temperatura a pH constante.

Mediante razonamientos similares se demuestra que la fuerza iónica en el intervalo básico de pH vale

$$I=[OH^-]=10^{pH-pKw(T)} \qquad (a.3)$$

y el espesor $\kappa^{-1}$ es

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2 10^{pH-pKw(T)}}\right)^{1/2} \qquad (a.4)$$

de modo que al aumentar el pH a temperatura constante $\kappa^{-1}$ disminuye. Si lo que se mantiene constante es el pH, y se aumenta la temperatura, el espesor de la doble capa disminuye más rápidamente de lo que lo hace en la zona de pH ácido si tenemos en cuenta la variación de Kw con T que se muestra en la Tabla a.1. Esta tabla contiene también las conductancias límites equivalentes de los iones del sistema, cuyo conocimiento es necesario para la utilización de la teoría de O'Brien y White. Los valores de $\Lambda^o$ se obtuvieron a partir de los datos publicados en el Handbook of Chemistry and Physics (1980-1981) mediante ajuste por mínimos cuadrados.

Tabla a.1

| T($^{o}$C) | pKw | $\Lambda^{o}_{H^+}$ | $\Lambda^{o}_{OH^-}$ | $\Lambda^{o}_{Cl^-}$ | $\Lambda^{o}_{Na^+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 14.1669 | 324.9 | 176.6 | 68.24 | 45.5 |
| 25 | 13.9965 | 350 | 192 | 75.5 | 51 |
| 30 | 13.833 | 371.7 | 212.9 | 83.34 | 56.86 |
| 35 | 13.6801 | 395.5 | 230.9 | 91.21 | 67.87 |
| 40 | 13.5348 | 419.1 | 248.8 | 99.28 | 69.07 |
| 45 | 13.396 | 442.5 | 266.3 | 107.5 | 75.45 |

las unidades de $\Lambda^{o}$ son $cm^2 ohm^{-1}$/equiv.g

IV.2.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

En las Figs. b.1 y 2 se representa la movilidad electroforética del colesterol en agua en función del pH para distintas temperaturas, entre 20 y 45 $^{o}$C. En dichas figuras, los símbolos representan los datos experimentales obtenidos tal y como se describe en el apartado III.B.4 (dichos valores corresponden al valor medio de las distintas distribuciones de medidas cuya desviación típica es, en general, del orden del 20% del valor medio correspondiente), y las líneas continuas son las curvas de ajuste mediante mínimos cuadrados de

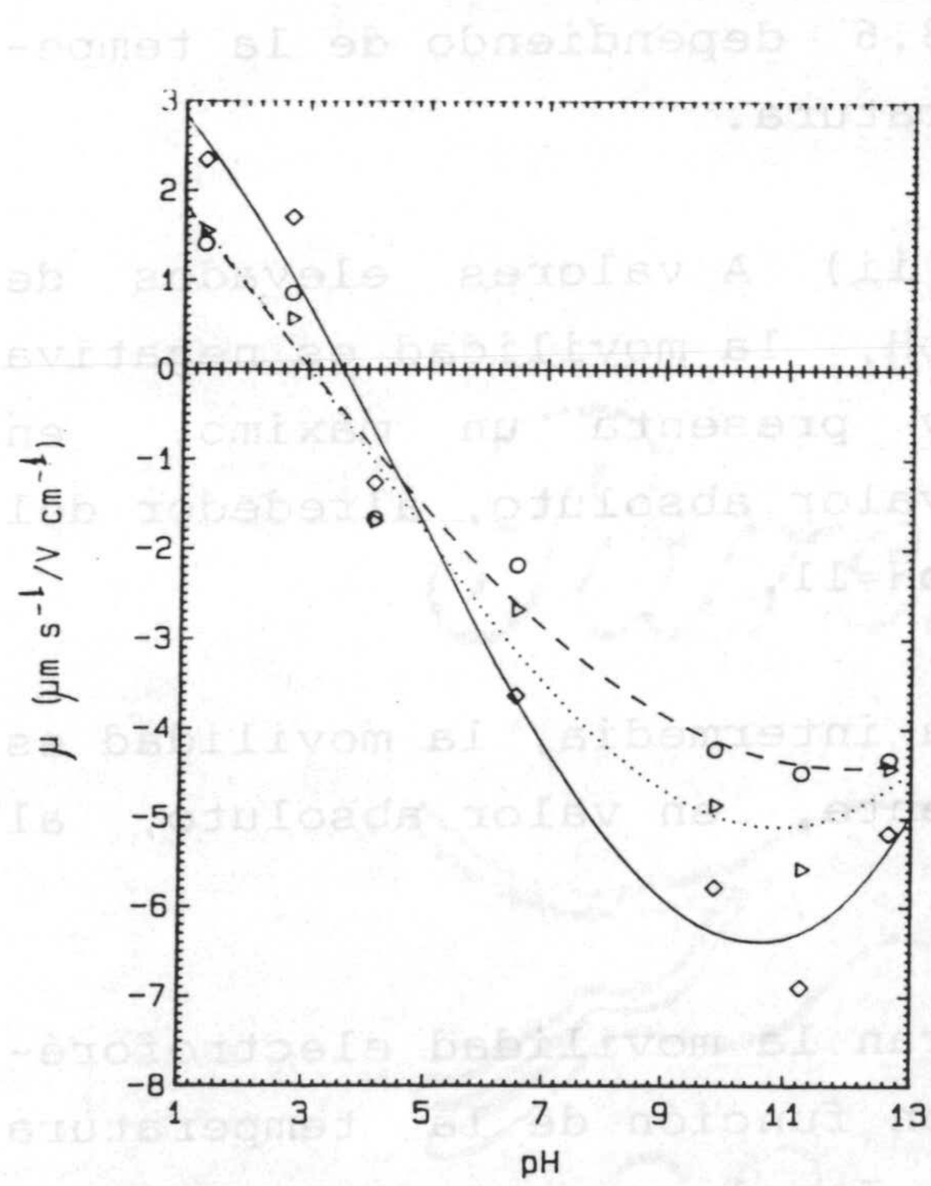



Fig. b.1 Movilidad electroforética del colesterol en agua en función del pH para las temperaturas: 20 $^{o}$C o ------; 30 $^{o}$C ▷ ……; 40 $^{o}$C ◇ _____.

dichos datos experimentales. Todas ellas se han obtenido mediante el mismo criterio y siguen la forma polinómica

$$\mu = \sum_{n=0}^{3} a_n (pH)^n \qquad (b.1)$$

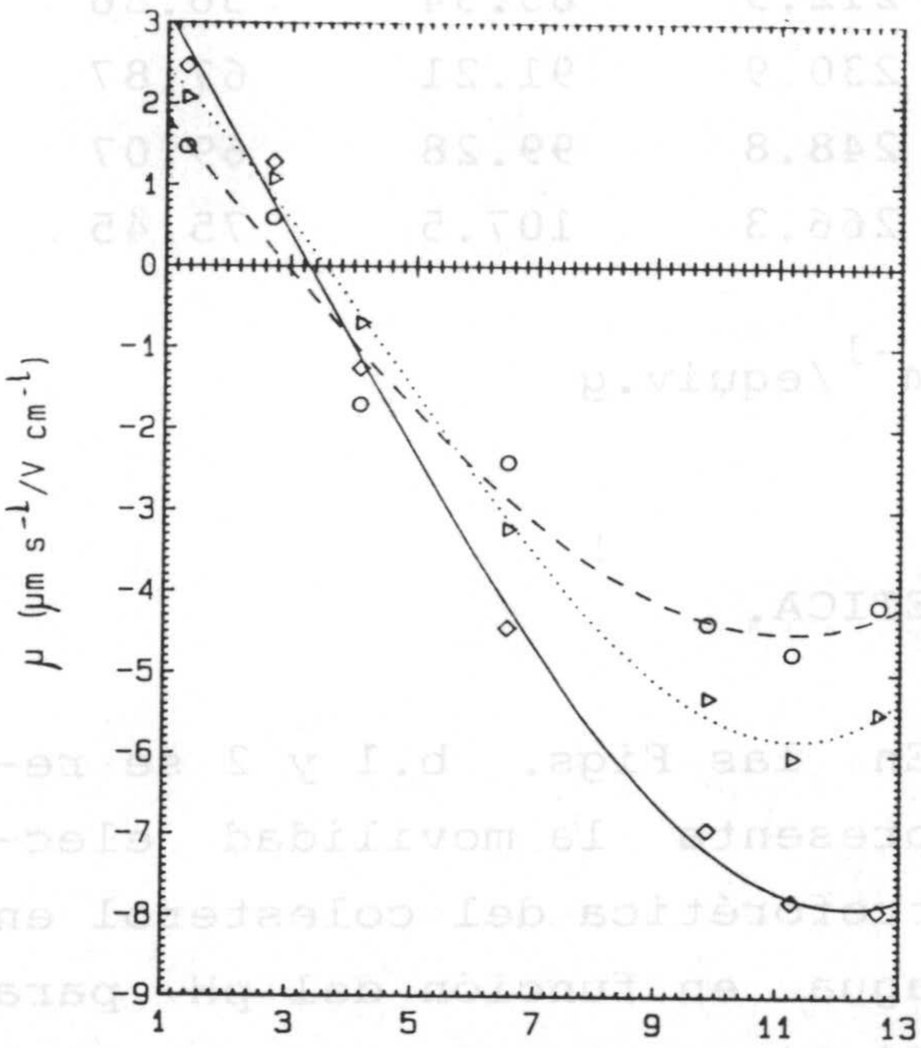



Fig. b.2 Movilidad electroforética del colesterol en agua en función del pH para las temperaturas: 25 °C o ------; 35 °C ▷.....; 45 °C ◇ _____.

Como se puede apreciar, todas las gráficas presentan prácticamente la misma forma, distinguiéndose claramente tres zonas:

(i) A valores bajos de pH, la movilidad es positiva y disminuye al aumentar el pH hasta anularse cuando éste alcanza valores entre 2.9 y 3.6 dependiendo de la temperatura.

(ii) A valores elevados de pH, la movilidad es negativa y presenta un máximo, en valor absoluto, alrededor del pH=11.

(iii) Finalmente, en la zona intermedia, la movilidad es negativa y aumenta monótonamente, en valor absoluto, al aumentar el pH.

Las Figs. b.3 y 4 muestran la movilidad electroforética del colesterol en agua en función de la temperatura manteniendo constante el pH. Igual que antes, los símbolos representan a los datos experimentales y en este caso las curvas de ajuste siguen la forma polinómica

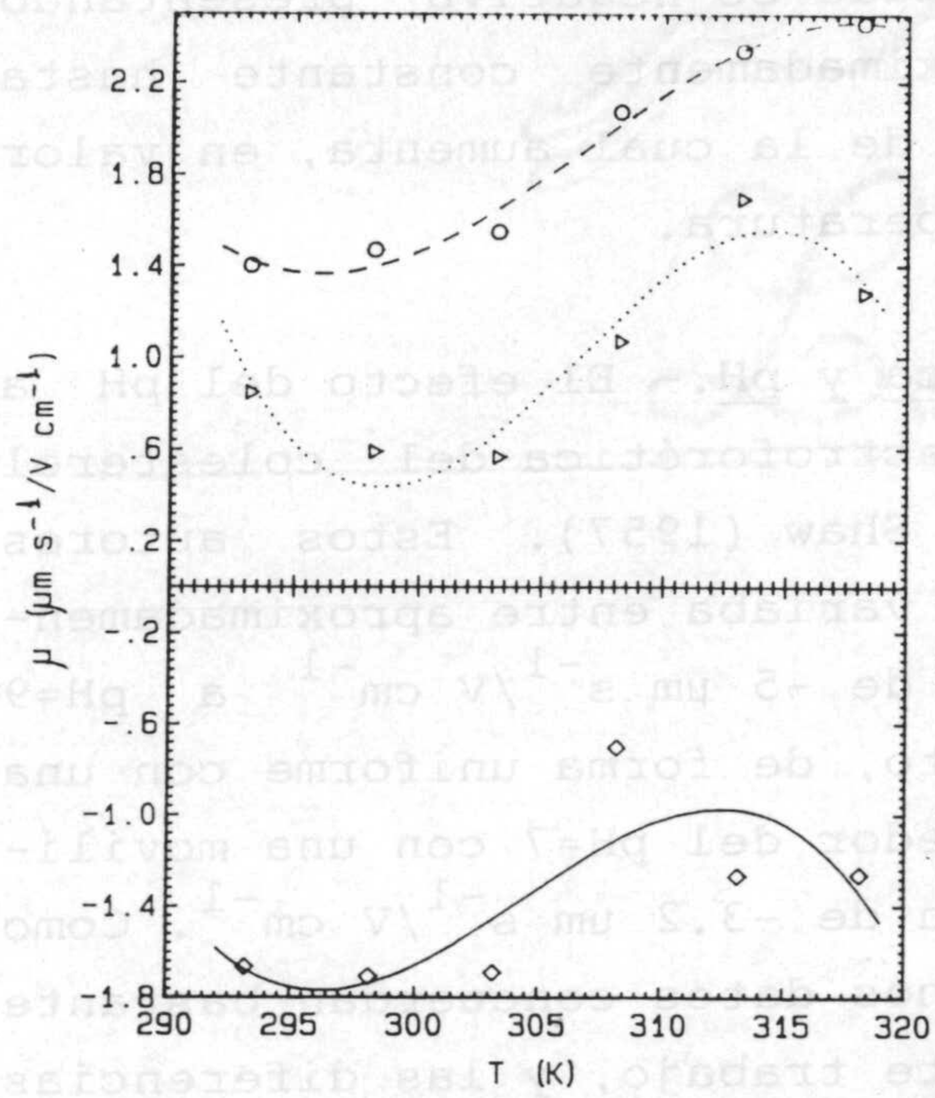



Fig. b.3 Movilidad electroforética del colesterol en agua en función de la temperatura para los pH: 1.32 o ------; 2.71 ▷ .....; 4.11 ◇ _____.

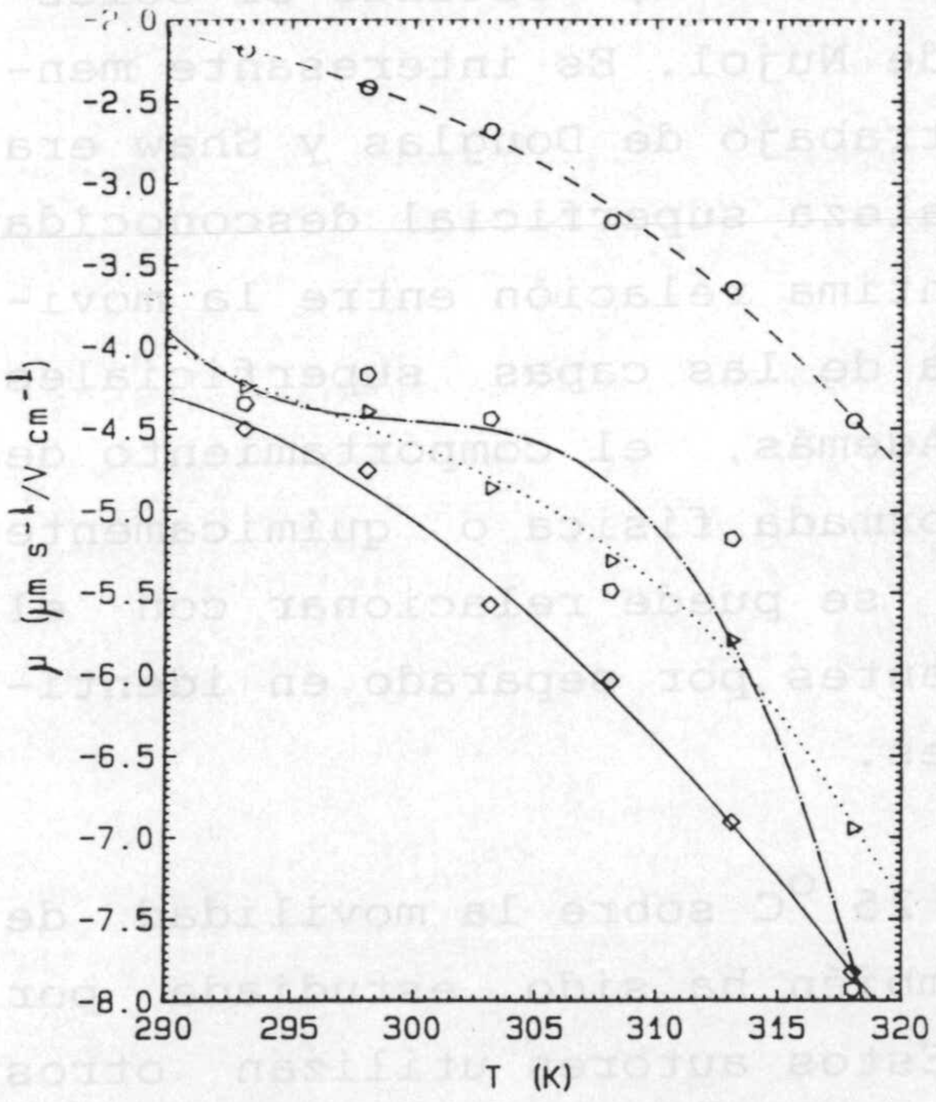



Fig. b.4 Movilidad electroforética del colesterol en agua en función de la temperatura para los pH: 6.5 o ------; 9.84 ▷ .....; 11.23 ◇ _____; 12.64 ○ -·-·-·.

$$\mu = \sum_{n=0}^{3} b_n T^n \qquad \text{(b.2)}$$

En este caso las gráficas presentan las siguientes características:

(i) A pH=1.32, Fig. b.3, la movilidad es positiva y aumenta al aumentar la temperatura. El ajuste sugiere un mínimo alrededor de 296 K y un máximo alrededor de 317 K.

(ii) A pH=2.71, Fig. b.3, la movilidad es todavía positiva presentando un mínimo alrededor de 299 K y un máximo alrededor de 314 K.

(iii) A pH=4.11, Fig. b.3, la movilidad ya es negativa presentando un máximo, en valor absoluto, alrededor de 296 K y un mínimo, en valor absoluto, alrededor de 312 K.

(iv) A los pH=6.5, 9.84 y 11.23, Fig. b.4, la movilidad es negativa y aumenta monótonamente, en valor absoluto, al aumentar la temperatura.

(v) Finalmente, a pH=12.64, Fig. b.4, que es el valor

máximo estudiado, la movilidad es negativa presentando una zona de movilidad aproximadamente constante hasta alrededor de 303 K, a partir de la cual aumenta, en valor absoluto, al aumentar la temperatura.

-) Movilidad electroforética y pH.- El efecto del pH a 25 $^{o}$C sobre la movilidad electroforética del colesterol fue estudiado por Douglas y Shaw (1957). Estos autores encontraron que la movilidad variaba entre aproximadamente 0 a pH=2 hasta alrededor de -5 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$ a pH=9 aumentando, en valor absoluto, de forma uniforme con una inflexión en la curva alrededor del pH=7 con una movilidad correspondiente del orden de -3.2 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$. Como se puede ver, Fig. b.2, dichos datos concuerdan bastante bien con los obtenidos en este trabajo, y las diferencias pueden ser debidas al hecho de que estos autores variaron el pH utilizando distintas disoluciones electrolíticas con una fuerza iónica final de 0.05 M, estando el colesterol adsorbido sobre gotas de Nujol. Es interesante mencionar que el objetivo del trabajo de Douglas y Shaw era la determinación de la naturaleza superficial desconocida de las bacterias, dada la íntima relación entre la movilidad y la estructura química de las capas superficiales adsorbidas sobre el Nujol. Además, el comportamiento de una superficie compleja, formada física o químicamente por diferentes compuestos, se puede relacionar con el comportamiento de los componentes por separado en idénticas condiciones experimentales.

La influencia del pH a 25 $^{o}$C sobre la movilidad de partículas de colesterol también ha sido estudiada por Mufson e Higuchi (1970). Estos autores utilizan otros sistemas electrolíticos para variar el pH entre 3.5 y 10.5, encontrando que la movilidad apenas si variaba

significativamente entre ambos extremos, tomando un valor del orden de -2 μm $s^{-1}$/V $cm^{-1}$. Según Mufson e Higuchi, sus valores concuerdan con los obtenidos por Seaman (1958), pudiendose relacionar las altas movilidades de Douglas y Shaw (1957) con la presencia de productos de oxidación del colesterol, así como con el envejecimiento y la temperatura a la que fue sometida la muestra original. No obstante, debe mencionarse su método de preparación de las dispersiones (ya que al disolver inicialmente el colesterol en etanol, las partículas estarían contaminadas por dicho disolvente orgánico), así como el hecho de distintos sistemas electrolíticos sin fijar la fuerza iónica final. En cuanto al interés de su investigación, señalan que las propiedades físico-quimicas de la interfase colesterol/disolución pueden utilizarse como aproximación a la solución de algunos de los problemas de la deposición del colesterol, tales como la formación de cálculos biliares y la arteriosclerosis.

Otros autores que determinaron la movilidad del colesterol, en este caso a 20 $^{o}C$, en función del pH para un sistema electrolítico dado y fuerza iónica de $4x10^{-3}$ M fueron Whikehart y Lees (1971), que encuentran una movilidad de -4.4 μm $s^{-1}$/V $cm^{-1}$ a pH=8 (un poco superior a la obtenida en este trabajo, Fig. b.1). Al disminuir el pH a 7 la movilidad seguía siendo la misma, pasando a ser cero a pH=6. Esto puede ser debido a la presencia de iones poliatómicos en el sistema electrolítico. Finalmente, al preparar las dispersiones a partir de la disolución previa del colesterol en un disolvente orgánico, encontraron que presentaban una movilidad electroforética nula, incluso a pH=8. El interés de su investigación lo centran en el hecho de que el proceso mediante el cual una molécula neutra, tal como la de colesterol, adquiere

una carga superficial, puede ser de importancia para sus funciones biológicas. Así, por ejemplo, la formación del suero lipoproteínico puede implicar la adsorción de grandes iones, tales como las proteinas, sobre el colesterol. Además, ha de tenerse en cuenta la adsorción de iones específicos al considerar el papel que el colesterol juega en las membranas biológicas.

Como es bien sabido, las curvas movilidad-pH reflejan el carácter de la carga superficial de los coloides (Abramson y col. 1942; Overbeek y Bungenberg de Jong 1969; Dukhin y Derjaguin 1974) teniendo ciertas ventajas sobre el método analítico de valoración. En efecto, mediante las curvas de valoración sólo se determina la carga asociada con enlaces de los iones $H^+$ y $OH^-$ mientras que mediante la movilidad electroforética se determina además la carga relacionada con la adsorción de cualquier ión. En nuestro caso, es muy importante la adsorción de iones $OH^-$ como lo muestra el hecho de que la curva movilidad-pH del colesterol, que es un lípido no-ionogénico, es muy similar a la del ácido poliglutámico, que es ionogénico (Douglas y Shaw 1957).

En el caso de los lípidos como en el de muchos otros sistemas coloidales (como ya se describió en el apartado II.B.1), la movilidad se puede deber no sólo a la adsorción de iones sobre la superficie sino también a la presencia de ciertos grupos funcionales en su molécula, aunque no tengan carga neta (Shaw 1969). Así, según Osipov (1962), los grupos hidroxilos pueden adsorber iones mediante enlaces por puentes de hidrógeno. En el caso del colesterol, el grupo hidroxilo ejerce sin duda cierta influencia, ya que los ésteres del colesterol presentan una movilidad considerablemente menor que la de

aquél (Whikehart y Lees 1971).

Un modelo sencillo de adsorción que prediga las características de la curva movilidad electroforética-pH es el representado por los equilibrios químicos:

$$MOH+H^{+} \rightleftarrows MOH_2^{+} \qquad (b.3)$$

$$MOH+OH^{-} \rightleftarrows M(OH)_2^{-} \qquad (b.4)$$

que se utiliza para explicar las propiedades de las superficies anfóteras tales como las de los óxidos inorgánicos: $SiO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$, $Al_2O_3$,... (Harding y Healy 1985; Hunter 1981; James y Parks 1982).

-) Movilidad electroforética y temperatura.- No se ha encontrado ningún trabajo en la bibliografía referente a la variación de la movilidad electroforética del colesterol con la temperatura. Para los óxidos inorgánicos, Berube y De Bruyn (1968) obtuvieron la siguiente relación entre el punto de carga nula y la temperatura:

$$4.6R\left(\frac{1}{2}\,pKw(T)-pH(p.c.n.)\right)=\frac{\Delta H^{*}}{T}-\Delta S^{*} \qquad (b.5)$$

donde $\Delta H^{*}$ y $\Delta S^{*}$ son el calor estándar de transferencia y la entropía estándar de hidratación de los iones determinantes del potencial. Estos autores comprobaron la validez de esta expresión para el $TiO_2$ y sugirieron su utilidad en otros sistemas coloidales cuyos iones determinantes del potencial fuesen el $H^{+}$ y el $OH^{-}$. La comprobación de la ecuación b.5 para nuestro sistema se muestra en la Fig. b.5, donde se ha sustituido el pH correspondiente al punto de carga nula por el pH del punto isoeléctrico. Este cambio sólo influirá en el valor de

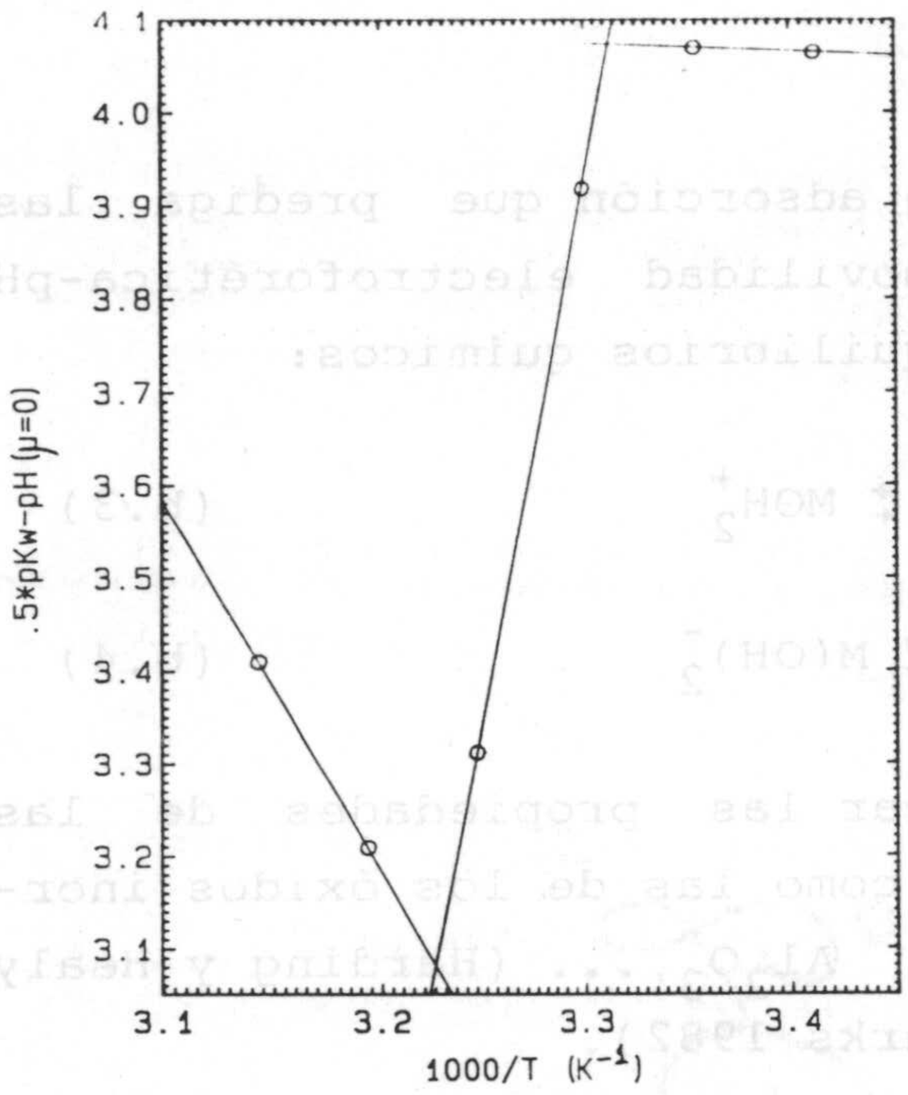



Fig. b.5 Aplicación de la ecuación de Berube y De Bruyn (1968) a las suspensiones de colesterol.

$\Delta S^*$. Como se puede ver en la figura existe una zona inicial entre los 20 y 25 $^oC$ donde la dependencia con la temperatura es casi nula. Esto significa que en dicha zona la variación de la movilidad con la temperatura queda explicada por la variación del producto iónico del agua con la temperatura. Dicho comportamiento se ha encontrado, por ejemplo, para la alúmina (Tewari y Mclean 1972). Después tenemos una zona intermedia entre las temperaturas 30 y 35 $^oC$ donde se verifica la ecuación (b.5). Finalmente tenemos otra zona, entre 40 y 45 $^oC$, donde el comportamiento es el opuesto al predicho por (b.5). Tewari y Mclean (1972) encontraron una dependencia similar para la magnetita, sugiriendo que tal comportamiento puede ser debido a defectos en la estructura cristalina, de modo similar a como sugieren Honing y Hengst (1969) para el bromuro de plata. En cualquier caso, el hecho de que la movilidad electroforética varíe con la temperatura significa que la actividad, en la doble capa eléctrica, de los iones determinantes del potencial varía también con la temperatura, aunque en forma distinta a como lo hace en la disolución.

En nuestro caso, la intersección de las rectas de las diferentes regiones se produce a las temperaturas de 301.9 y 310.1 K. Este último dato es realmente significa-

tivo, si tenemos en cuenta la existencia de dos estados cristalinos de colesterol anhidro varios grados por debajo de la temperatura del cuerpo humano (Spier y Senden 1965; Van Putte y col. 1968), ya comentado en el apartado III.A.2 . Dicho cambio de fase ha sido objeto de numerosos estudios mediante métodos termoquímicos, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear entre otros (D'Ascenso y col. 1978; Dubler y Kamber 1980; Labowitz 1972; Petropawlov y Kostin 1976; Tajima y Gershfeld 1975), la temperatura del cambio de fase varia entre 31.6 y 40 $^{o}$C según el método experimental utilizado, pero no hemos encontrado ninguna referencia bibliográfica en que dicho cambio de fase se detecte mediante métodos electrocinéticos.

Como se ha comentado en el apartado III.A.2, el cambio de fase viene caracterizado por el hecho de que la celda unidad del colesterol a 37 $^{o}$C está formada por celdas de la forma a 25 $^{o}$C, pero en las cuales dos moléculas, una de cada celda a 25 $^{o}$C y no correlacionadas entre sí, giran 157$^{o}$ alrededor de su eje molecular longitudinal y otras dos giran 87$^{o}$ (Hsu y Nordman 1983). Las moléculas de colesterol en la estructura cristalina a 25 $^{o}$C están dispuestas en bicapas, de espesor 33.9 $\mathring{A}$ (Craven 1976; Shieh y col. 1977), alternativamente hidrófilas e hidrófobas, es decir, las moléculas de colesterol están orientadas de forma que se enfrentan entre sí por un lado los grupos hidroxilos y por el otro las cadenas alquílicas laterales. Dado que el colesterol posee un momento dipolar, cuyo valor medido en dioxano a 25 $^{o}$C es de 1.99 debye (Kumler 1945), la anterior disposición en bicapas sugiere la existencia en la estructura cristalina del colesterol a 25 $^{o}$C de dominios antiferroeléctricos bien definidos. Lo que ocurre en el cambio de fase es una

alteración de dichos dominios, lo que se traducirá en una alteración de la estructura del agua junto a la superficie y por tanto a una alteración de la actividad de los iones determinantes del potencial, que es lo que se manifiesta en la Fig. b.5 mediante el cambio de signo de las pendientes.

Al variar la temperatura, la estructura del agua junto a la superficie y la adsorción de los iones determinantes del potencial no sólo dependerá del número y orientación del grupo hidroxilo del colesterol en la superficie cristalina, sino también del doble enlace existente entre los carbonos 5 y 6 de la molécula de colesterol. Según Kumler (1945), debido a que a 25 $^{o}$C el momento dipolar del dehidrocolesterol, que no presenta dicho doble enlace, es sólo de 1.81 debye frente a los 1.99 debye del colesterol, será mucho más probable la forma (1) que la (2) en la Fig. b.6.

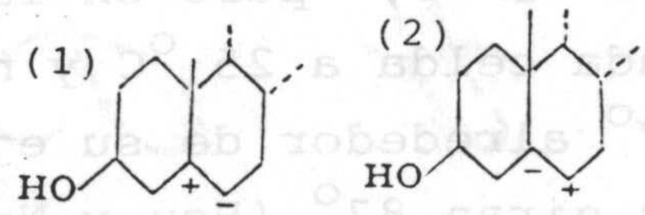



Fig. b.6. Posibles formas del doble enlace de la molécula de colesterol.

## IV.2.c. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. c.1 a 6 se representa el potencial zeta del colesterol en agua, en función del pH, a diversas temperaturas constantes. En dichas figuras, los símbolos y las curvas son respectivamente los correspondientes a los datos de movilidad electroforética y sus curvas de ajuste mostradas en las Figs. IV.2.b.1 y 2, obtenidas mediante distintas hipótesis teóricas. El cálculo del

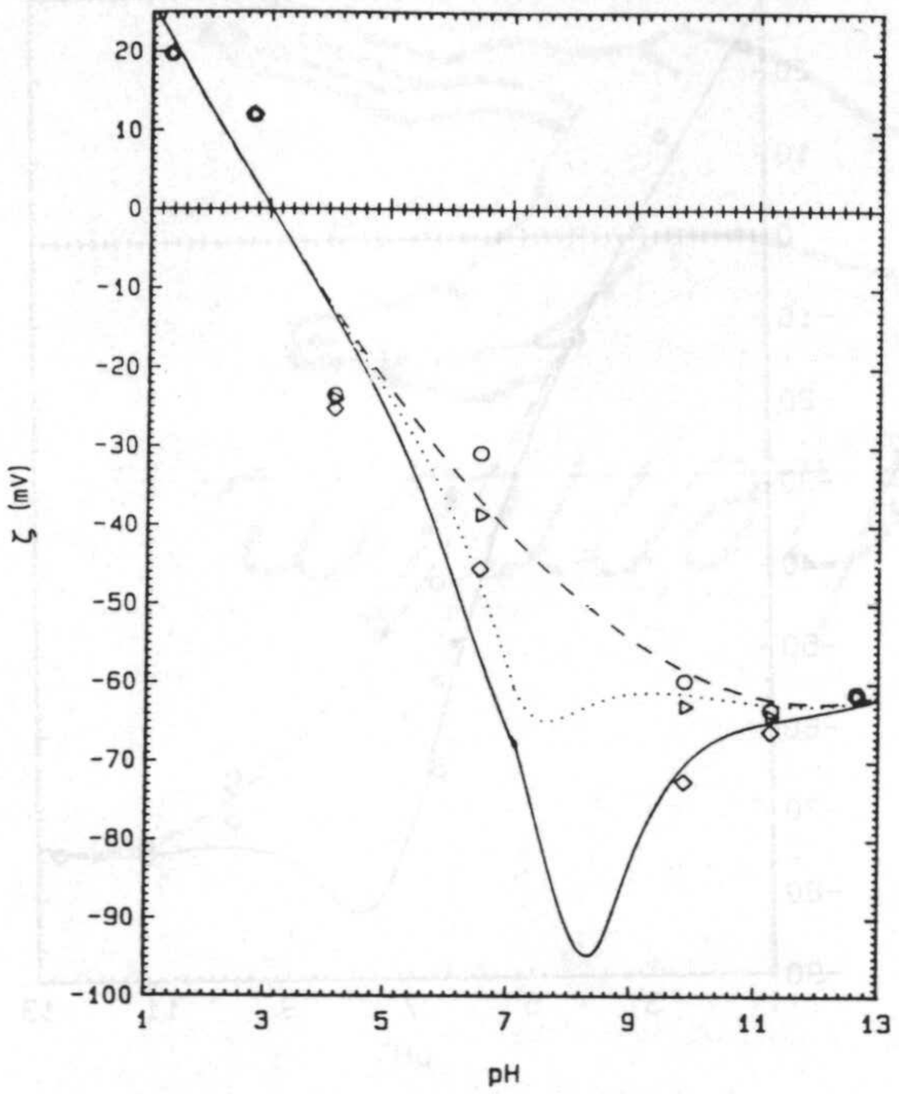



Fig. c.1 Potencial zeta del colesterol en agua a 20 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien y White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien y White r=1.4 μm.

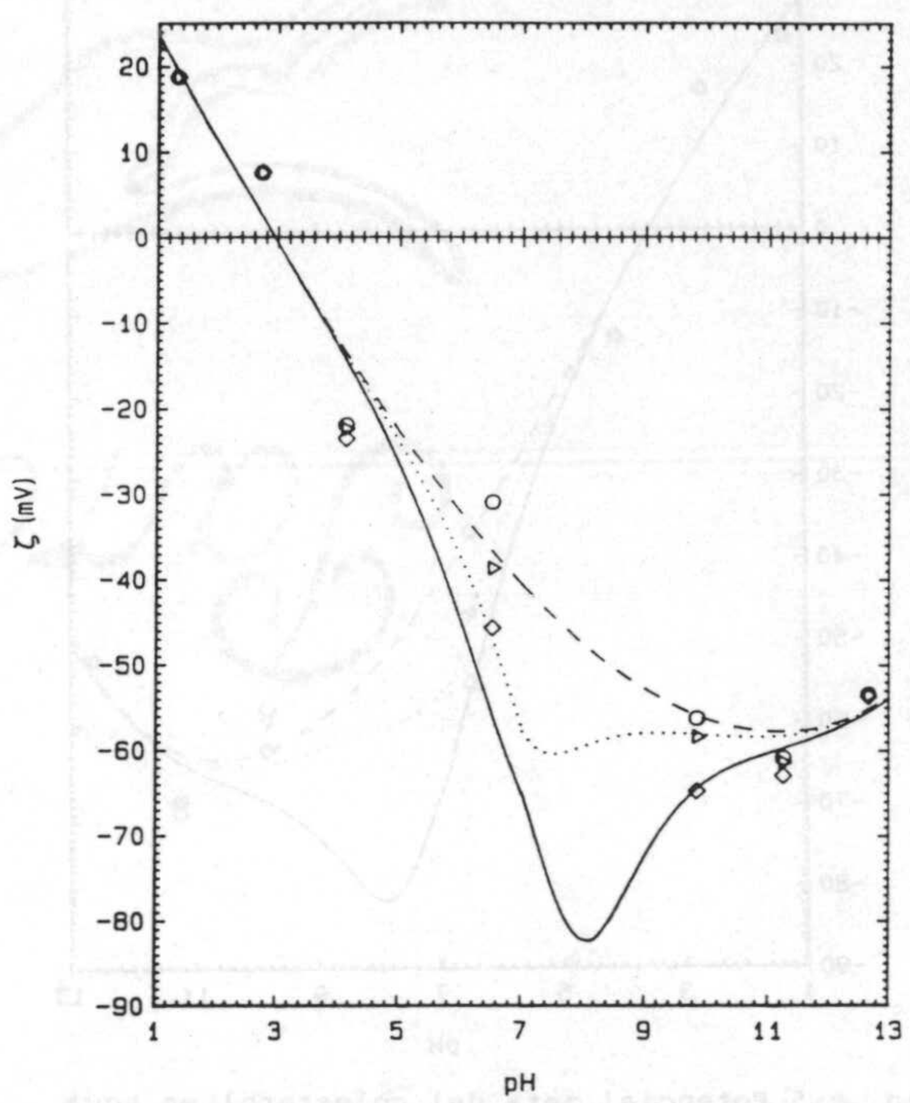



Fig. c.2 Potencial zeta del colesterol en agua a 25 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien y White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien y White r=1.4 μm.

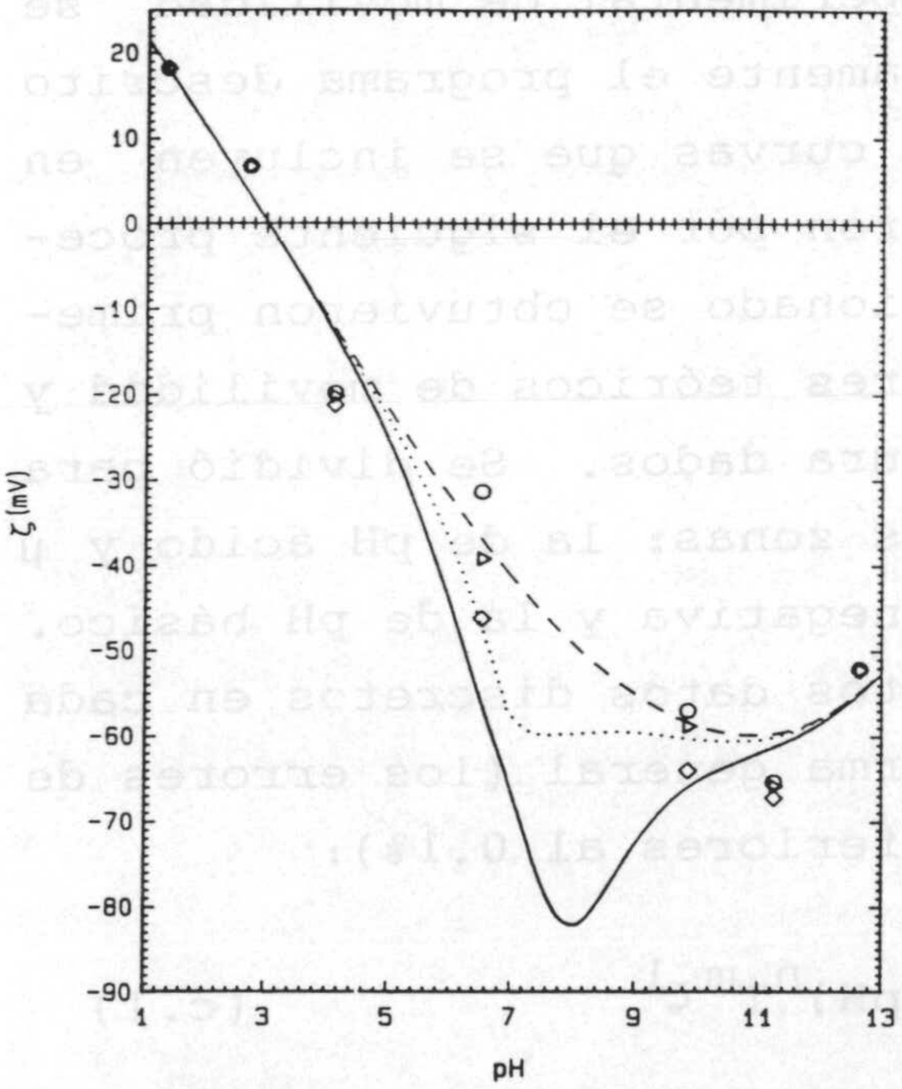



Fig. c.3 Potencial zeta del colesterol en agua a 30 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien y White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien y White r=1.4 μm.

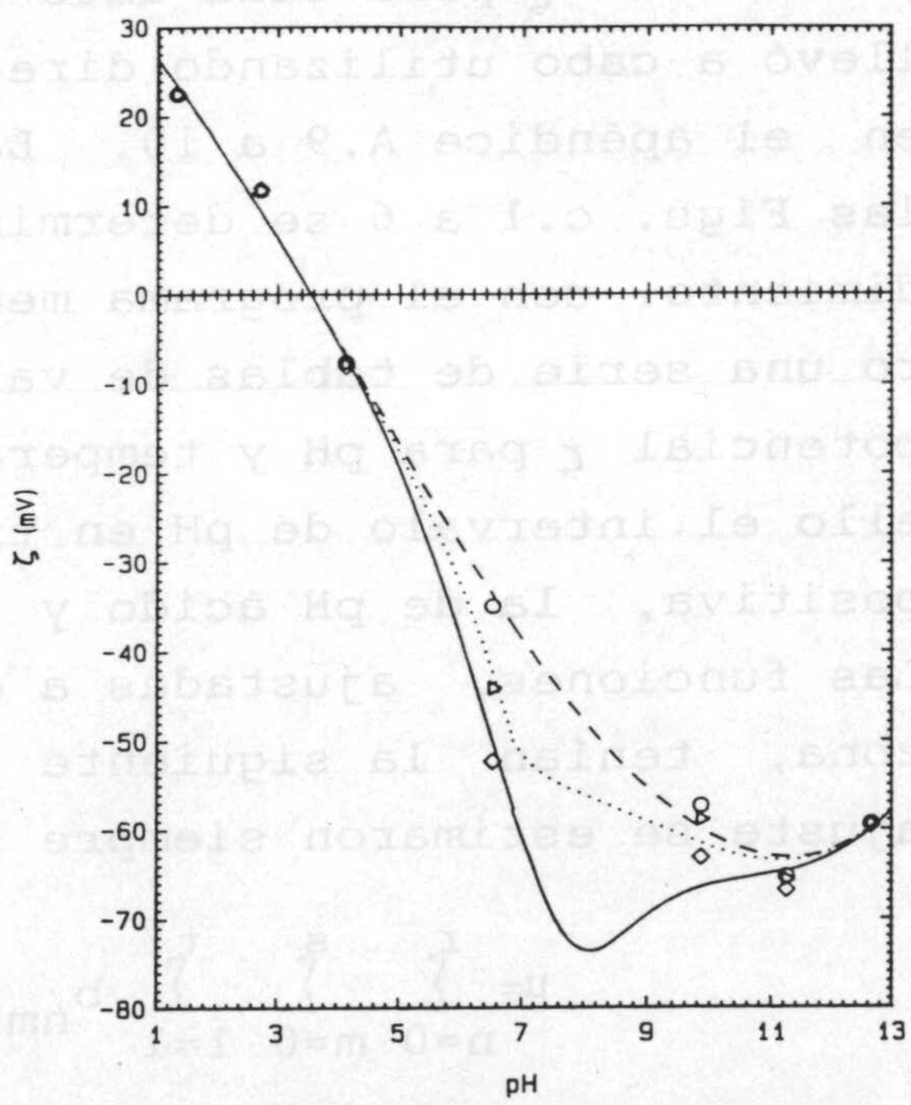



Fig. c.4 Potencial zeta del colesterol en agua a 35 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien y White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien y White r=1.4 μm.

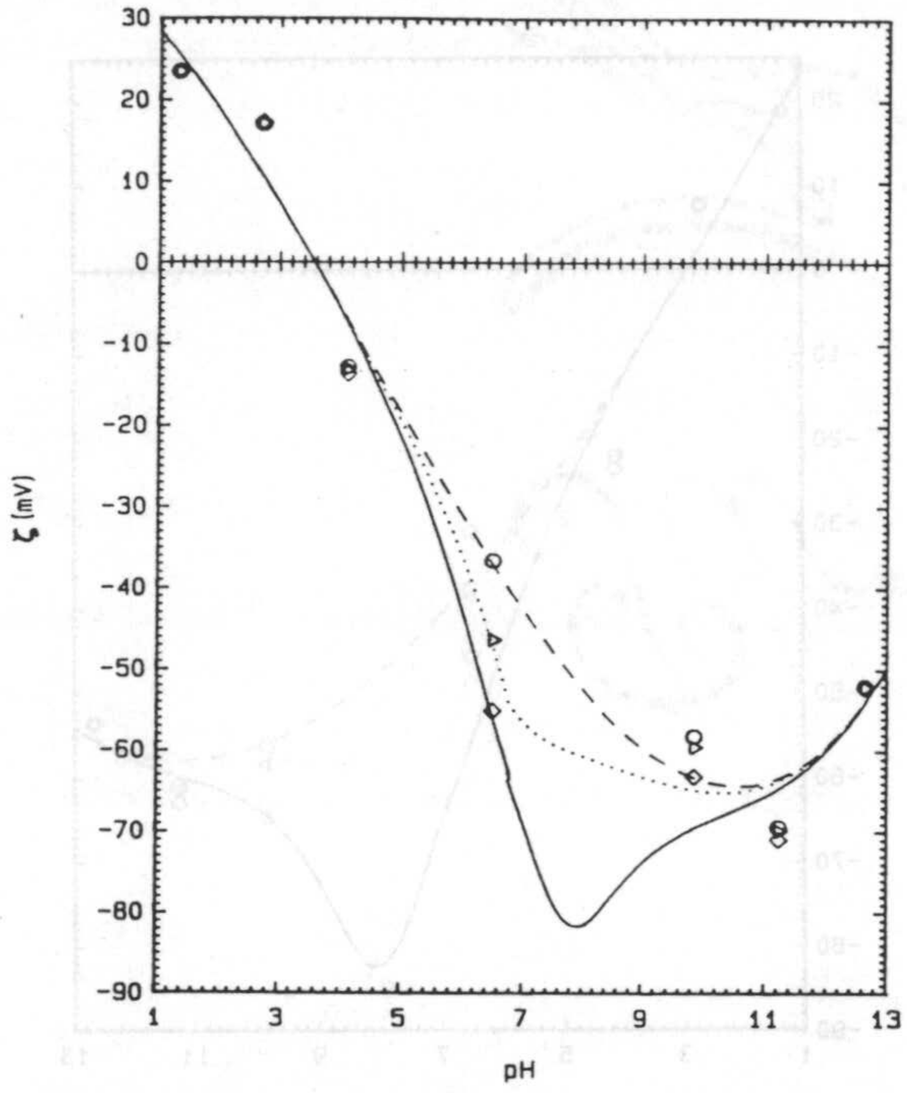



Fig. c.5 Potencial zeta del colesterol en agua a 40 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien y White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien y White r=1.4 μm.

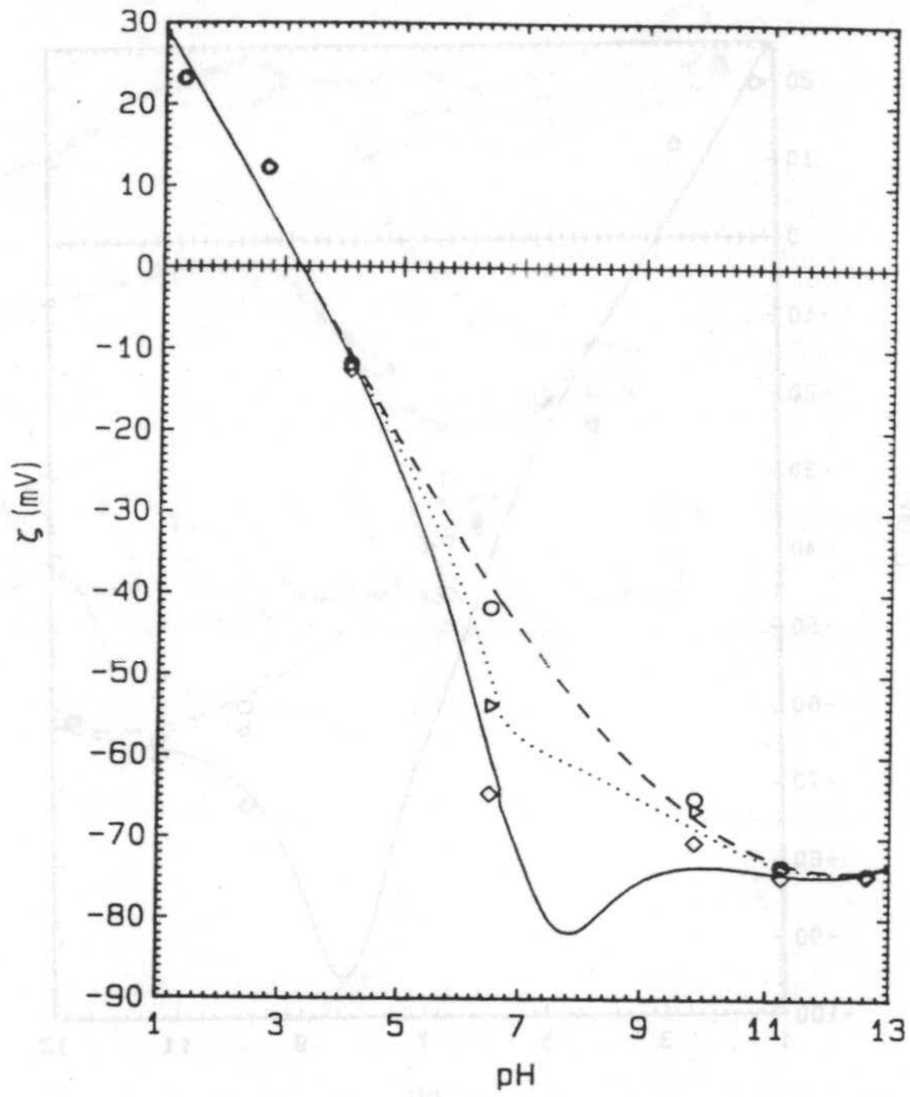



Fig. c.6 Potencial zeta del colesterol en agua a 45 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien y White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien y White r=1.4 μm.

potencial ζ para cada dato experimental de movilidad se llevó a cabo utilizando directamente el programa descrito en el apéndice A.9 a 10. Las curvas que se incluyen en las Figs. c.1 a 6 se determinaron por el siguiente procedimiento: con el programa mencionado se obtuvieron primero una serie de tablas de valores teóricos de movilidad y potencial ζ para pH y temperatura dados. Se dividió para ello el intervalo de pH en tres zonas: la de pH ácido y μ positiva, la de pH ácido y μ negativa y la de pH básico. Las funciones, ajustadas a estos datos discretos en cada zona, tenían la siguiente forma general (los errores de ajuste se estimaron siempre inferiores al 0.1%):

$$\mu = \sum_{n=0}^{r} \sum_{m=0}^{s} \sum_{l=1}^{t} b_{nml} (pH)^n T^m \zeta^l \qquad (c.1)$$

representandose en la Tabla c.1 el valor de los coeficientes en cada caso considerado.

Tabla c.1

| r | s | t | modelo | pH | μ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 1 | (a) | ácido | + |
| 3 | 2 | 3 | (b) | ácido | + |
| 3 | 2 | 3 | (c) | ácido | + |
| 0 | 2 | 1 | (a) | ácido | - |
| 5 | 2 | 4 | (b) | ácido | - |
| 6 | 3 | 4 | (c) | ácido | - |
| 0 | 2 | 1 | (a) | básico | - |
| 7 | 4 | 5 | (b) | básico | - |
| 8 | 4 | 5 | (c) | básico | - |

(a) Smoluchowski; (b) O'Brien y White con r=5.4 μm y (c) O'Brien y White con r=1.4 μm.

En las Figs. c.7 a 21 mostramos algunos ejemplos ilustrativos de estos cálculos. Conviene aclarar aquí que las curvas representadas en las Figs. c.1 a 6 se han obtenido igualando la ecuación IV.2.b.1 con la ecuación c.1 correspondiente a la zona de pH y modelo teórico deseado. De dicha igualación se despeja ζ para los valores de pH y temperatura de que se trate (el método utilizado y el programa de cálculo correspondiente se pueden encontrar en el apéndice A.20).

-) Potencial ζ y pH.- Como se puede apreciar en las Figs. c.1 a 6, todas las gráficas presentan prácticamente la misma forma para cada modelo, pudiéndose observar en ellas las siguientes características:

*) Las curvas correspondientes al modelo de Smoluchowski son totalmente semejantes a las curvas de movilidad de las Figs. IV.2.b.1 y 2 ya que en este modelo la relación movilidad-potencial zeta no depende del pH como

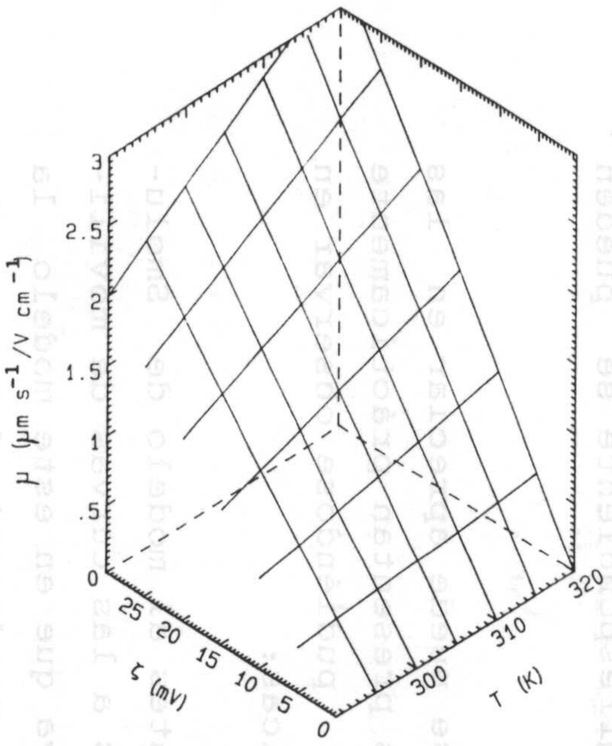



Fig. c.7 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad positiva.

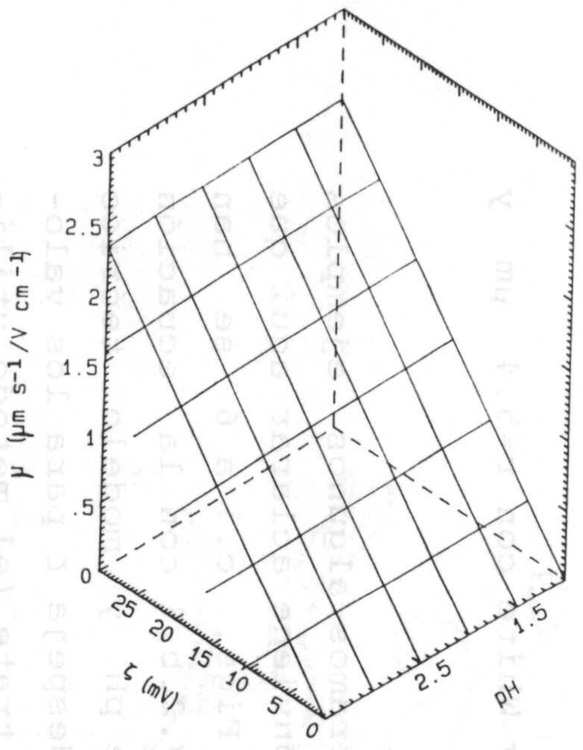



Fig. c.8 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

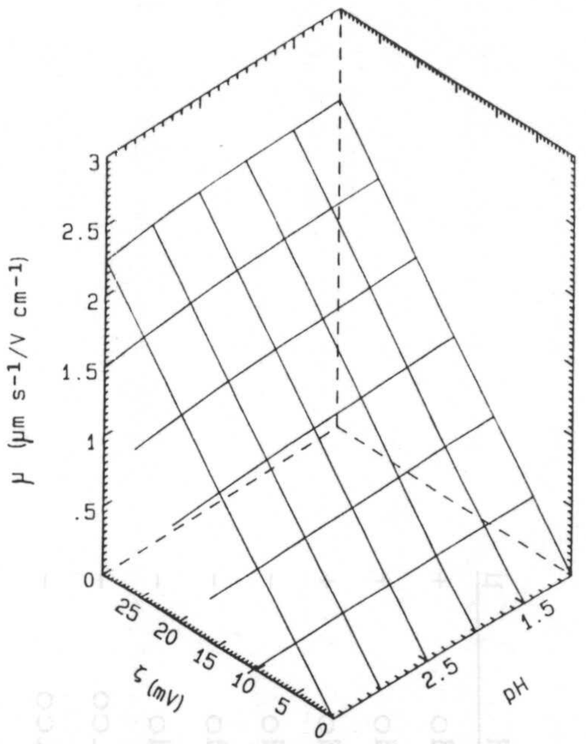



Fig. c.9 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

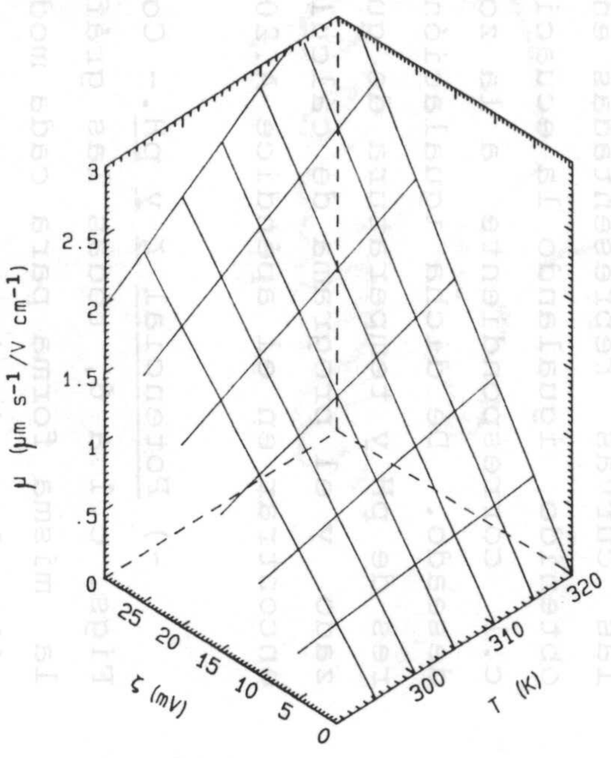



Fig. c.10 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.5.

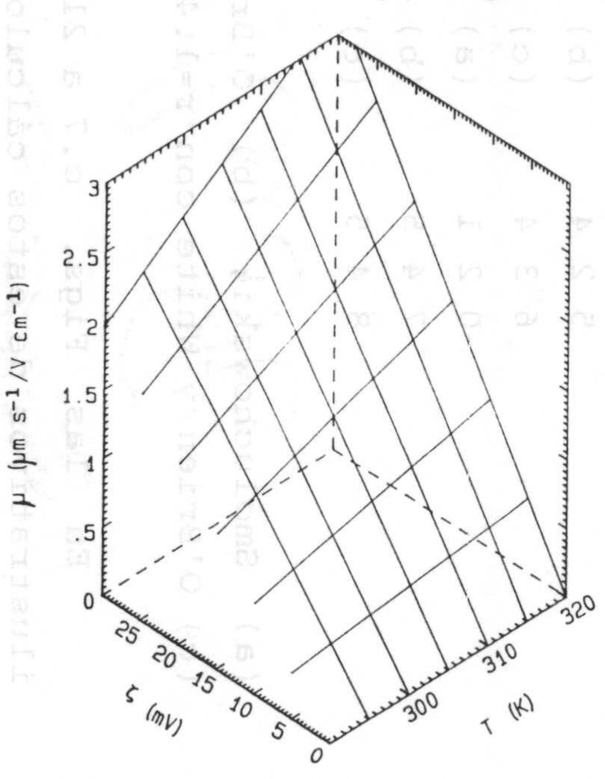



Fig. c.11 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.5.

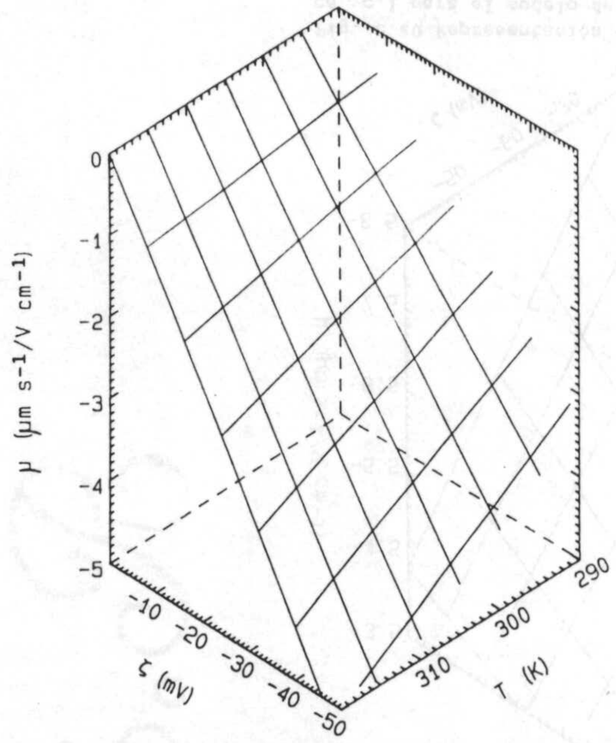



Fig. c.12 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad negativa.

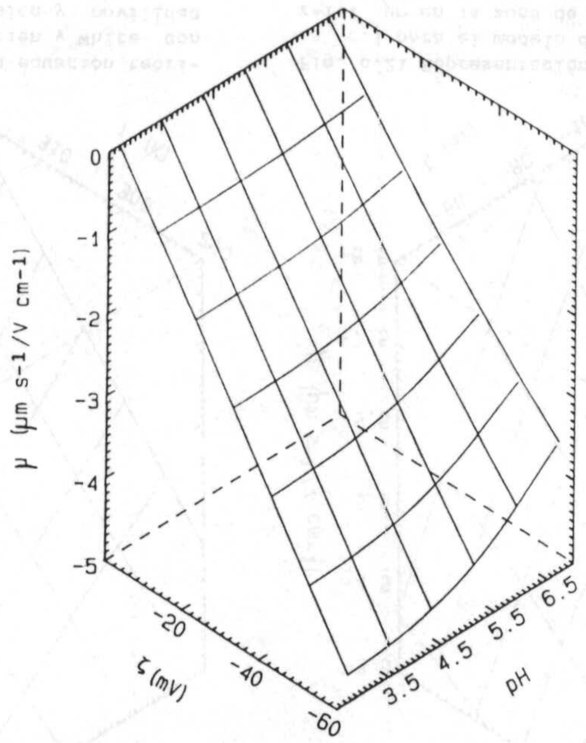



Fig. c.13 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

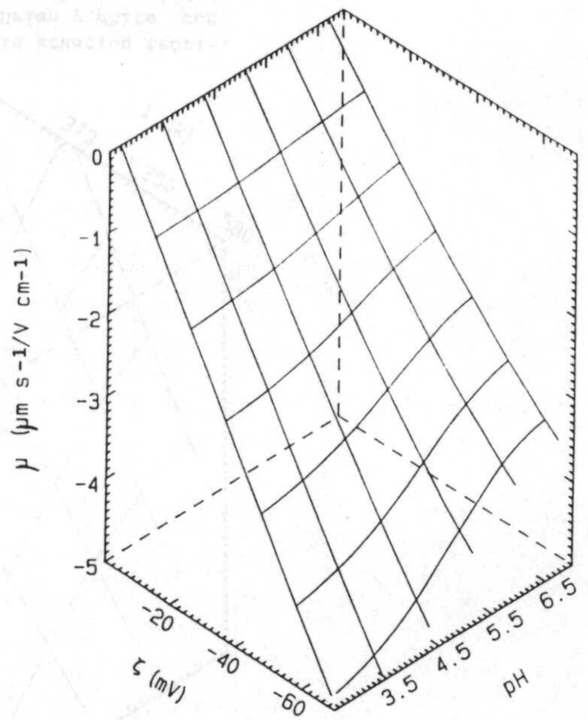



Fig. c.14 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

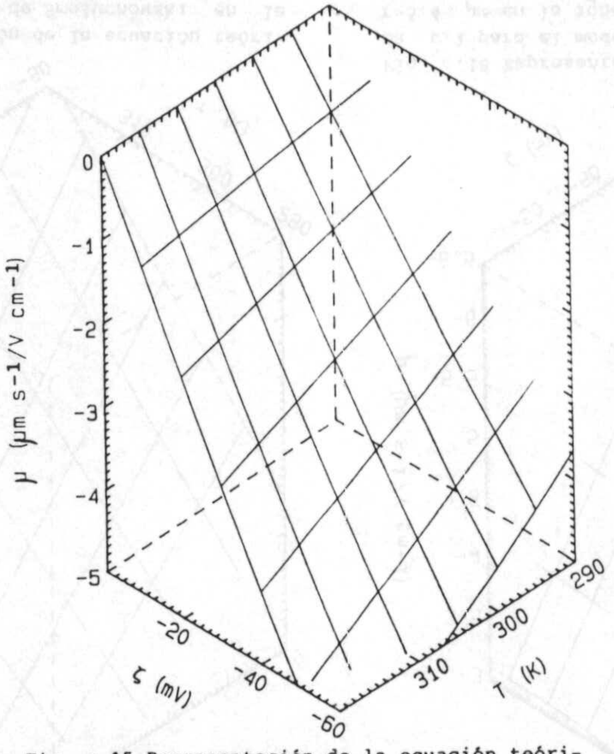



Fig. c.15 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=5.

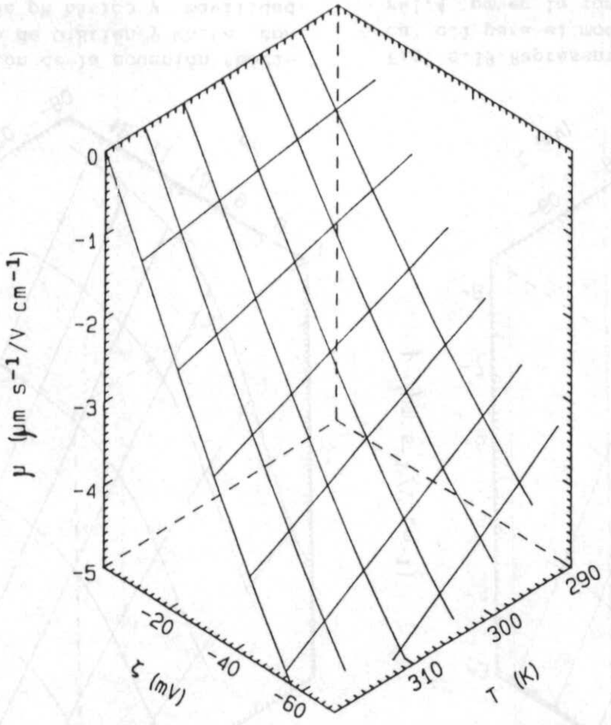



Fig. c.16 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=5.

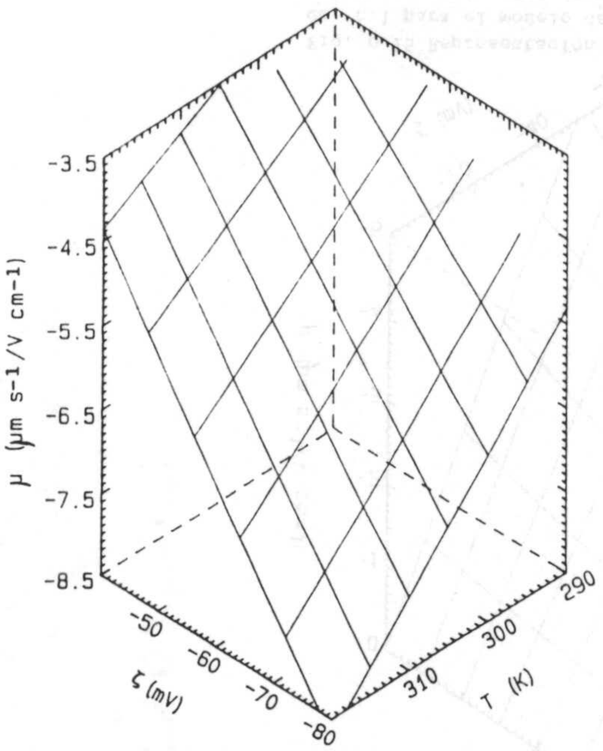



Fig. c.17 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH básico y movilidad negativa.

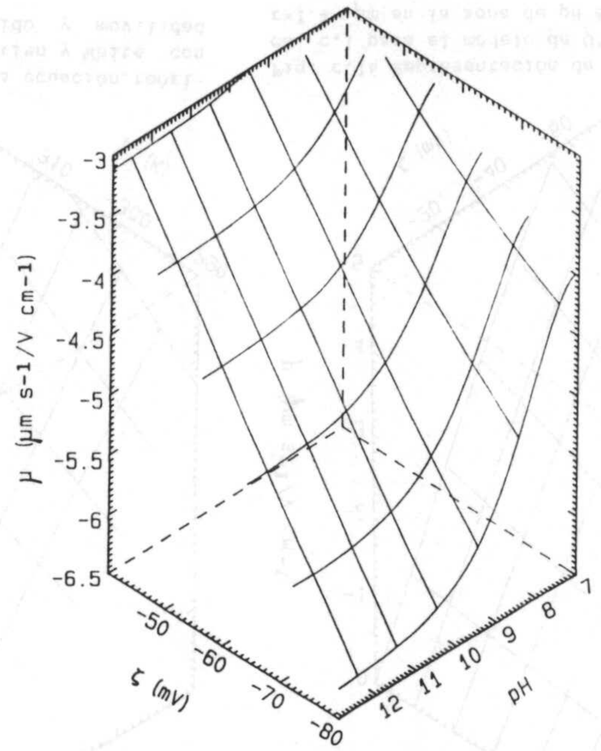



Fig. c.18 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

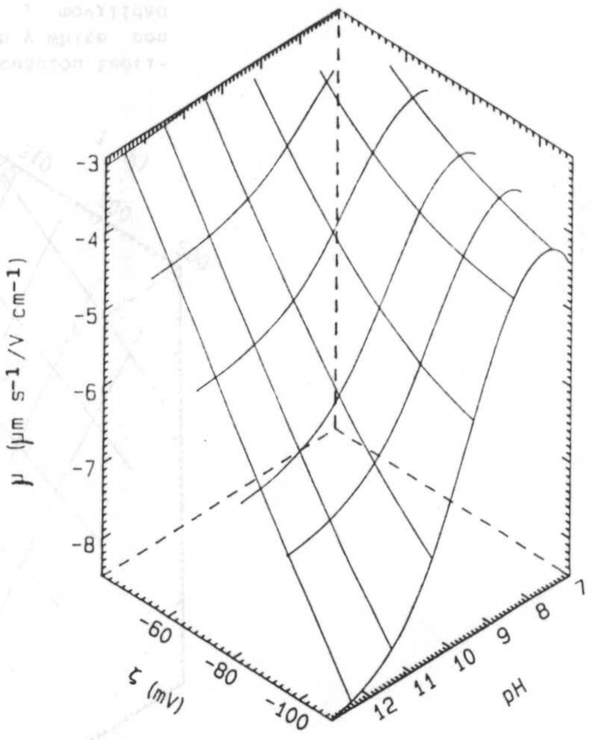



Fig. c.19 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

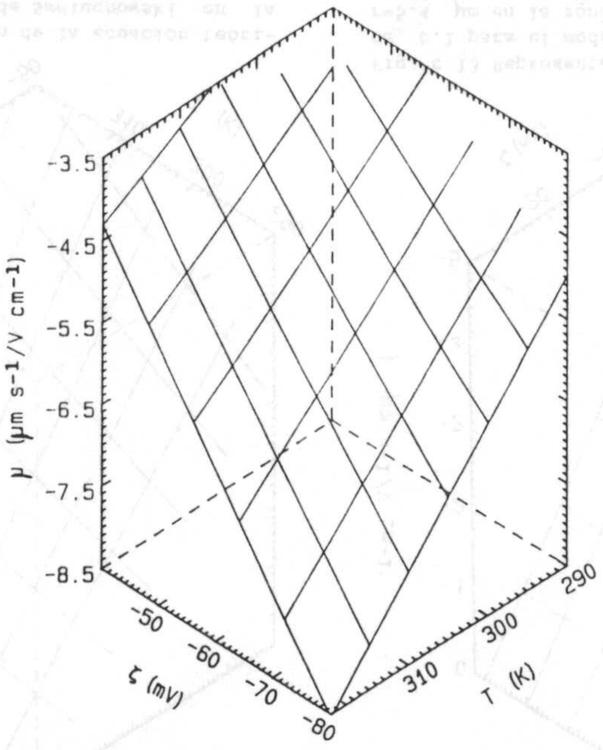



Fig. c.20 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=10.

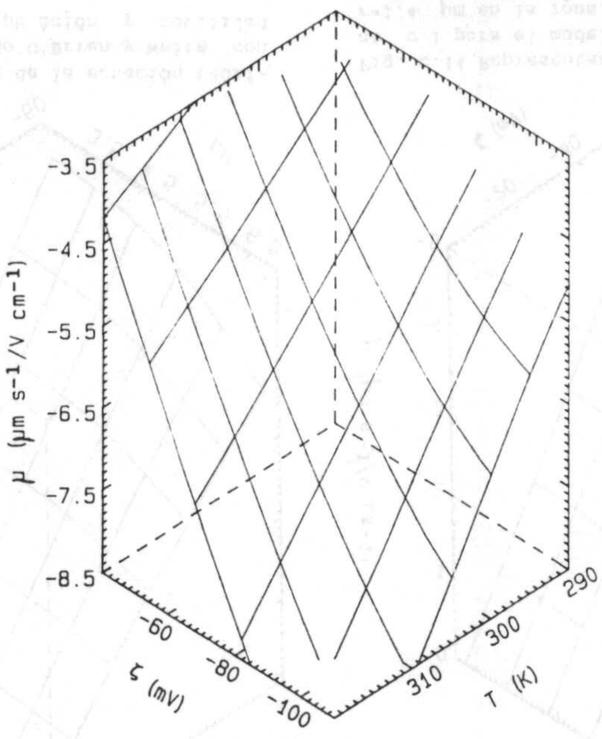



Fig. c.21 Representación de la ecuación teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=10.

se pone de relieve en la Tabla c.1.

*) En la zona de movilidad positiva, y por tanto, potencial zeta positivo, los tres modelos dan prácticamente el mismo resultado. Esto es debido al hecho de la gran fuerza iónica del medio para dicha zona y, por tanto, el pequeño espesor de la doble capa eléctrica. En concreto, éste varía entre 9.5 Å para pH=1 y 45 °C, a 171.6 Å para pH=3.5 y 20 °C; en cualquier caso, varios órdenes de magnitud menor que el radio de la partícula. Como se observa en las Figs. c.8 y 9, en esta zona de pH y valores de potencial zeta, la relación $\mu$-$\zeta$ es prácticamente independiente del pH y por tanto la variación observada en la movilidad con el pH en las Figs. IV.2.b.1 y 2 es debida enteramente a la diferente actividad de los iones en la zona interna respecto a la que tienen en la parte difusa de la doble capa. En concreto, a una mayor adsorción de iones positivos que negativos.

*) En la zona de pH ácido y movilidad y potencial zeta negativos, tenemos inicialmente un tramo en el que los tres modelos coinciden para después, a medida que aumenta el pH, irse diferenciando cada vez más. La razón de esta separación entre las curvas, al aumentar el pH, se encuentra en un aumento considerable del espesor de la doble capa, que en este caso varía entre 68 Å para pH=2.7 y 45 °C hasta 6450 Å para pH=6.65 y 20 °C. Esto hace que la relación espesor de la doble capa:radio de la partícula aumente al aumentar el pH, lo que supone un aumento de la importancia del efecto de relajación de la doble capa difusa. Como es bién sabido, este efecto supone un retardo en el movimiento de la partícula y por tanto, en nuestro caso, un mayor potencial zeta, en valor absoluto, a menor radio de partícula. Otro efecto no considerado en

el modelo de Smoluchowski es el del retardo electroforético, que depende tanto de la concentración de iones como de su signo y movilidad. Este efecto también supone un aumento, en valor absoluto, del potencial zeta al aumentar el pH. No obstante, como se puede observar en las Figs. c.13 y 14, dichos efectos pueden llegar a una saturación a altos potenciales zeta y, como es bien conocido, invertirse al disminuir el radio de partícula lo que hace que aparezca un máximo en $|\mu|$. La distancia entre la curva del modelo de Smoluchowski y las correspondientes a los radios 5.4 o 1.4 μm, Figs. c.1 a 6, nos da una medida de la importancia de los dos efectos mencionados para cada radio de partícula en función del pH. Finalmente, la disminución observada en la movilidad, Figs. IV.2.b.1 y 2 del anterior apartado, al aumentar la acidez del medio, será en gran parte debida al aumento relativo de los iones $H^+$ respecto a $OH^-$, y en parte a un posible desplazamiento del plano de deslizamiento al disminuir el espesor de la doble capa, lo que supondría una disminución del potencial zeta y por tanto de la movilidad.

*) En la zona de pH básico aparece en los modelos de la teoría de O'Brien y White un máximo en el valor de $|\zeta|$. En dicho punto se alcanza la máxima diferencia con las predicciones del modelo de Smoluchowski para después, a medida que aumenta el pH, llegarse a confundir las tres curvas. Este último hecho tiene su origen en la disminución del espesor de la doble capa al aumentar el pH. En concreto, $\kappa^{-1}$ varía ahora entre 10424 Å a pH=7.1 y 20 °C hasta 4.7 Å a pH=13 y 45 °C. La aparición del máximo es consecuencia, como se puede observar en las Figs. c.18 y 19, de la mayor importancia que tienen los efectos de relajación y de retardo electroforético en la zona de

bajos pH. La posterior disminución del potencial zeta puede explicarse por la disminución de la movilidad así como por la saturación de los efectos de relajación y retardo electroforético.

-) Potencial $\zeta$ y temperatura.- En las Figs. c.22 a 25 se representa el potencial zeta del colesterol en agua en función de la temperatura manteniendo constante el pH. En estas figuras, los símbolos y las curvas se obtienen, como antes, a partir de los datos de movilidad de las Figs. IV.2.b.3 y 4 con ayuda de los modelos de dependencia teórica cuyas características se indican en la ecuación c.1, Tabla c.1 y en las Figs. c.7 a 21.

En todas las gráficas, Figs. c.22 a 25, se observa un gran paralelismo entre las predicciones de los tres modelos, es decir, puede afirmarse que la relación movilidad-potencial zeta a pH constante presenta casi la misma dependencia con la temperatura, independientemente de cual sea el modelo teórico empleado. Este hecho se podía prever de la observación de las Figs. c.7, 10 a 12, 15 a 17, 20 y 21, donde en todos los casos la movilidad aumenta, en valor absoluto, al aumentar la temperatura para cada potencial zeta, y dicho incremento es mayor a mayor potencial zeta. Si lo que se mantiene constante es la movilidad, entonces el potencial zeta disminuye al aumentar la temperatura.

La Fig. c.22 muestra que, para valores bajos de pH, hay primero un tramo en que $\zeta$ varía en el sentido de los potenciales negativos, quizás como consecuencia de que al aumentar la temperatura la concentración de iones $OH^-$ aumenta, debido igualmente a la variación del producto iónico del agua ($[OH^-]=10^{pH-pKw(T)}$), así como a una mayor

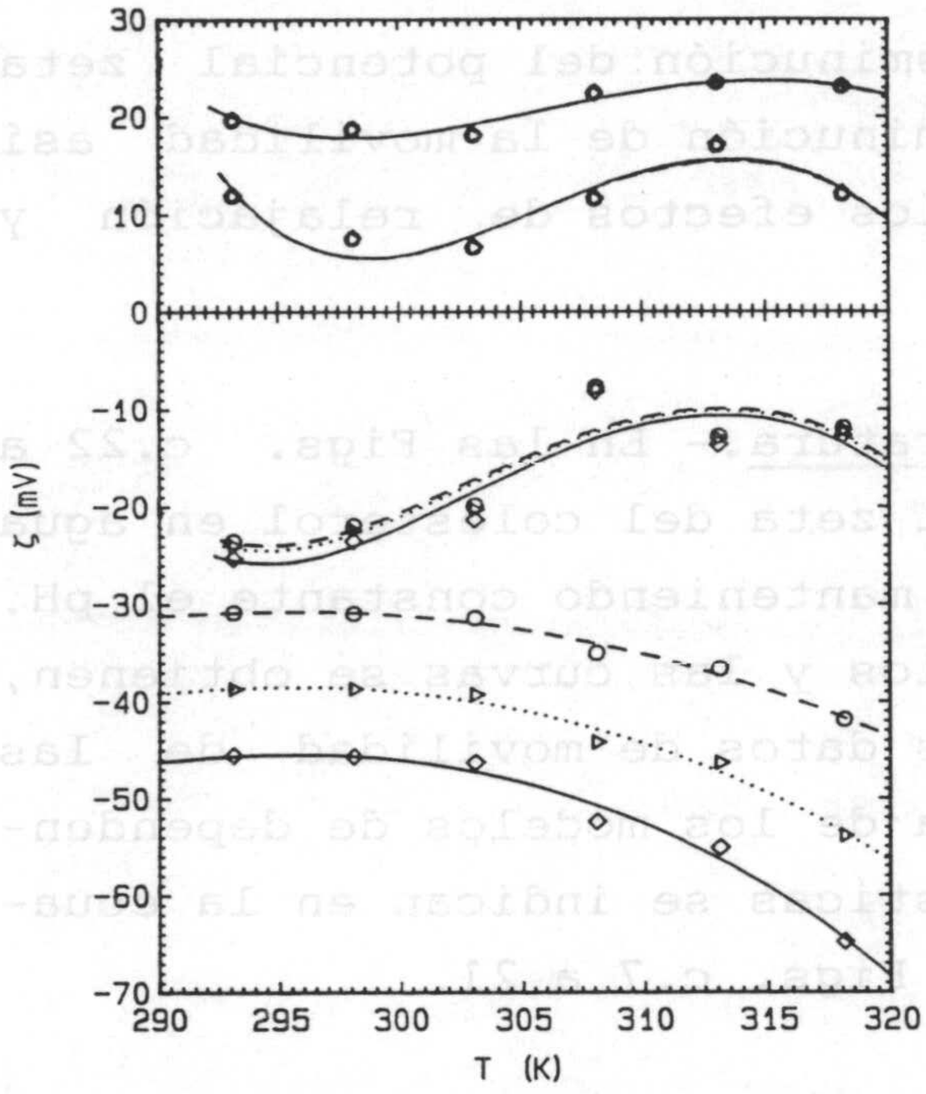



Fig. c.22 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm ◇_____ O'Brien y White r=1.4 μm. De arriba hacia abajo pH=1.32, 2.71, 4.11 y 6.5.

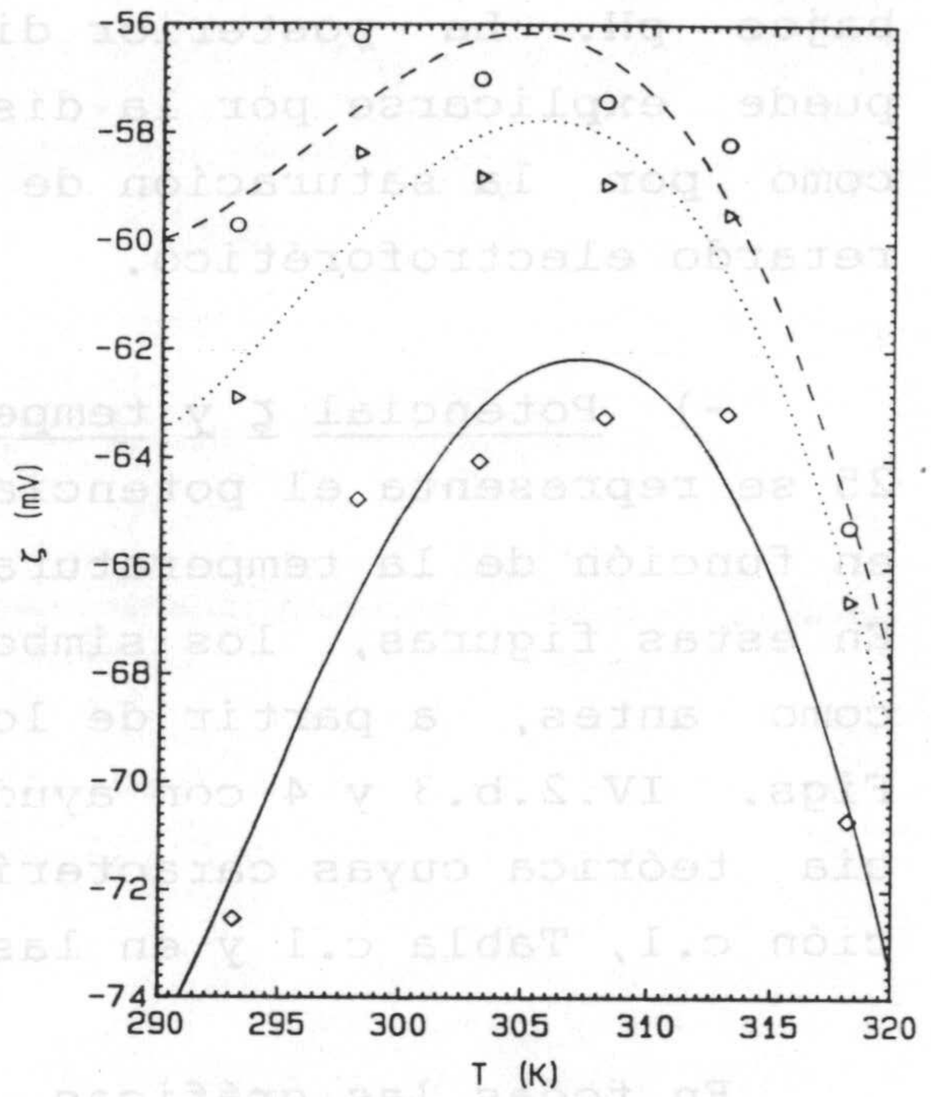



Fig. c.23 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm ◇_____ O'Brien y White r=1.4 μm. pH=9.84.

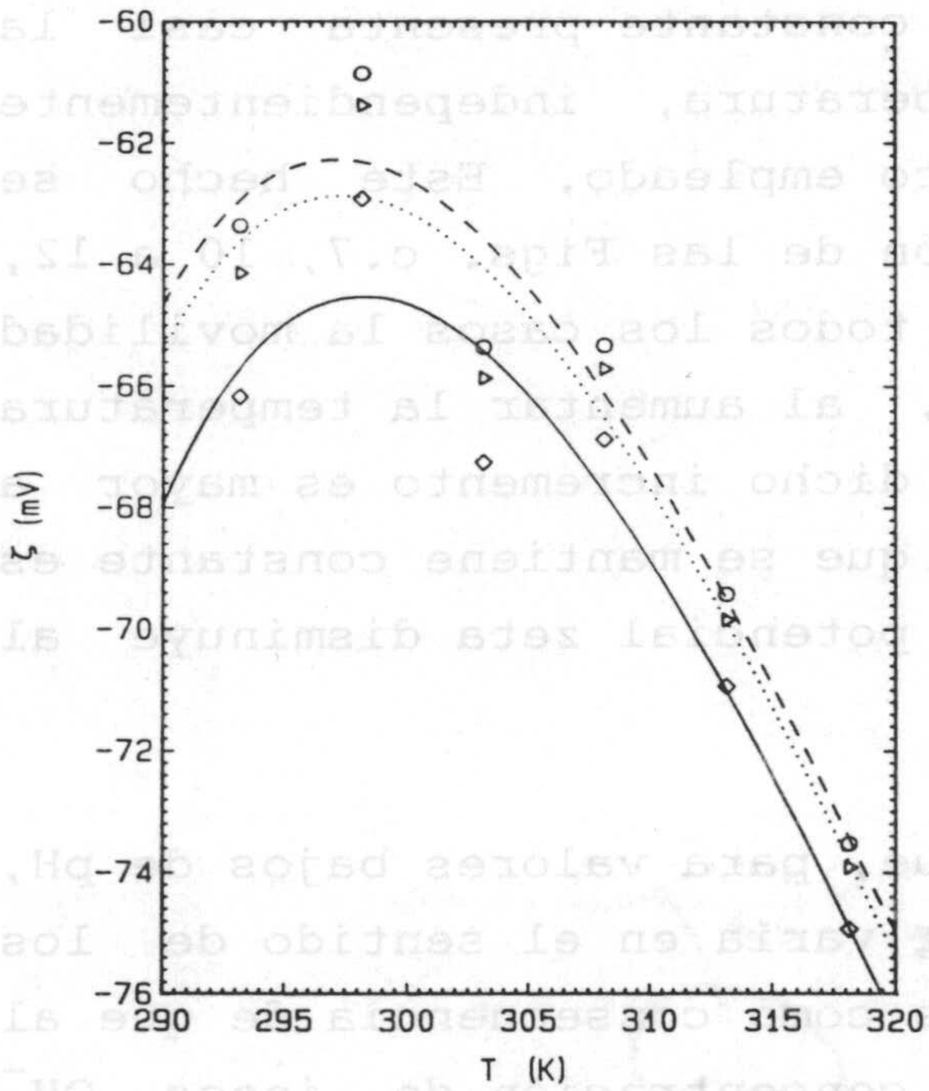



Fig. c.24 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm ◇_____ O'Brien y White r=1.4 μm. pH=11.23.

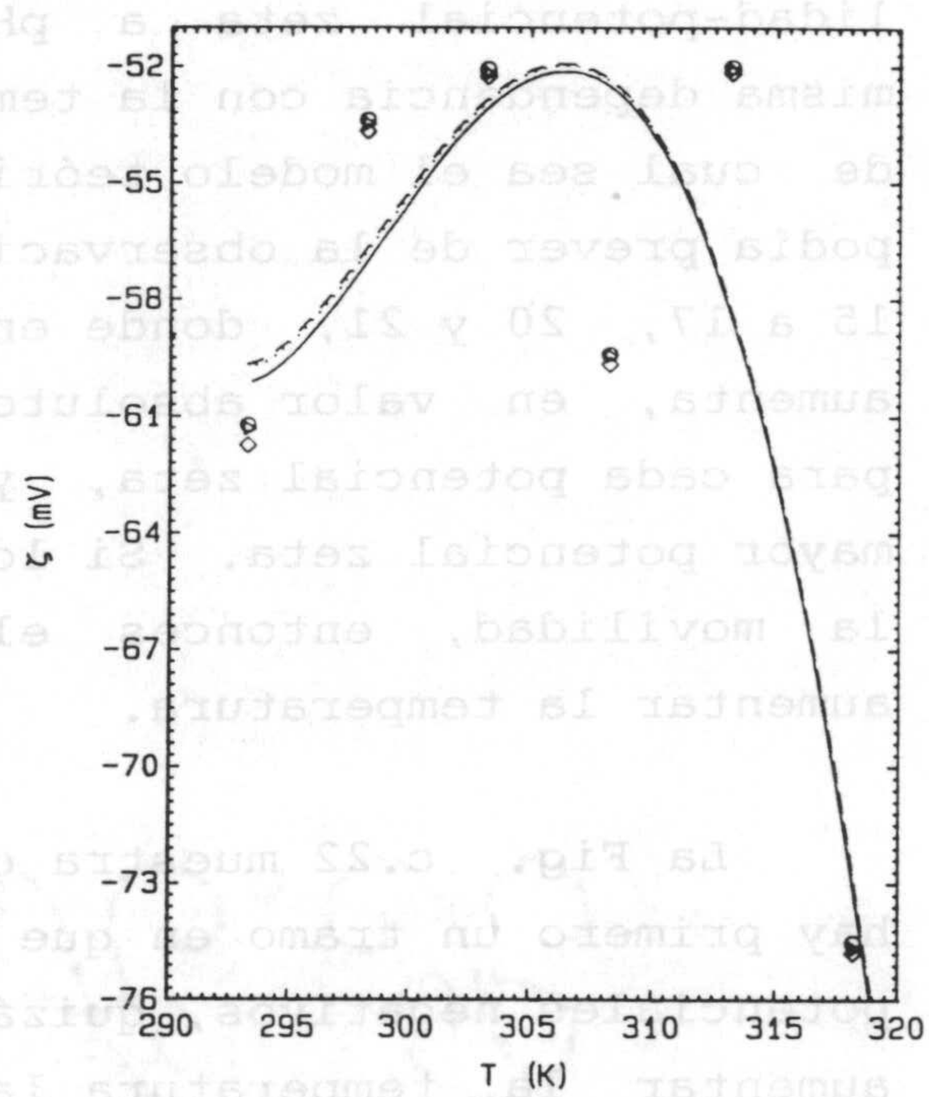



Fig. c.25 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm ◇_____ O'Brien y White r=1.4 μm. pH=12.64.

adsorción de iones $Cl^-$. Aparece a continuación un intervalo de temperatura en el que la tendencia se invierte, es decir, el potencial $\zeta$ tiende a aumentar. Esto probablemente pone de manifiesto la aparición de una energía de activación en la superficie del colesterol que permite que se adsorban más iones $H^+$. Finalmente, aparece un tercer tramo en el cual la tendencia se vuelve a invertir. Esto supone un nuevo cambio en las características superficiales del colesterol como ya se pudo comprobar en la Fig. IV.2.b.5, donde se producía un cambio de signo de la pendiente, muy bien correlacionado con el cambio de estructura cristalina del colesterol en torno a la temperatura del cuerpo humano.

En la misma Fig. c.22 se puede observar que a pH=6.5 la situación cambia, apareciendo en primer lugar una región de $\zeta$ constante que se extiende hasta ~305 K, a partir de la cual $|\zeta|$ aumenta con la temperatura, desapareciendo por tanto el tramo de variación de $\zeta$ hacia valores más positivos. La explicación para este hecho no está clara, aunque podría relacionarse con los mayores valores absolutos de $\zeta$ que se tienen en este caso y que podrían enmascarar la variación debida a la dependencia de Kw con T. Como ya explicamos, la diferencia entre los resultados obtenidos con los distintos modelos tiene su origen en la distinta importancia de los efectos de relajación y retardo electroforético al variar el tamaño de partícula. Nótese, por otro lado, el importante cambio de pendiente de la curva $\zeta$-T cuando la temperatura está entre 305-310 K. Este efecto es también muy claro para valores básicos de pH (Figs. c.23 a 25), demostrándose que también en estas condiciones, cada vez más alejadas del punto isoeléctrico, donde el efecto es más notable, se pone de manifiesto el cambio de fase en la estructura

cristalina del colesterol.

Estos resultados pueden compararse con datos, más limitados sin embargo, publicados por otros autores que, en todos los casos, únicamente utilizan la ecuación de Smoluchowski. Así, a partir de medidas de electroósmosis, Rastogi y col. (1981) obtienen un valor de $\zeta$=-3.88 mV a 30 $^{o}$C, y Shabd y Upadhyay (1981) obtienen $\zeta$=-9.37 mV a 35 $^{o}$C. La tendencia con la temperatura sugerida por dichos datos coincide con la obtenida en este trabajo, Fig. c.22, aunque tales resultados son casi un orden de magnitud menores, en valor absoluto, que los obtenidos en este trabajo. Hay que tener en cuenta que en la técnica de electroósmosis, tanto el radio de poro equivalente del tapón poroso como los valores de conductancia superficial y viscosidad en el interior de aquél son sólo estimaciones aproximadas, Los mismos autores (Rastogi y col. 1981) determinan $\zeta$ a 30 $^{o}$C mediante electroforesis de frontera móvil. Con este método encuentran una variación de $\zeta$ de -7.33 a -16.33 mV cuando la fracción molar de colesterol en suspensión cambia de $9.5x10^{-3}$ a $2.4x10^{-3}$. Un cambio tan importante no tiene seguramente significado físico y muestra que la técnica de frontera móvil puede presentar el inconveniente de un efecto excesivo de la fracción de volumen de partículas sobre $\mu$ y $\zeta$.

## IV.2.d. DENSIDAD DE ADSORCION DE LOS IONES $H^+$ EN LA CAPA DIFUSA.

-) Adsorción y pH.- En la Fig. d.1 se representa la densidad de adsorción de los iones $H^+$ en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función del pH para T=298.15 K (curvas muy similares en cuanto a su forma

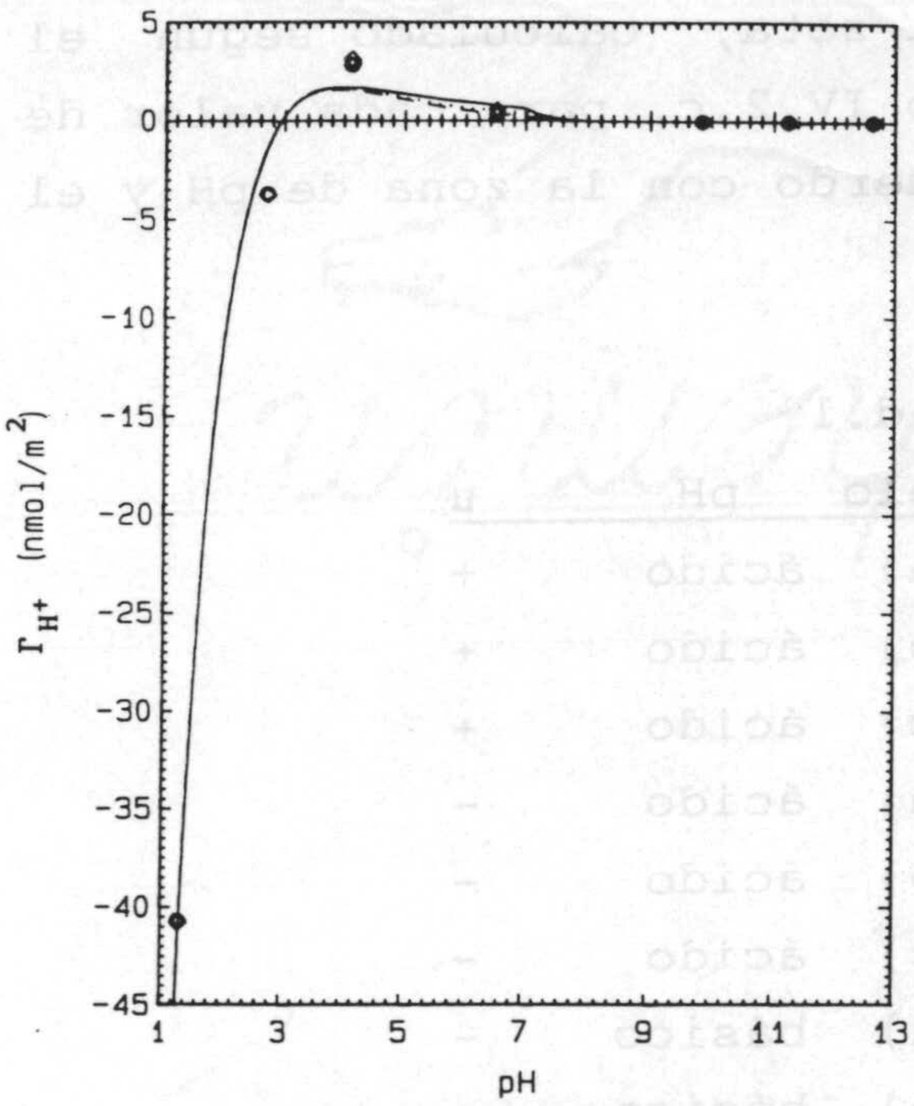



Fig. d.1 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ a 25 °C en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm ◇_____ O'Brien y White r=1.4 μm.

general se obtienen para las demás temperaturas). En dicha figura, los símbolos y las curvas son los transformados de los símbolos y de la curva, respectivamente, de la Fig. IV.2.b.1, mediante los mismos modelos mencionados en el apartado IV.2.c. En este caso, para la transformación de los símbolos se ha utilizado directamente los programas de cálculo descritos en el apéndice A.11 a 19. Para las transformaciones de las curvas se ha obtenido primeramente una serie de tablas de datos teóricos, mediante el anterior programa, que relaciona entre sí los valores de densidad de adsorción teórica con el potencial zeta teórico para valores dados de pH y T. La forma general de las funciones ajustadas es:

$$\Gamma_{H^+}=10^{-9}10^{-apH}\sum_{n=0}^{r}\sum_{m=0}^{s}\sum_{l=1}^{t} b_{nml}(pH)^n T^m \zeta^l \qquad (d.1)$$

representandose en la Tabla d.1 el valor de los coeficientes en cada caso considerado.

Los errores de ajuste fueron siempre bastante inferiores al 0.5% y las unidades son $\Gamma_{H^+}$ en mol/m$^2$, T en Kelvin y ζ en mV. Las Figs. d.2 a 10, correspondientes a una temperatura constante T=298.15 K muestran esquemáticamente el comportamiento de las funciones d.1. A partir de ellas, se obtienen las curvas representadas en la Fig.

d.1 introduciendo el potencial zeta, calculado según el método descrito en el apartado IV.2.c, para cada valor de pH, en la ecuación d.1, de acuerdo con la zona de pH y el modelo a tratar.

Tabla d.1

| a | r | s | t | modelo | pH | μ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0 | 2 | 4 | (a) | ácido | + |
| 0.5 | 2 | 2 | 4 | (b) | ácido | + |
| 0.5 | 3 | 2 | 4 | (c) | ácido | + |
| 0.5 | 0 | 2 | 5 | (a) | ácido | - |
| 0.5 | 6 | 4 | 5 | (b) | ácido | - |
| 0.5 | 4 | 3 | 6 | (c) | ácido | - |
| 1.5 | 0 | 3 | 6 | (a) | básico | - |
| 1.5 | 7 | 4 | 6 | (b) | básico | - |
| 1.5 | 6 | 4 | 8 | (c) | básico | - |

(a) Smoluchowski; (b) O'Brien y White con r=5.4 μm y (c) O'Brien y White con r=1.4 μm.

Como se puede observar en la Fig. d.1, existe en primer lugar una zona donde se encuentra una gran variación de $\Gamma_{H^+}$ con el pH. Dicha zona es la correspondiente a pH ácido y movilidad y potencial zeta positivos. En tal intervalo, $\Gamma_{H^+}$ es negativo, lo que indica que la concentración de iones $H^+$ en la capa difusa es menor de la que habría si el potencial zeta fuera nulo. Si suponemos que la superficie es inerte, es decir, no es sumidero ni fuente de iones, sino que sirve solamente de substrato sobre el cual adsorberse los iones determinantes del potencial, tendremos, mediante un simple balance de masa y teniendo en cuenta la definición de la densidad de adsorción, que:

$$\frac{N}{A_d}=n\frac{V_d}{A_d}-\Gamma \qquad (d.2)$$

donde N es el número de moles de la especie considerada en la capa interna, n el número de moles por unidad de volumen de dichos iones en la disolución y lejos de la superficie, $\Gamma$ la densidad de adsorción en la capa difusa, $A_d$ el área de la superficie de separación entre la capa interna y difusa y $V_d$ el volumen encerrado por la superficie $A_d$. Teniendo en cuenta que al disminuir el pH aumenta la concentración de iones $H^+$, es claro que el aumento observado en la movilidad, Figs. IV.2.b.1 y 2, y el correspondiente aumento en el potencial zeta, Figs. IV.2.c.1 a 6, en esta zona de pH se corresponde con un aumento efectivo en el número de iones $H^+$ en la capa interna.

Se puede observar también que en este intervalo los tres modelos predicen los mismos valores de $\Gamma_{H^+}$. Esto es debido tanto al hecho de que en dicha zona también coinciden los valores de potencial zeta, Figs. IV.2.c.1 a 6, como a que en la práctica también coinciden las curvas de $\Gamma_{H^+}$ teóricas, Figs. d.2 a 4, a pesar de la distinta representación formal de las funciones teóricas (Tabla d.1).

En la zona de pH ácido donde la movilidad es negativa, Figs. IV.2.b.1 y 2, y también el potencial zeta, Figs. IV.2.c.1 a 6, $\Gamma_{H^+}$ resulta positivo. Por tanto en dicha zona existe un aumento de la concentración de iones en la capa difusa y según la ecuación d.2 una disminución efectiva del número de iones $H^+$ que se encuentran en la capa interna. Por tanto el aumento, en valor absoluto, de la movilidad al aumentar el pH en la zona ácida y el correspondiente aumento en $|\zeta|$ van unidos a una expulsión

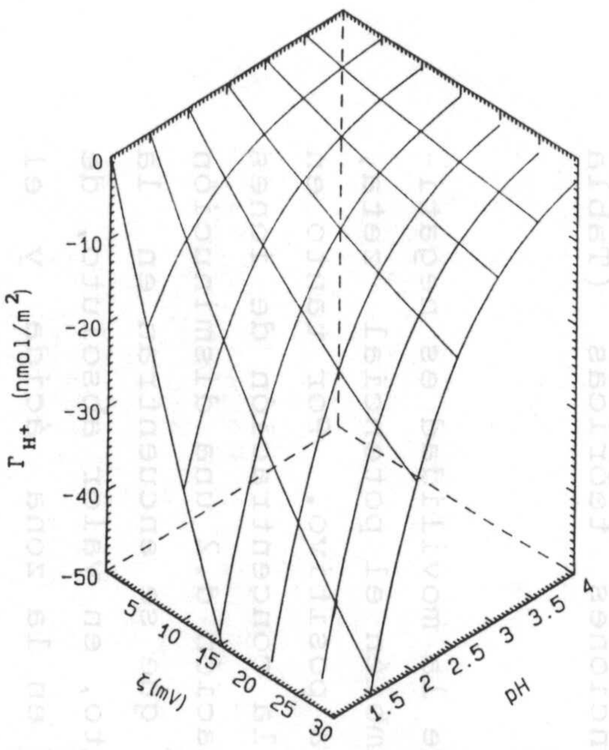



Fig. d.2 Representación de la ecuación teórica d.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

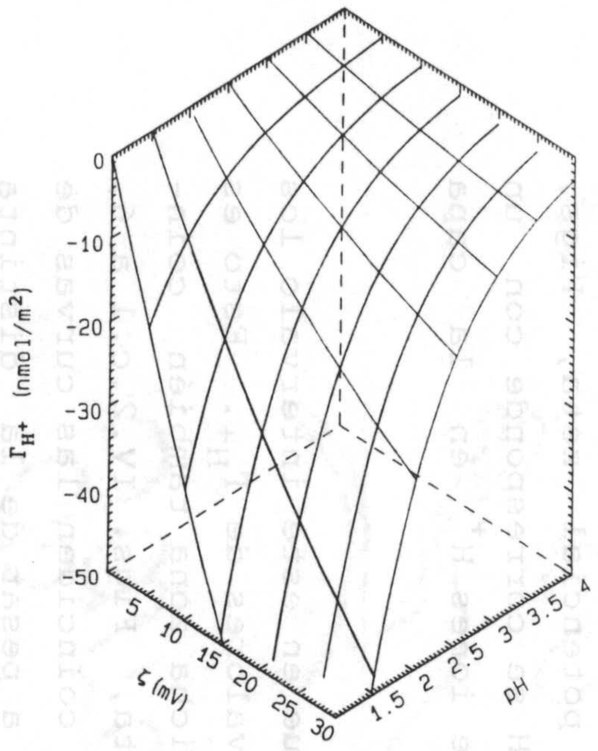



Fig. d.3 Representación de la ecuación teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

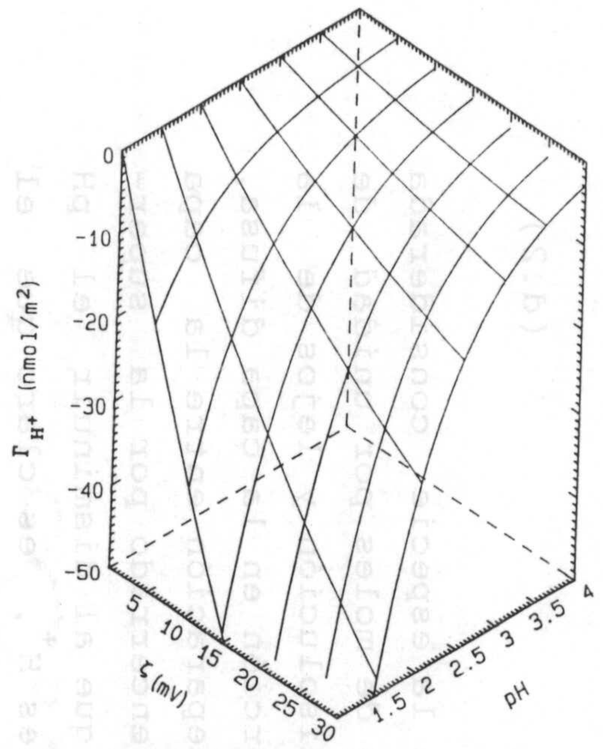



Fig. d.4 Representación de la ecuación teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

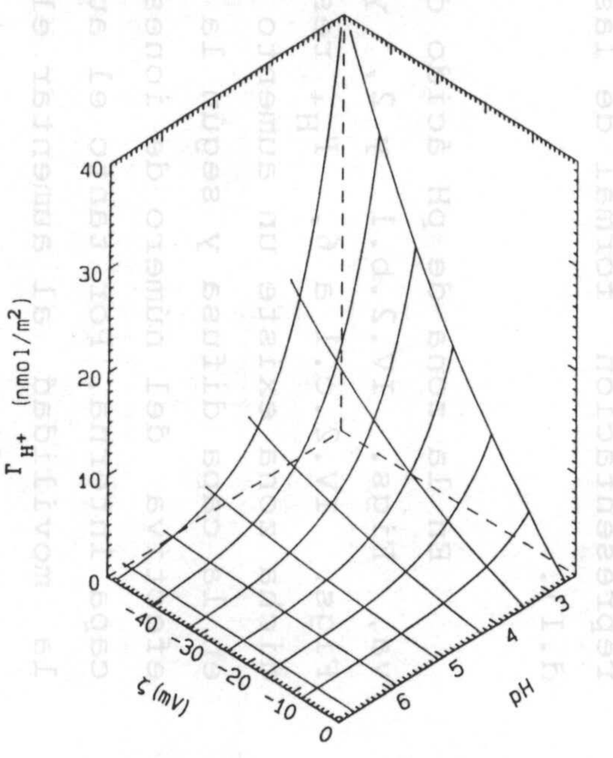



Fig. d.5 Representación de la ecuación teórica d.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

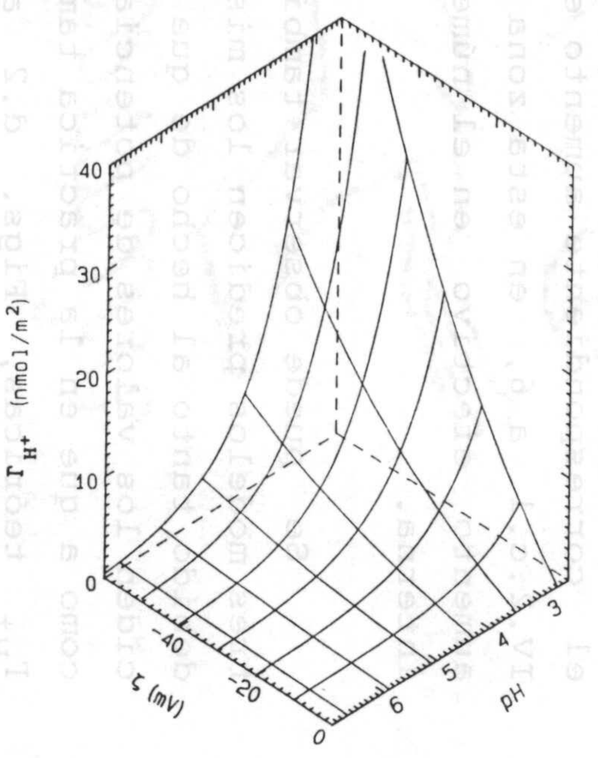



Fig. d.6 Representación de la ecuación teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

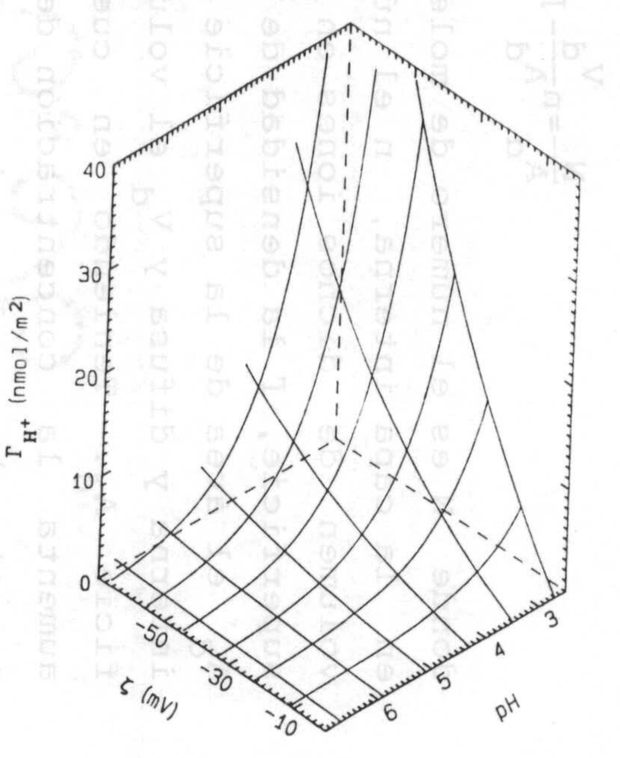



Fig. d.7 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

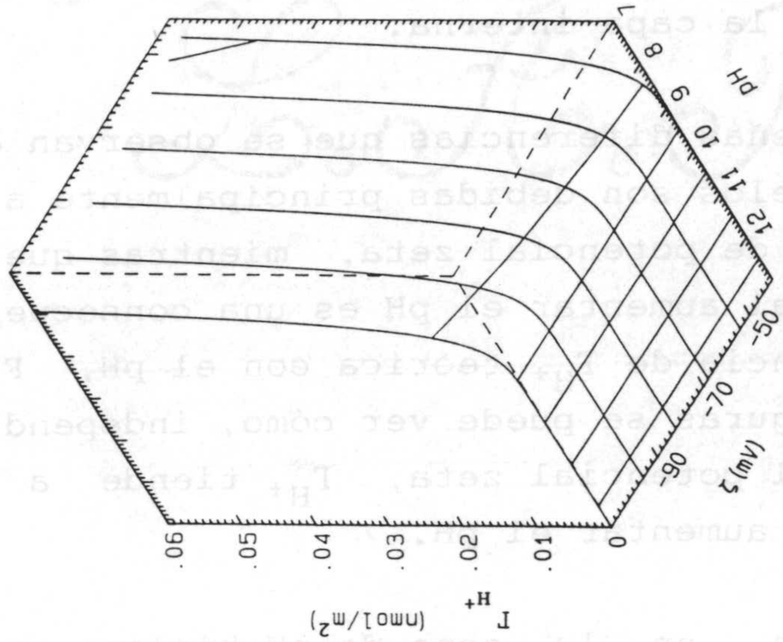



Fig. d.10 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

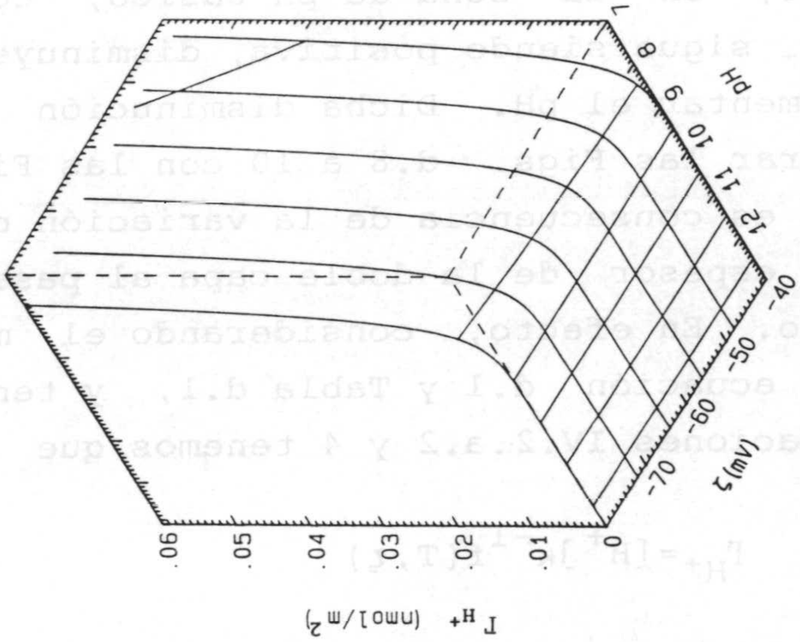



Fig. d.9 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

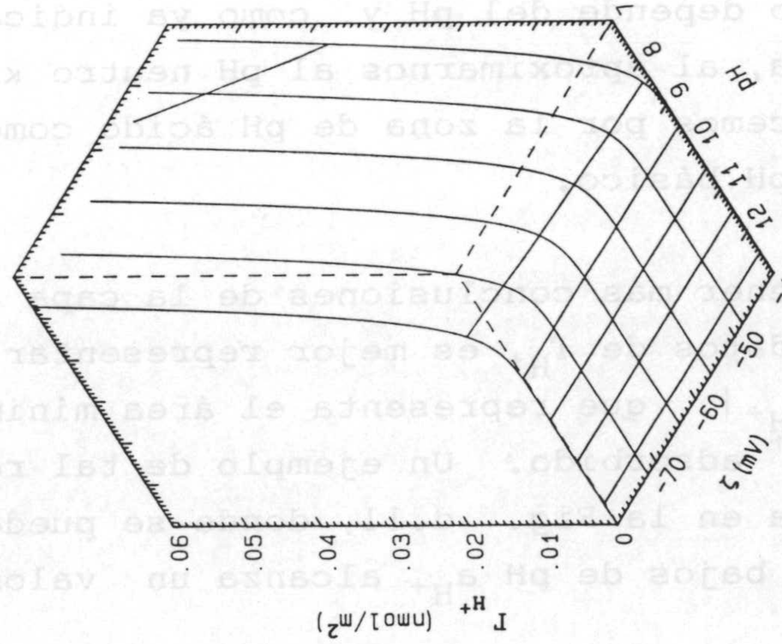



Fig. d.8 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

de iones $H^+$ de la capa interna.

Las pequeñas diferencias que se observan entre los distintos modelos son debidas principalmente a sus diferentes valores de potencial zeta, mientras que la disminución de $\Gamma_{H^+}$ al aumentar el pH es una consecuencia de la fuerte dependencia de $\Gamma_{H^+}$ teórica con el pH, Figs. d.5 a 7. En estas figuras se puede ver cómo, independientemente del valor del potencial zeta, $\Gamma_{H^+}$ tiende a disminuir rápidamente al aumentar el pH.

Finalmente, en la zona de pH básico, con $\mu$ y $\zeta$ negativos, $\Gamma_{H^+}$ sigue siendo positiva, disminuyendo bruscamente al aumentar el pH. Dicha disminución se puede notar al comparar las Figs. d.8 a 10 con las Figs. d.5 a 7. Tal cambio es consecuencia de la variación de comportamiento del espesor de la doble capa al pasar de pH ácido a básico. En efecto, considerando el modelo de Smoluchowski, ecuación d.1 y Tabla d.1, y teniendo en cuenta las ecuaciones IV.2.a.2 y 4 tenemos que

$$\Gamma_{H^+}=[H^+]\kappa^{-1}f(T,\zeta) \qquad (d.3)$$

donde $f(T,\zeta)$ no depende del pH y, como ya indicamos en el apartado IV.2.a, al aproximarnos al pH neutro $\kappa^{-1}$ aumenta tanto si lo hacemos por la zona de pH ácido como a partir de la zona de pH básico.

Para obtener más conclusiones de la capa interna a partir de los datos de $\Gamma_{H^+}$ es mejor representar la magnitud $a_{H^+}=1/|N_A\Gamma_{H^+}|$, que representa el área mínima ocupada por cada ión $H^+$ adsorbido. Un ejemplo de tal representación se muestra en la Fig. d.11, donde se puede apreciar que a valores bajos de pH $a_{H^+}$ alcanza un valor límite.

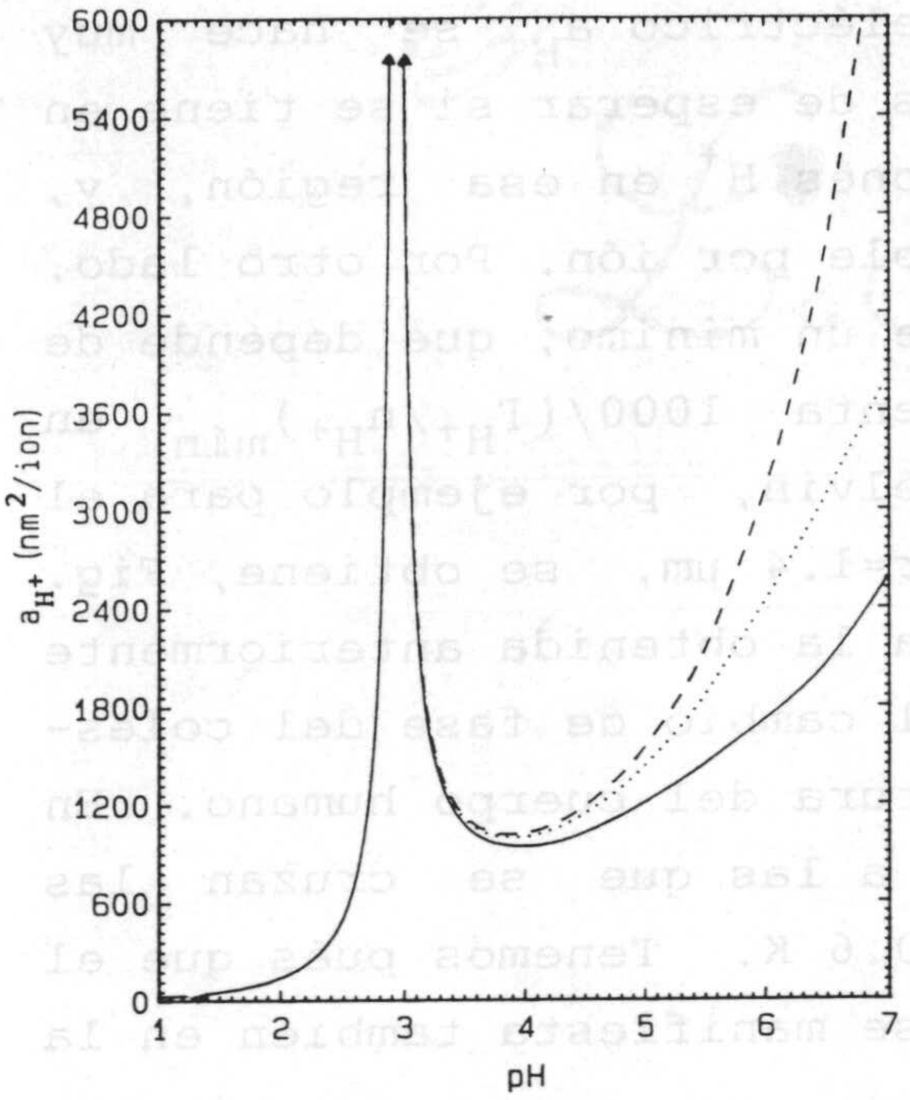



Fig. d.11 Area ocupada por cada ión $H^+$ de exceso en la interfase colesterol/agua a 25 °C en función del pH: ------ Smoluchowski; ..... O'Brien y White con r=5.4 μm _____ O'Brien y White con r=1.4 μm.

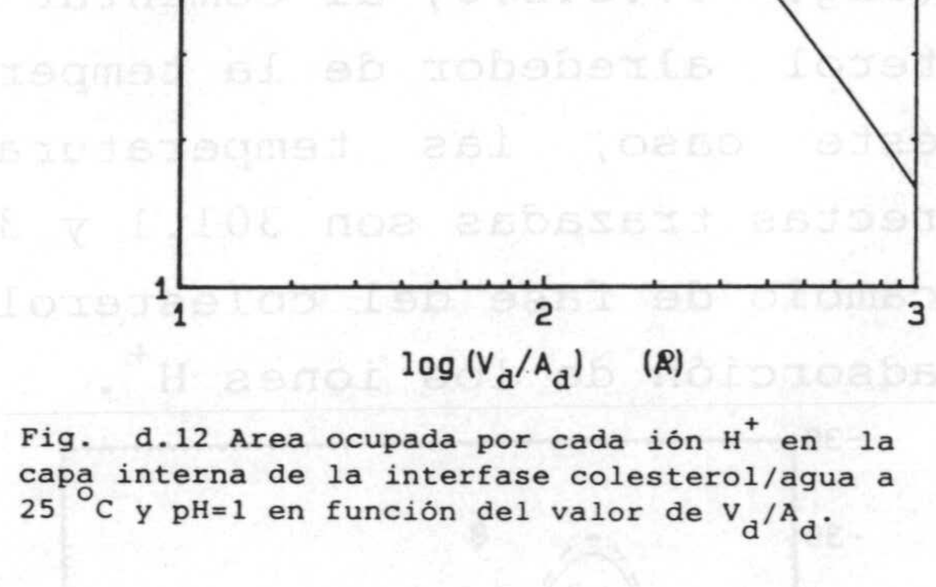



Fig. d.12 Area ocupada por cada ión $H^+$ en la capa interna de la interfase colesterol/agua a 25 °C y pH=1 en función del valor de $V_d/A_d$.

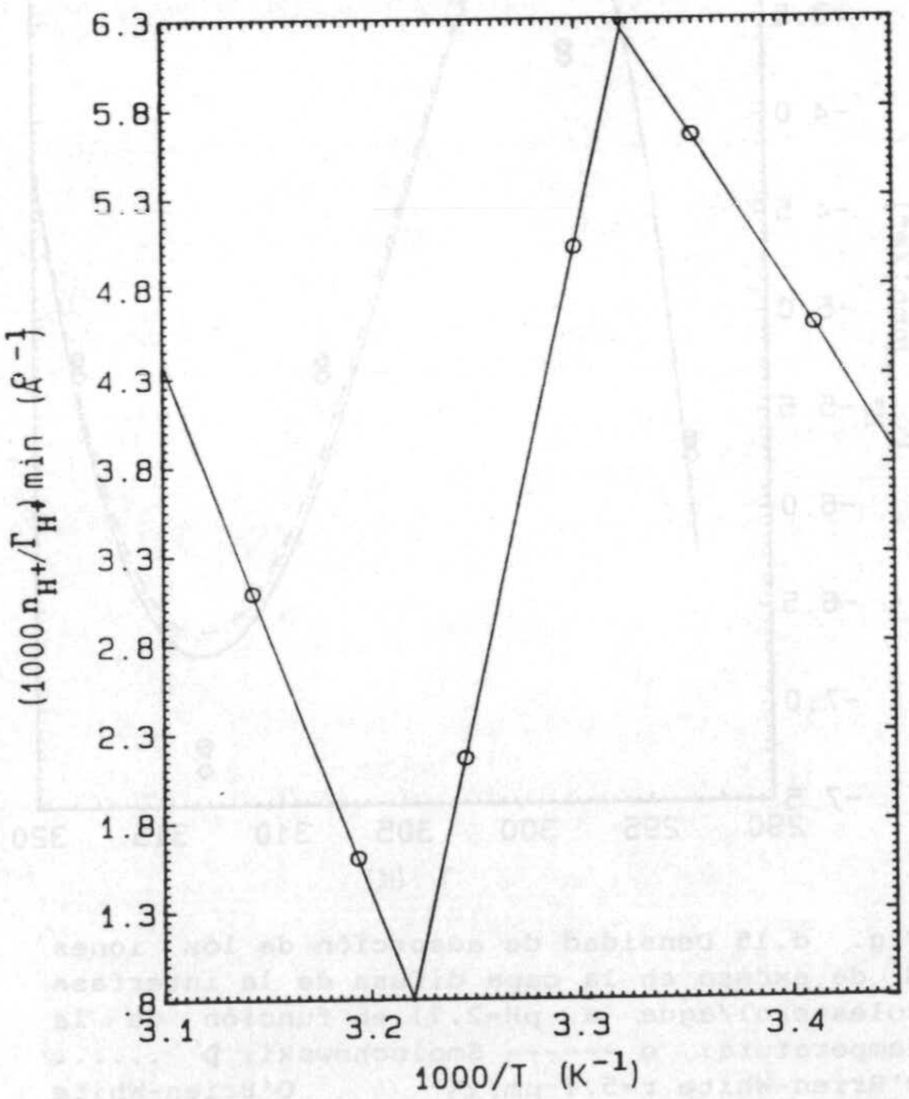



Fig. d.13 Representación de los valores del mínimo de la Fig. d.11 correspondientes al modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm.

Dicho valor, para pH=1, es aproximadamente 21 $nm^2$/ión. Teniendo en cuenta la ecuación d.2 se puede obtener el área mínima ocupada por un ión $H^+$ en la capa interna, $a^i_{H^+}$. Para proceder al cálculo del valor de dicha área se necesita conocer el cociente $V_d/A_d$. En la Fig. d.12 se hace una estimación del valor que tendría $a^i_{H^+}$ para distintos grosores de la zona interna de la doble capa eléctrica.

Alrededor del punto isoeléctrico $a_{H^+}$ se hace muy grande, Fig. d.11, lo cual es de esperar si se tiene en cuenta la baja adsorción de iones $H^+$ en esa región, y, por tanto la gran área disponible por ión. Por otro lado, para un pH en torno a 4 aparece un mínimo, que depende de la temperatura. Si se representa $1000/(\Gamma_{H^+}/n_{H^+})_{mín}$ en función de 1000/T, con T en Kelvin, por ejemplo para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm, se obtiene, Fig. d.13, una figura muy similar a la obtenida anteriormente (Fig. IV.2.b.5) al comentar el cambio de fase del colesterol alrededor de la temperatura del cuerpo humano. En este caso, las temperaturas a las que se cruzan las rectas trazadas son 301.1 y 310.6 K. Tenemos pués que el cambio de fase del colesterol se manifiesta también en la adsorción de los iones $H^+$.

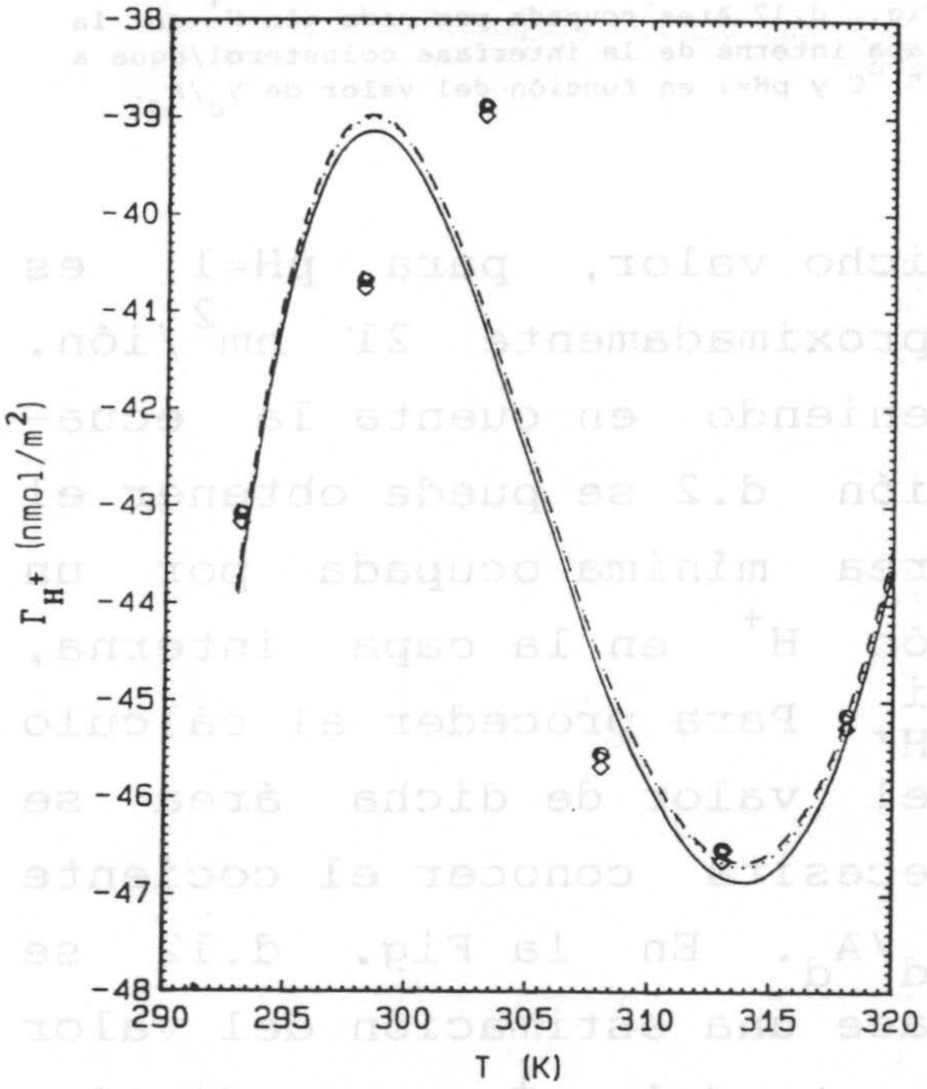



Fig. d.14 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=1.32 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

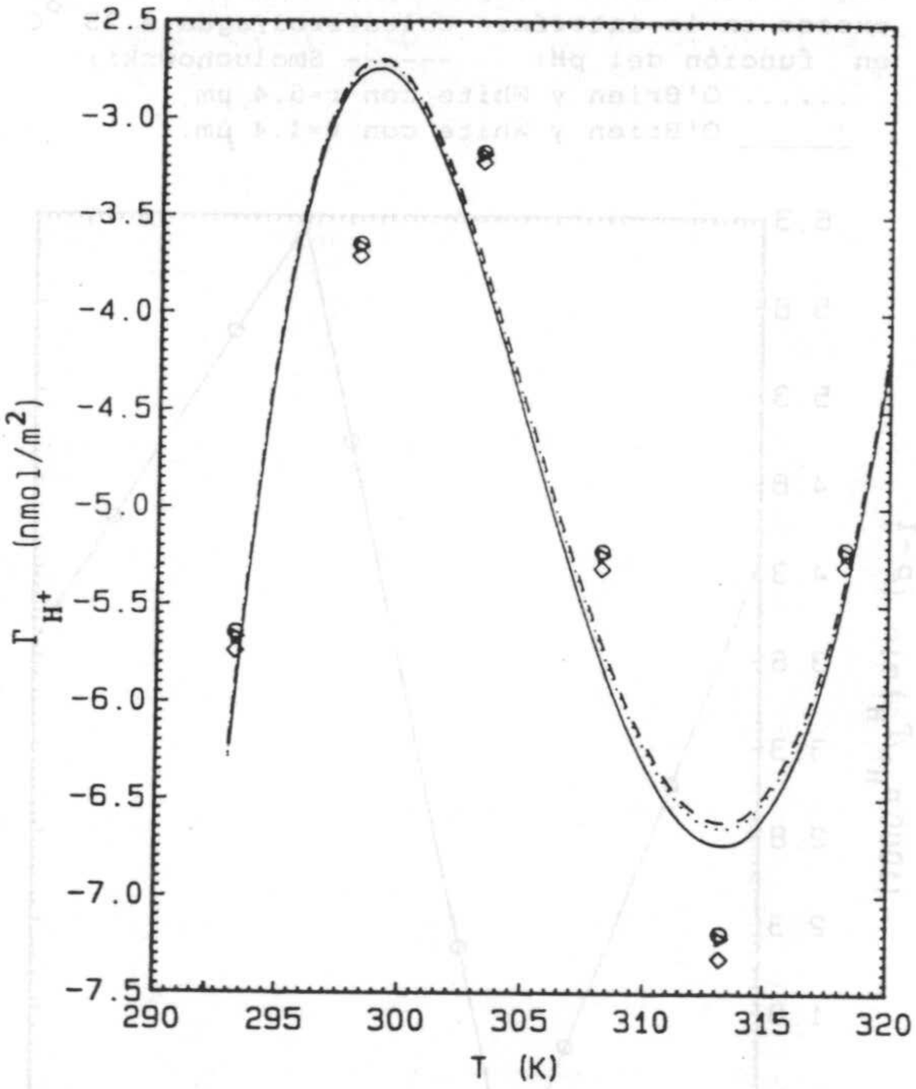



Fig. d.15 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=2.71 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

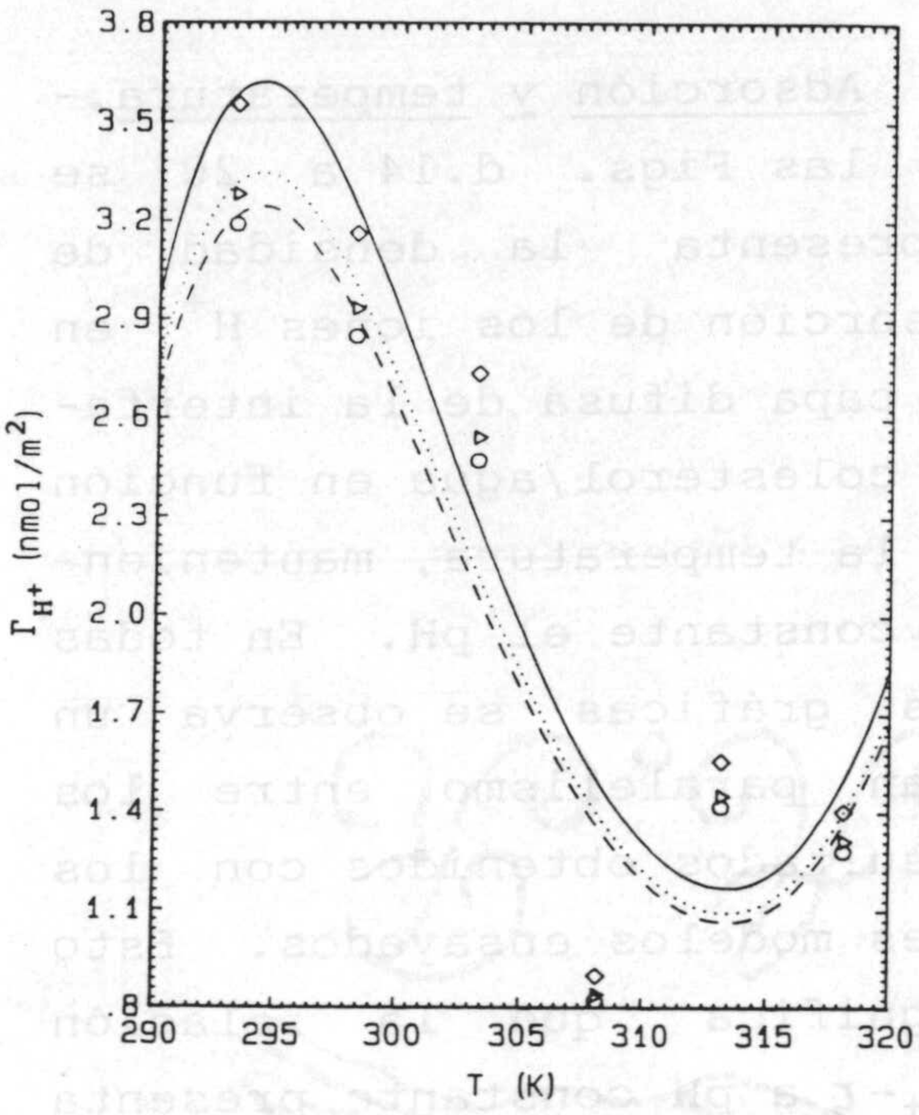



Fig. d.16 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=4.11 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

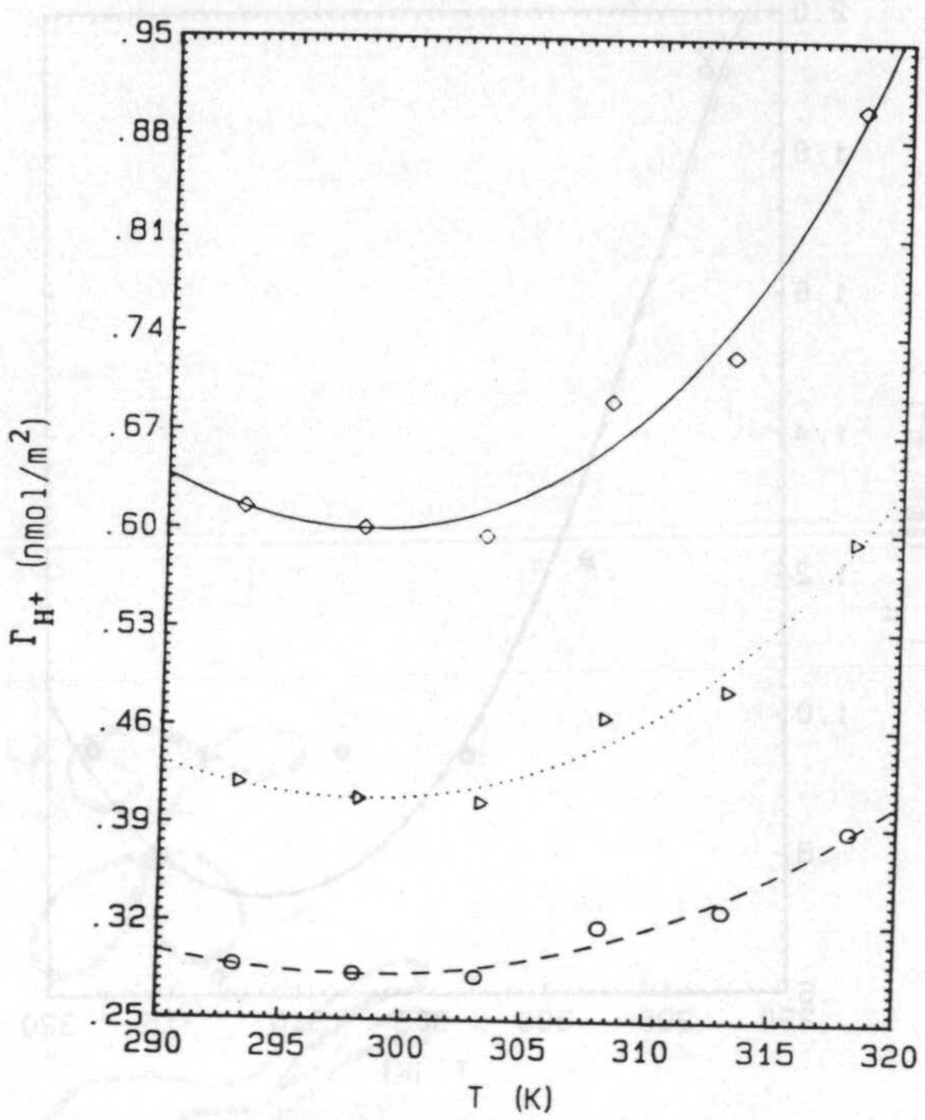



Fig. d.17 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=6.5 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

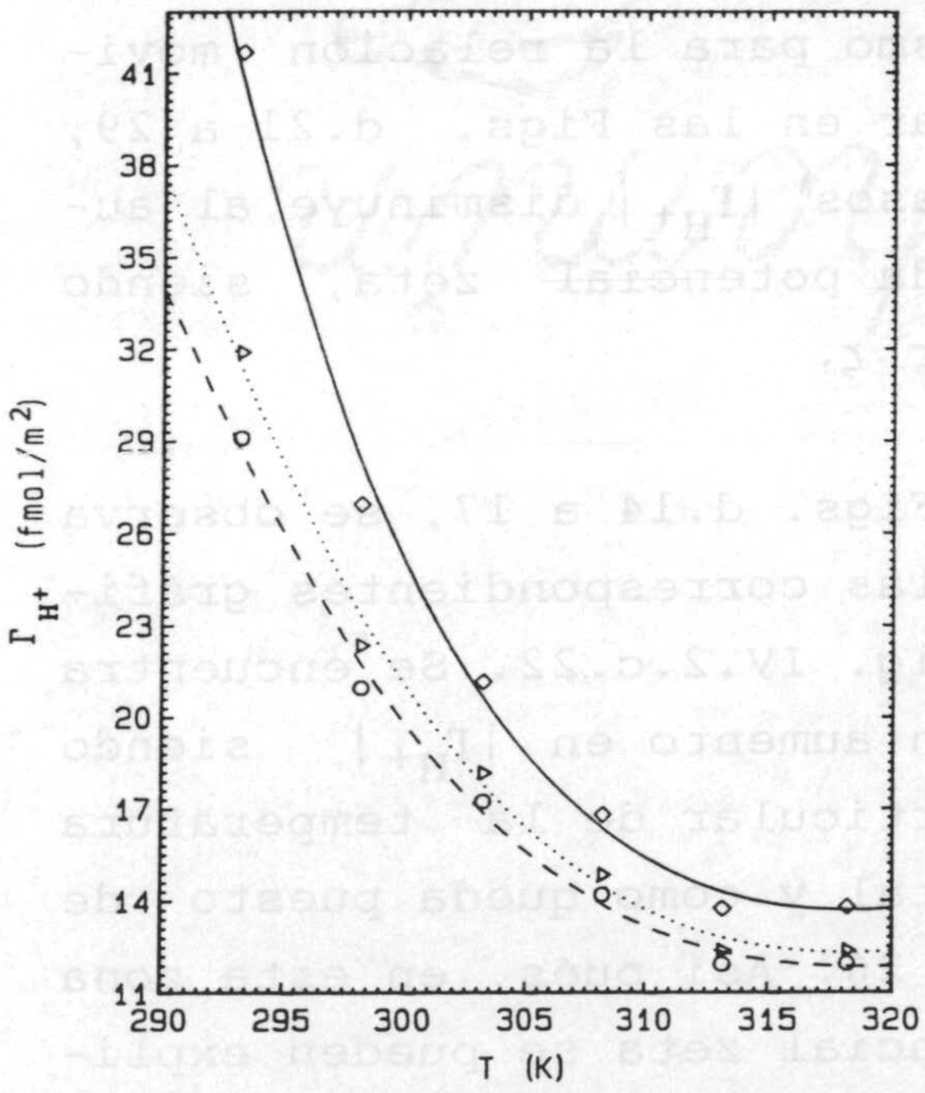



Fig. d.18 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=9.84 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

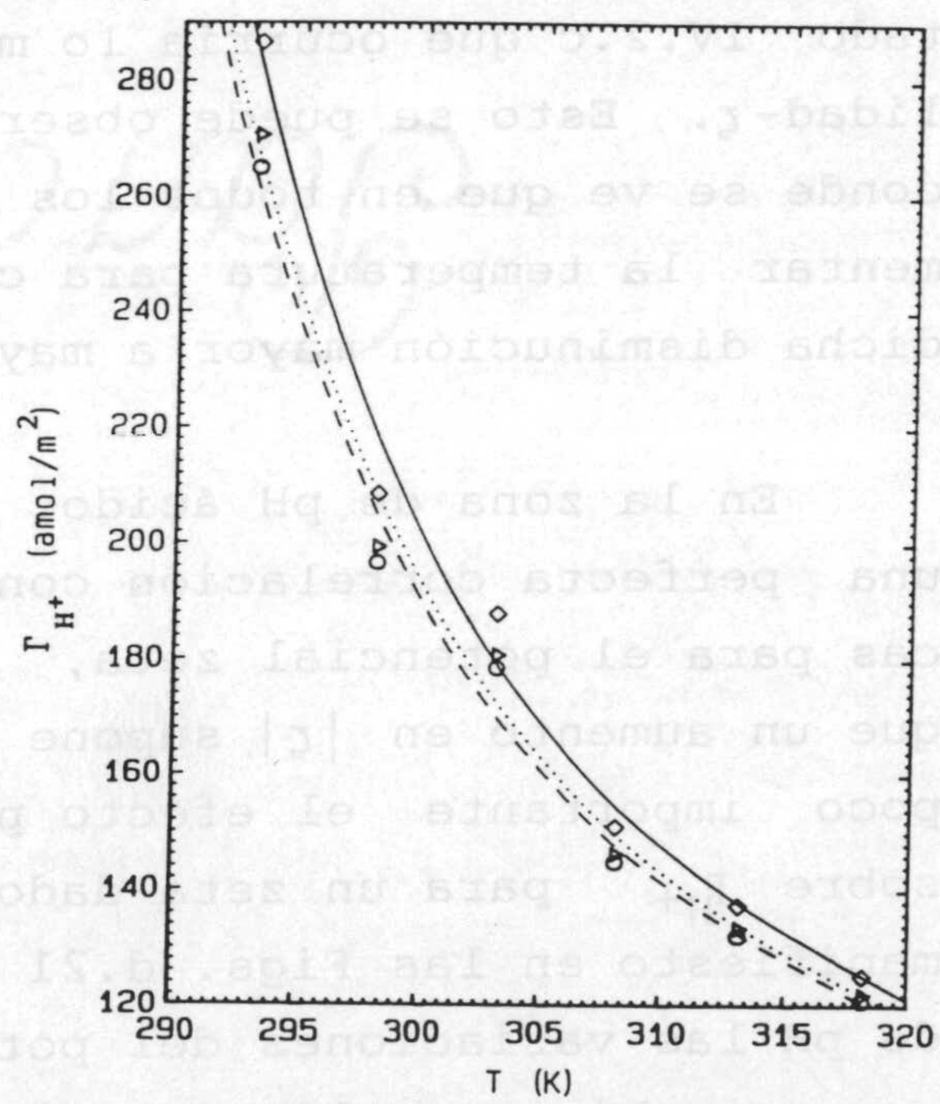



Fig. d.19 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=11.23 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

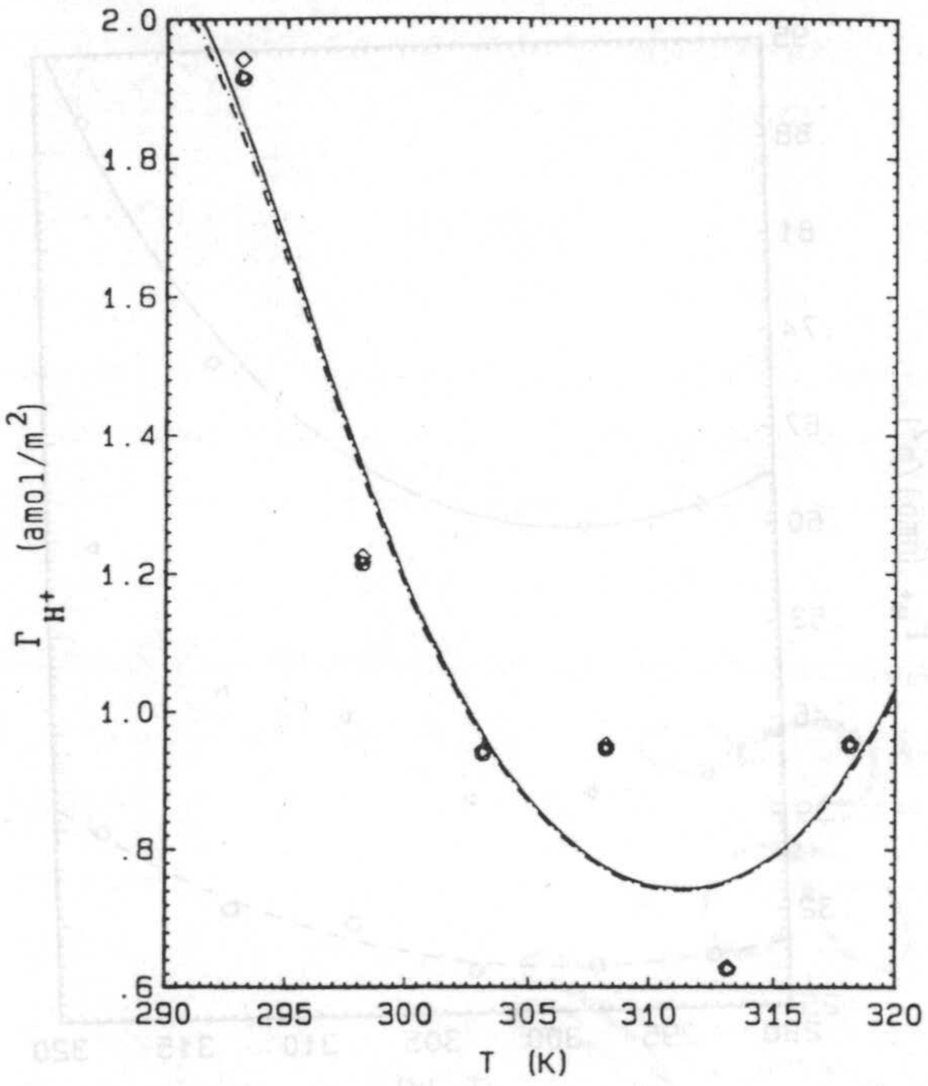



Fig. d.20 Densidad de adsorción de los iones $H^+$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a pH=12.64 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

-) Adsorción y temperatura.- En las Figs. d.14 a 20 se representa la densidad de adsorción de los iones $H^+$ en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura, manteniendo constante el pH. En todas las gráficas se observa un gran paralelismo entre los resultados obtenidos con los tres modelos ensayados. Esto significa que la relación $\Gamma_{H^+}$-$\zeta$ a pH constante presenta la misma dependencia con la temperatura para los tres modelos; ya vimos en el apartado IV.2.c que ocurría lo mismo para la relación movilidad-$\zeta$. Esto se puede observar en las Figs. d.21 a 29, donde se ve que en todos los casos $|\Gamma_{H^+}|$ disminuye al aumentar la temperatura para cada potencial zeta, siendo dicha disminución mayor a mayor $\zeta$.

En la zona de pH ácido, Figs. d.14 a 17, se observa una perfecta correlación con las correspondientes gráficas para el potencial zeta, Fig. IV.2.c.22. Se encuentra que un aumento en $|\zeta|$ supone un aumento en $|\Gamma_{H^+}|$ siendo poco importante el efecto particular de la temperatura sobre $\Gamma_{H^+}$ para un zeta dado tal y como queda puesto de manifiesto en las Figs. d.21 a 26. Así pués, en esta zona de pH las variaciones del potencial zeta se pueden explicar muy bien por las correspondientes variaciones en el número de iones $H^+$ en la capa interna.

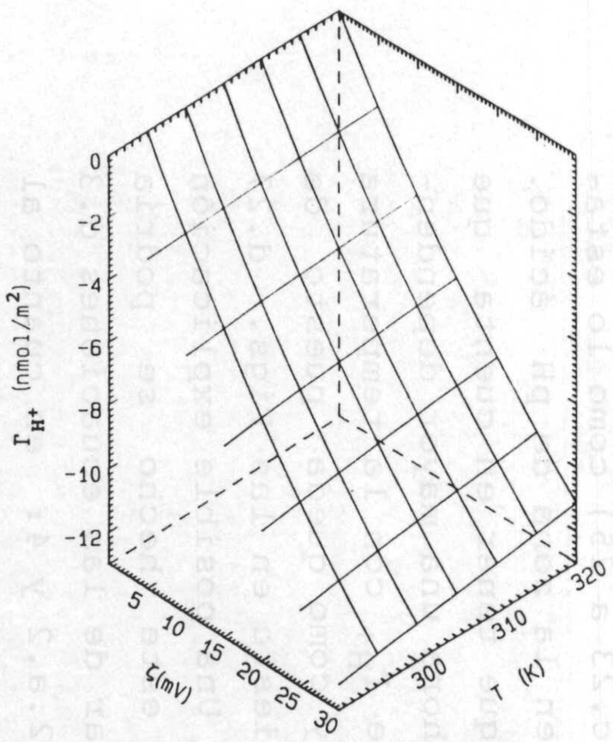



Fig. d.21 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.71.

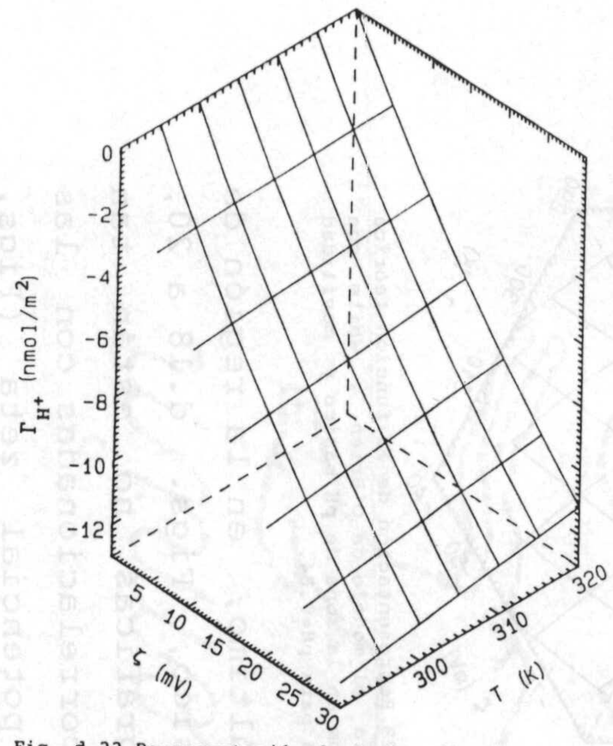



Fig. d.22 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.71.

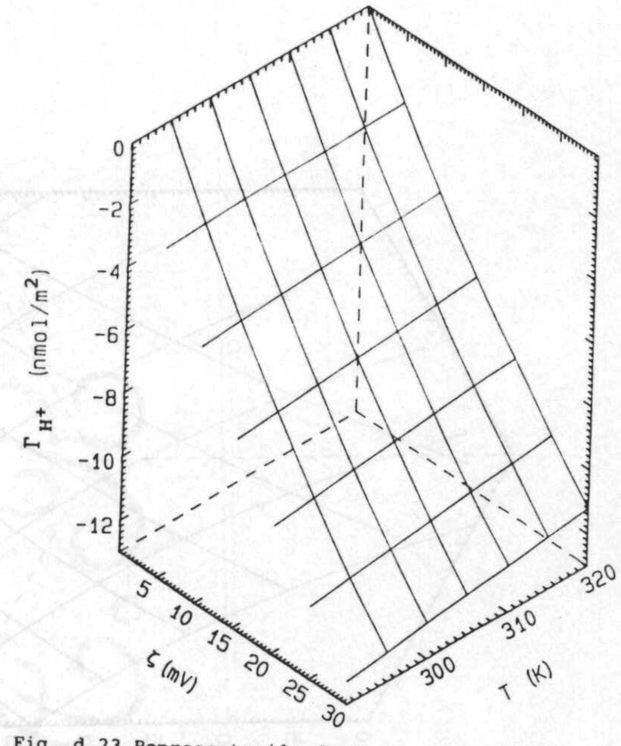



Fig. d.23 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.71.

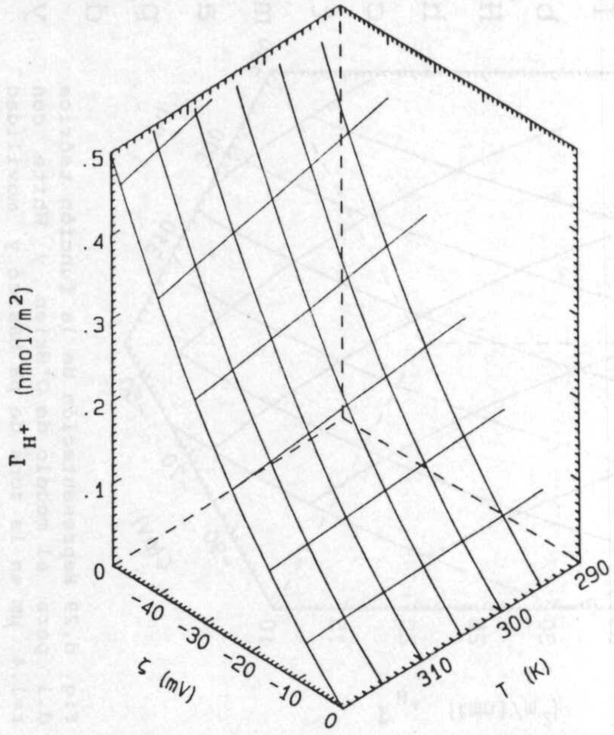



Fig. d.24 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

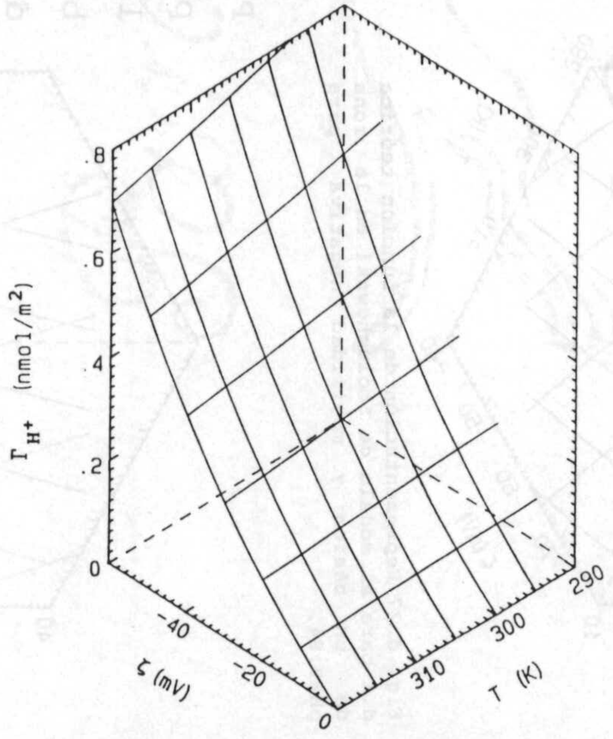



Fig. d.25 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

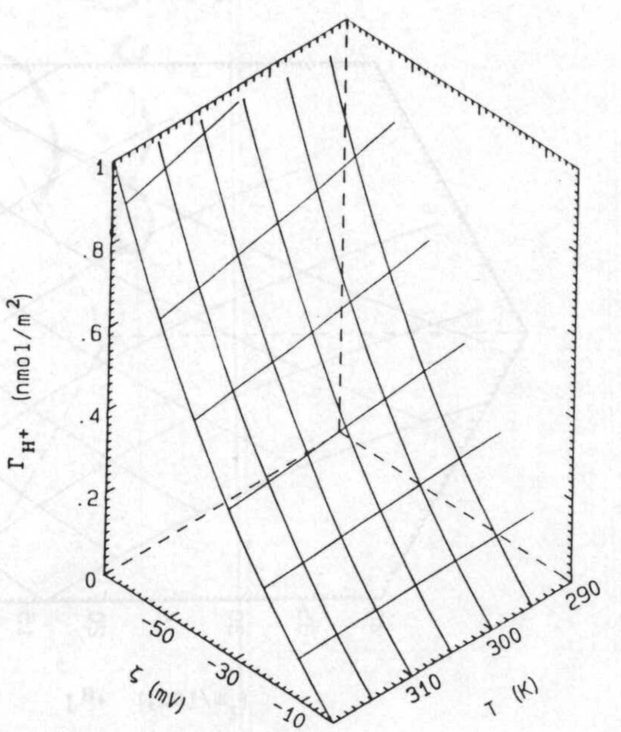



Fig. d.26 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

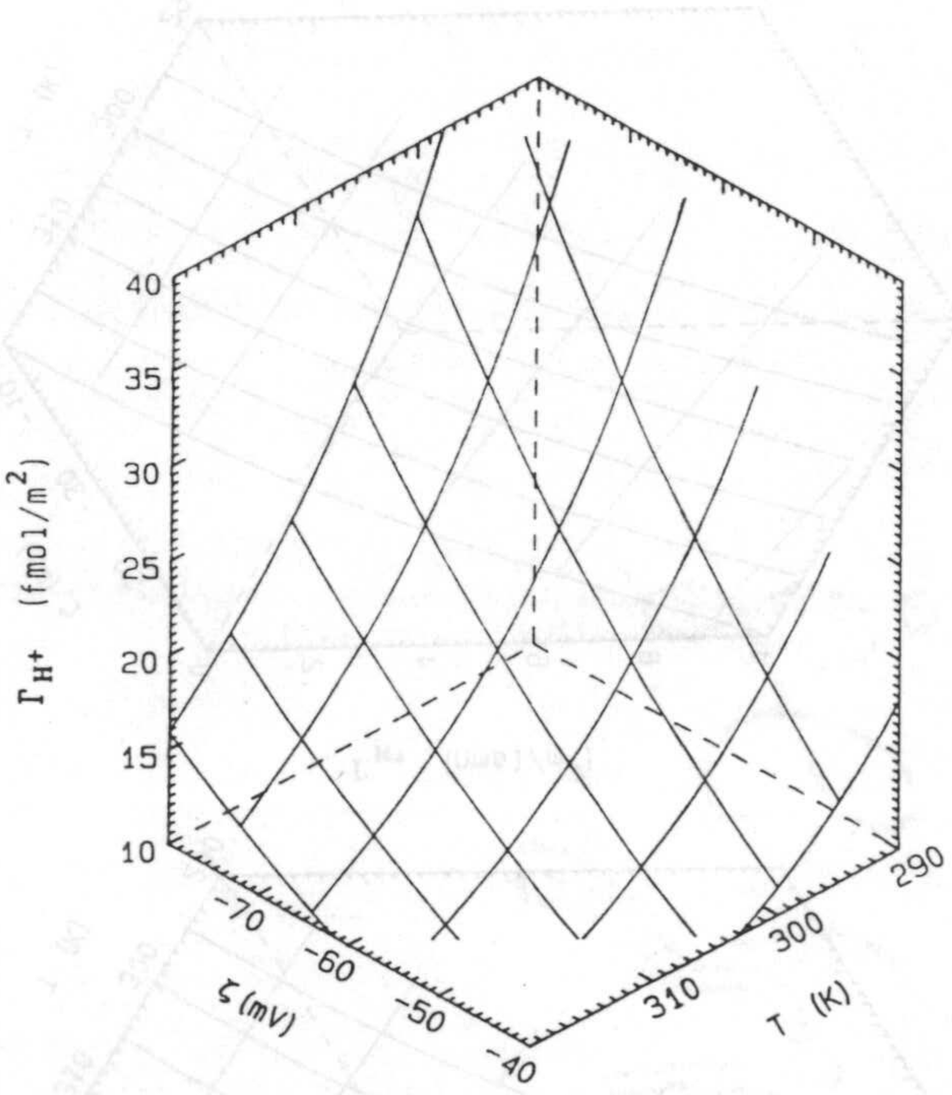



Fig. d.27 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.84.

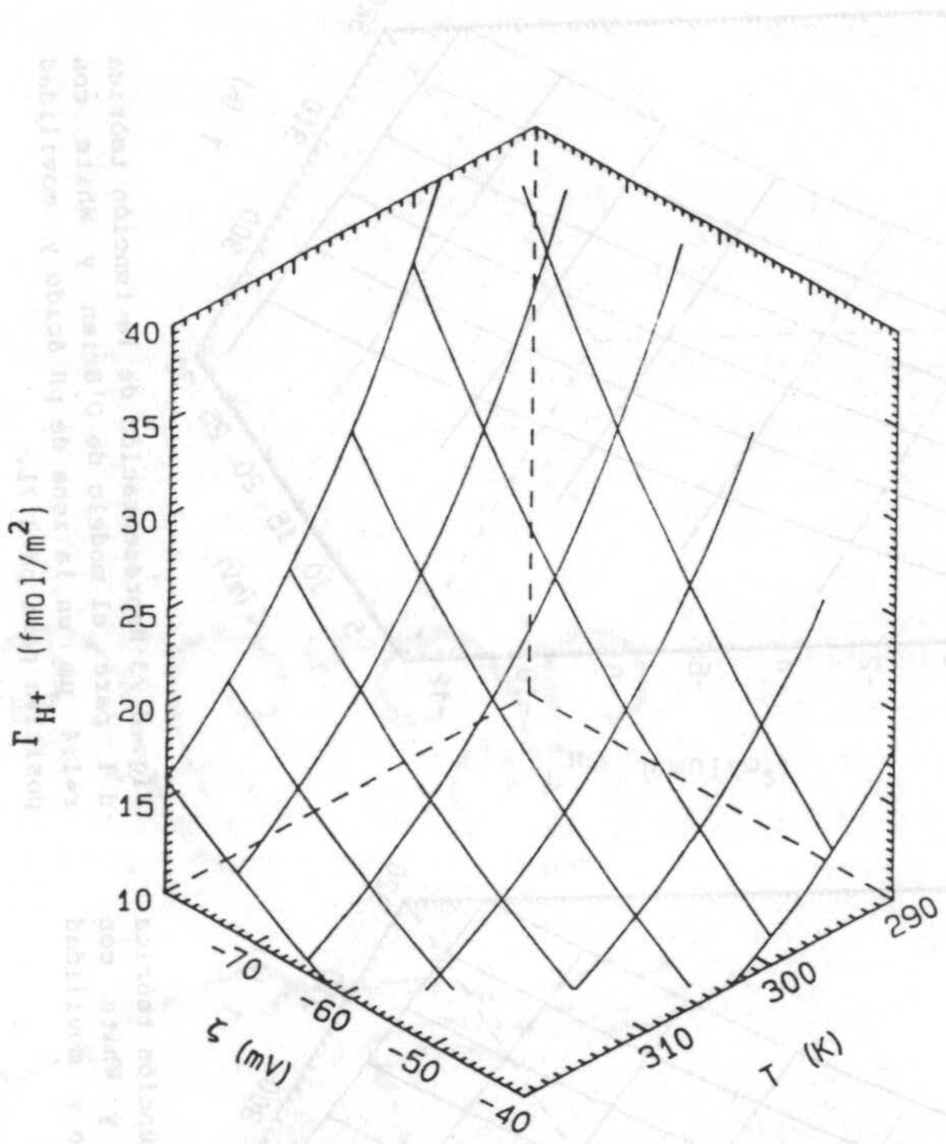



Fig. d.28 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.84.

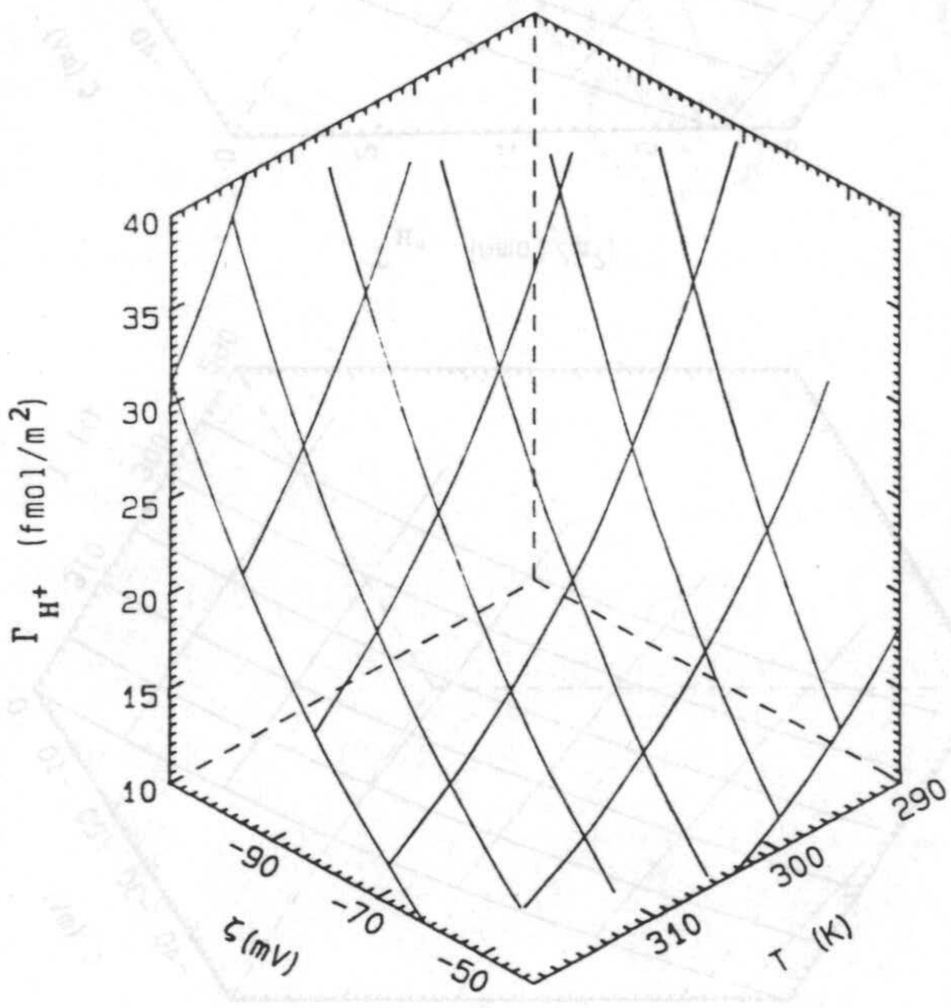



Fig. d.29 Representación de la función teórica d.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.84.

Por último, en la región de pH básico, Figs. d.18 a 20, las gráficas no están tan bien correlacionadas con las del potencial zeta (Figs. IV.2.c.23 a 25) como lo estaban en la zona de pH ácido. Hay que tener en cuenta que hay ahora una mayor dependencia de $\Gamma_{H^+}$ con la temperatura tal y como queda puesto de manifiesto en las Figs. d.27 a 29. Una posible explicación para este hecho se podría derivar de las ecuaciones d.3 y IV.2.a.2 y 4: en cuanto al efecto de la temperatura se

refiere, la principal diferencia entre la zona ácida y básica de pH estriba en que para pH básico el espesor de la doble capa depende de Kw, función a su vez de la temperatura, lo que no ocurre para pH ácido.

## IV.2.e. DENSIDAD DE ADSORCION DE LOS IONES $OH^-$ EN LA CAPA DIFUSA.

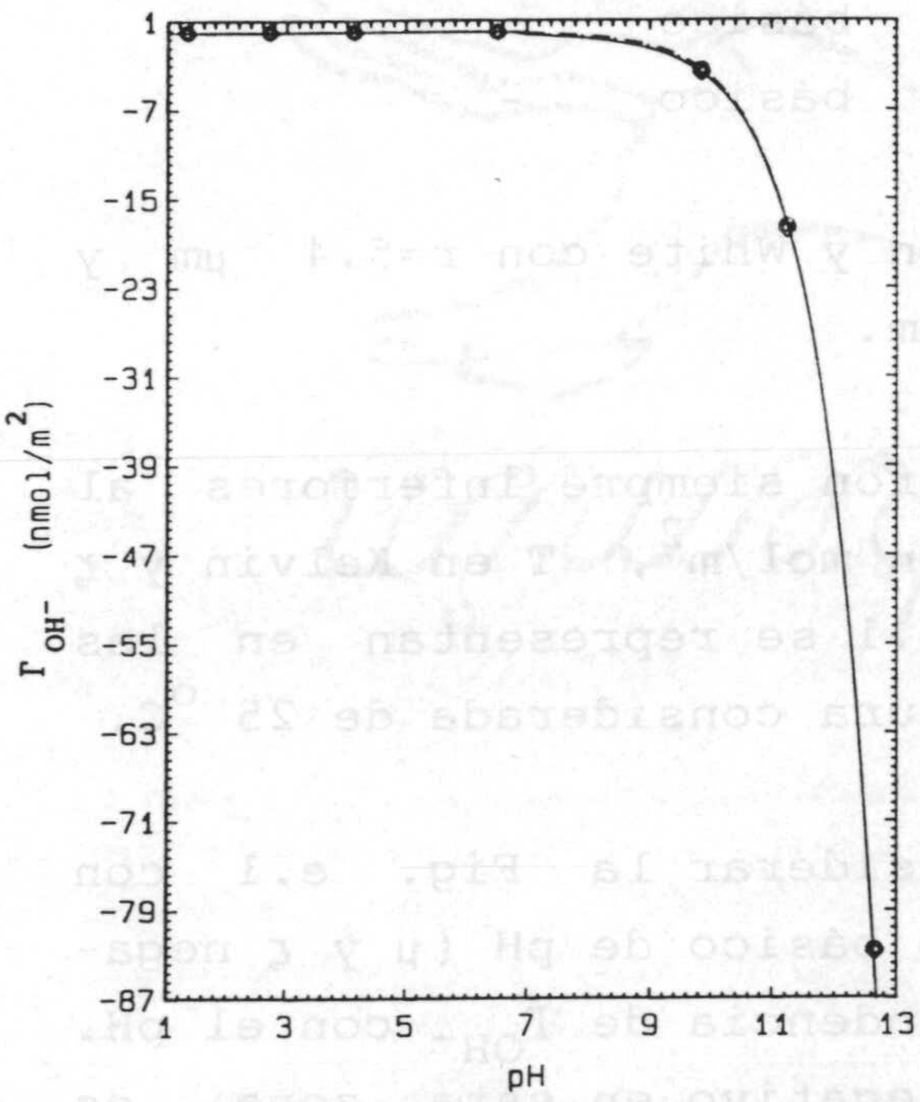



Fig. e.1 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a 25 $^oC$ en función del pH: o ----- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ___ O'Brien-White r=1.4 μm.

-) Adsorción y pH.- En la Fig. e.1 se representa la densidad de adsorción de los iones $OH^-$ en la capa difusa de la interfase colesterol-agua en función del pH para una temperatura de 25 $^oC$. Para su obtención se ha seguido el mismo procedimiento que el descrito en el apartado IV.2.d. En este caso las funciones ajustadas tienen la siguiente forma general:

$$\Gamma_{OH^-}=10^{-9}10^{+apH}\sum_{n=0}^{r}\sum_{m=0}^{s}\sum_{l=1}^{t} b_{nml}(pH)^n T^m \zeta^l \qquad (e.1)$$

representandose en la Tabla e.1 el valor de los coeficientes en cada caso considerado.

Tabla e.1

| a | r | s | t | modelo | pH | μ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.5 | 0 | 4 | 4 | (a) | ácido | + |
| 1.5 | 3 | 4 | 5 | (b) | ácido | + |
| 1.5 | 5 | 4 | 4 | (c) | ácido | + |
| 1.5 | 0 | 4 | 4 | (a) | ácido | - |
| 1.5 | 5 | 4 | 5 | (b) | ácido | - |
| 1.5 | 5 | 4 | 5 | (c) | ácido | - |
| 0.5 | 0 | 3 | 5 | (a) | básico | - |
| 0.5 | 7 | 3 | 5 | (b) | básico | - |
| 0.5 | 6 | 2 | 5 | (c) | básico | - |

(a) Smoluchowski; (b) O'Brien y White con r=5.4 μm y (c) O'Brien y White con r=1.4 μm.

Los errores de ajuste fueron siempre inferiores al 0.5% y las unidades de $\Gamma_{OH^-}$ son $mol/m^2$, T en Kelvin y $\zeta$ en mV. Todas las funciones e.1 se representan en las Figs. e.2 a 10 para la temperatura considerada de 25 $^oC$.

Puede ser de interés considerar la Fig. e.1 con algún detalle: en el intervalo básico de pH ($\mu$ y $\zeta$ negativos) se observa una gran dependencia de $\Gamma_{OH^-}$ con el pH. Como era de esperar, $\Gamma_{OH^-}$ es negativo en esta zona, es decir, la concentración de $OH^-$ en la capa difusa es menor de la que habría si $\zeta$ fuese nulo. Es interesante notar (compárense a este respecto las Figs. e.8 a 10) que en la zona de pH básico los tres modelos dan prácticamente los mismos valores de $\Gamma_{OH^-}$ a pesar de que dicha zona corresponde a la que arroja mayores diferencias entre los respectivos valores de $\zeta$ (Figs. IV.2.c.1 a 6). Hay que tener en cuenta, para explicar este hecho, que excepto a valores muy elevados de pH, $\Gamma_{OH^-}$ es prácticamente insensible a las variaciones de potencial zeta. En último

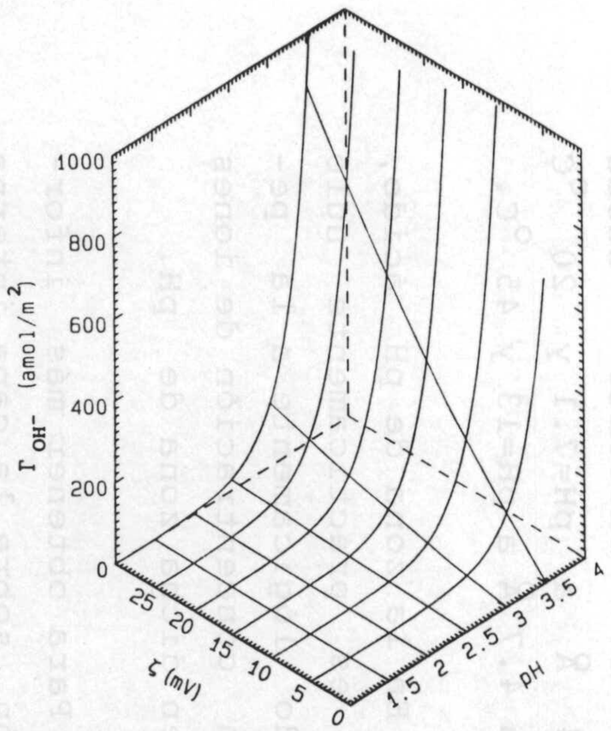



Fig. e.2 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

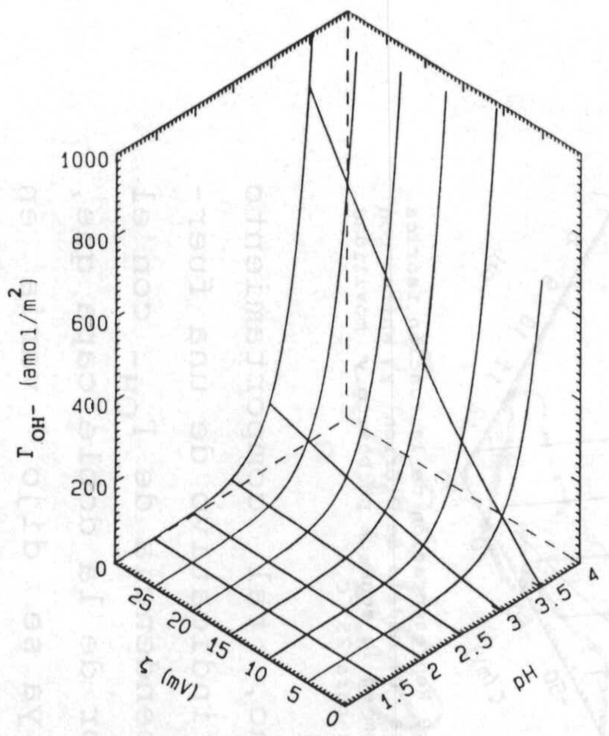



Fig. e.3 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

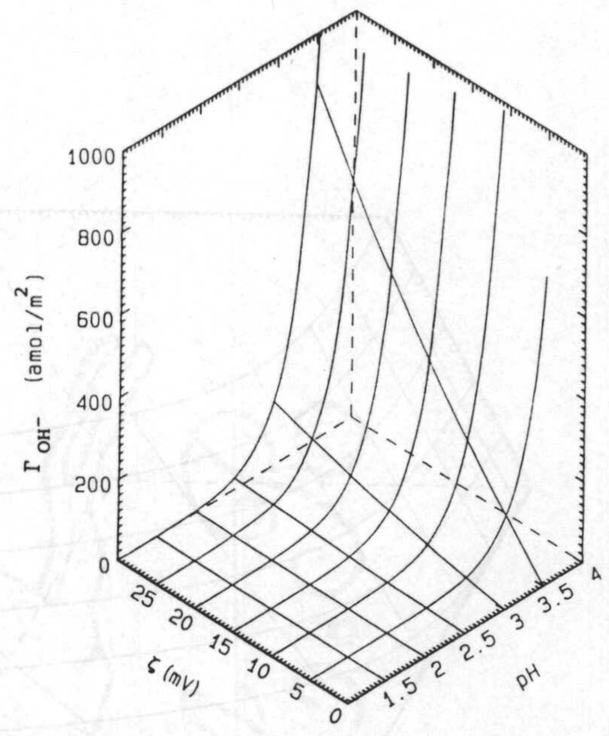



Fig. e.4 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

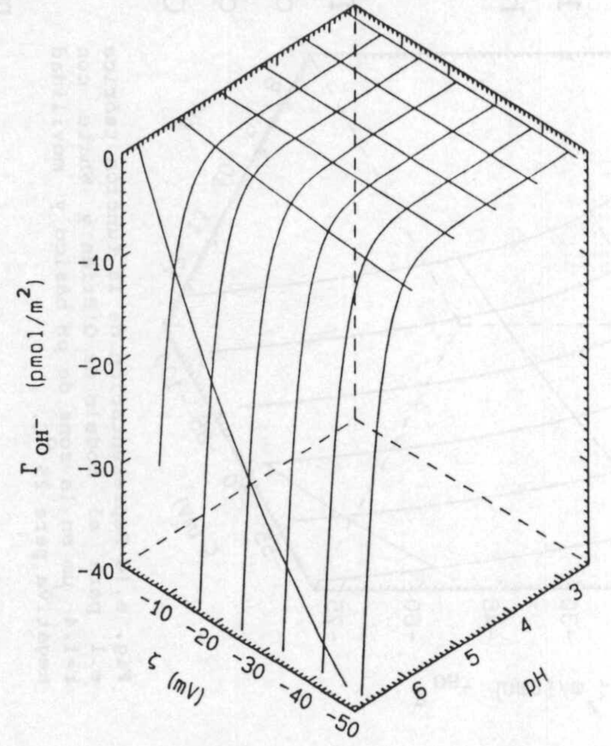



Fig. e.5 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

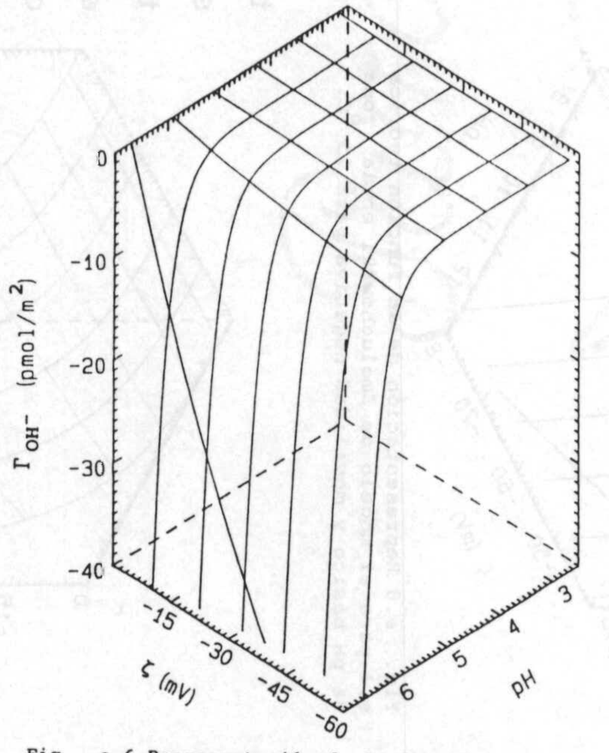



Fig. e.6 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

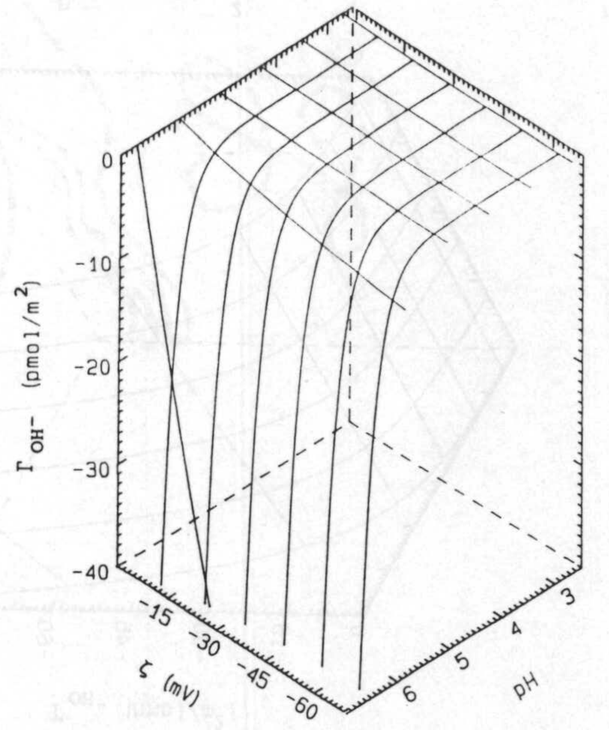



Fig. e.7 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

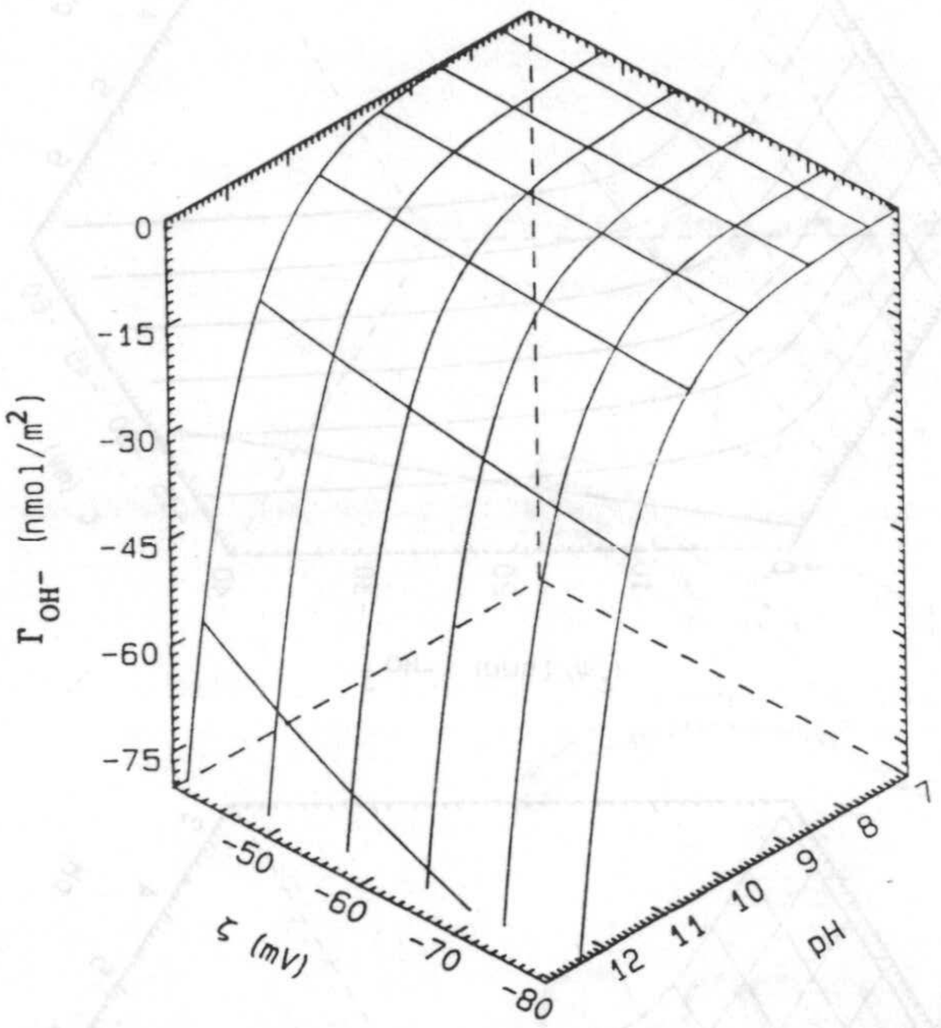



Fig. e.8 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

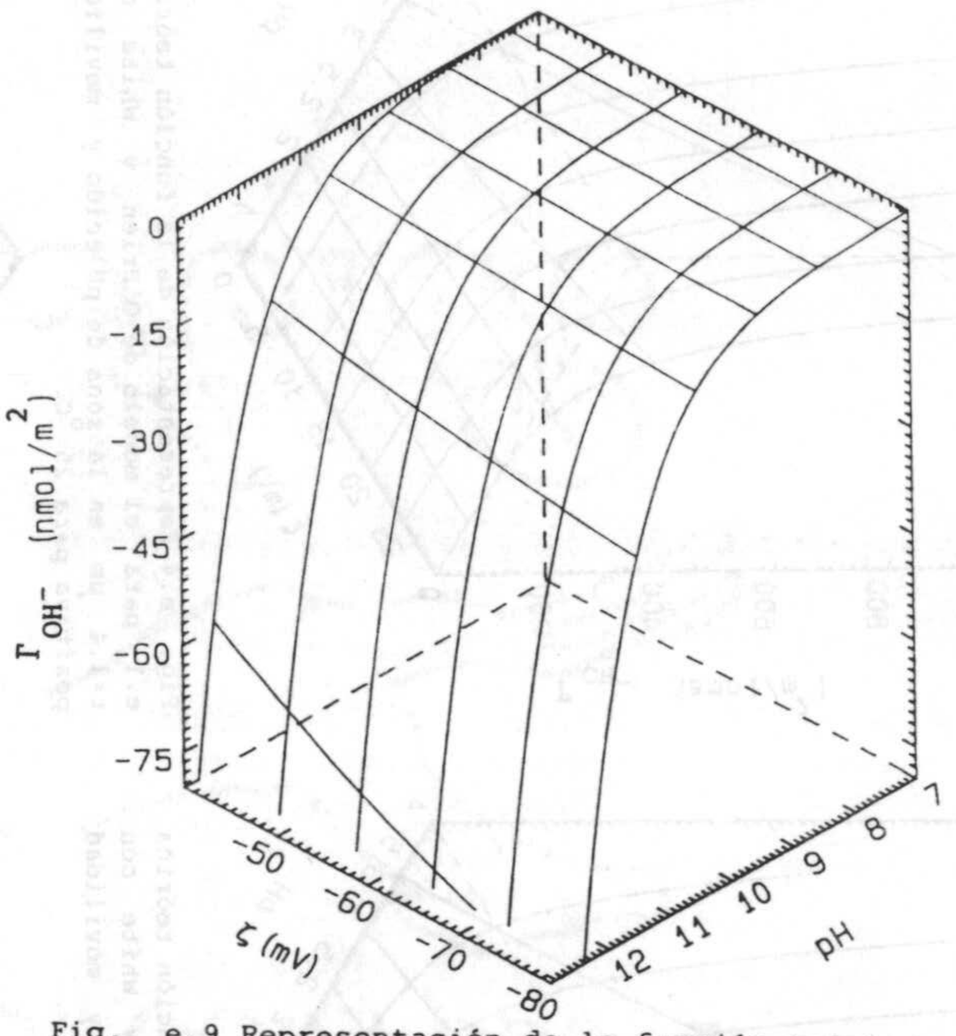



Fig. e.9 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

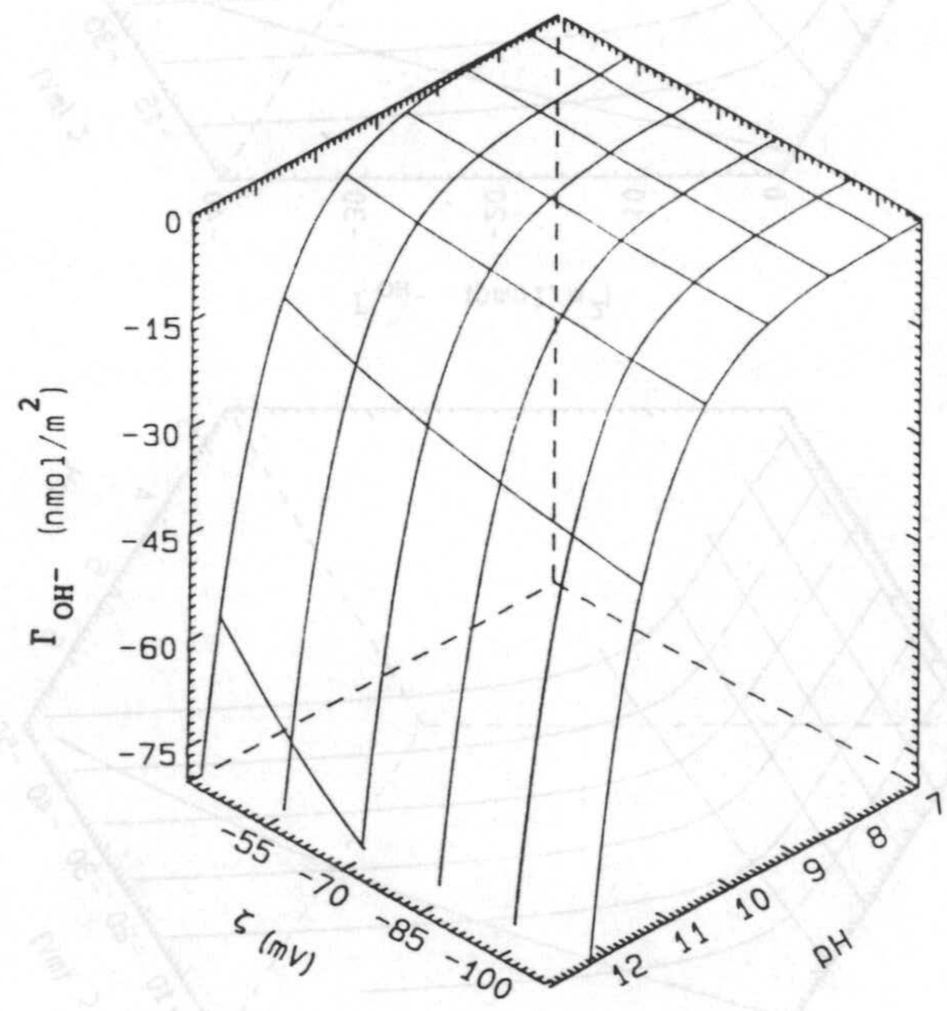



Fig. e.10 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

término, tal comportamiento sería indicativo de una fuerte dependencia de $\Gamma_{OH^-}$ con el espesor de la doble capa que, como ya se dijo, varía en nuestros sistemas desde 10424 Å a pH=7.1 y 20 °C hasta 4.7 Å a pH=13 y 45 °C.

En la zona de pH ácido, $\Gamma_{OH^-}$ es prácticamente nulo debido lógicamente a la pequeña concentración de iones $OH^-$ en dicha zona de pH.

Para obtener más información sobre la capa interna

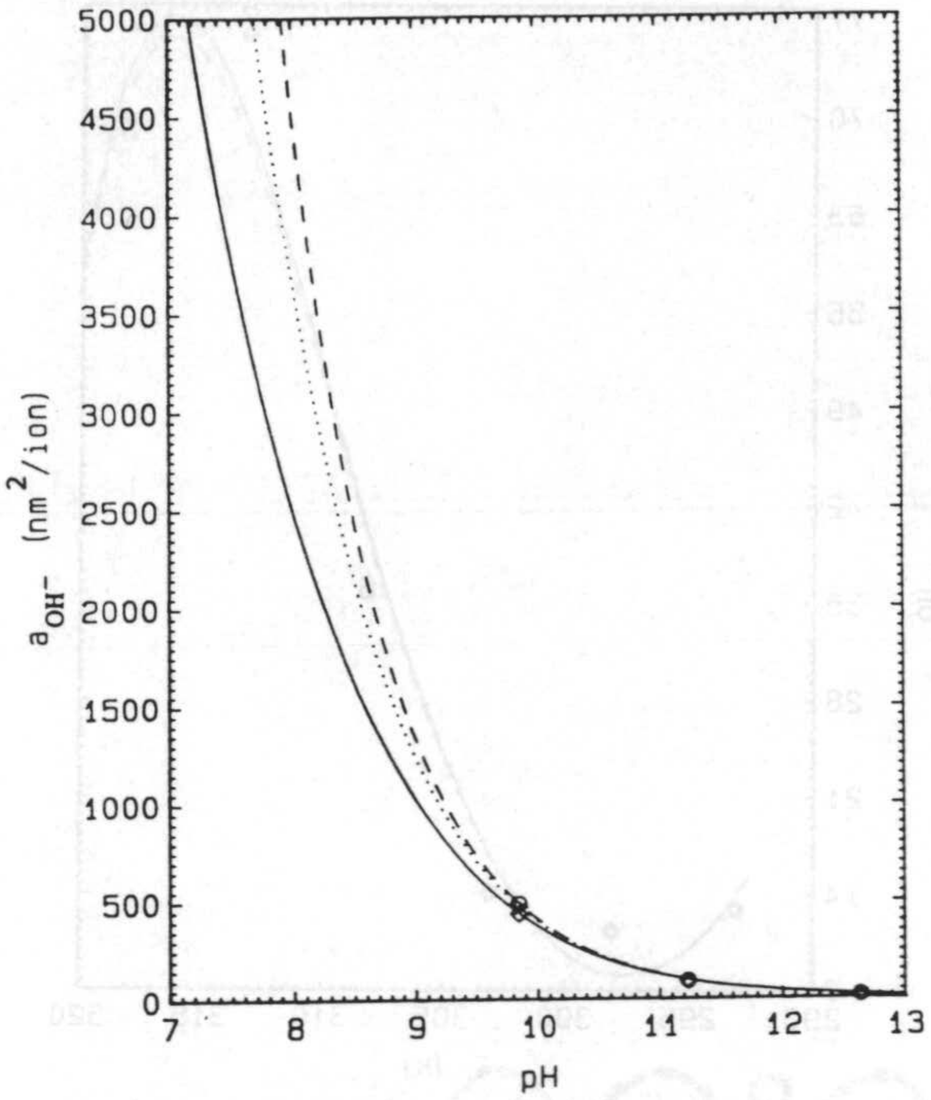



Fig. e.11 Area ocupada por cada ión $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua a 25 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

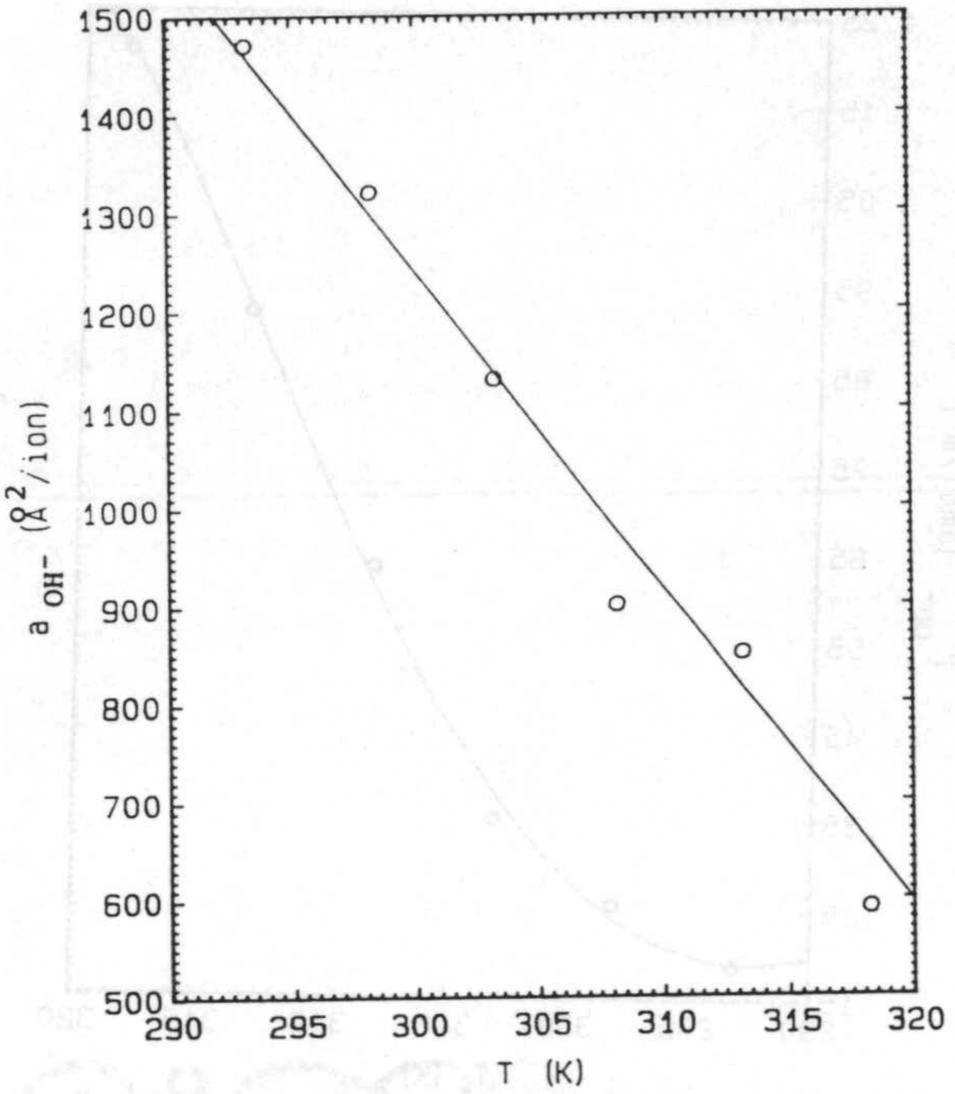



Fig. e.12 Valor límite del área ocupada por cada ión $OH^-$ de exceso en función de la temperatura.

a partir de los datos de $\Gamma_{OH^-}$, conviene como antes representar el área mínima ocupada por cada ión $OH^-$ adsorbido. Dicha gráfica se muestra en la Fig. e.11 para 25 °C. Como se puede apreciar, a valores elevados de pH $a_{OH^-}$ alcanza un valor límite. Dicho valor, para pH=13, se representa en la Fig. e.12 en función de la temperatura. En ésta se observa una disminución de $(a_{OH^-})_{lim}$ al aumentar la temperatura. Esto resulta evidente teniendo en cuenta que $[OH^-]=10^{pH-pKw(T)}$, expresión que determina que exista un aumento de iones $OH^-$ al aumentar T y por tanto una disminución del área disponible para cada ión. Por otra parte, si restamos los valores de $(a_{OH^-})_{lim}$ para temperaturas consecutivas obtenemos la secuencia -150, -190, -230, -50 y -260 $Å^2$/ión, en donde se pone de manifiesto, nuevamente, la singularidad existente en el entorno de la temperatura del cuerpo humano.

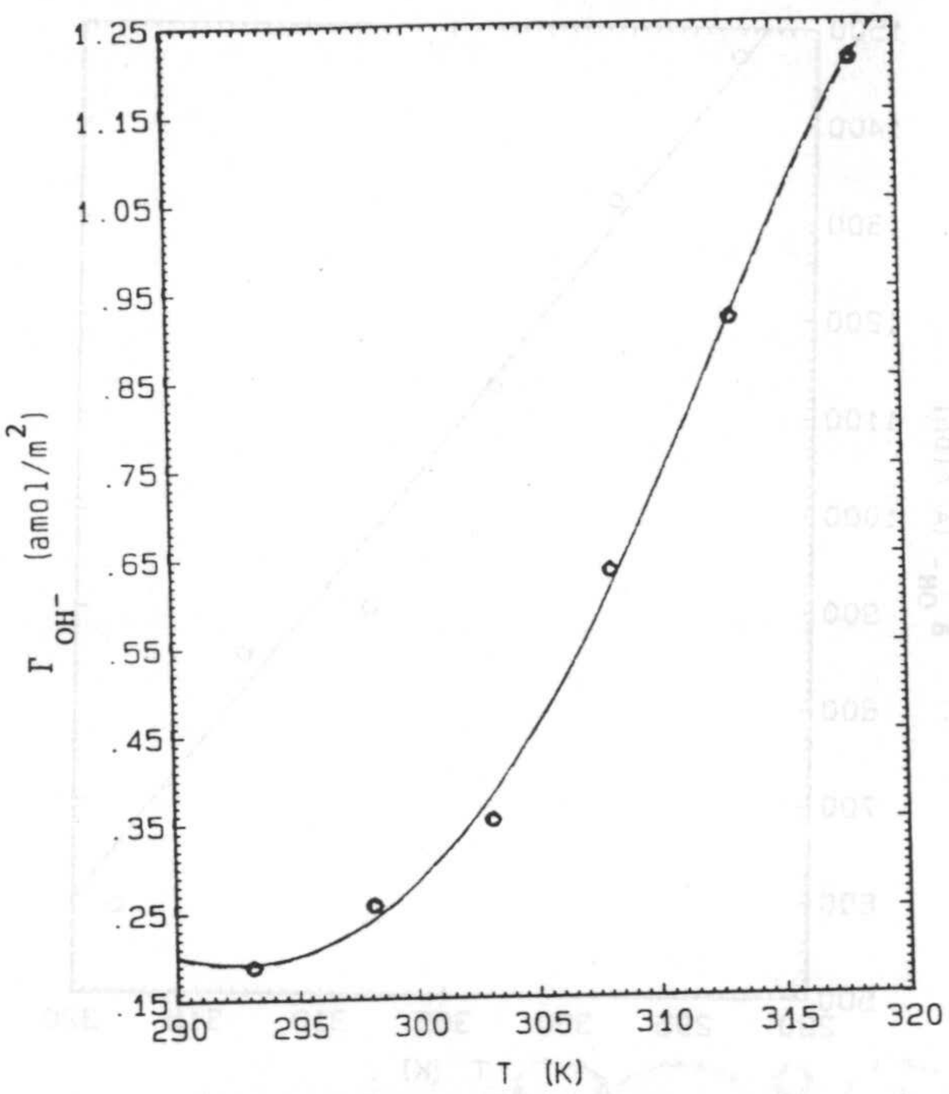



Fig. e.13 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=1.32: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

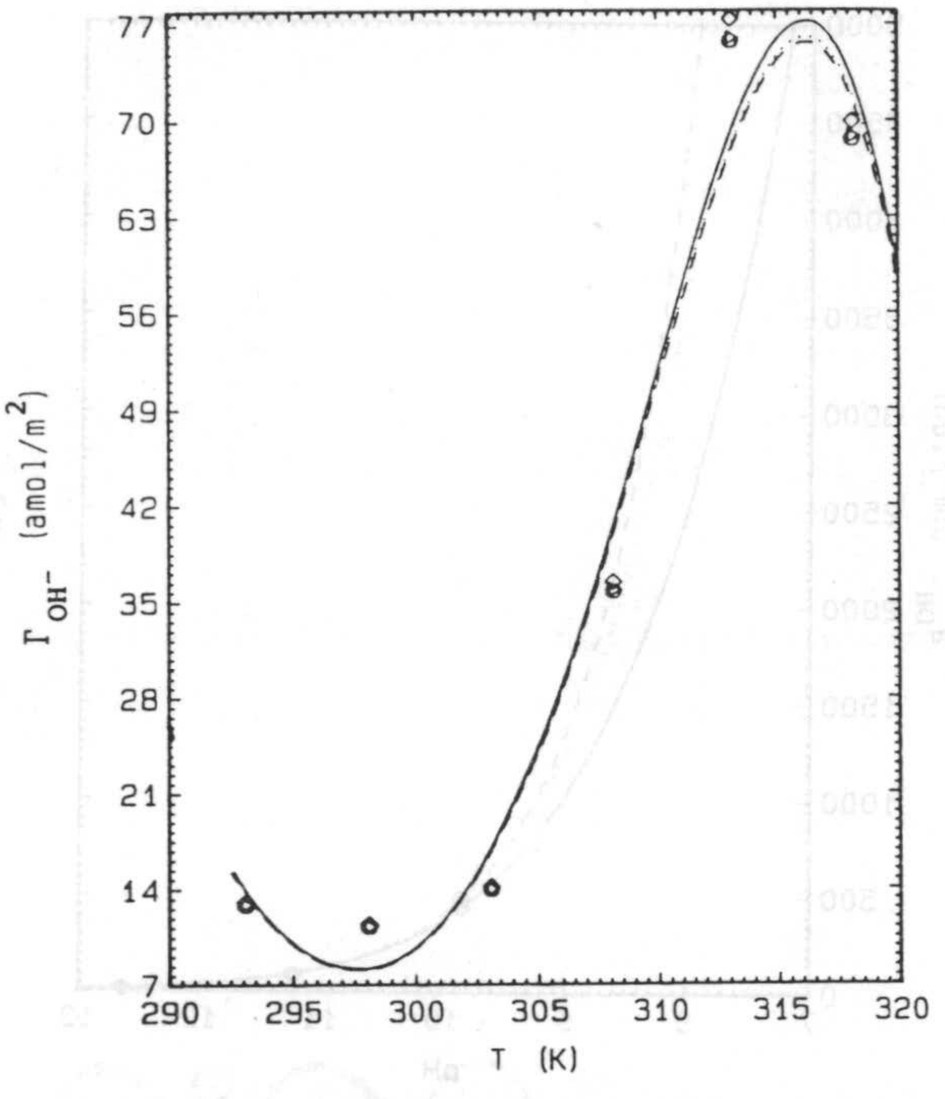



Fig. e.14 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=2.71: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

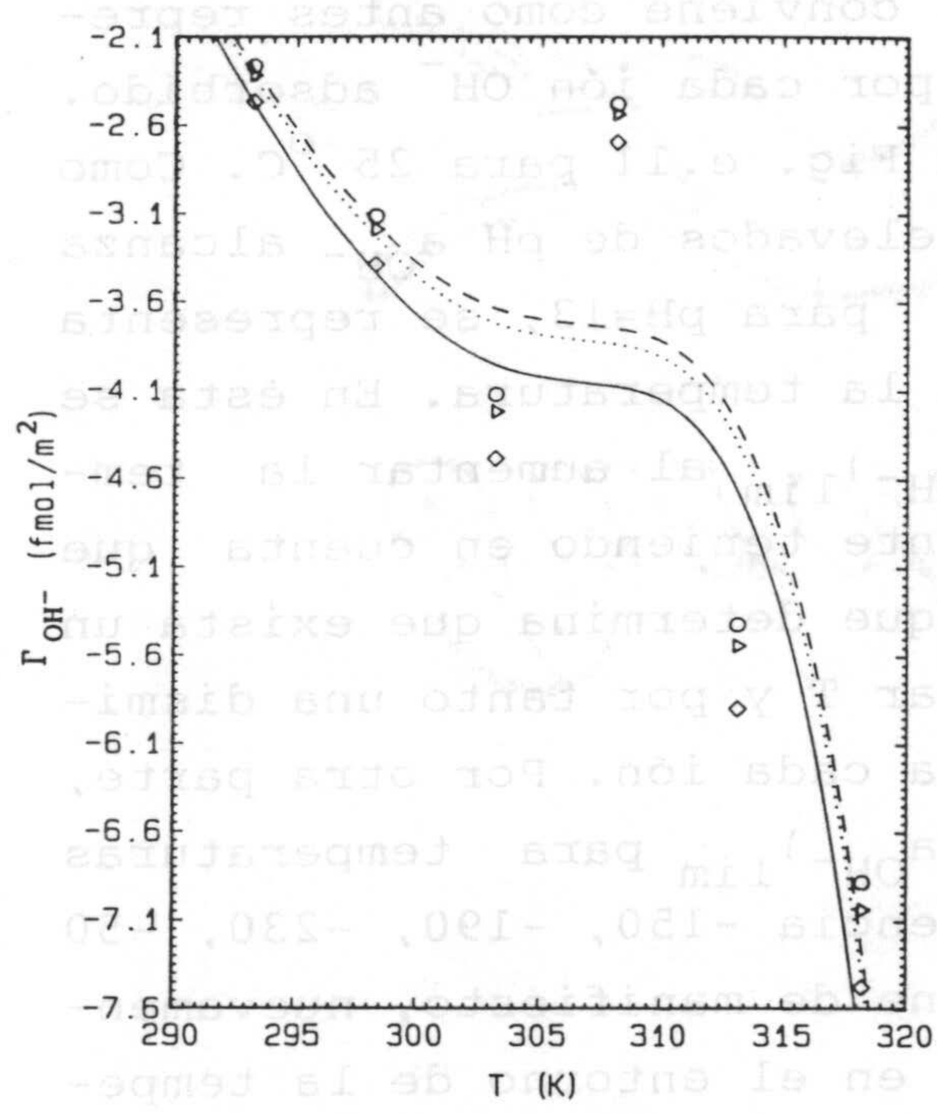



Fig. e.15 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=4.11: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

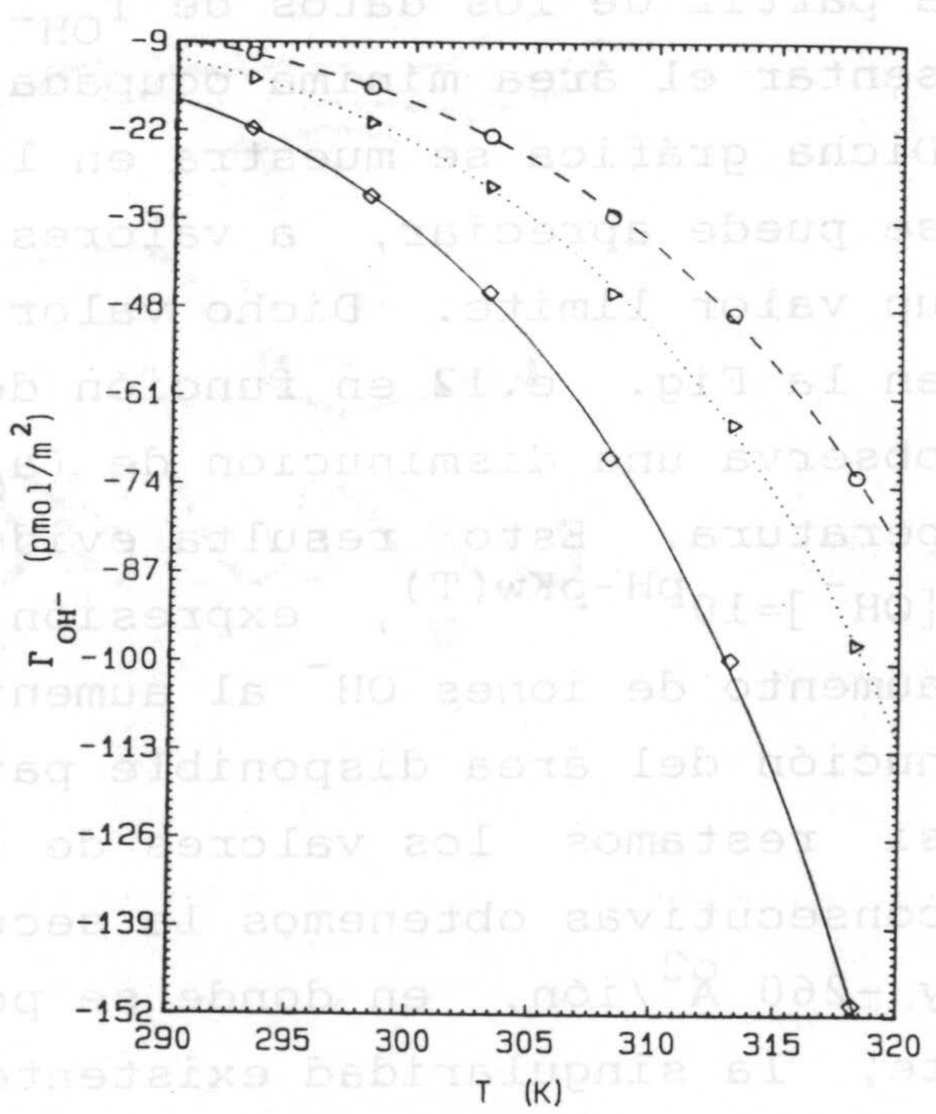



Fig. e.16 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=6.5: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

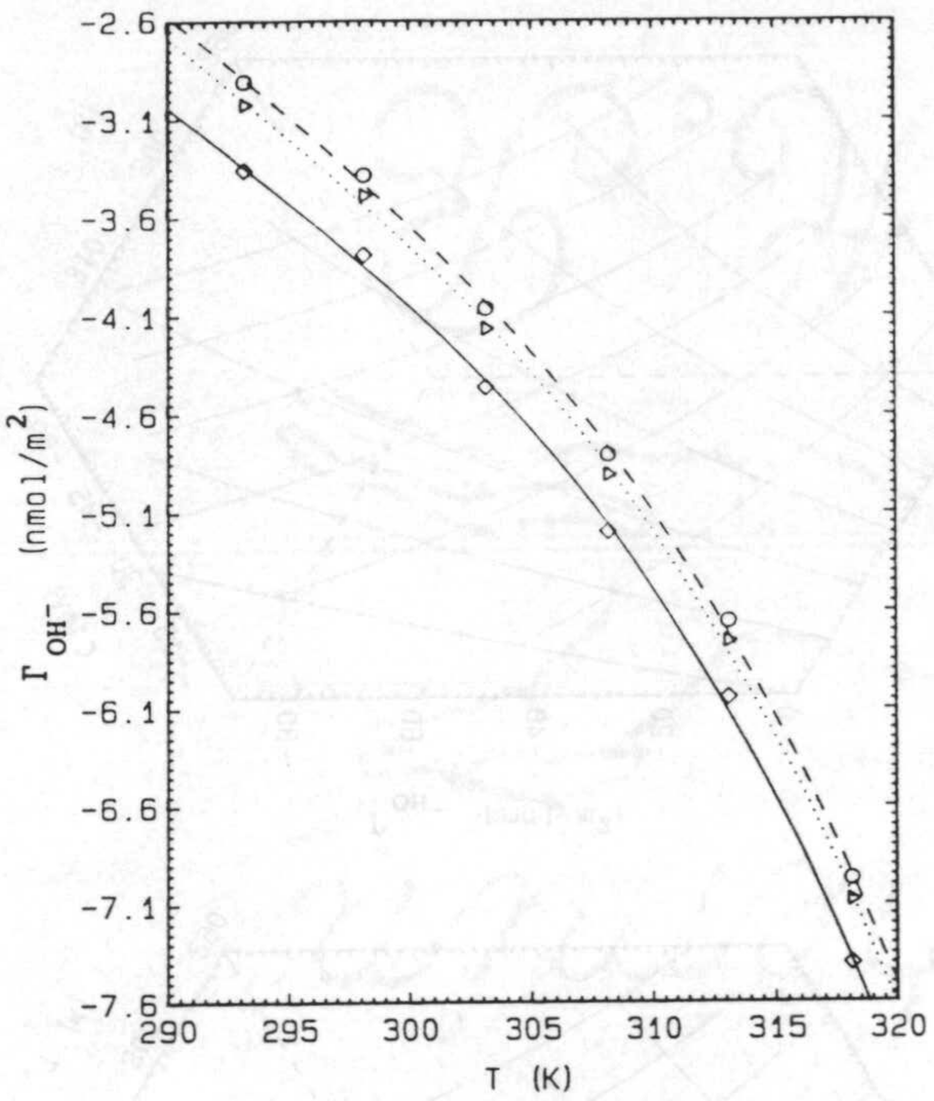



Fig. e.17 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=9.84: o ------ Smoluchowski; ▷..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

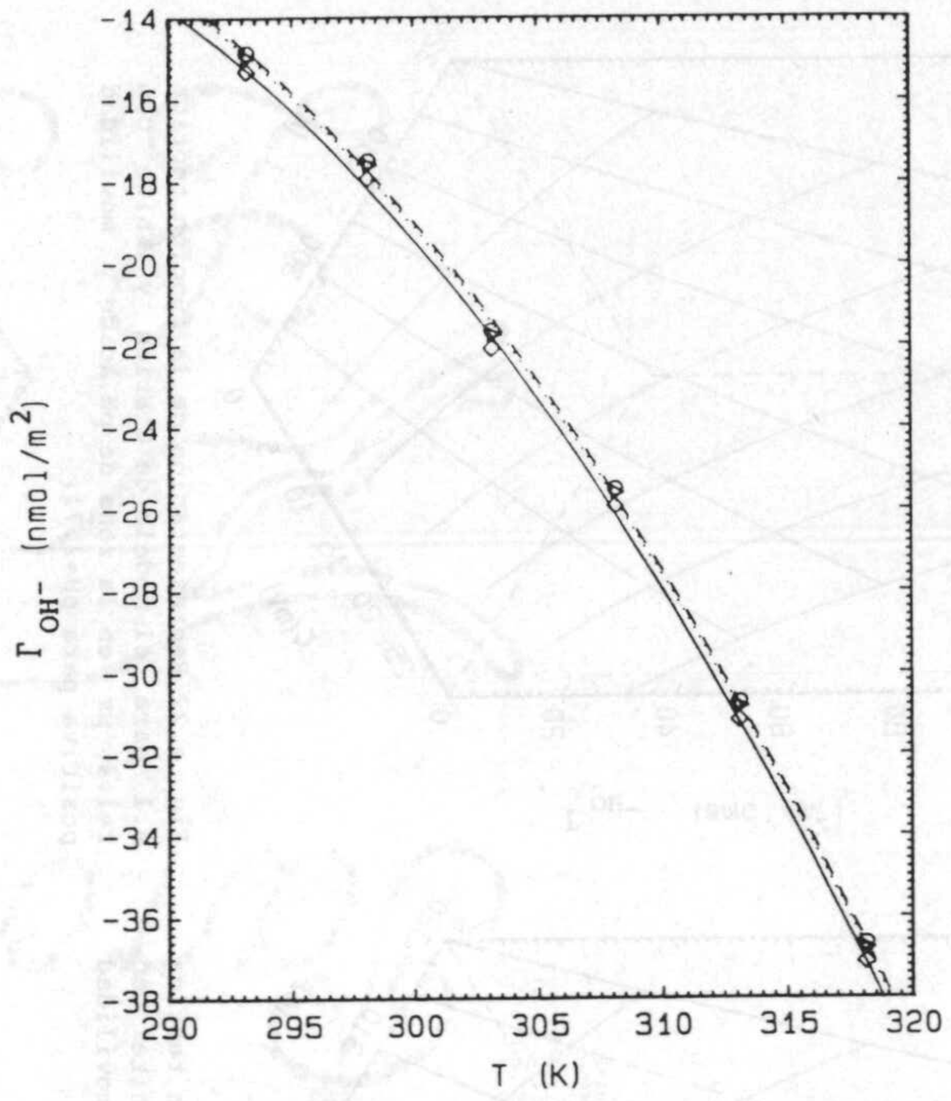



Fig. e.18 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=11.23: o ------ Smoluchowski; ▷..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

A medida que disminuye el pH, Fig. e.11, se ponen de manifiesto las diferencias entre las predicciones de los modelos.

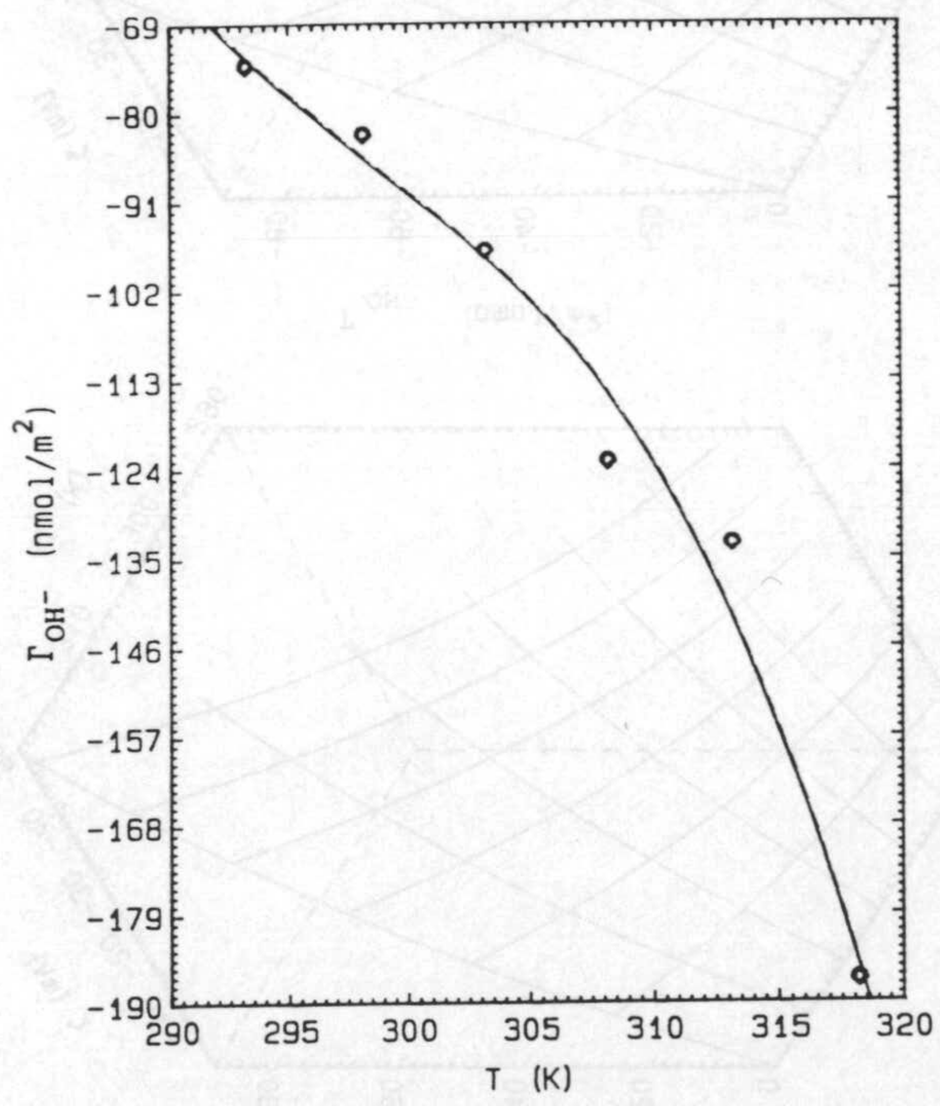



Fig. e.19 Densidad de adsorción de los iones $OH^-$ de exceso en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para pH=12.64: o ------ Smoluchowski; ▷..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

-) <u>Adsorción y temperatura</u>.- En las Figs. e.13 a 19 se representa la densidad de adsorción de los iones $OH^-$ en la capa difusa de la interfase colesterol/agua en función de la temperatura para distintos valores de pH. En todas las gráficas se observa un gran paralelismo entre los resultados obteni-

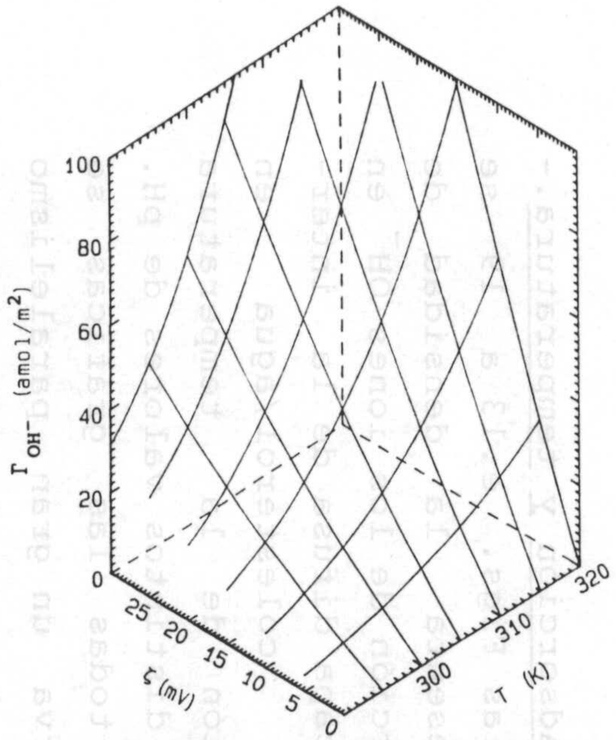



Fig. e.20 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.71.

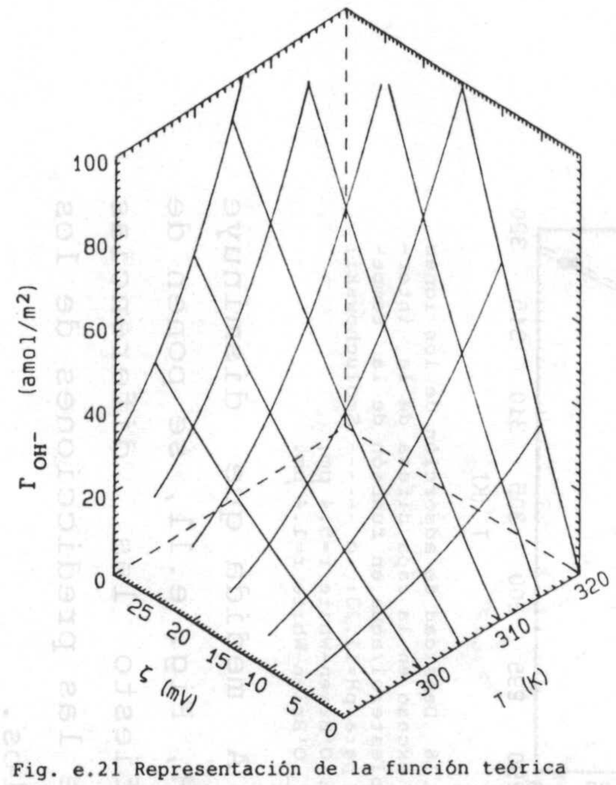



Fig. e.21 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.71.

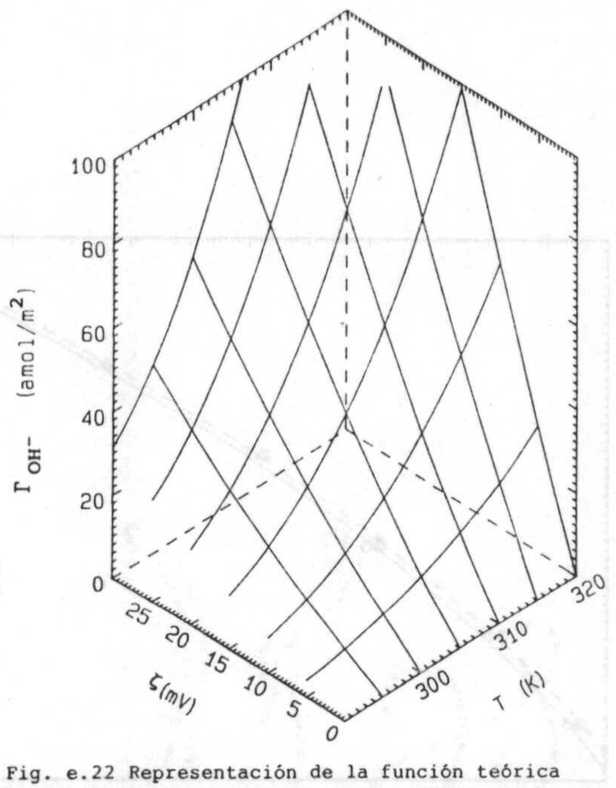



Fig. e.22 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.71.

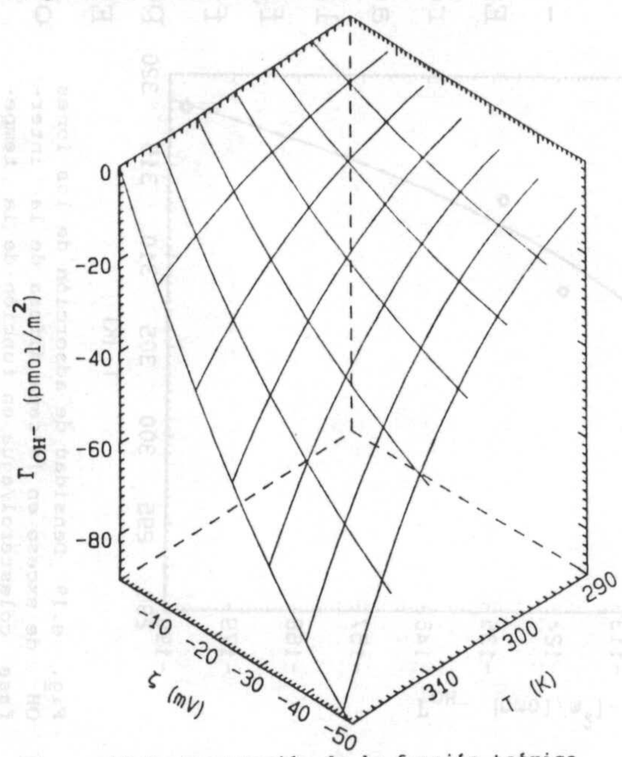



Fig. e.23 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

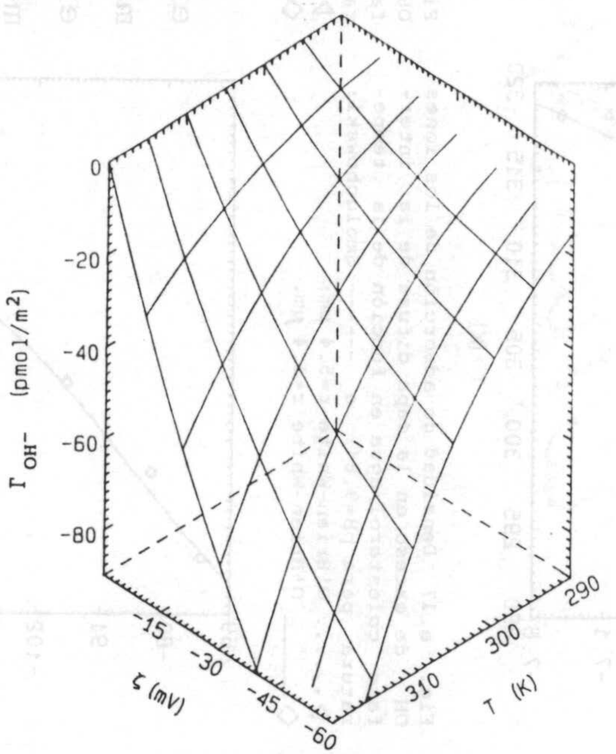



Fig. e.24 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

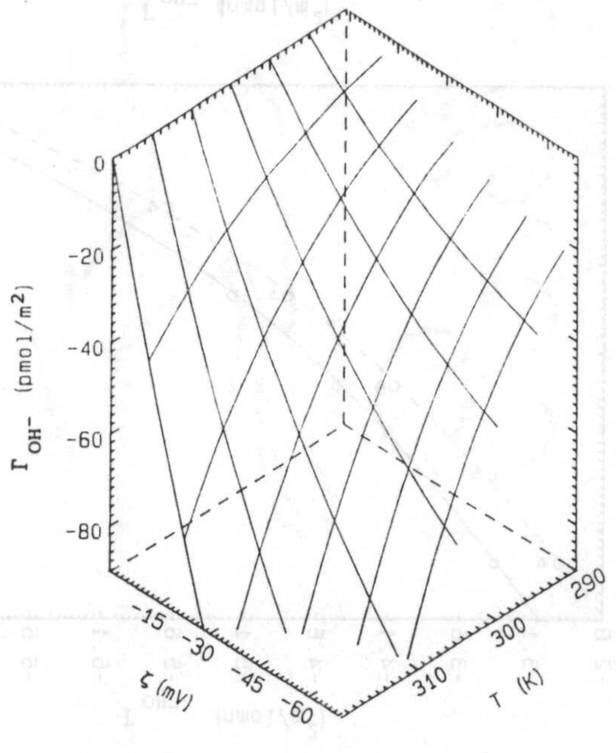



Fig. e.25 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

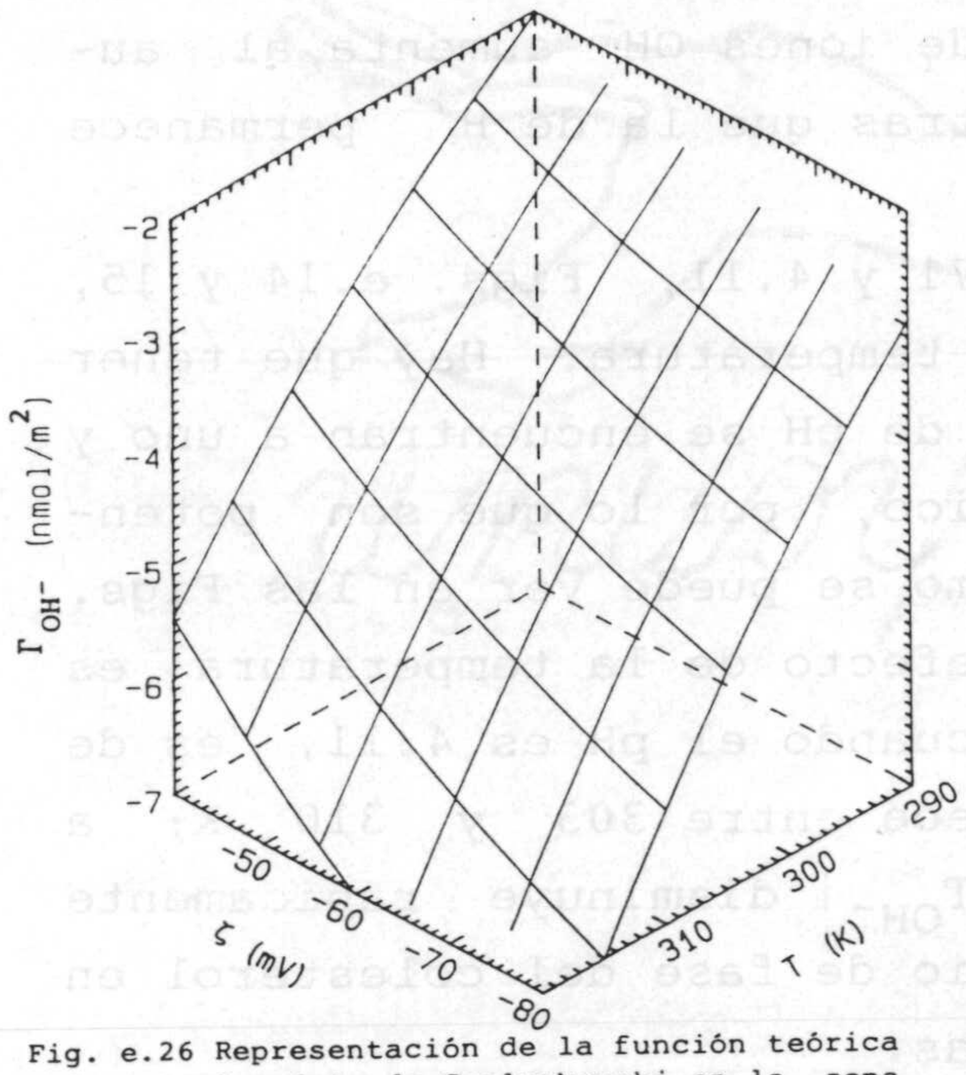



Fig. e.26 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.84.

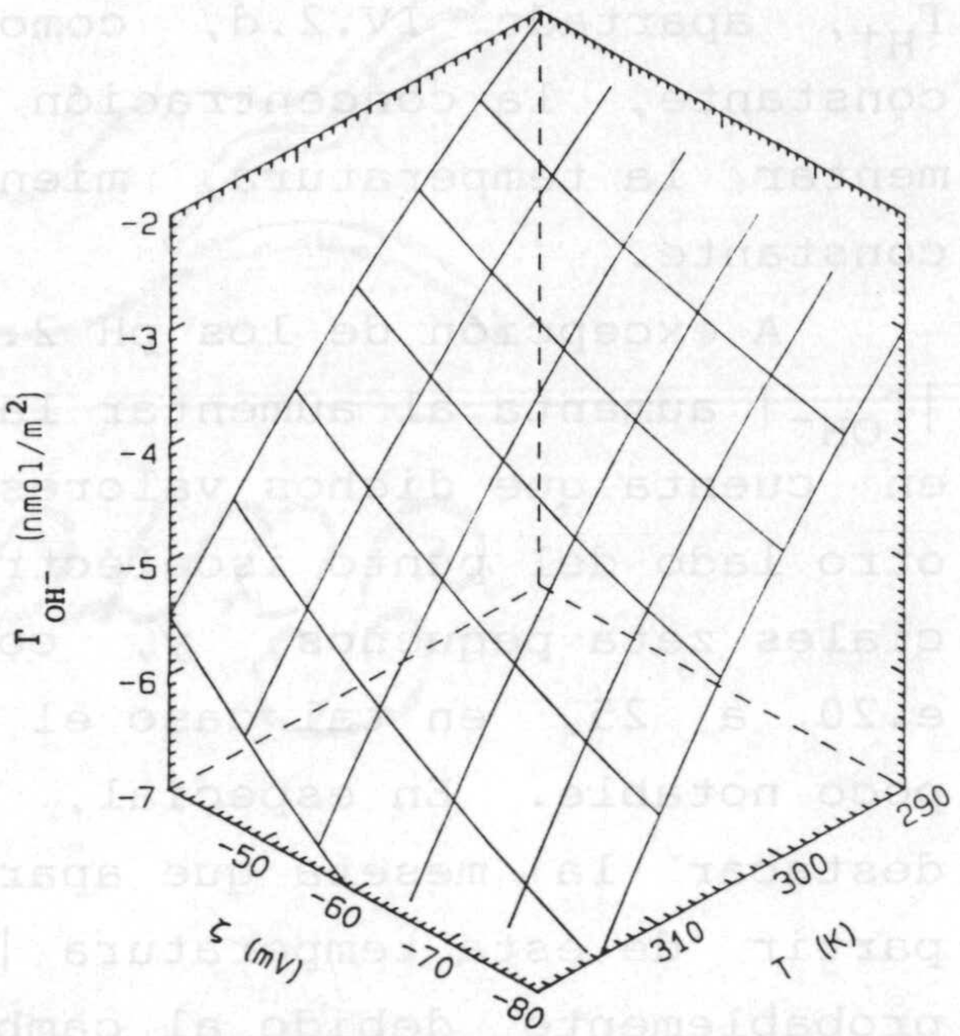



Fig. e.27 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.84.

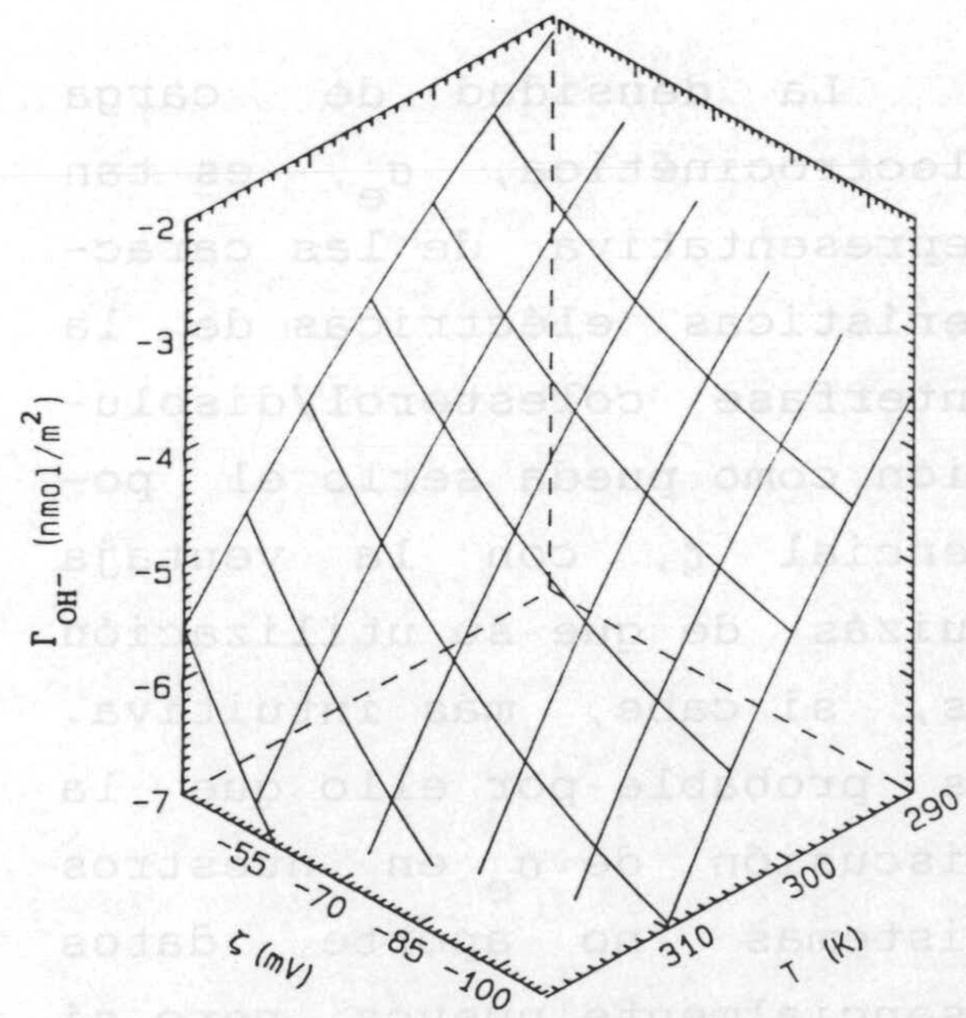



Fig. e.28 Representación de la función teórica e.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.84.

dos con los tres modelos, es decir, la relación $\Gamma_{OH^-}$-ζ a pH constante presenta prácticamente la misma dependencia con la temperatura sea cual sea el tratamiento teórico empleado; como ya vimos en el apartado IV.2.c lo mismo ocurría con la relación movilidad-ζ. Esto se puede observar, desde otro punto de vista, en las Figs. e.20 a 28, que muestran que en todos los casos $|\Gamma_{OH^-}|$ aumenta al aumentar la temperatura para cada potencial zeta y dicho aumento es mayor a mayor ζ.

Como vemos, la tendencia es distinta a la encontrada para $\Gamma_{H^+}$, apartado IV.2.d, como consecuencia de que a pH constante, la concentración de iones $OH^-$ aumenta al aumentar la temperatura, mientras que la de $H^+$ permanece constante.

A excepción de los pH 2.71 y 4.11, Figs. e.14 y 15, $|\Gamma_{OH^-}|$ aumenta al aumentar la temperatura. Hay que tener en cuenta que dichos valores de pH se encuentran a uno y otro lado del punto isoeléctrico, por lo que son potenciales zeta pequeños, y, como se puede ver en las Figs. e.20 a 25, en tal caso el efecto de la temperatura es poco notable. En especial, cuando el pH es 4.11, es de destacar la meseta que aparece entre 303 y 310 K; a partir de esta temperatura $|\Gamma_{OH^-}|$ disminuye rápidamente probablemente debido al cambio de fase del colesterol en dicho intervalo de temperaturas.

## IV.2.f. DENSIDAD DE CARGA ELECTROCINETICA.

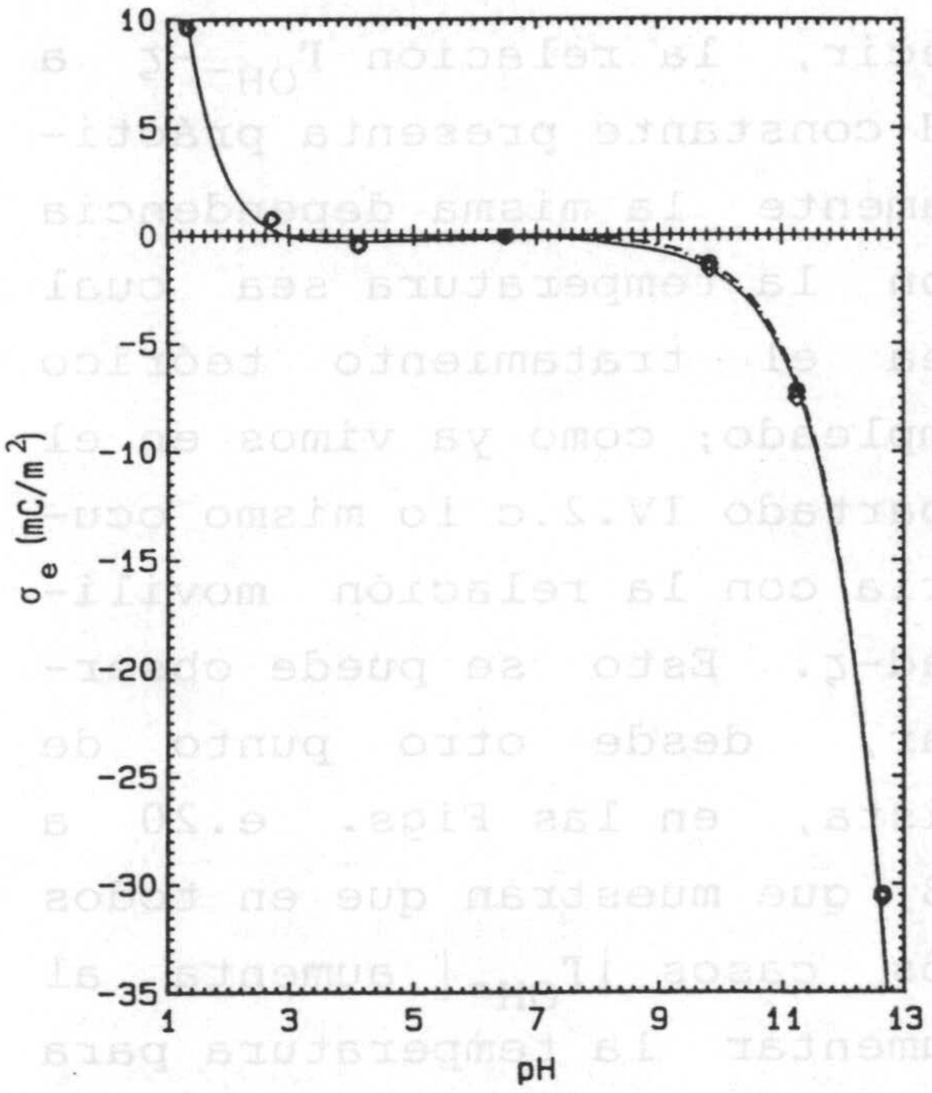



Fig. f.1 Densidad de carga electrocinética de la interfase colesterol/agua a 25 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ····· O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm

La densidad de carga electrocinética, $\sigma_e$, es tan representativa de las características eléctricas de la interfase colesterol/disolución como pueda serlo el potencial ζ, con la ventaja quizás de que su utilización es, si cabe, más intuitiva. Es probable por ello que la discusión de $\sigma_e$ en nuestros sistemas no aporte datos esencialmente nuevos, pero sí es claro que el cambio de lenguaje puede suponer un

enfoque diferente y más útil en el estudio de la doble capa.

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en los apartados anteriores hemos representado en la Fig. f.1 los valores de $\sigma_e$ para la interfase colesterol/agua en función del pH para la temperatura representativa de 25 $^{o}$C. Como antes, se ha realizado un ajuste de datos de $\zeta$, pH, T y $\sigma_e$ a funciones de la forma general:

$$\sigma_e = 10^{-3} 10^{-apH} \sum_{n=0}^{r} \sum_{m=0}^{s} \sum_{l=1}^{t} b_{nml} (pH)^n T^m \zeta^l \qquad (f.1)$$

representandose en la Tabla f.1 el valor de los coeficientes en cada caso considerado.

Tabla f.1

| a | r | s | t | modelo | pH | μ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 0 | 2 | 4 | (a) | ácido | + |
| 0.5 | 5 | 4 | 4 | (b) | ácido | + |
| 0.5 | 5 | 4 | 5 | (c) | ácido | + |
| 0.5 | 0 | 2 | 5 | (a) | ácido | - |
| 0.5 | 5 | 3 | 5 | (b) | ácido | - |
| 0.5 | 5 | 2 | 5 | (c) | ácido | - |
| -0.5 | 0 | 4 | 6 | (a) | básico | - |
| -0.5 | 6 | 4 | 6 | (b) | básico | - |
| -0.5 | 7 | 4 | 7 | (c) | básico | - |

(a) Smoluchowski; (b) O'Brien y White con r=5.4 μm y (c) O'Brien y White con r=1.4 μm.

Los errores de ajuste fueron siempre del orden del 0.1% y las unidades de $\sigma_e$ son C/m$^2$, T en Kelvin y $\zeta$ en mV. Las funciones f.1 se muestran, para la temperatura de 25 $^{o}$C en las Figs. f.2 a 10. Consideremos en primer lugar

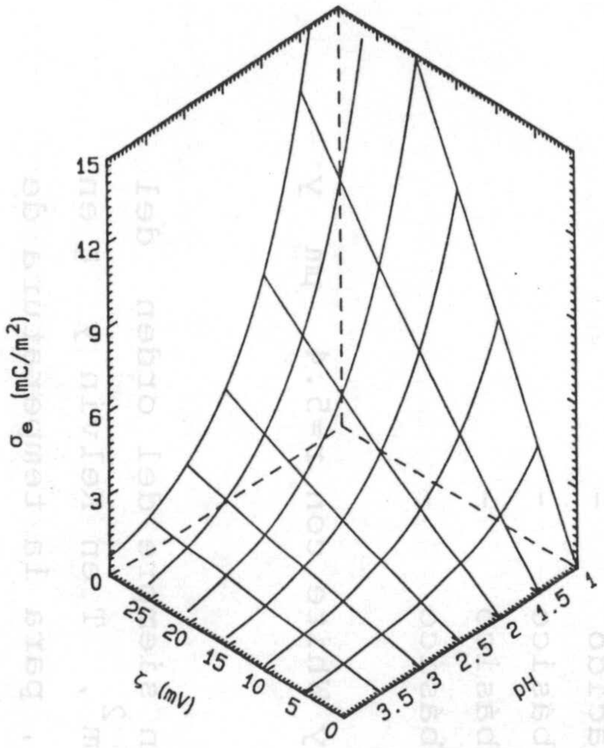



Fig. f.2 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

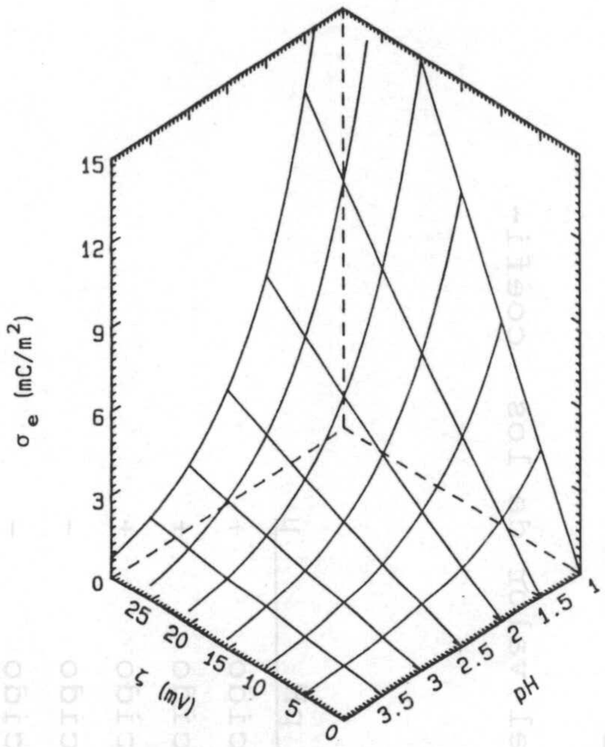



Fig. f.3 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

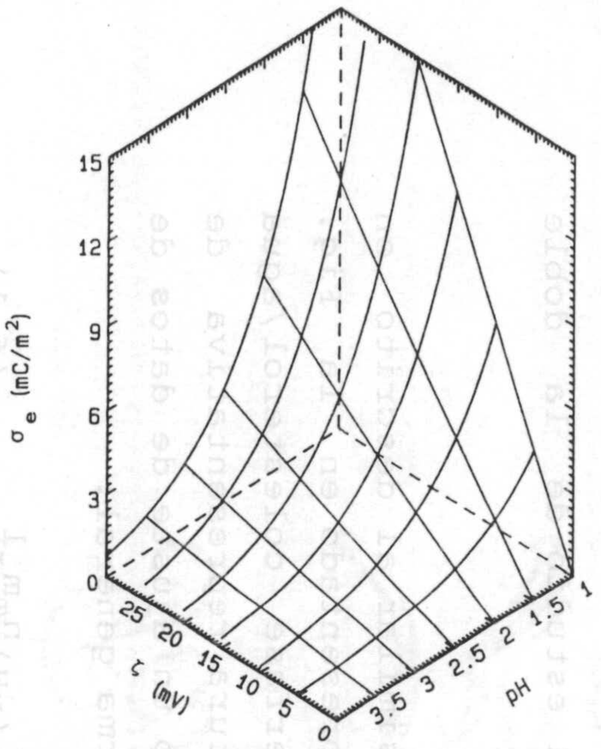



Fig. f.4 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para 25 °C.

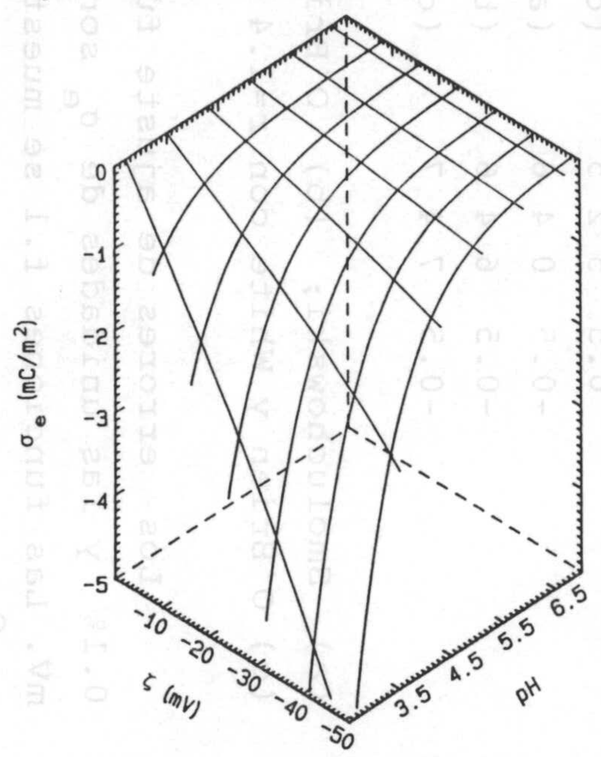



Fig. f.5 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

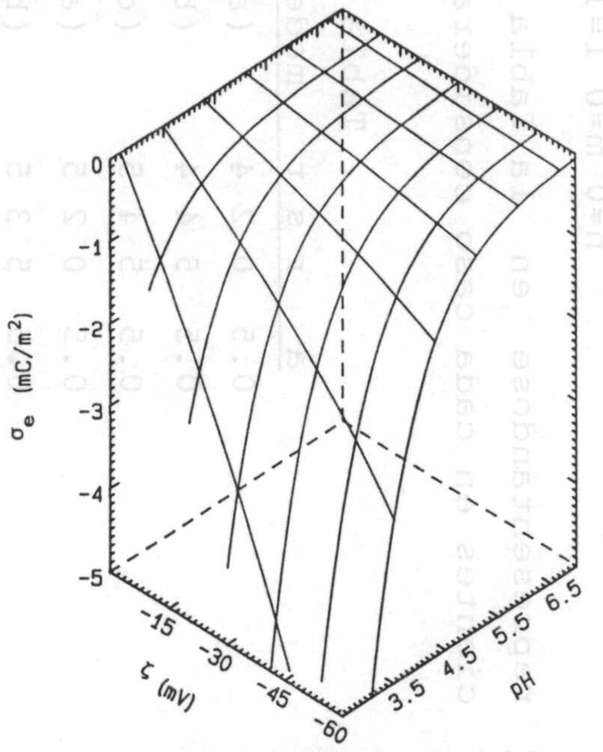



Fig. f.6 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

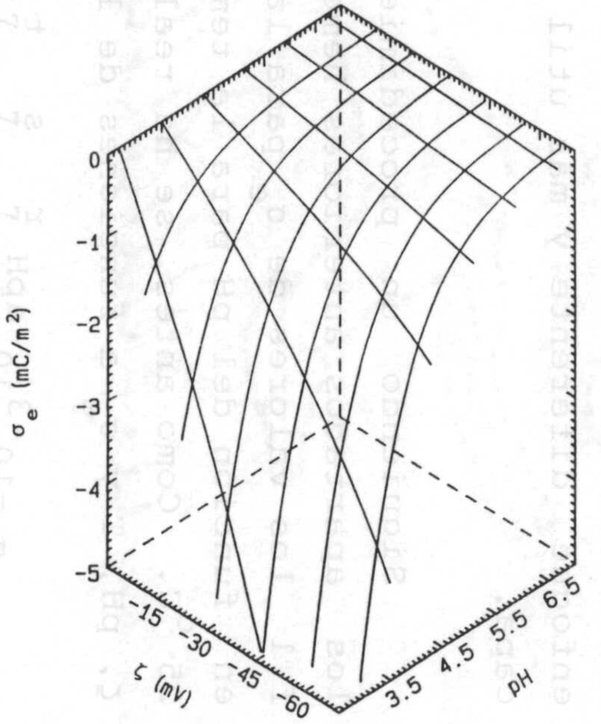



Fig. f.7 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para 25 °C.

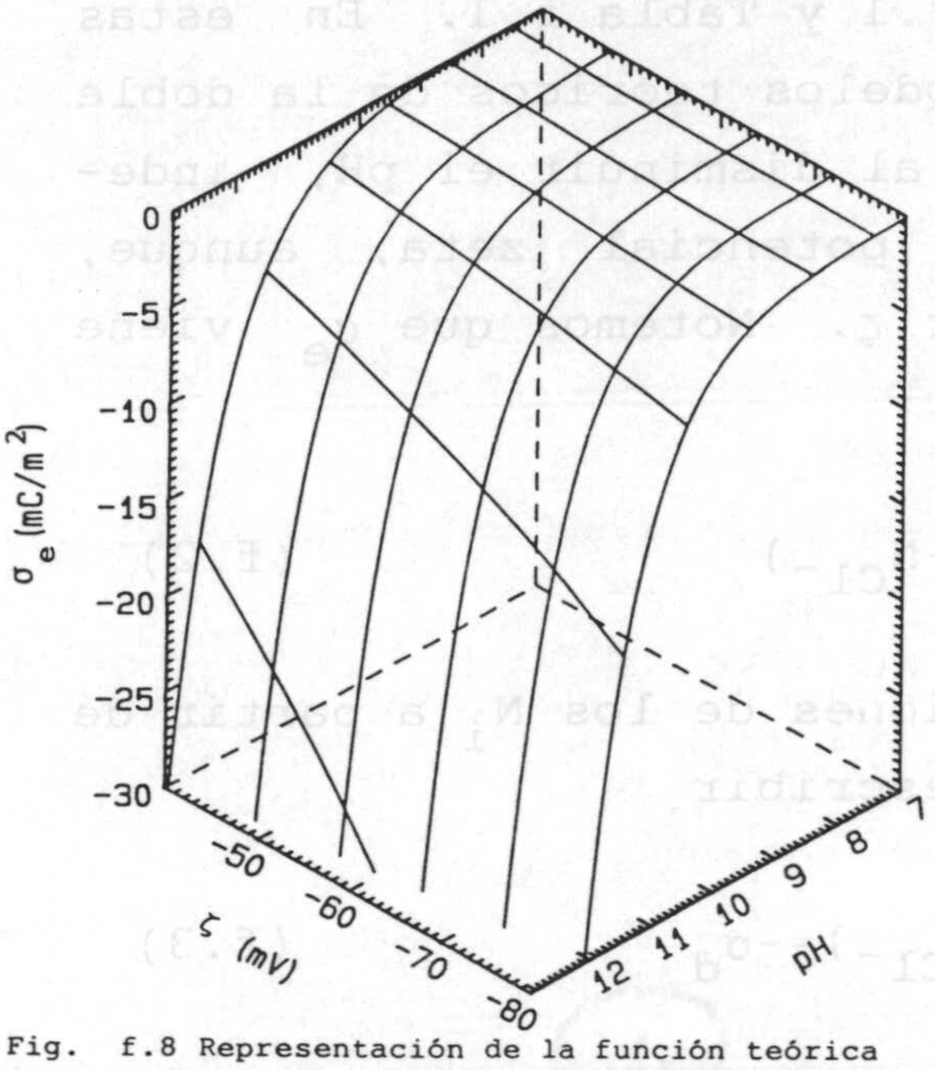



Fig. f.8 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de Smoluchowski en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

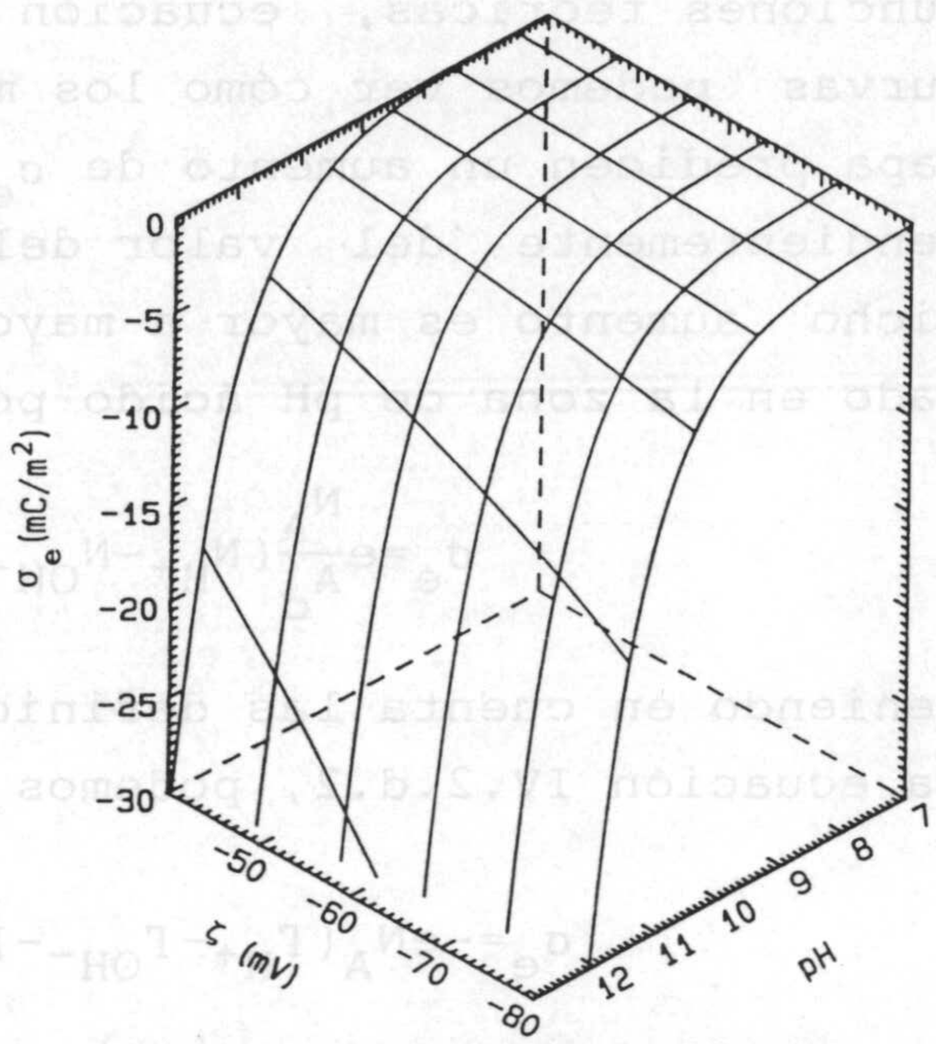



Fig. f.9 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

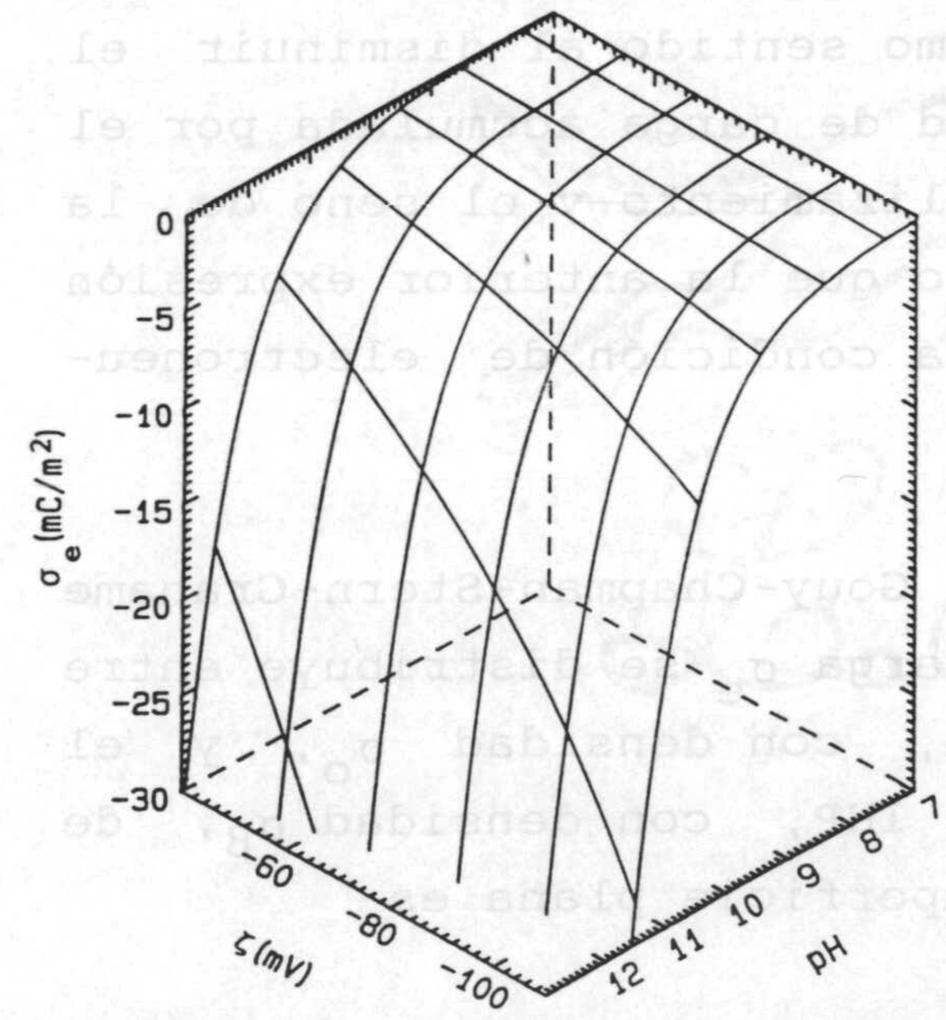



Fig. f.10 Representación de la función teórica f.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para 25 °C.

la Fig. f.1. Como se observa, en la zona de pH muy ácido (movilidad y potencial zeta positivos) $\sigma_e$ es positiva, aumentando de forma significativa al disminuir el pH; los tres modelos predicen prácticamente los mismos valores de $\sigma_e$. Esto es debido tanto al hecho de que en dicha zona de pH también coinciden los valores de potencial zeta, Figs. IV.2.c.1 a 6, como al hecho de que tampoco hay diferencias significativas entre las curvas de $\sigma_e$ teóricas, Figs. f.2 a

4, a pesar de la distinta representación formal de las funciones teóricas, ecuación f.1 y Tabla f.1. En estas curvas podemos ver cómo los modelos teóricos de la doble capa predicen un aumento de $\sigma_e$ al disminuir el pH, independientemente del valor del potencial zeta, aunque, dicho aumento es mayor a mayor $\zeta$. Notemos que $\sigma_e$ viene dado en la zona de pH ácido por:

$$\sigma_e = e\frac{N_A}{A_d}(N_{H^+} - N_{OH^-} - N_{Cl^-}) \qquad (f.2)$$

Teniendo en cuenta las definiciones de los $N_i$ a partir de la ecuación IV.2.d.2, podemos escribir

$$\sigma_e = -eN_A(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} - \Gamma_{Cl^-}) = -\sigma_d \qquad (f.3)$$

donde se ha tenido en cuenta la condición de electroneutralidad de la disolución. Como hemos visto en los anteriores apartados, cada uno de los términos de la anterior ecuación contribuye en el mismo sentido al disminuir el pH. En ella, $\sigma_d$ es la densidad de carga acumulada por el sistema entre el plano de deslizamiento y el seno de la disolución (donde $\zeta=0$), por lo que la anterior expresión no es más que otra forma de la condición de electroneutralidad del sistema total.

Según el modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (Hunter 1981, Smith 1981) la carga $\sigma_e$ se distribuye entre la superficie de la partícula, con densidad $\sigma_o$, y el plano interior de Helmholtz, IHP, con densidad $\sigma_\beta$, de forma que en el caso de una superficie plana es

$$\sigma_e = \sigma_o + \sigma_\beta \qquad (f.4)$$

y para una superficie esférica es

$$A_d\sigma_e=A_o\sigma_o+A_\beta\sigma_\beta \qquad (f.5)$$

donde $A_o$, $A_\beta$ y $A_d$ son las áreas de las respectivas superficies esféricas. En cualquier caso, y siguiendo las indicaciones de dicho modelo, para la zona de pH ácido se tendrá:

$$\frac{A_\beta\sigma_\beta}{A_d}=-eN_A(n_{Cl^-}-\frac{V_d}{A_d}-\Gamma_{Cl^-}) \qquad (f.6)$$

y

$$\frac{A_o\sigma_o}{A_d}=eN_A((n_{H^+}-n_{OH^-})\frac{V_d}{A_d}-(\Gamma_{H^+}-\Gamma_{OH^-})) \qquad (f.7)$$

Dado que en esta zona de pH es $\Gamma_{H^+}<0$ y $\Gamma_{OH^-}>0$ tenemos que también $\sigma_o$ es positivo, ya que $n_{H^+}>n_{OH^-}$ cuando la movilidad es positiva. Asímismo, dado que $\sigma_o$ no se anula en esta zona de pH, tenemos que el punto de carga nula se encuentra para valores de pH superiores al punto isoeléctrico dependiendo, evidentemente, del valor asignado a $V_d/A_d$. Por último, $\sigma_\beta$ será negativo ya que evidentemente siempre habrá algún ión $Cl^-$ en la capa interna.

En la zona de pH ácido (movilidad y potencial zeta negativos) $\sigma_e$ es negativa. Como se puede apreciar en la Fig. f.1, $\sigma_e$ aumenta ligeramente, en valor absoluto, al aumentar el pH, hasta alcanzar un máximo a partir del cual empieza a disminuir. El aumento inicial de $|\sigma_e|$ es debido a un aumento en $|\zeta|$, ya que como se puede ver en las Figs. f.5 a 7, para cada pH $|\sigma_e|$ aumenta al aumentar $|\zeta|$ siendo éste mucho mayor para los menores valores de pH. El posterior decrecimiento es consecuencia de una disminución efectiva del número de iones en la disolución hecho que queda también puesto de manifiesto en dichas figuras sin más que notar que $|\sigma_e| \to 0$ cuando el pH se

aproxima al pH neutro, independientemente del valor del potencial $\zeta$.

Dado que en esta zona de pH es $\Gamma_{H^+}>0$ y $\Gamma_{OH^-}<0$ tenemos, ecuación f.7, que $\sigma_o$ puede llegar a anularse, en el denominado punto de carga nula, en cuyo caso se cumplirá que

$$\frac{V_d}{A_d}=\left(\frac{\Gamma_{H^+}-\Gamma_{OH^-}}{n_{H^+}-n_{OH^-}}\right)\sigma_o=0 \qquad (f.8)$$

Claramente, $\sigma_\beta$ sigue siendo negativa anulándose para pH neutro en el cual la concentración de iones $Cl^-$ es nula.

Finalmente, en la zona de pH básico (movilidad y $\zeta$ negativos) $\sigma_e$ es negativo, y aumenta, en valor absoluto, al aumentar el pH. Dicho aumento es mucho más pronunciado a partir de pH=10. Esto se puede observar también en las funciones teóricas, Figs. f.8 a 10, independientemente del valor del potencial zeta y del modelo considerado.

En esta zona de pH sigue siendo válida la ecuación f.7 pero dado que ahora es $n_{OH^-}>n_{H^+}$, $\Gamma_{H^+}>0$ y $\Gamma_{OH^-}<0$, en todo este intervalo de pH será $\sigma_o$ negativa, aumentando, en valor absoluto, al aumentar el pH. Dicho aumento es consecuencia tanto del aumento en $|\Gamma_{OH^-}|$ como del aumento efectivo de la concentración de iones $OH^-$ en la disolución al aumentar el pH.

Por otra parte, la ecuación f.6 debe escribirse ahora en la forma

$$\frac{A_\beta\sigma_\beta}{A_d}=eN_A\left(n_{Na^+}+\frac{V_d}{A_d}-\Gamma_{Na^+}\right) \qquad (f.9)$$

debiendo ser siempre positivo excepto a pH neutro que

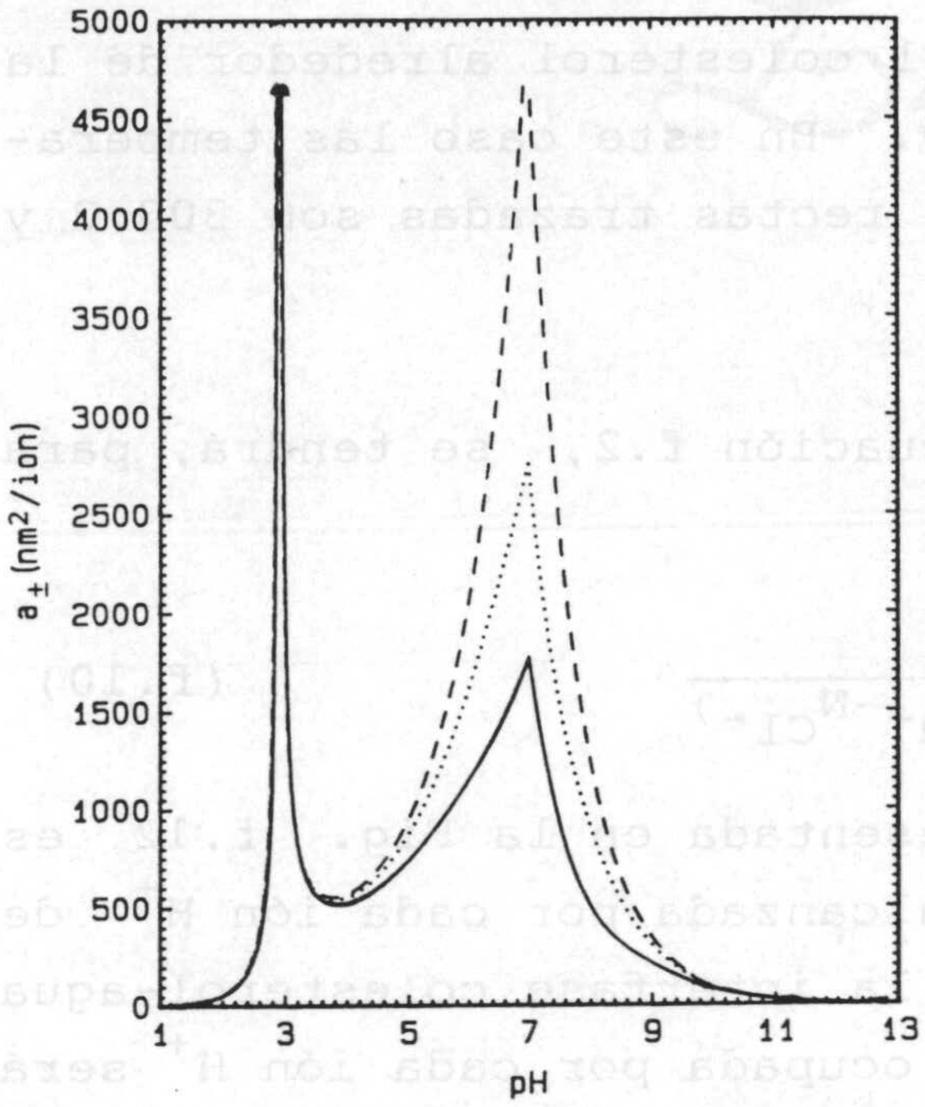



Fig. f.11 Area ocupada por cada ión de carga ±e, según el signo de la movilidad, de exceso en la interfase colesterol/agua a 25 °C en función del pH: ----- Smoluchowski; ..... O'Brien-White r=5.4 μm; _____ O'Brien-White r=1.4 μm. ($a_+$: pH<p.i.e.; $a_-$: pH>p.i.e.).

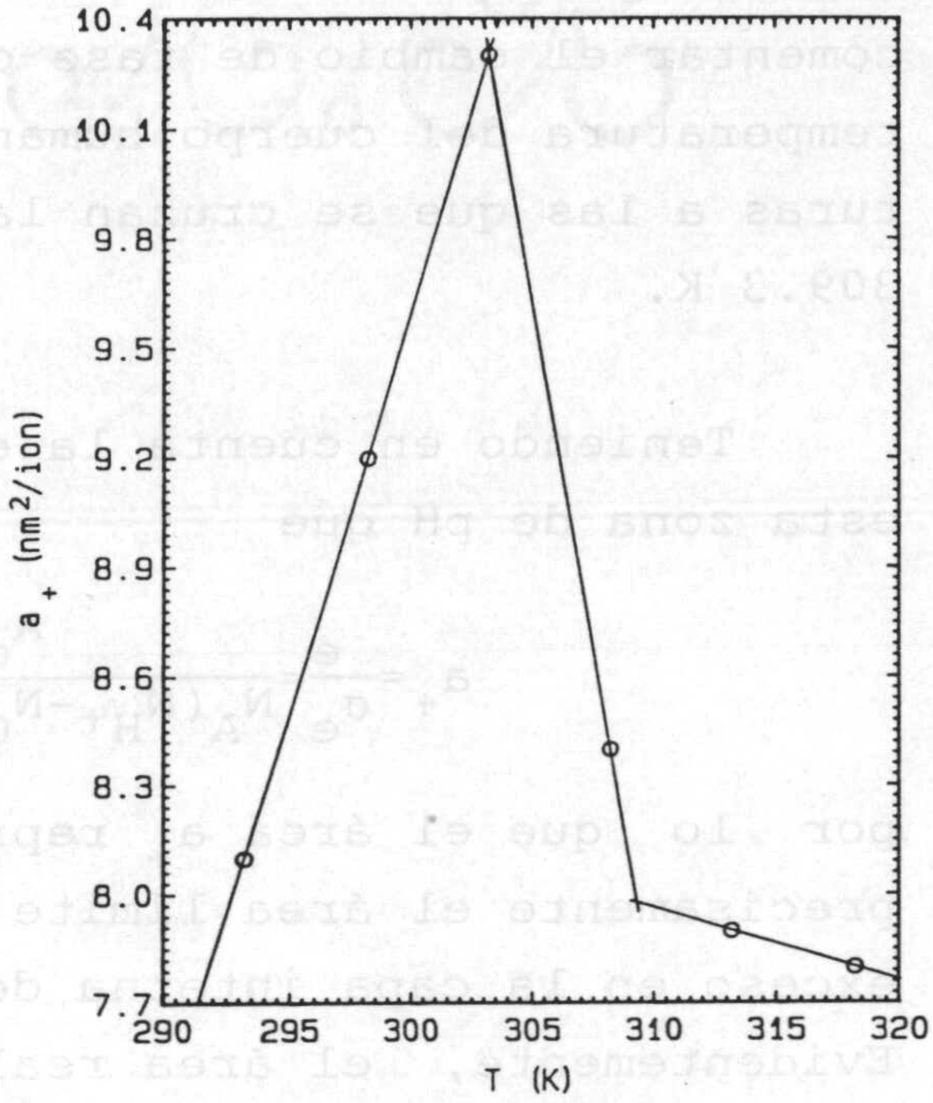



Fig. f.12 Valor límite alcanzado por $a_+$, para pH=1, en función de la temperatura.

será nulo por anularse en él la concentración de iones $Na^+$.

Para obtener más información sobre la capa interna a partir de los datos de $\sigma_e$ es conveniente estudiar el cociente $q/\sigma_e$, que representa el área mínima ocupada por el ión adsorbido de carga q. En la región en que $\sigma_e$ es positiva se ha tomado q=+e ($a_+$) y en la región en la que $\sigma_e$ es negativa se ha tomado q=-e ($a_-$). La Fig. f.11 muestra una representación de dicho cociente en función del pH. En la zona de pH ácido y movilidad positiva, los tres modelos predicen el mismo resultado, observándose que $a_+$ alcanza un valor límite para bajos valores de pH. Este valor límite, para pH=1, varía entre 7.8 y 10.3 $nm^2$/ión dependiendo de la temperatura; dicha variación se muestra en la Fig. f.12. Dicha gráfica es muy similar a la obtenida anteriormente, Figs. IV.2.b.5 y IV.2.d.13, al

comentar el cambio de fase del colesterol alrededor de la temperatura del cuerpo humano. En este caso las temperaturas a las que se cruzan las rectas trazadas son 303.2 y 309.3 K.

Teniendo en cuenta la ecuación f.2, se tendrá, para esta zona de pH que

$$a_+ = \frac{e}{\sigma_e} = \frac{A_d}{N_A(N_{H^+} - N_{OH^-} - N_{Cl^-})} \qquad (f.10)$$

por lo que el área $a_+$ representada en la Fig. f.12 es precisamente el área límite alcanzada por cada ión $H^+$ de exceso en la capa interna de la interfase colesterol-agua. Evidentemente, el área real ocupada por cada ión $H^+$ será mucho menor que $a_+$.

Alrededor del punto isoeléctrico, Fig. f.11, $a_+$ se hace muy grande, como era de esperar del hecho de que en dicha zona el número de iones $H^+$ de exceso es muy pequeño y por tanto tienen mayor área disponible.

En la zona de pH ácido y movilidad negativa, en lugar de la ecuación f.10 se representa

$$a_- = \frac{-e}{\sigma_e} = \frac{A_d}{N_A(N_{OH^-} + N_{Cl^-} - N_{H^+})} \qquad (f.11)$$

por lo que en este caso el área, $a_-$, corresponde al área ocupada por el exceso de iones $OH^-$ y $Cl^-$ en la capa interna de la interfase colesterol/agua. Como se puede ver, cerca del punto isoeléctrico $a_-$ se hace muy grande, hecho indicativo de que en dicha región el exceso de iones $OH^-$ y $Cl^-$ respecto a $H^+$ es muy pequeño. Al aumentar el pH, $a_-$ pasa por un mínimo. Dicho mínimo se encuentra en la misma región de pH que el encontrado en el apartado

IV.2.d para el $\Gamma_{H^+}$, siendo de destacar que a partir de ese punto los tres modelos empiezan a dar valores diferentes de $a_-$. Este hecho está sin duda relacionado con la misma divergencia en las curvas de potencial zeta de los distintos modelos, Figs. IV.2.c.1 a 6, a partir de la misma región de pH.

Cuando el pH se acerca a la neutralidad, $a_-$ aumenta, lo que indica que de nuevo el exceso de iones $OH^-$ y $Cl^-$ disminuye respecto al de los iones $H^+$ debido sobre todo a la disminución efectiva de iones $Cl^-$ en la disolución. En el punto de pH neutro es $N_{Cl^-}=0$, por lo que en dicho punto $a_-$ es el área ocupada por los iones $OH^-$ de exceso respecto a los $H^+$. Como se puede ver, se encuentra aquí la máxima diferencia entre los tres modelos.

En la zona de pH básico, vemos que de nuevo a altos valores de pH los tres modelos vuelven prácticamente a coincidir en sus predicciones, observándose que $a_-$ alcanza un valor límite. Dicho valor, para pH=13, varía con la temperatura entre 1.2 y 3.4 $nm^2$/ión; esta variación con T es muy similar a la mostrada en la Fig. IV.2.e.12, y al igual que en aquel caso, es observable el cambio de fase del colesterol.

En esta zona de pH $a_-$ viene dada por

$$a_- = \frac{-e}{\sigma_e} = \frac{A_d}{N_A(N_{OH^-} - N_{Na^+} - N_{H^+})} \qquad (f.12)$$

por lo que el área calculada corresponde a la ocupada por el exceso de iones $OH^-$ respecto al de $Na^+$ y $H^+$.

IV.2.g. INDICE DE ESTABILIDAD DE EILERS Y KORFF.

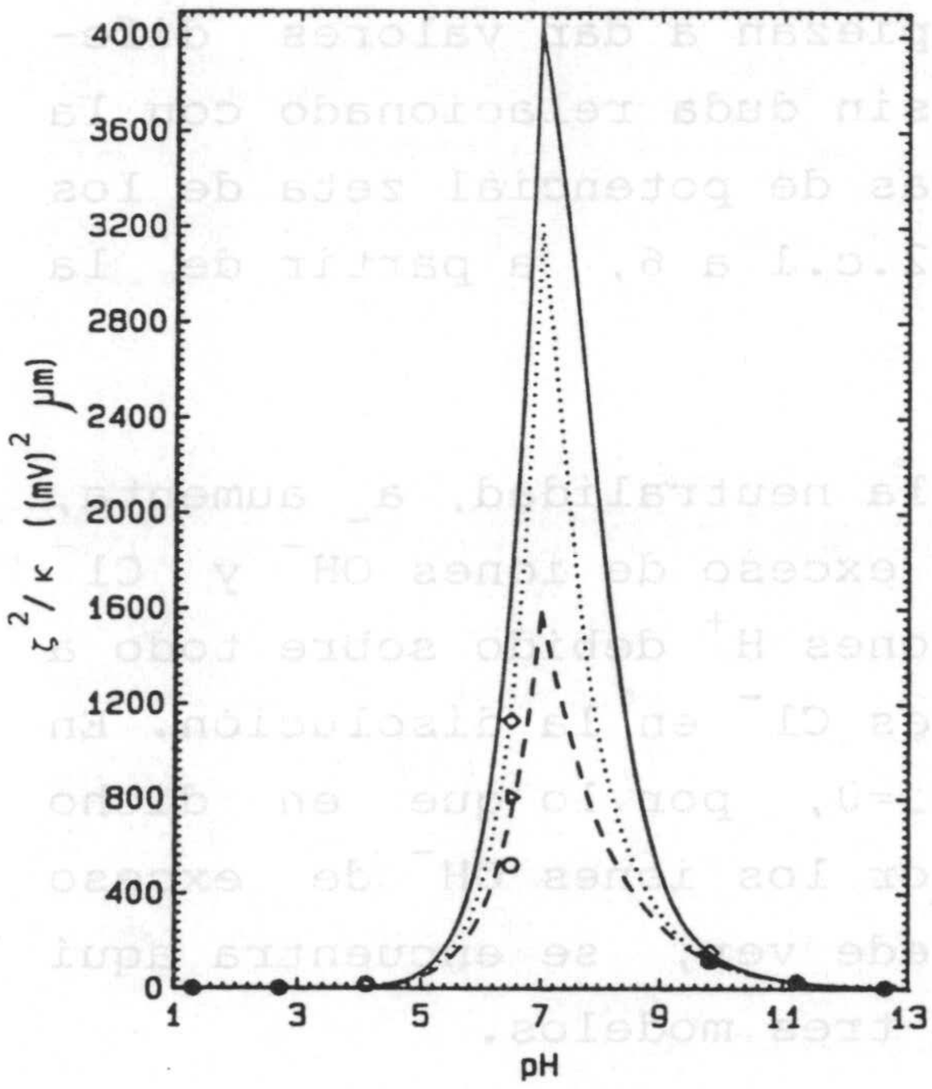



Fig. g.1 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a 25 °C en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ___ O'Brien-White r=1.4 µm.

-) Estabilidad y pH.- En la Fig. g.1 se representa el indice de estabilidad, $\zeta^2/\kappa$, de las suspensiones de colesterol en función del pH para T=298.15 K (curvas similares en cuanto a su forma se obtienen para las demás temperaturas ensayadas). En dichas figuras, los símbolos y las curvas son las transformadas de los símbolos y las curvas, respectivamente, de la Fig. IV.2.b.1, mediante los mismos modelos mencionados en el apartado IV.2.c. El método seguido para ello ha sido análogo al ampleado en los anteriores apartados de este capítulo, y en definitiva, corresponde a elevar al cuadrado los valores representados en la Fig. IV.2.c.2 y multiplicarlos por el espesor de la doble capa, ecuaciones IV.2.a.2 y 4, según la zona de pH, ácido o básico respectivamente.

Como ya se comentó en el apartado II.D. la suspensión se hace inestable cuando se cumple la condición $\zeta^2\kappa^{-1} < A\varepsilon^{-1}$. Dado que el término $A\varepsilon^{-1}$ varía poco para disoluciones acuosas diluidas, tendremos que la estabilidad de la suspensión se verá favorecida con el aumento de $\zeta^2/\kappa$. En este caso, Fig. g.1, la máxima estabilidad se obtiene para el pH neutro. Esto es debido, sobre todo, a que para dicho pH se tiene la mínima fuerza iónica en el sistema y por tanto el máximo valor del espesor de la

doble capa. Como se puede observar en la Fig. II.D.3, un aumento del espesor de la doble capa tiene un doble efecto sobre la energía potencial de interacción entre las partículas: por un lado aumenta la barrera de energía que las partículas deben superar para aglomerarse y por otro aumenta el rango de efectividad de las fuerzas repulsivas, que hace que las partículas se sientan repelidas a una mayor distancia entre si, que en este caso de pH neutro es del orden de 10000 Å.

Al disminuir el pH, Fig. g.1, ocurre un brusco descenso del indice de estabilidad. Esto es debido por una parte al aumento de la fuerza iónica y por tanto a una disminución de $\kappa^{-1}$ que hace que las partículas se puedan aproximar más entre sí sin que se sientan repelidas; y por otra parte, por una disminución en el valor absoluto de $\zeta$, Fig. IV.2.c.2, que según la Fig. II.D.4 provoca una disminución de la barrera de energía potencial debido a una disminución de la intensidad de las fuerzas repulsivas; barrera que también disminuye por el aumento de la fuerza iónica del sistema.

Al aumentar el pH, Fig. g.1, también tiene lugar una disminución del índice de estabilidad, a pesar de producirse un aumento en el valor absoluto de $\zeta$ al aumentar el pH, Fig. IV.2.c.2. Por tanto, es mucho más importante la disminución del espesor de la doble capa al aumentar el pH en la zona básica; no obstante, la disminución es menos brusca que en la zona de pH ácido.

También es evidente, de la observación de la Fig. g.1, la importancia del radio de la partícula, siendo mayor la estabilidad a menor radio de partícula para las mismas condiciones experimentales.

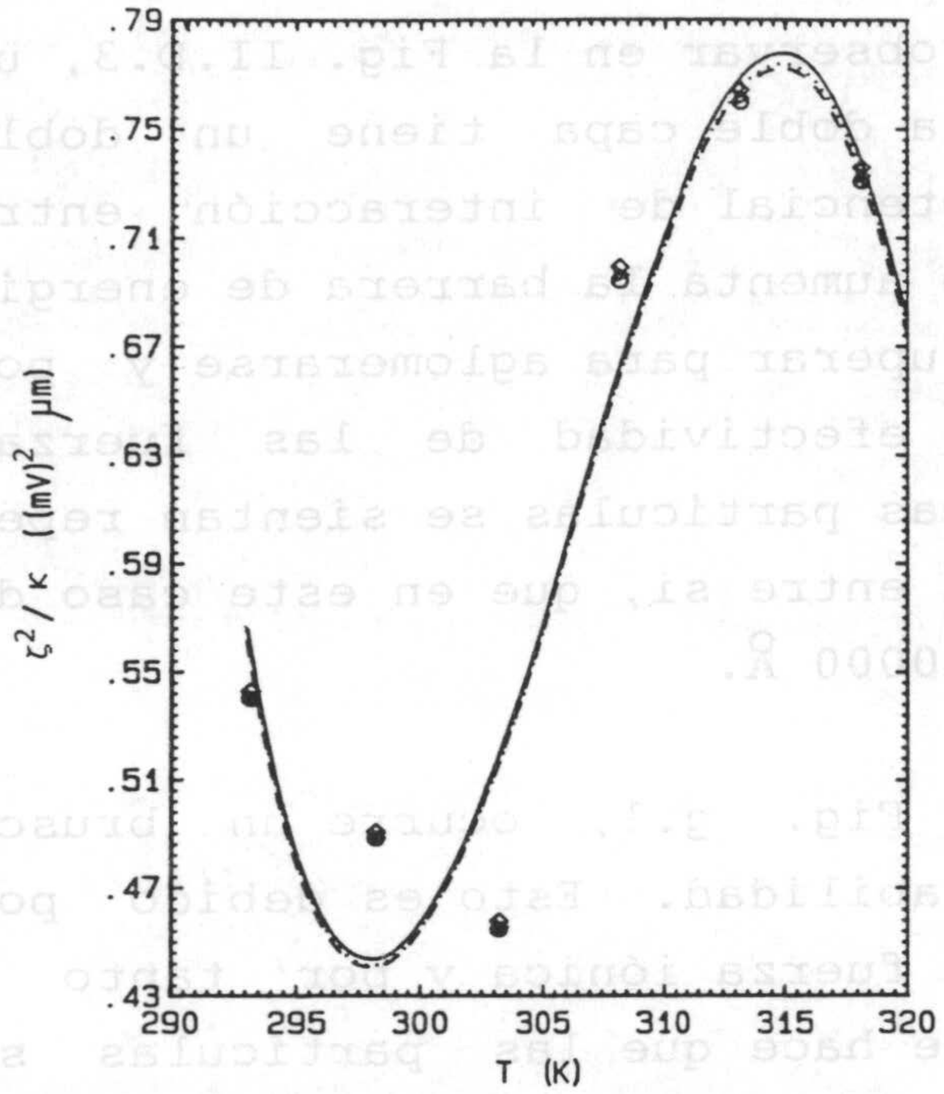



Fig. g.2 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=1.32 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

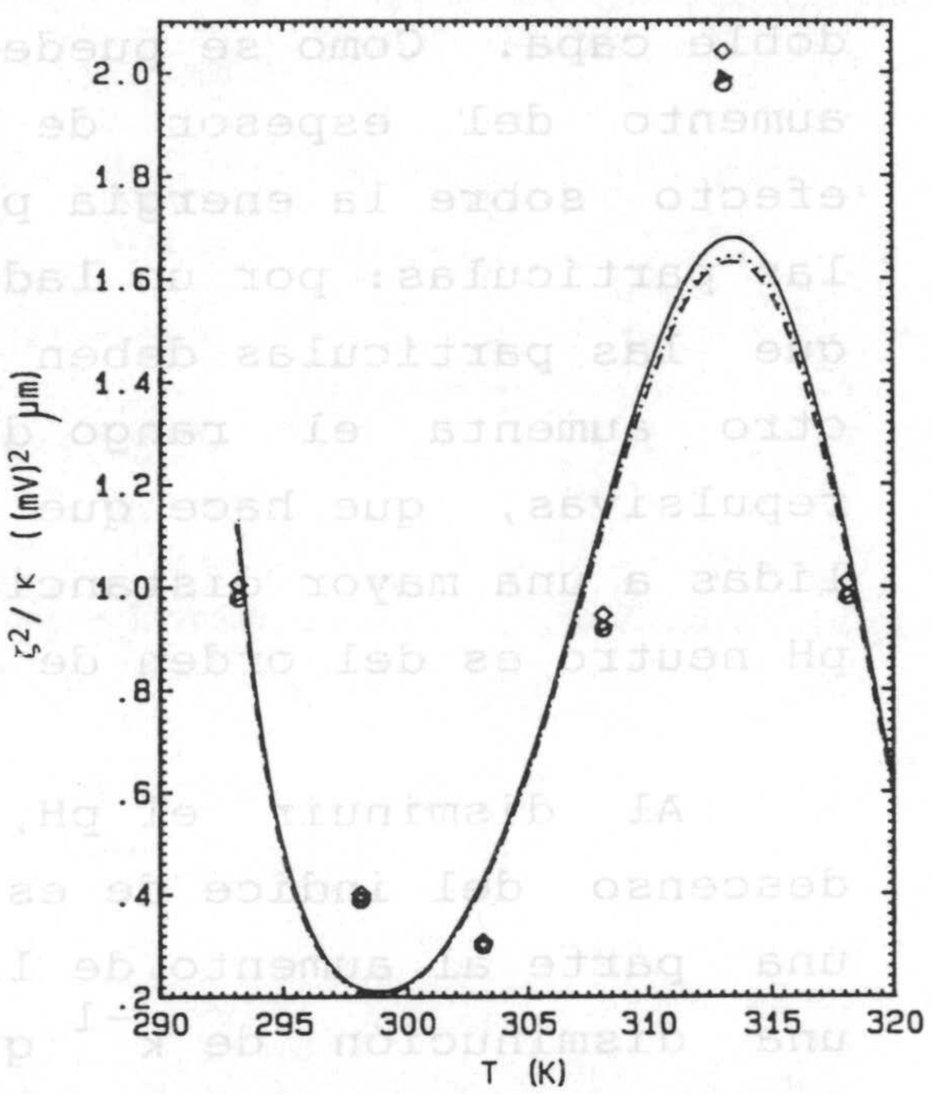



Fig. g.3 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=2.71 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

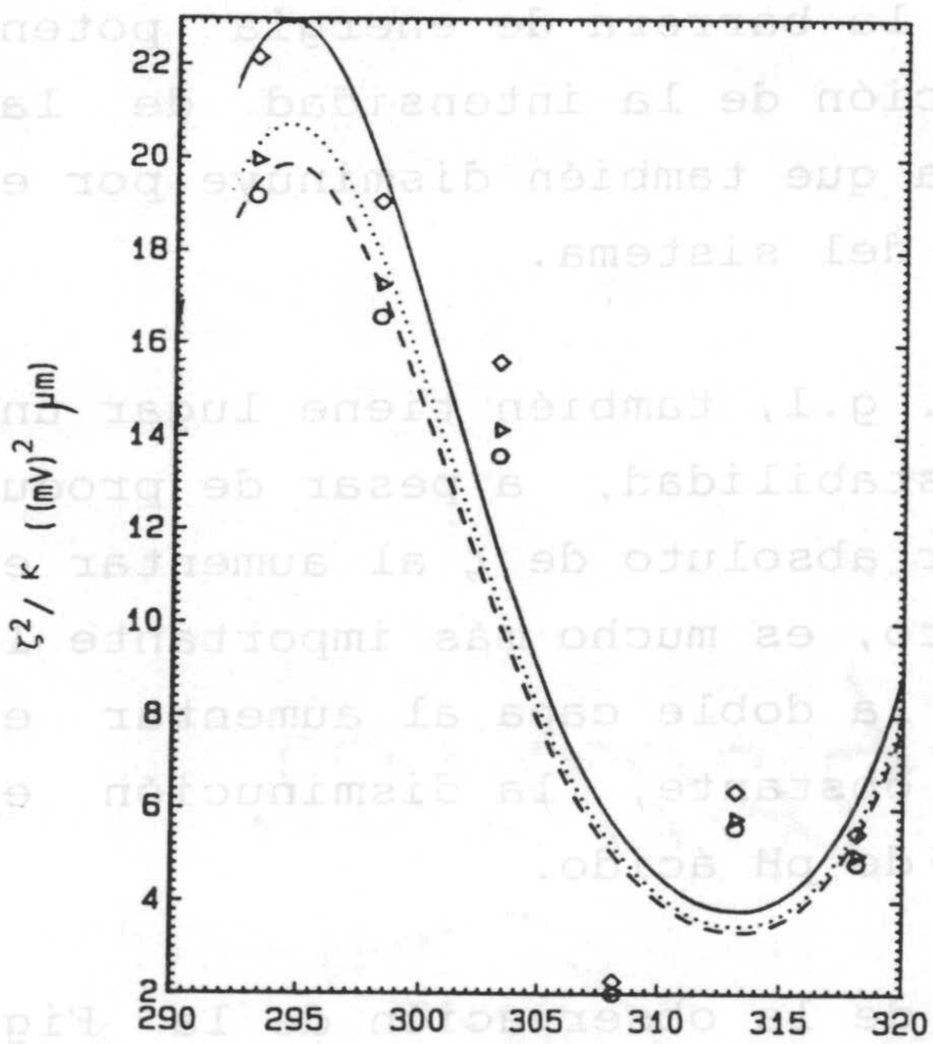



Fig. g.4 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=4.11 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

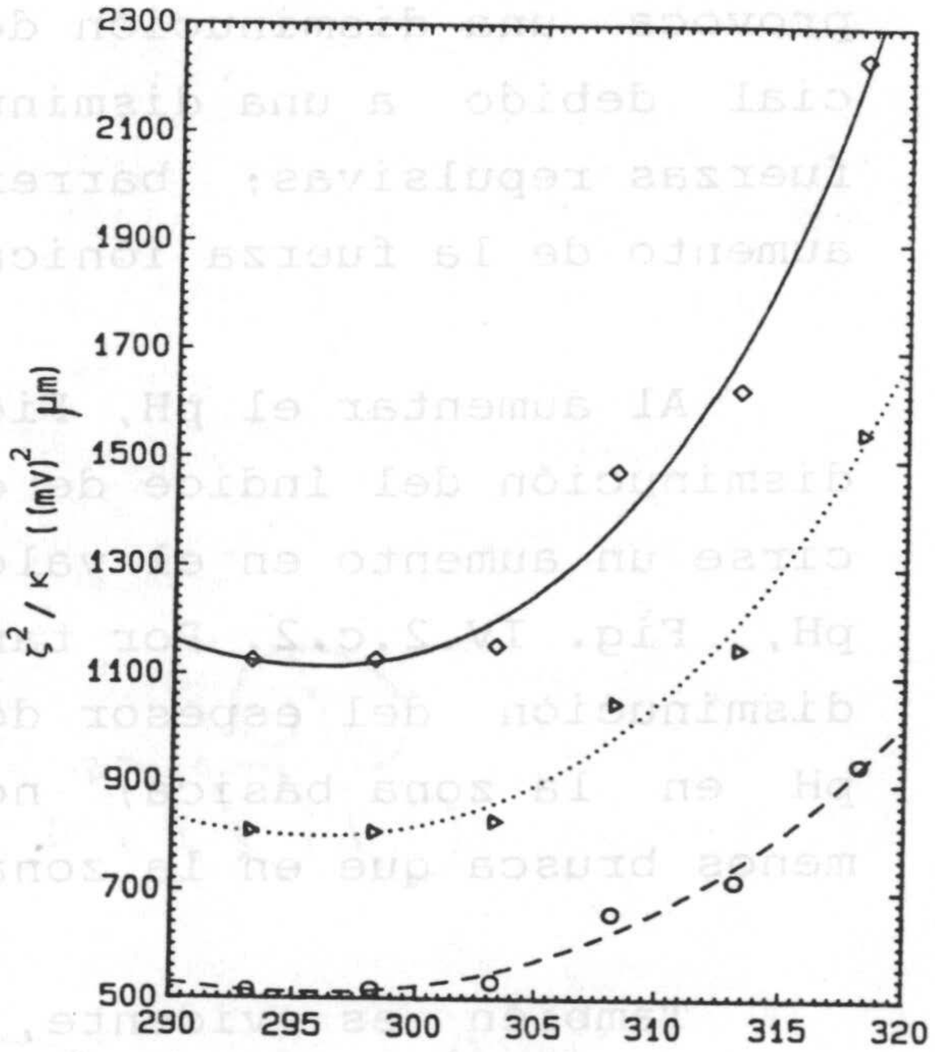



Fig. g.5 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=6.5 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

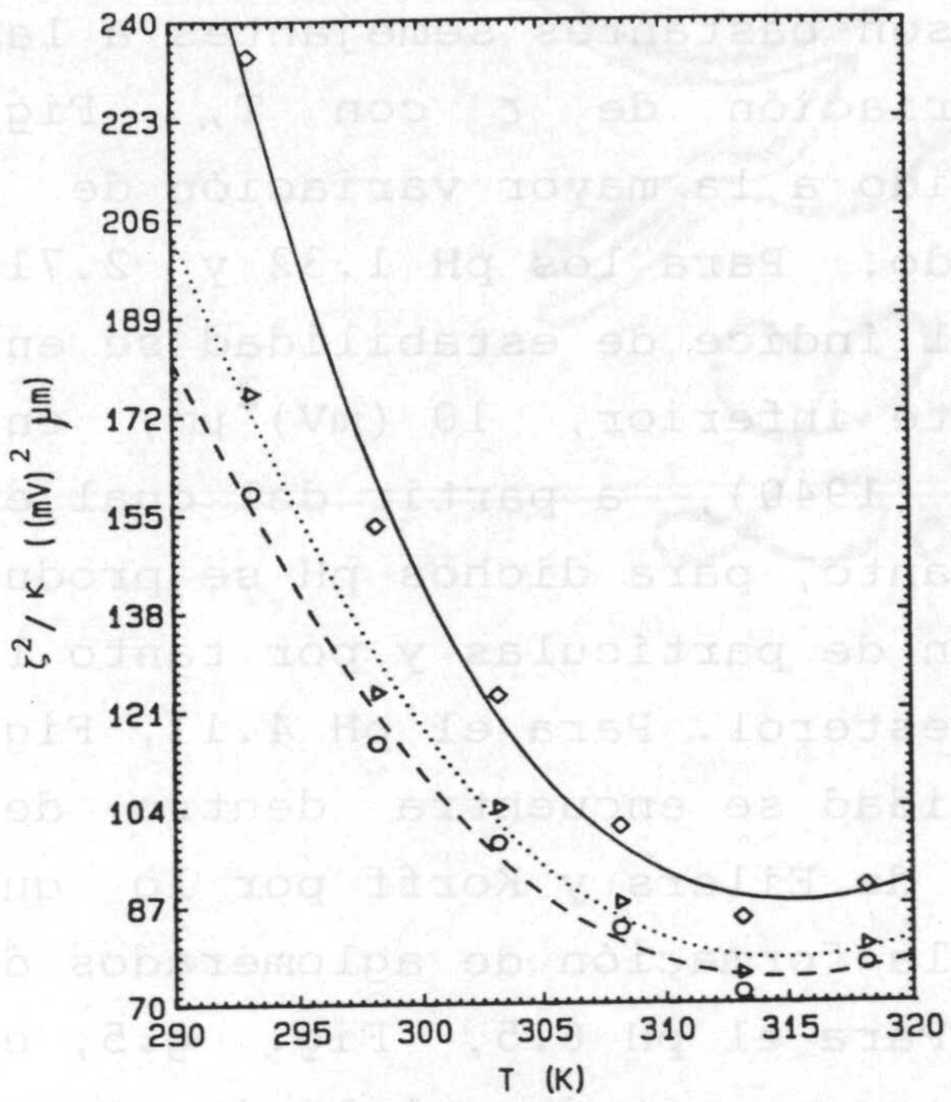



Fig. g.6 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=9.84 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 μm.

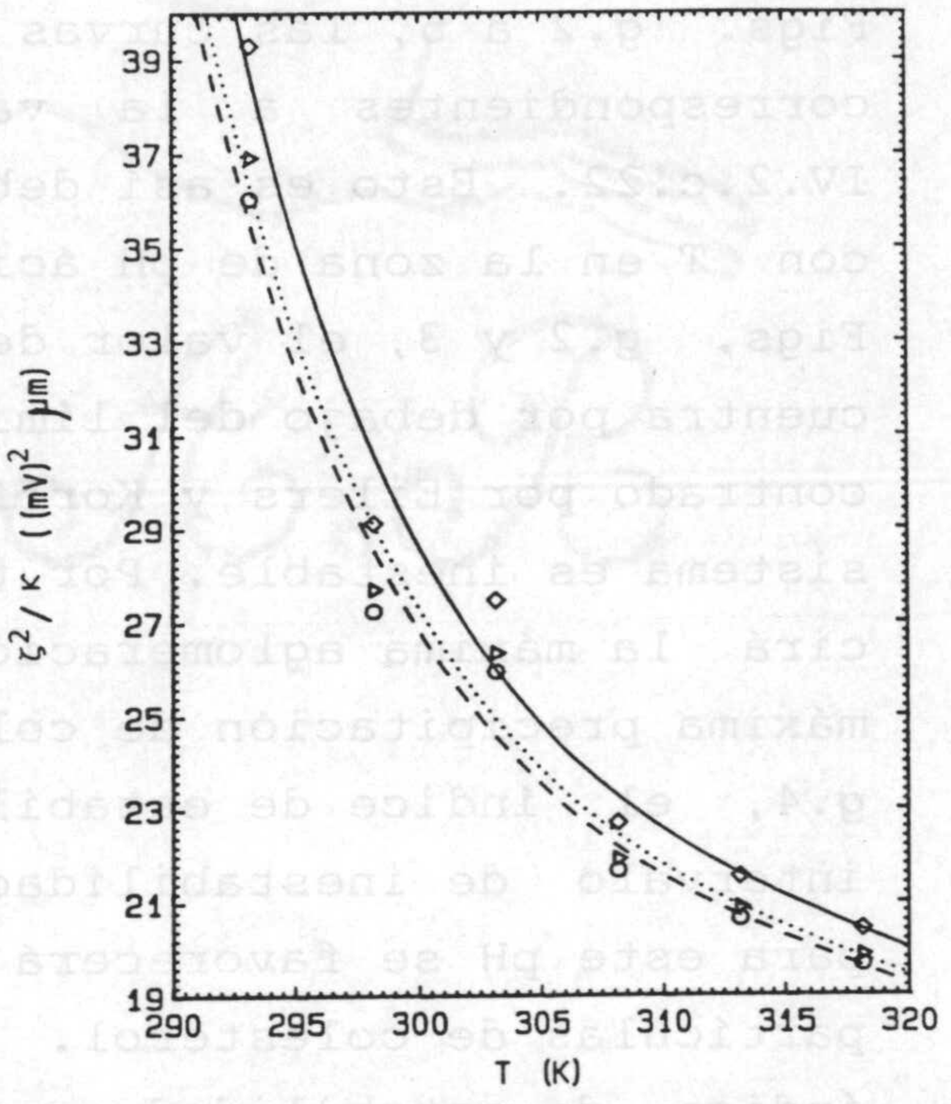



Fig. g.7 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=11.23 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 μm.

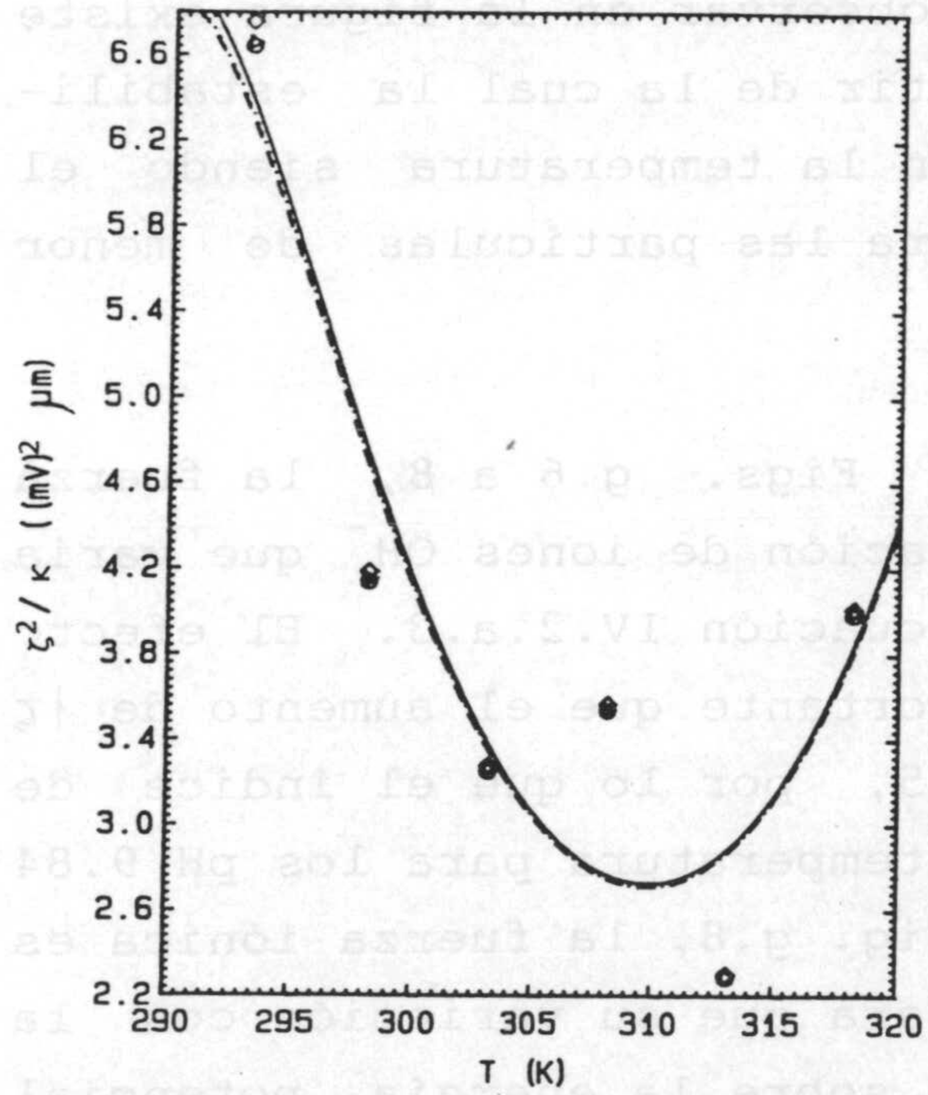



Fig. g.8 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=12.64 en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 μm.

-) Estabilidad y T.- En las Figs. g.2 a 8 se representa el índice de estabilidad, $\zeta^2/\kappa$, de las suspensiones de colesterol en función de la temperatura para distintos pH. En este caso, corresponden a elevar al cuadrado los valores representados en las Figs. IV.2.c.22 a 25 y multiplicarlo por el espesor de la doble capa, ecuaciones IV.2.a.2 y 4, según la zona de pH, ácido o básico respectivamente.

En la zona de pH ácido,

Figs. g.2 a 5, las curvas son bastantes semejantes a las correspondientes a la variación de $\zeta$ con T, Fig. IV.2.c.22. Esto es así debido a la mayor variación de $\zeta$ con T en la zona de pH ácido. Para los pH 1.32 y 2.71, Figs. g.2 y 3, el valor del índice de estabilidad se encuentra por debajo del límite inferior, 10 $(mV)^2 \mu m$, encontrado por Eilers y Korff (1940), a partir del cual el sistema es inestable. Por tanto, para dichos pH se producirá la máxima aglomeración de partículas y por tanto la máxima precipitación de colesterol. Para el pH 4.11, Fig. g.4, el índice de estabilidad se encuentra dentro del intervalo de inestabilidad de Eilers y Korff por lo que para este pH se favorecerá la formación de aglomerados de partículas de colesterol. Para el pH 6.5, Fig. g.5, el índice de estabilidad es ya muy superior al límite superior de Eilers y Korff, 100 $(mV)^2 \mu m$, por lo que para este pH el sistema mostrará una gran estabilidad frente a la aglomeración. Como se puede observar en la figura existe una meseta hasta ~305 K a partir de la cual la estabilidad aumenta rápidamente con la temperatura siendo el sistema mucho más estable para las partículas de menor radio.

En la zona de pH básico, Figs. g.6 a 8, la fuerza iónica depende de la concentración de iones $OH^-$ que varía con la temperatura según la ecuación IV.2.a.3. El efecto de dicho aumento es más importante que el aumento de $|\zeta|$ con T, Figs. IV.2.c.23 a 25, por lo que el índice de estabilidad disminuye con la temperatura para los pH 9.84 y 11.23. Para el pH 12.64, Fig. g.8, la fuerza iónica es lo suficientemente elevada para que su variación con la temperatura tenga poco efecto sobre la energía potencial de interacción entre las partículas, por lo que el efecto más importante es la variación de $|\zeta|$ con T, Fig.

IV.2.c.25. A pesar de los altos valores de $\zeta$, el índice de estabilidad es pequeño por lo que la aglomeración es muy importante para este pH. Para el pH 11.23, Fig. g.7, el índice de estabilidad queda dentro de la zona de inicio de la inestabilidad de Eilers y Korff por lo que para este pH la aglomeración será moderada. Finalmente, para el pH 9.84, el índice de estabilidad es suficientemente elevado para que el sistema presente la suficiente estabilidad, de forma que la aglomeración de partículas sea poco importante.

## IV.3. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE NaCl, PARA DISTINTOS VALORES DE pH Y CONCENTRACIONES DE ELECTROLITO

### IV.3.a. INTRODUCCION

Hemos estudiado en apartados anteriores, de modo bastante exhaustivo, las características eléctricas de la interfase colesterol/agua, considerando sólo variaciones de temperatura y pH. En este apartado y los que siguen se continúa, en cierto modo, este estudio fundamental de las propiedades eléctricas del colesterol en disolución, analizando cómo afecta a tales propiedades (así como a algunas de las que de ellas se derivan) la presencia en el medio de distintas concentraciones de varios electrolitos tipo 1-1, 1-2, 1-3 y 1-4.

Iniciamos este estudio con el cloruro sódico en disoluciones de distintos valores de pH. En estos sistemas, puede comprobarse fácilmente que la fuerza iónica total en la zona de pH ácido viene dada por:

$$I=c+10^{-pH} \qquad (a.1)$$

siendo c la concentración molar de NaCl en el medio de dispersión. Con ello, el espesor de la doble capa eléctrica, $\kappa^{-1}$, tiene la expresión:

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2 (c+10^{-pH})}\right)^{1/2} \qquad (a.2)$$

de modo que, al aumentar el pH manteniendo constante la concentración de NaCl, la fuerza iónica disminuye y $\kappa^{-1}$ aumenta. La situación cambia si lo que se mantiene constante es el pH mientras se aumenta la concentración de NaCl; entonces, I aumenta y $\kappa^{-1}$ decrece. Un estudio similar de los equilibrios iónicos en disolución para el intervalo básico de pH muestra que:

$$I=c+10^{pH-14} \qquad (a.3)$$

y

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2 (c+10^{pH-14})}\right)^{1/2} \qquad (a.4)$$

La comparación de estas expresiones con las (a.1,2) muestra de inmediato que el sentido de las variaciones de I y $\kappa^{-1}$ al variar el pH o c es contrario al que se dedujo para la zona de pH ácido. Convendrá tener en cuenta estas tendencias a la hora de la discusión de algunos resultados de este capítulo.

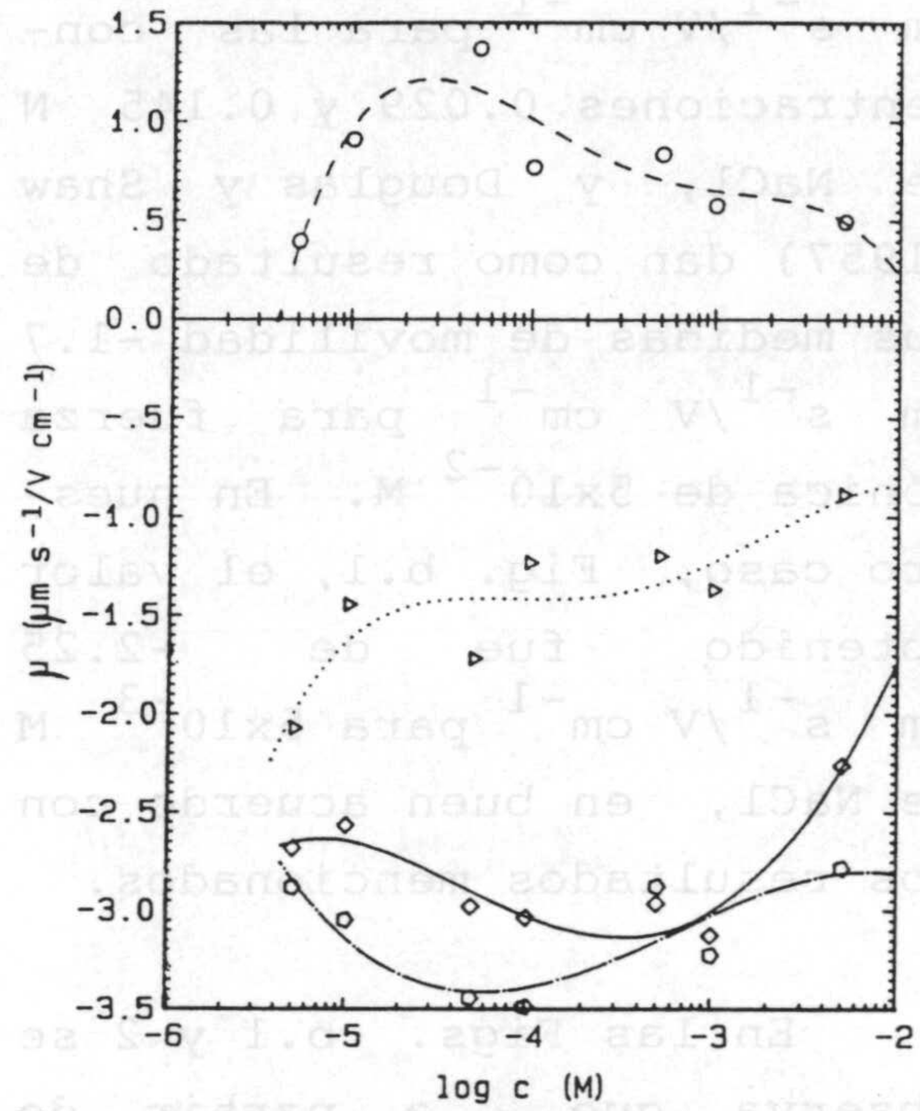



Fig. b.1 Movilidad electroforética del colesterol en agua a 25 °C en función de la concentración de NaCl para los pH: o ------ 2.78; ▷ ..... 4.4; ◇ _____ 5.81; ⬠ -.-.-. 6.5.

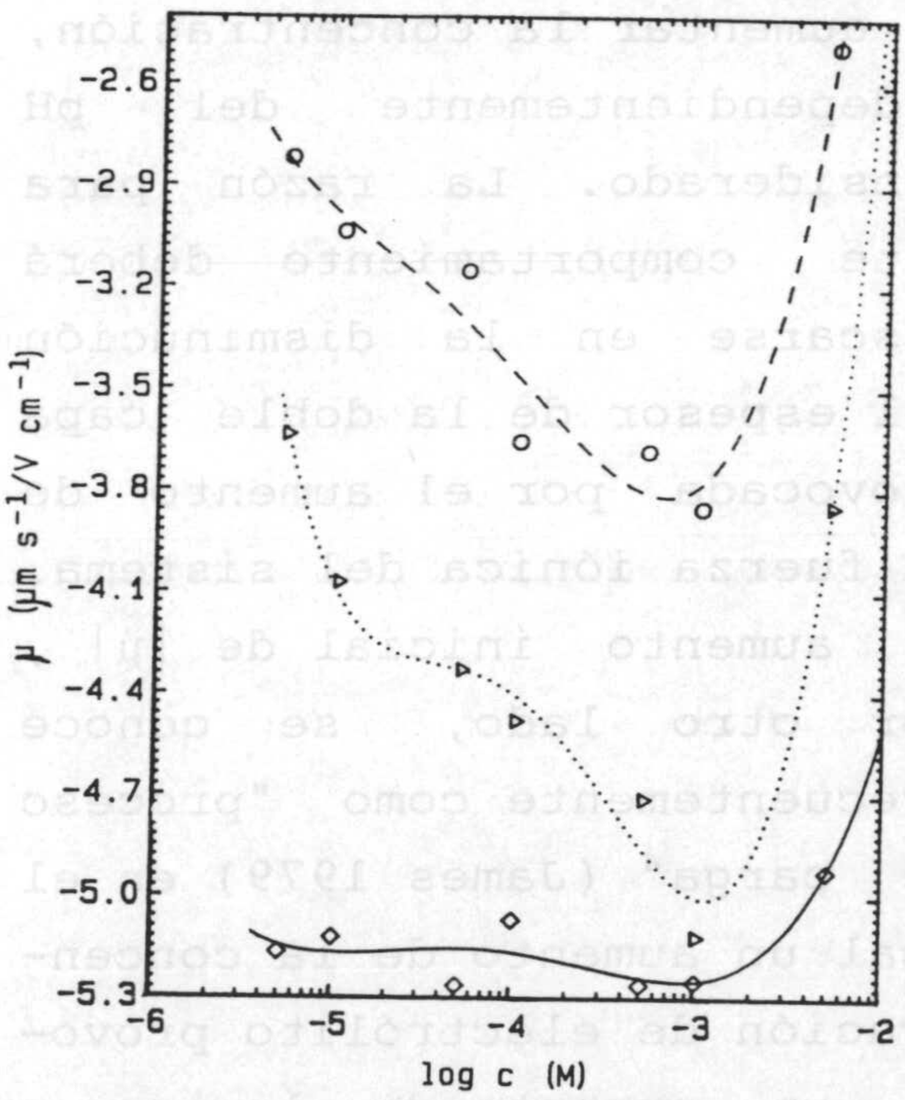



Fig. b.2 Movilidad electroforética del colesterol en agua a 25 °C en función de la concentración de NaCl para los pH: o ------ 8.44; ▷ ..... 9.56; ◇ _____ 10.95.

## IV.3.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA

En las Figs. b.1,2 se representa la movilidad electroforética del colesterol en disoluciones acuosas de cloruro sódico de distintas concentraciones y valores de pH, a una temperatura constante de 25 °C. Como en apartados anteriores, los símbolos representan datos experimentales, y en este caso las curvas de ajuste siguen la forma polinómica general:

$$\mu = \sum_{n=0}^{4} b_n (\log c)^n \qquad (b.1)$$

expresándose c en M y μ en las unidades prácticas de μm $s^{-1}$/V $cm^{-1}$. Puede ser de interés comparar en primer lugar algunos de nuestros resultados con los escasos datos que se pueden encontrar en la bibliografía sobre propiedades electrocinéticas del colesterol. Hollingshead y col. (1965) consideran los valores de movilidad a pH=5.8 y 25 °C obtenidos por diversos autores; así, Seaman (1958) obtienen -2.4 y -1.6

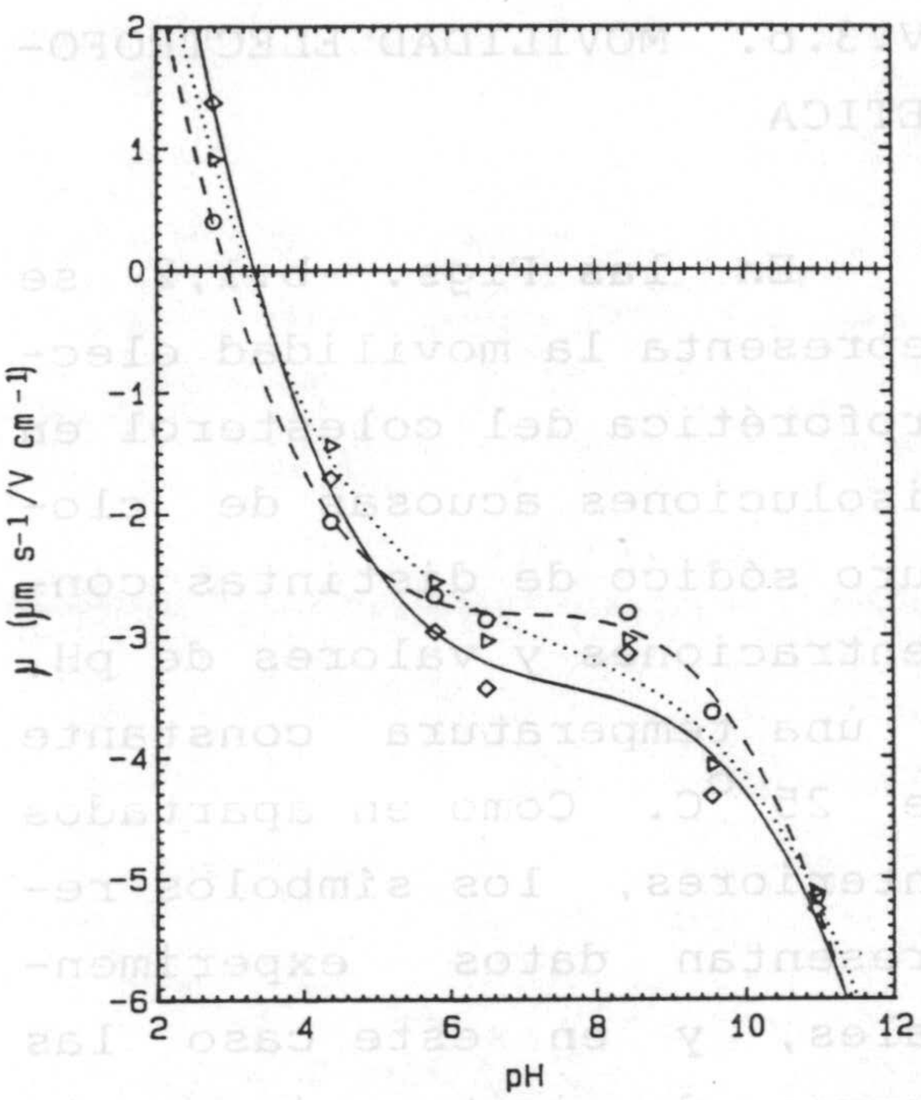



Fig. b.3 Movilidad electroforética del colesterol en agua a 25 °C en función del pH para las concentraciones de NaCl: o ---- $5x10^{-6}$ M; ▷ ..... $10^{-5}$ M; ◇ _____ $5x10^{-5}$ M.

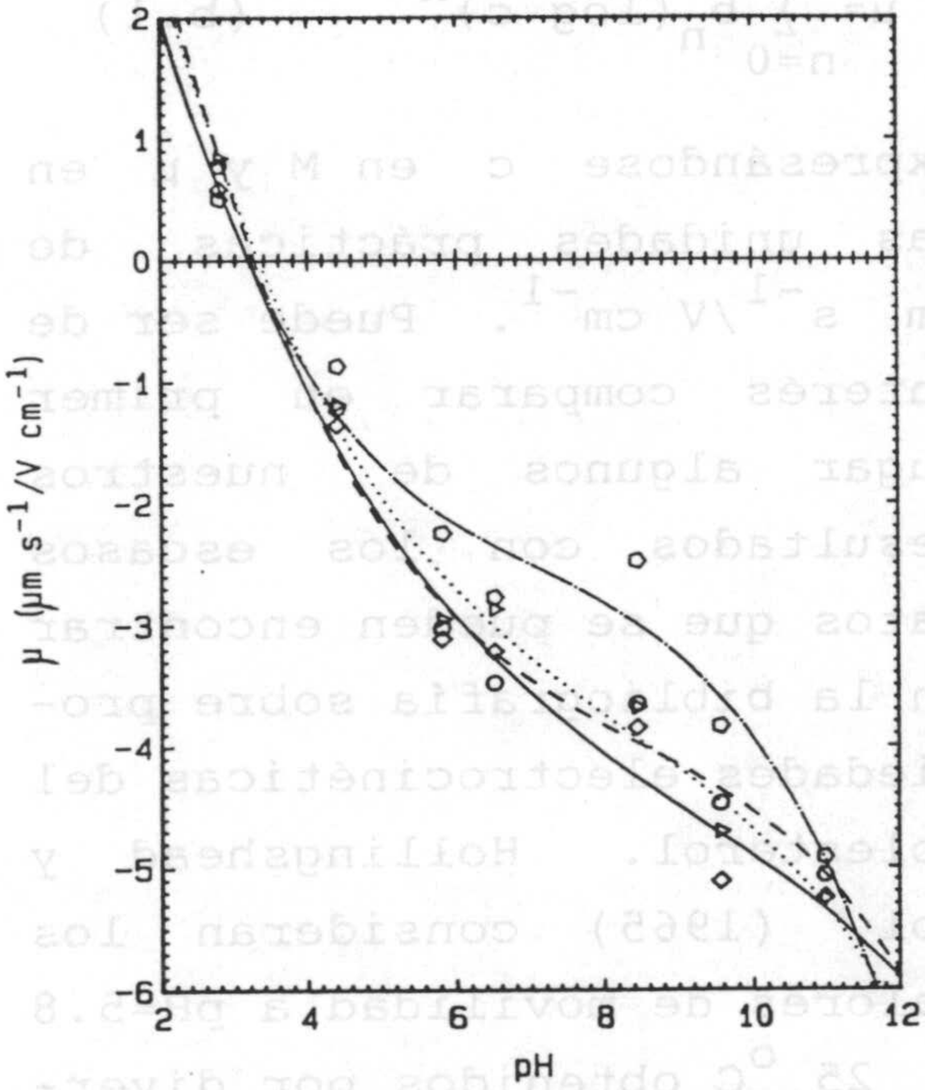



Fig. b.4 Movilidad electroforética del colesterol en agua en función del pH para las concentraciones de NaCl: o ----- $10^{-4}$ M; ▷ ···· $5x10^{-4}$ M; ◇ _____ $10^{-3}$ M; ◇ -·-·-· $5x10^{-3}$.

μm $s^{-1}/V\ cm^{-1}$ para las concentraciones 0.029 y 0.145 N de NaCl, y Douglas y Shaw (1957) dan como resultado de sus medidas de movilidad -1.7 μm $s^{-1}/V\ cm^{-1}$ para fuerza iónica de $5x10^{-2}$ M. En nuestro caso, Fig. b.1, el valor obtenido fue de -2.25 μm $s^{-1}/V\ cm^{-1}$ para $5x10^{-3}$ M de NaCl, en buen acuerdo con los resultados mencionados.

En las Figs. b.1 y 2 se observa que, a partir de cierta concentración de NaCl, μ disminuye en valor absoluto al aumentar la concentración, independientemente del pH considerado. La razón para este comportamiento deberá buscarse en la disminución del espesor de la doble capa provocada por el aumento de la fuerza iónica del sistema. El aumento inicial de $|\mu|$, por otro lado, se conoce frecuentemente como "proceso de carga" (James 1979) en el cual un aumento de la concentración de electrólito provoca un aumento de la carga positiva o negativa de la partícula (cuyo signo viene

determinado por la relación entre la concentración de los iones determinantes del potencial). Una tendencia similar se observa también en el pequeño desplazamiento del punto isoeléctrico con la concentración de NaCl, Figs. b.3 y 4 en las que se representa la movilidad en función del pH para las distintas concentraciones de NaCl. Inicialmente, el punto isoeléctrico se desplaza hacia valores ligeramente más altos de pH, lo que indicaría una mayor adsorción de iones $Na^+$ frente a los iones $Cl^-$; posteriormente, el punto isoeléctrico cambia hacia pH menores lo que indica una mayor adsorción de iones $Cl^-$ frente a los iones $Na^+$. En el anterior proceso parece ser más importante la adsorción de iones $Na^+$ como lo muestra, Fig. b.1, el hecho de que para el pH=4.4, en el cual la movilidad es negativa, ésta disminuye en valor absoluto al aumentar la concentración.

La comparación entre las Figs. b.1 y 2 con las Figs. b.3 y 4 pone de manifiesto la diferencia existente entre el efecto de los iones $H^+$ y $OH^-$ sobre la movilidad electroforética del colesterol frente al provocado por los iones $Na^+$ y $Cl^-$. Así, las variaciones de concentración de los iones $H^+$ y $OH^-$ dan lugar a cambios en el $|\mu|$ de hasta 5 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$, mientras que la variación de concentración de NaCl apenas si cambia la movilidad en 1.5 unidades. Esto confirma una vez más el caracter de los iones $H^+$ y $OH^-$ como determinantes del potencial.

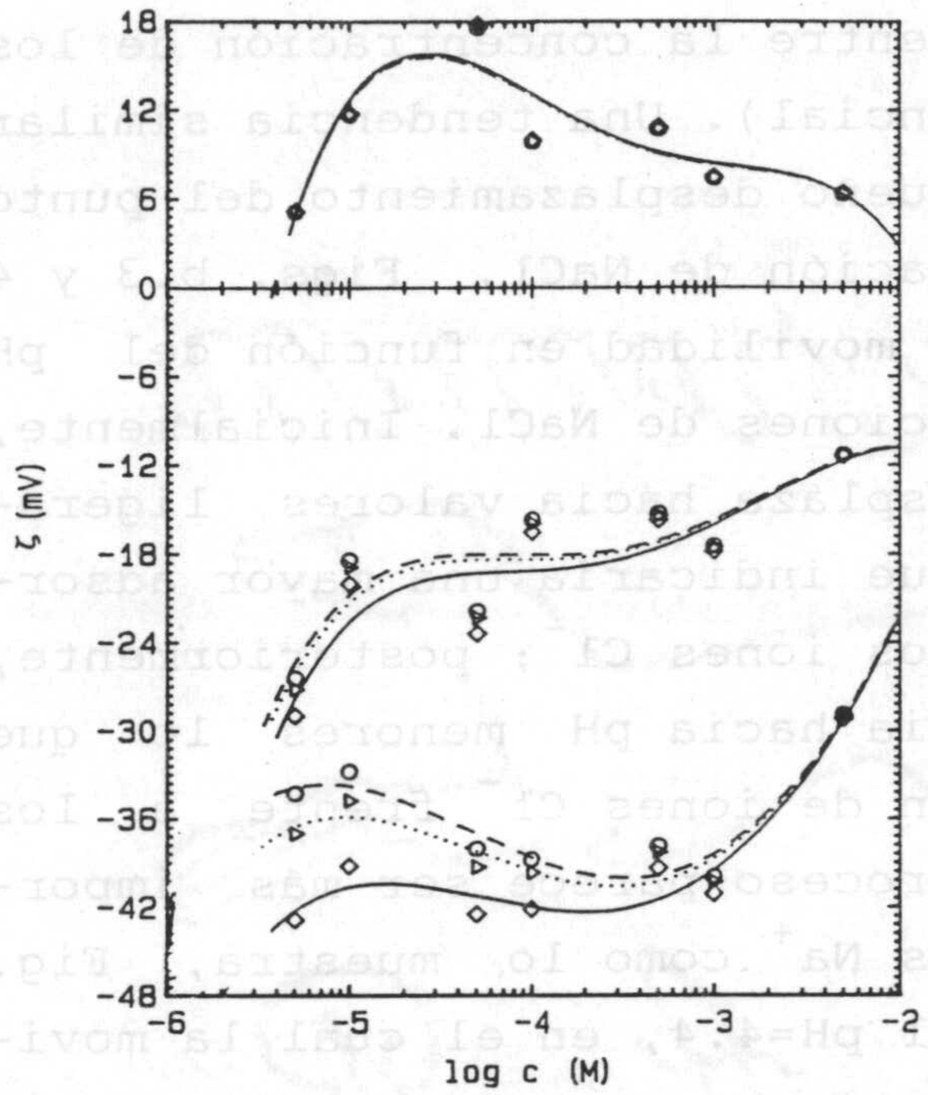



Fig. c.1 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la concentración de NaCl: o ---- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm. De arriba hacia abajo pH=2.78, 4.4 y 5.81.

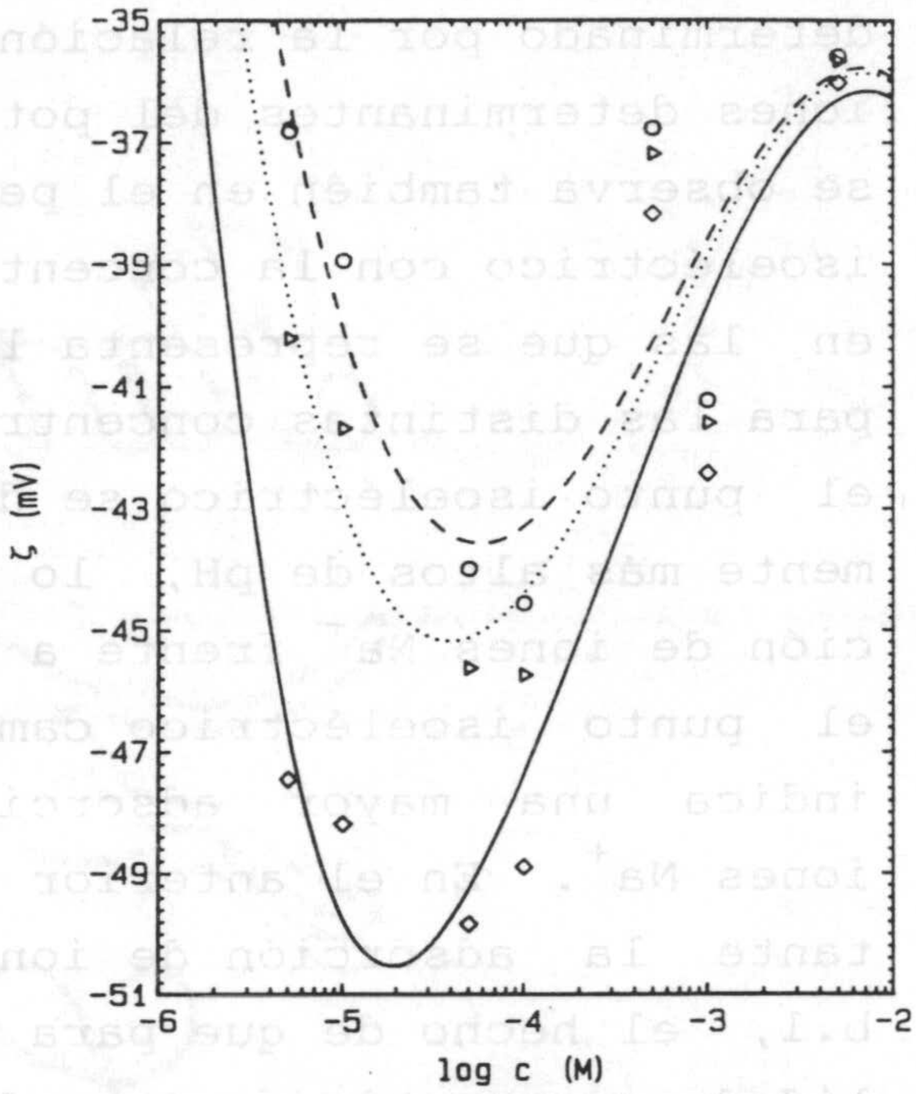



Fig. c.2 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la concentración de NaCl: o ---- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm. pH=6.5.

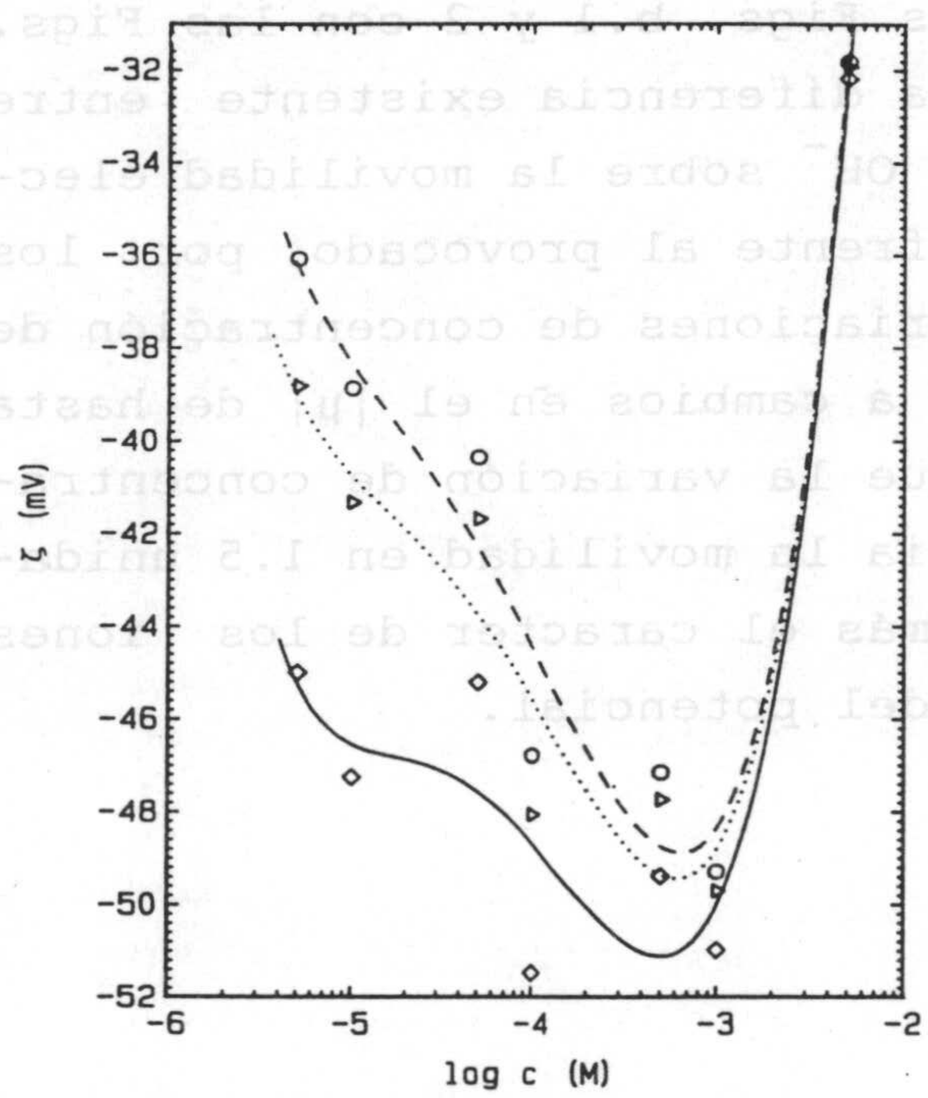



Fig. c.3 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la concentración de NaCl: o ---- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm. pH=8.44.

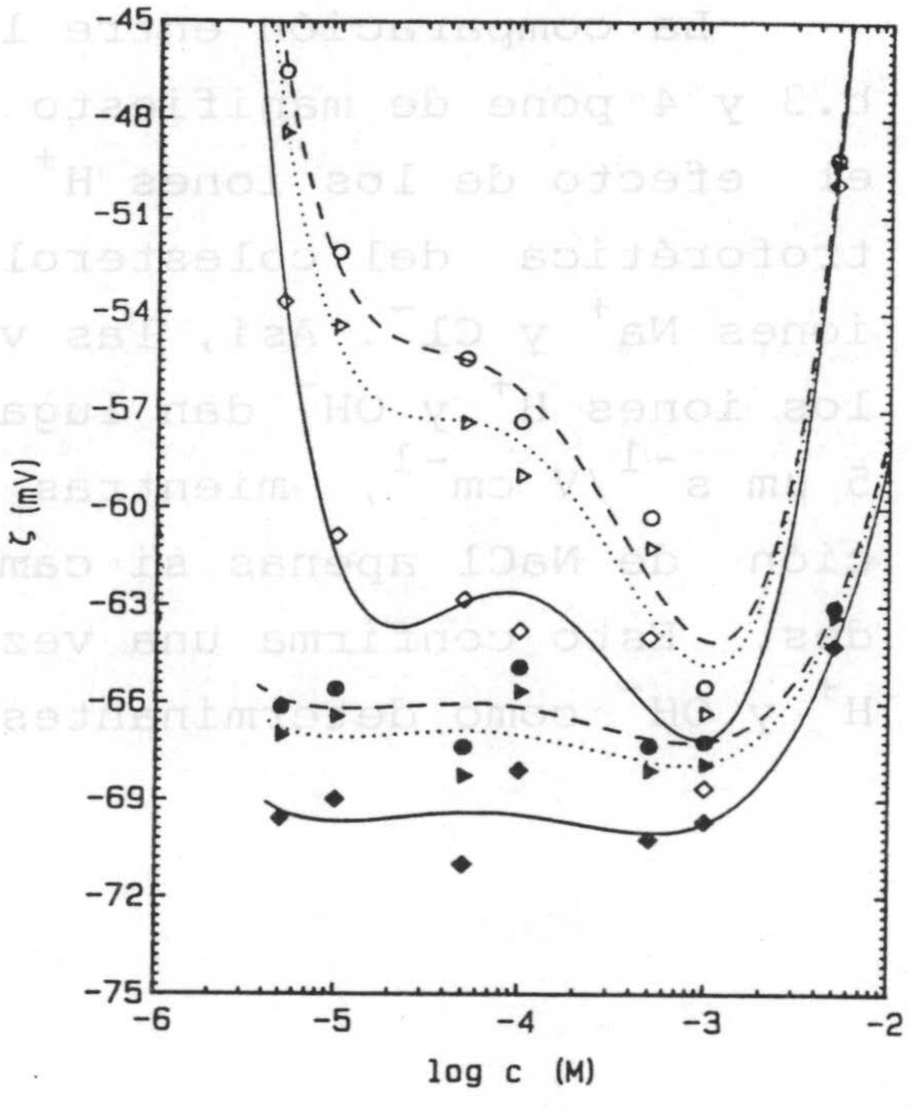



Fig. c.4 Potencial zeta del colesterol en agua en función de la concentración de NaCl: o ---- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm. pH=9.56 (arriba) y pH=10.95 (abajo).

## IV.3.c. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. c.1 a 4 se presentan los valores del potencial zeta del colesterol en función de la concentración de NaCl para los distintos valores ensayados del pH del medio de dispersión. Los símbolos y curvas son los transformados de los de las Figs. IV.3.b.1 y 2 según las hipótesis y procedimientos mencionados en el apartado IV.2.c. En este caso, también se ha dividido el intervalo completo de pH en tres zonas: pH ácido y movilidad positiva, pH ácido y movilidad negativa y pH básico. Las funciones ajustadas tienen la siguiente forma general:

-) Smoluchowski

$$\mu = .07816\zeta \qquad (c.1)$$

válida para las tres zonas de pH, ya que en este modelo la relación movilidad-potencial zeta es independiente tanto de la concentración de electrólito como del pH del medio.

-) O'Brien y White

$$\mu = \sum_{n=0}^{r} \sum_{m=0}^{s} \sum_{l=1}^{t} a_{nml} (pH)^n (\log c)^m \zeta^l \qquad (c.2)$$

donde los valores de los límites de las sumatorias vienen dados en la Tabla c.1

Las Figs. c.5 a 10 son ejemplos representativos de esta variación teórica de la movilidad electroforética con el potencial zeta y la concentración de NaCl para tres valores de pH.

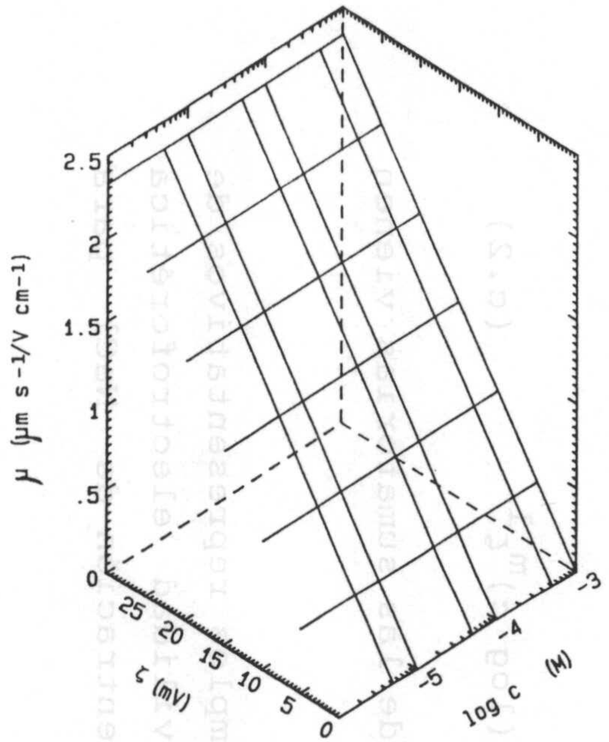



Fig. c.5 Representación de la función teórica c.2 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.78.

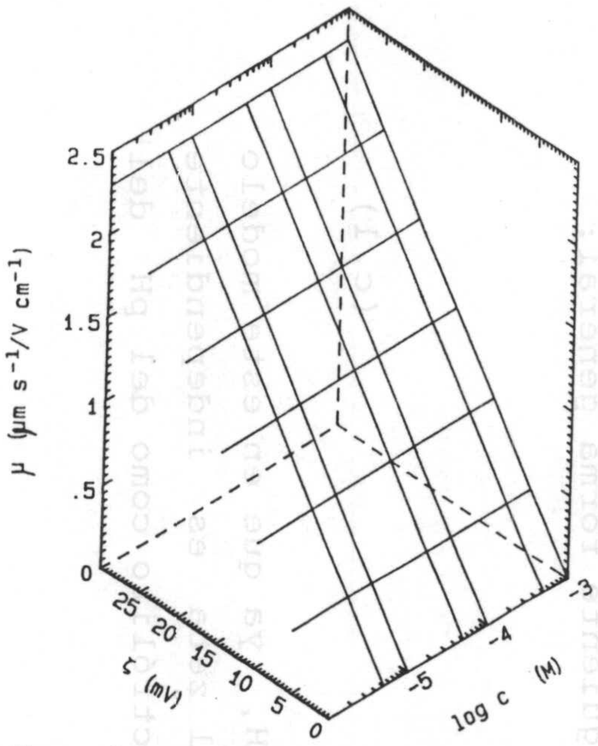



Fig. c.6 Representación de la función teórica c.2 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad positiva para pH=2.78.

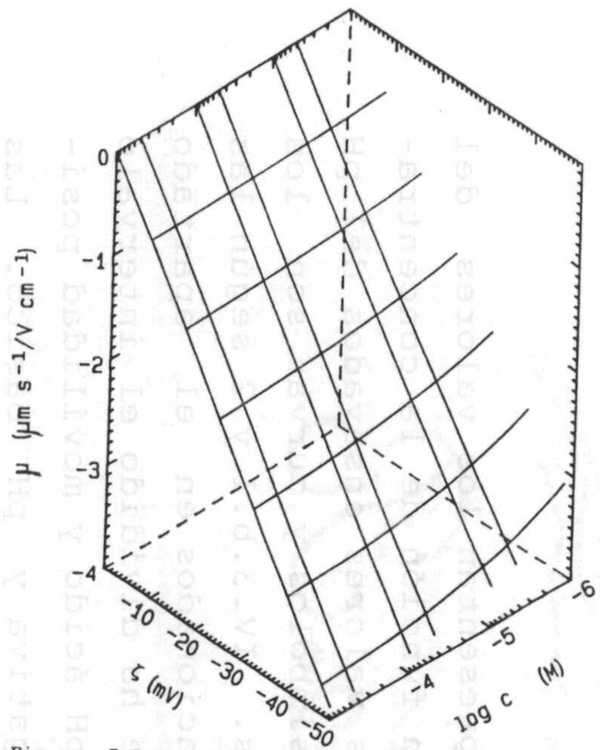



Fig. c.7 Representación de la función teórica c.2 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

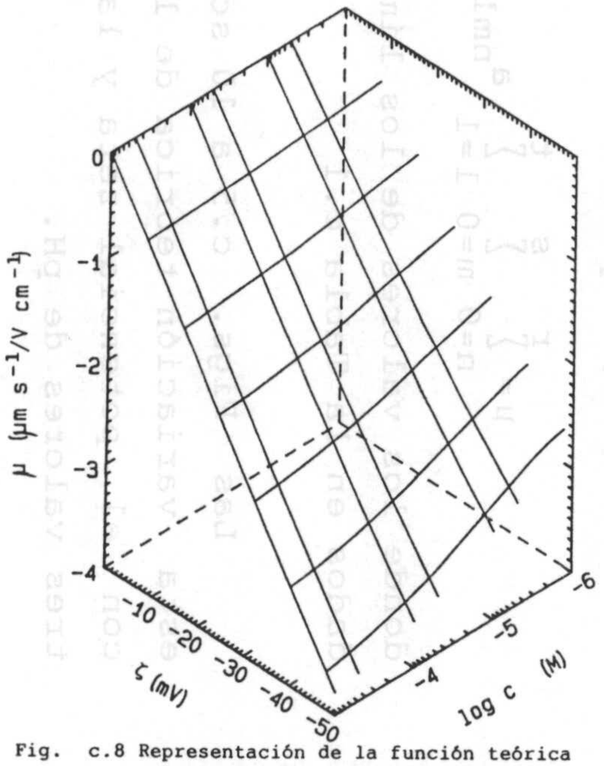



Fig. c.8 Representación de la función teórica c.2 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH ácido y movilidad negativa para pH=6.5.

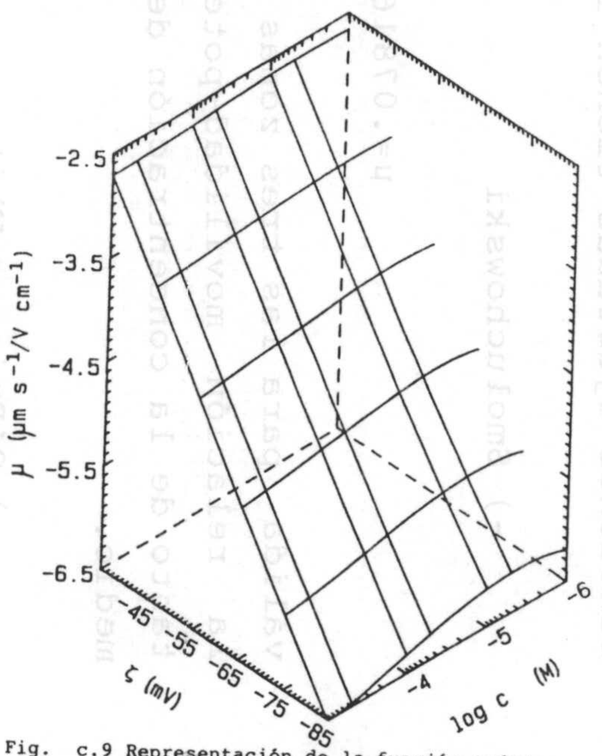



Fig. c.9 Representación de la función teórica c.2 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.56.

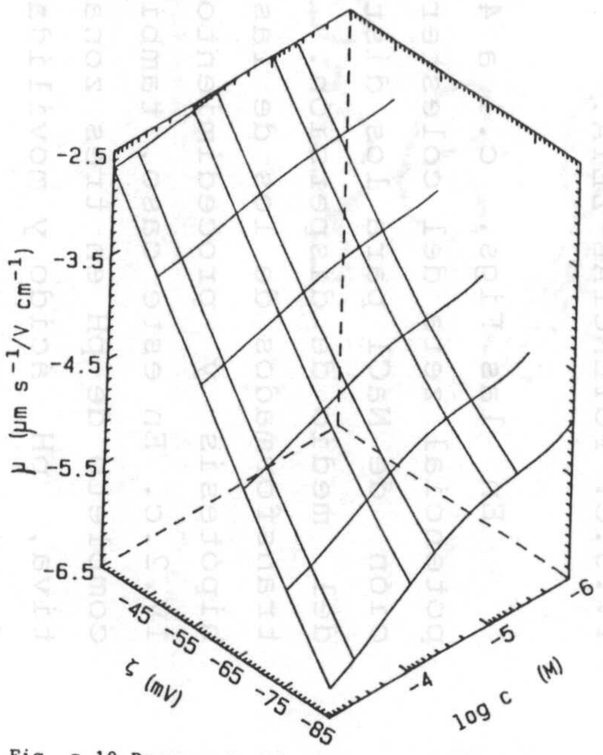



Fig. c.10 Representación de la función teórica c.2 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm en la zona de pH básico y movilidad negativa para pH=9.56.

Tabla c.1

| r | s | t | modelo | pH | μ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 3 | 3 | (a) | ácido | + |
| 4 | 4 | 3 | (b) | ácido | + |
| 5 | 4 | 3 | (a) | ácido | - |
| 5 | 5 | 3 | (b) | ácido | - |
| 7 | 4 | 4 | (a) | básico | - |
| 7 | 5 | 6 | (b) | básico | - |

donde (a) es para r=5.4 μm y (b) para r=1.4 μm.

Consideremos de nuevo las Figs. c.1 a 4 en las que puede observarse que en la zona de pH ácido y μ, y ζ positivos los tres modelos predicen prácticamente el mismo valor de ζ para todo el intervalo de concentración de NaCl ensayado. Nótese que las Figs. c.5 y 6 muestran que en esta zona de pH μ es casi independiente del valor de log c para todos los potenciales ζ. El aumento inicial de ζ al aumentar c puede ser de nuevo consecuencia de una adsorción preferente de iones $Na^+$ frente a los $Cl^-$. La posterior saturación de este efecto de carga permite que la compresión de la doble capa dé lugar a una disminución de ζ para concentraciones más elevadas de NaCl. A pH=4.4, Fig. c.1, el mecanismo principal sigue siendo el anterior proceso de carga: la adsorción de más iones $Na^+$ que $Cl^-$ hace que $|\zeta|$ disminuya hasta que se alcanza la saturación, apareciendo entonces una meseta, en la que el potencial zeta sigue siendo todavia lo suficientemente elevado y negativo como para permitir una mayor adsorción de iones $Na^+$ que $Cl^-$ mediante simple atracción electrostática. En este caso el espesor de la doble capa varía entre 454.6 Å a $5x10^{-6}$ M y 42.86 Å a $5x10^{-3}$ M, lo que explica la separación de las curvas correspondientes a los tres modelos a bajas concentraciones y su tendencia a

unirse conforme se aumenta la concentración, hecho favorecido además por la disminución en $|\zeta|$.

Cuando el pH toma valores próximos a 6, Figs. c.1 y 2, $\kappa^{-1}$ varia entre 1189 Å a $5x10^{-6}$M y 43.03 Å a $5x10^{-3}$M para pH=5.81 y entre 1320 Å y 43.03 Å para pH=6.5. Esto supone una compresión apreciable de la doble capa, que tal y como se puede observar en las Figs. c.7 y 8, induce un aumento en $|\mu|$ para todos los potenciales zeta, siendo éste mayor a medida que $\zeta$ aumenta. Este es, pues, el principal motivo por el cual aparece el aumento en $|\zeta|$ al aumentar c (Figs. c.1 y 2). La disminución posterior es debida a efectos estéricos y electrostáticos dentro de la capa interna que permiten una mayor adsorción de iones $Na^+$ respecto a los iones $Cl^-$.

En la zona de pH básico y movilidad y potencial zeta negativos se puede observar, Figs. c.9 y 10, que la teoría predice un aumento en $|\mu|$ al aumentar la concentración, pero de forma que para valores extremos de ésta, se tiende a un valor constante. Este hecho se puede observar en las Figs. c.3 y 4: los tres modelos tienden a dar los mismos valores de $\zeta$ para los valores extremos ensayados de c. De nuevo se puede apreciar el aumento en $|\mu|$ y por tanto en $|\zeta|$ al aumentar c, aunque el intervalo de concentraciones en que esto se produce se modifica en función del pH, llegando $\zeta$ a ser prácticamente constante para el valor de pH=10.9. Para concentraciones de NaCl superiores a $10^{-3}$ M, $|\zeta|$ disminuye debido a una compresión de la doble capa y a una mayor adsorción de iones $Na^+$ frente a $Cl^-$, provocada por los efectos estéricos y electrostáticos mencionados anteriormente. Es de destacar que este fenómeno de descarga ocurre, por ejemplo para el radio de 1.4 µm, a potenciales zeta de -52 mV a pH=8.44,

-69 mV a pH=9.56 y -71 mV a pH=10.9. Es decir, se llega a un valor límite en $|\zeta|$ con el pH, en la misma zona de pH en donde se encontró un máximo en $|\mu|$ para el sistema estudiado en el apartado IV.2.b (ausencia de NaCl).

El potencial zeta del colesterol a pH natural, temperatura de 30 $^{o}$C y distintas concentraciones de NaCl, entre $10^{-3}$ y $4x10^{-2}$ N, fue determinado por Rastogi y col. (1981) utilizando las aproximaciones características del modelo de Smoluchowski. Estos autores obtienen mediante datos de electroósmosis una variación en $\zeta$ entre -34 y -53 mV pasando por un máximo en $|\zeta|$, mientras que mediante medidas de movilidad con la técnica de electroforesis de frontera móvil, obtienen que $\zeta$ varia entre -164 y -140 mV, para el mismo intervalo de concentraciones, pasando también por un máximo. Los datos de electroósmosis están relativamente de acuerdo con los obtenidos en este trabajo, Fig, c.2; sin embargo, los obtenidos mediante electroforesis de frontera móvil son hasta 3 veces superiores a los obtenidos aquí. De nuevo las discrepancias deben ser probablemente achacadas al método de medida.

Finalmemte, en las Figs. c.11 a 14 se muestran algunos ejemplos de la variación del potencial zeta del colesterol a 25$^{o}$C en función del pH para distintas concentraciones de NaCl. Estas gráficas son las transformadas de las Figs. IV.3.b.3 y 4, resultando interesante su comparación con la Fig. IV.2.c.2 correspondiente al caso de concentración nula de NaCl. Así, en ambos casos, en la zona de potencial zeta positivo los tres modelos dan prácticamente el mismo resultado. Esto es debido a la gran fuerza iónica que existe en dicha zona de pH y por tanto a un pequeño espesor de la doble capa (éste varía entre 25 y 170 Å). El aumento del potencial $\zeta$ al dismi-

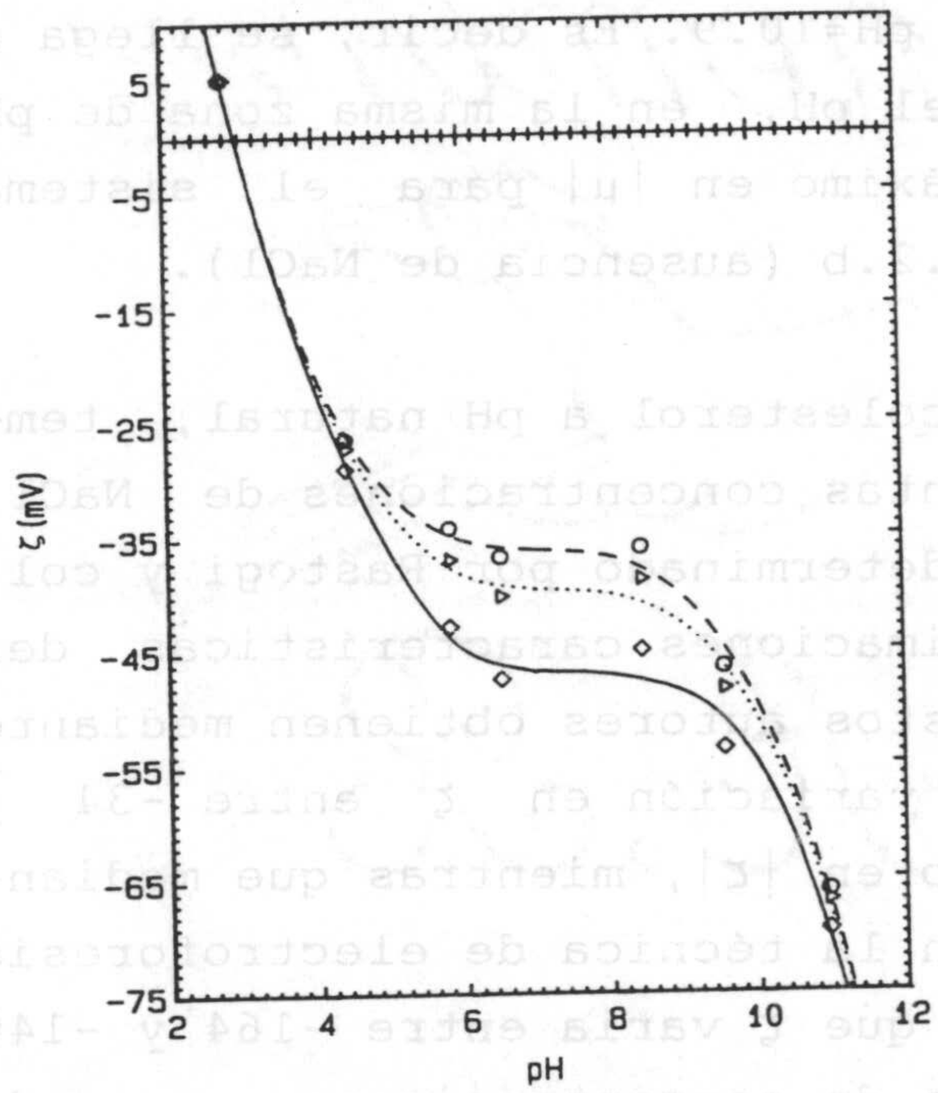



Fig. c.11 Potencial zeta del colesterol en agua en función del pH para $5x10^{-6}$ M de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

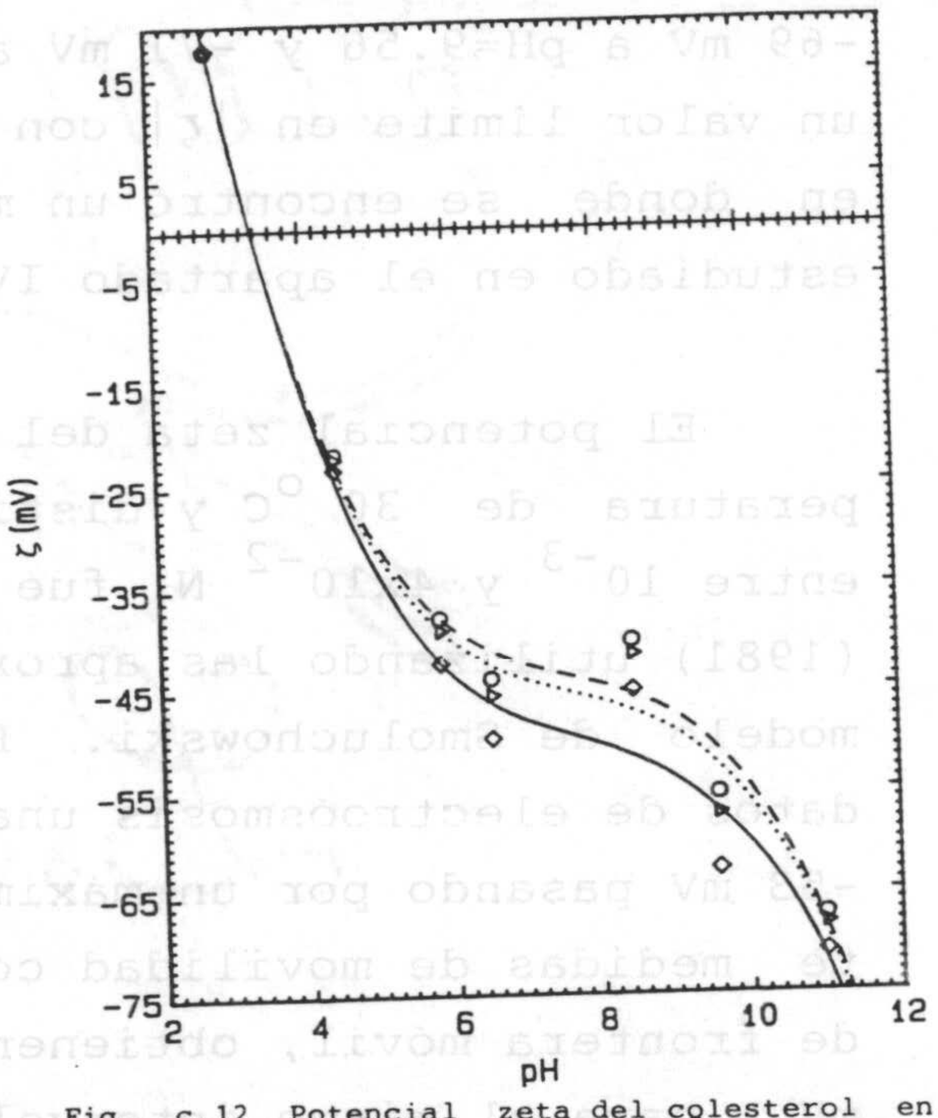



Fig. c.12 Potencial zeta del colesterol en agua en función del pH para $5x10^{-5}$ M de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

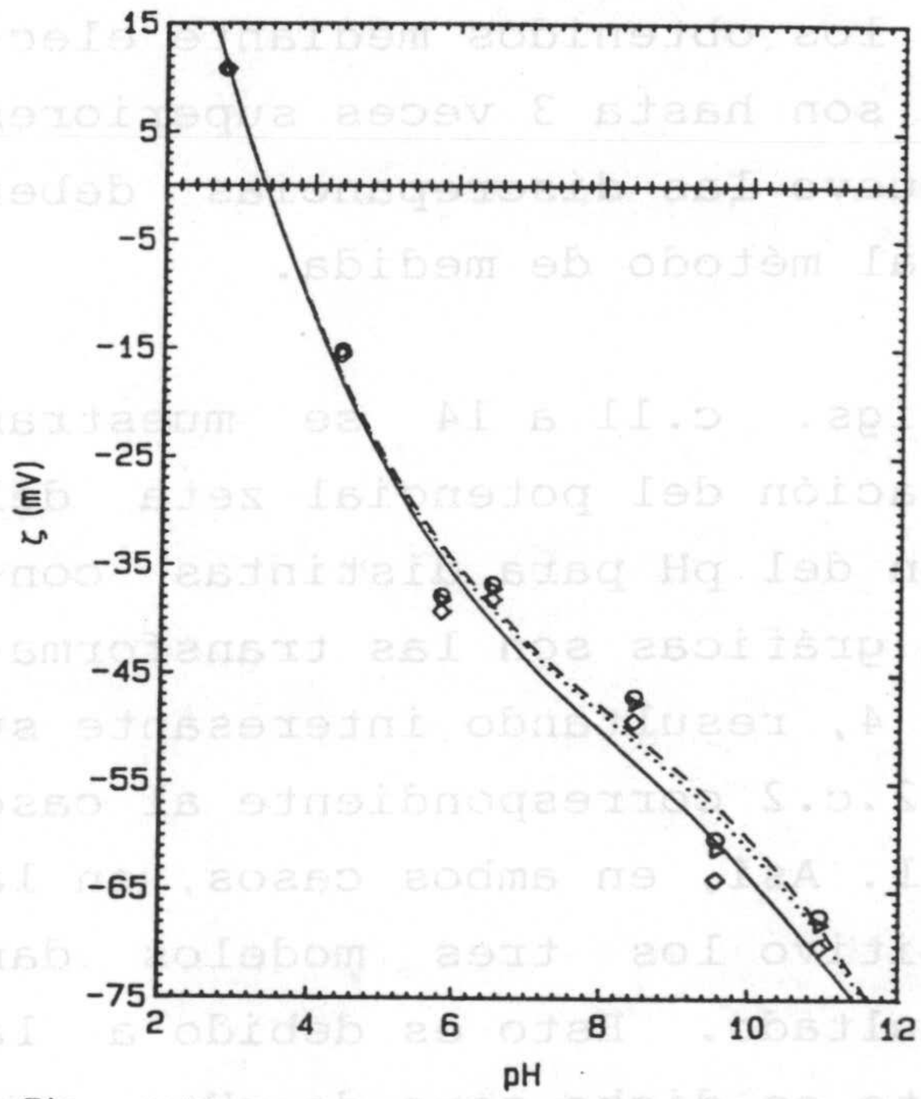



Fig. c.13 Potencial zeta del colesterol en agua en función del pH para $5x10^{-4}$ M de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

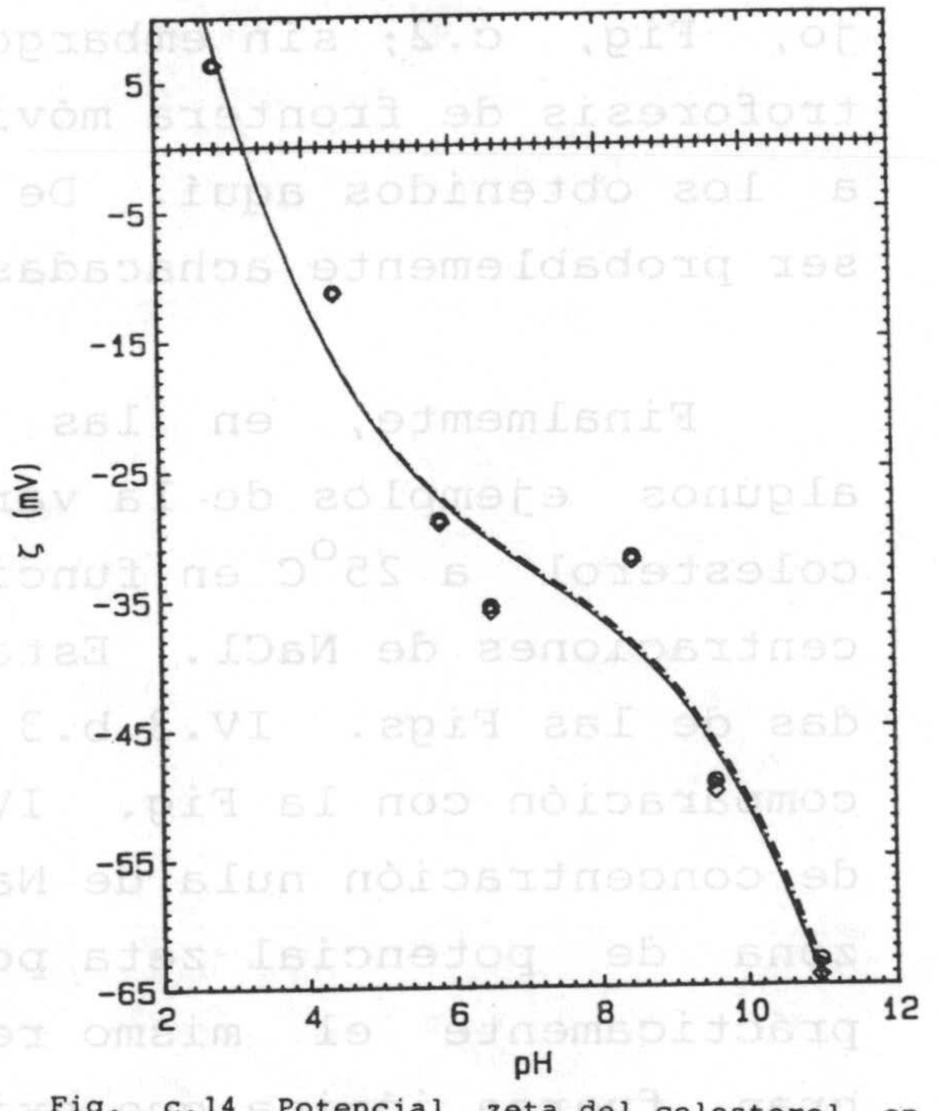



Fig. c.14 Potencial zeta del colesterol en agua en función del pH para $5x10^{-3}$ M de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ _____ O'Brien-White r=1.4 μm.

nuir el pH es debido principalmente a la adsorción preferente de iones $H^+$.

En la zona de pH ácido y potencial zeta negativo existe en todos los casos un tramo inicial en el cual los tres modelos coinciden para después, a medida que aumenta el pH, irse diferenciando cada vez más. También se puede observar cómo aumenta, al aumentar la concentración de NaCl, el valor del pH a partir del cual los modelos dan distintos valores de potencial $\zeta$. Esto es debido al distinto aumento del espesor de la doble capa al aumentar el pH según el valor de la concentración de NaCl (éste varia entre 74 a 1344 $\mathring{A}$ para $5x10^{-6}$ M frente a sólo una variación desde 37 a 43 $\mathring{A}$ para $5x10^{-3}$ M). Al igual que antes, el desplazamiento del potencial $\zeta$ hacia valores más positivos al aumentar la acidez del medio será en gran parte debido al aumento relativo de la adsorción de iones $H^+$ respecto a los iones negativos, y en parte a un desplazamiento del plano de deslizamiento al disminuir el espesor de la doble capa. En cuanto al valor concreto del potencial $\zeta$, fijándonos, por ejemplo, en el modelo de Smoluchowski y para el pH=6.5, nos encontramos que en ausencia de NaCl éste es del orden de -30 mV, valor que se ve incrementado al aumentar la concentración de NaCl pero al que se tiende de nuevo a altas concentraciones de NaCl. Algo similar ocurre con los demás modelos.

En la zona de pH básico aparece la situación inversa de la anterior. Así, inicialmente, a bajos pH, tenemos la máxima diferencia entre los tres modelos para después, a medida que aumenta el pH, irse aproximando entre sí. Asímismo, la diferencia entre los modelos disminuye al aumentar la concentración de NaCl. Esto es debido de nuevo a la distinta disminución del espesor de la doble

capa al aumentar el pH. Es de destacar la desaparición del máximo en $|\zeta|$ alrededor del pH=8 en ausencia de NaCl. Este hecho es debido a que el espesor de la doble capa que en ausencia de NaCl llega a valer del orden de 10400 Å para pH próximos a 7, se reduce a 1340 Å para la concentración de NaCl más pequeña, $5x10^{-6}$ M, valor que se reduce hasta 43 Å para $5x10^{-3}$ M de NaCl. La variación observada en el potencial $\zeta$ al aumentar el pH es consecuente con una adsorción preferente de iones $OH^-$. En cuanto al valor concreto del potencial $\zeta$, fijandonos por ejemplo en el modelo de Smoluchowski para el pH=10.9 tenemos que en ausencia de NaCl su valor es del orden de -60 mV, que tiende a incrementarse al aumentar la concentración de NaCl, pero al cual se tiende cuando la concentración de NaCl es suficientemente elevada.

## IV.3.d. INDICE DE ESTABILIDAD DE EILERS Y KORFF.

-) Estabilidad y [NaCl].- En las Figs. d.1 a 7 se representa el índice de estabilidad, $\zeta^2/\kappa$, de las suspensiones de colesterol en función de la concentración de NaCl para los distintos valores ensayados del pH del medio de dispersión. En dichas figuras, los símbolos y las curvas son los transformados de los símbolos y de la curva, respectivamente, de las Figs. IV.3.1 y 2, mediante los mismos modelos mencionados en el apartado IV.2.c. El método seguido para ello ha sido análogo al empleado en los anteriores apartados de este capítulo, y en definitiva, corresponde a elevar al cuadrado los valores representados en las Figs. IV.3.c.1 a 4, y multiplicarlos por el espesor de la doble capa, ecuaciones IV.3.a.2 y 4, según la zona de pH, ácido o básico respectivamente.

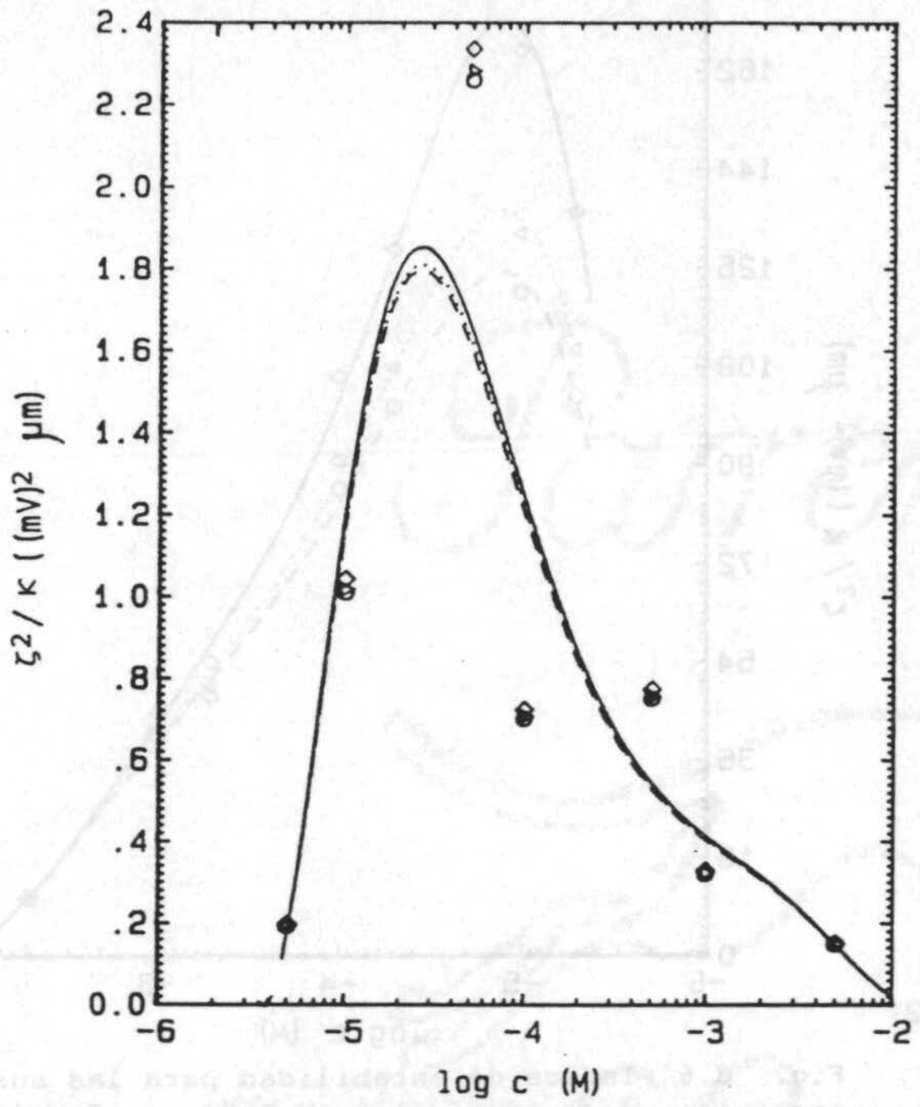



Fig. d.1 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=2.78 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

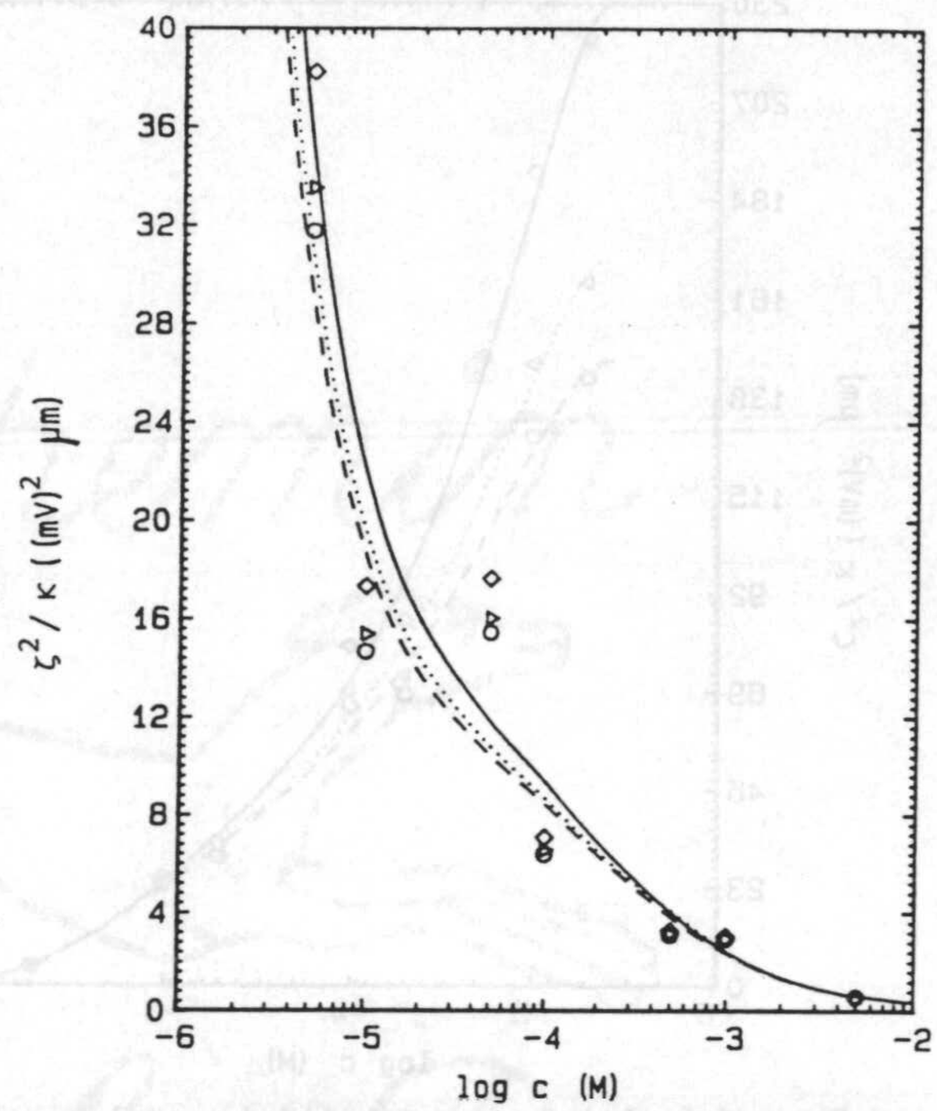



Fig. d.2 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=4.4 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

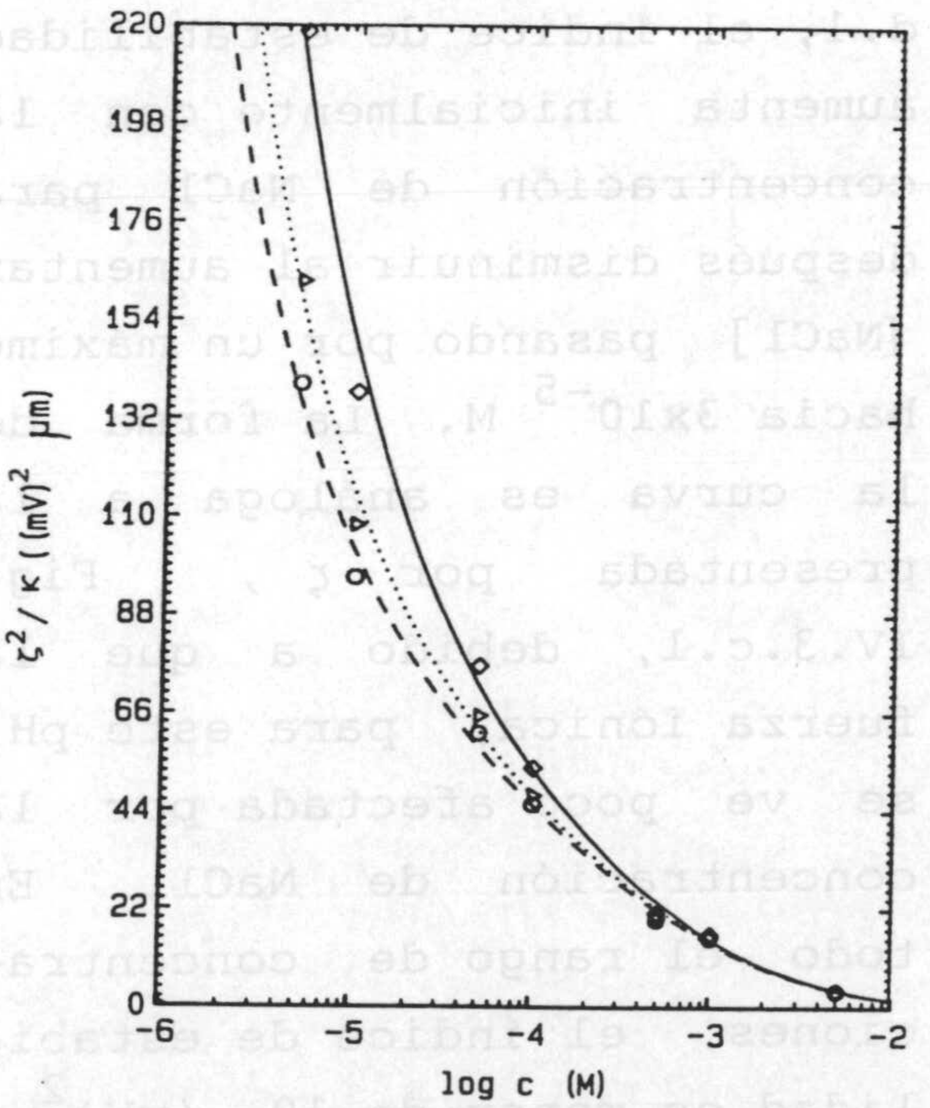



Fig. d.3 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=5.81 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

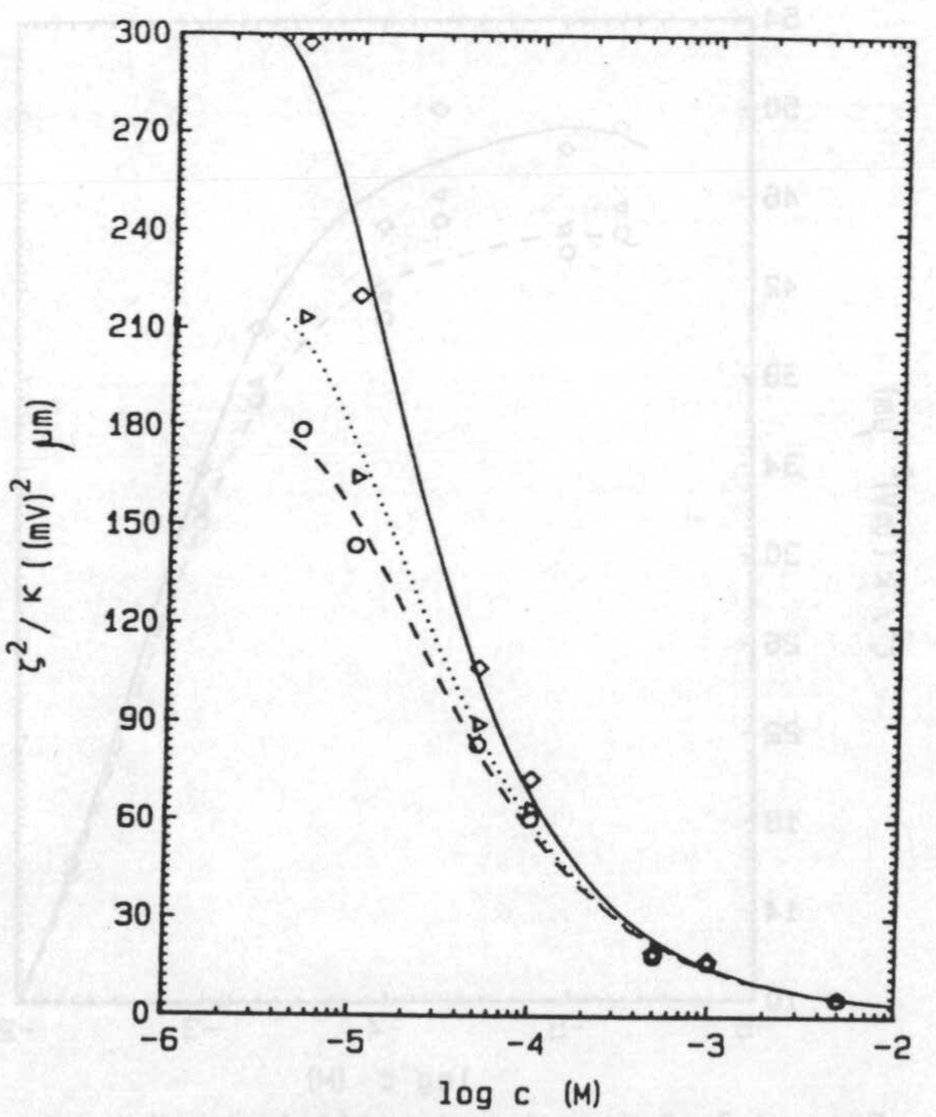



Fig. d.4 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=6.5 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

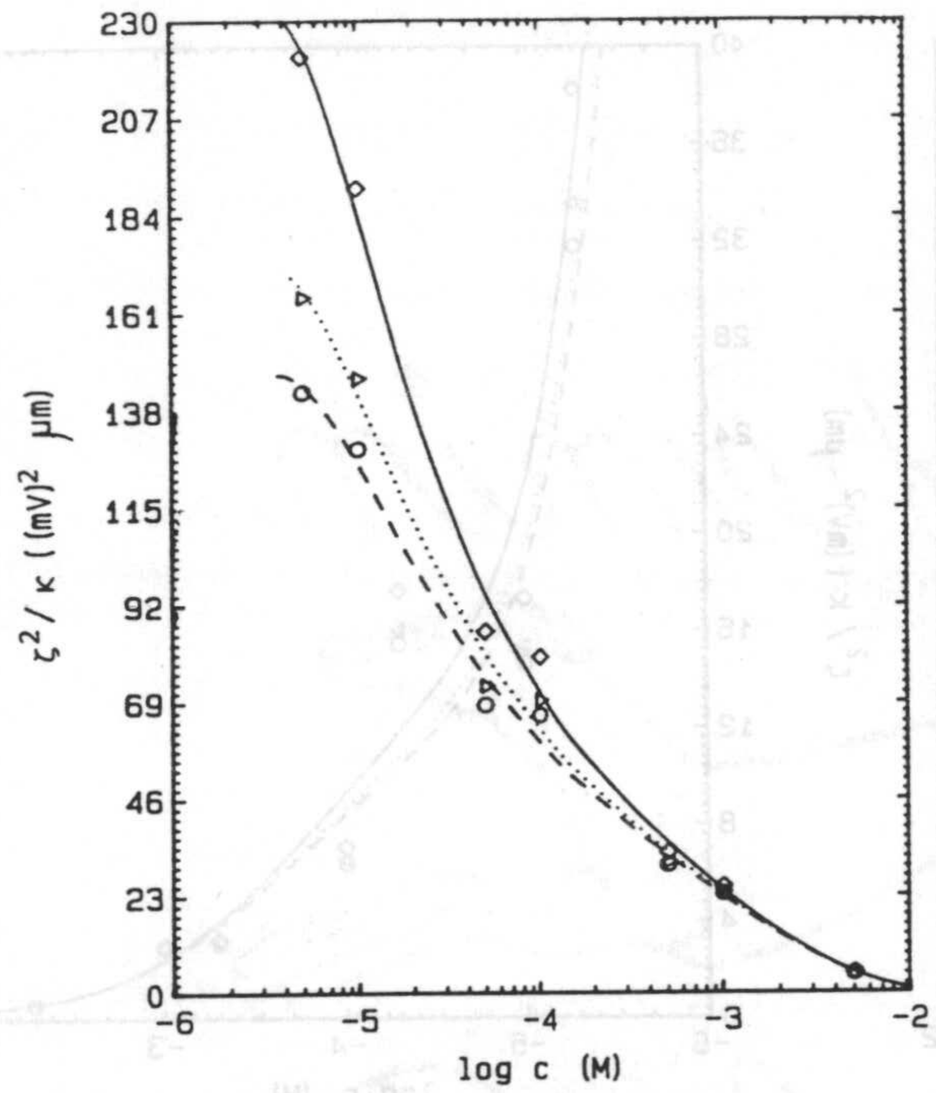



Fig. d.5 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=8.44 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

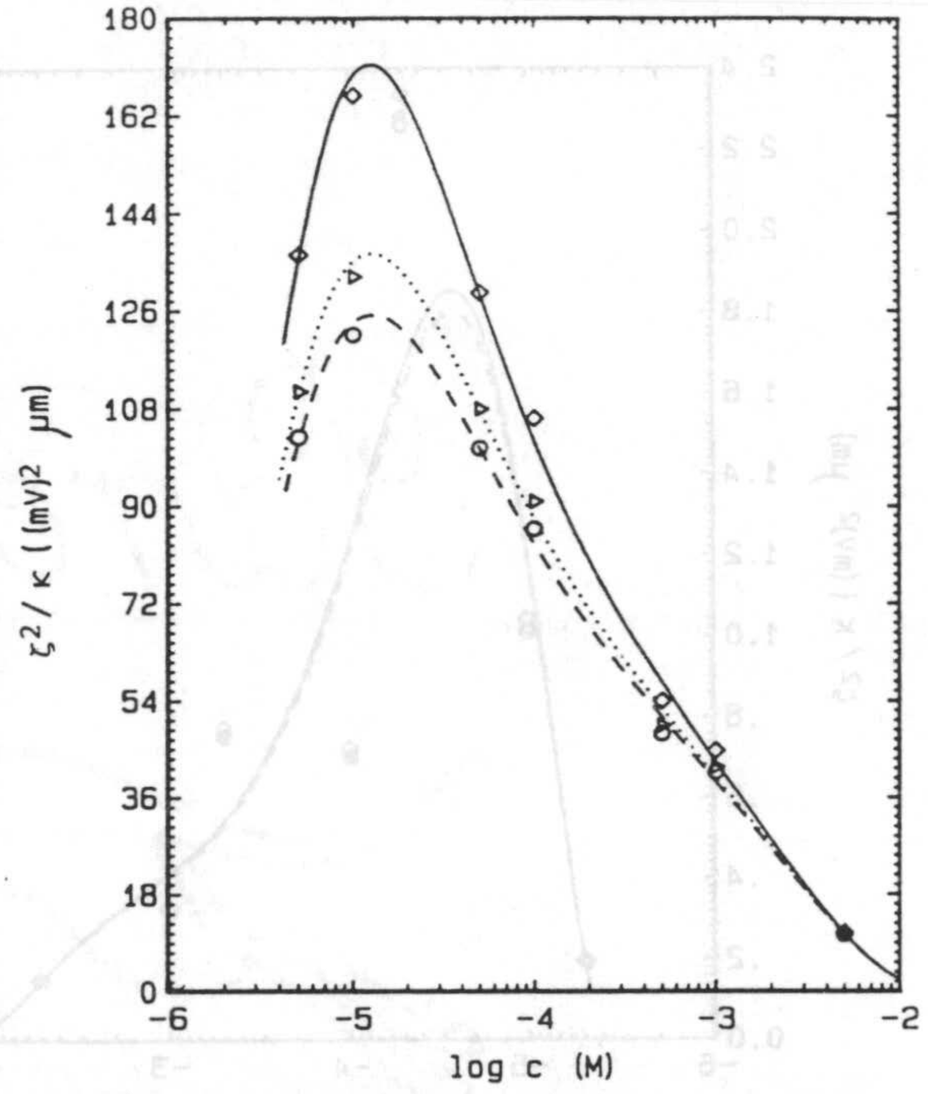



Fig. d.6 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=9.56 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

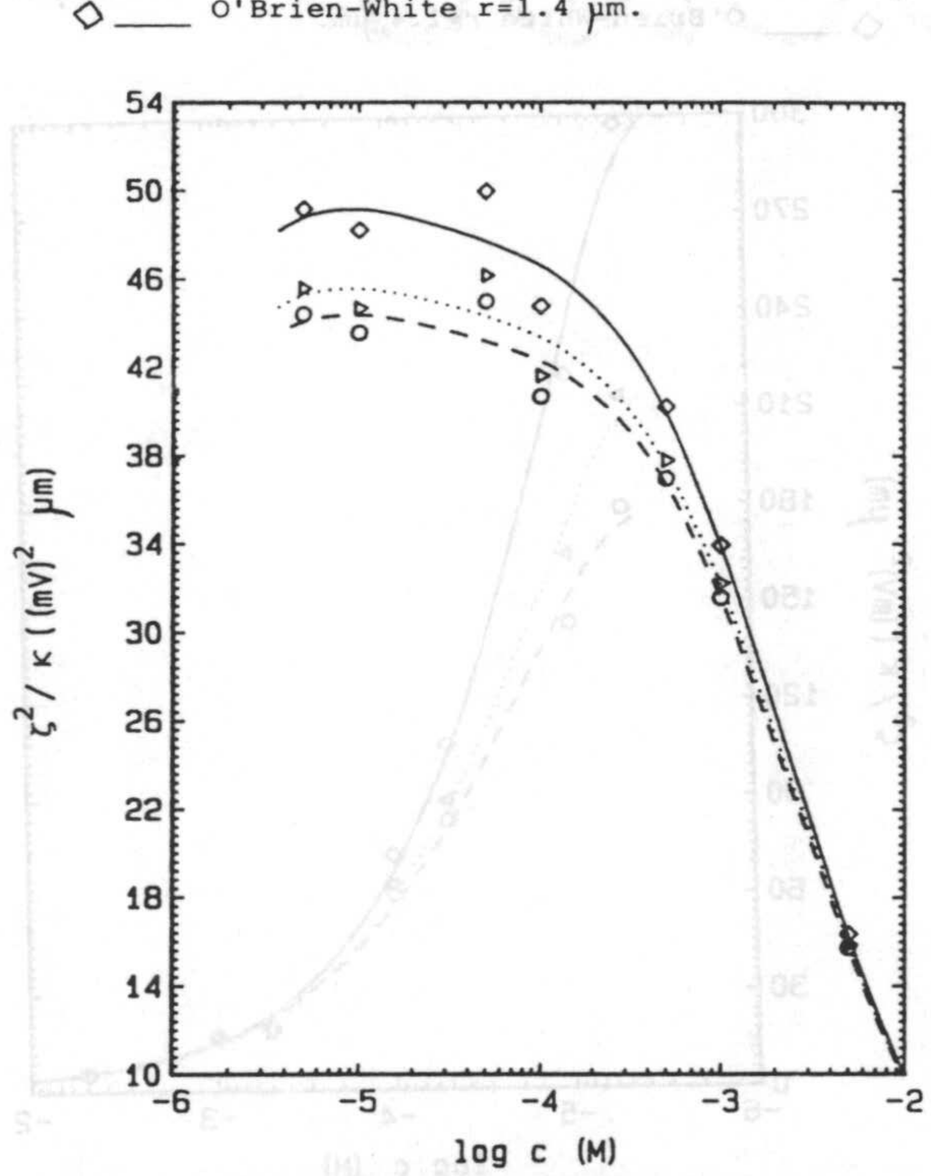



Fig. d.7 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol a pH=10.9 en función de la concentración de NaCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

Para el pH 2.78, Fig. d.1, el índice de estabilidad aumenta inicialmente con la concentración de NaCl para después disminuir al aumentar [NaCl] pasando por un máximo hacia $3x10^{-5}$ M. La forma de la curva es análoga a la presentada por ζ , Fig. IV.3.c.1, debido a que la fuerza iónica, para este pH, se ve poco afectada por la concentración de NaCl. En todo el rango de concentraciones, el índice de estabilidad es menor de 10 $(mV)^2 \mu m$ por lo que la aglomeración de

partículas de colesterol será bastante favorable en esta zona de pH.

Para el pH 4.4, Fig. d.2, ya es apreciable la influencia del espesor de la doble capa sobre el índice de estabilidad si la comparamos con la Fig. IV.3.c.1. En este caso, el sistema sigue siendo inestable para concentraciones superiores a $10^{-4}$ M de NaCl. Para concentraciones inferiores a ésta, el índice de estabilidad aumenta, pero aún queda dentro de la zona de inestabilidad de Eilers y Korff por lo que existirá una moderada aglomeración de partículas de colesterol en esta zona de pH.

Para el pH 5.81, Fig. d.3, el índice de estabilidad disminuye monótonamente al aumentar la concentración de NaCl a pesar de que el valor de $|\zeta|$ aumenta inicialmente con [NaCl], Fig. IV.3.c.1, lo que indica que es más importante el aumento de la fuerza iónica que el del valor de $|\zeta|$ sobre la energía potencial de interacción. Para este pH, el sistema es bastante inestable para concentraciones de NaCl superiores a $10^{-3}$ M. Entre $10^{-5}$ y $10^{-3}$ M la aglomeración será moderada y para concentraciones inferiores a $10^{-5}$ M el sistema presentará una buena estabilidad, superior a menor radio de partícula.

Resultados similares se obtienen para el pH 6.5, Fig. d.4, pero en este caso el sistema presentará una buena estabilidad hasta concentraciones del orden de $5x10^{-5}$ M de NaCl. Como se puede observar, es en esta zona de pH donde se obtienen los mayores valores para el índice de estabilidad, aunque bastante inferiores a los obtenidos en ausencia de NaCL, Fig. IV.2.g.1.

Para el pH 8.44, Fig. d.5, el sistema es estable

hasta concentraciones de $2x10^{-5}$ M de NaCl; se encuentra dentro de la zona de inestabilidad de Eilers y Korff para el intervalo de concentraciones entre $2x10^{-5}$ y $2x10^{-3}$ M, a partir de la cual el sistema tenderá a formar aglomerados de forma rápida.

Para el pH 9.56, Fig. d.6, el índice de estabilidad aumenta inicialmente con la concentración de NaCl hasta $\sim 10^{-5}$ M, a partir de la cual disminuye. Esto es así debido a que la contribución de dichas concentraciones a la fuerza iónica es poco importante para este pH y por tanto predomina el efecto de aumento de $|\zeta|$ con [NaCl], Fig. IV.3.c.4. A partir de $10^{-5}$ M empieza a aumentar significativamente la fuerza iónica, por lo que a pesar del aumento del valor de $|\zeta|$ con [NaCl], se produce una disminución del índice de estabilidad. Este predice estabilidad del sistema para concentraciones inferiores a $5x10^{-5}$ M de NaCl. Entre $5x10^{-5}$ y $5x10^{-3}$ M los valores de $\zeta^2/\kappa$ caen dentro del intervalo de inestabilidad de Eilers y Korff, por lo que para dichas concentraciones el sistema tenderá a formar aglomerados siendo mayor la velocidad de formación a mayor concentración de NaCl.

Algo similar ocurre para el pH 10.9, Fig. d.7, pero en este caso es tan elevada la fuerza iónica del sistema que para todas las concentraciones ensayadas el valor de $\zeta^2/\kappa$ queda dentro del intervalo de inestabilidad de Eilers y Korff.

-) <u>Estabilidad y pH</u>.- En las Figs. d.8 a 11 se representa el índice de estabilidad, $\zeta^2/\kappa$, de las suspensiones de colesterol en función del pH para varios valores constantes de [NaCl]. En este caso, corresponden a elevar al cuadrado los valores representados en las Figs.

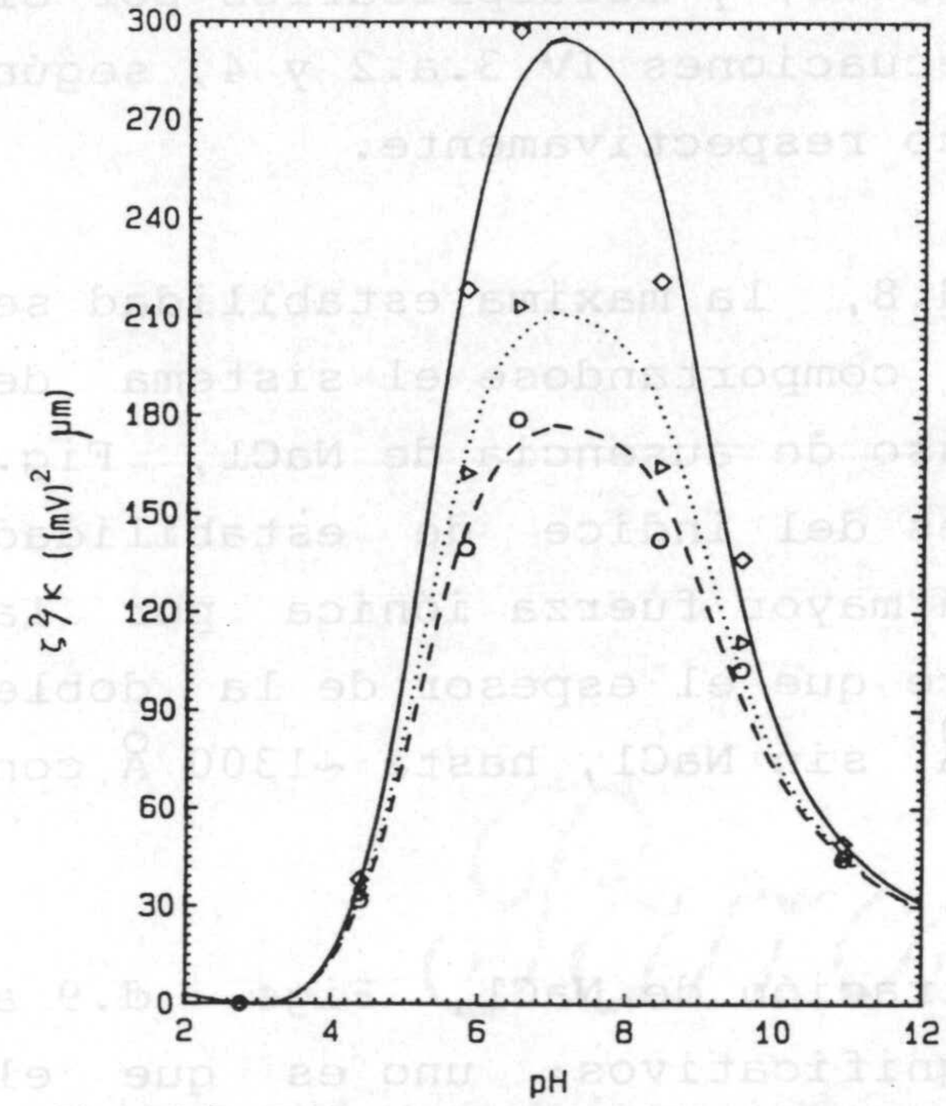



Fig. d.8 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en disolución acuosa $5x10^{-6}$ M de NaCl en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

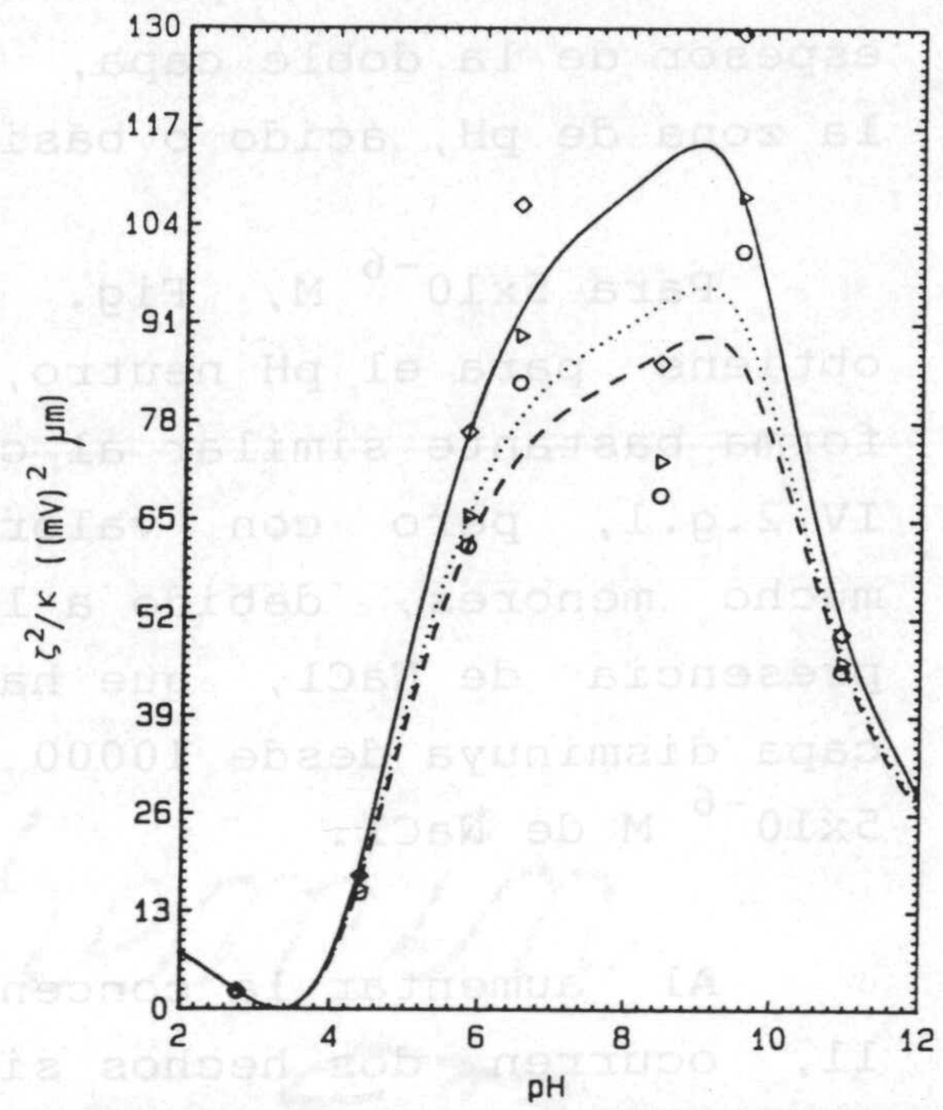



Fig. d.9 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en disolución acuosa $5x10^{-5}$ M de NaCl en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

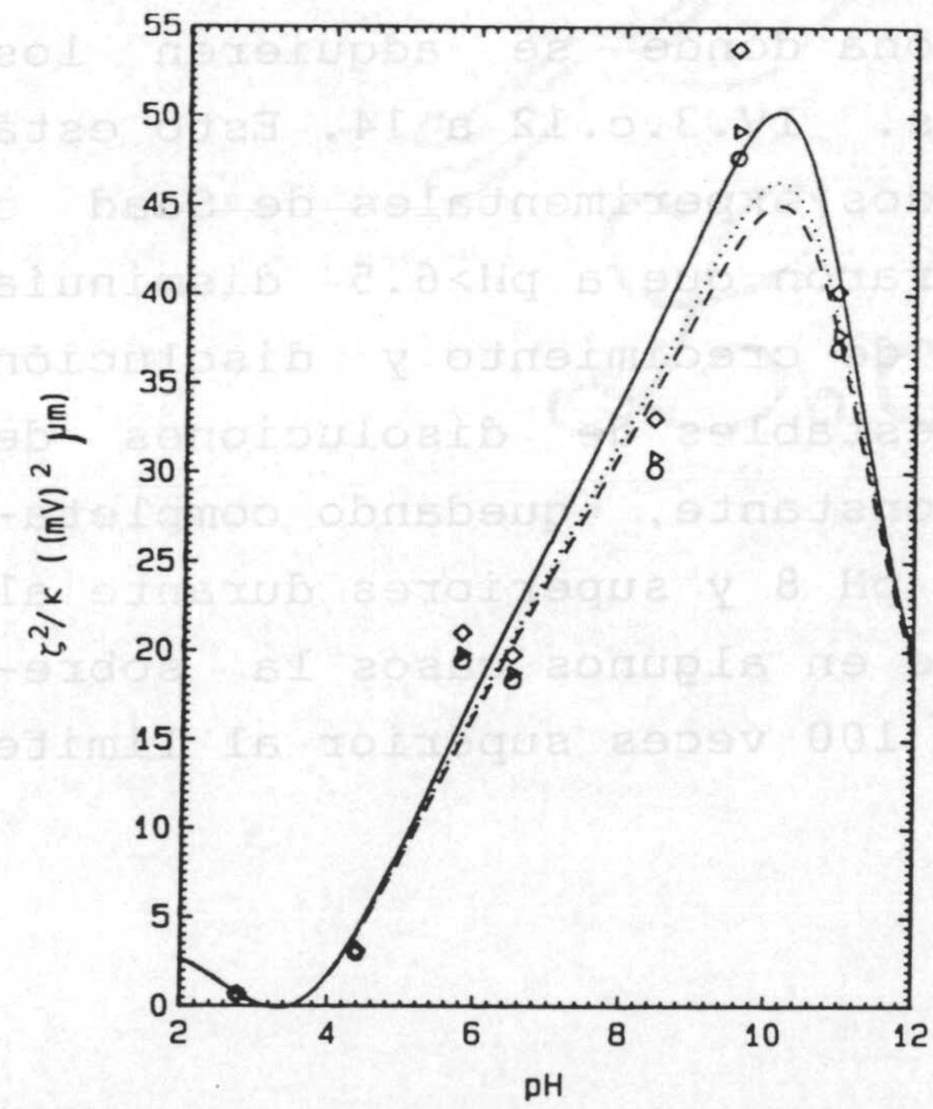



Fig. d.10 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en disolución acuosa $5x10^{-4}$ M de NaCl en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

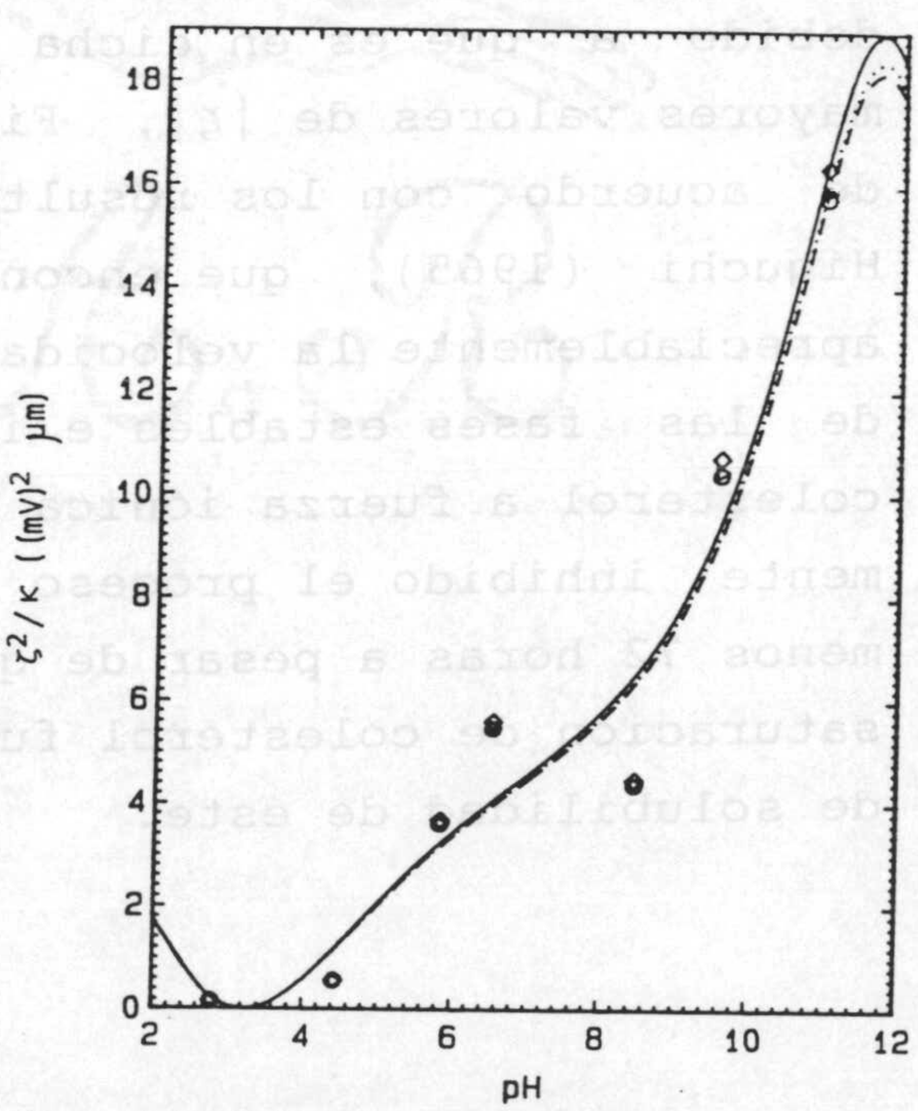



Fig. d.11 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en disolución acuosa $5x10^{-3}$ M de NaCl en función del pH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

IV.3.c.11 a 14, respectivamente, y multiplicarlos por el espesor de la doble capa, ecuaciones IV.3.a.2 y 4, según la zona de pH, ácido o básico respectivamente.

Para $5x10^{-6}$ M, Fig. d.8, la maxima estabilidad se obtiene para el pH neutro, comportandose el sistema de forma bastante similar al caso de ausencia de NaCl, Fig. IV.2.g.1, pero con valores del índice de estabilidad mucho menores, debido a la mayor fuerza iónica por la presencia de NaCl, que hace que el espesor de la doble capa disminuya desde 10000 Å, sin NaCl, hasta ~1300 Å con $5x10^{-6}$ M de NaCl.

Al aumentar la concentración de NaCl, Figs. d.9 a 11, ocurren dos hechos significativos: uno es que el máximo en el índice de estabilidad disminuye debido al aumento de la fuerza iónica y el otro es que dicho máximo se desplaza hacia valores de pH cada vez más básicos, debido a que es en dicha zona donde se adquieren los mayores valores de $|\zeta|$, Figs. IV.3.c.12 a 14. Esto está de acuerdo con los resultados experimentales de Saad e Higuchi (1965), que encontraron que a pH>6.5 disminuía apreciablemente la velocidad de crecimiento y disolución de las fases estables e inestables de disoluciones de colesterol a fuerza iónica constante, quedando completamente inhibido el proceso a pH 8 y superiores durante al menos 72 horas a pesar de que en algunos casos la sobresaturación de colesterol fue 100 veces superior al límite de solubilidad de éste.

## IV.4. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION DE ELECTROLITO. ESTUDIO DEL EFECTO DE: KOH, KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ y $Th(NO_3)_4$.

### IV.4.a. INTRODUCCION.

Se continua en este apartado del capítulo IV con el estudio desarrollado en apartados anteriores acerca del efecto de diferentes electrólitos sobre las propiedades eléctricas de la interfase colesterol/disolución acuosa, prestándose en este caso atención a un grupo de ellos, utilizados habitualmente en fisicoquímica coloidal con objeto de caracterizar eléctricamente diferentes superficies.

Consideremos en primer lugar el caso del hidróxido potásico, KOH. Por procedimientos similares a los utilizados antes, es fácil demostrar que en este sistema el espesor de la doble capa viene dado por

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{1000N_A e^2 (c+(c^2+4Kw)^{1/2})}\right)^{1/2} \qquad (a.1)$$

siendo c la concentración molar de KOH. Cuando el electrólito es KCl, $\kappa^{-1}$ viene dado por

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2 (c+10^{-7.5})}\right)^{1/2} \qquad (a.2)$$

donde c es la concentración molar de KCl añadido.

Cuando el electrólito es no simétrico, el tratamiento se complica, y puede ser interesante considerar brevemente los equilibrios implicados. La fórmula general de estos compuestos es $MA_n$ (M: Ca, Al o Th; A: Cl o $NO_3$;

n=2, 3 o 4, respectivamente). Los equilibrios serán:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (a.3)$$

y

$$MA_n \rightarrow M^{n+} + nA^- \qquad (a.4)$$

debiendose verificar además la condición de electroneutralidad

$$n[M^{n+}]+[H^+]=[A^-]+[OH^-] \qquad (a.5)$$

y el producto iónico del agua

$$[H^+][OH^-]=Kw \qquad (a.6)$$

En el caso del $AlCl_3$ y $Th(NO_3)_4$, los efectos de hidrólisis de los cationes $Al^{3+}$ y $Th^{4+}$ son muy importantes (tales efectos son casi despreciables cuando el electrólito es $CaCl_2$). Este hecho se comprueba experimentalmente sin más que observar los cambios de pH que se encontraron para las suspensiones cuando las concentraciones de estos electrólitos variaban entre $5x10^{-6}$ M y $5x10^{-3}$ M. Las variaciones de pH citadas fueron en nuestro caso de: 6.08 a 5.92 ($CaCl_2$), 5.19 a 4 ($AlCl_3$) y 4.71 a 2.88 ($Th(NO_3)_4$). Teniendo en cuenta estos datos experimentales y las ecuaciones (a.4 a 6) se obtuvo $[M^{n+}]$, magnitud que al ser representada en función de $c=[MA_n]$ permitío obtener la dependencia dada por:

$$[M^{n+}]=c-10^{-a}c^b \qquad (a.7)$$

obteniendose a y b mediante ajuste por mínimos cuadrados. La Tabla a.1 incluye los resultados.

Tabla a.1

| | $CaCl_2$ | $AlCl_3$ | $Th(NO_3)_4$ |
|---|---|---|---|
| a | 6.096 | 3.569 | 2.060 |
| b | .0548 | .3951 | .6190 |
| n | 2 | 3 | 4 |

Las restantes concentraciones iónicas se pueden calcular en función de c:

$$[A^-]=nc$$

$$[H^+]=\frac{nc-n[M^{n+}]+((nc-n[M^{n+}])^2+4Kw)^{1/2}}{2} \qquad (a.8)$$

$$[OH^-]=Kw[H^+]^{-1}$$

Con ello puede ya calcularse $\kappa^{-1}$:

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{1000N_A e^2(n(n+1)[M^{n+}]+2[H^+])}\right)^{1/2} \qquad (a.9)$$

Nótese que, puesto que tanto $[M^{n+}]$ como $[H^+]$ aumentan al hacerlo la concentración de electrolito, $\kappa^{-1}$ disminuirá al aumentar c. Estas relaciones serán de interés posteriormente en el estudio de los resultados de movilidad y potencial $\zeta$ que se inician en el siguiente apartado.

## IV.4.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

En las Figs. b.1 y 2 se ha representado la movilidad electroforética del colesterol, a 25 $^oC$, en función de la concentración de los distintos electrólitos considerados. En dichas figuras los símbolos representan los datos experimentales y las líneas contínuas corresponden al ajuste de estos datos por mínimos cuadrados. La Fig. b.1

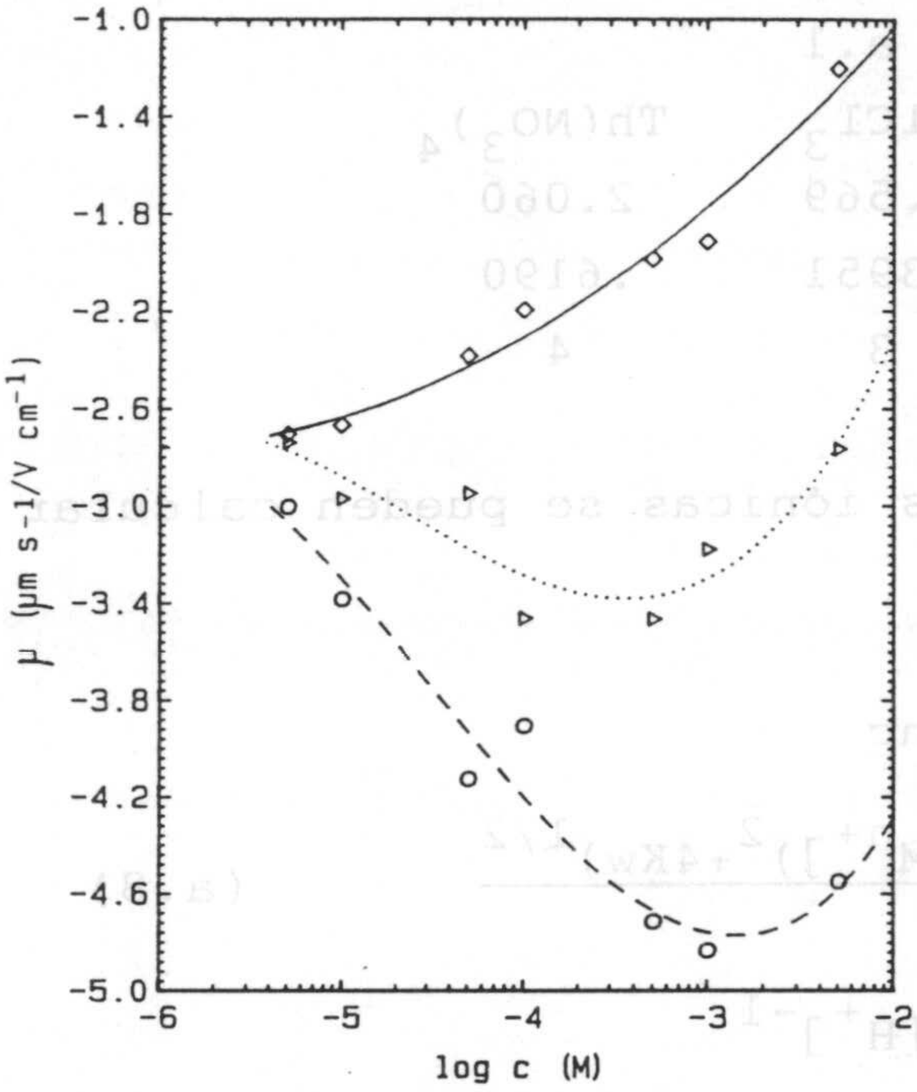



Fig. b.1 Movilidad electroforética del colesterol en función de la concentración de: o ------ KOH; ▷ ..... KCl; ◇ ____ $CaCl_2$.

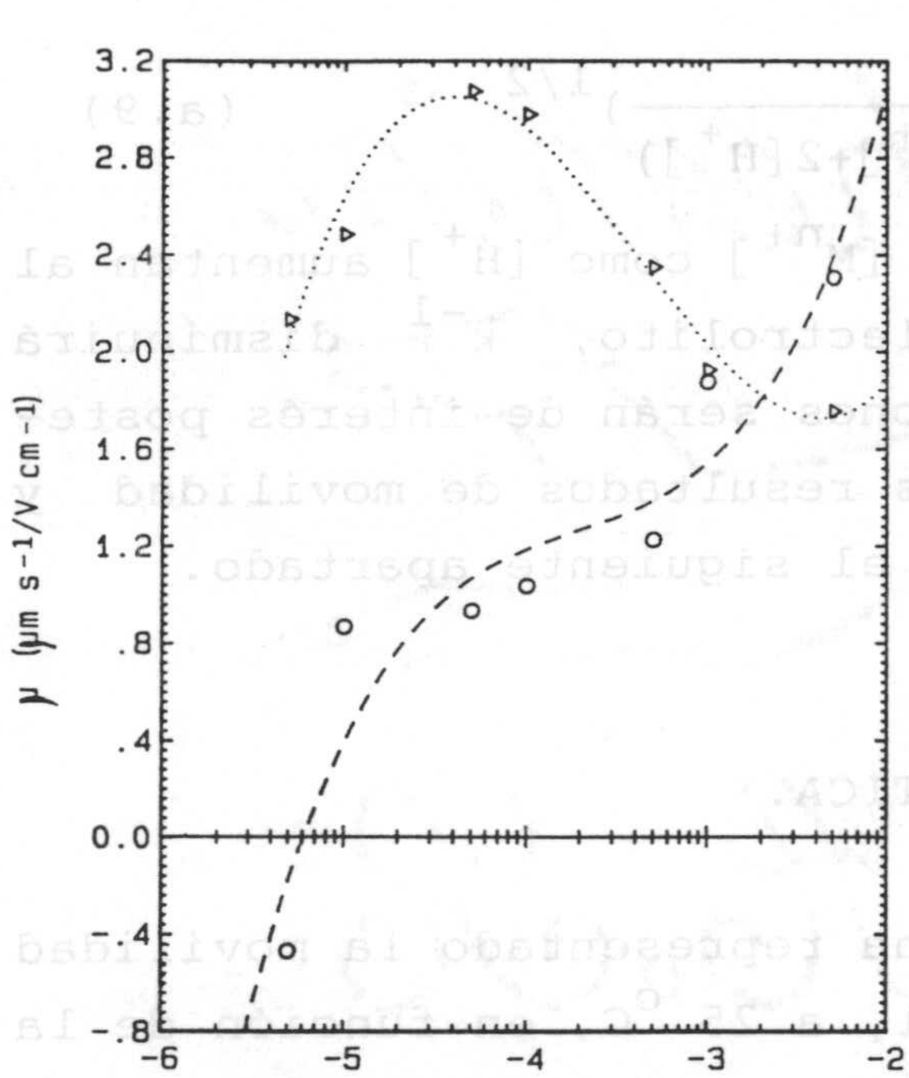



Fig. b.2 Movilidad electroforética del colesterol en función de la concentración de: o ------ $AlCl_3$; ▷ ..... $Th(NO_3)_4$.

muestra que la movilidad es negativa en todo el rango de concentraciones ensayado, tanto para KOH como para KCl y $CaCl_2$, si bien los modos de variación de μ presentan diferencias en cada caso. Así, el aumento de concentración de KOH da lugar a un aumento en valor absoluto de la movilidad hasta que c toma un valor próximo a $1.5x10^{-3}$ M, en que tal tendencia se invierte, apareciendo por tanto un máximo en |μ|. El comportamiento es parecido, si bien el máximo tiene lugar cuando c es $4x10^{-4}$ M, cuando el electrólito empleado es KCl. Las variaciones de concentración originan una evolución de μ bastante diferente en el caso del $CaCl_2$: su valor absoluto decrece cuando la concentración de esta sal aumenta en el medio.

Cuando el electrólito es $AlCl_3$, Fig. b.2, la movilidad es negativa a bajas concentraciones y disminuye en valor absoluto al aumentar la concentración, de modo que se

anula cuando c~$6x10^{-6}$ M. A partir de este valor la movilidad es positiva aumentando cuando la concentración de $AlCl_3$ se incrementa. La Fig. b.2 incluye igualmente los datos de movilidad en función de la concentración de $Th(NO_3)_4$. En este caso, μ es positiva en todo el intervalo de concentraciones y aumenta con c hasta un valor alrededor de $4x10^{-5}$ M, en que se encuentra un máximo.

La curva inferior de la Fig. b.1 es muy similar a la Fig. IV.2.b.2 en su zona de pH básico. Así, el intervalo de valores de movilidad coinciden prácticamente en ambos e incluso el máximo en |μ| aparece alrededor de la misma concentración, $10^{-3}$ M, en un caso de KOH y en otro de NaOH. Estos hechos indican que el cambio del ión $Na^+$ por el ión $K^+$ parece tener poca influencia sobre la movilidad del colesterol, resultado que confirma que ninguno de los dos iones son determinantes del potencial; su comparación con el $OH^-$, que sí lo es, es clara. Una comparación similar se puede llevar a cabo entre la Fig. b.1, curva central, y la Fig. IV.3.b.1: de nuevo obtenemos un mismo intervalo para μ, y el máximo de |μ| también se encuentra en la misma región de concentraciones tanto para el KCl como para el NaCl; el resultado anterior de que la interfase colesterol/disolución es poco o nada sensible al cambio del ión $Na^+$ por el $K^+$ se muestra de nuevo de forma clara. La diferencia introducida cuando el contraión $Na^+$ o $K^+$ se sustituye por $Ca^{2+}$ es muy notable como se puede apreciar en la misma Fig. b.1. En este caso ya no aparece el máximo en μ sino que esta magnitud disminuye monótonamente al aumentar la concentración de iones $Ca^{2+}$. Este hecho ya ha sido observado e incluso en otros sistemas coloidales orgánicos donde los iones determinantes del potencial son $H^+$ y $OH^-$ (Taylor y Bosmann 1981). La disminución observada en |μ| será esencialmente consecuencia

del efecto de compresión de la doble capa provocado por los iones divalentes $Ca^{2+}$. No cabía esperar que el ión calcio mostrara comportamiento de ión determinante del potencial, por cuanto que al estar hidratado en disolución no se podrá acercar tanto a la superficie del colesterol como lo hacen $H^+$ u $OH^-$; como consecuencia de este hecho su interacción con la superficie será muy escasa o nula.

El diferente e importante efecto de los iones $Al^{3+}$ y $Th^{4+}$ sobre μ es también claro si se observan los resultados de la Fig. b.2. En el caso del contraión aluminio, la disminución del valor negativo de μ y su posterior aumento en la zona positiva debe tener su origen en la adsorción del propio ión $Al^{3+}$ y sus productos de hidrólisis altamente cargados (Matijevic 1973; Matijevic y Stryker 1966) sobre la superficie del colesterol. Para una concentración $5x10^{-6}$ M de $AlCl_3$, el 44% del aluminio está presente en forma de estos productos de hidrólisis, con lo que éstos contribuirán de modo muy importante a que μ se anule y pase a valores positivos. La concentración a la que esto ocurre se denomina a veces concentración de cambio de signo de la carga y el comportamiento descrito se obtiene en general con una amplia variedad de sistemas coloidales (Shaw 1970; van Olphen 1977; James 1979) por lo que tampoco se considerará al $Al^{3+}$ como ión determinante del potencial. Los productos de hidrólisis se reducen a un 10.8% a $5x10^{-5}$ M y a un .7% a $5x10^{-3}$ M por lo que en esta zona el aumento en μ se debe principalmente a la mayor adsorción de los iones $Al^{3+}$ frente a los $Cl^-$.

En el caso de los iones $Th^{4+}$, Fig. b.2, la disminución del pH de la disolución es aún mayor que para el $Al^{3+}$, de forma que μ es positiva en todo el intervalo de

concentraciones ensayado. La dependencia de μ con la concentración es bastante similar (salvo el signo de μ) a la obtenida para el KCl, Fig. b.1, y NaCl, Fig. IV.3.b.1. Así, se obtiene un máximo en μ sólo que a concentraciones más pequeñas, lo que de nuevo, debido a la mayor carga del $Th^{4+}$, está de acuerdo con un proceso inicial de carga mediante adsorción preferente de los iones positivos frente a los negativos. Cuando se llega a condiciones de saturación se invierte el proceso, de forma que ahora se adsorben mayoritariamente los iones negativos frente a los positivos con lo que μ disminuye al aumentar la concentración de $Th(NO_3)_4$. La influencia del coión $(NO_3)^-$ difiere poco, según la regla de Schulze-Hardy (Shaw 1970; Overbeek 1980) de la que es de esperar para el $Cl^-$ por lo que se obtendrán prácticamente los mismos resultados si el electrólito fuese $ThCl_4$.

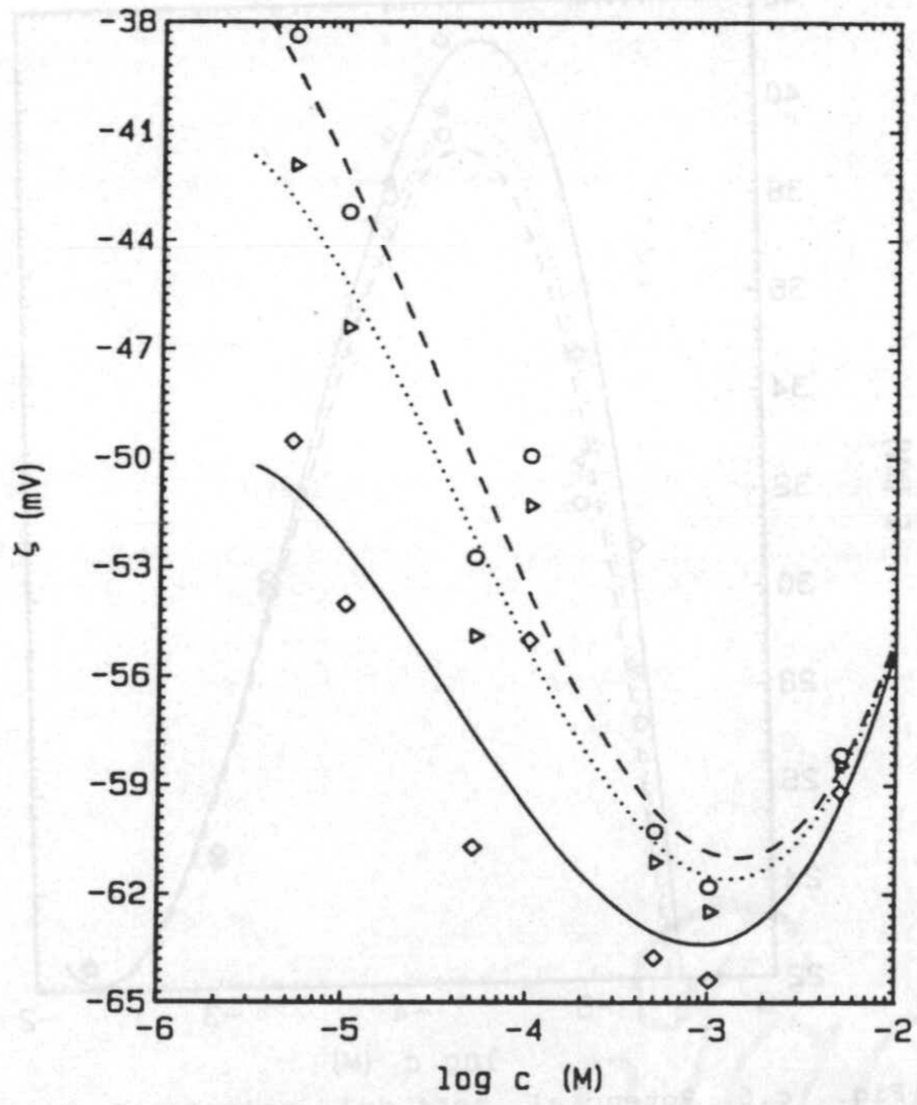



Fig. c.1 Potencial zeta del colesterol en función de la concentración de KOH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇____ O'Brien-White r=1.4 μm.

## IV.4.c. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. c.1 a 5 se representa el potencial zeta del colesterol en disolución acuosa a 25 °C en función de la concentración de los diversos electrólitos. Como en casos anteriores, los símbolos y curvas de estas figuras son los transformados de los correspondientes a las Figs. IV.4.b.1 y 2, según las hipótesis y procedimientos mencionados en el apartado IV.2.c.

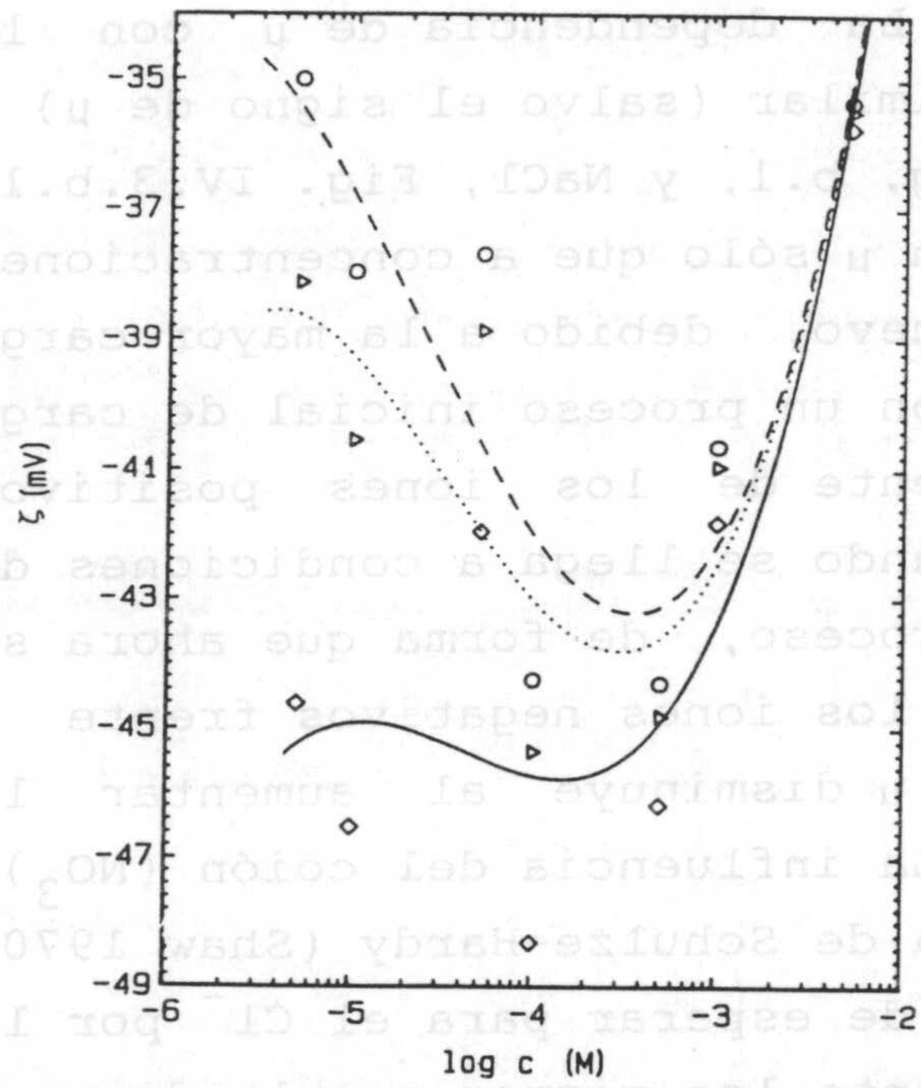



Fig. c.2 Potencial zeta del colesterol en función de la concentración de KCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

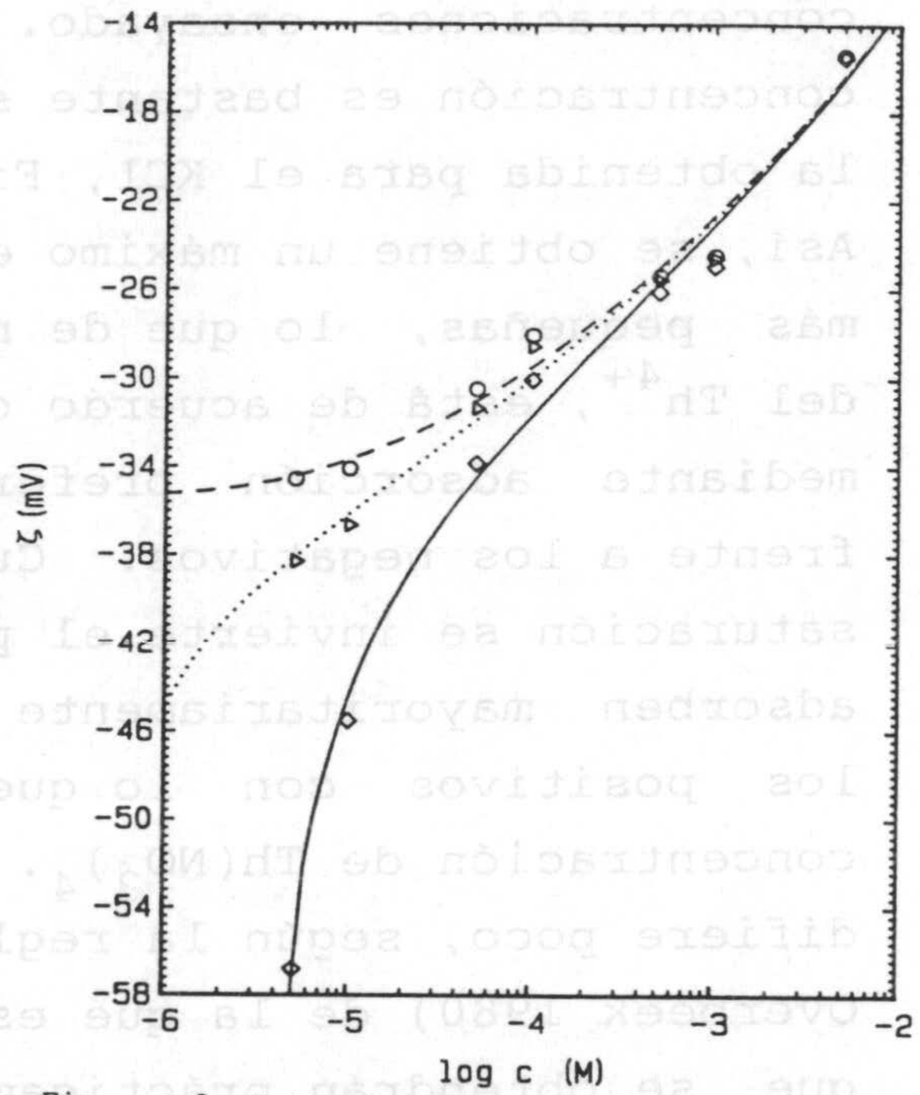



Fig. c.3 Potencial zeta del colesterol en función de la concentración de $CaCl_2$: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

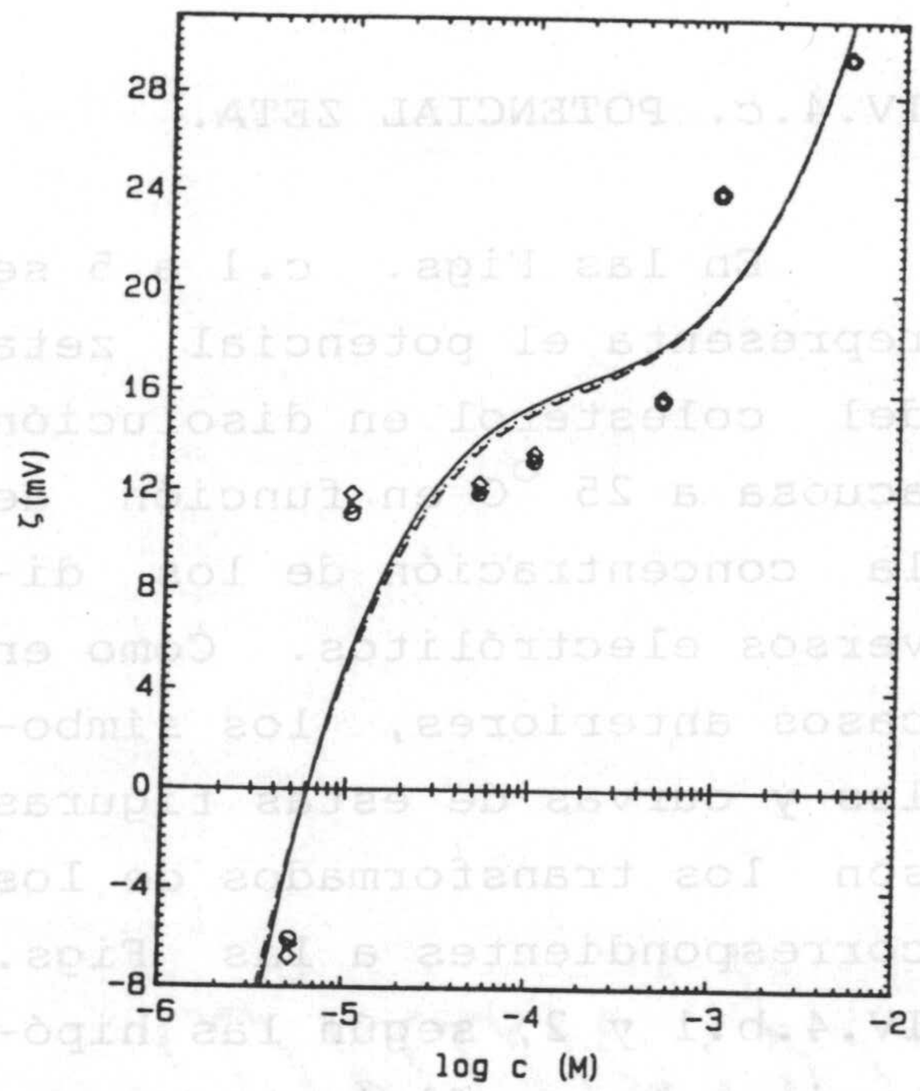



Fig. c.4 Potencial zeta del colesterol en función de la concentración de $AlCl_3$: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

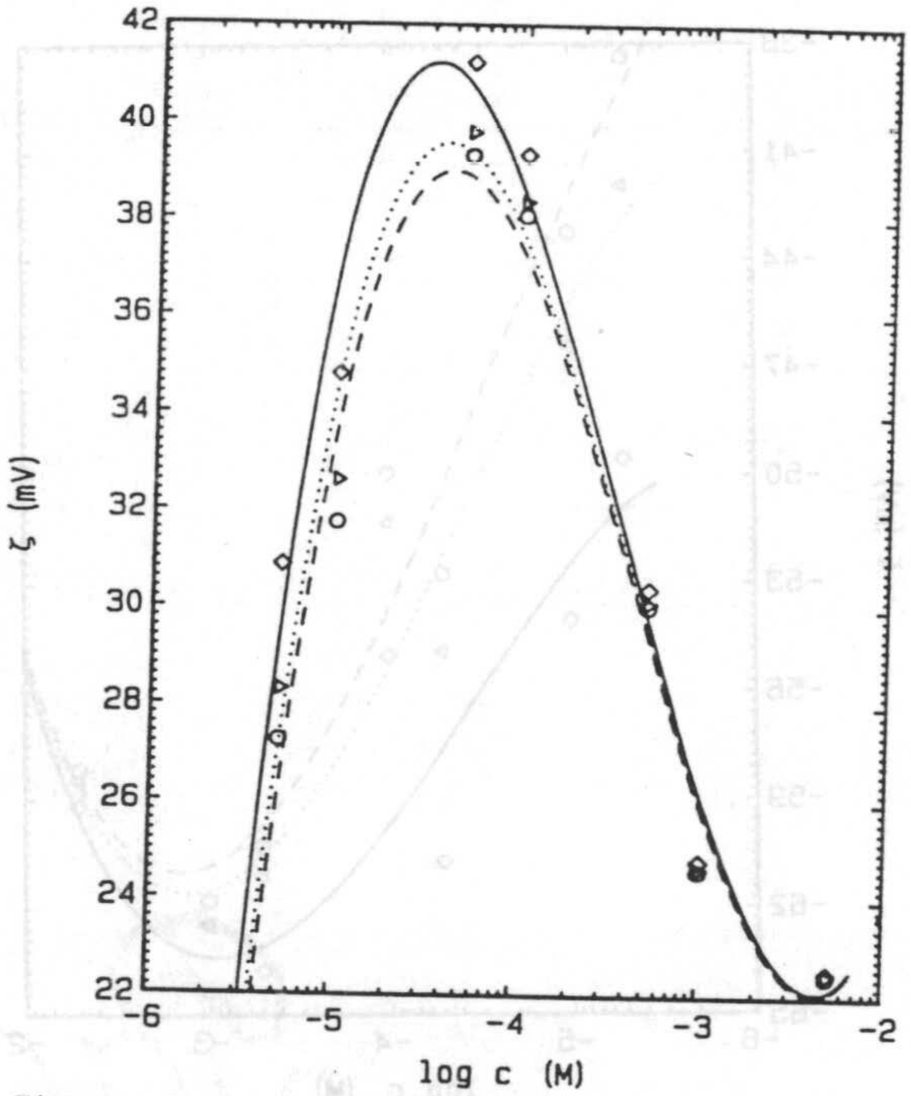



Fig. c.5 Potencial zeta del colesterol en función de la concentración de $Th(NO_3)_4$: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

La ecuación que describe el modelo de Smoluchowski es la IV.3.c.1 que, recordemos, indica que la relación movilidad-potencial zeta es independiente de la concentración y tipo de electrólito. Por lo que se refiere al modelo de O'Brien y White, las funciones teóricas ajustadas para cada electrólito tienen la siguiente forma:

$$\mu = \sum_{n=0}^{r} \sum_{m=1}^{s} a_{nm} (\log c)^n \zeta^m \qquad (c.1)$$

donde los valores de r y s se muestran en la Tabla c.1 para cada electrólito y en las Figs. c.6 a 17 se muestran las relaciones teóricas correspondientes.

Tabla c.1

| r | s | modelo | electrólito | μ |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 4 | (a) | KOH | - |
| 4 | 5 | (b) | KOH | - |
| 4 | 3 | (a) | KCl | - |
| 5 | 3 | (b) | KCl | - |
| 5 | 8 | (a) | $CaCl_2$ | - |
| 5 | 7 | (b) | $CaCl_2$ | - |
| 2 | 3 | (a) | $AlCl_3$ | - |
| 2 | 3 | (b) | $AlCl_3$ | - |
| 4 | 6 | (a) | $AlCl_3$ | + |
| 4 | 6 | (b) | $AlCl_3$ | + |
| 5 | 9 | (a) | $Th(NO_3)_4$ | + |
| 5 | 9 | (b) | $Th(NO_3)_4$ | + |

donde (a) es para r=5.4 μm y (b) para r=1.4 μm.

Considerando los datos y curvas de las Figs. c.1 a 5 notemos en primer lugar que las curvas correspondientes al modelo de Smoluchowski son totalmente semejantes a las curvas de movilidad de las Figs. IV.4.b.1 y 2, como era

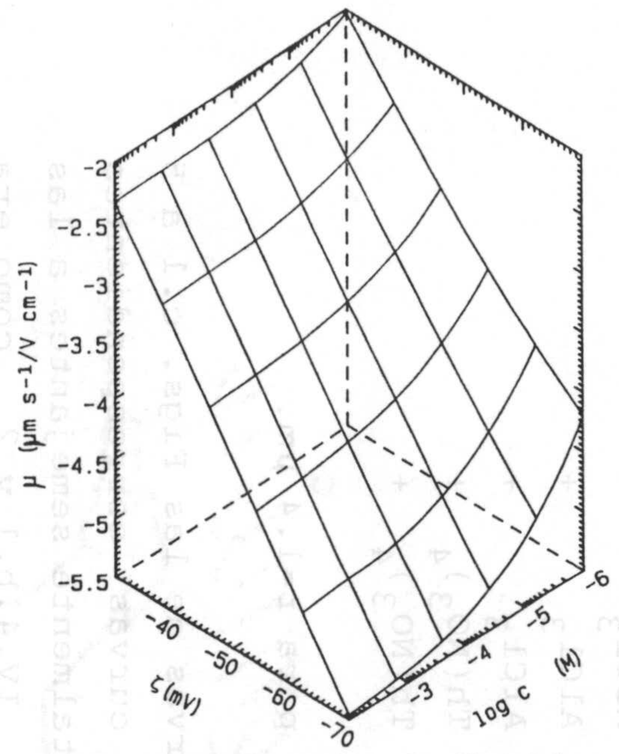



Fig. c.6 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm para el KOH.

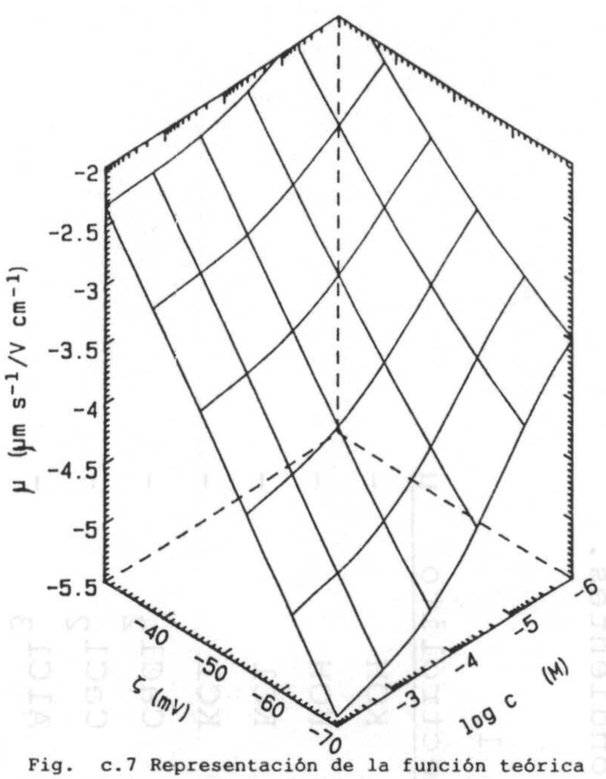



Fig. c.7 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm para el KOH.

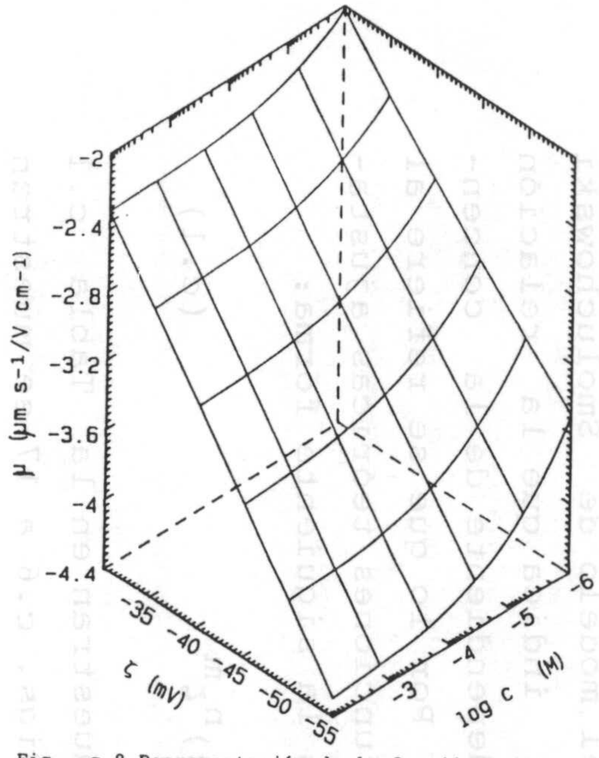



Fig. c.8 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm para el KCl.

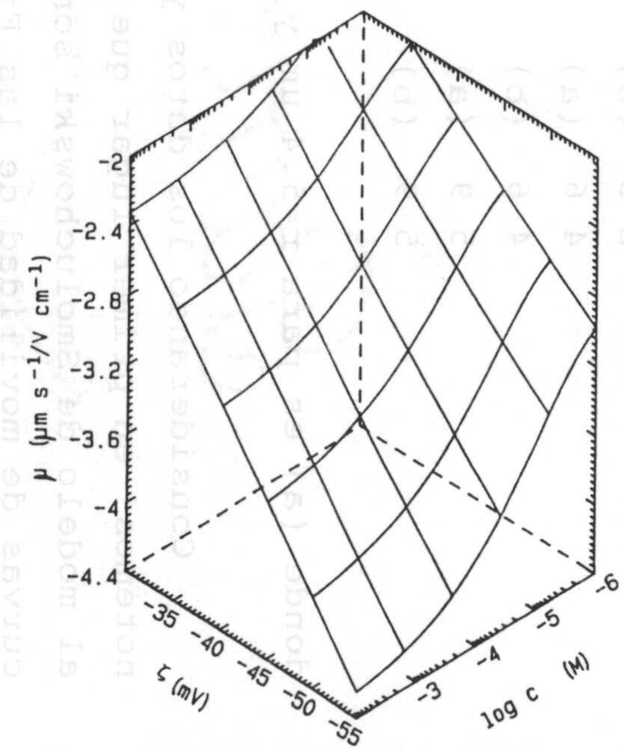



Fig. c.9 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm para el KCl.

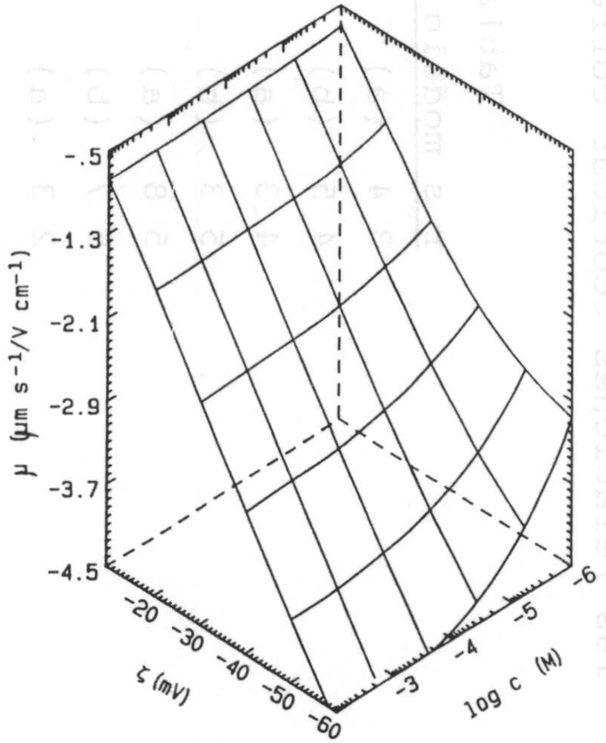



Fig. c.10 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm para el $CaCl_2$.

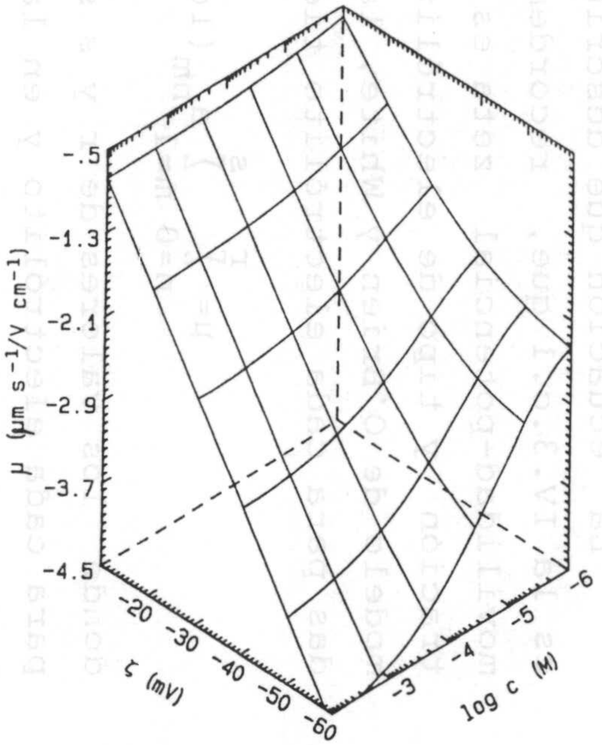



Fig. c.11 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm para el $CaCl_2$.

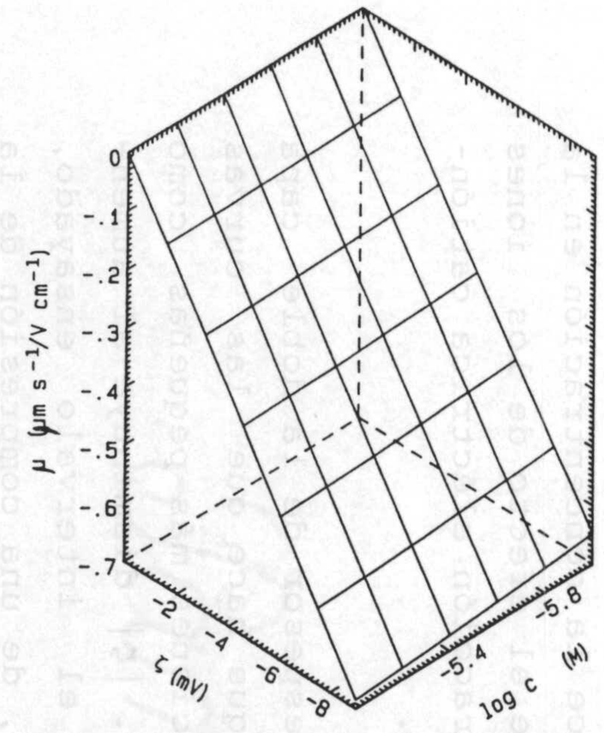



Fig. c.12 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm para el $AlCl_3$.

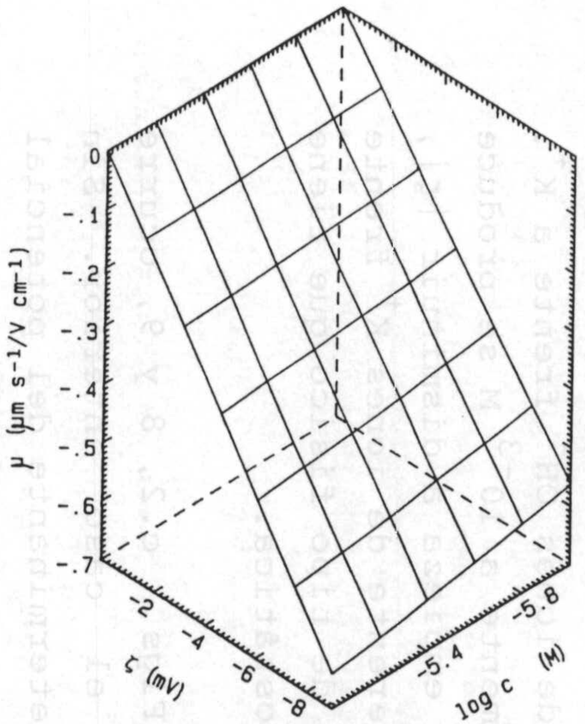



Fig. c.13 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm para el $AlCl_3$.

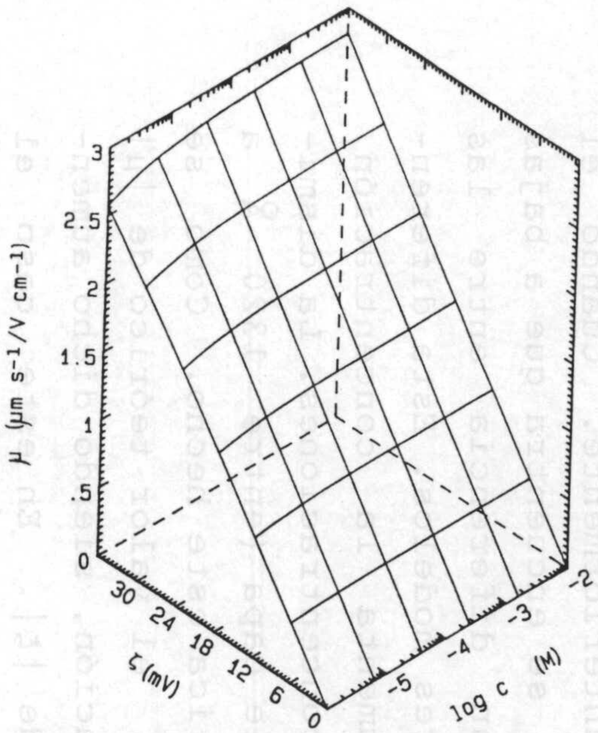



Fig. c.14 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm para el $AlCl_3$.

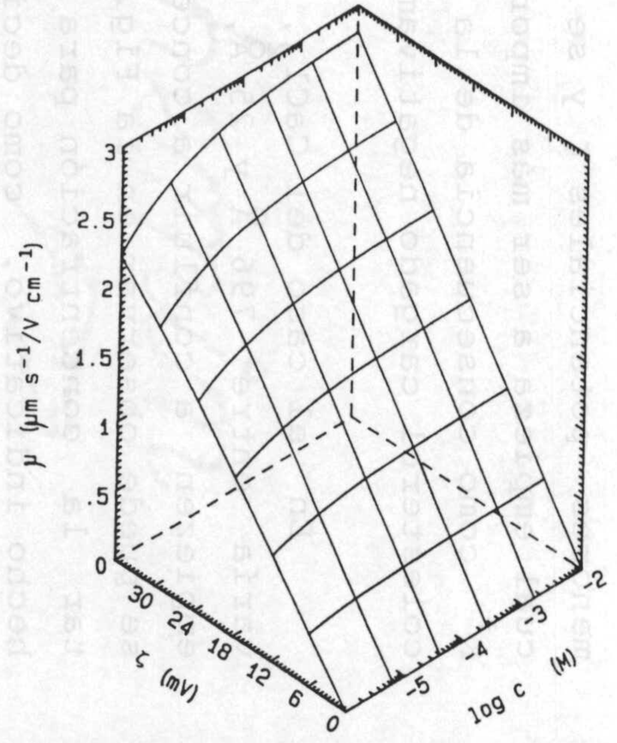



Fig. c.15 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm para el $AlCl_3$.

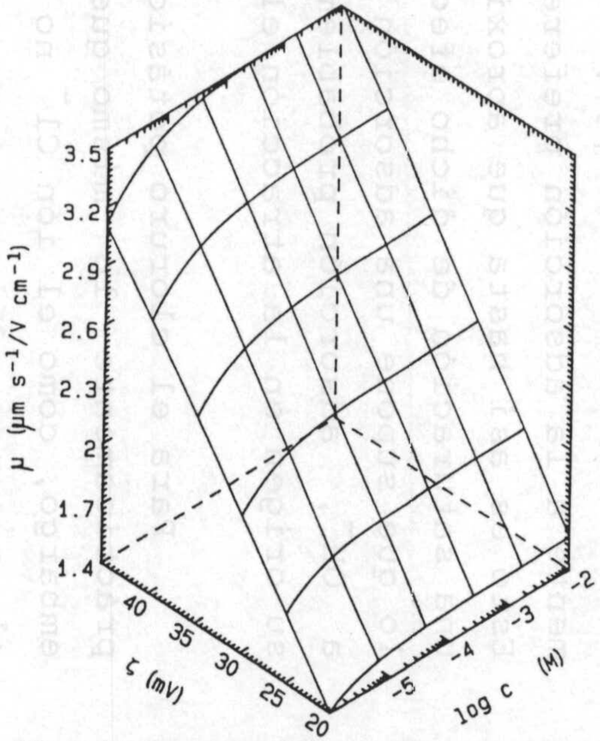



Fig. c.16 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=5.4 μm para el $Th(NO_3)_4$.

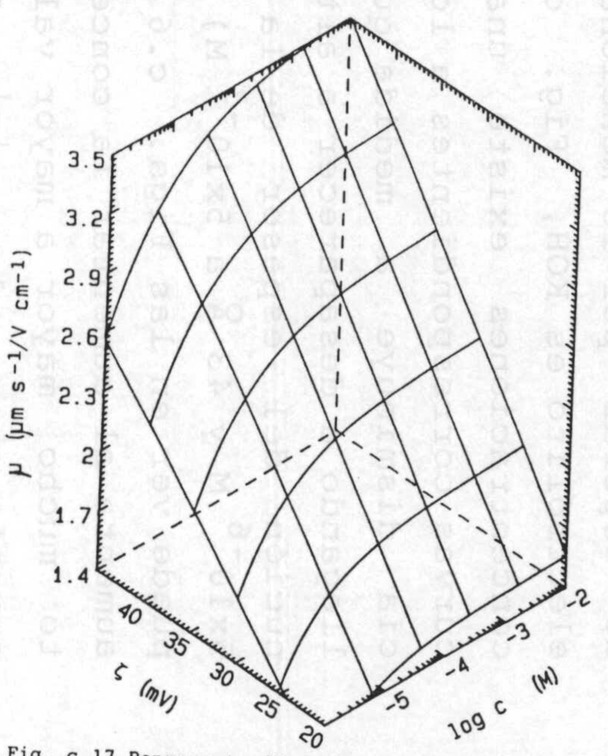



Fig. c.17 Representación de la función teórica c.1 para el modelo de O'Brien y White con r=1.4 μm para el $Th(NO_3)_4$.

de esperar por lo mencionado anteriormente. Cuando el electrólito es KOH, Fig. c.1, se encuentra que a bajas concentraciones existe una gran diferencia entre las curvas correspondientes a los tres modelos. Esta diferencia disminuye a medida que aumenta la concentración, llegando a desaparecer a altas concentraciones. La disminución del espesor de la doble capa (entre 1320 Å a $5x10^{-6}$ M y 43 Å a $5x10^{-3}$ M) explica este hecho. Como se puede ver en las Figs. c.6 y 7, el valor teórico de $|\mu|$ aumenta al aumentar la concentración, siendo dicho aumento mucho mayor a mayor valor de $|\zeta|$. En este caso el aumento observado en $|\zeta|$, Fig. c.1, es debido principalmente a la adsorción preferente de iones $OH^-$ frente a $K^+$. Esto es así hasta que aproximadamente a $10^{-3}$ M se produce una saturación de dicho efecto y empieza a disminuir $|\zeta|$, lo que supone una adsorción preferente de iones $K^+$ frente a $OH^-$, adsorción probablemente de tipo físico que tiene su origen en la atracción electrostática.

Para el cloruro potásico, Figs. c.2, 8 y 9, ocurre prácticamente lo mismo que en el caso anterior. Sin embargo, como el ión $Cl^-$ no es determinante del potencial el proceso de carga es menor con lo que se obtienen menores potenciales $\zeta$ y se reduce la concentración en la cual empieza a ser más importante el efecto de los iones $K^+$ como consecuencia de la interacción eléctrica catión-colesterol cargado negativamente.

En el caso del $CaCl_2$, el espesor de la doble capa varía entre 796 Å y 25 Å, lo que hace que las curvas empiezen a confluir a concentraciones más pequeñas como se puede observar en la Fig. c.3. $|\zeta|$ disminuye al aumentar la concentración para todo el intervalo ensayado, hecho indicativo, como deciamos, de una compresión de la

doble capa por efecto de los iones $Ca^{2+}$ junto con una mayor adsorción de dichos iones. Tanto en la Fig. c.10 como en la c.11 se puede observar cómo $|\mu|$ alcanza un máximo en función de $|\zeta|$ para las concentraciones más pequeñas. Ya se mencionó que este hecho ha sido el que nos ha inducido a determinar que el radio hidrodinámico de las partículas utilizadas en este trabajo no podían ser inferiores a 1.38 μm.

Cuando el electrólito es $AlCl_3$, Figs. c.13 y 14, la teoría predice un aumento en $|\mu|$ al aumentar la concentración, siendo dicho aumento mayor a mayor potencial zeta. En nuestro caso, Fig. c.4, sólo se produce una disminución en $|\zeta|$ así como en $|\mu|$, Fig. IV.4.b.2, debido principalmente al hecho de que el pH de la disolución disminuye al aumentar c y como vimos en el apartado IV.2.b, esto hacía que disminuyera la movilidad. Esta disminución en $|\zeta|$ supone una mayor adsorción de los iones positivos frente a los negativos. En la zona de movilidad y potencial zeta positivos es característico, como se puede observar en las Figs. c.14 y 15, un aumento en μ al aumentar la concentración para ζ constante. Por tanto, parte del aumento en μ observado en la Fig. IV.4.b.4 es debido a la compresión de la doble capa, pero también a un aumento en ζ provocado por los iones $Al^{3+}$ y por la disminución del pH de la disolución.

En el caso del $Th(NO_3)_4$, Fig. c.5, el espesor de la doble capa varía entre 640 Å y 13.9 Å, pero dado que el potencial zeta es más elevado que para el $AlCl_3$, la separación de las curvas es mayor a bajas concentraciones. Como se puede observar en las Figs. c.16 y 17, μ aumenta al aumentar la concentración para ζ constante. Este hecho, junto al resultado ya mencionado de una

disminución del pH de la disolución, explicaría el aumento en $\zeta$ observado a bajas concentraciones. Es de notar que el máximo en $\zeta$ y por tanto la saturación del anterior proceso de carga se alcanza a valores de $|\zeta|$ del mismo orden que para el KCl, Fig. c.2, pero a concentraciones mucho menores. A partir de dicho máximo, la superficie cargada positivamente impide la aproximación de más iones positivos, produciéndose una adsorción de los iones negativos con una posible expulsión de iones positivos ya adsorbidos.

Rastogi y col. (1981) también obtienen el potencial zeta del colesterol, en las mismas condiciones y métodos de análisis que los mencionados anteriormente en los apartados IV.2.c y IV.3.c, en presencia de iones divalentes como el $Ba^{2+}$, en disolución acuosa de $BaCl_2$, y de iones trivalentes como el $Al^{3+}$, en disolución acuosa de $AlCl_3$. Al variar la concentración de estos electrólitos entre $10^{-3}$ N y $4x10^{-2}$ N obtienen, mediante datos de electroósmosis, un aumento de $\zeta$ entre -30 a -87 mV para el $BaCl_2$ y entre 11 a 80 mV para el $AlCl_3$; mientras que mediante los datos de movilidad con la técnica de electroforesis de frontera móvil obtienen que $\zeta$ aumenta entre -102 a -138 mV para el $BaCl_2$ y entre 94 a 145 mV para el $AlCl_3$. Comparando dichos valores con los obtenidos en este trabajo, Figs. c.3 y 4, vemos que la segunda técnica da valores de $\zeta$ muy altos, mientras que la primera son del mismo orden para las concentraciones utilizadas en este trabajo. El aumento en $\zeta$ con la concentración de $AlCl_3$ está bastante de acuerdo con el mecanismo mencionado aquí, sin embargo es bastante sorprendente que $|\zeta|$ aumente al aumentar la concentración de $BaCl_2$ a las concentraciones utilizadas por estos autores. Dicho mecanismo supondría una expulsión de los iones positivos de

la capa interna con una adsorción, en este caso, de iones $Cl^-$, en contradicción con los resultados obtenidos ampliamente en este trabajo e incluso con sus propios datos para $AlCl_3$.

IV.4.d. INDICE DE ESTABILIDAD DE EILERS Y KORFF.

En las Figs. d.1 a 5 se representa el índice de estabilidad, $\zeta^2/\kappa$, de las suspensiones de colesterol en función de la concentración molar de diferentes electrólitos. En dichas figuras, los símbolos y las curvas son los transformados de los símbolos y de la curva, respectivamente, de las Figs. IV.4.b.1 y 2, mediante los mismos modelos mencionados en el apartado IV.2.c. El método seguido para ello ha sido análogo al empleado en los anteriores apartados de este capítulo, y en definitiva, corresponden a elevar al cuadrado los valores representados en las Figs. IV.4.c.1 a 5, y multiplicarlos por el espesor de la doble capa, ecuaciones IV.4.a.1, 2 o 9, según el electrólito utilizado.

La variación del índice de estabilidad con [KOH], Fig. d.1, es bastante similar al obtenido con la concentracion de NaCl a pH 6.5, Fig. IV.3.d.4. En este caso, se obtienen mayores valores del índice de estabilidad debido a los mayores valores de $|\zeta|$ obtenidos con el KOH, Fig. IV.4.c.1, frente a los obtenidos con el NaCl a pH 6.5, Fig. IV.3.c.2. El sistema será estable para concentraciones inferiores a $5x10^{-5}$ M de KOH y presentará una aglomeración creciente con el aumento de la concentración de KOH.

Para el KCl, Fig. d.2, obtenemos una variación simi-

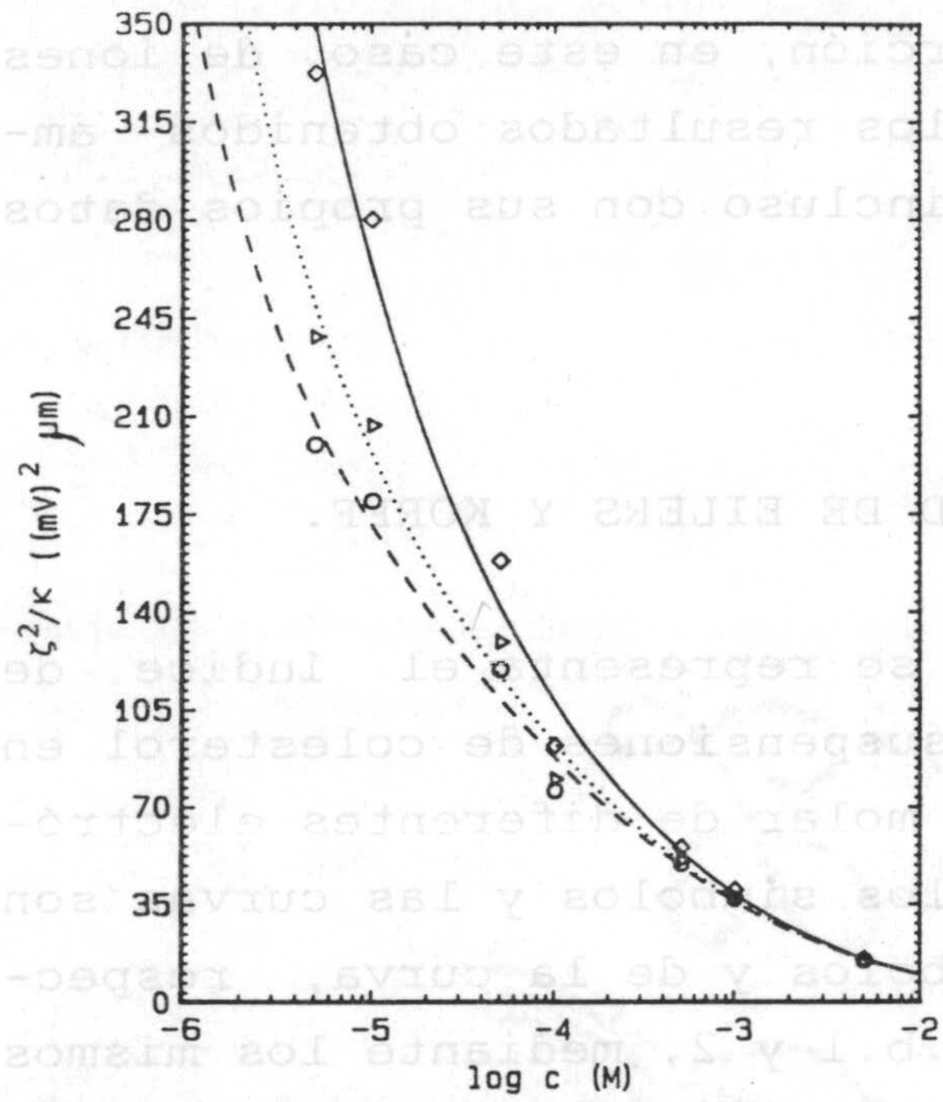



Fig. d.1 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en función de la concentración de KOH: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 µm.

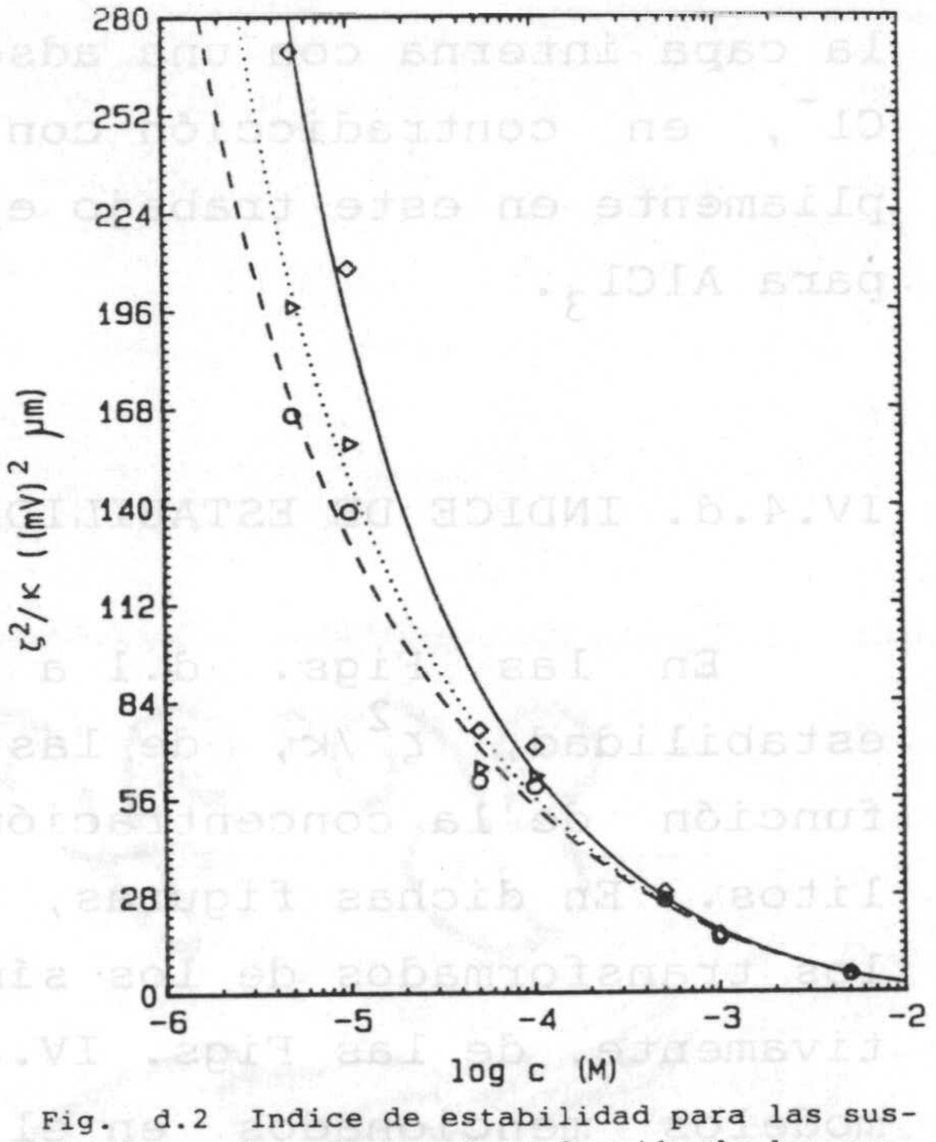



Fig. d.2 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en función de la concentración de KCl: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 µm.

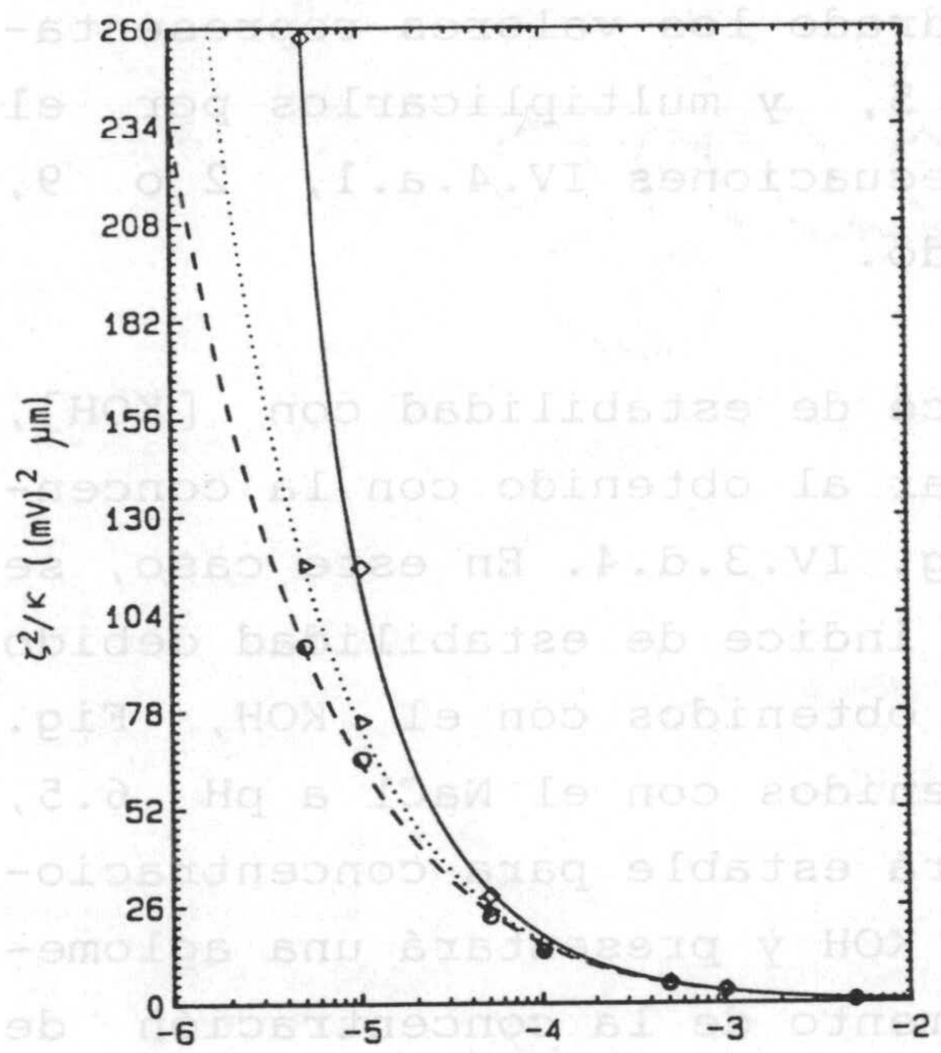



Fig. d.3 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en función de la concentración de $CaCl_2$: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 µm.

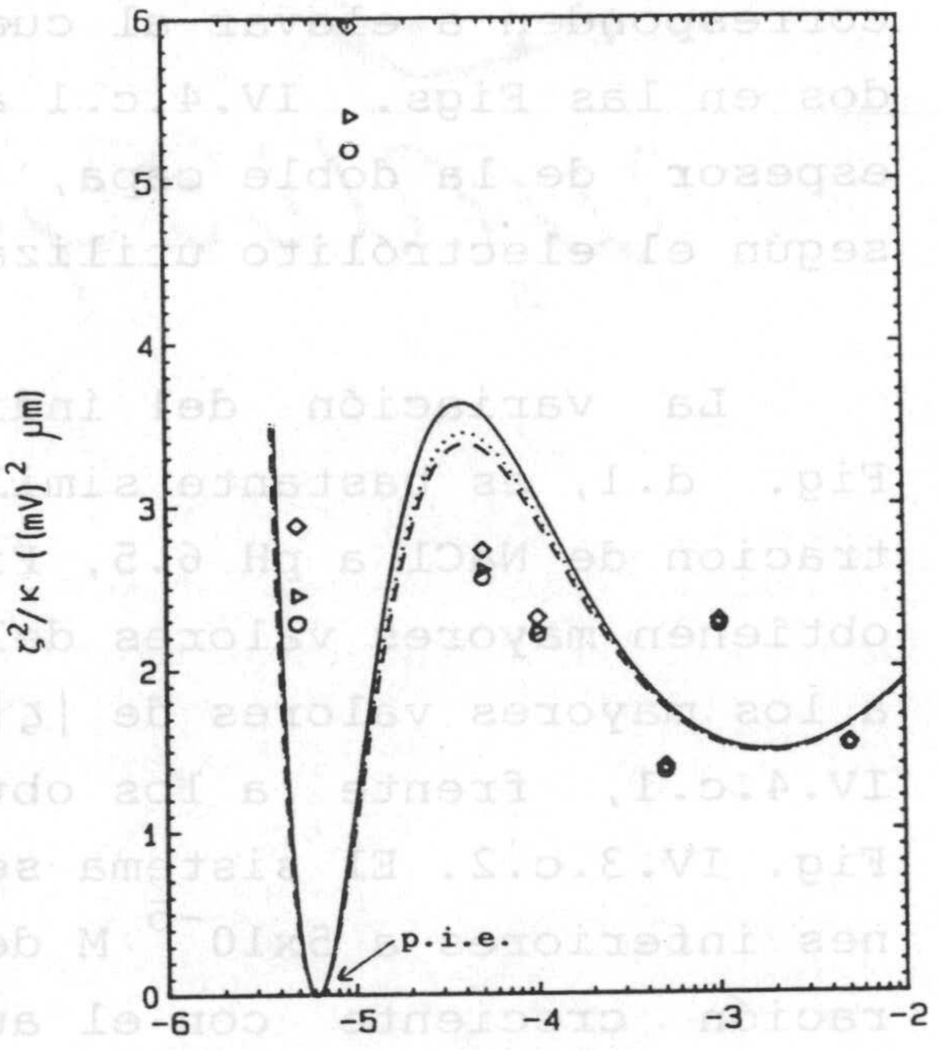



Fig. d.4 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en función de la concentración de $AlCl_3$: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ —— O'Brien-White r=1.4 µm.

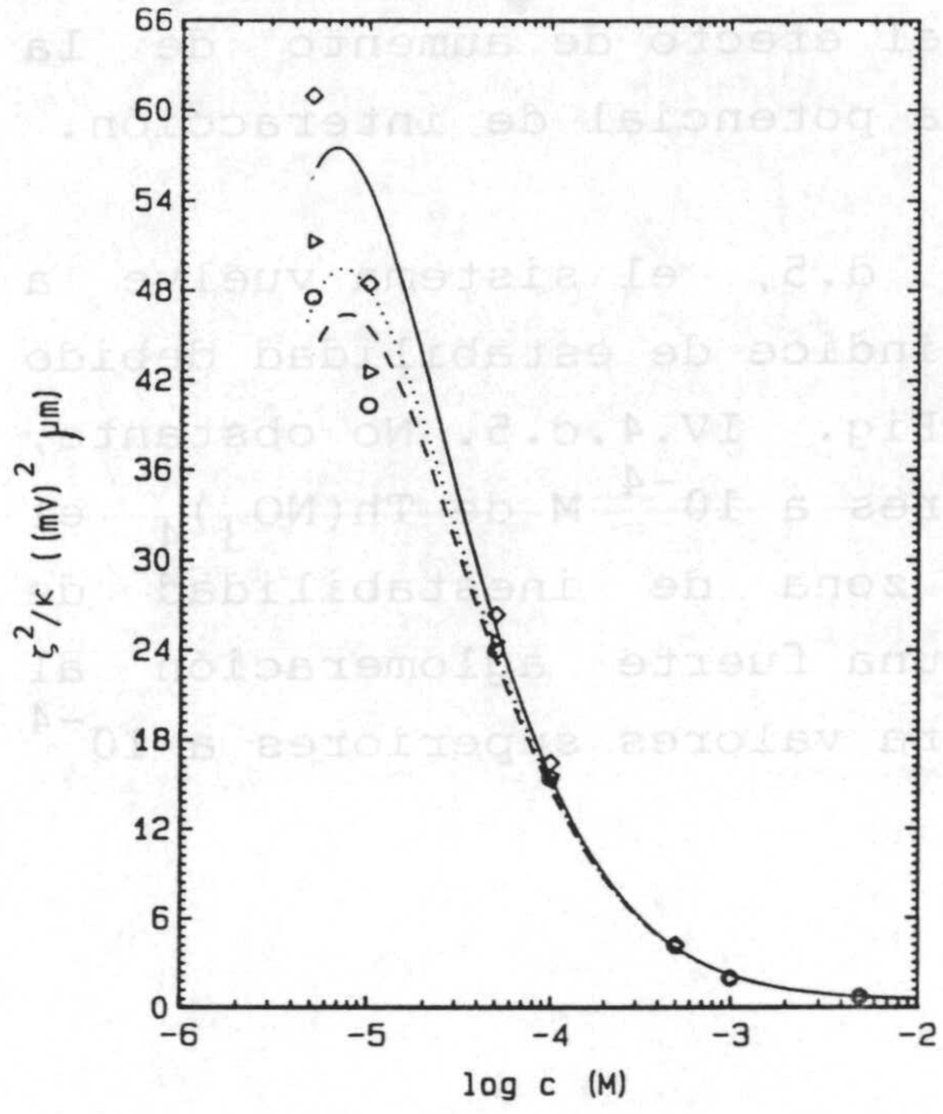



Fig. d.5 Indice de estabilidad para las suspensiones de colesterol en función de la concentración de $Th(NO_3)_4$: o ------ Smoluchowski; ▽ ..... O'Brien-White r=5.4 µm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 µm.

lar a la anterior, pero en este caso los valores del índice de estabilidad son inferiores incluso a los presentados por el NaCl a pH 6.5, Fig. IV.3.d.4, debido de nuevo a sus menores valores absolutos de $\zeta$, Fig. IV.4.c.2. El sistema será estable para concentraciones inferiores a $2x10^{-5}$ M, moderadamente estable entre $2x10^{-5}$ y $10^{-3}$ M, y presentará la máxima velocidad de aglomeración para concentraciones superiores a $10^{-3}$ M de KCl.

Para el $CaCl_2$, Fig. d.3, el índice de estabilidad disminuye apreciablemente respecto a los anteriores electrólitos monovalentes. Esto es debido por una parte a la mayor fuerza iónica de los electrólitos divalentes frente a los monovalentes a la misma concentración molar, y a que el valor de $|\zeta|$ para el $CaCl_2$, Fig. IV.4.c.3, disminuye monótonamente al aumentar la concentración. En este caso, el sistema será estable a concentraciones bastante inferiores a $10^{-5}$ M de $CaCl_2$; entre $10^{-5}$ y $2x10^{-4}$ M el sistema tenderá rápidamente a formar aglomerados de partículas de colesterol.

Para el $AlCl_3$, Fig. d.4, el sistema es inestable a todas las concentraciones ensayadas. Esto es debido a que presenta valores pequeños de $|\zeta|$, Fig. IV.4.c.4, y a pesar de que a partir de la concentración de cambio de signo de la carga superficial $\zeta$ aumenta al aumentar

[$AlCl_3$] es más importante el efecto de aumento de la fuerza iónica sobre la energía potencial de interacción.

Para el $Th(NO_3)_4$, Fig. d.5, el sistema vuelve a adquirir mayores valores del índice de estabilidad debido a los mayores valores de $\zeta$, Fig. IV.4.c.5. No obstante, para concentraciones inferiores a $10^{-4}$ M de $Th(NO_3)_4$ el sistema queda dentro de la zona de inestabilidad de Eilers y Korff y presentará una fuerte aglomeración al aumentar la concentración para valores superiores a $10^{-4}$ M de $Th(NO_3)_4$.

# V. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE SALES BILIARES

## V.1. INTRODUCCION.

Este capítulo está dedicado al estudio del efecto de distintas sales biliares, a diferentes concentraciones, sobre las propiedades eléctricas interfaciales del colesterol en dispersión acuosa. En primer lugar, y vista la importante influencia que tiene la temperatura sobre dichas propiedades, se estudia la variación de la movilidad electroforética y el potencial $\zeta$ con la concentración de dos sales biliares (colato y deoxicolato sódico: NaC y NaDC) para distintas temperaturas y pH natural. En una segunda parte, se consideran variaciones de pH a temperatura constante y, finalmente, se estudia el comportamiento del colesterol, a pH natural y 25 $^{o}$C, al variar la concentración de diversas sales biliares (forma sódica) conjugadas con la glicina (glicocolato NaGC, glicodeoxicolato NaGDC y glicoquenodeoxicolato NaGCDC), y la tauri-

na (taurocolato NaTC, taurolitocolato NaTLC, taurodeoxicolato NaTDC y tauroquenodeoxicolato NaTCDC).

En todos los casos las suspensiones utilizadas contienen NaCl a concentración constante de $10^{-2}$ M, con objeto de mantener relativamente constante la fuerza iónica de la disolución. De esta forma, las variaciones de movilidad serán debidas esencialmente a la distinta afinidad de las sales biliares por la superficie del colesterol.

## V.2. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SAL BILIAR Y TEMPERATURA.

### V.2.a. INTRODUCCION.

Si representamos la sal biliar por NaB ($B^-$ será, respectivamente, el ión colato o el deoxicolato) tendremos en estos sistemas las siguientes especies iónicas: $B^-$, $Cl^-$, $Na^+$, $H^+$ y $OH^-$, y sus concentraciones estarán sometidas a la condición de electroneutralidad, al valor del producto iónico del agua y a la constante de disociación, Ka, del ácido biliar correspondiente, de acuerdo con las ecuaciones:

$$[Na^+]+[H^+]=[B^-]+[Cl^-]+[OH^-]$$

$$[H^+][OH^-]=Kw(T) \qquad (a.1)$$

$$\frac{[H^+][B^-]}{[HB]}=10^{-pKa}$$

Experimentalmente se encontró que el pH del sistema no

varió apreciablemente del valor 6.5 en todo el intervalo de concentraciones estudiado. En las ecuaciones (a.1), pKa depende de las condiciones del medio y varía entre 5.0 y 5.5 para el ácido cólico, y entre 5.3 y 6.3 para el deoxicólico (O'Connor y col. 1983). Es fácil encontrar entonces la dependencia del espesor de la doble capa $\kappa^{-1}$ con la concentración c=[NaB]:

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{10^{-3}\varepsilon kT}{2N_A e^2\left(c\left(1+10^{pKa-6.5}\right)^{-1}+10^{-2}+Kw(T)10^{6.5}\right)}\right)^{1/2} \qquad (a.2)$$

Se deduce de esta expresión que al aumentar la concentración de NaB, manteniendo constante la temperatura, disminuye el espesor de la doble capa. Si lo que se mantiene constante es la concentración de NaB y se aumenta la temperatura, también disminuye el espesor de la doble capa. Sin embargo, debido a la presencia del término $10^{-2}$ correspondiente a la concentración de NaCl, las variaciones anteriores son pequeñas en todo el rango de concentraciones y temperaturas utilizados. Así, por ejemplo, haciendo la aproximación

$$[B^-]\sim c \qquad (a.3)$$

se encuentra que $\kappa^{-1}$ varía entre 28.65 Å, para $10^{-3}$ M de NaB y 45 $^{o}$C, y 30.52 Å, para $10^{-6}$ M de NaB y 20 $^{o}$C. Como pudimos comprobar en el capítulo IV, para dichos valores de $\kappa^{-1}$ la relación movilidad-potencial zeta es independiente de la concentración de electrólito empleado con un error máximo del 0.1%. Es por esto por lo que para calcular el potencial zeta se ha empleado la aproximación (a.3) con lo que las funciones teóricas calculadas son válidas para cualquier tipo de sal biliar. Otra aproximación utilizada ha sido la de tomar para el ión $B^-$ una conductancia límite equivalente a 25 $^{o}$C de 23.1

$cm^2 ohm^{-1}/equiv.g.$

## V.2.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

En las Figs. b.1 a 3 se representa la movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y diversas temperaturas, en función de la concentración de NaC. En dichas figuras se aprecia que la movilidad es negativa para todas las temperaturas y concentraciones estudiadas. En líneas generales, puede decirse que μ aumenta (se hace más negativa) al hacerlo la concentración de colato, excepto a las temperaturas más elevadas (40 y 45 $^0$C) en donde aparece un máximo para una concentración próxima a $10^{-4}$ M.

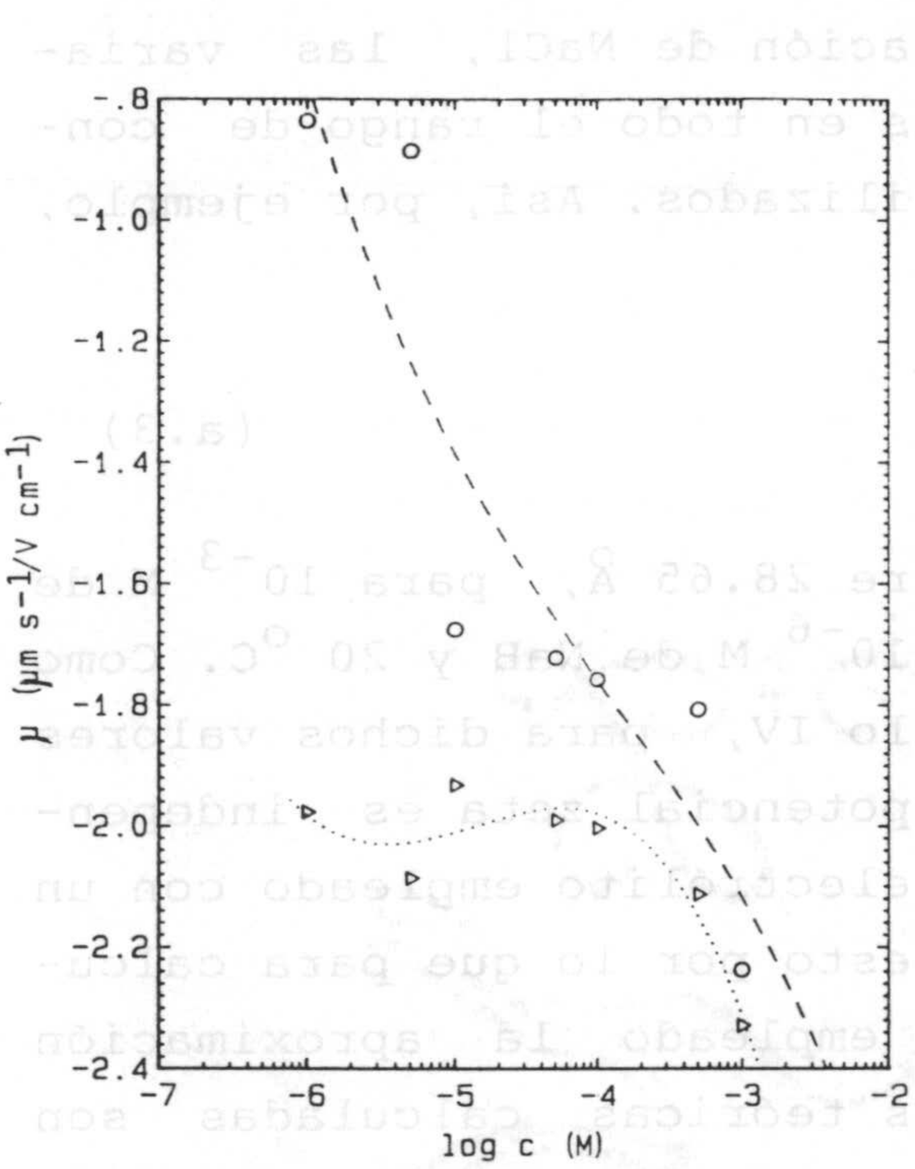



Fig. b.1 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración molar de NaC: o ------ 20 $^o$C; ▷ ..... 25 $^o$C.

La variación con la temperatura se muestra en las Figs. b.4 y 5, donde se representa μ para concentraciones dadas de colato sódico. Nótese cómo independientemente de esta concentración el modo de variación de μ con T es siempre muy similar, apareciendo un máximo para temperaturas próximas a 300 K y un mínimo cuando la temperatura toma valores alrededor de los 310 K. Hay que decir, no obstante, que la significación de esos extremos no es siempre la misma (así, por ejemplo, son muy suaves cuan-

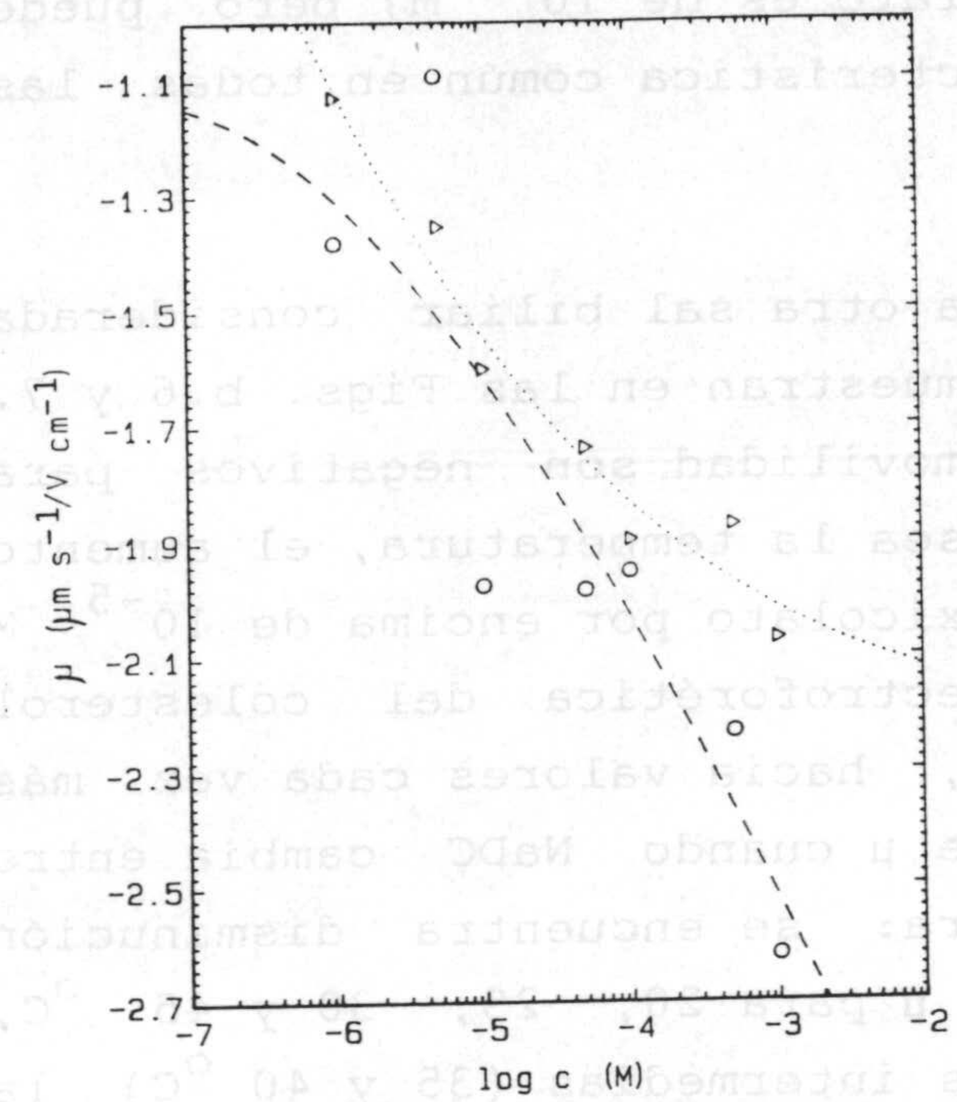



Fig. b.2 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración molar de NaC: o ------ 30 °C; ▷ ..... 35 °C.

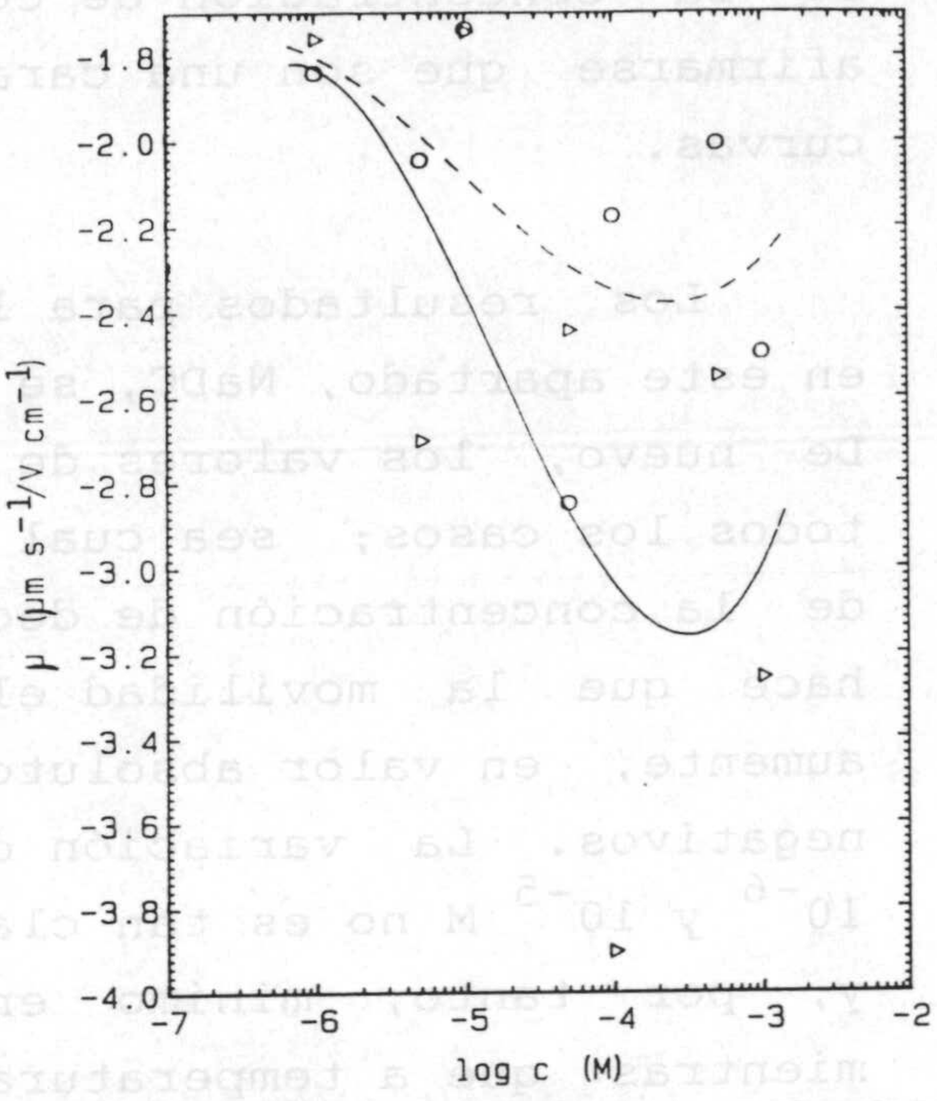



Fig. b.3 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración molar de NaC: o ------ 40 °C; ▷ ..... 45 °C.

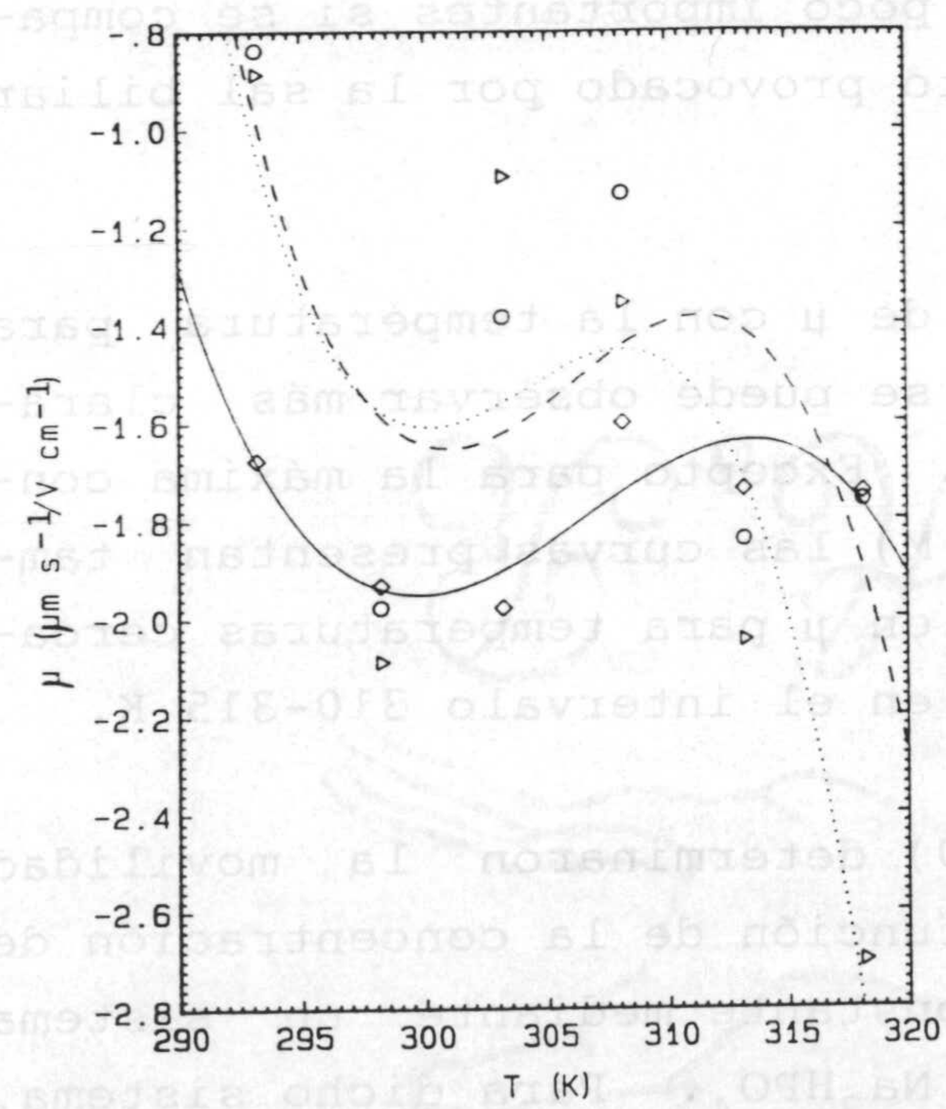



Fig. b.4 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la temperatura: o ------ $10^{-5}$ M; ▷ ..... $5x10^{-6}$ M; ◇ _____ $10^{-5}$ M de NaC.

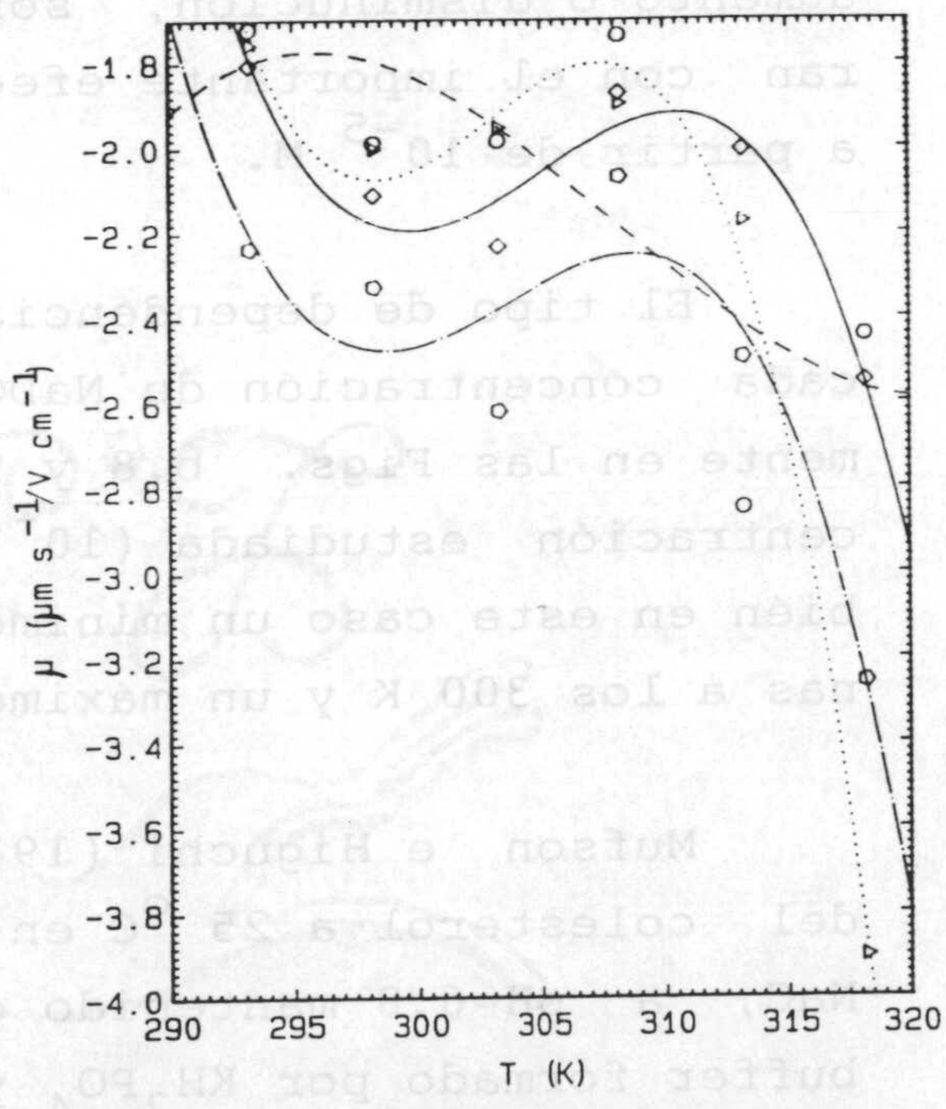



Fig. b.5 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la temperatura: o ------ $5x10^{-5}$ M; ▷ ..... $10^{-4}$ M; ◇ _____ $5x10^{-4}$ M; ⬡ -.-.-. $10^{-3}$ M de NaC.

do la concentración de colato es de $10^{-4}$ M) pero puede afirmarse que son una característica común en todas las curvas.

Los resultados para la otra sal biliar considerada en este apartado, NaDC, se muestran en las Figs. b.6 y 7. De nuevo, los valores de movilidad son negativos para todos los casos; sea cual sea la temperatura, el aumento de la concentración de deoxicolato por encima de $10^{-5}$ M hace que la movilidad electroforética del colesterol aumente, en valor absoluto, hacia valores cada vez más negativos. La variación de μ cuando NaDC cambia entre $10^{-6}$ y $10^{-5}$ M no es tan clara: se encuentra disminución y, por tanto, mínimo en μ para 20, 25, 30 y 45 $^{o}$C, mientras que a temperaturas intermedias (35 y 40 $^{o}$C) la movilidad aumenta en el intervalo citado. Debe decirse sin embargo que los cambios en esa zona, ya sean de aumento o disminución, son poco importantes si se comparan con el importante efecto provocado por la sal biliar a partir de $10^{-5}$ M.

El tipo de dependencia de μ con la temperatura para cada concentración de NaDC se puede observar más claramente en las Figs. b.8 y 9. Excepto para la máxima concentración estudiada ($10^{-3}$ M) las curvas presentan también en este caso un mínimo en μ para temperaturas cercanas a los 300 K y un máximo en el intervalo 310-315 K.

Mufson e Higuchi (1970) determinaron la movilidad del colesterol a 25 $^{o}$C en función de la concentración de NaC, a pH=6.8 mantenido constante mediante un sistema buffer formado por $KH_2PO_4$ y $Na_2HPO_4$. Para dicho sistema, del que no especifica la fuerza iónica, encuentran una movilidad de -1.7 μm $s^{-1}$/V $cm^{-1}$ para $10^{-6}$ y $10^{-5}$ M de

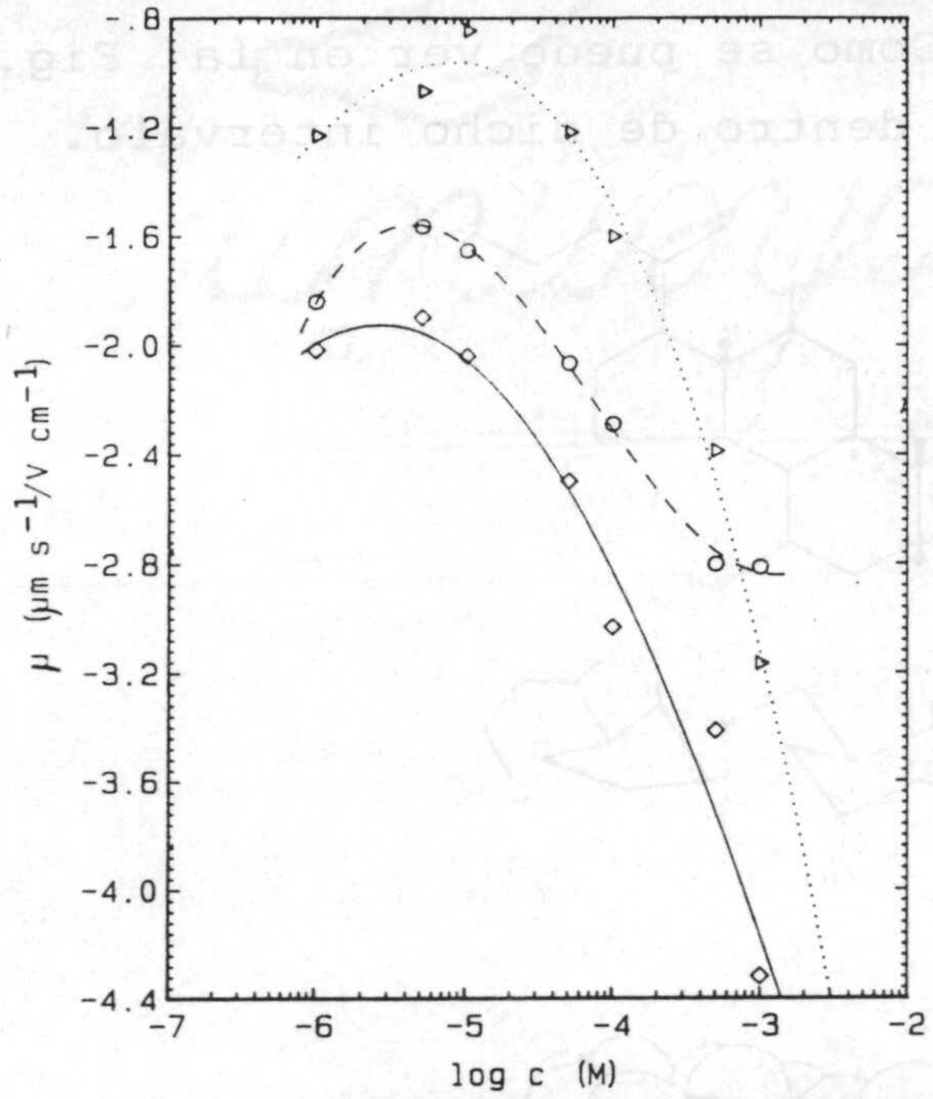



Fig. b.6 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ 20 °C; ▷ ..... 25 °C; ◇ _____ 30 °C.

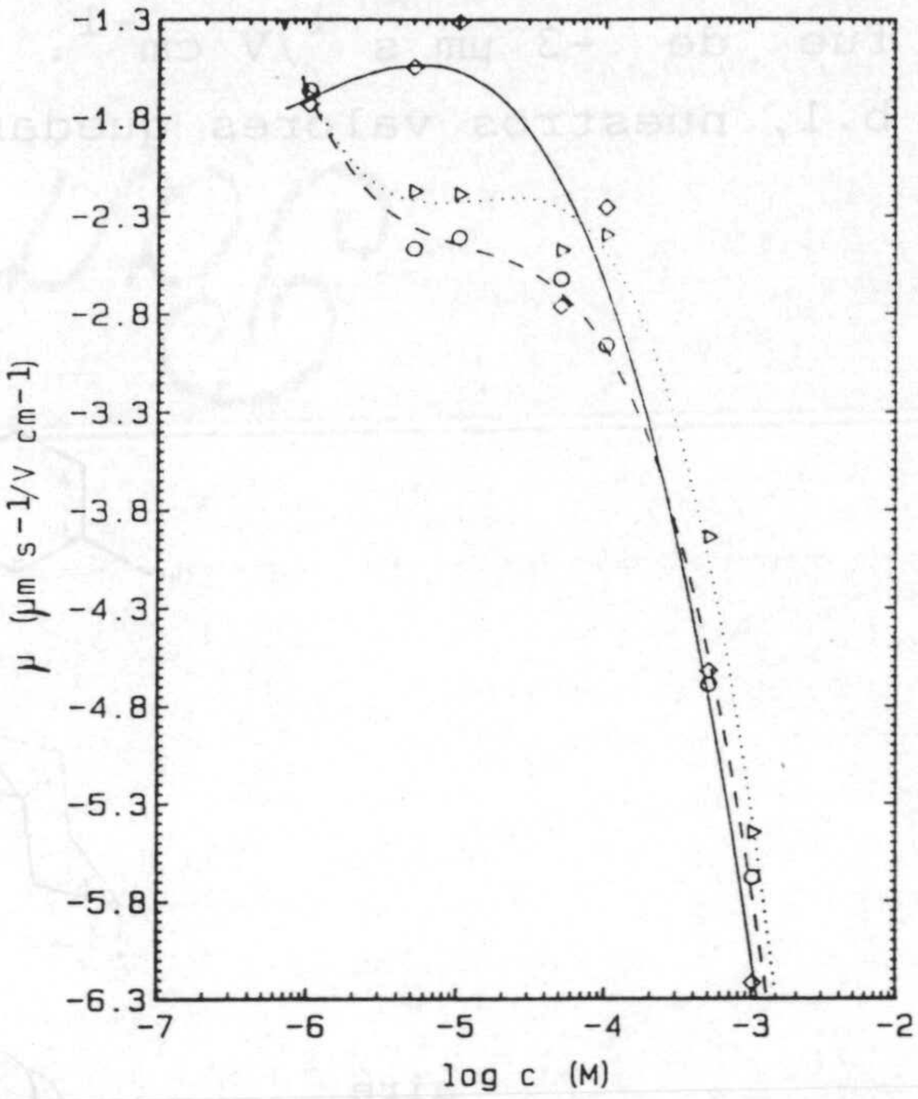



Fig. b.7 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ 35 °C; ▷ ..... 40 °C; ◇ _____ 45 °C.

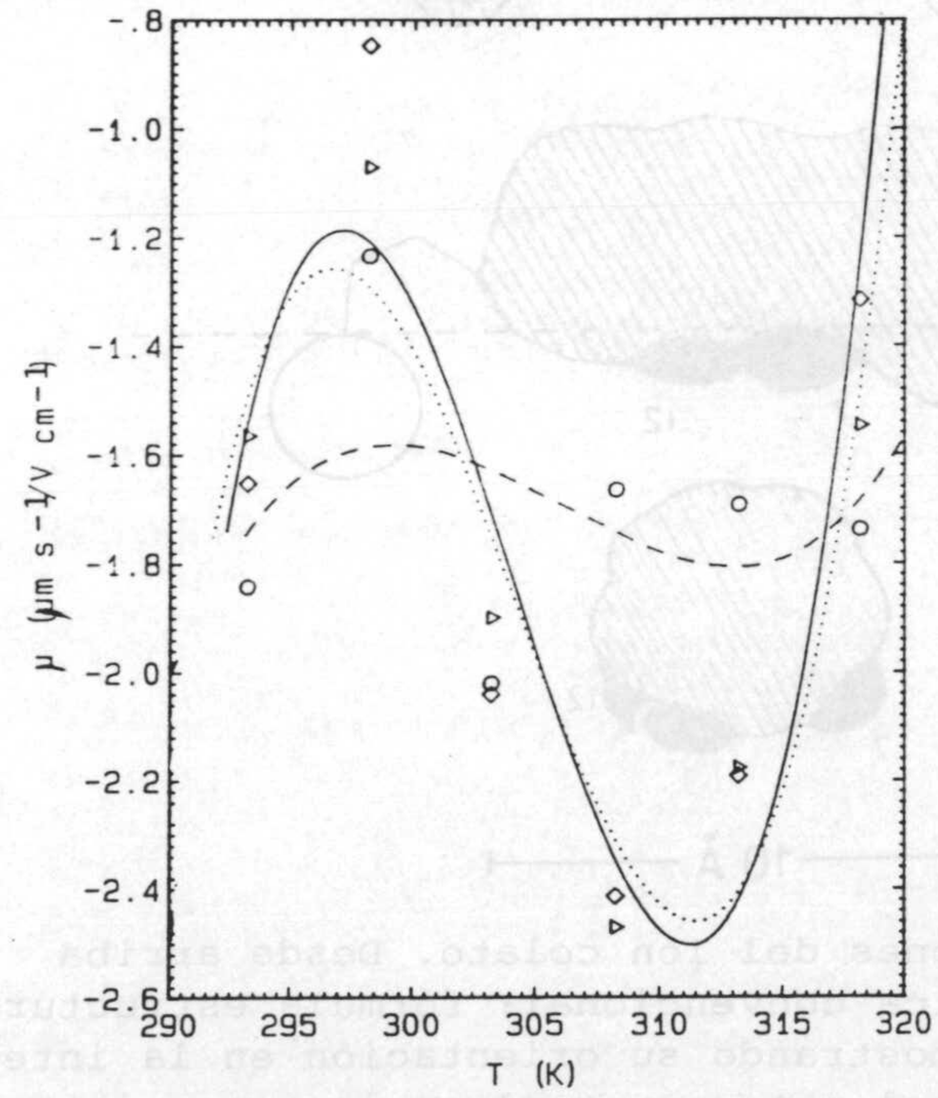



Fig. b.8 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la temperatura: o ------ $10^{-6}$ M; ▷ ..... $5x10^{-6}$ M; ◇ _____ $10^{-5}$ M de NaDC.

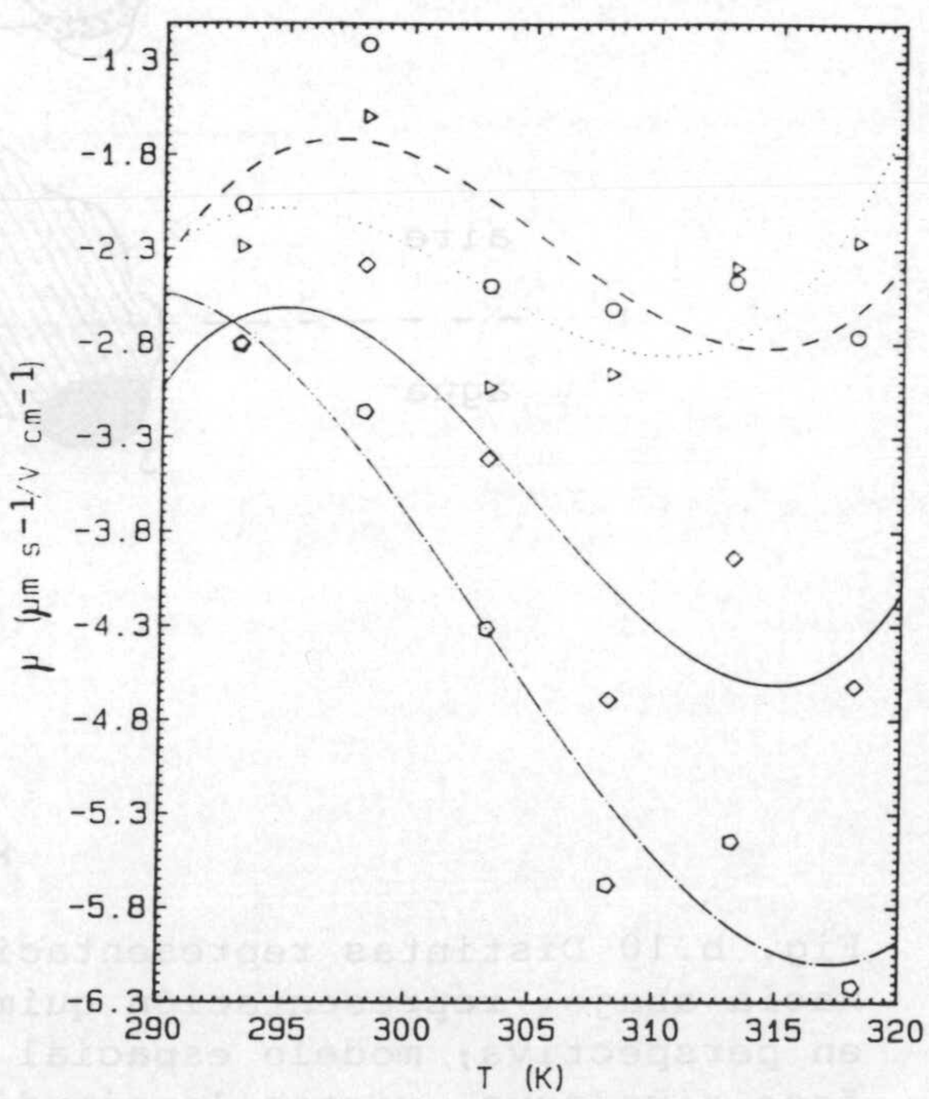



Fig. b.9 Movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la temperatura: o ------ $5x10^{-5}$ M; ▷ ..... $10^{-4}$ M; ◇ _____ $5x10^{-4}$ M; ⬡ -·-·-· $10^{-3}$ M de NaDC.

NaC, mientras que para $10^{-4}$ y $10^{-3}$ M la movilidad medida fue de -3 µm $s^{-1}$/V $cm^{-1}$. Como se puede ver en la Fig. b.1, nuestros valores quedan dentro de dicho intervalo.

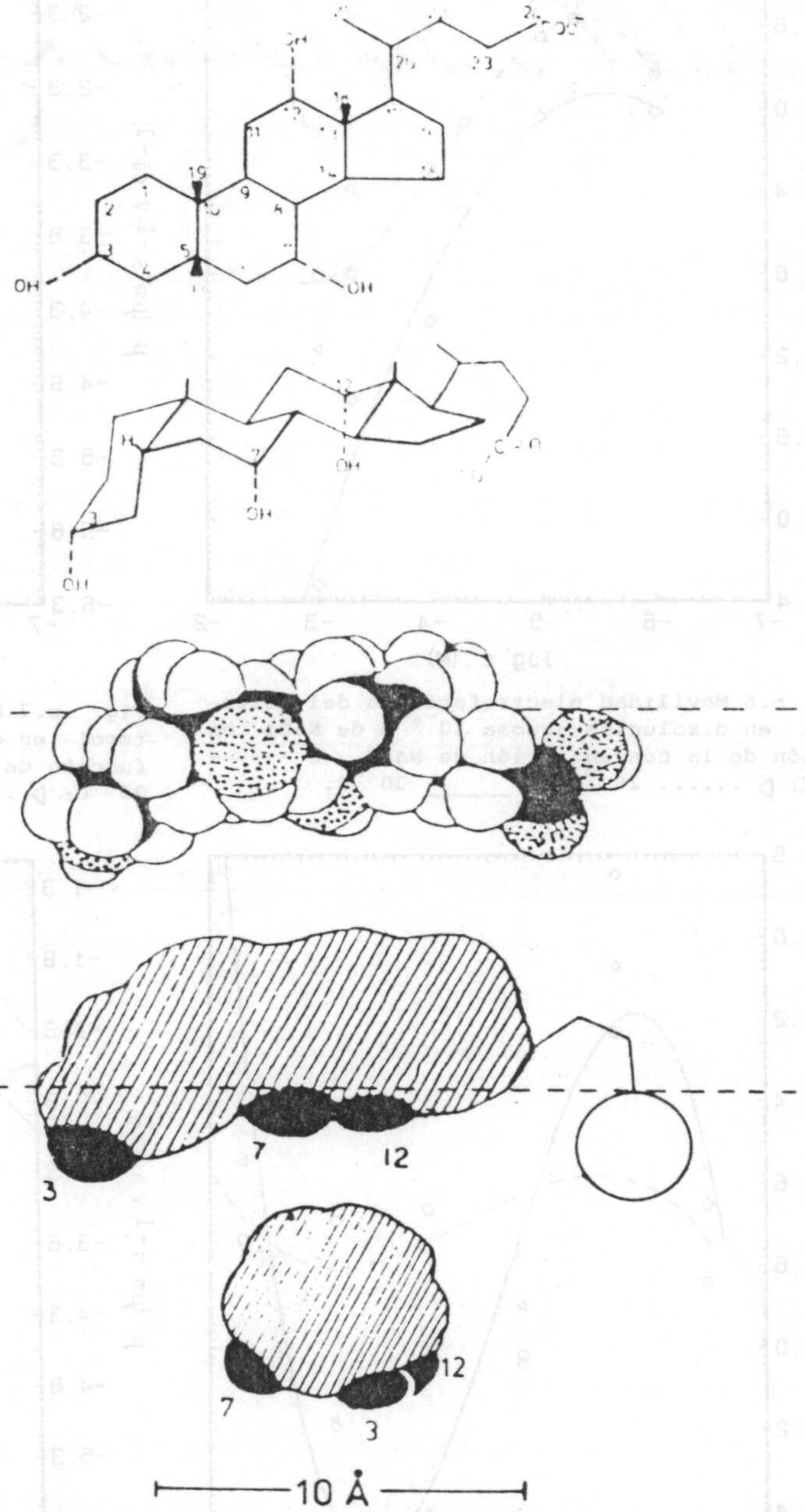



Fig. b.10 Distintas representaciones del ión colato. Desde arriba hacia abajo: representación química convencional; fórmula estructural en perspectiva; modelo espacial mostrando su orientación en la interfase aire/agua; vistas longitudinal y transversal en la misma interfase.

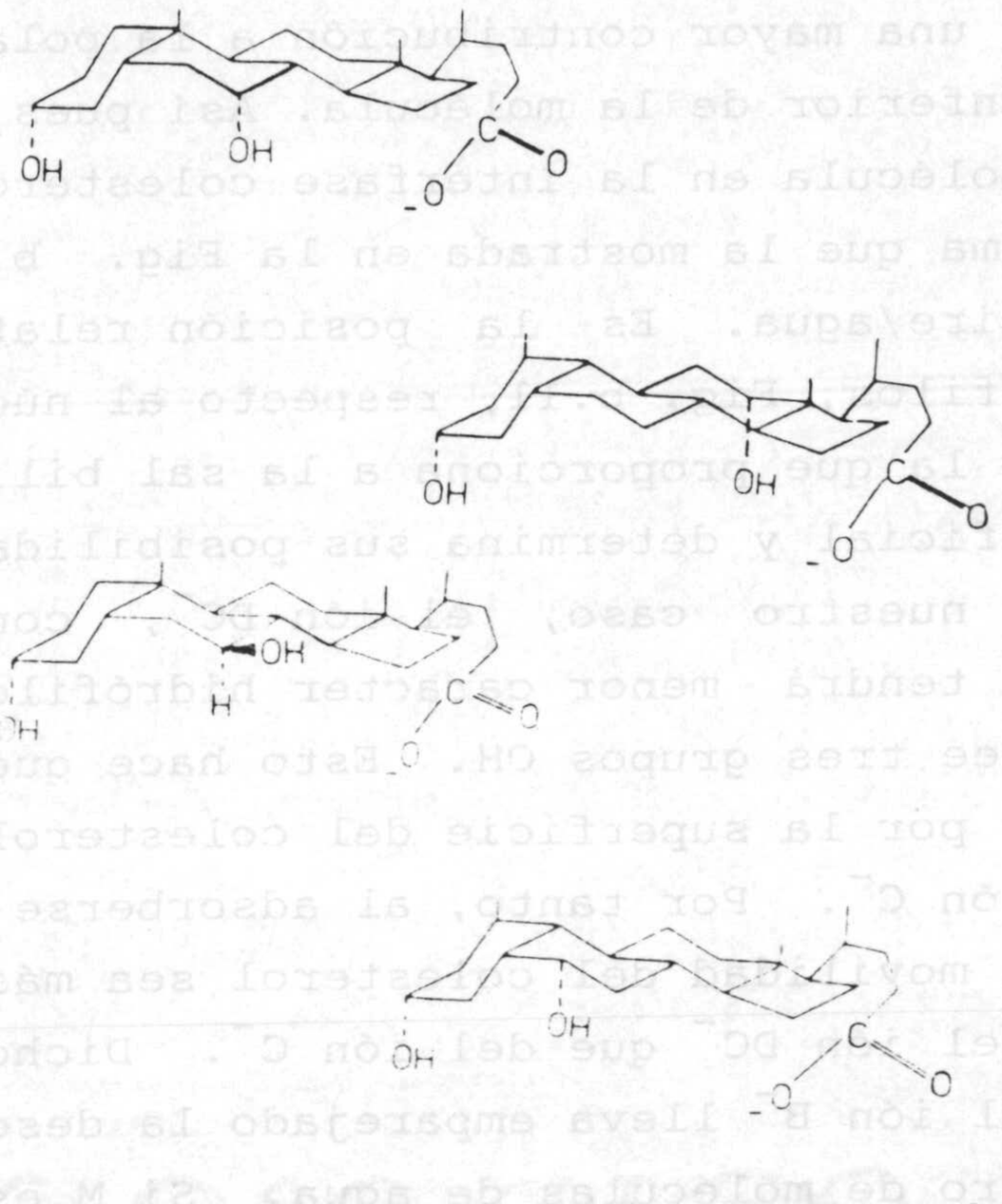



Fig. b.11 Fórmula estructural en perspectiva de los iones (desde arriba hacia abajo): quenodeoxicolato; deoxicolato; ursodeoxicolato e hiodeoxicolato.

La comparación entre los valores de movilidad en presencia de NaC (Figs. b.1 a 3) y de NaDC (Figs. b.6 y 7) muestra que, para cada temperatura, con el NaDC se alcanzan mayores valores, en valor absoluto, de movilidad que con NaC. Existen diversos factores que permiten explicar dicha diferencia. Por ejemplo, en la fórmula estructural en perspectiva del ión colato, Fig. b.10, se observa que los tres grupos hidroxilos quedan bajo el plano del esqueleto del esteroide. La peculiar conformación de los anillos A y B hace que los grupos hidroxilos de las posiciones 3 y 7 queden más cerca entre sí. En un extremo del núcleo hay una corta cadena alifática que termina en un grupo carboxílico ($COO^-$), fuertemente hidrófilo. La movilidad de la cadena permite al grupo polar

posicionarse en el mismo plano que los grupos hidroxilos, produciendo una mayor contribución a la polaridad de la superficie inferior de la molécula. Así pues, la disposición de la molécula en la interfase colesterol/disolución será la misma que la mostrada en la Fig. b.10 para la interfase aire/agua. Es la posición relativa de los grupos hidrófilos, Fig. b.11, respecto al núcleo esteroide hidrófobo la que proporciona a la sal biliar su actividad superficial y determina sus posibilidades de agregación. En nuestro caso, el ión $DC^-$, con dos grupos hidroxilos, tendrá menor caracter hidrófilo que el ión $C^-$, que posee tres grupos OH. Esto hace que la afinidad del ión $DC^-$ por la superficie del colesterol sea mayor que la del ión $C^-$. Por tanto, al adsorberse más sobre él hará que la movilidad del colesterol sea más negativa en presencia del ión $DC^-$ que del ión $C^-$. Dicho proceso de adsorción del ión $B^-$ lleva emparejado la desorción de un cierto número de moléculas de agua. Si M es un sitio de adsorción de una molécula de agua entonces el anterior proceso se puede expresar mediante el equilibrio

$$B^- + mMH_2O \rightleftarrows M_mB^- + mH_2O \qquad (b.1)$$

donde el número de moléculas de agua, m, desplazadas por el ión $B^-$ dependerá, entre otras cosas, del tamaño de éste así como de su orientación respecto a la superficie. El anterior proceso supone un aumento efectivo de la densidad de carga superficial y una variación del valor del potencial superficial. Esta variación provendrá tanto del aumento de carga negativa como del momento dipolar de las moléculas de $H_2O$ y $B^-$, que dependiendo de su orientación respecto a la superficie, hará que aumente o disminuya el potencial en la capa interna de la interfase colesterol/disolución. Ciertamente, la mayor afinidad del

ión $DC^-$ que la del ión $C^-$ por la superficie del colesterol puede verse contrarrestada por la mayor concentración de iones $C^-$ en la disolución, debido al hecho de que el pKa del HC es menor que el del HDC como se ha comentado en el apartado V.a. Sin embargo, para el ácido biliar tendremos un equilibrio de adsorción semejante al (b.1):

$$HB+mMH_2O \rightleftarrows M_mHB+mH_2O \qquad (b.2)$$

Dado que el momento dipolar del HDC es muy parecido al del HC (3.22 y 3.84 debye, respectivamente) (Kumler y Halverstadt 1942), se tendrá una mayor contribución del HDC debido a su mayor concentración en disolución y a su mayor afinidad por la superficie del colesterol.

Esta mayor afinidad del NaDC respecto a la del NaC por la superficie del colesterol queda también puesta de manifiesto en el mayor poder solubilizante del colesterol que presenta el NaDC respecto al obtenido con el NaC (Sugihara y col. 1982).

Esto es debido, como hemos comentado anteriormente, al hecho de que la reducción de un grupo hidroxilo del NaDC respecto al NaC intensifica relativamente la hidrofobicidad de la sal biliar, dando lugar a menores concentraciones micelares críticas, mayores números de agregación y un mayor núcleo hidrófobo, con mayor capacidad para solubilizar. En el caso del NaC, con tres grupos hidroxilos, las micelas tendrán un tamaño más pequeño y una estructura menos compacta que la del NaDC.

Evidentemente, estas características de las sales biliares se reproducirán con menor o mayor intensidad en la capa interna de la interfase colesterol/disolución, e

incluso antes de que aparezcan en el seno de la disolución, debido al hecho de su mayor concentración en la capa interna. Resulta, pues, conveniente mencionar aquí algunas de las características de las disoluciones de sales biliares.

Según Carey y Small (1970), las sales biliares son las moléculas surfactantes con mayor importancia biológica. La distinta intensidad de dicho caracter se ve influenciada por la estructura molecular de la sal biliar, el pH de la disolución, la concentración de contraiones, la temperatura, el efecto de aditivos, etc... (Carey y Small 1972). En los casos en que la mayoria de dichos factores se mantienen constantes, existe una relación entre el número de agregación de las moléculas, la concentración micelar crítica y la solubilidad de la sal biliar (Kratohvil y Dellicolli 1968; Carey y Small 1969; Small 1968). En general:

(1) las sales biliares trihidroxiladas tienden a tener valores de concentración micelar crítica algo mayores que las sales dihidroxiladas

(2) la C.M.C. disminuye al aumentar la concentración de contraiones y

(3) la C.M.C. para las sales trihidroxiladas decrece sustancialmente al disminuir el pH de la disolución (O'Connor y Wallace 1985).

En la explicación del comportamiento de la movilidad con la temperatura en presencia de NaC, Figs. b.4 y 5, o de NaDC, Figs. b.8 y 9, hay que tener en cuenta dos factores antagónicos entre sí. Por un lado, el aumento de

temperatura favorece la formación de enlaces hidrófobos ya que la transferencia de hidrocarbonos desde un ambiente acuoso a uno no polar es endotérmico (Nemethy y Scheraga 1962). Esto favorecerá la adsorción en la interfase colesterol/disolución a la vez que la formación de micelas en la disolución (Carey y Small 1969). Si el efecto de adsorción es más importante que el de formación de micelas, la movilidad variará en valor absoluto, aumentando o disminuyendo dependiendo de la disposición de las moléculas respecto a la superficie. Por otra parte, al aumentar la temperatura disminuye la constante dieléctrica. Esto hará que aumenten las fuerzas repulsivas entre las partes hidrófilas de las moléculas, lo que inducirá una menor tendencia a asociarse entre sí para formar agregados y una menor adsorción debido a la naturaleza ya cargada de la interfase colesterol/disolución. De la importancia relativa de estos efectos dependerá la marcha de la movilidad del colesterol con T en presencia de NaC o NaDC.

## V.2.c. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. c.1 a 6 se representa el potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y diversas temperaturas en función de la concentración de NaC. En dichas figuras, los símbolos y las curvas son los transformados de los símbolos y curvas correspondientes de las Figs. V.2.b.1 a 3 según las hipótesis y procedimientos mencionados en el apartado IV.2.c.

Los resultados muestran que, en todos los casos, los valores de $\zeta$ obtenidos con el modelo de O'Brien y White con r=1.4 µm son superiores a los obtenidos con r=5.4 µm

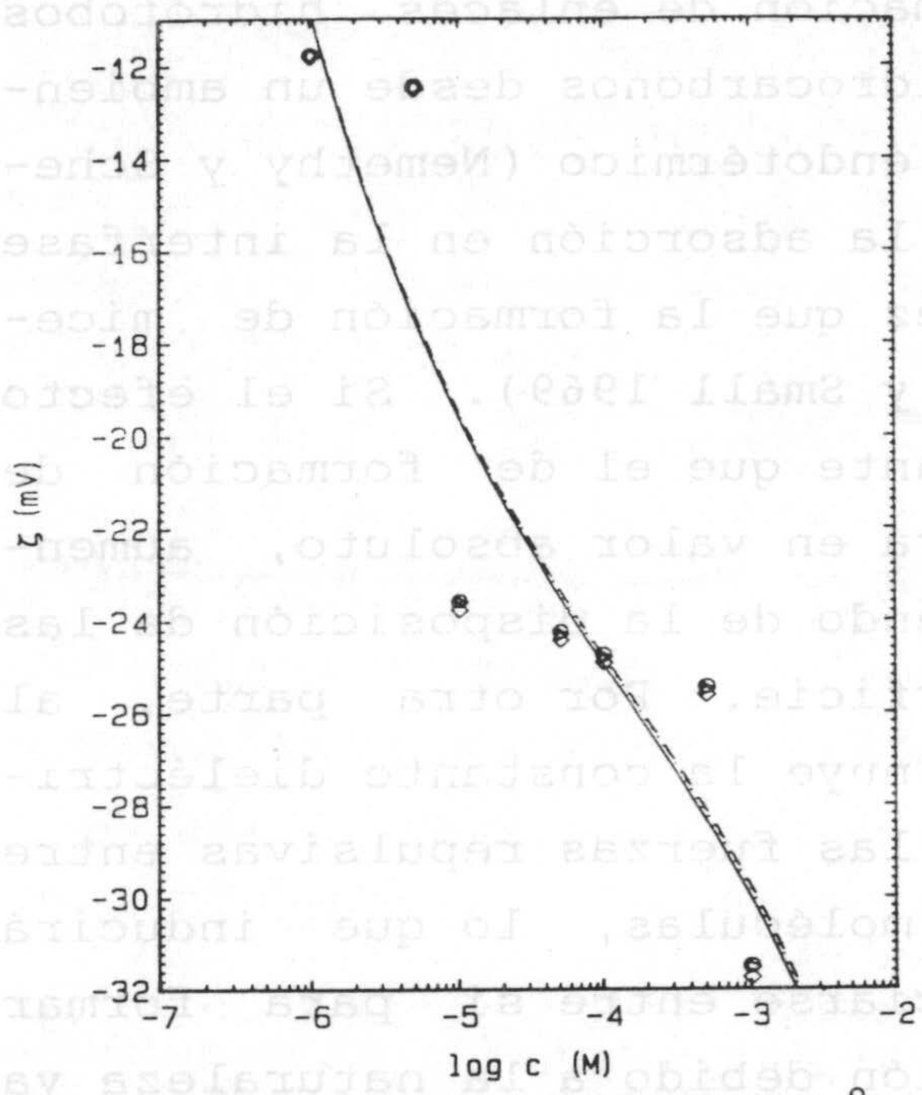



Fig. c.1 Potencial zeta del colesterol a 20 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

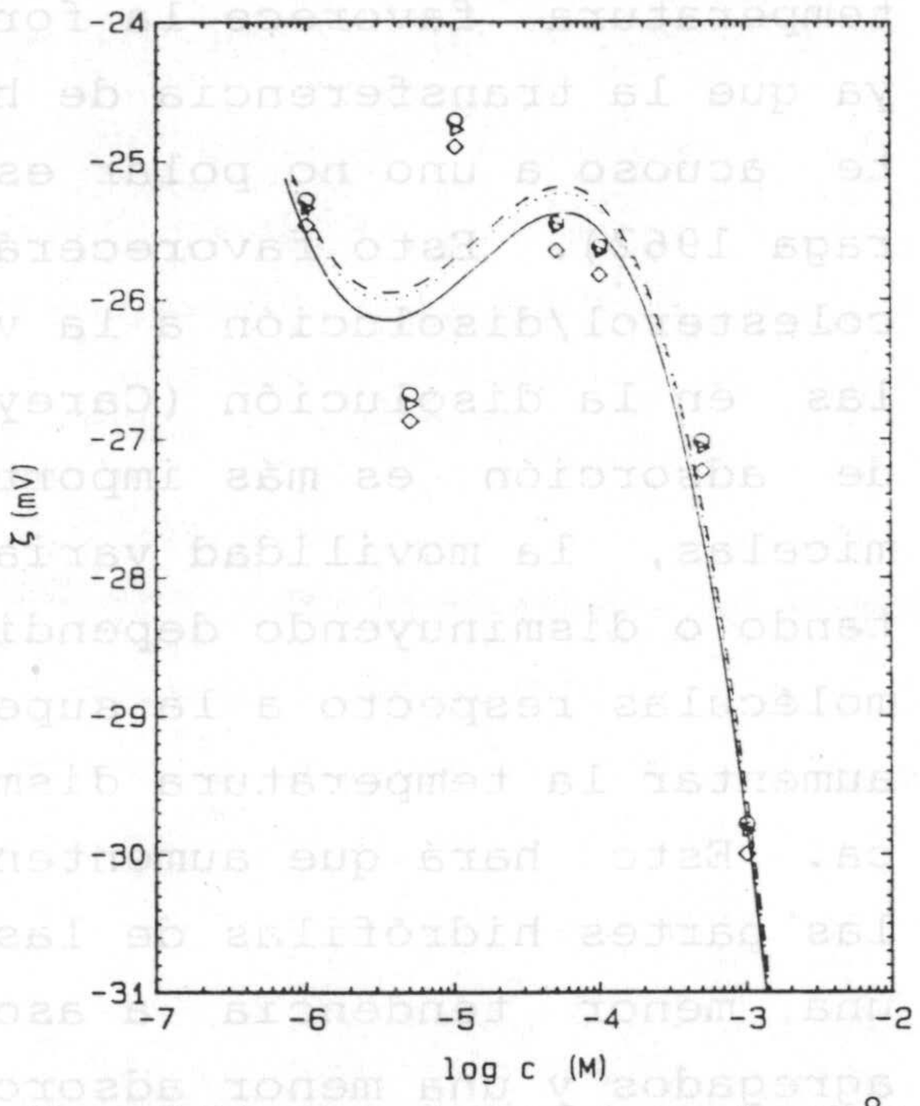



Fig. c.2 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

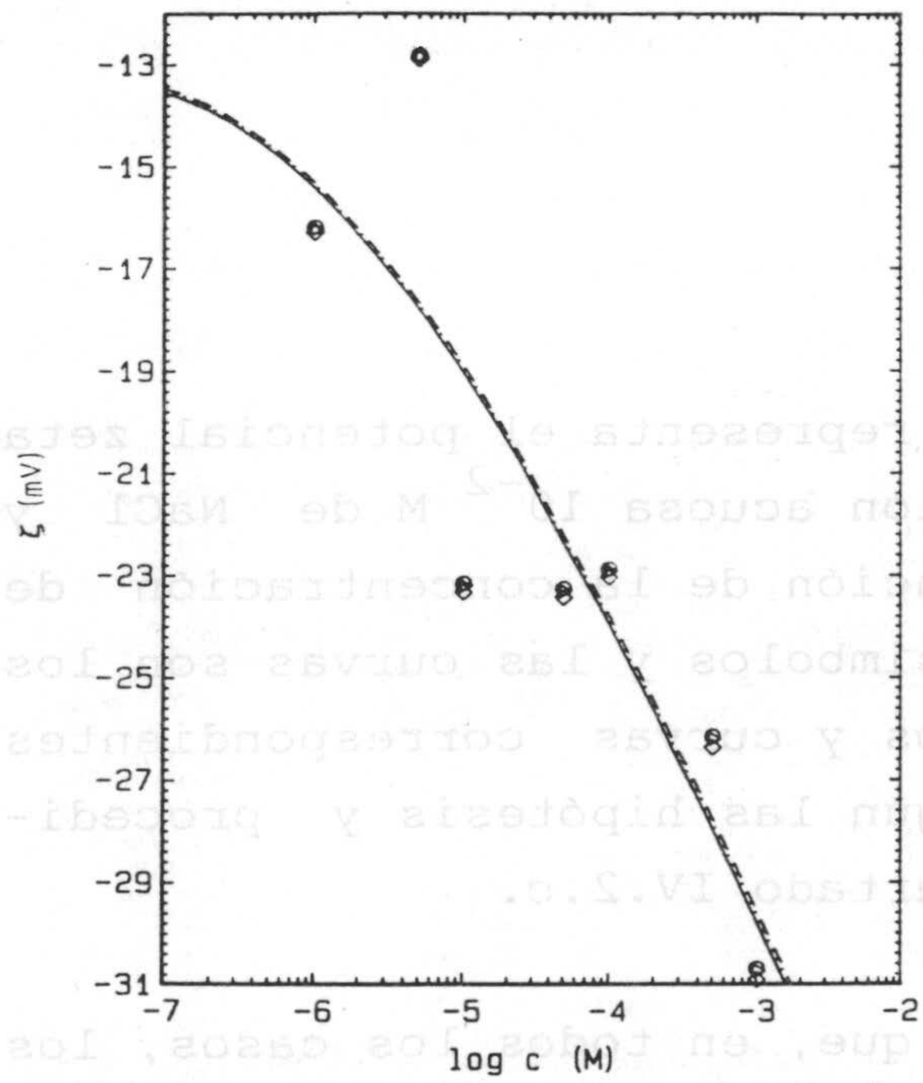



Fig. c.3 Potencial zeta del colesterol a 30 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

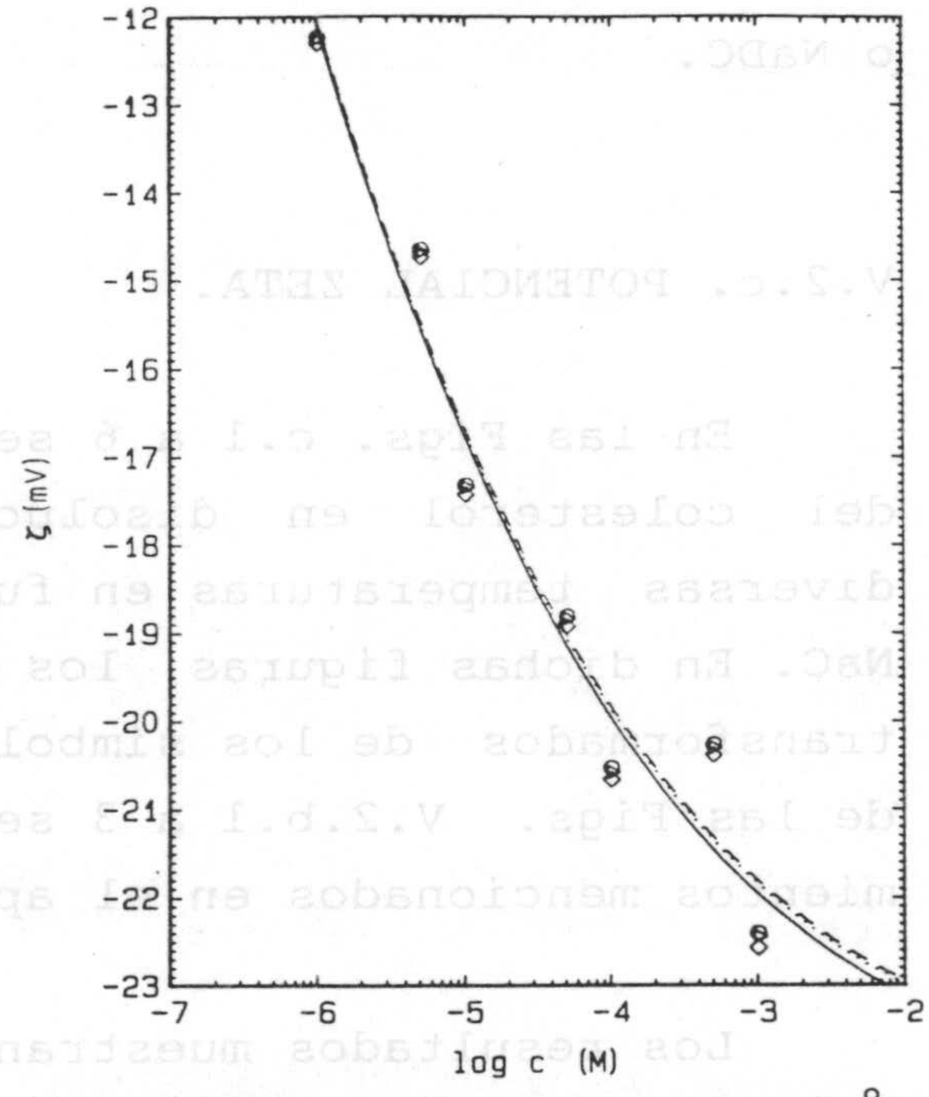



Fig. c.4 Potencial zeta del colesterol a 35 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

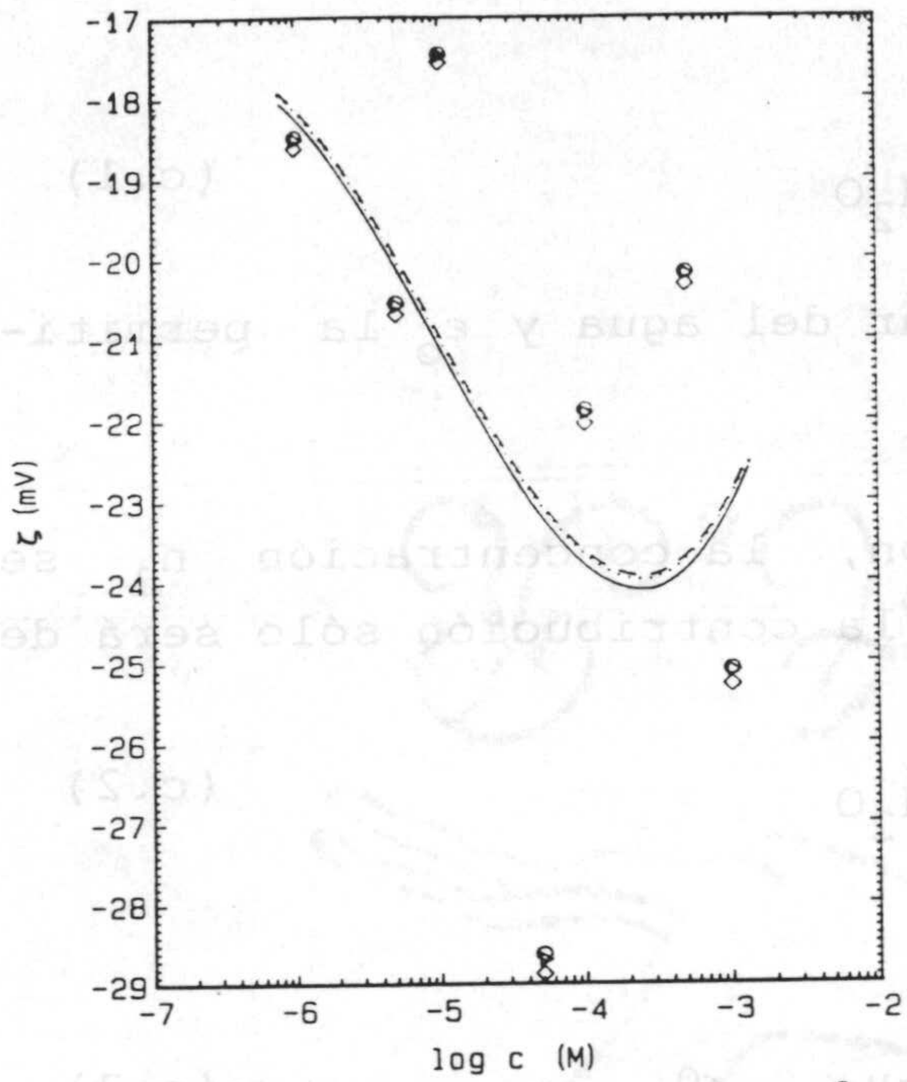



Fig. c.5 Potencial zeta del colesterol a 40 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

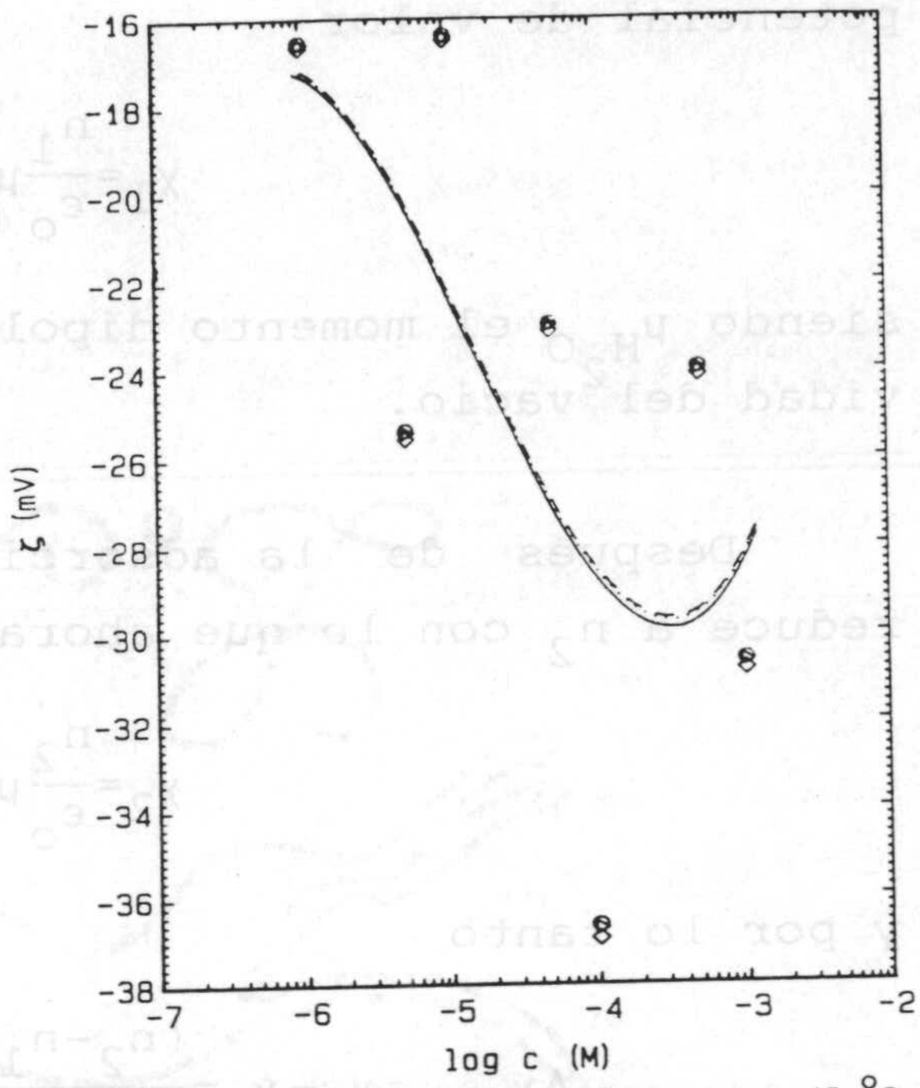



Fig. c.6 Potencial zeta del colesterol a 45 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

o mediante el modelo de Smoluchowski. Las diferencias, que son poco importantes, aumentan cuando lo hace el potencial zeta calculado.

En la Fig. IV.3.c.2 se puede ver que el potencial zeta del colesterol a 25 °C en presencia de $10^{-2}$ M de NaCl es -30 mV, obteniendose un valor parecido cuando el electrólito es KCl, Fig. IV.4.c.2. En nuestro caso, este valor de ζ se alcanza para las concentraciones más elevadas de NaC. Este hecho está de acuerdo con los mecanismos de adsorción descritos por las ecuaciones V.2.b.1 y 2 suponiendo que una gran mayoria de los dipolos de agua, así como los de sal biliar, se orientan con su polo positivo dirigido hacia la superficie. En efecto, si es $n_1$ la concentración de dipolos de $H_2O$ por unidad de área, antes de la adsorción de NaC o HC, tenemos, según la ecuación II.B.2.3, que dichos dipolos contribuyen con un

potencial de valor

$$\chi_1=\frac{n_1}{\varepsilon_o}\mu_{H_2O} \qquad (c.1)$$

siendo $\mu_{H_2O}$ el momento dipolar del agua y $\varepsilon_o$ la permitividad del vacio.

Después de la adsorción, la concentración $n_1$ se reduce a $n_2$ con lo que ahora la contribución sólo será de

$$\chi_2=\frac{n_2}{\varepsilon_o}\mu_{H_2O} \qquad (c.2)$$

y por lo tanto

$$\Delta\chi_{H_2O}=\chi_2-\chi_1=\frac{(n_2-n_1)}{\varepsilon_o}\mu_{H_2O} \quad <0 \qquad (c.3)$$

Luego si suponemos (Smith, 1981) que durante dicho proceso no ha variado la actividad de los iones determinantes del potencial, lo que está justificado a bajas concentraciones de NaC, tendremos, según la ecuación II.B.2.5 que

$$\Delta\psi=-\Delta\chi_{H_2O}>0 \qquad (c.4)$$

es decir, el potencial (-) disminuye, en valor absoluto, o se hace más positivo, que es lo que se observa en las Figs. c.1 a 6, con $\zeta$, a bajas concentraciones de NaC. Paralelamente al anterior proceso de desorción de moléculas de $H_2O$, existe una adsorción de $C^-$ y HC. Análogamente, podemos obtener los términos de $\chi_{C-}$ y $\chi_{HC}$, que serán positivos si adoptan la misma orientación que las moléculas de agua desplazadas, pero serán inferiores en valor absoluto debido al menor número de moléculas dipolares involucradas en el proceso de adsorción. Además, habrá un aumento en $|\sigma_o|$ debido a la carga del ión $C^-$ adsorbido.

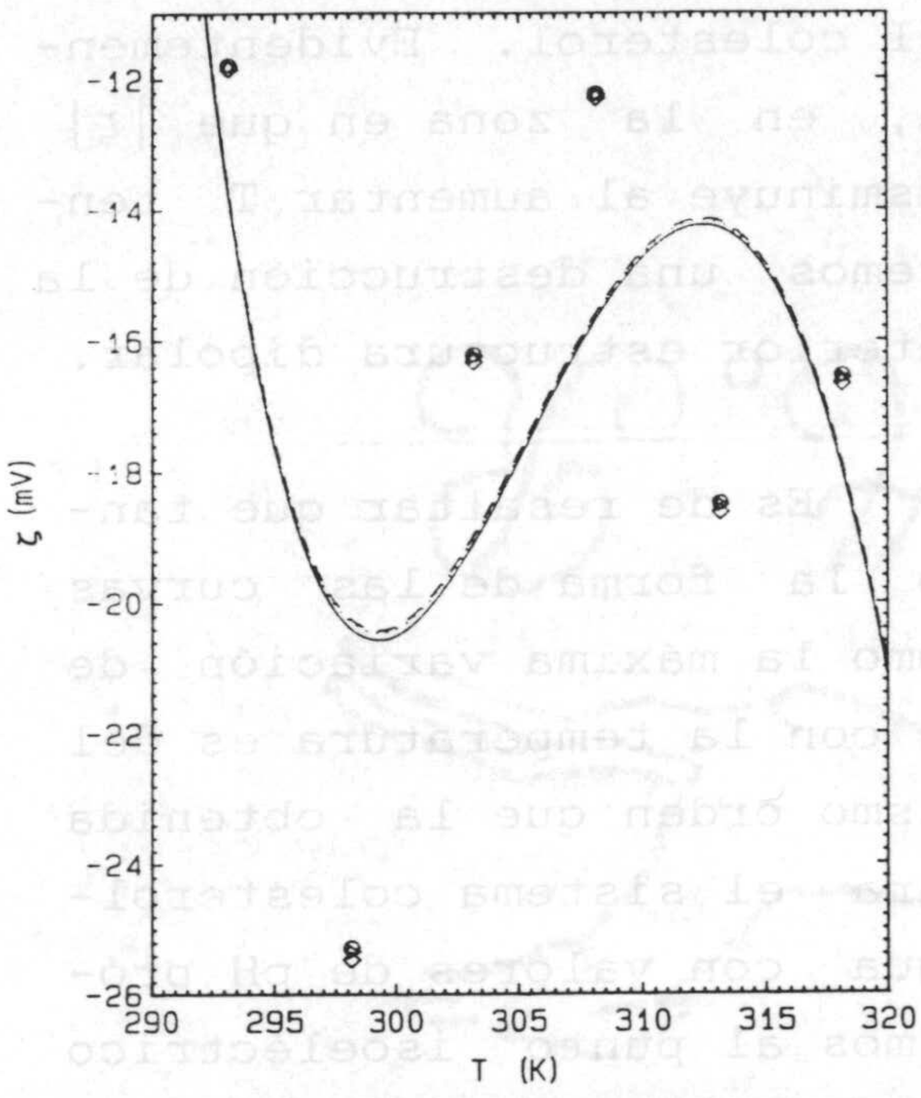



Fig. c.7 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-6}$ M de NaC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

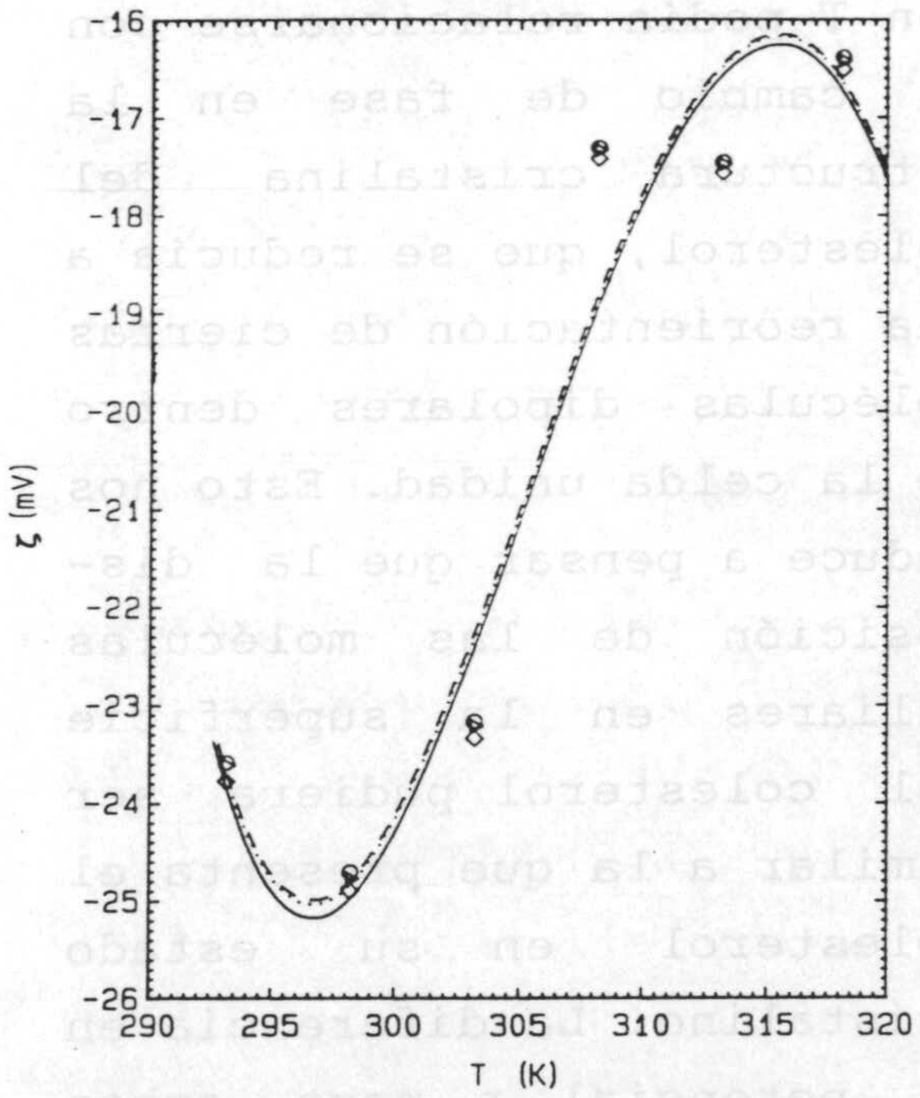



Fig. c.8 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-5}$ M de NaC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

Estos últimos procesos suponen un aumento en $|\zeta|$ que crecerá al aumentar la concentración de NaC, hecho que ocurre en general en las Figs. c.1 a 6.

La forma en que el potencial $\zeta$ varía con la temperatura, para concentraciones dadas de NaC, es prácticamente la misma para los distintos valores de NaC; en las Figs. c.7 a 10 mostramos algunos ejemplos. En ellas puede observarse que, en general, en ambos extremos del intervalo de temperaturas considerado, $|\zeta|$ aumenta al aumentar T. Según vimos en la Fig. IV.2.c.22 para el pH 6.5, ésta era la tendencia natural de $\zeta$ al aumentar T. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el valor del potencial $\chi$ debido a los momentos dipolares de las moléculas en la capa interna de la interfase colesterol-disolución, ecs. c.1 a 4, esta tendencia implica un aumento del número de moléculas dipolares que orientan sus dipolos con la parte

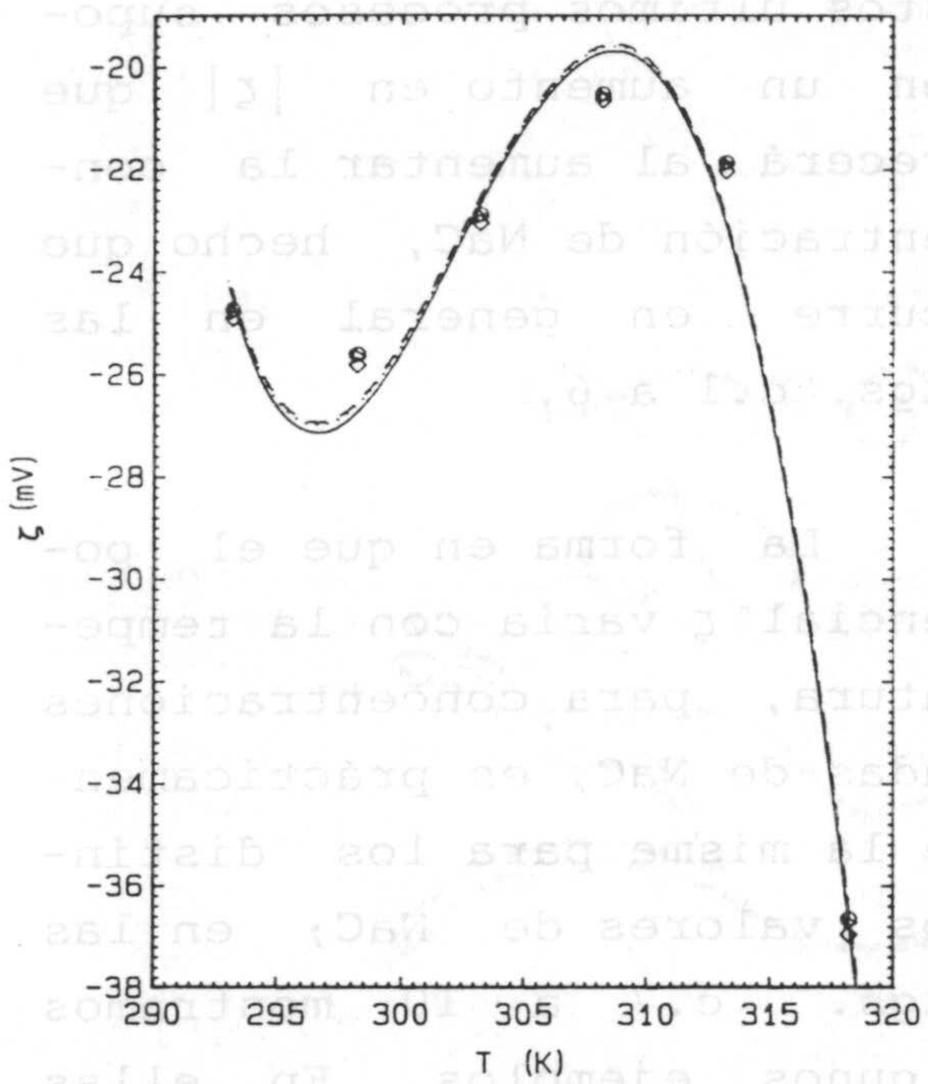



Fig. c.9 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-4}$ M de NaC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

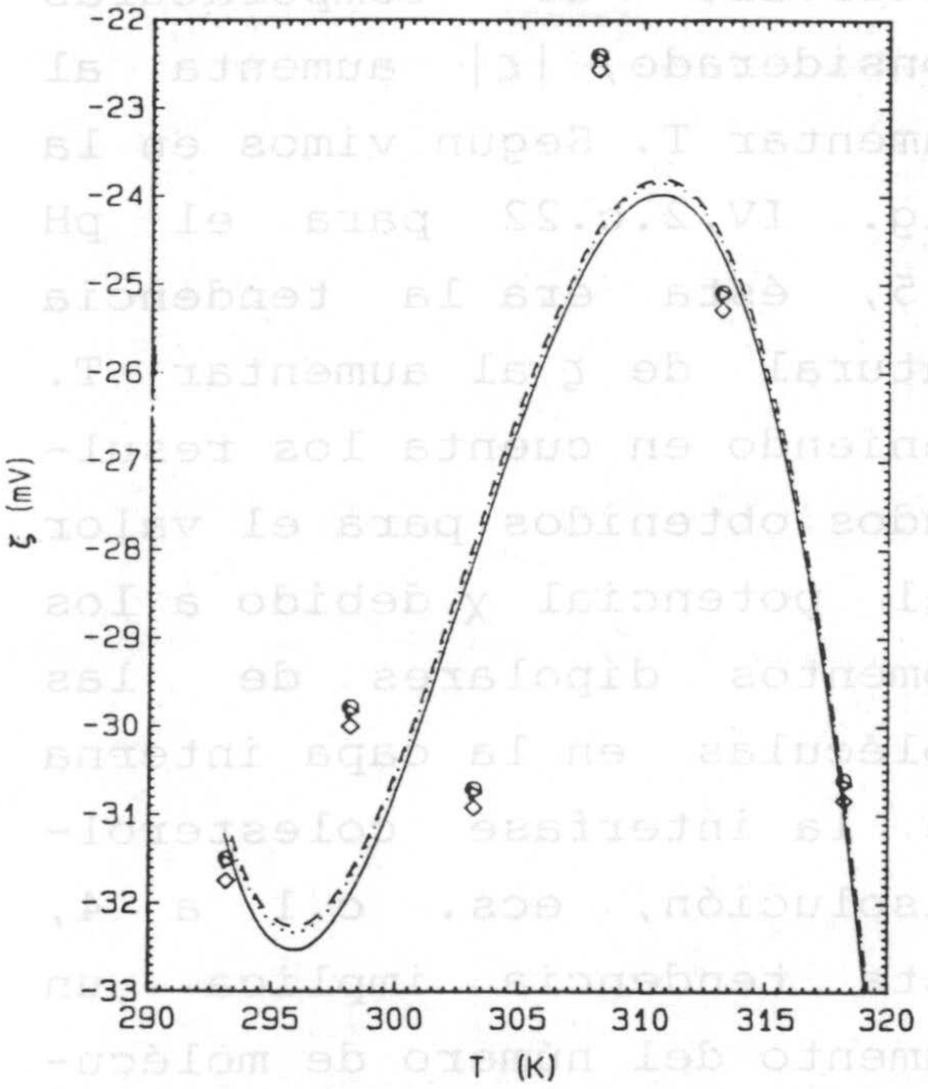



Fig. c.10 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-3}$ M de NaC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

positiva hacia la superficie del colesterol. Evidentemente, en la zona en que $|\zeta|$ disminuye al aumentar T tendremos una destrucción de la anterior estructura dipolar.

Es de resaltar que tanto la forma de las curvas como la máxima variación de $\zeta$ con la temperatura es del mismo orden que la obtenida para el sistema colesterol-agua con valores de pH próximos al punto isoeléctrico Fig. IV.2.c.22. Como ya mencionamos entonces, el distinto comportamiento de $\zeta$ con T podía relacionarse con el cambio de fase en la estructura cristalina del colesterol, que se reducía a una reorientación de ciertas moléculas dipolares dentro de la celda unidad. Esto nos induce a pensar que la disposición de las moléculas biliares en la superficie del colesterol pudiera ser similar a la que presenta el colesterol en su estado cristalino. La diferencia en el potencial $\zeta$ para ambas situaciones se deberá a la

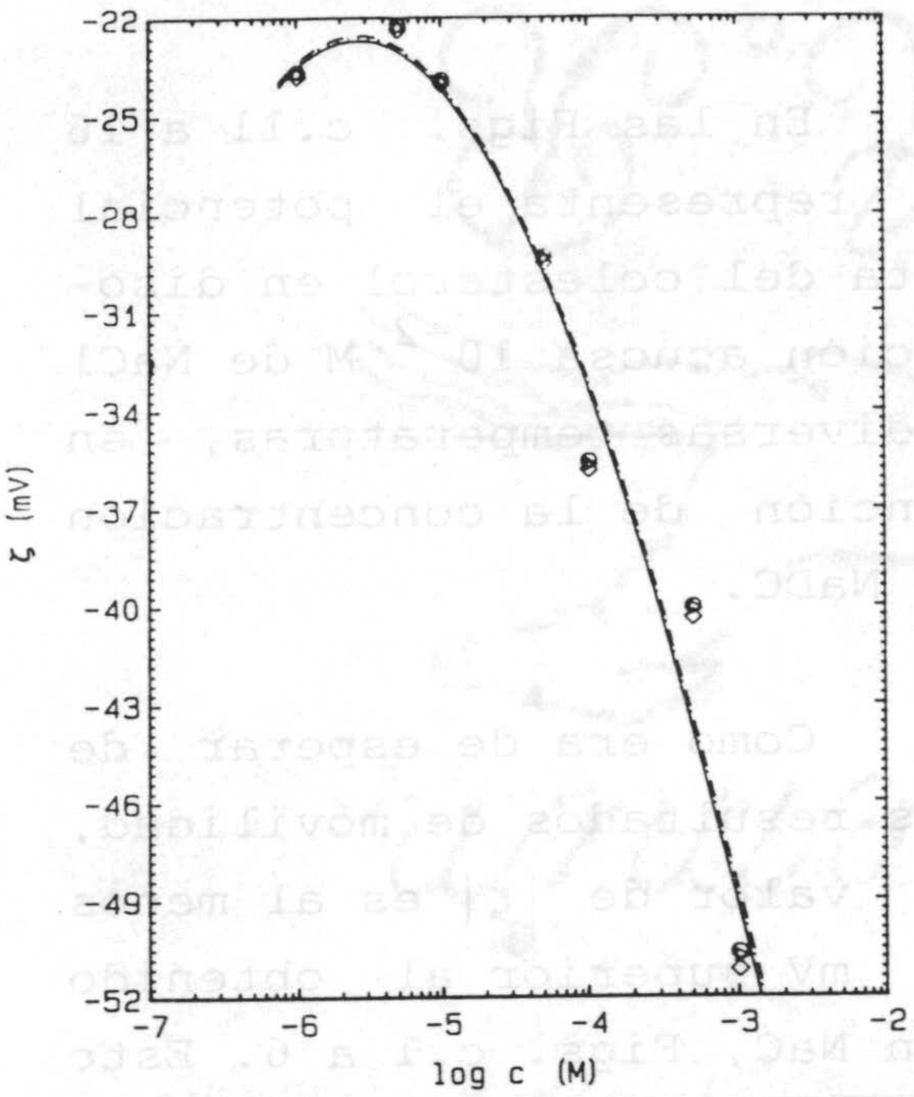



Fig. c.13 Potencial zeta del colesterol a 30 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

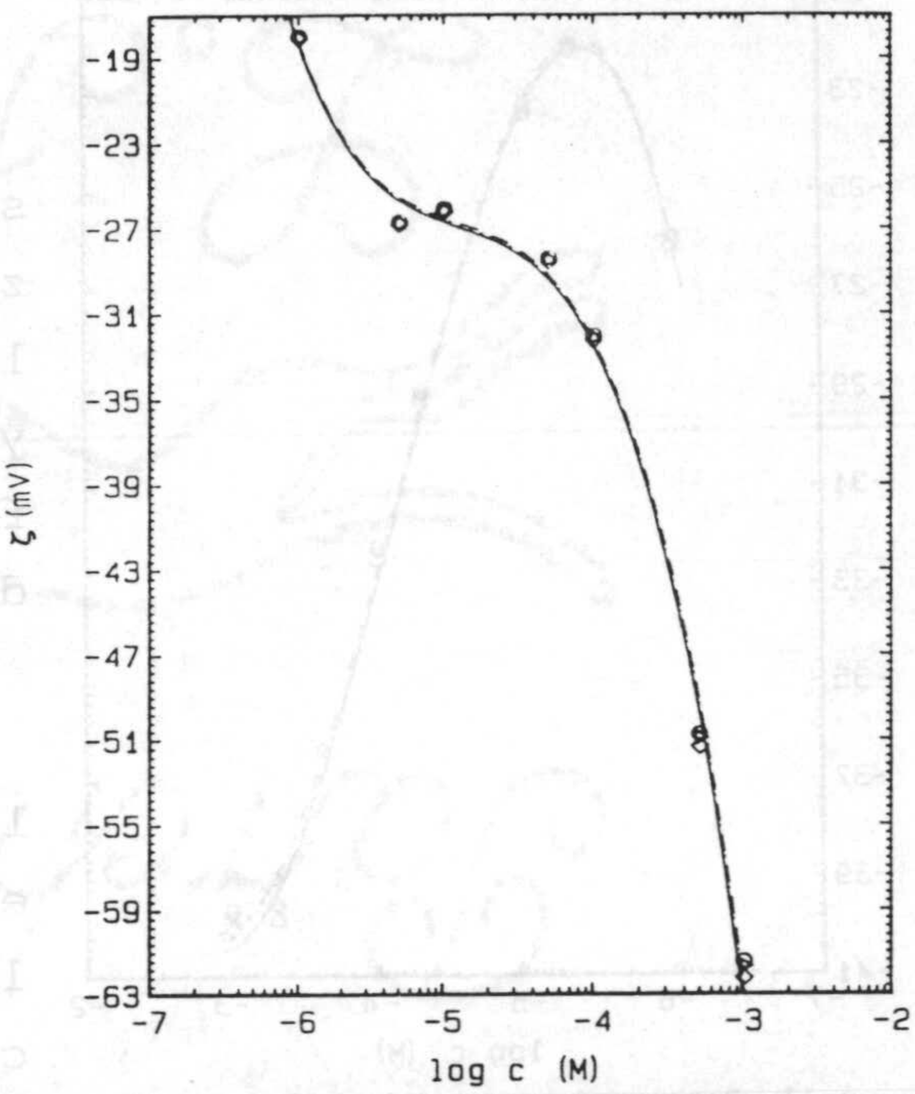



Fig. c.14 Potencial zeta del colesterol a 35 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

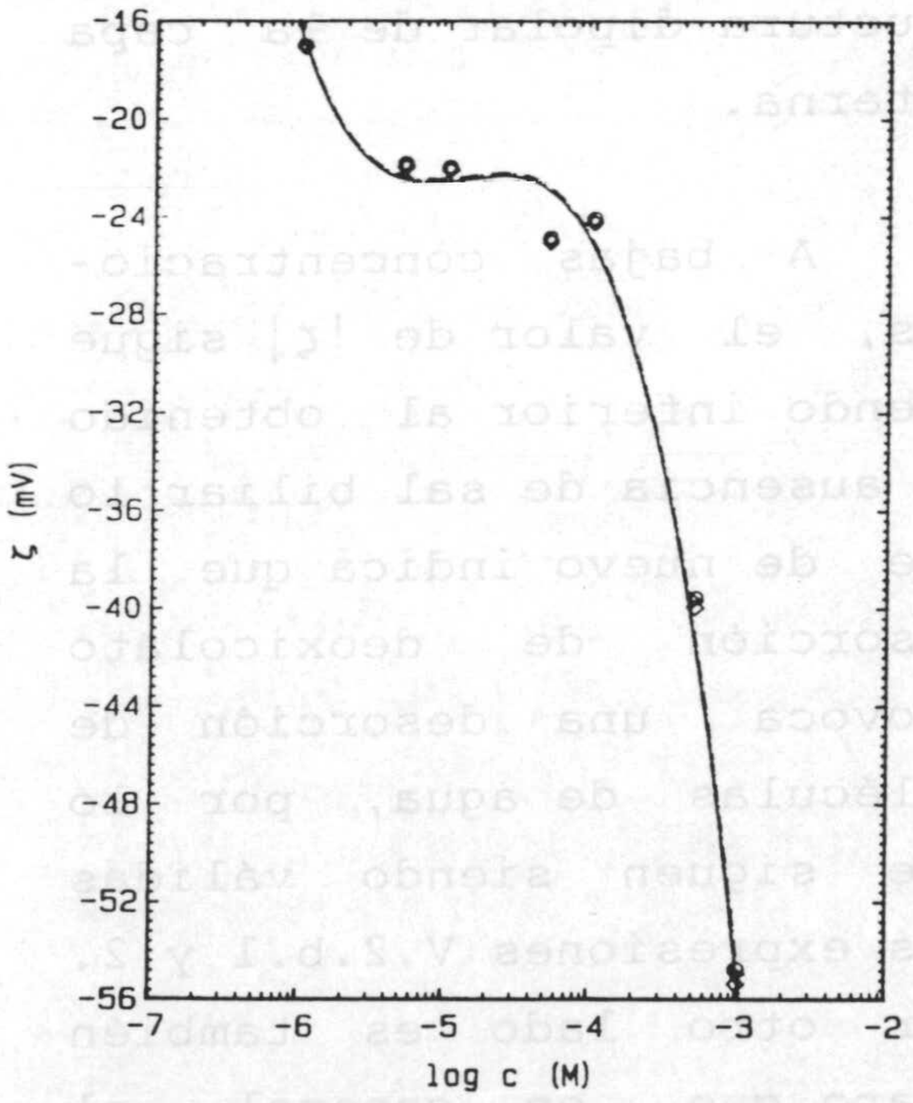



Fig. c.15 Potencial zeta del colesterol a 40 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

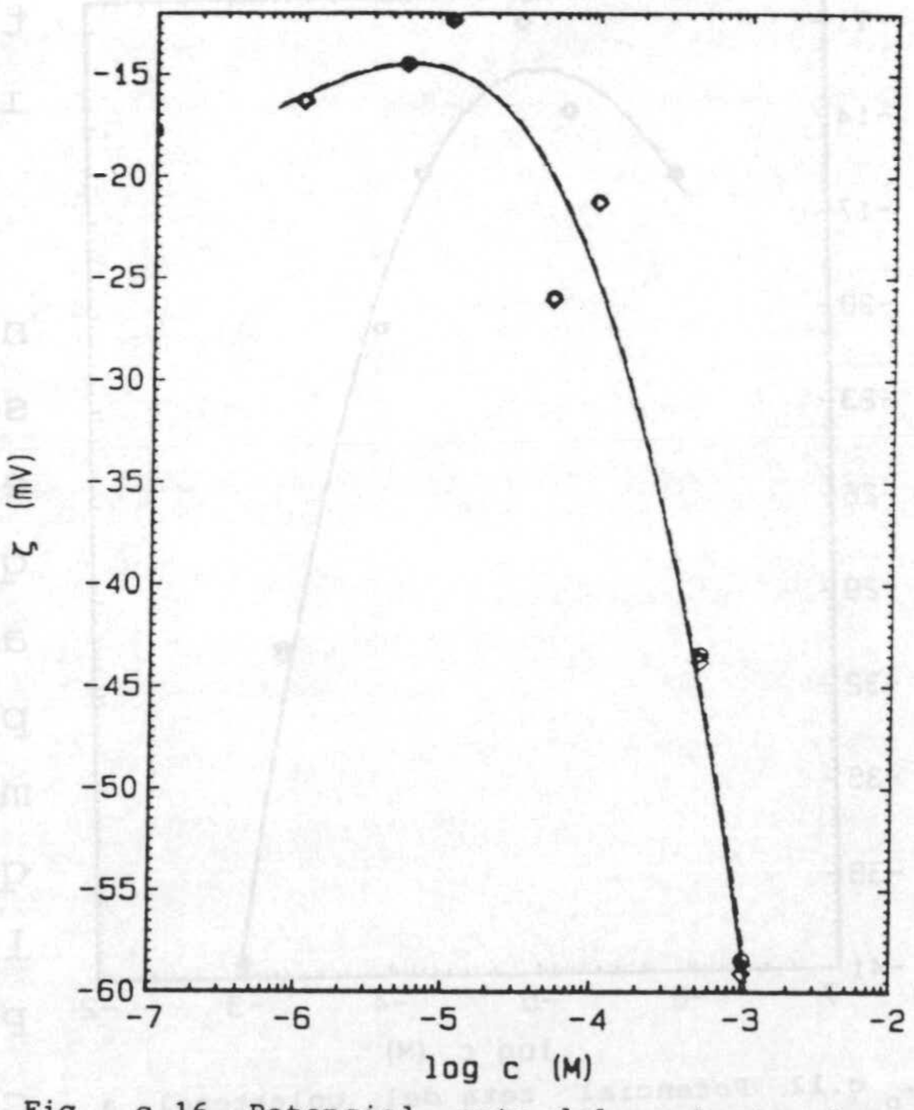



Fig. c.16 Potencial zeta del colesterol a 45 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

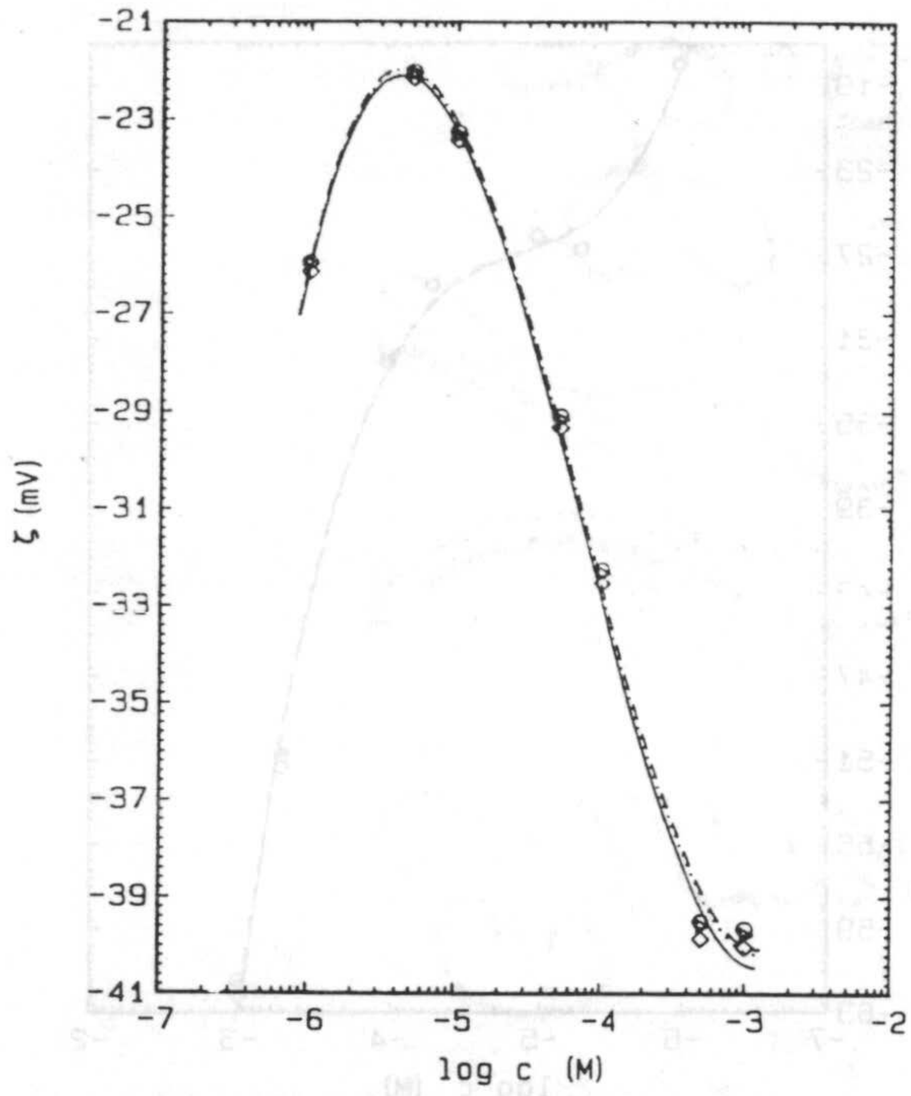



Fig. c.11 Potencial zeta del colesterol a 20 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

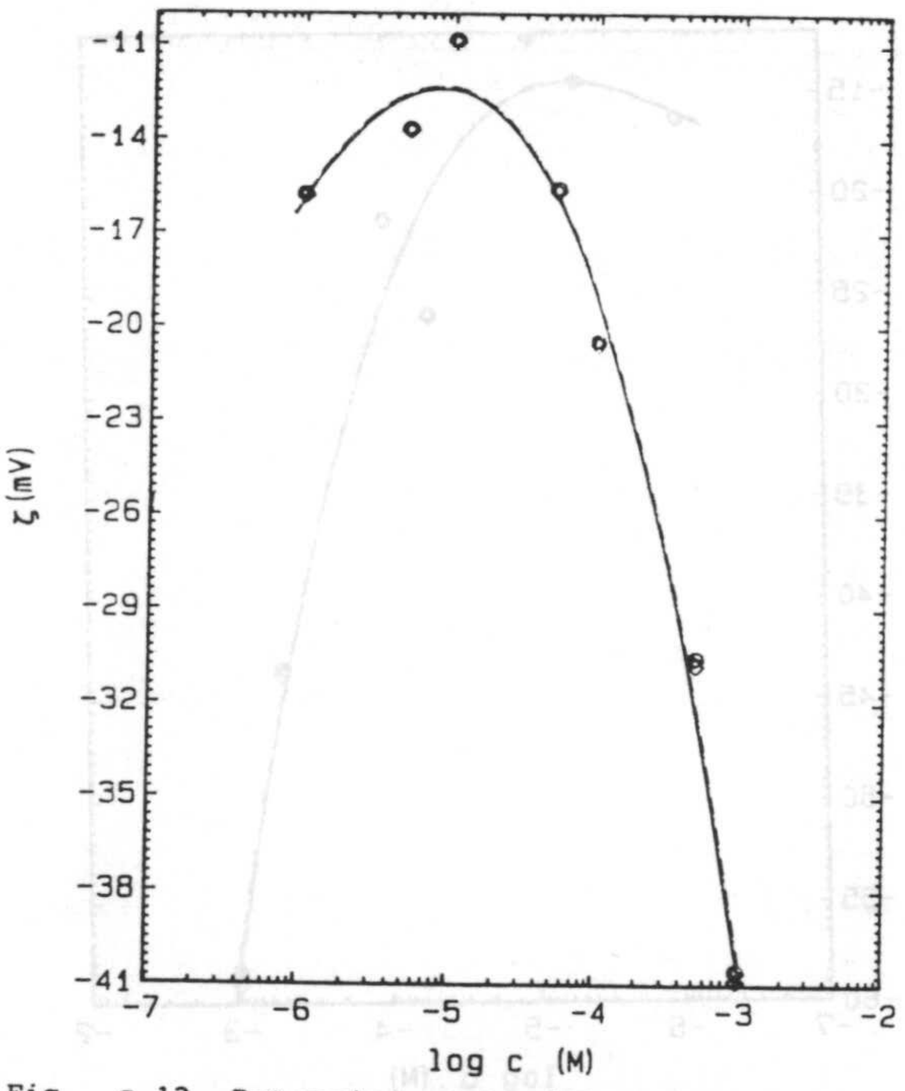



Fig. c.12 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

carga del ión $C^-$ adsorbido.

En las Figs. c.11 a 16 se representa el potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y diversas temperaturas, en función de la concentración de NaDC.

Como era de esperar de los resultados de movilidad, el valor de $|\zeta|$ es al menos 10 mV superior al obtenido con NaC, Figs. c.1 a 6. Esto indica una mayor adsorción del ión DC$^-$, así como una mayor ordenación de la estructura dipolar de la capa interna.

A bajas concentraciones, el valor de $|\zeta|$ sigue siendo inferior al obtenido en ausencia de sal biliar lo que de nuevo indica que la adsorción de deoxicolato provoca una desorción de moléculas de agua, por lo que siguen siendo válidas las expresiones V.2.b.1 y 2. Por otro lado es también claro que, en general, al aumentar la concentración

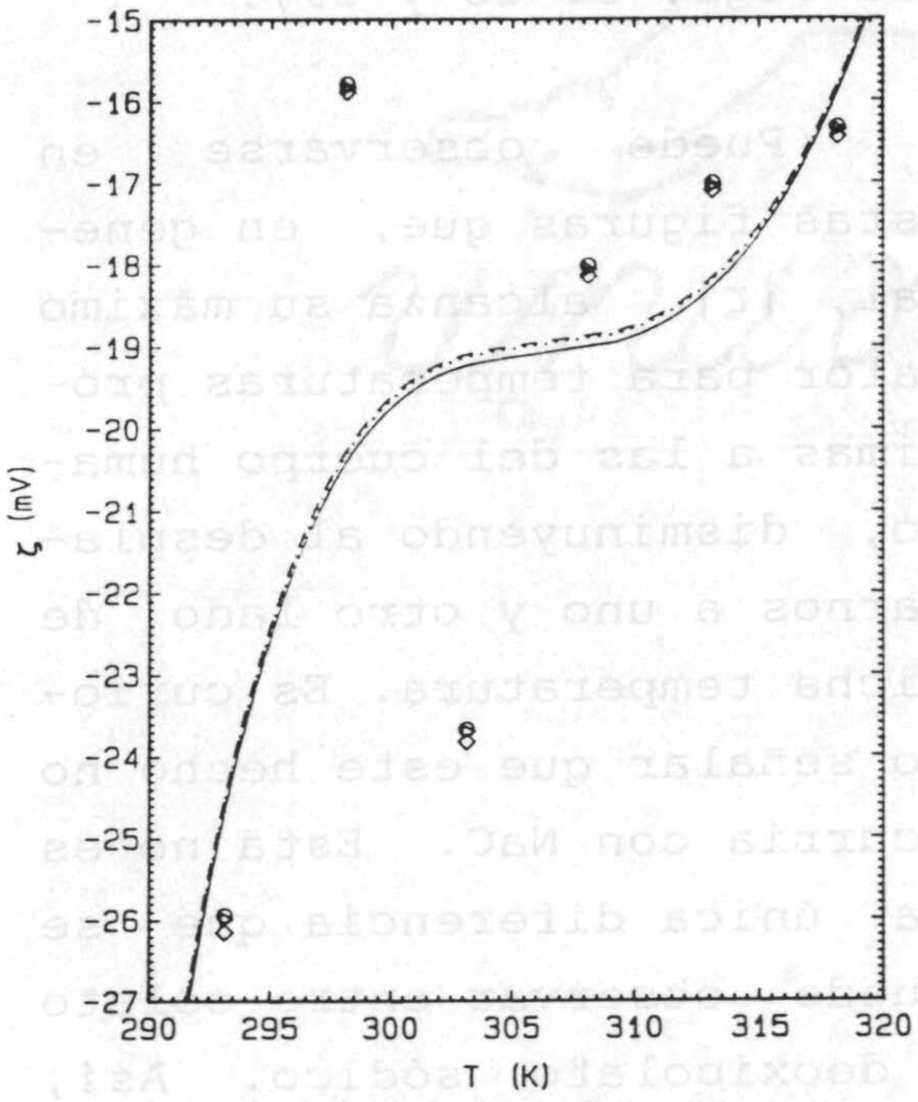



Fig. c.17 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-6}$ M de NaDC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

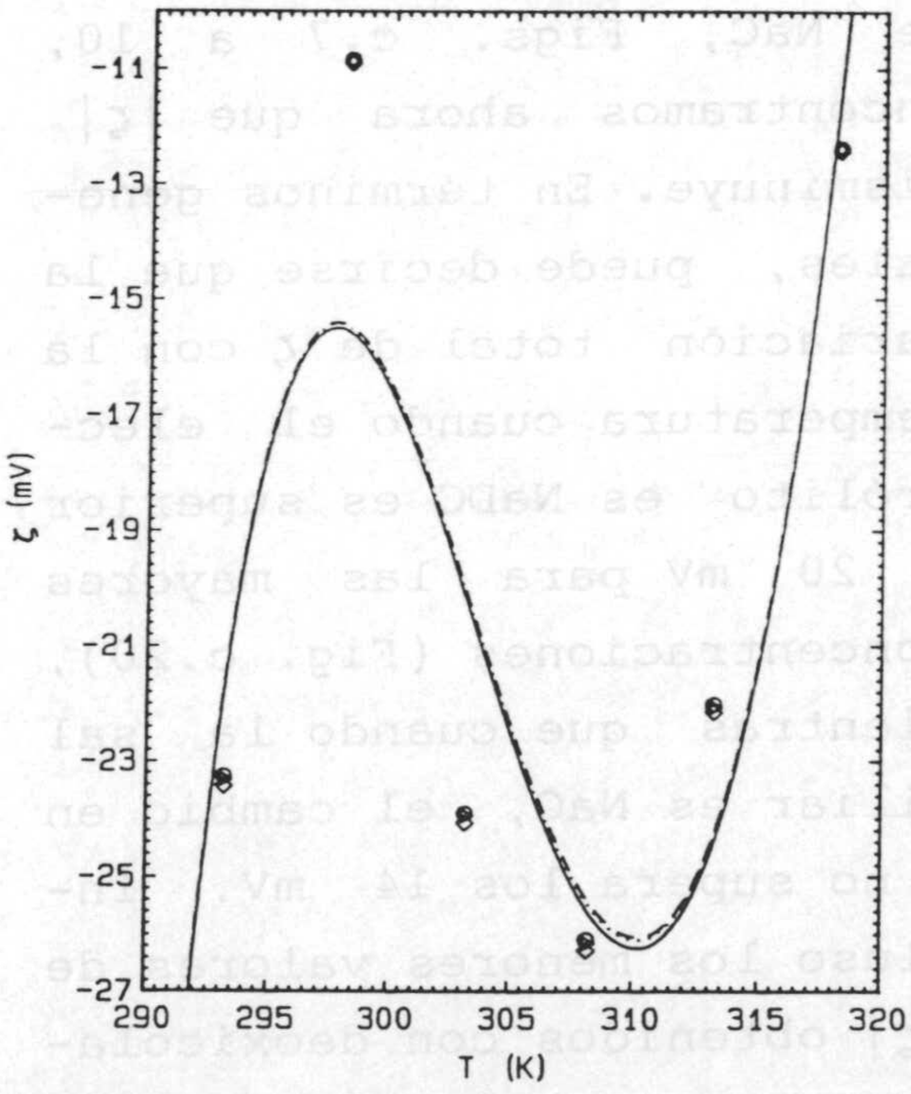



Fig. c.18 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-5}$ M de NaDC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

aumenta el valor de $|\zeta|$ llegando a hacerse tan elevado como el valor alcanzado a altos valores de pH en ausencia de sal biliar, Fig. IV.3.c.14.

Vemos pues que las diferencias, ya mencionadas en el apartado V.2.b, entre las sales biliares NaC y NaDC tienen una gran influencia sobre el estado eléctrico de la interfase colesterol/disolución. Dado que es en presencia de NaDC donde se alcanzan los mayores valores de $|\zeta|$, es de esperar que la adición de NaDC estabilice las suspensiones de colesterol, evitando su aglomeración, de forma más eficiente que con la adición de NaC.

Finalmente, las Figs. c.17 a 20 son algunos ejemplos referentes a las tendencias de variación de $\zeta$ con la temperatura a concentración constante de NaDC. (Para todas las concentraciones no incluidas, $\zeta$ varió con la temperatura de modo muy similar al mostrado en

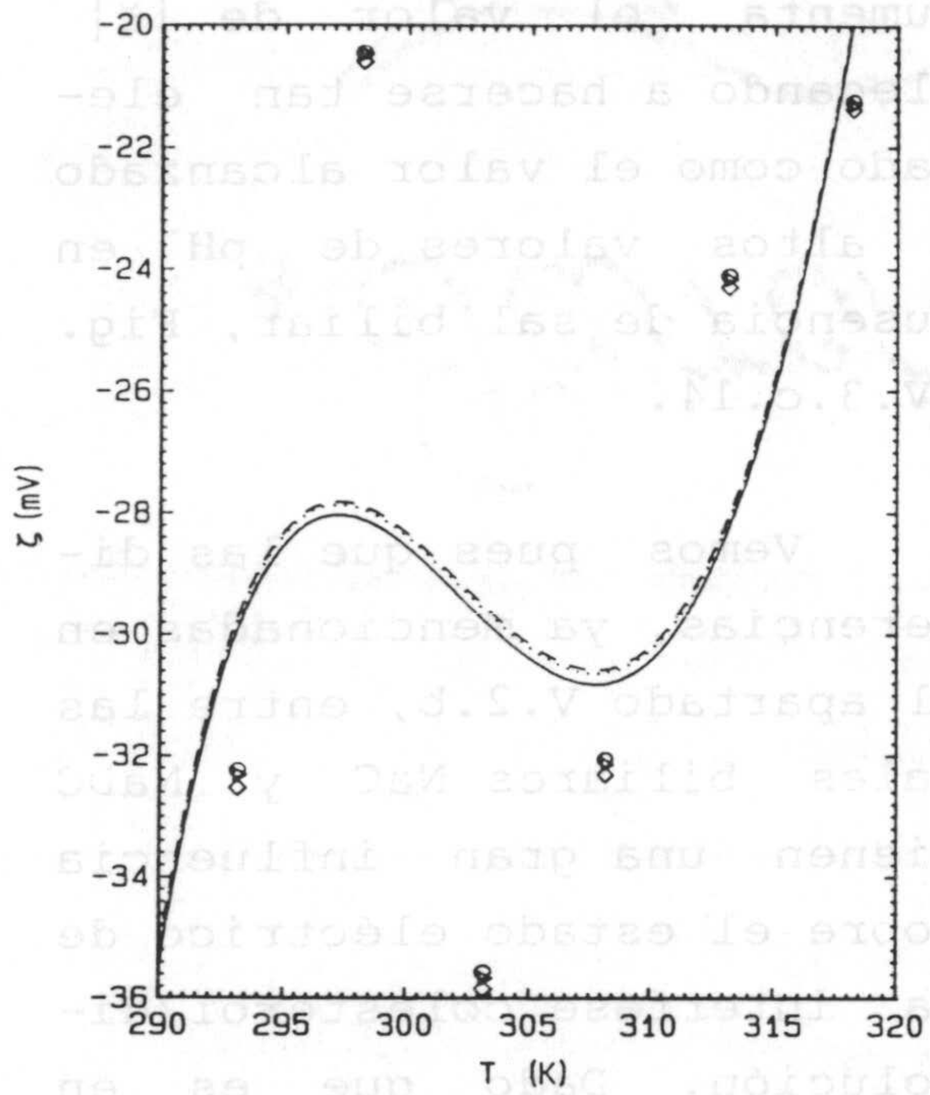



Fig. c.19 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-4}$ M de NaDC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

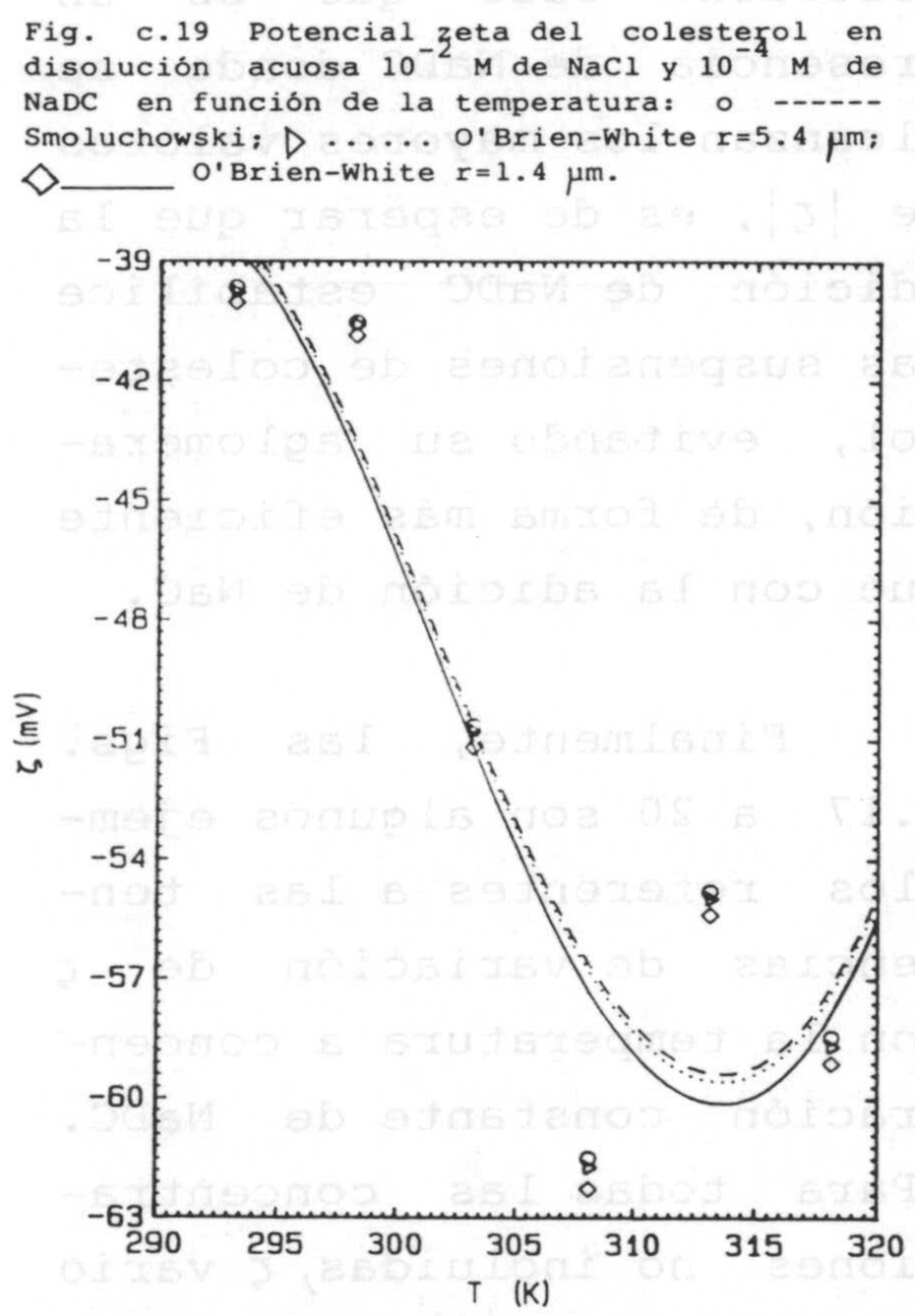



Fig. c.20 Potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y $10^{-3}$ M de NaDC en función de la temperatura: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

las Figs. c. 18 y 19).

Puede observarse en estas figuras que, en general, $|\zeta|$ alcanza su máximo valor para temperaturas próximas a las del cuerpo humano, disminuyendo al desplazarnos a uno y otro lado de dicha temperatura. Es curioso señalar que este hecho no ocurría con NaC. Esta no es la única diferencia que se puede observar entre colato y deoxicolato sódico. Así, en los intervalos de temperatura en que $|\zeta|$ aumentaba al aumentar T en presencia de NaC, Figs. c.7 a 10, encontramos ahora que $|\zeta|$ disminuye. En términos generales, puede decirse que la variación total de $\zeta$ con la temperatura cuando el electrólito es NaDC es superior a 20 mV para las mayores concentraciones (Fig. c.20), mientras que cuando la sal biliar es NaC, el cambio en $\zeta$ no supera los 14 mV. Incluso los menores valores de $|\zeta|$ obtenidos con deoxicolato son superiores a los valores más elevados calcu-

lados con colato cuando la concentración es de $10^{-3}$ M. Es de notar que esta concentración es próxima a la C.M.C. de ambas sales; la diferencia entre $|\zeta|$ obtenido con uno y otro electrólito en estas condiciones podría deberse a la adsorción de micelas (recuerdese que la C.M.C. del NaDC es menor que la de NaC) en la interfase colesterol/disolución y el consiguiente aumento de la carga negativa neta de ésta.

## V.3. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA (25 °C) A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SAL BILIAR. EFECTO DEL pH.

### V.3.a. INTRODUCCION.

Como en otros apartados de esta Memoria, se realizó primero un estudio de los equilibrios químicos de interés para el cálculo de la concentración de las especies iónicas en disolución. Ello permite no sólo calcular el potencial zeta según la teoría de O'Brien y White, sino, conociendo de modo preciso la dependencia del espesor de la doble capa, predecir de modo cualitativo las tendencias del potencial $\zeta$ al variar alguno de los parámetros experimentales (temperatura, pH, etc...).

En este caso, en la zona de pH ácido se encuentra sin dificultad que $\kappa^{-1}$ debe venir dado por

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2(c+10^{-2}+10^{-pH})}\right)^{1/2} \qquad (a.1)$$

siendo c la concentración de sal biliar, NaB. Esta ecuación nos muestra que el espesor de la doble capa disminuye al aumentar la concentración de NaB. Como antes, el

término $10^{-2}$, correspondiente a la concentración de NaCl, hace que las variaciones sean pequeñas en el intervalo de concentraciones estudiado. Así, para pH=3.5, $\kappa^{-1}$ varía entre 28.6 Å, para $10^{-3}$ M de NaC, y 29.9 Å cuando c=$10^{-6}$ M. Dado que el pKa de NaDC es superior al de NaC, y éste es del orden de 5, se encuentra que en esta zona de pH, al menos un 97% de la sal biliar está en la forma ácida HB; esto es así porque la concentración de iones $B^-$ viene dada por

$$[B^-]=c(1+10^{pKa-pH})^{-1} \qquad (a.2)$$

Este hecho justifica aún más que la relación teórica movilidad-potencial zeta sea independiente de la concentración de sal biliar, como ya se ha encontrado en el apartado V.2.c.

En condiciones de pH básico, la ecuación (a.1) debe sustituirse por

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{2000N_A e^2 (c(1+10^{pKa-pH})^{-1}+10^{-2}+10^{pH-14})}\right)^{1/2} \qquad (a.3)$$

De nuevo el aumento de c provoca una disminución del espesor de la doble capa, aunque igualmente la variación es muy pequeña ( 1.5 Å). Por otro lado, dado que el pH de la disolución es 9, al menos el 99.8% de la sal biliar se encuentra disociada, lo cual da validez a la aproximación $[B^-]\sim c$.

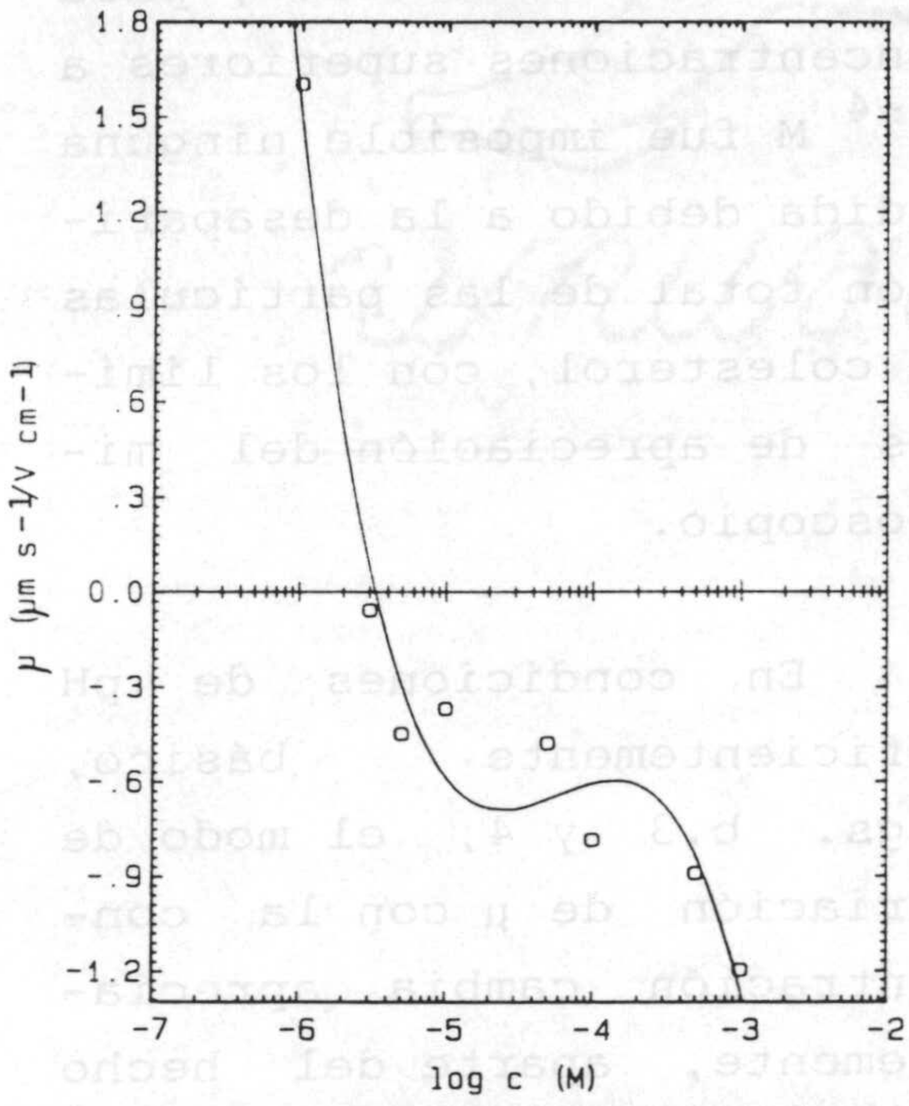



Fig. b.1 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=3.5 en función de la concentración de NaC.

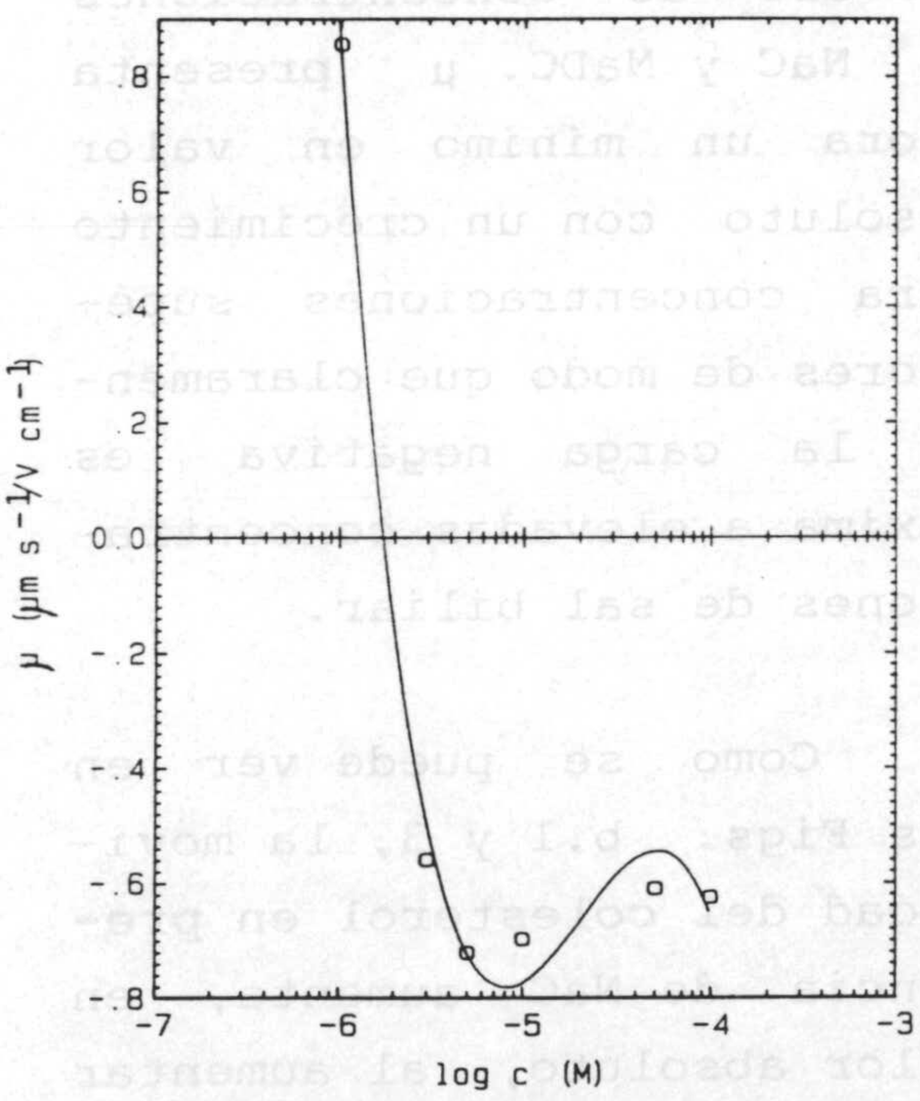



Fig. b.2 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=4 en función de la concentración de NaDC.

## V.3.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

En las Figs. b.1 a 4 se representa la movilidad electroforética del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl, 25°C y diversos valores de pH, en función de la concentración de dos sales biliares: NaC y NaDC.

En estas figuras se puede ver que para el colato sódico a pH=3.5, Fig. b.1, la movilidad es positiva a bajas concentraciones, disminuyendo al aumentar ésta, y se anula en $3.3 \times 10^{-6}$ M. A partir de esta concentración la movilidad es negativa aumentando, en valor absoluto, al aumentar la concentración. En el caso del deoxicolato sódico a un pH próximo, pH=4 y Fig. b.2, la movilidad es igualmente positiva a bajas concentraciones disminuyendo al aumentar ésta y se anula en $1.7 \times 10^{-6}$ M. A partir de esta concentración la movilidad es negativa apareciendo un máximo, en valor absoluto, hacia

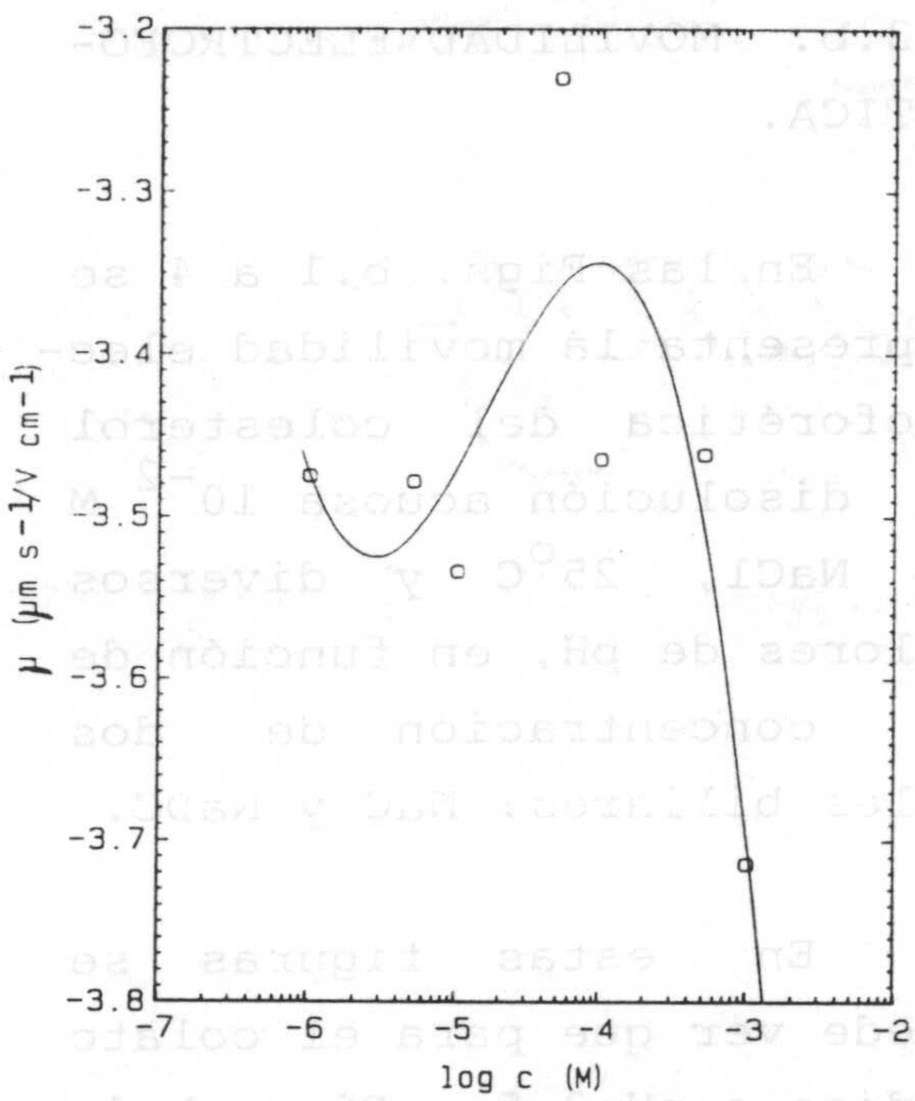



Fig. b.3 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=9 en función de la concentración de NaC.

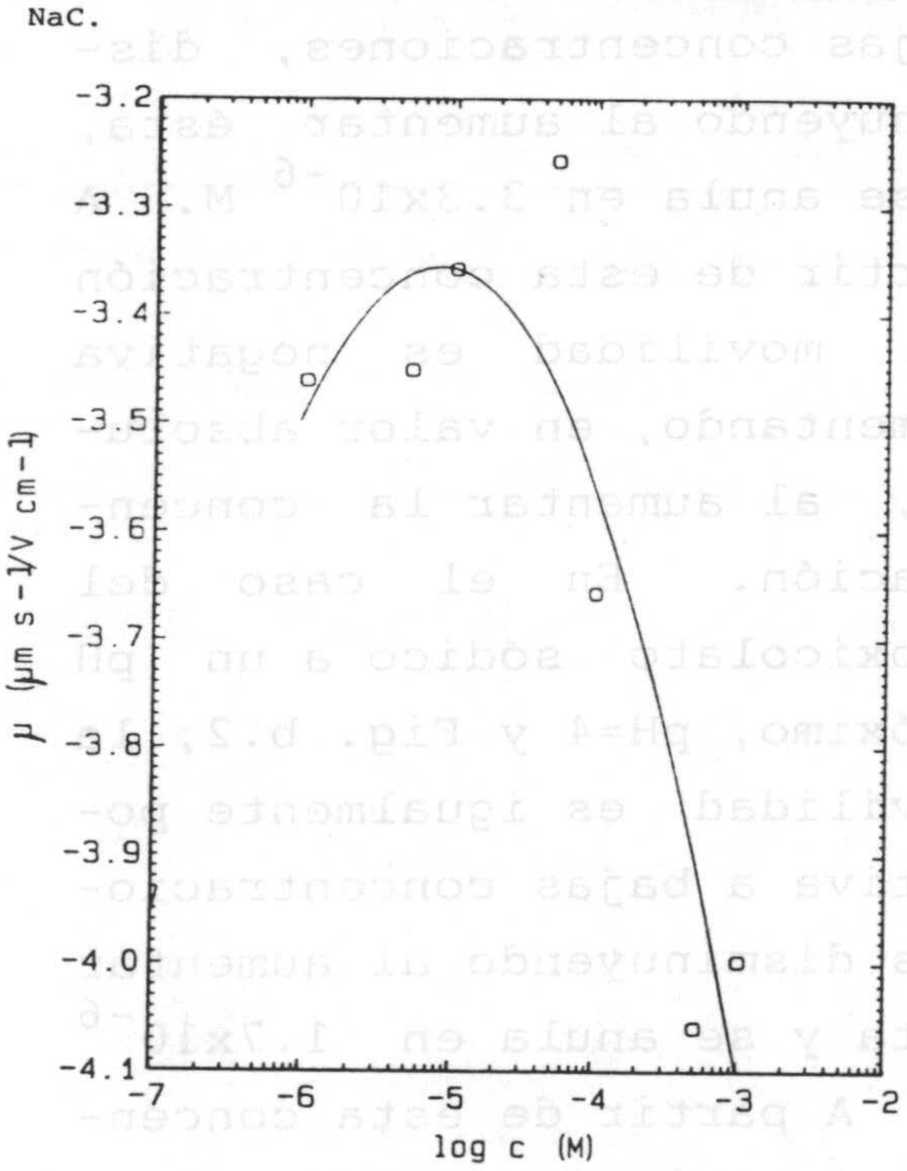



Fig. b.4 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=9 en función de la concentración de NaDC.

$8 \times 10^{-6}$ M. En este caso, para concentraciones superiores a $10^{-4}$ M fue imposible ninguna medida debido a la desaparición total de las partículas de colesterol, con los límites de apreciación del microscopio.

En condiciones de pH suficientemente básico, Figs. b.3 y 4, el modo de variación de μ con la concentración cambia apreciablemente, aparte del hecho de que la movilidad permanece negativa en todo el intervalo de concentraciones de NaC y NaDC. μ presenta ahora un mínimo en valor absoluto con un crecimiento para concentraciones superiores de modo que claramente la carga negativa es máxima a elevadas concentraciones de sal biliar.

Como se puede ver en las Figs. b.1 y 3, la movilidad del colesterol en presencia de NaC aumenta, en valor absoluto, al aumentar el pH de la disolución. Esto podría explicar el hecho,

encontrado por Saad y Higuchi (1965) de que a pH>6.5 la velocidad de crecimiento y disolución de las fases estables e inestables de disoluciones de colesterol en presencia de NaC disminuian apreciablemente al seguir el cambio, con el tiempo, de la distribución de tamaños de las partículas de colesterol mediante un dispositivo Coulter Counter. Este hecho es consistente con una adsorción del ión colato sobre la superficie del colesterol, que da lugar a la formación de una barrera natural para el transporte interfacial del colesterol entre la disolución y el sólido. Así mismo, al pH más elevado utilizado por estos autores, pH=8, la precipitación del colesterol quedó completamente inhibida durante 72 horas, a pesar de que en algunos casos la sobresaturación fue 100 veces mayor que la solubilidad. A bajos valores de pH encontraron independencia de las velocidades con la concentración de NaC.

V.3.c. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. c.1 a 4 se representa el potencial zeta del colesterol para las condiciones representadas en las Figs. b.1 a 4. La ecuación que describe el modelo de Smoluchowski es la IV.3.c.1, es decir, la movilidad es independiente de la concentración y tipo de sal biliar así como del pH del medio. Para pH ácido se han considerado dos zonas: la de movilidad positiva y la de movilidad negativa. En todos los casos la relación movilidad-potencial zeta es de la forma

$$\mu = a\,\zeta \qquad \text{(c.1)}$$

donde los valores de la constante a se muestran en la

Tabla c.1

Tabla c.1

| a | modelo | pH | μ |
|---|---|---|---|
| .07802 | (a) | 3.5 | + |
| .07762 | (b) | 3.5 | + |
| .07803 | (a) | 3.5 | - |
| .07764 | (b) | 3.5 | - |
| .07803 | (a) | 4 | + |
| .07765 | (b) | 4 | + |
| .07803 | (a) | 4 | - |
| .07765 | (b) | 4 | - |

donde (a) indica el uso del modelo de O'Brien-White con r=5.4 μm y (b) el modelo de O'Brien-White con r=1.4 μm, y las unidades de μ son μm $s^{-1}/V\ cm^{-1}$.

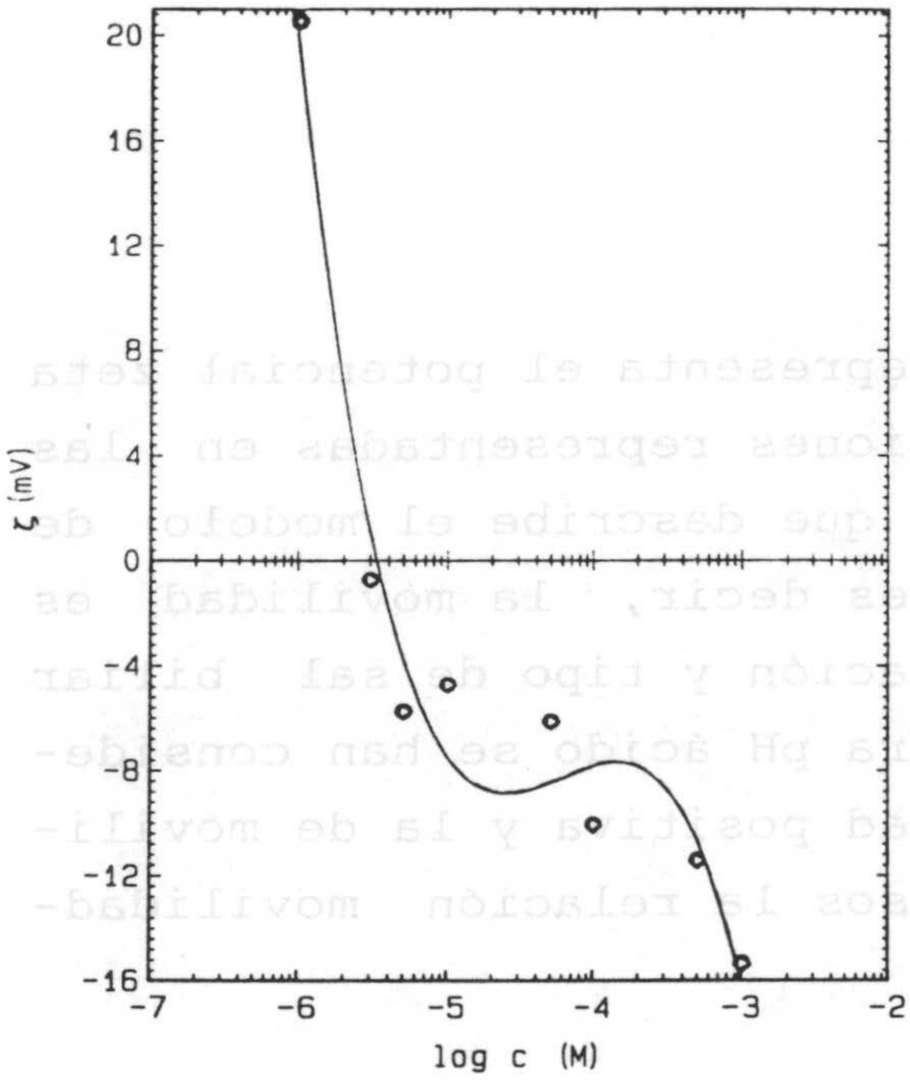



Fig. c.1 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=3.5 en función de la concentración de NaC: o ----- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

Para el pH=9 la relación ensayada movilidad-potencial zeta es de la forma

$$\mu = \sum_{n=1}^{3} a_n \zeta^n \qquad (c.2)$$

Las Figs. c.1 y 2 muestran que, a pH ácido, ambas sales invierten el signo de la carga de la partícula a bajas concentraciones. En ausencia de sal biliar el potencial zeta del colesterol a pH=3.5 y 4 es de -4.5 y -11.5 mV, Fig. IV.3.c14. Luego el mecanismo de adsor-

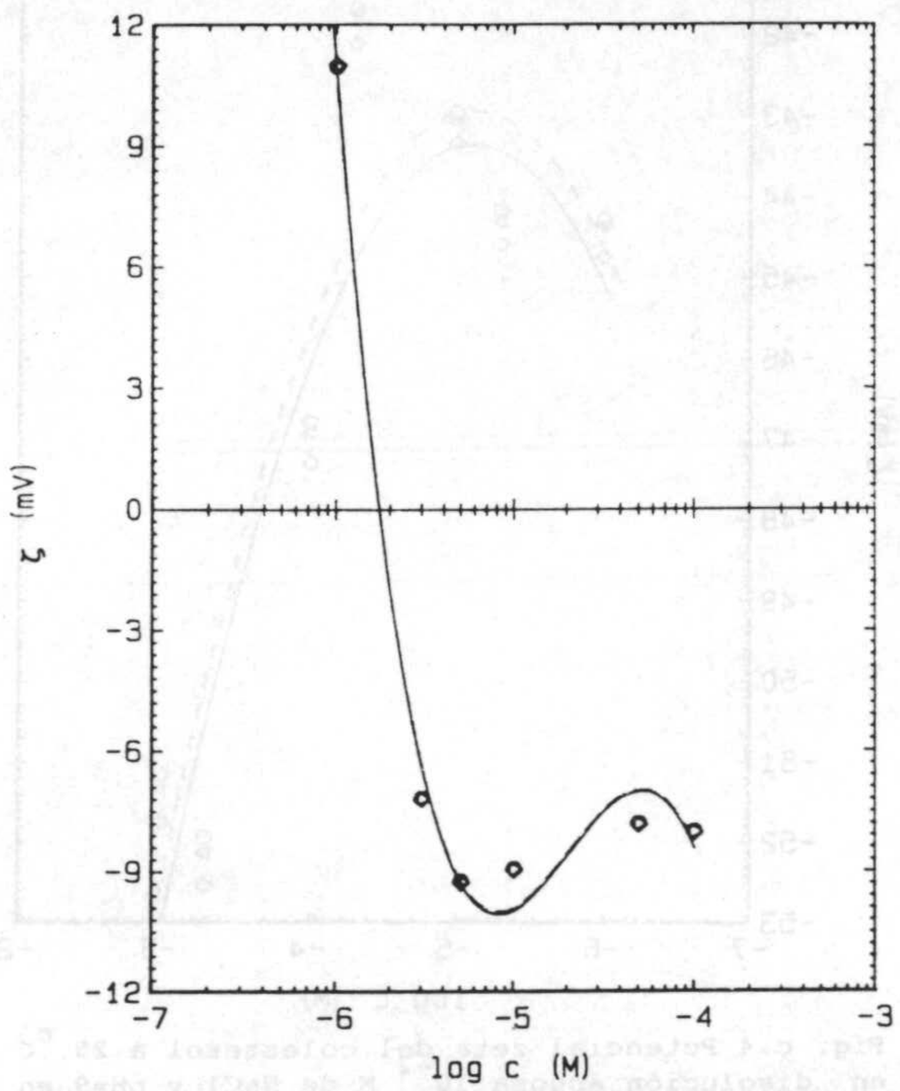



Fig. c.2 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=4 en función de la concentración de NaDC: o ----- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

ción descrito por la ecuación V.2.b.2, hace variar el potencial zeta en unos 25 mV en ambos casos. Al aumentar la concentración, el potencial zeta se hace, en general, más negativo, pero debido al valor relativamente pequeño de éste, unos -10 mV, cuando la concentración de sal biliar es suficientemente alta para que empiezen a surgir las micelas, éstas disuelven las partículas de colesterol, hecho observado con el NaDC que es el que presenta una menor concentración micelar crítica.

A pH básico, Figs. c.3 y 4, ambas sales presentan casi el mismo potencial zeta a bajas concentraciones y es de nuevo a altas concentraciones donde el NaDC hace que el potencial zeta del colesterol sea más elevado, en valor absoluto, que con el NaC. Aquí, sin embargo, el potencial zeta es lo suficientemente elevado como para impedir que las partículas de colesterol sean disueltas por las micelas de sal biliar, de acuerdo con los experimentos mencionados anteriormente de Saad e Higuchi (1965). Para este pH, el proceso más importante de adsorción de los iones $B^-$ es el representado por la ecuación V.2.b.1. En este caso, el potencial zeta del colesterol en ausencia de sal biliar es del orden de -43 mV, Fig. IV.3.c.14, por lo que en este pH los cambios de potencial debidos a las contribuciones de los momentos dipolares

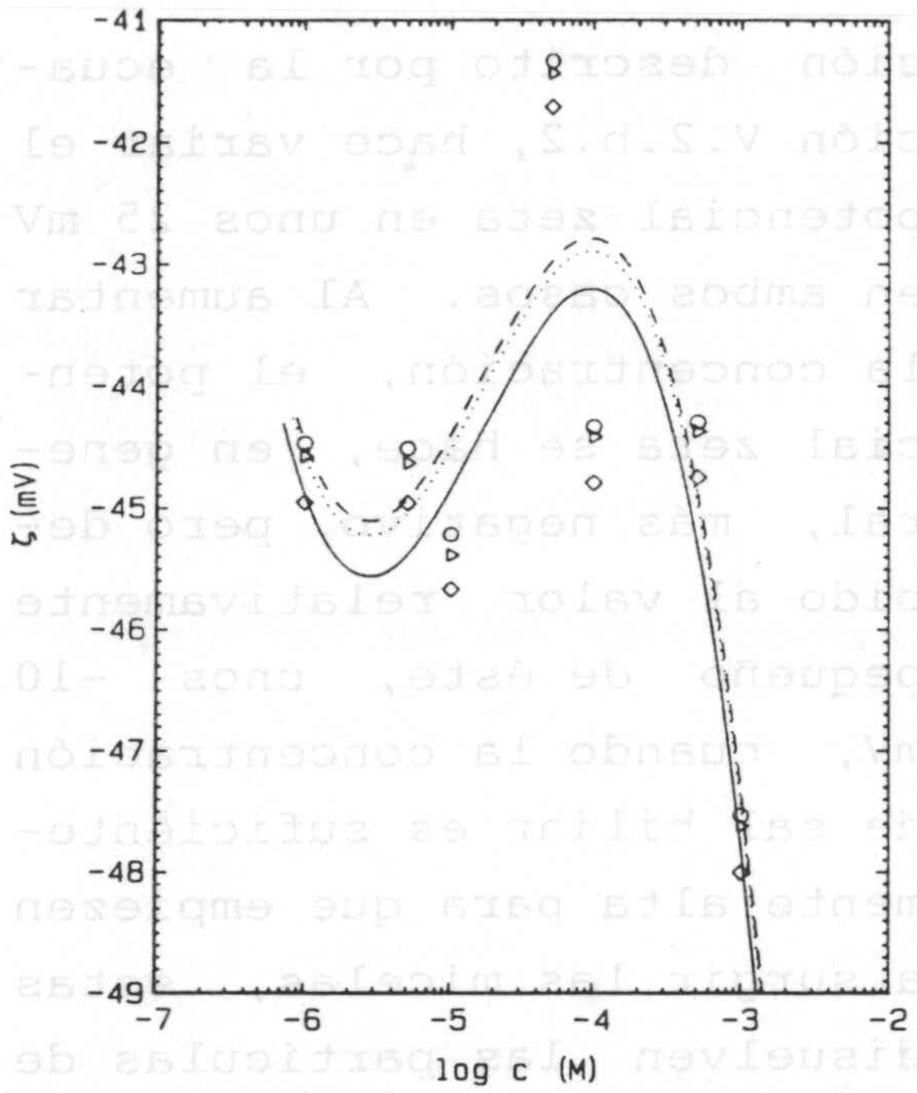



Fig. c.3 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=9 en función de la concentración de NaC: o ----- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

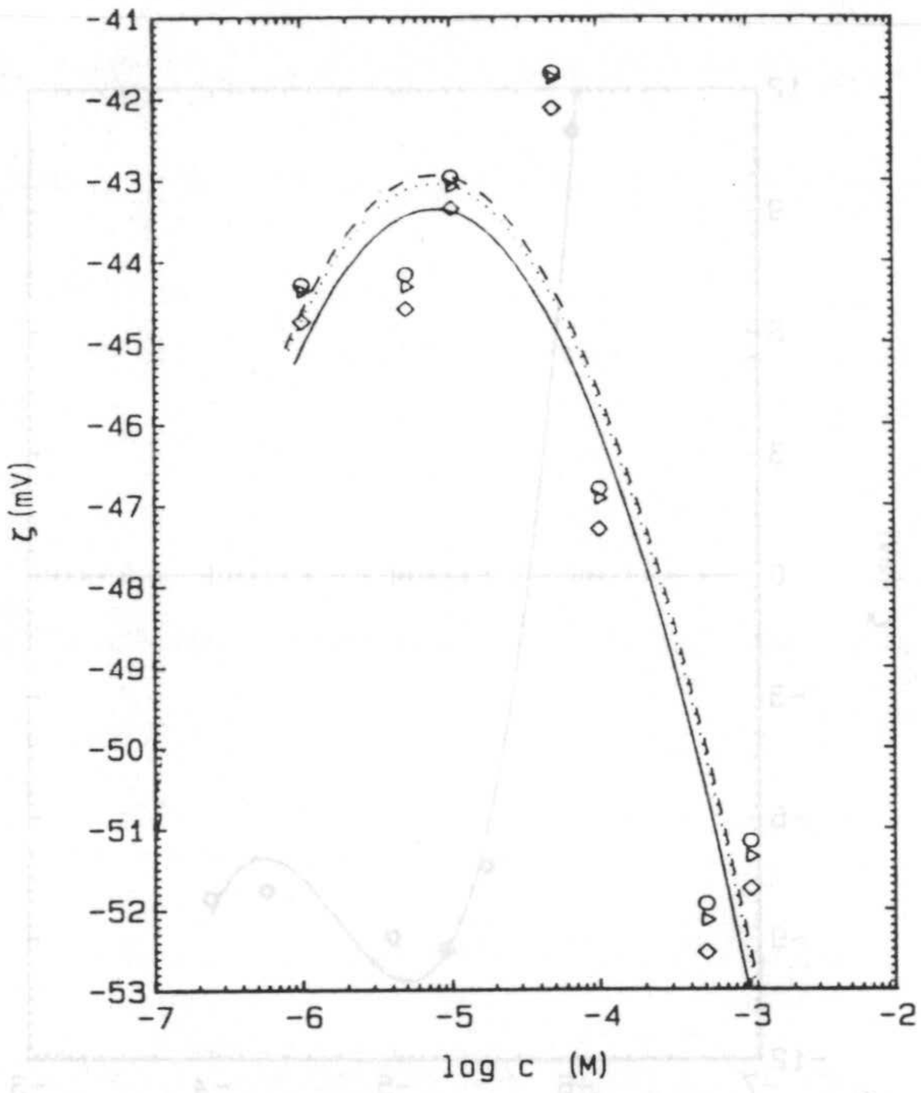



Fig. c.4 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y pH=9 en función de la concentración de NaDC: o ----- Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

son menos importantes que para el pH ácido, debido sobre todo al mayor valor absoluto del potencial ζ en la zona de pH básico.

## V.4. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/AGUA A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SAL BILIAR CONJUGADAS CON LA GLICINA O LA TAURINA EN SU FORMA SODICA.

### V.4.a. INTRODUCCION.

Los sistemas que van a ser tratados en este apartado son formalmente idénticos al descrito en el apartado V.2.a, salvo que la temperatura se ha mantenido a 25 $^{o}$C, con lo que $Kw(T)=10^{-14}$, y en este caso NaB representa a una de las siguientes sales biliares: NaGC, NaGDC, NaGCDC, NaTC, NaTLC, NaTDC y NaTCDC. Cada una de estas sales presenta un pKa distinto entre sí e inferior al de las correspondientes sales biliares sin conjugar. En concreto el pKa para el HGC varía entre 3.8 y 4.1, para el HGCD la variación es entre 4.2 y 4.3 y para el HGDC entre 4.7 y 4.8 (O'Connor y col. 1983). Una relación parecida existe con las sales conjugadas con la taurina salvo que para éstas el pKa correspondiente es inferior a 2. Luego en estos sistemas, para pH=6.5, la concentración de iones $B^-$ es superior al 99% y por tanto la relación V.2.a.3 es prácticamente una igualdad.

### V.4.b. MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

En las Figs. b.1 a 7 se representa la movilidad electroforética del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 $^{o}$C, en función de la concentración de las diversas sales biliares conjugadas con la glicina o la taurina. En dichas figuras los símbolos representan los datos experimentales obtenidos tal y como se describe en el apartado III.B.4, y las líneas contínuas son las

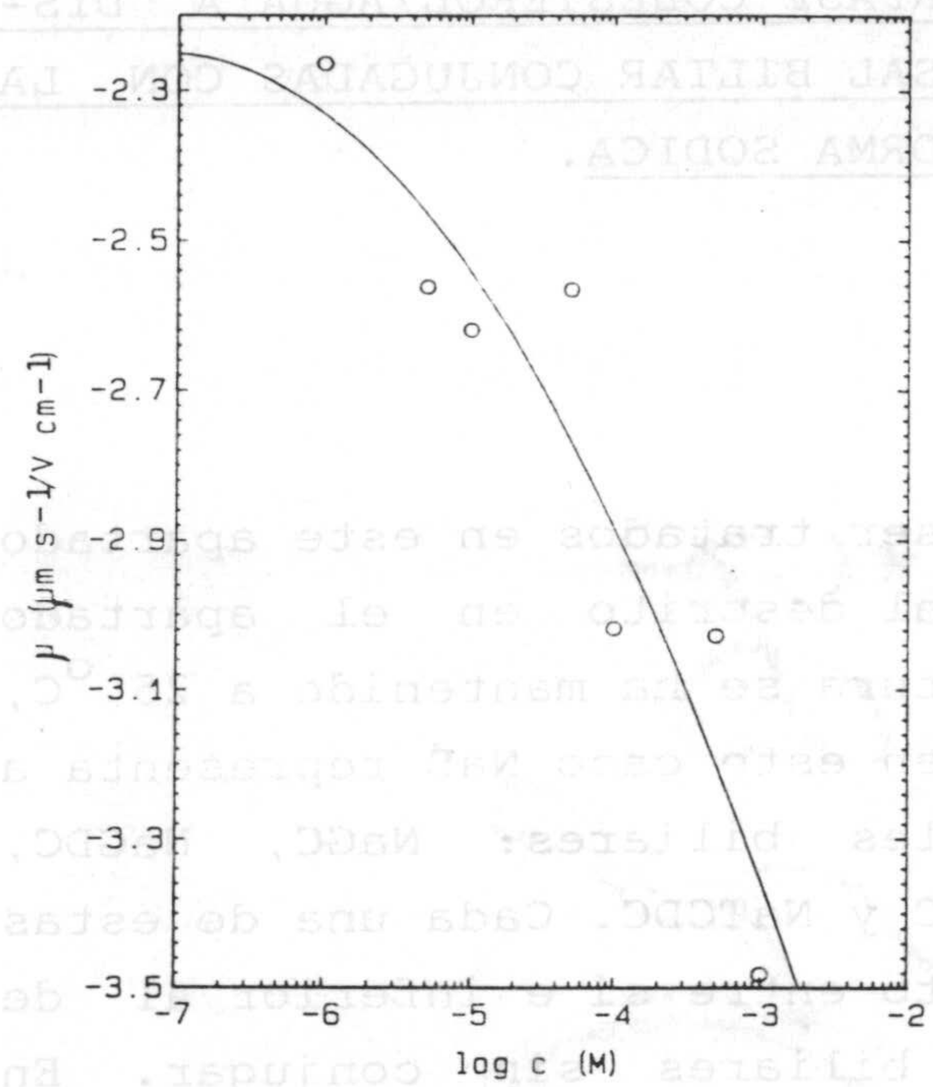



Fig. b.1 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaGC.

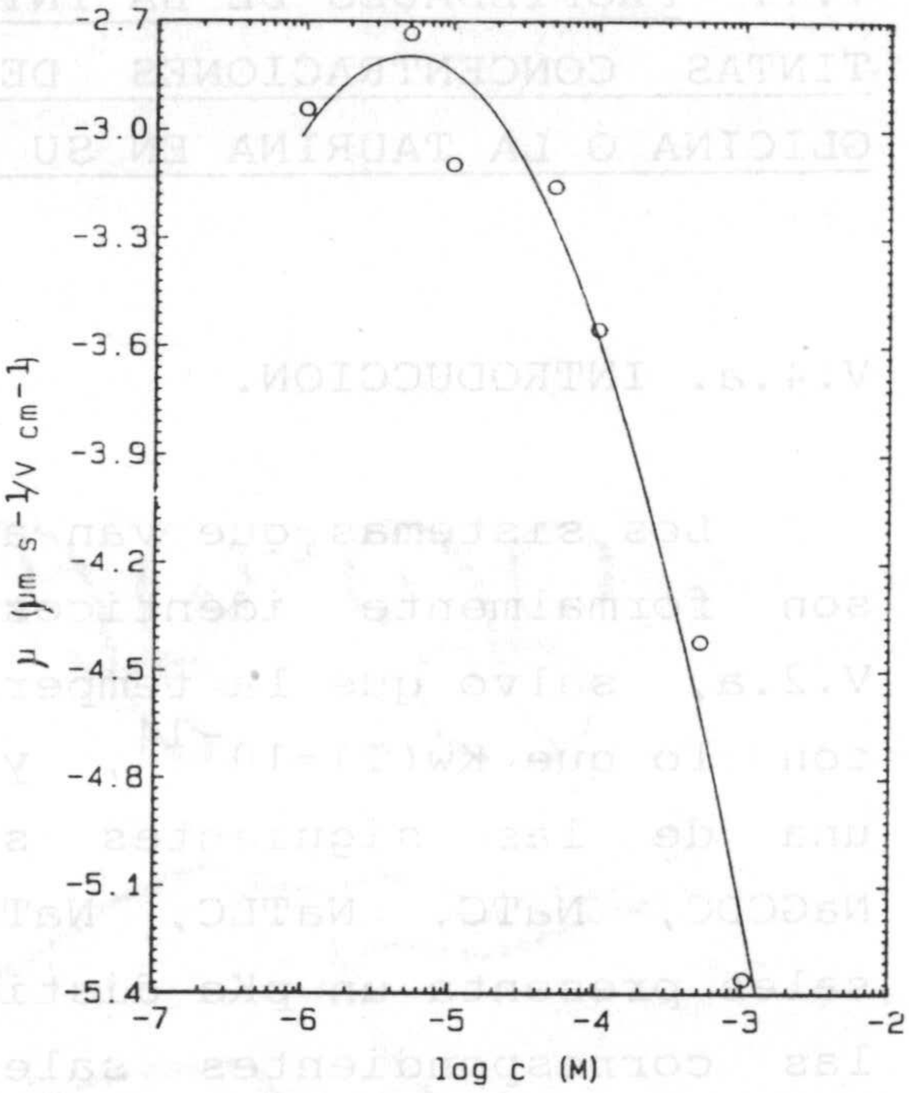



Fig. b.2 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaGDC.

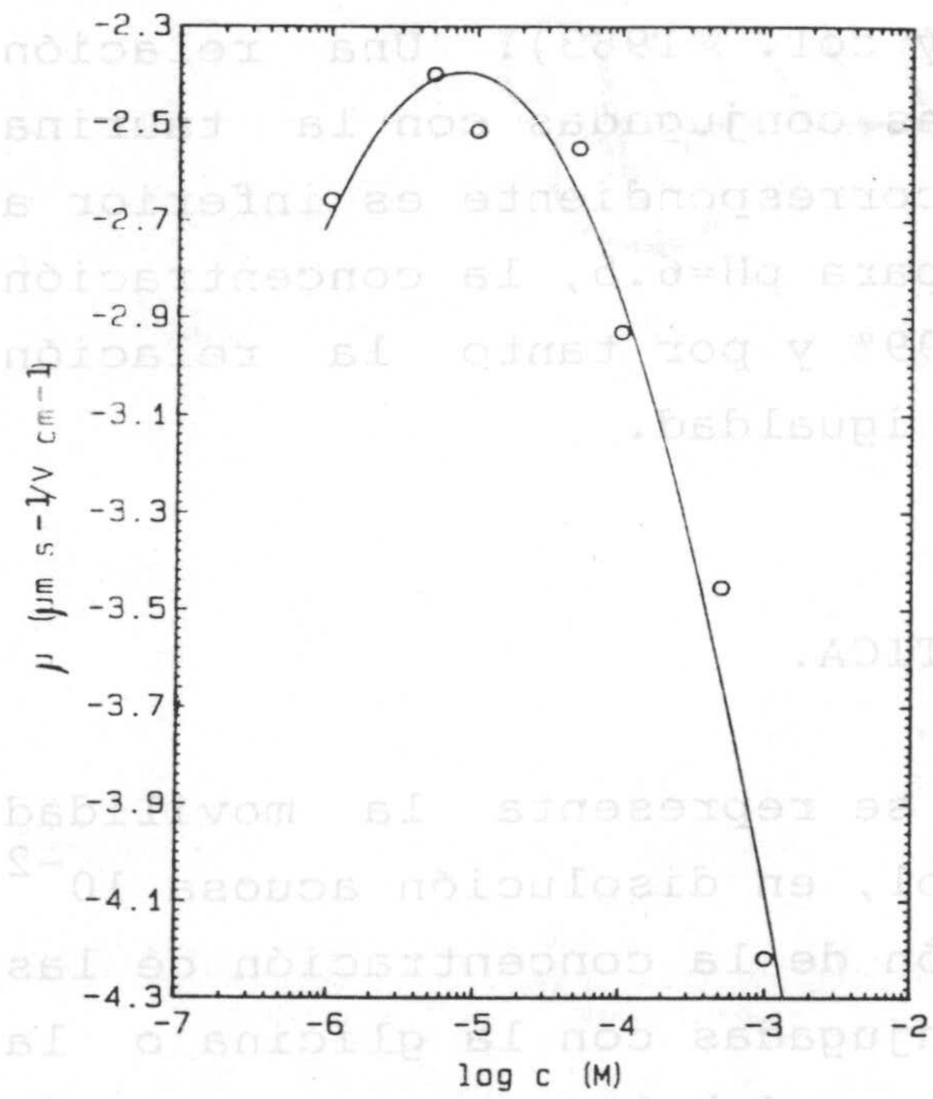



Fig. b.3 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaGCDC.

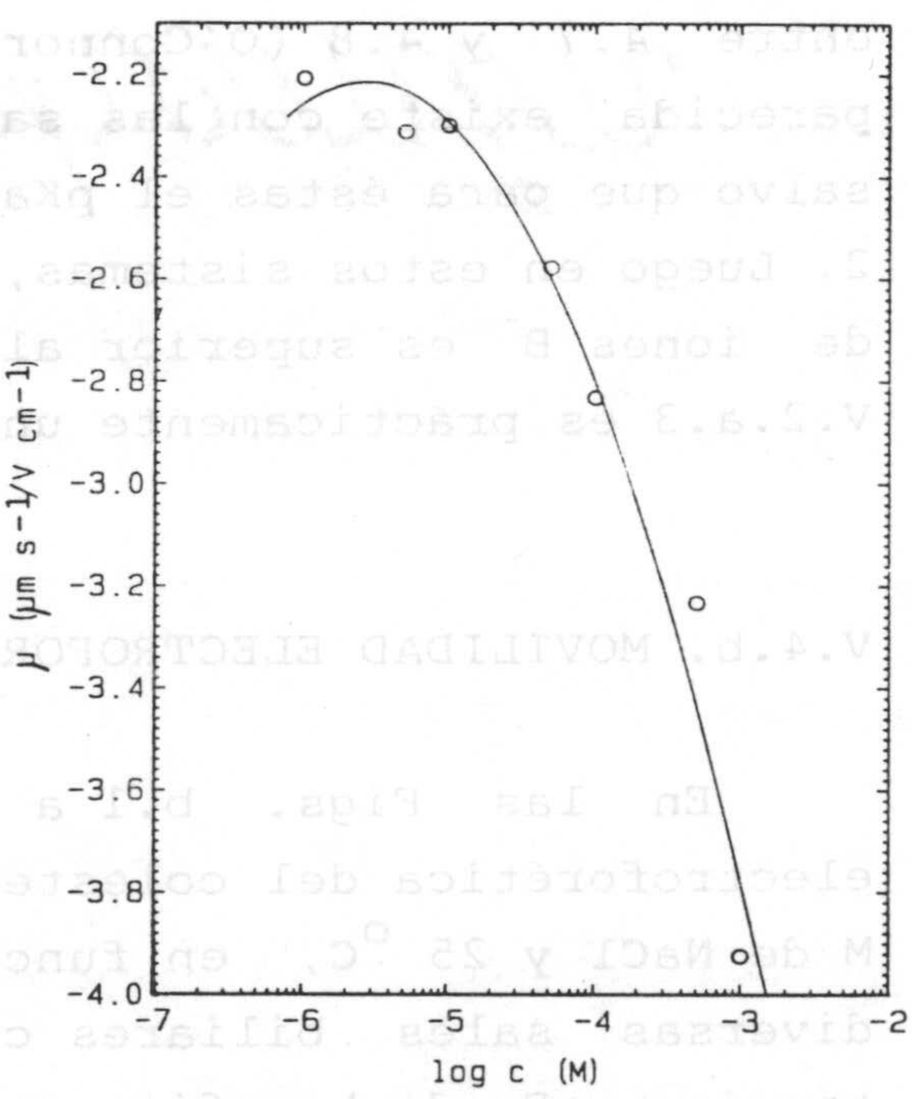



Fig. b.4 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTC.

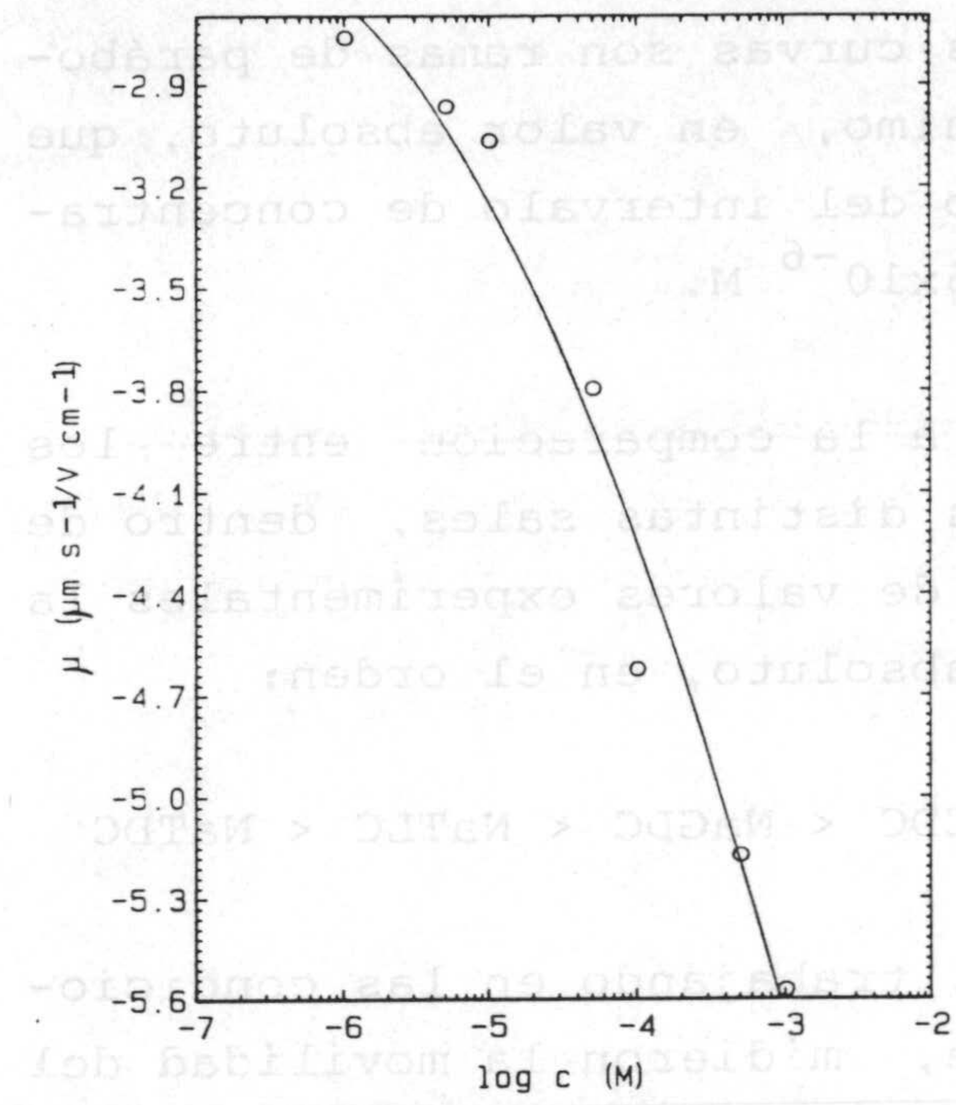



Fig. b.5 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTLC.

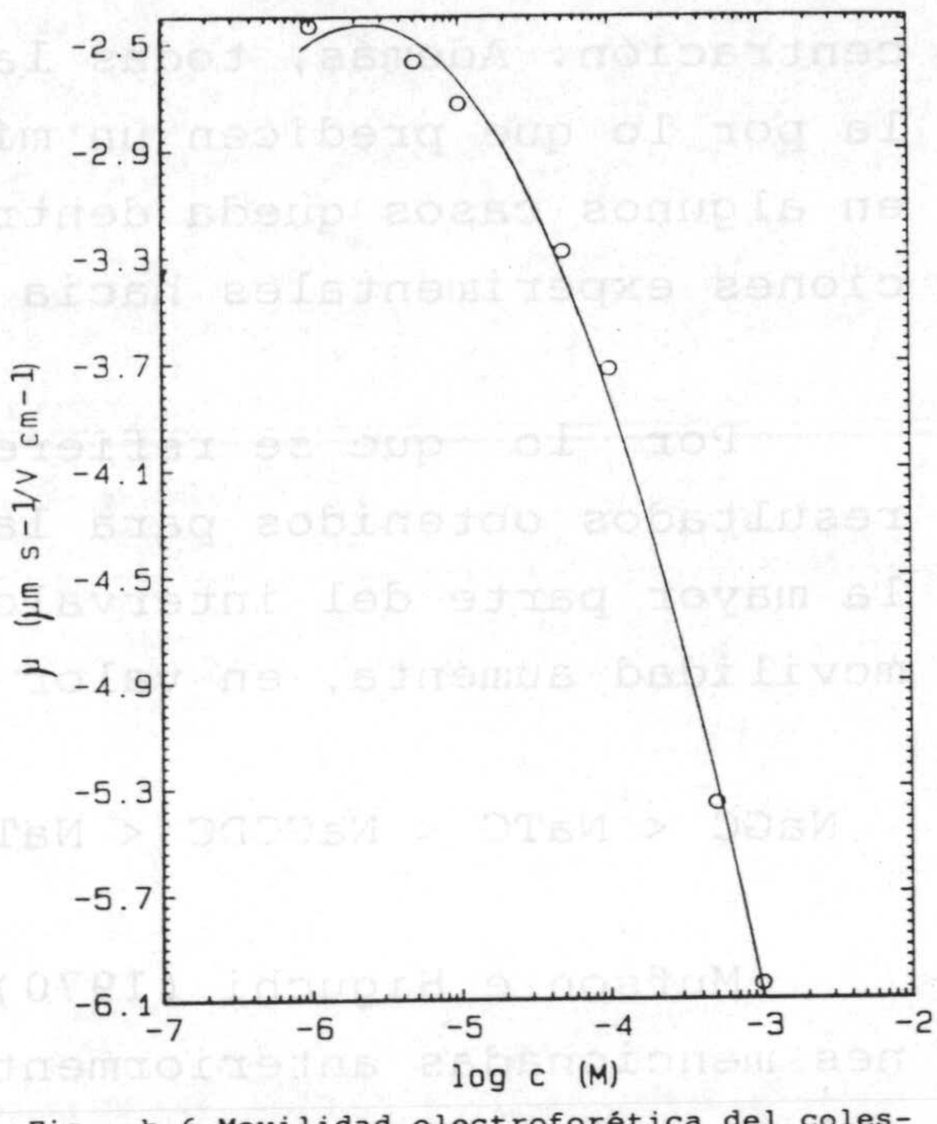



Fig. b.6 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTDC.

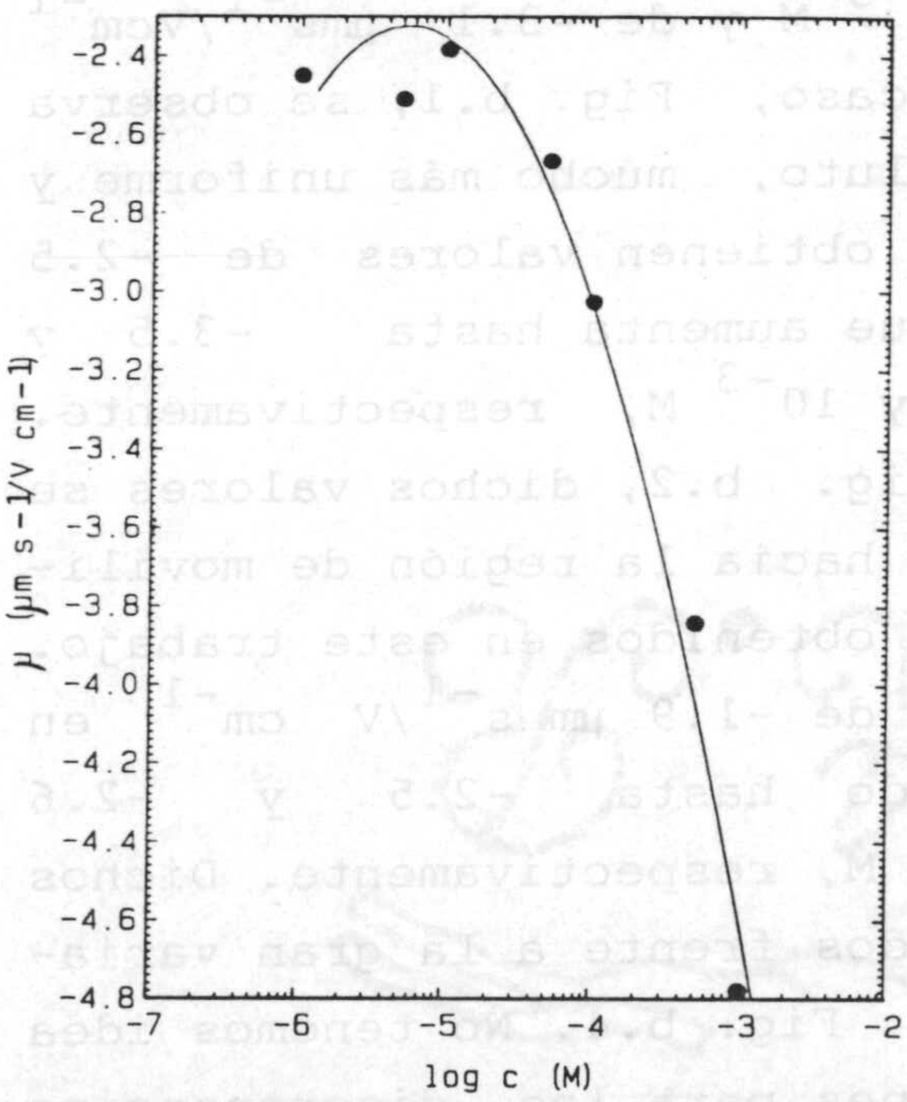



Fig. b.7 Movilidad electroforética del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTCDC.

curvas de ajuste mediante mínimos cuadrados de dichos datos experimentales. Todas ellas siguen la forma polinómica general

$$\mu = \sum_{n=0}^{2} a_n (\log c)^n \qquad (b.1)$$

donde c es la concentración molar de la sal biliar y μ la movilidad en las unidades usuales de μm $s^{-1}$/V $cm^{-1}$.

Puede observarse que la movilidad es negativa en todo el intervalo de concentraciones ensayado y, en

general, aumenta, en valor absoluto, al aumentar la concentración. Además, todas las curvas son ramas de parábola por lo que predicen un mínimo, en valor absoluto, que en algunos casos queda dentro del intervalo de concentraciones experimentales hacia $5x10^{-6}$ M.

Por lo que se refiere a la comparación entre los resultados obtenidos para las distintas sales, dentro de la mayor parte del intervalo de valores experimentales la movilidad aumenta, en valor absoluto, en el orden:

NaGC < NaTC < NaGCDC < NaTCDC < NaGDC < NaTLC < NaTDC

Mufson e Higuchi (1970), trabajando en las condiciones mencionadas anteriormente, midieron la movilidad del colesterol en función de la concentración de NaGC, NaGDC y NaTC. Cuando la sal biliar es NaGC, obtienen valores de -2.2 $\mu ms^{-1}/Vcm^{-1}$ en $10^{-6}$ y $10^{-5}$ M y de -3.1 $\mu ms^{-1}/Vcm^{-1}$ en $10^{-4}$ y $10^{-3}$ M. En nuestro caso, Fig. b.1, se observa un crecimiento, en valor absoluto, mucho más uniforme y pronunciado. Para el NaGDC obtienen valores de -2.5 $\mu ms^{-1}/Vcm^{-1}$ en $10^{-6}$ y $10^{-5}$ M que aumenta hasta -3.5 y -4.8 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$ para $10^{-4}$ y $10^{-3}$ M, respectivamente. Como se puede observar en la Fig. b.2, dichos valores se encuentran un poco desplazados hacia la región de movilidades positivas respecto a los obtenidos en este trabajo. Para el NaTC obtienen valores de -1.9 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$ en $10^{-6}$ y $10^{-5}$ M aumentando hasta -2.5 y -2.6 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$ para $10^{-4}$ y $10^{-3}$ M, respectivamente. Dichos valores quedan bastante agrupados frente a la gran variación obtenida en este trabajo, Fig. b.4. No tenemos idea definitiva acerca de las razones para las discrepancias mencionadas con nuestros datos, pero es cierto que el distinto origen o pureza de los compuestos podría ser

suficiente para ello. Notemos por otra parte la gran similaridad que presentan las curvas de las distintas sales biliares estudiadas en este apartado, Figs. b.1 a 7. Las razones para esta similaridad pueden buscarse en el hecho de que las partes hidrófobas de dichas sales son prácticamente las mismas, debiendose entonces las diferencias en el valor absoluto de la movilidad a sus diferentes cadenas laterales y número de grupos hidroxilo. Por otra parte, la estructura nuclear rígida de dichas sales hace que no se puedan acomodar convenientemente en todos los sitios de la superficie del colesterol, como lo demuestra el hecho de que con sales orgánicas de gran cadena alquílica la movilidad llega a alcanzar valores absolutos de 7 $\mu m\ s^{-1}/V\ cm^{-1}$ (Mufson e Higuchi 1970).

El que el NaTDC presente a altas concentraciones mucha mayor movilidad, en valor absoluto, que el NaTC, Figs. b.4 y 6, se puede explicar en base al hecho de que el NaTDC existe como monómero por debajo de su C.M.C., mientras que, incluso a pequeñas concentraciones, el NaTC existe en forma de pequeños agregados (Kratohvil y col. 1983). Esto hace que la concentración de iones $TC^-$ efectivos para adsorberse en la interfase sea menor que la de $TDC^-$ . Otra diferencia entre ambas sales es que el NaTDC es una sal biliar dihidroxilada mientras que el NaTC es trihidroxilada. Esto hace que el NaTC presente un mayor caracter hidrófilo que el NaTDC y por tanto tienda a preferir estar en el seno de la disolución.

La mayor movilidad, en valor absoluto, del colesterol con NaTDC que con NaGDC se puede explicar en base a que la C.M.C. en 0.015 M de NaCl es de 2.41 y 1.7 mM, respectivamente, y que el área por molécula en la superficie del agua sea de 73 y 82 $\mathring{A}$ (lo que supone que en

dicha interfase las moléculas se sitúan con su estructura nuclear paralelamente y sobre la superficie, Kratohvil y Dellicolli 1968). Esto hace que el NaTDC pueda presentar una mayor concentración en la interfase colesterol/disolución, mientras que el NaGDC tenderá a tener una mayor tendencia a formar aglomerados en la disolución con la consiguiente reducción en la concentración efectiva de iones disponibles para ser adsorbidos en la interfase. Otra diferencia entre ambas sales es que el NaTDC es una sal biliar conjugada con la taurina mientras que el NaGDC lo está con la glicina, grupos funcionales que presentan distinta cabeza polar: $SO_3^-$ y $COO^-$, respectivamente.

## V.4.c. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. c.1 a 7 se representa el potencial zeta del colesterol en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 $^oC$, en función de la concentración de diversas sales biliares. Debido a lo dicho en el apartado V.4.a, las funciones teóricas que relacionan la movilidad con el potencial zeta son las mismas que para el sistema descrito en el apartado V.2.

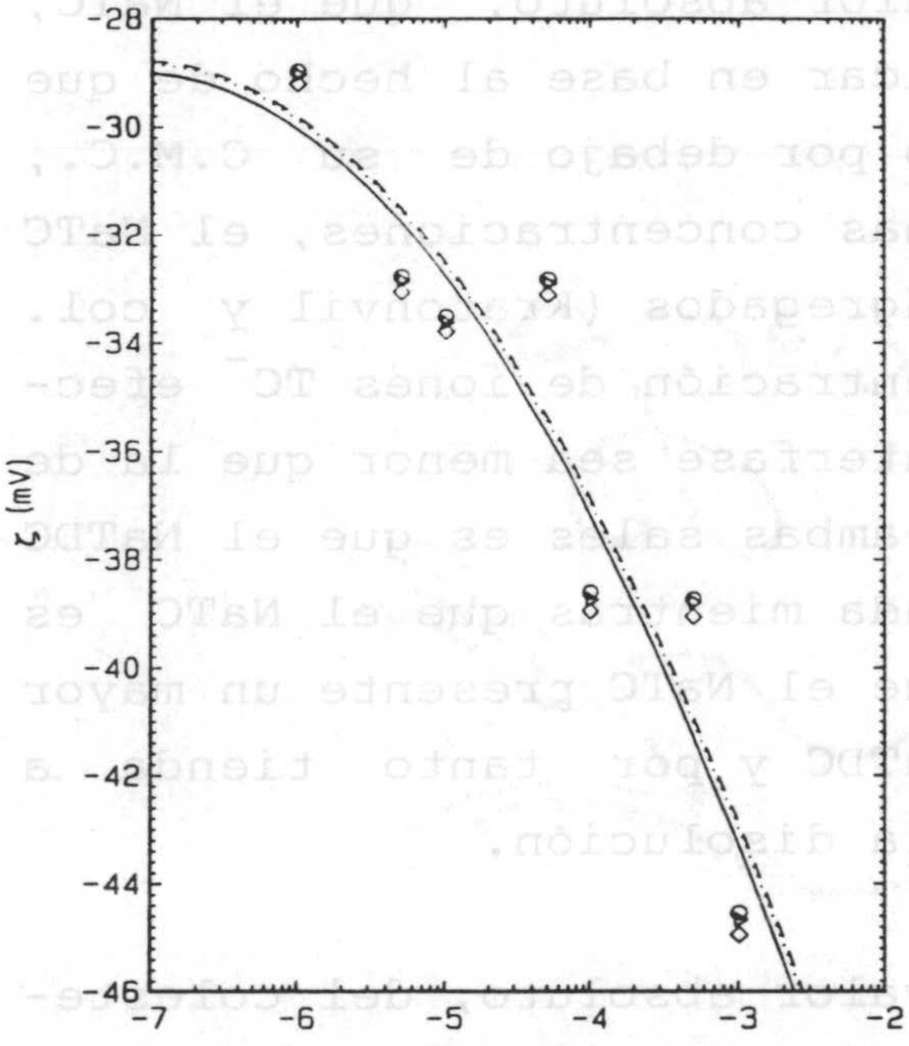



Fig. c.1 Potencial zeta del colesterol a 25 $^oC$ en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaGC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

Las figuras muestran que, en todos los casos, el modelo de O'Brien y White para r=1.4 μm proporciona,

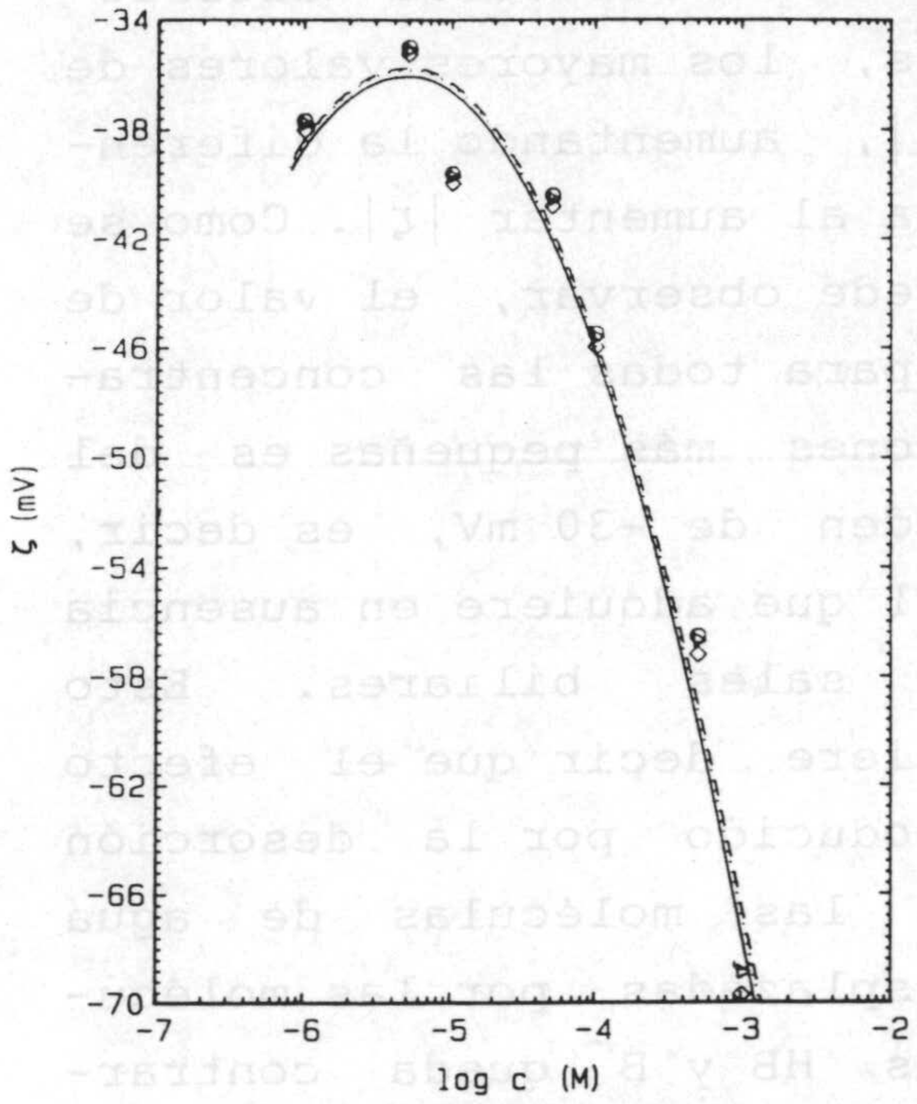



Fig. c.2 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaGDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

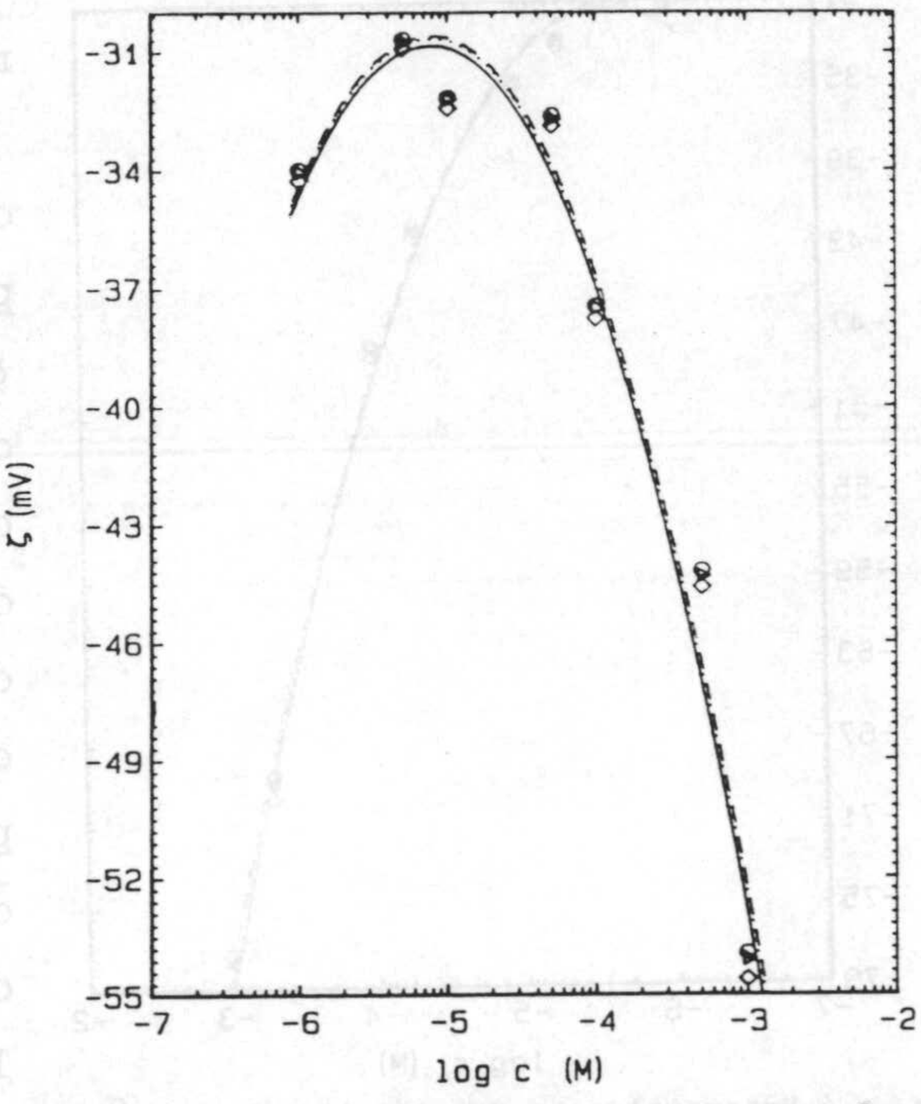



Fig. c.3 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaGCDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

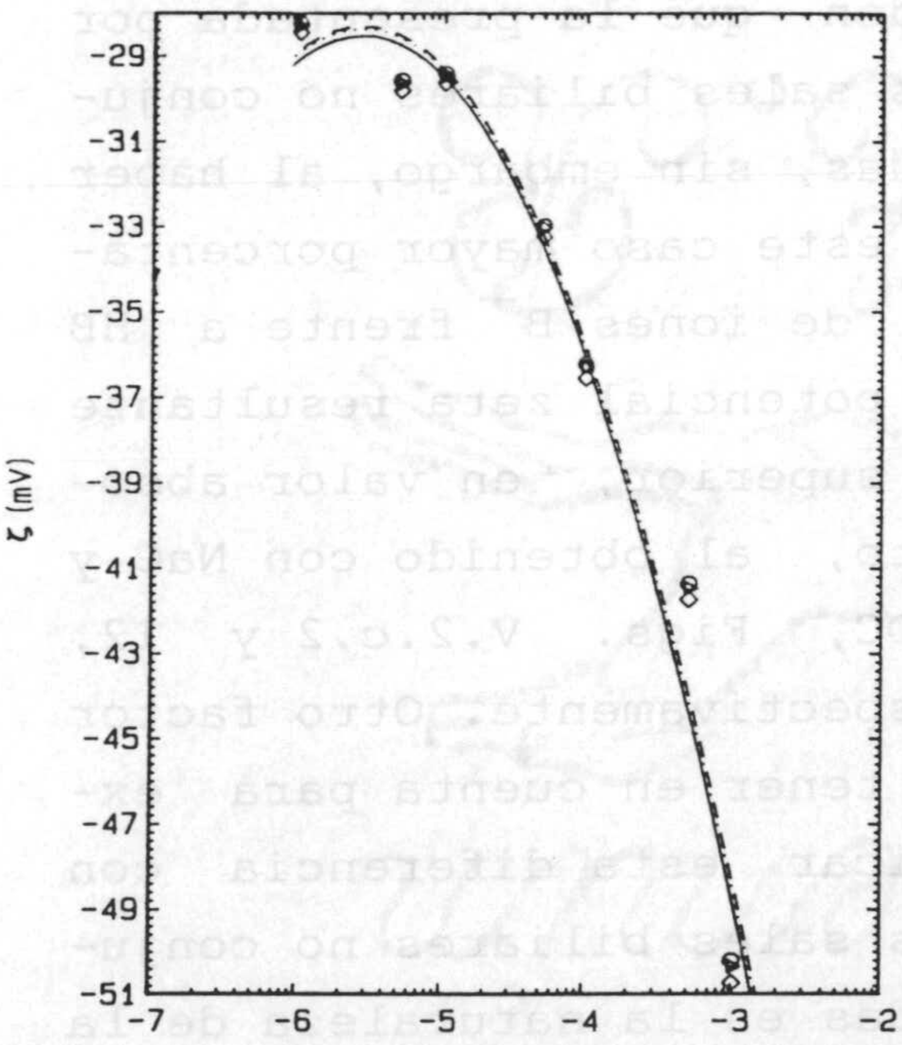



Fig. c.4 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

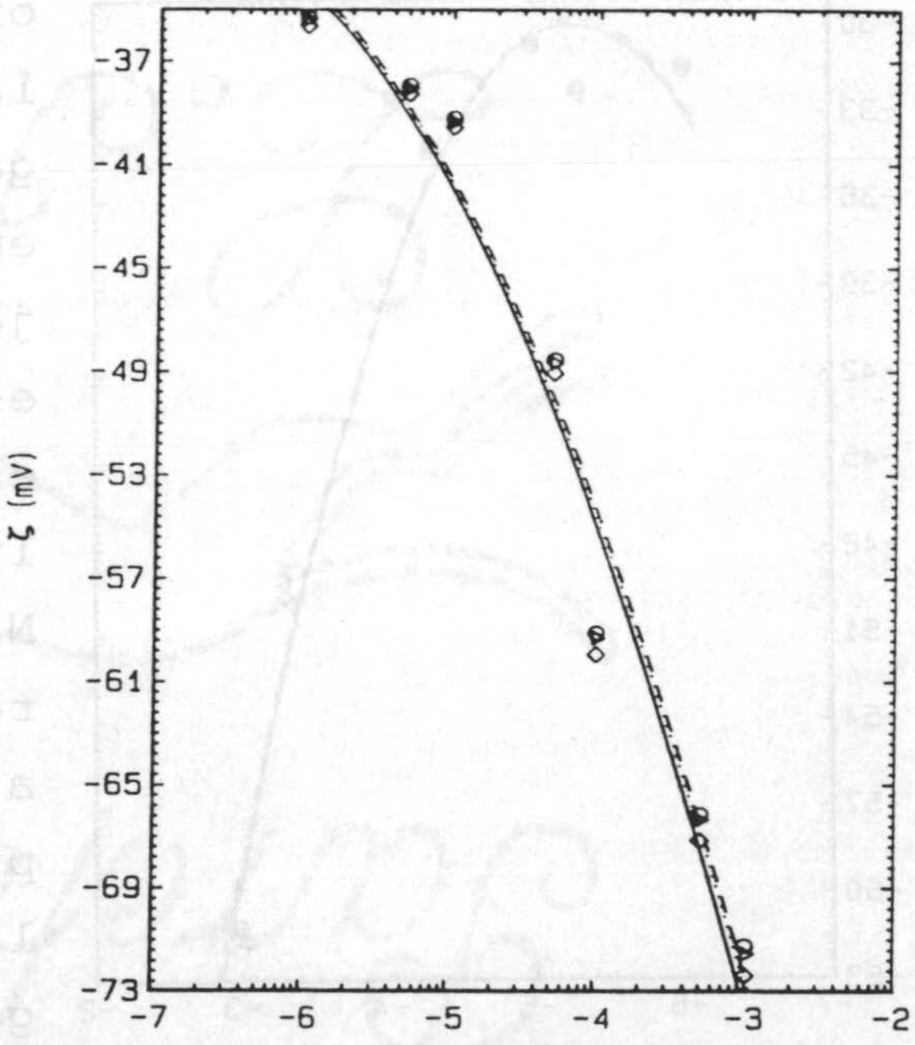



Fig. c.5 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTLC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

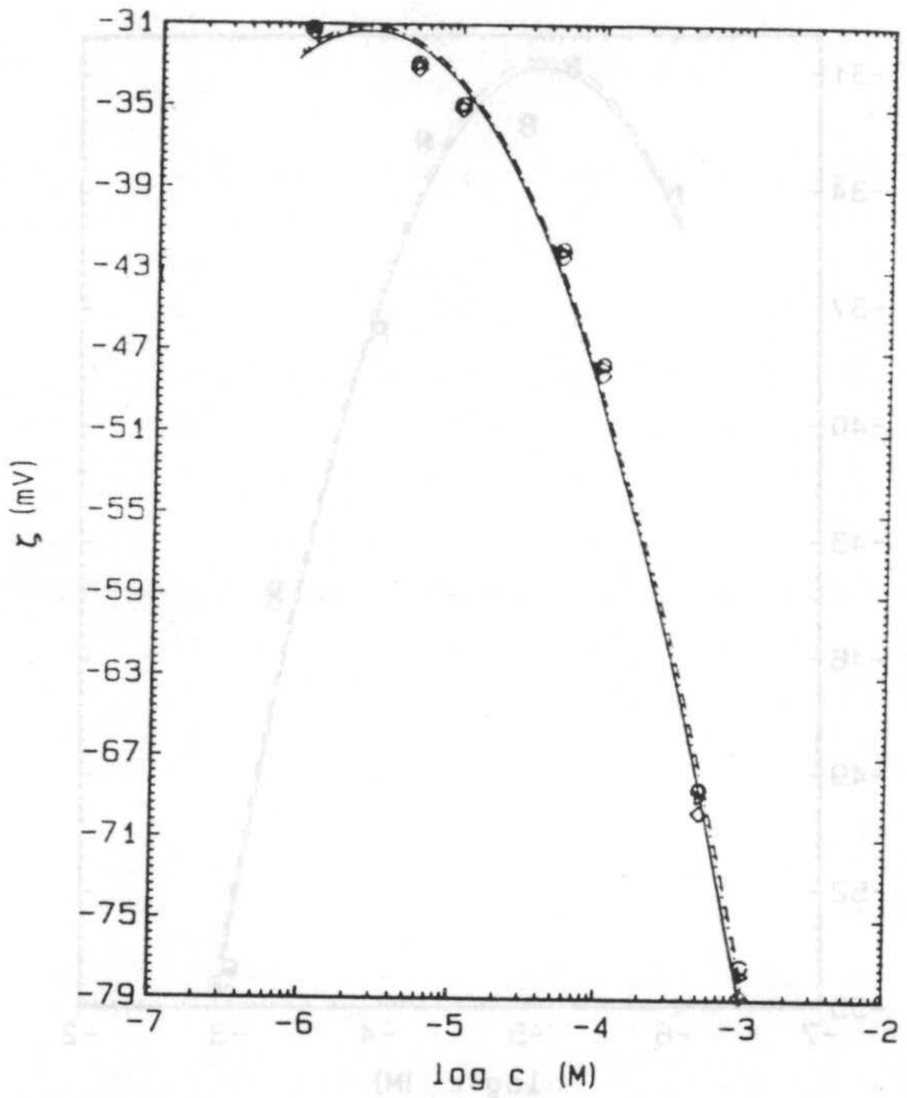



Fig. c.6 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

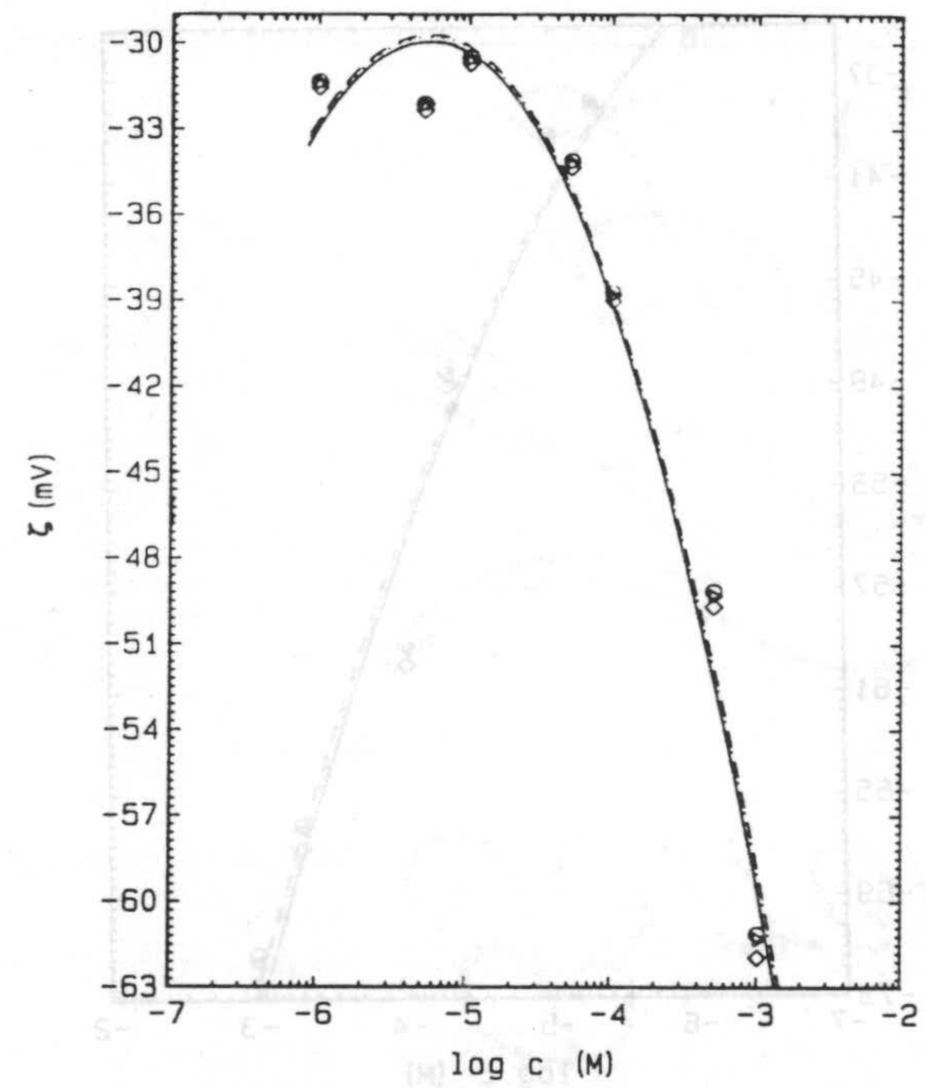



Fig. c.7 Potencial zeta del colesterol a 25 °C en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl en función de la concentración de NaTCDC: o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇_____ O'Brien-White r=1.4 μm.

como en los casos anteriores, los mayores valores de $|\zeta|$, aumentando la diferencia al aumentar $|\zeta|$. Como se puede observar, el valor de $\zeta$ para todas las concentraciones más pequeñas es del orden de -30 mV, es decir, del que adquiere en ausencia de sales biliares. Esto quiere decir que el efecto producido por la desorción de las moléculas de agua desplazadas por las moléculas HB y $B^-$ queda contrarrestado por la carga del ión $B^-$. La adsorción conjunta de HB y $B^-$ puede ser del mismo orden que la presentada por las sales biliares no conjugadas, sin embargo, al haber en este caso mayor porcentaje de iones $B^-$ frente a HB el potencial zeta resultante es superior, en valor absoluto, al obtenido con NaC y NaDC, Figs. V.2.c.2 y 12, respectivamente. Otro factor a tener en cuenta para explicar esta diferencia con las sales biliares no conjugadas es la naturaleza de la cadena lateral. En efecto, en las sales biliares conju-

gadas la cadena lateral es más larga y más polar que la de las sales biliares ordinarias. Esto último es debido a que el grupo carboxílico está unido covalentemente con un aminoácido, taurina o glicina, cuyo extremo libre termina en un nuevo grupo fuertemente polar: $SO_3^-$ y $COO^-$ respectivamente. La mayor longitud de la cadena y la mayor polaridad del grupo final hará que éste se pueda acomodar en planos más lejanos del núcleo esteroide con lo que aumentará la hidrofobicidad de éste y por tanto su mayor afinidad por la superficie del colesterol. Esto se traducirá en una mayor adsorción de la sal biliar conjugada, que al estar mayoritariamente en la forma $B^-$ hará que el potencial zeta se haga más negativo.

En las sales biliares tipo CDC los grupos hidroxilos en las posiciones 3α y 7α quedan más juntos entre sí que los del DC, posiciones 3α y 12α. Esto hace que el caracter hidrófobo del CDC debido a los grupos hidroxilo sea mayor que el del DC al quedar sus posiciones más cercanas, lo que dará lugar a que la adsorción del CDC sea menor que la del DC y por tanto den menores valores de $|\zeta|$ como se puede comprobar para los glicocolatos, Figs. c.2 y 3, y para los taurocolatos, Figs. c.6 y 7.

Comparando las Figs. c.4, 5 y 6 entre sí se puede ver que, a bajas concentraciones, $|\zeta|$ aumenta en el sentido

NaTC < NaTDC < NaTLC

mientras que a altas concentraciones $|\zeta|$ aumenta en el sentido

NaTC < NaTLC < NaTDC

La diferencia entre estas tres sales biliares se encuentra precisamente en el número de grupos hidroxilo. Es de esperar que las propiedades físicas en las que intervienen principalmente estos grupos hidroxilos estén en la misma relación de orden que las presentadas por las sales biliares ordinarias. Una de estas propiedades es el momento dipolar. Para el HC, con tres grupos OH, su valor es de 3.84 debye; para el HDC, con dos grupos OH, su valor es de 3.22 debye y para el HLC, com solo un grupo OH, el momento dipolar es de 2.5 debye (Kumler y Halverstadt 1942). Es decir, el momento dipolar crece en el sentido

HLC < HDC < HC

y por tanto ese será también el sentido de crecimiento del caracter hidrófilo de la sal, por lo que la capacidad para adsorberse en la superficie del colesterol será en el sentido

HC < HDC < HLC

que es lo que se observa a bajas concentraciones. A altas concentraciones, se rompe en parte la anterior relación de forma que $|\zeta|$ es mayor para el NaTDC que para el NaTLC. Esto ocurre precisamente a partir de $10^{-4}$ M, y ya vimos en apartados anteriores de este capítulo que para concentraciones mayores que este valor ocurria un gran aumento en $|\zeta|$, presumiblemente debido a la adsorción de las micelas de sal biliar sobre la superficie del colesterol.

# VI. PROPIEDADES DE LA INTERFASE COLESTEROL/DISOLUCION ACUOSA DE SAL BILIAR+LECITINA

## VI.1. INTRODUCCION.

Como ya hemos mencionado a lo largo de esta Memoria, los procesos de desestabilización de sistemas con composición análoga a la de la bilis han sido muy estudiados, si bien probablemente no pueda decirse que los mecanismos de generación de depósitos de colesterol estén absolutamente desentrañados. Las razones últimas de los complicados diagramas de fase obtenidos por Carey y Small (1978) para sistemas colesterol/lecitina/sal biliar no son por tanto totalmente conocidas.

Este capítulo constituye un breve estudio previo de una posible aproximación al problema: qué papel corresponde a los aspectos relacionados con las propiedades eléctricas de las interfases implicadas en los procesos de agregación del colesterol en presencia de lecitina y

sal biliar, en concreto, deoxicolato sódico. Se realizaron con este objetivo determinaciones de movilidad electroforética del colesterol en función del pH en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl, 25 $^{o}$C, en suspensiones cuya composición en % en peso fue la siguiente:

(a) 19.40% colesterol, 28.62% L-α-fosfatidilcolina y 51.98% deoxicolato sódico, proporción que corresponde a la región de tres fases (cristales + cristales líquidos + micelas) del diagrama de fases de Carey y Small (1978).

(b) 14.5% colesterol, 49.53% L-α-fosfatidilcolina y 35.97% deoxicolato sódico, proporción que corresponde a la región de dos fases (cristales líquidos + líquido isotrópico) del anterior diagrama.

(c) 9.97% colesterol, 5.11% L-α-fosfatidilcolina y 84.92% deoxicolato sódico, proporción que corresponde a la región de dos fases (cristales + micelas) del anterior diagrama.

(d) 2% colesterol, 12.95% L-α-fosfatidilcolina y 85.05% deoxicolato sódico, proporción que corresponde a la región de una fase (micelas) del anterior diagrama.

En todos los casos la concentración de colesterol fue de 0.02 g en 100 $cm^3$ de disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl.

Las ecuaciones que describen a estos sistemas son formalmente idénticas a las presentadas en el apartado V.3.a salvo que en este caso NaB=NaDC, la magnitud que varía es el pH, y c se mantiene constante dentro de cada sistema.

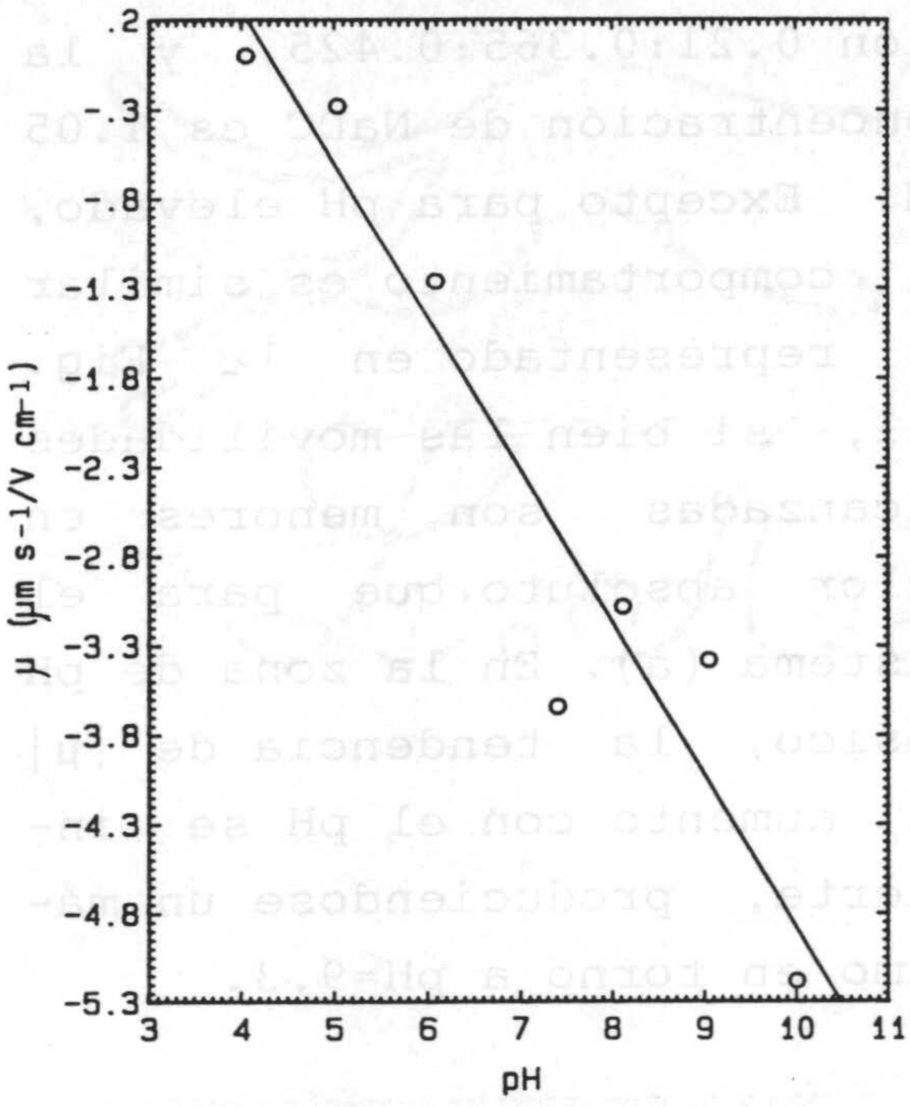



Fig. a.1 Movilidad electroforética del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (a).

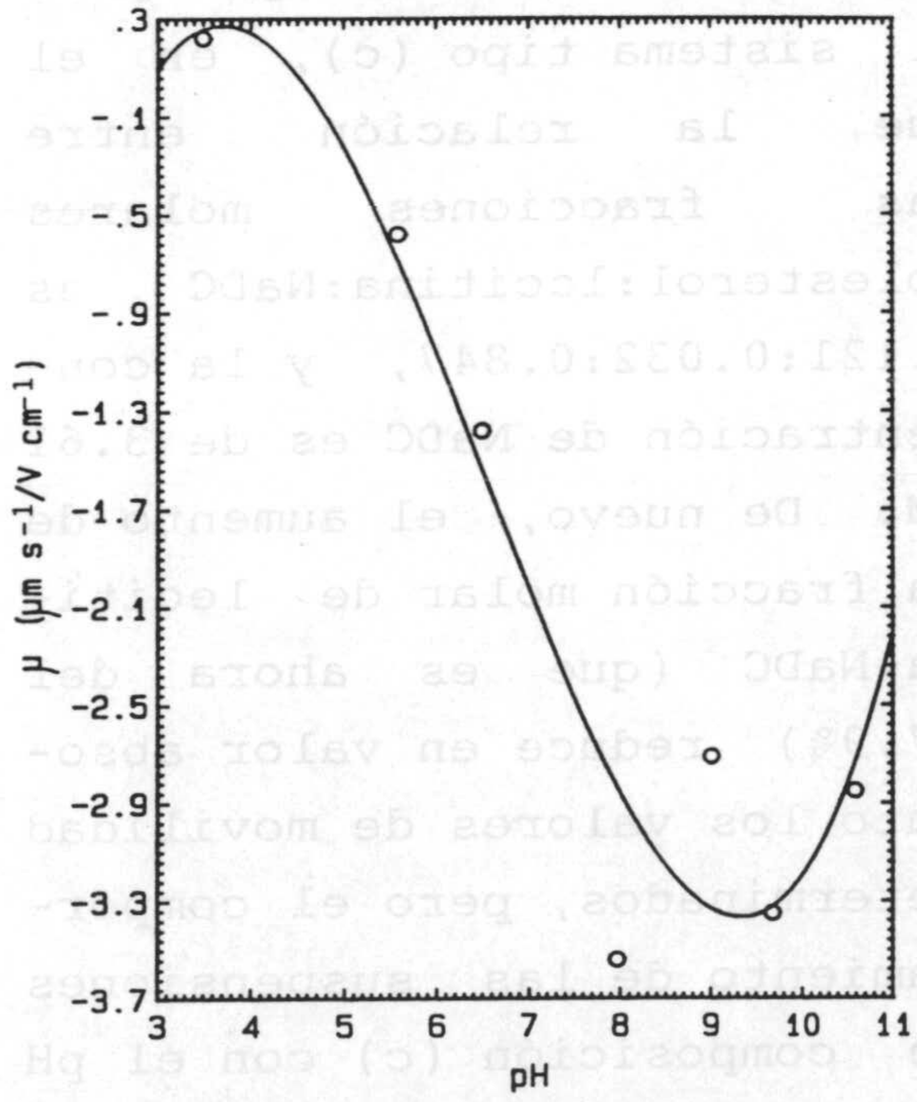



Fig. a.2 Movilidad electroforética del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (b).

## VI.2. RESULTADOS Y DISCUSION.

### VI.2.a. MOVILIDAD ELECTROFORETICA.

En la Fig. a.1 se representa la movilidad electroforética del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl, a 25 °C y con la composición (a) en función del pH de la disolución. En este sistema, la relación entre las fracciones molares de colesterol, lecitina y NaDC es 0.254:0.190:0.556, es decir, hay un 25.4% de colesterol frente a un 74.6% de lecitina + NaDC, siendo la concentración de sal biliar igual a 1.16 mM. Como se observa en la figura, la movilidad es nula para el menor pH estudiado (pH=4.04) y aumenta en valor absoluto, hacia valores cada vez más negativos, al aumentar el pH.

La variación de la movilidad con el pH para el sistema de composición (b) se muestra en la Fig. a.2. En este caso, las fracciones

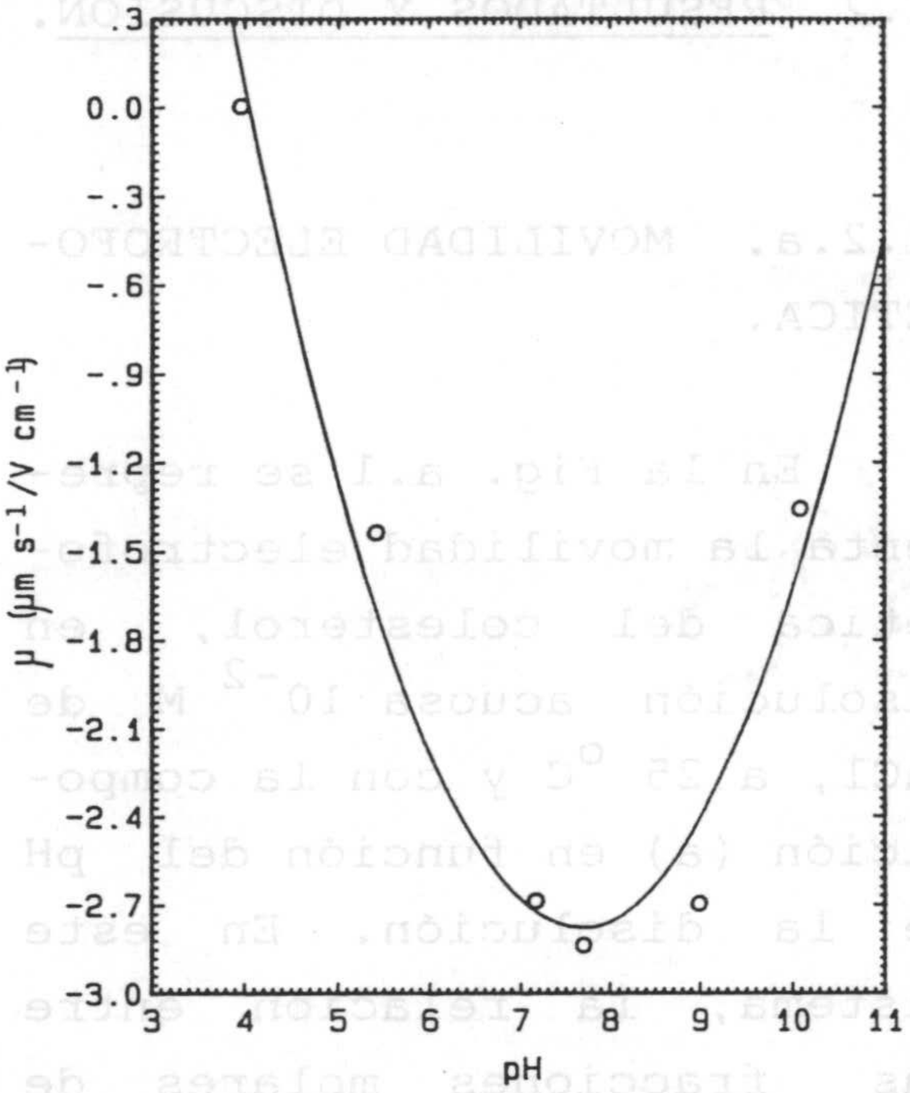



Fig. a.3 Movilidad electroforética del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (c).

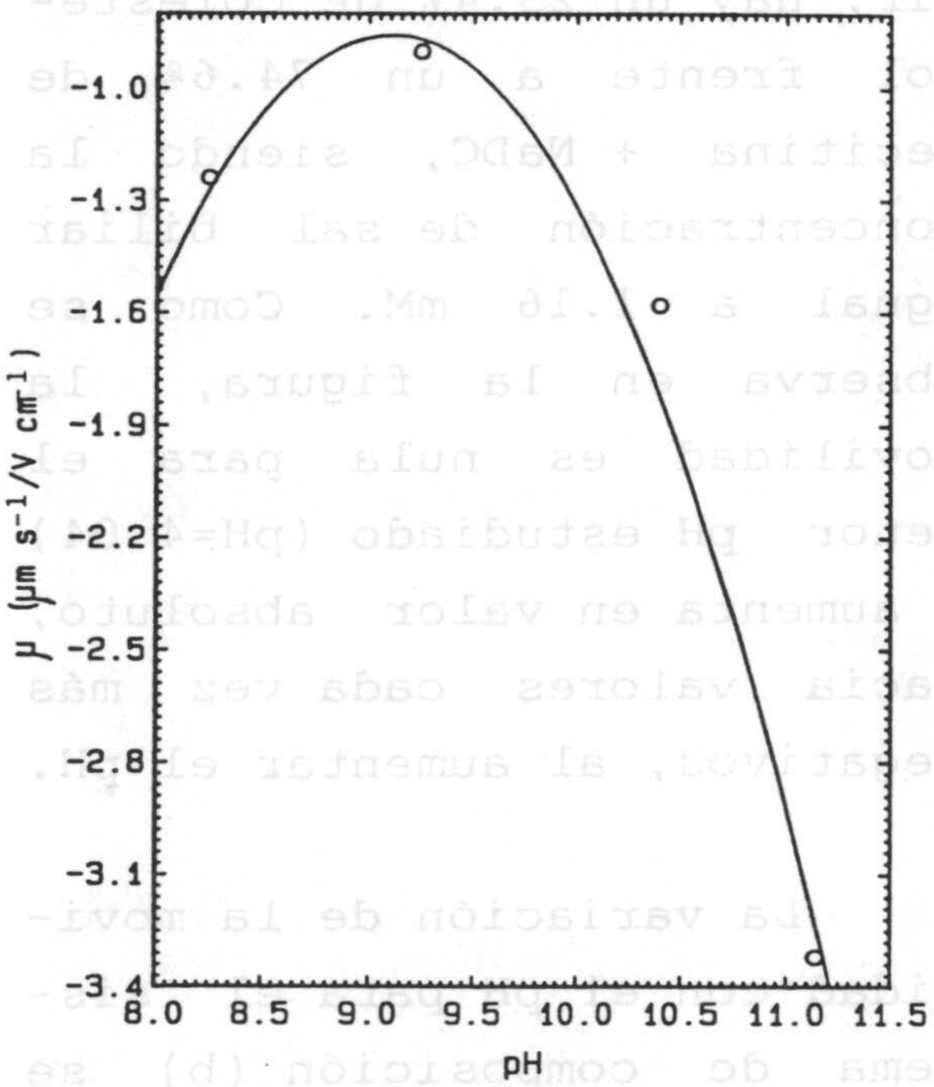



Fig. a.4 Movilidad electroforética del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (d).

molares están en la proporción 0.21:0.365:0.425, y la concentración de NaDC es 1.05 mM. Excepto para pH elevado, el comportamiento es similar al representado en la Fig. a.1, si bien las movilidades alcanzadas son menores en valor absoluto que para el sistema (a). En la zona de pH básico, la tendencia de $|\mu|$ al aumento con el pH se invierte, produciendose un máximo en torno a pH=9.3.

La Fig. a.3 contiene los datos experimentales de movilidad en función del pH para el sistema tipo (c), en el que la relación entre las fracciones molares colesterol:lecitina:NaDC es 0.121:0.032:0.847, y la concentración de NaDC es de 3.61 mM. De nuevo, el aumento de la fracción molar de lecitina+NaDC (que es ahora del 87.9%) reduce en valor absoluto los valores de movilidad determinados, pero el comportamiento de las suspensiones de composición (c) con el pH es esencialmente idéntico al de las (b), con la única

salvedad, quizás, de que el máximo tiene lugar a un valor de pH algo inferior.

La Fig. a.4 corresponde a la movilidad electroforética del colesterol en el sistema descrito por la proporción (d). La relación entre las fracciones molares de colesterol, lecitina y NaDC es ahora 0.026:0.084:0.89, con una concentración de NaDC de 18.1 mM. El hecho más interesante es que para esta composición fue imposible determinar la movilidad a pH ácido debido a la desaparición de las partículas de colesterol del campo de observación en toda esa región de pH. Se obtienen así los resultados de Carey y Small (1978) en el sentido de que la disminución de la fracción molar de colesterol, y el aumento de la de lecitina+NaDC favorece la solubilidad del colesterol en el sistema.

## VI.2.b. POTENCIAL ZETA.

En las Figs. b.1 a 4 se representa al potencial zeta del colesterol para las condiciones representadas en las Figs. VI.2.a.1 a 4, respectivamente. Las relaciónes movilidad-potencial zeta son análogas a las de la ecuación V.3.c.1.

Para el sistema descrito por la composición (a), Fig. b.1, el pH más bajo utilizado, igual a 4.04, es del mismo orden que el correspondiente al sistema descrito en la Fig. V.3.c.2, en la cual la concentración de lecitina era nula. Comparando las gráficas de estos dos sistemas, es interesante notar en primer lugar que se ha podido determinar la movilidad a pesar de que en este caso la concentración de NaDC es de 1.16 mM, es decir, del orden

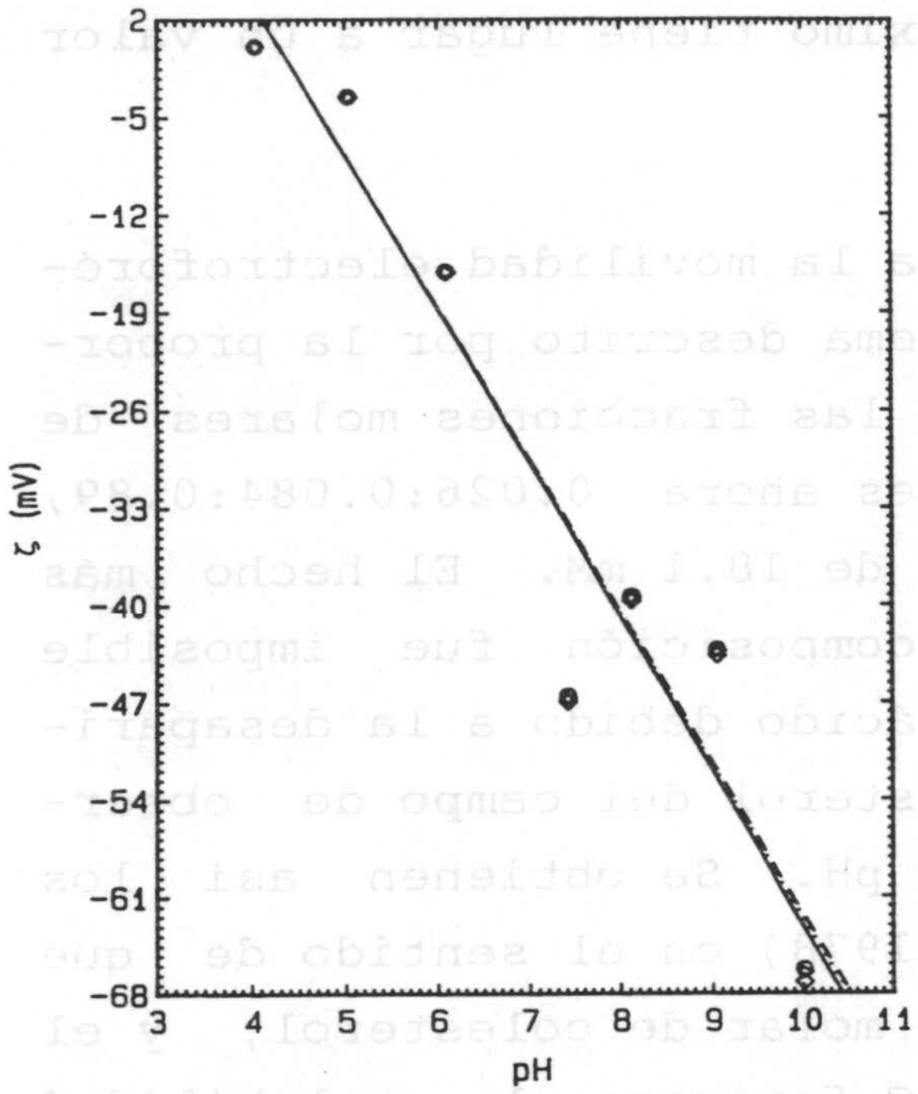



Fig. b.1 Potencial zeta del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (a): o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

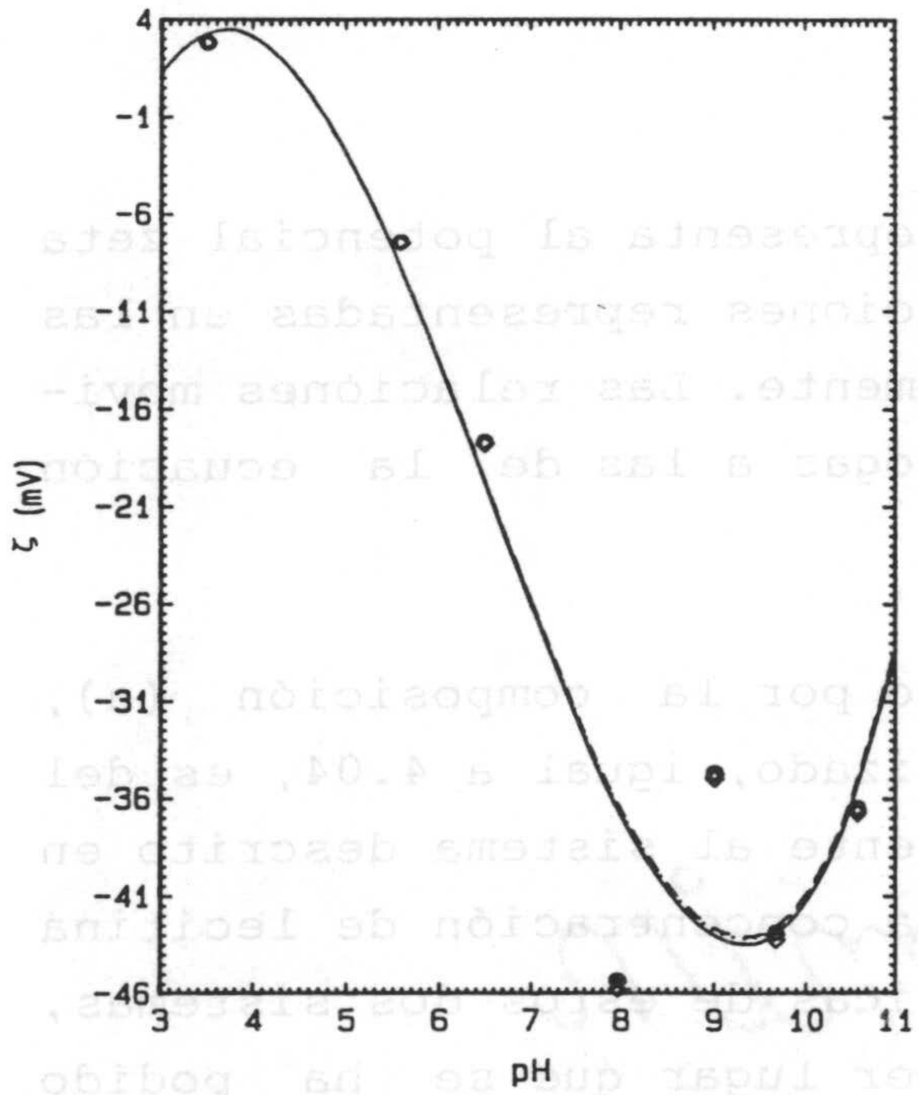



Fig. b.2 Potencial zeta del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (b): o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

de 10 veces superior a la de la Fig. V.3.c.2. Esto puede deberse al hecho de que parte de las moléculas de NaDC se han invertido en la formación de micelas con la lecitina y por tanto no han sido capaces de disolver todo el colesterol presente en la disolución. Por otra parte, en la Fig. V.3.c.2 el potencial ζ se hacía negativo a partir de concentraciones muy bajas de NaDC. El hecho de que en este caso sea nulo puede deberse a un proceso de adsorción de las moléculas de lecitina sobre las partículas de colesterol, del mismo tipo que el descrito en la ecuación V.2.b.2, lo que provocaría una desorción de moléculas de agua con un desplazamiento del potencial zeta hacia valores más positivos. Dicho proceso es también visible a los pH 6.5 y 9 si tenemos en cuenta las Figs. V.3.c.4 y 12, en las que se obtienen potenciales superiores, en valor absoluto, al obtenido en este caso. Al aumentar el pH a 10 el potencial zeta se hace aún más negativo debido

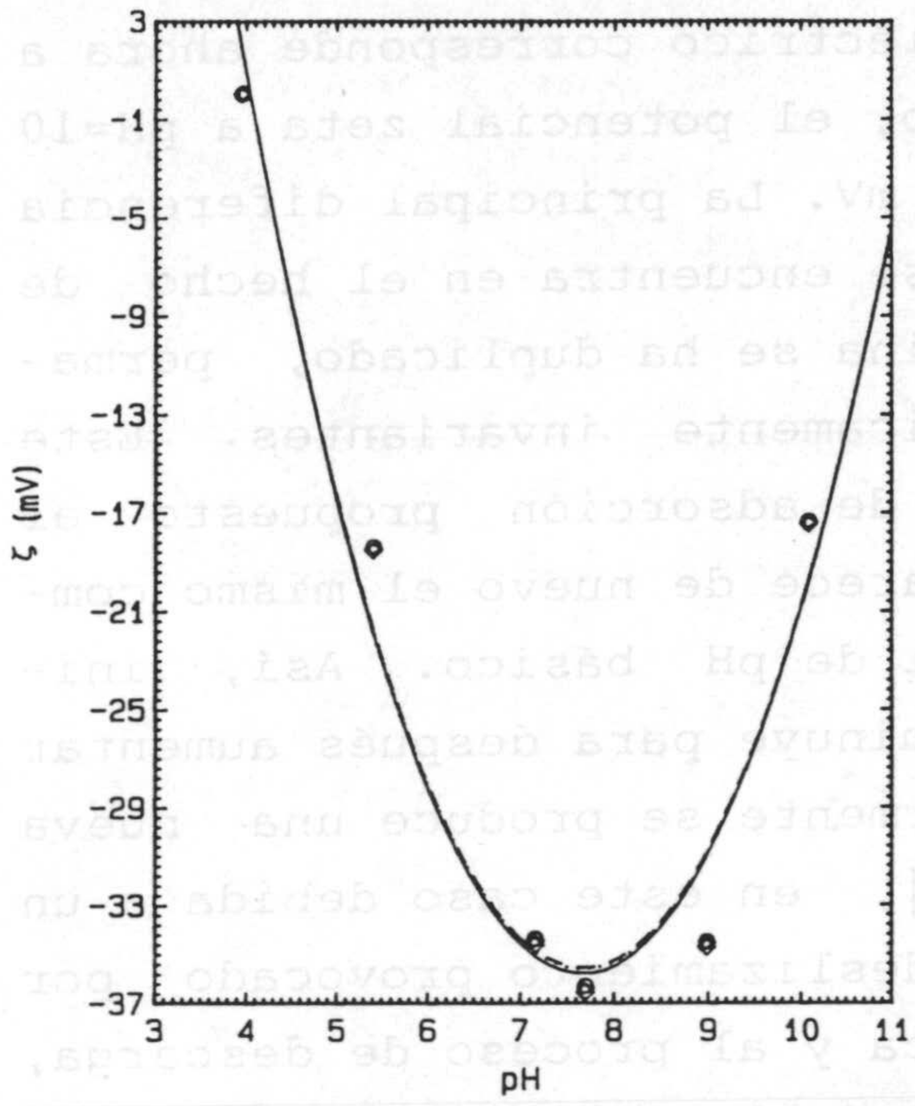



Fig. b.3 Potencial zeta del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (c): o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

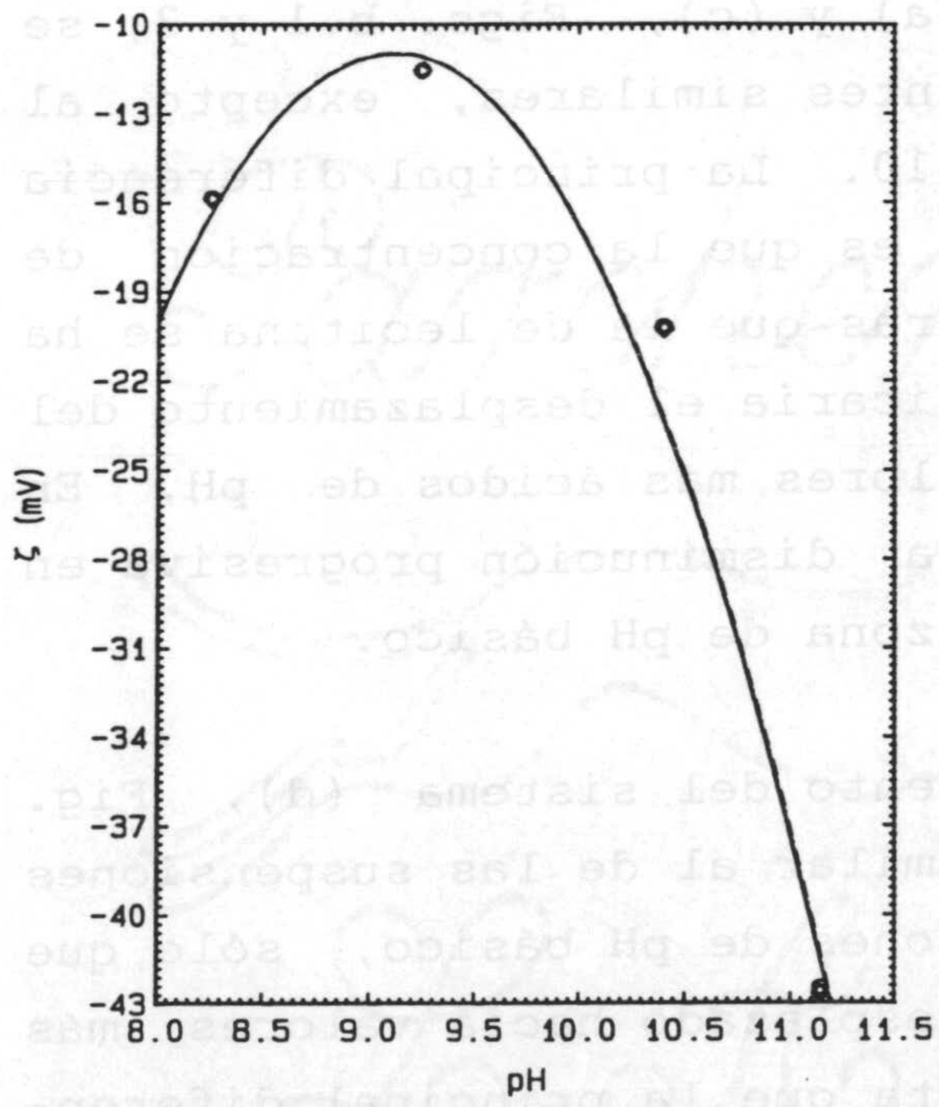



Fig. b.4 Potencial zeta del colesterol, en disolución acuosa $10^{-2}$ M de NaCl y 25 °C, en función del pH para el sistema de composición (d): o ------ Smoluchowski; ▷ ..... O'Brien-White r=5.4 μm; ◇ ____ O'Brien-White r=1.4 μm.

a la adsorción de iones $OH^-$. Es interesante la zona correspondiente a los primeros valores de pH básico. En ésta es visible una disminución inicial del valor de $|\zeta|$ para después aumentar al hacerse el medio más básico. Esto puede deberse a una reorganización de la estructura de la parte interna de la interfase colesterol/disolución provocada por el aumento de la concentración de iones $OH^-$ en la disolución y su proceso de adsorción sobre la superficie del colesterol, el cual puede inducir una mayor adsorción de lecitina con el consiguiente desplazamiento de moléculas de agua y del valor del potencial $\zeta$ hacia la zona positiva. Este último hecho no impide el posterior aumento del potencial $\zeta$ hacia valores más negativos debido al aumento de la carga superficial negativa por la adsorción de los iones $OH^-$.

Al pasar del sistema descrito por la proporción (a) al de la (b), Fig. b.2, se encuentra que en general

el potencial zeta se ha desplazado hacia valores más positivos. Así, el punto isoeléctrico corresponde ahora a un pH superior y, por ejemplo, el potencial zeta a pH=10 ha disminuido desde -67 a -43 mV. La principal diferencia entre los sistemas (a) y (b) se encuentra en el hecho de que la concentración de lecitina se ha duplicado, permaneciendo las restantes prácticamente invariantes. Este hecho confirma el mecanismo de adsorción propuesto al discutir el sistema (a). Aparece de nuevo el mismo comportamiento en la zona inicial de pH básico. Así, inicialmente el valor de $|\zeta|$ disminuye para después aumentar al aumentar el pH. Posteriormente se produce una nueva disminución en el valor de $|\zeta|$, en este caso debida a un desplazamiento del plano de deslizamiento provocado por el aumento de la fuerza iónica y al proceso de descarga, comentado ampliamente en el capítulo IV.

Si se comparan los comportamientos observados con los sistemas de composición (a) y (c), Figs. b.1 y 3, se encuentra que ambos son bastantes similares, excepto al pH más elevado ensayado, pH=10. La principal diferencia entre los sistemas (a) y (c) es que la concentración de NaDC se ha triplicado, mientras que la de lecitina se ha dividido por tres. Esto explicaría el desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores más ácidos de pH. En este caso, es bien notoria la disminución progresiva en $|\zeta|$ al aumentar el pH, en la zona de pH básico.

Finalmente el comportamiento del sistema (d), Fig. b.4, es de nuevo bastante similar al de las suspensiones de composición (a) en condiciones de pH básico, sólo que el potencial zeta ha sido desplazado hacia valores más positivos. Si tenemos en cuenta que la principal diferencia entre los sistemas (a) y (d) es que la concentración

de NaDC es diez veces superior y la de lecitina tres veces superior a la utilizada en el sistema (a), puede explicarse el desplazamiento de los potenciales zeta hacia valores más positivos. Por otra parte es interesante hacer notar que el potencial zeta para los pH más bajos es del mismo orden de magnitud que el valor obtenido para pH 10 con el sistema (c).

# VII. CONCLUSIONES

# VII. CONCLUSIONES

De los resultados expuestos en este trabajo sobre las propiedades eléctricas de la interfase colesterol/disolución acuosa de diferentes componentes biliares, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. El análisis teórico, mediante el modelo de O'Brien y White, de los resultados obtenidos de movilidad electroforética de partículas de colesterol en diversas condiciones experimentales, ha permitido la estimación del radio hidrodinámico mínimo de dichas partículas, siendo este de 1.4 μm. Este valor es un poco superior al medido mediante microscopia electrónica.

2. El punto isoeléctrico de las partículas de colesterol está en el intervalo de pH entre 2.9 y 3.6, dependiendo de la temperatura. Para valores inferiores de pH, la movilidad electroforética es positiva, siendo negativa

para el resto del intervalo, alcanzando un máximo, en valor absoluto, alrededor del pH=11. Los iones $H^+$ y $OH^-$ se comportan como determinantes del potencial.

3. La dependencia del punto isoeléctrico con la temperatura, indica la existencia de un cambio de fase en la estructura cristalina del colesterol anhidro, varios grados por debajo de la temperatura del cuerpo humano.

4. Las predicciones de potencial zeta obtenidas con el modelo clásico de Smoluchowski y con el de O'Brien y White (empleando dos tamaños de partícula diferentes, 1.4 y 5.4 μm) coinciden en las condiciones experimentales de mayor fuerza iónica del sistema, siendo máximas las diferencias en la región de pH moderadamente básico.

5. La densidad de adsorción de iones $H^+$ en la capa difusa, $\Gamma_{H^+}$, toma sus máximos valores en la zona de pH ácido y movilidad y potencial zeta positivos. En dicha zona es $\Gamma_{H^+}$ negativo, lo que indica un aumento efectivo del número de iones $H^+$ en la capa interna de la interfase colesterol/agua, siendo éste el motivo principal por el cual presenta una movilidad positiva para dichos pH.

6. El área mínima ocupada por ión $H^+$ adsorbido, $a_{H^+}=1/|N_A\Gamma_{H^+}|$, alcanza su valor límite (alrededor de 20 $nm^2$/ión) a bajos pH. Alrededor de pH 4, $a_{H^+}$ toma un valor mínimo, que depende de la temperatura. Dicha dependencia presenta características similares a la encontrada para el punto isoeléctrico con la temperatura, por lo que también en esta zona de pH se hace notar la influencia de un cambio de fase en la estructura cristalina del colesterol.

7. En la zona de pH ácido, se observa una perfecta correlación entre las curvas experimentales de $\Gamma_{H^+}$ y $\zeta$ con la temperatura. Así, se encuentra que un aumento (disminución) en $\zeta$ supone un aumento (disminución) en $\Gamma_{H^+}$, siendo poco importante el efecto particular de la temperatura sobre $\Gamma_{H^+}$ para un zeta dado. Así pues, en esta zona de pH las variaciones del potencial zeta se pueden explicar muy bien por las correspondientes variaciones en el número de iones $H^+$ en la capa interna.

8. La densidad de adsorción de iones $OH^-$ en la capa difusa, $\Gamma_{OH^-}$, toma sus máximos valores en la zona de pH básico y movilidad y potencial zeta negativos. En dicha zona, $\Gamma_{OH^-}$ es negativo, lo que indica un aumento efectivo del número de iones $OH^-$ en la capa interna de la interfase colesterol/agua, siendo éste el motivo principal por el cual presenta una movilidad negativa para dichos pH.

9. El área mínima ocupada por cada ión $OH^-$ adsorbido, $a_{OH^-}=1/|N_A\Gamma_{OH^-}|$, alcanza su valor límite (entre 5 y 15 $nm^2$/ión, dependiendo de la temperatura) a altos pH. Este valor disminuye al aumentar la temperatura, observándose también en esta zona de pH la influencia del cambio de fase en la estructura cristalina del colesterol.

10. La densidad de carga electrocinética toma sus máximos valores en ambos extremos del intervalo de pH ensayado. Los tres modelos utilizados predicen prácticamente los mismos valores de $\sigma_e$.

11. En ausencia de electrólitos, la máxima estabilidad de las suspensiones de colesterol se obtiene para condiciones experimentales de pH neutro. En este punto se tiene la máxima distancia, del orden de 10000 Å, a la que es

efectiva la fuerza repulsiva debida al solapamiento de dobles capas. Para pH inferiores al punto isoeléctrico se producirá la máxima aglomeración de partículas y por tanto la máxima precipitación del colesterol. Para pH en torno a 4 aún se verá favorecida la formación de aglomerados de partículas de colesterol, mostrando ya gran estabilidad para pH 6.5. A partir de este pH, el sistema es estable incluso hasta pH próximos a 10 en donde el índice de estabilidad es suficientemente elevado para que el sistema presente la suficiente estabilidad, de forma que la aglomeración de partículas sea poco importante. Para pH superior a 12, el índice de estabilidad es pequeño por lo que la aglomeración es muy importante para estos pH a pesar de los elevados valores de $\zeta$. El radio de partícula resulta ser muy importante ya que la estabilidad del sistema es mayor a menor radio de partícula para las mismas condiciones experimentales.

12. El efecto del NaCl sobre la estabilidad de la suspensión es una reducción importante de la misma, por efecto de la disminución del espesor de la doble capa. Así para pH 6.5 el sistema sólo será estable para concentraciones inferiores a $5x10^{-5}$ M de NaCl. Para $5x10^{-6}$ M de NaCl la suspensión alcanza su máxima estabilidad para pH neutro. Al aumentar la concentración de NaCl aparecen dos hechos significativos: uno es la ya mencionada reducción del valor del índice de estabilidad del sistema, y el otro es el desplazamiento del máximo valor del índice de estabilidad hacia valores de pH cada vez más básicos, debido a que es en dicha zona de pH donde las partículas de colesterol presentan los máximos valores de potencial $\zeta$.

13. El efecto de los electrólitos monovalentes ensayados sobre la movilidad electroforética del colesterol fue el

de provocar un aumento de la misma a bajas concentraciones ("proceso de carga"), mientras que lo contrario ocurre si la concentración de electrólito se sigue aumentando. Es más notable el efecto de los iones de carga superior. Así, el $Ca^{2+}$ hace que la movilidad disminuya , en valor absoluto, al aumentar la concentración de $CaCl_2$; el $Al^{3+}$ logra cambiar el signo de la carga para $6x10^{-6}$ M de $AlCl_3$; y el $Th^{4+}$ logra que la movilidad sea positiva a todas las concentraciones ensayadas.

14. En general, para la misma concentración molar, las suspensiones de colesterol son más estables en presencia de KOH que de NaCl, siendo a su vez menor si el electrólito es KCl. La estabilidad del sistema se reduce considerablemente en presencia de $CaCl_2$, debido a la mayor reducción de $|\zeta|$ que se consigue. La presencia de $AlCl_3$ hace que el sistema sea inestable a todas las concentraciones ensayadas, mientras que en presencia de $Th(NO_3)_4$, el sistema vuelve a adquirir mayores valores del índice de estabilidad a bajas concentraciones, debido a los mayores valores de $\zeta$ obtenidos con este electrólito.

15. Para cada temperatura, la movilidad electroforética del colesterol es mayor, en valor absoluto, en presencia de deoxicolato sódico que con colato sódico. Esto supone una mayor afinidad del NaDC por la superficie del colesterol, lo que está de acuerdo con el menor caracter hidrófilo del NaDC frente al presentado por el NaC (dos frente a tres grupos hidroxilo del NaC). Los mayores valores de $|\zeta|$ obtenidos con el NaDC justifican la mayor estabilidad de las suspensiones en presencia de NaDC que de NaC.

16. Tanto la forma de las curvas como la máxima variación de $|\zeta|$ con T para [NaC] constante es análoga a la obtenida para el sistema colesterol/agua para valores de pH próximos al punto isoeléctrico. Dado que la dependencia de $\zeta$ con T pone de manifiesto la existencia de un cambio de fase en la estructura cristalina del colesterol (que se reducía a una reorientación de ciertas moléculas dipolares dentro de la celda unidad), cabe suponer que la disposición de las moléculas de esta sal biliar sobre la superficie del colesterol sea similar a la que presenta el colesterol en su estado cristalino.

17. Para [NaDC] constante, $|\zeta|$ alcanza, en general, su máximo valor para temperaturas próximas a las del cuerpo humano, hecho que no ocurre con el NaC. Además, en los intervalos de temperatura en que $|\zeta|$ aumentaba al aumentar T en presencia de NaC, se encuentra ahora que $|\zeta|$ disminuye cuando la sal biliar es NaDC. Todo ello sugiere una disposición de las moléculas de NaDC sobre la superficie de colesterol muy diferente a la mostrada por el NaC.

18. A pH 3.5, superior al punto isoeléctrico en ausencia de sal biliar, el NaC es capaz de cambiar el signo de la carga superficial del colesterol a bajas concentraciones, ($<3.3\times10^{-6}$ M). Igual ocurre con el NaDC, para concentraciones inferiores a $1.7\times10^{-6}$ M, a pH=4. Estos resultados muestran la importante capacidad de adsorción de las sales biliares en la capa interna de la interfase colesterol/disolución acuosa.

19. La comparación de las movilidades electroforéticas obtenidas con las distintas sales biliares conjugadas con glicina o con taurina, permite establecer que, dentro de

la mayor parte del intervalo de concentraciones ensayado, dicha movilidad aumenta, en valor absoluto, en el orden:

NaGC < NaTC < NaGCDC < NaTCDC < NaGDC < NaTLC < NaTDC

La razón de la similitud entre las curvas de movilidad obtenidas con las distintas sales biliares conjugadas se puede deber al hecho de que la parte hidrófoba de dichas sales es prácticamente la misma, debiéndose entonces las diferencias en el valor absoluto de la movilidad a sus diferentes cadenas laterales y número de grupos hidroxilo de su estructura. De la anterior ordenación, es claro que, para una misma disposición y número de grupos hidroxilo, las sales conjugadas con la taurina (grupo polar $SO_3^-$), aportan una mayor movilidad electroforética al colesterol que las sales conjugadas con la glicina (grupo polar $COO^-$).

20. Debido a que las sales biliares conjugadas originan un mayor valor de $|\zeta|$ que las sales biliares sin conjugar, aquellas estabilizan mucho mejor las suspensiones de colesterol.

21. Cuando la concentración de sal biliar conjugada es baja, el potencial zeta de las suspensiones de colesterol aumenta, en valor absoluto, en el orden:

NaTC < NaTDC < NaTLC

Ello puede explicarse en base a que el momento dipolar crece en el orden:

HLC < HDC < HC

y por tanto, ese será también el sentido de crecimiento del caracter hidrófilo de la sal, con lo cual la capacidad de adsorción sobre la superficie del colesterol se manifestará en el orden inverso, que es el de crecimiento de $|\zeta|$ . A altas concentraciones, se rompe en parte la anterior ordenación, de forma que $|\zeta|$ es mayor cuando se utiliza NaTDC que cuando es NaTLC. Esto ocurre precisamente a partir de $10^{-4}$ M, concentración a partir de la cual las sales tipo DC presentan un gran aumento en $|\zeta|$, presumiblemente debido a la adsorción de las micelas de sal biliar sobre la superficie del colesterol.

22. Para la mezcla formada por un 25.4% de colesterol frente a un 74.6% de lecitina+NaDC, siendo la concentración de sal biliar igual a 1.16 mM, la movilidad electroforética es nula para el pH=4.04 y aumenta hacia valores cada vez más negativos al aumentar el pH. Es de notar que para dicho pH, en ausencia de lecitina y para concentraciones mucho menores de sal biliar, el potencial zeta era negativo. El hecho de que en este caso sea nulo, indica una gran adsorción de lecitina sobre la superficie del colesterol, con una notable desorción de moléculas de agua, que altera en gran medida la estructura dipolar de la capa interna de la interfase colesterol/disolución acuosa.

23. Cuando la fracción molar de colesterol es baja (valor ensayado en esta Memoria, 2.6%), la acción conjunta de lecitina+NaDC favorece la solubilidad del mismo en la disolución. Este conocido resultado estaría justificado por la acción reductora de potencial zeta provocado por la adsorción de lecitina, que disminuye la barrera de energía potencial de las partículas, favoreciendose de esta forma su disolución.

# APENDICE

APENDICE

## A.1. INTRODUCCION.

En este apartado se van a presentar aquellos aspectos más relevantes para el cálculo de una serie de magnitudes que intervienen en este trabajo. En particular, los programas de cálculo utilizados y que podrían ser de interés para otros investigadores en el tema, así como los aspectos más destacables de los desarrollos teóricos en que se basan.

## A.2. ECUACIONES DE LA ELECTROFORESIS.

Son las ecuaciones que gobiernan la distribución de potencial electrostático, la concentración de iones y el campo de velocidades en el electrólito que rodea la partícula coloidal esférica.

El sistema se compone de una partícula esférica sumergida en una disolución de electrólito en la que se pueden distinguir N especies iónicas de carga $z_i e$ y concentraciones volúmicas $n_i^o(\infty)$ (i=1,2,...,N) (número de iones por unidad de volumen). La hipótesis más importante es que cuando la partícula se mueve bajo la influencia de un campo eléctrico externo, existe un "radio hidrodinámico efectivo", a, fuera del cual se puede usar la teoría macroscópica hidrodinámica clásica para describir el campo de velocidades $\vec{u}(\vec{r})$. Se supone que la materia dentro de dicho radio se mueve como un cuerpo rígido.

El sistema de coordenadas se elige en el centro de la partícula, con lo que la velocidad es nula en todos los puntos interiores al radio hidrodinámico y, lejos de la partícula, el electrólito se mueve con una velocidad uniforme $-\mu\vec{E}$, siendo $\mu$ la movilidad y $\vec{E}$ el campo eléctrico aplicado.

En ausencia de campo externo se supone que la partícula tiene, en el interior del radio hidrodinámico, una distribución de carga superficial con simetría radial, $\sigma^o$, y un potencial $\zeta$ sobre el plano de deslizamiento en r=a.

El potencial electrostático fuera de la partícula está relacionado con la densidad de carga $\rho(\vec{r})$ mediante la ecuación de Poisson

$$\nabla^2\psi(\vec{r})=-\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon} \qquad (2.1)$$

donde $\varepsilon$ es la permitividad dieléctrica de la disolución y

$$\rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^{N} z_i e n_i(\vec{r}) \qquad (2.2)$$

siendo $n_i(\vec{r})$ la densidad de iones i en el punto r.

Una de las condiciones de contorno asociada con (2.1) proviene del hecho de que la pertubación del campo eléctrico por la presencia de la partícula tiende a anularse a grandes distancias de ésta, es decir

$$\nabla\psi(\vec{r}) \to -\vec{E} \quad \text{para } r\to\infty \tag{2.3}$$

La otra condición de contorno es la que fija el valor de $\psi(\vec{r})$ sobre la superficie de la partícula,

$$\psi(\vec{r}) = \zeta \quad \text{para } r=a \tag{2.4}$$

La condición de que sea nula la fuerza neta sobre un elemento del líquido conduce a la ecuación de Navier-Stokes,

$$\eta\nabla^2\vec{u} - \nabla p = \rho\nabla\psi \tag{2.5}$$

donde $p(\vec{r})$ es la presión en el electrólito y se han despreciado los terminos inerciales en (2.5)

Como el electrólito es incompresible tenemos la restricción

$$\nabla.\vec{u} = 0 \tag{2.6}$$

Las condiciones de contorno asociadas con las ecuaciones (2.5 y 6) son

$$\vec{u} = 0 \quad \text{para } r=a$$
$$\vec{u} \to -\mu\vec{E} \quad \text{para } r\to\infty \tag{2.7}$$

Dado que el sistema de coordenadas está fijado en el centro de la partícula, las funciones $n_i(\vec{r})$ no varían con el tiempo y la condición de que el número de iones del tipo i que entran en un elemento de volumen de electrólito sea igual al número que sale conduce a la ecuación

$$\nabla.(n_i\vec{v}_i)=0 \qquad (2.8)$$

donde $\vec{v}_i(\vec{r})$ es la velocidad media de i en $\vec{r}$. Esta velocidad se obtiene de la ecuación

$$-\lambda_i(\vec{v}_i-\vec{u})-z_i e\nabla\psi-kT\nabla\ln n_i=0 \qquad (2.9)$$

que representa el balance entre la fuerza viscosa, $-\lambda_i(\vec{v}_i-\vec{u})$, la fuerza eléctrica, $-z_i e\nabla\psi$, y la "fuerza termodinámica" efectiva, $-kT\nabla\ln n_i$, que actúa sobre un ión. El coeficiente de arrastre $\lambda_i$ se puede obtener a partir de la conductancia límite $\Lambda_i^o$ con la ayuda de la ecuación

$$\lambda_i=\frac{N_A e^2|z_i|}{\Lambda_i^o} \qquad (2.10)$$

donde $N_A$ es el número de Avogadro.

Sustituyendo (2.9) en (2.8) se obtiene la ecuación de conservación de los iones de tipo i

$$\nabla.(kT\nabla n_i+z_i e n_i\nabla\psi-\lambda_i n_i\vec{u})=0 \qquad (2.11)$$

existiendo una ecuación para cada ión i.

Una condición de contorno asociada con esta ecuación proviene del hecho de que la pertubación debida a la

presencia de la partícula disminuye al alejarnos de ésta por lo que se cumplirá que

$$n_i(\vec{r}) \to n_i^o(\infty) \quad \text{para } r\to\infty \qquad (2.12)$$

La otra condición

$$\vec{v}_i.\vec{r}=0 \quad \text{para } r=a \qquad (2.13)$$

proviene del hecho de que los iones no pueden atravesar la superficie. Despejando $\vec{v}_i$ de (2.9) y teniendo en cuenta (2.7) se obtiene que (2.13) se reduce a

$$(z_i e\nabla\psi+kT\nabla\ln n_i).\vec{r}=0 \quad \text{para } r=a \qquad (2.14)$$

Así pues, hay N+5 incognitas: $\psi$ (una), $n_i$ (N), $\vec{v}$ (tres) y p (una) que vienen determinadas por las N+5 ecuaciones diferenciales: (2.1) una, (2.5) tres, (2.6) una y (2.11) N. La resolución de estas ecuaciones diferenciales requiere 2N+9 constantes de integración: (2.1) dos, (2.5) seis, (2.6) una y (2.11) 2N que vienen determinadas por las 2N+9 condiciones de contorno: (2.3) tres, (2.7) seis, (2.12) N y (2.14) N por lo que la condición de contorno (2.4), correspondiente al valor de $\zeta$, se puede obtener mediante el conocimiento de los demás datos, que es lo que realmente buscamos.

## A.3. LINEALIZACION DEL PROBLEMA DE LA ELECTROFORESIS.

La resolución del anterior sistema de ecuaciones en el caso general es realmente dificil. Sin embargo, en la práctica sólo interesa la solución para el caso en que el campo aplicado $\vec{E}$ sea pequeño comparado con el campo

existente en la doble capa. Este último es del orden de $\zeta\kappa$, siendo $\kappa^{-1}$ el espesor de la doble capa, por lo que la solución sólo será válida en el caso de que $|\vec{E}|<<\zeta\kappa$.

En estas condiciones la nube de carga que rodea a la partícula se ve poco afectada por la aplicación del campo externo y el correspondiente movimiento de la partícula. Esto permite reemplazar las ecuaciones diferenciales no lineales por aproximaciones lineales. Esta es la razón por la que la velocidad de la partícula $\vec{U}$ se puede poner como

$$\vec{U}=\mu\vec{E} \qquad (3.1)$$

para campos $\vec{E}$ poco intensos.

Para obtener las ecuaciones linealizadas se expresan las funciones p, $n_i$ y $\psi$ en la forma

$$p(\vec{r})=p^{o}(r)+\delta p(\vec{r})$$

$$n_i(\vec{r})=n_i^{o}(r)+\delta n_i(\vec{r}) \qquad (3.2)$$

$$\psi(\vec{r})=\psi^{o}(r)+\delta\psi(\vec{r})$$

donde $p^{o}$, $\psi^{o}$ y $n_i^{o}$ son la presión, el potencial y la densidad iónica, respectivamente, en ausencia de campo externo.

Sustituyendo (3.2) en las ecuaciones (2.1, 5 y 11) y teniendo en cuenta que $p^{o}$, $\psi^{o}$ y $n_i^{o}$ también las sastifacen, se obtiene las siguientes ecuaciones lineales aproximadas

$$\nabla^2 \delta\psi = -\frac{\delta\rho}{\varepsilon} \qquad (3.3)$$

$$\eta\nabla^2\vec{u} - \nabla\delta p = \rho^{\circ}\nabla\delta\psi + \delta\rho\nabla\psi^{\circ} \qquad (3.4)$$

$$\nabla.(kT\nabla\delta n_i + z_i e n_i^{\circ}\nabla\delta\psi + z_i e\,\delta n_i\nabla\psi^{\circ} - \lambda_i n_i^{\circ}\vec{u}) = 0 \qquad (3.5)$$

donde

$$\delta\rho = \sum_{i=1}^{N} z_i e\,\delta n_i \quad \text{y} \quad \rho^{\circ}(r) = \sum_{i=1}^{N} z_i e n_i^{\circ}(r) \qquad (3.6)$$

y se han despreciado los productos de la forma $\delta\rho\nabla\delta\psi$ , $\delta n_i\vec{u}$

## A.4. LA RESOLUCION DEL PROBLEMA DE LA ELECTROFORESIS DE ACUERDO CON O'BRIEN Y WHITE.

Dado que el sistema de ecuaciones diferenciales (2.6), (3.3 a 5) son lineales, se puede escribir la solución $\delta p$, $\vec{u}$, $\delta\psi$ y $\delta n_i$ al problema de la electroforesis como la suma de las soluciones de los dos problemas siguientes:

(a) La partícula está en reposo en un campo $-\vec{U}$ sin campo externo aplicado, es decir,

$$\vec{u} \to -\vec{U} \quad \text{para } r\to\infty \qquad (4.1)$$

$$\delta\psi \to 0$$

(b) La partícula está en reposo en un campo externo $\vec{E}$ en un electrólito que está en reposo en puntos lejanos de la partícula, es decir,

$$\vec{u} \to 0$$

$$\text{para } r \to \infty \qquad (4.2)$$

$$\delta\psi \to -\vec{E}.\vec{r}$$

La suma de las soluciones de (2.6), (3.3 a 5) para cada uno de estos problemas sastiface las condiciones

$$\vec{u} \to -\vec{U}$$

$$\text{para } r \to \infty \qquad (4.3)$$

$$\delta\psi \to -\vec{E}.\vec{r}$$

Los campos de potencial y velocidad en él sastifacen las condiciones de contorno (4.3) junto con la condición de que sea nula la fuerza neta sobre la partícula.

Dado que las ecuaciones diferenciales son lineales se puede escribir que la fuerza $\vec{F}^a$ necesaria para mantener la partícula en reposo en el problema (a) es de la forma

$$\vec{F}^a = \alpha\vec{U} \qquad (4.4)$$

y análogamente en el problema (b) será

$$\vec{F}^b = \beta\vec{E} \qquad (4.5)$$

donde los parámetros $\alpha$ y $\beta$ son independientes de $\vec{U}$ y $\vec{E}$.

La superposición de las soluciones de los problemas (a) y (b) proporciona una solución que sastiface (4.3) y la correspondiente fuerza sobre la partícula será

$$\alpha\vec{U} + \beta\vec{E}$$

por lo que la condición de que ésta sea nula conduce a la relación

$$\alpha\vec{U}=-\beta\vec{E}$$

y por tanto, la movilidad definida por (3.1) viene dada por

$$\mu=-\frac{\beta}{\alpha} \qquad (4.6)$$

Las constantes $\alpha$ y $\beta$ necesarias para el cálculo de $\mu$ se pueden obtener resolviendo los problemas (a) y (b) con $|\vec{U}|=1$ y $|\vec{E}|=1$, respectivamente.

Para la resolución de estos problemas, O'Brien y White (1978) introducen la función $\Phi_i$, definida mediante la expresión tipo Boltzmann,

$$n_i(\vec{r})=n_i^o(\infty)\exp(-\frac{ez_i}{kT}(\psi+\Phi_i+\vec{E}.\vec{r})) \qquad (4.7)$$

cuya forma linealizada es

$$\delta n_i(\vec{r})=-\frac{ez_i n_i^o(r)}{kT}\delta\psi(\vec{r})-\frac{ez_i n_i^o(r)}{kT}(\Phi_i(\vec{r})+\vec{E}.\vec{r}) \qquad (4.8)$$

donde

$$n_i^o(r)=n_i^o(\infty)\exp(-\frac{ez_i\psi^o(r)}{kT}) \qquad (4.9)$$

Por lo que, introduciendo (4.8) en (3.3 a 5) se obtienen, respectivamente, que:

$$\nabla^2\delta\psi(\vec{r})-(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\sum_{i=1}^{N}z_i^2 n_i^o(r))\delta\psi(\vec{r})=\frac{e^2}{\varepsilon kT}\sum_{i=1}^{N}z_i^2 n_i^o(r)(\Phi_i(\vec{r})+\vec{E}.\vec{r}) \qquad (4.10)$$

$$\eta\nabla^2\vec{u}(\vec{r})-\nabla\delta p(\vec{r})=\nabla(\rho^{o}(r)\,\delta\psi(\vec{r}))+\sum_{i=1}^{N} ez_i\Phi_i(\vec{r})\nabla n_i^{o}(r)+\vec{E}.\vec{r}\nabla\rho^{o}(r) \tag{4.11}$$

$$\nabla.(ez_i n_i^{o}(r)\nabla\Phi_i(\vec{r})+ez_i n_i^{o}(r)\vec{E}+\lambda_i n_i^{o}(r)\vec{u}(\vec{r})=0 \tag{4.12}$$

Las condiciones de contorno para $\Phi_i(\vec{r})$ se obtienen sustituyendo (4.7 y 8) en (2.12 y 14) y teniendo en cuenta (4.3) con lo que resulta

$$\begin{aligned} &\Phi_i(\vec{r})\to 0 && \text{para } r\to\infty \\ &(\nabla\Phi_i(\vec{r})+\vec{E}).\vec{r}=0 && \text{para } r=a \end{aligned} \tag{4.13}$$

Por otra parte el rotacional de (4.11) es

$$\eta\nabla\wedge(\nabla^2\vec{u}(\vec{r}))=\sum_{i=1}^{N} ez_i\nabla\Phi_i(\vec{r})\wedge\nabla n_i^{o}(r)+\vec{E}\wedge\nabla\rho^{o}(r) \tag{4.14}$$

en donde $\vec{u}(\vec{r})$ está sometida a las restricciones impuestas por las ecuaciones (2.6) y (4.11) y las condiciones de contorno (2.7).

Luego (4.12 y 14) forman un sistema de ecuaciones diferenciales lineales acopladas en $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_i(\vec{r})$.

## A.5. FORMA DE LAS FUNCIONES $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_i(\vec{r})$.

Usando el hecho de que las ecuaciones para $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_i(\vec{r})$ son lineales y que la partícula es esférica, se pueden encontrar ciertas restricciones respecto a la forma de las soluciones para $\vec{u}(\vec{r})$ y $\Phi_i(\vec{r})$ en los problemas (a) y (b). Este hecho simplifica notablemente la tarea de obtener estas funciones.

En (a), la velocidad uniforme $\vec{U}$ se puede escribir como

$$\vec{U}=\vec{U}_{\perp}+\vec{U}_{\parallel}$$

donde $\vec{U}_{\parallel}$ es la componente de $\vec{U}$ paralela a $\vec{r}$. Dado que las ecuaciones son lineales se puede considerar separadamente los efectos de cada una de estas componentes.

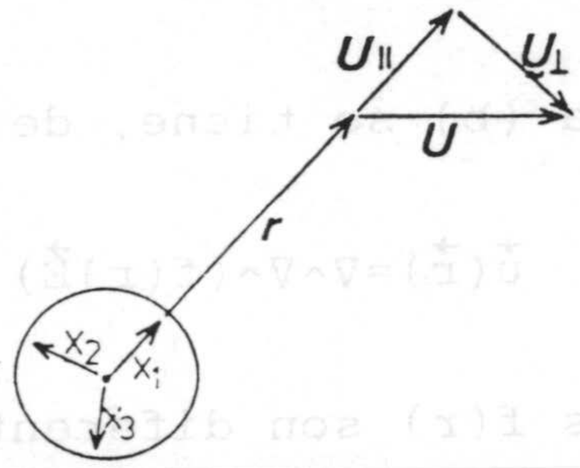



**Fig. 5.1 Sistema de coordenadas utilizado para la obtención de (5.1).**

En este problema $\Phi_i(\vec{r})$ es independiente de $\vec{U}_{\perp}$. Esto proviene del hecho de que una rotación de $180^{o}$ alrededor del eje $x_1$, Fig. 5.1, es equivalente a un cambio de sentido de $\vec{U}$. Por la linealidad, un cambio de signo de $\vec{U}$ debe causar un cambio de signo de la componente de $\Phi_i(\vec{r})$ que dependa de $\vec{U}$, pero dado que una rotación no puede alterar a un escalar, dicha componente debe ser nula, por lo que en el problema (a) se tiene que

$$\Phi_i(\vec{r})=\phi_i(r)\vec{U}.\vec{r} \qquad (5.1)$$

De forma análoga, en el problema (b) se tiene que

$$\Phi_i(\vec{r})=\phi_i(r)\vec{E}.\vec{r} \qquad (5.2)$$

donde las funciones $\phi_i(r)$ son distintas para cada problema.

Mediante métodos similares, se puede demostrar que el campo de velocidades en el problema (a) se puede escribir en la forma

$$\vec{u}(\vec{r})=\nabla\wedge\nabla\wedge(f(r)\vec{U})-\vec{U} \qquad (5.3)$$

que incorpora la condición (4.1), la restricción (2.6) y el efecto anteriormente mencionado de la rotación de los ejes y de la linealidad de las ecuaciones.

En el problema (b) se tiene, de forma análoga, que

$$\vec{u}(\vec{r})=\nabla\wedge\nabla\wedge(f(r)\vec{E}) \qquad (5.4)$$

donde las funciones f(r) son diferentes para cada problema.

En las ecuaciones (4.12 y 14) aparecen las funciones $n_i^o(r)$ que vienen dadas por (4.9) en donde $\psi^o(r)$ obedece la ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi^o(r)}{dr}\right)=-\frac{e}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{N} z_i n_i^o(\infty)\exp\left(-\frac{ez_i}{kT}\psi^o(r)\right) \qquad (5.5)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned}\psi^o(r)&=\zeta \quad \text{para } r=a\\ \psi^o(r)&\to 0 \quad \text{para } r\to\infty\end{aligned} \qquad (5.6)$$

Teniendo en cuenta (3.6) y (4.9), se pueden poner las ecuaciones 4.12 y 14 en la forma

$$\nabla^2\Phi_i(\vec{r})=\frac{ez_i}{kT}\frac{d\psi^o(r)}{dr}\hat{r}.\left(\nabla\Phi_i(\vec{r})+\vec{E}+\frac{\lambda_i}{z_i e}\vec{u}(\vec{r})\right) \qquad (5.7)$$

$$\eta\nabla\wedge(\nabla^2\vec{u}(\vec{r}))=\sum_{i=1}^{N} ez_i\frac{dn_i^o(r)}{dr}(\nabla\Phi_i(\vec{r})+\vec{E})\wedge\vec{r} \qquad (5.8)$$

y sustituyendo en éstas las ecuaciones 5.1 a 4 y teniendo en cuenta (2.6) se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias para f(r) y $\phi_i(r)$

$$\frac{d^2\phi_i(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\phi_i(r)}{dr}-\frac{2}{r^2}\phi_i(r)=\frac{z_ie}{kT}\frac{d\psi^o(r)}{dr}\left(\frac{d\phi_i(r)}{dr}-\frac{2\lambda_i}{rz_ie}\frac{df(r)}{dr}+\right.$$

$$\left.-\frac{\lambda_i}{z_ie}\ \text{prob. (a)}\right) \qquad (5.9)$$

$$1\ \text{prob. (b)}$$

$$\eta\frac{d}{dr}\nabla^2\nabla^2 f(r)=\frac{1}{r}\sum_{i=1}^{N} z_ie\frac{dn_i^o(r)}{dr}\left(\phi_i(r)+\right. \qquad (5.10)$$

$$\left.\begin{matrix}0\ \text{prob. (a)}\\ r\ \text{prob. (b)}\end{matrix}\right)$$

Sustituyendo (5.1 a 4) en las condiciones de contorno (2.7), (4.1, 2 y 13) se obtiene las siguientes condiciones de contorno para f(r) y $\phi_i(r)$

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2}=\frac{1}{r}\frac{df(r)}{dr}=0 \quad \text{para } r\to\infty \qquad (5.11)$$

$$\left(\frac{df(r)}{dr}\right)_{r=a}=\begin{matrix}-a/2 & \text{prob. (a)}\\ 0 & \text{prob. (b)}\end{matrix} \qquad (5.12)$$

$$\left(\frac{d^2f(r)}{dr^2}\right)_{r=a}=\begin{matrix}-1/2 & \text{prob. (a)}\\ 0 & \text{prob. (b)}\end{matrix} \qquad (5.13)$$

$$\left(\frac{d\phi_i(r)}{dr}\right)_{r=a}=\begin{matrix}0 & \text{prob. (a)}\\ -1 & \text{prob. (b)}\end{matrix} \qquad (5.14)$$

$$\phi_i(r)=0 \quad \text{para } r\to\infty \qquad (5.15)$$

Hay N+1 incognitas: $\phi_i(r)$ N y f(r) una; que vienen determinadas por las N+1 ecuaciones diferenciales: (5.9) N y (5.10) una. La resolución de estas ecuaciones diferenciales requiere 2N+5 constantes de integración: (5.9)

2N y (5.10) cinco; que vienen determinadas por las 2N+5 condiciones: (5.11) dos, (5.12) una, (5.13) una, (5.14) N y (5.15) N y la condición (4.6) que liga los dos problemas (a) y (b).

Este sistema de ecuaciones se ha de resolver numéricamente, junto con el preliminar constituido por (5.5 y 6), para obtener la movilidad electroforética.

## A.6. RESOLUCION NUMERICA DE LAS ECUACIONES PARA f(r) y $\phi_i(r)$.

Inicialmente se ha de resolver la ecuación (5.5) con las condiciones de contorno (5.6). Para ello se empieza a integrar (5.5) a partir de una distancia $r_o >> a$ en donde, gracias a la condición asintótica en (5.6), sea válida la aproximación lineal

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi^o(r)}{dr}\right)=\kappa^2\psi^o(r) \qquad (6.1)$$

donde

$$\kappa^2=\frac{e^2}{\varepsilon kT}\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty) \qquad (6.2)$$

La solución de (6.1) que cumple la condición asintótica (5.6) es

$$\psi^o(r)=c\frac{e^{-\kappa r}}{r} \qquad (6.3)$$

donde c es una constante. Dando un valor arbitrario a c, se integra (5.5) desde $r=r_o$ hasta r=a, obteniendo sobre la superficie un cierto valor $\psi^o(a)$. El valor correcto de c será aquel que haga que se cumpla la condición (5.6) en

la superficie. El procedimiento de integración permite obtener $\psi^o(r)$ y $\frac{d\psi^o(r)}{dr}$ a partir de los cuales se obtendrá $n_i^o(r)$ con la ayuda de (4.9) y $\frac{dn_i^o(r)}{dr}$, que son las cantidades necesarias en (5.9 y 10).

Dado que las cantidades $\frac{d\psi^o(r)}{dr}$ y $\frac{dn_i^o(r)}{dr}$ que aparecen en los miembros de la derecha de las ecuaciones (5.9 y 10) tienden a cero en la forma $\frac{e^{-\kappa r}}{r}$ que es una tendencia hacia cero mucho más rápida que cualquier término $r^{-n}$, $n>1$, se puede obtener las formas asintóticas de $\phi_i(r)$ y $f(r)$ resolviendo (5.9 y 10) con los miembros de la derecha igualados a cero. Haciendo esto y teniendo en cuenta (5.11 y 15) se obtiene que

$$\phi_i(r) \to \frac{C_i}{r^2} \quad \text{para } r\to\infty \quad i=1,2,\ldots,N$$
$$f(r) \to C_{N+1} r + \frac{C_{N+2}}{r} \quad \text{para } r\to\infty \tag{6.4}$$

El procedimiento para obtener las constantes $C_i$ tiene en cuenta de nuevo el hecho de que las ecuaciones son lineales en $f(r)$ y $\phi_i(r)$. Esto implica que las funciones $\phi_i(r)$ y $f(r)$ obtenidas mediante una elección particular de las constantes $C_i$ variarán linealmente con $C_i$, es decir, se puede escribir que

$$\phi_i(r) = \phi_i^o(r) + \sum_{j=1}^{N+2} C_j \phi_i^j(r)$$
$$f(r) = f^o(r) + \sum_{j=1}^{N+2} C_j f^j(r) \tag{6.5}$$

donde los coeficientes $C_j$ vendrán determinados por las condiciones (5.12 a 14) sobre la superficie de la esfera.

Claramente, $\phi_i^o(r)$ y $f^o(r)$ sastifacen simultáneamente las ecuaciones (5.9 y 10) con todas las constantes asintóticas $C_i$ igualadas a cero, y las funciones $\phi_i^j(r)$ y $f^j(r)$ serán las soluciones de las ecuaciones homogéneas de (5.9 y 10), es decir, soluciones del sistema de ecuaciones homogéneo

$$\frac{d^2\phi_i(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\phi_i(r)}{dr}-\frac{2}{r^2}\phi_i(r)=\frac{z_ie}{kT}\frac{d\psi^o(r)}{dr}\left(\frac{d\phi_i(r)}{dr}-\frac{2\lambda_i}{rz_ie}\frac{df(r)}{dr}\right)$$

$$\eta\frac{d}{dr}\nabla^2\nabla^2 f(r)=\frac{1}{r}\sum_{i=1}^{N} z_ie\left(\frac{dn_i^o(r)}{dr}\right)\phi_i(r) \qquad (6.6)$$

correspondientes a la siguiente elección particular de las constantes asintóticas,

$$C_i=\delta_{ij} \quad (i=1,2,\ldots,N+2) \qquad (6.7)$$

Numéricamente se procede de la siguiente forma: para cada valor de j (=1,2,...,N+2) se resuelve el sistema diferencial (6.6) desde $r=r_o$ hasta r=a con los valores iniciales de las funciones $\phi_i^j(r)$ y $f^j(r)$ dados por las formas asintóticas (6.4), donde las constantes asintóticas $C_i$ vienen dadas por (6.7). Seguidamente se resuelve el sistema de ecuaciones inhomogéneas (5.9 y 10) con todas las constantes asintóticas $C_i$ igualadas a cero para obtener $\phi_i^o(r)$ y $f^o(r)$.

Sustituyendo las formas generales (6.5) en las condiciones de contorno (5.12 a 14) se obtiene un conjunto de ecuaciones para las constantes $C_j$, es decir

$$\left(\frac{df^o(r)}{dr}\right)_{r=a^+}+\sum_{j=1}^{N+2}\left(\frac{df^j(r)}{dr}\right)_{r=a}C_j=\begin{cases}-a/2 & \text{prob. (a)}\\ 0 & \text{prob. (b)}\end{cases}$$

$$\left(\frac{d^2f^o(r)}{dr^2}\right)_{r=a^+}+\sum_{j=1}^{N+2}\left(\frac{d^2f^j(r)}{dr^2}\right)_{r=a}C_j=\begin{cases}-1/2 & \text{prob. (a)}\\ 0 & \text{prob. (b)}\end{cases} \qquad (6.8)$$

$$\left(\frac{d\phi_i^o(r)}{dr}\right)_{r=a} + \sum_{j=1}^{N+2}\left(\frac{d\phi_i^j(r)}{dr}\right)_{r=a} C_j = \begin{cases} 0 & \text{prob. (a)} \\ -1 & \text{prob. (b)} \end{cases}$$

cuya resolución permite calcular las constantes $C_j$.

## A.7. CALCULO DE LA FUERZA SOBRE LA PARTICULA.

Se considera un volumen V esférico que encierra la partícula y el líquido que la rodea (supuesto newtoniano) y que es lo suficientemente grande como para contener la región donde la densidad de carga es distinta de cero. Sobre dicha región existen tres clases de fuerzas: el esfuerzo hidrodinámico sobre la superficie de V proporciona una fuerza dada por

$$\int_{A(V)} \tilde{\sigma}_H \cdot \hat{r} dA$$

donde

$$\tilde{\sigma}_H = -\delta p \tilde{I} + 2\eta((\vec{\nabla u}(\vec{r})) + (\vec{\nabla u}(\vec{r}))^T) \qquad (7.1)$$

es el tensor de esfuerzo hidrodinámico y A(V) es la superficie de V. Junto a esta fuerza, en el problema (b) existe una fuerza eléctrica $Q\vec{E}$ debida al campo eléctrico externo, siendo Q la carga neta en el volumen V. En ausencia del campo externo la carga Q es cero y, aunque Q puede variar cuando se aplica el campo, se puede despreciar la fuerza eléctrica sobre V ya que sólo interesan los términos lineales en $\vec{E}$. La tercera fuerza que actúa sobre V es la fuerza $\vec{F}^i$ (i=a,b), necesarias para mantener la partícula en reposo en los problemas (a) y (b), respectivamente.

Dado que se ha supuesto despreciable la inercia del sistema, no puede haber fuerza neta sobre V, luego se tendrá que

$$\vec{F}^{i}=-\int_{A(V)}\tilde{\sigma}^{i}_{H}.\hat{r}dA \qquad (7.2)$$

y escogiendo V lo suficientemente grande, se podrán utilizar las formas asintóticas.

De (5.3 y 4), y teniendo en cuenta (2.6), así como las formas asintóticas (6.4), se tiene que

$$\nabla^{2}\vec{u}(\vec{r})_{r\to\infty}\hat{r}(\hat{r}.\vec{U})\frac{6}{r^{3}}C^{(a)}_{N+1}-\vec{U}\frac{2}{r^{3}}C^{(a)}_{N+1} \quad \text{prob. (a)} \qquad (7.3)$$

$$\nabla^{2}\vec{u}(\vec{r})_{r\to\infty}\hat{r}(\hat{r}.\vec{E})\frac{6}{r^{3}}C^{(b)}_{N+1}-\vec{E}\frac{2}{r^{3}}C^{(b)}_{N+1} \quad \text{prob. (b)} \qquad (7.4)$$

Mediante aplicaciones sucesivas del teorema de la divergencia a la integral de (7.2) y teniendo en cuenta las anteriores formas asintóticas se obtiene que

$$\vec{F}^{a}=8\pi\eta C^{(a)}_{N+1}\vec{U} \qquad (7.5)$$

$$\vec{F}^{b}=8\pi\eta C^{(b)}_{N+1}\vec{E} \qquad (7.6)$$

luego, teniendo en cuenta las ecuaciones (4.4 a 6) se obtiene que la movilidad electroforética viene dada por

$$\mu=-\frac{C^{(b)}_{N+1}}{C^{(a)}_{N+1}} \qquad (7.7)$$

## A.8. TRANSFORMACION DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES PARA SU RESOLUCION NUMERICA.

En (5.5) y (6.3) se puede ver cómo las siguientes magnitudes son adimensionales:

$$Y_1=\frac{e\psi^{o}(r)}{kT} \tag{8.1}$$

$$x=\kappa r \tag{8.2}$$

Haciendo este cambio de variables en (5.5) y teniendo en cuenta (6.2) se obtiene que

$$\frac{1}{x^2}\frac{d}{dx}(x^2\frac{dY_1}{dx})=-\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i n_i^{o}(\infty)\exp(-z_i Y_1)}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^{o}(\infty)} \tag{8.3}$$

y definiendo

$$Y_2=\frac{dY_1}{dx} \tag{8.4}$$

se tiene que (8.3) se reduce a la resolución del siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}\frac{dY_1}{dx}&=Y_2\\ \frac{dY_2}{dx}&=-\frac{2}{x}Y_2-\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i n_i^{o}(\infty)\exp(-z_i Y_1)}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^{o}(\infty)}\end{aligned} \tag{8.5}$$

y las formas asintóticas de $Y_1$ e $Y_2$ serán de (6.3)

$$\begin{aligned}Y_{1,AST}&=c'\kappa a\frac{e^{-x_{AST}}}{x_{AST}}\\ Y_{2,AST}&=-Y_{1,AST}(1+\frac{1}{x_{AST}})\end{aligned} \tag{8.6}$$

y la condición de contorno en la superficie, de (5.6) y teniendo en cuenta (8.1), es

$$Y_1=\frac{e\zeta}{kT} \quad \text{para } x=\kappa a \tag{8.7}$$

Evidentemente, la integración se empieza en un valor $x_{AST}=\kappa a+cte$ finito con lo que (8.6) se reduce a

$$Y_{1,AST}=YASMP.\kappa a\frac{e^{-cte}}{\kappa a+cte}$$

$$Y_{2,AST}=-Y_{1,AST}\left(1+\frac{1}{\kappa a+cte}\right) \tag{8.8}$$

Haciendo el cambio de variables (8.1, 2 y 4) en (5.9, 10, 12 a 14) y teniendo en cuenta (6.2) se obtiene

$$\frac{\kappa}{a}\left(\frac{d^5f}{dx^5}+\frac{4}{x}\frac{d^4f}{dx^4}-\frac{4}{x^2}\frac{d^3f}{dx^3}\right)= \tag{8.9}$$

$$-\frac{2\varepsilon kT}{3\eta e}\frac{3}{2}\frac{Y_2}{x}\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)\exp(-z_iY_1)\left(\frac{\phi_i}{a}+\begin{cases}0 & \text{prob. (a)}\\ \frac{x}{\kappa a} & \text{prob. (b)}\end{cases}\right)}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)}$$

$$\frac{1}{a}\left(\frac{d^2\phi_i}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\phi_i}{dx}-\frac{2}{x^2}\phi_i\right)= \tag{8.10}$$

$$z_iY_2\left(\frac{1}{a}\frac{d\phi_i}{dx}-\frac{2}{x}\left(\frac{\lambda_i}{z_ie}\right)\frac{\kappa}{a}\frac{df}{dx}+\begin{cases}-\left(\frac{\lambda_i}{z_ie}\right)\frac{1}{\kappa a} & \text{prob. (a)}\\ \frac{1}{\kappa a} & \text{prob. (b)}\end{cases}\right)$$

$$\frac{\kappa}{a}\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=\kappa a}=\begin{cases}-\frac{1}{2} & \text{prob. (a)}\\ 0 & \text{prob. (b)}\end{cases} \tag{8.11}$$

$$\frac{\kappa}{a}\left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{x=\kappa a}=\begin{cases}-\frac{1}{2\kappa a} & \text{prob. (a)}\\ 0 & \text{prob. (b)}\end{cases} \tag{8.12}$$

$$\frac{1}{a}\left(\frac{d\phi_i}{dx}\right)_{x=\kappa a} = \begin{cases} 0 & \text{prob. (a)} \\ -\frac{1}{\kappa a} & \text{prob. (b)} \end{cases} \tag{8.13}$$

donde la cantidad $\frac{2\varepsilon kT}{3\eta e}$ es la utilizada para obtener la movilidad adimensional.

Definiendo las siguientes magnitudes

$$Y_3 = \begin{cases} \frac{4}{3}\frac{\kappa}{a}\frac{df}{dx} & \text{prob. (a)} \\ \frac{3\eta e}{2\varepsilon kT}\frac{4\kappa}{3a}\frac{df}{dx} & \text{prob. (b)} \end{cases} \tag{8.14}$$

$$Y_4=\frac{dY_3}{dx}, \quad Y_5=\frac{dY_4}{dx}, \quad Y_6=\frac{dY_5}{dx} \tag{8.15}$$

$$Y_{2i+5} = \begin{cases} \frac{2\varepsilon kT}{3\eta e}\frac{4}{3a}\phi_i & \text{prob. (a)} \\ \frac{4}{3a}\phi_i & \text{prob. (b)} \end{cases} \tag{8.16}$$

$$Y_{2i+6}=\frac{dY_{2i+5}}{dx} \tag{8.17}$$

$$C_{N+3} = \begin{cases} 1 & \text{prob. (a)} \\ 0 & \text{prob. (b)} \end{cases} \tag{8.18}$$

$$C_{N+4} = \begin{cases} 0 & \text{prob. (a)} \\ 1 & \text{prob. (b)} \end{cases} \tag{8.19}$$

$$R_i=\frac{2\varepsilon kT}{3\eta e}\left(\frac{\lambda_i}{z_i e}\right) \tag{8.20}$$

se obtiene que las ecuaciones (8.9 y 10) se reducen al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} \frac{dY_3}{dx} &= Y_4 \\ \frac{dY_4}{dx} &= Y_5 \\ \frac{dY_5}{dx} &= Y_6 \end{aligned} \tag{8.21}$$

$$\frac{dY_6}{dx}=-\frac{4}{x}Y_6+\frac{4}{x^2}Y_5-\frac{3}{2}\,\frac{Y_2}{x}\,\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)\exp(-z_i Y_1)(Y_{2i+5}+\frac{4C_{N+4}}{3\kappa a}x)}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)}$$

$$\frac{dY_{2i+5}}{dx}=Y_{2i+6}$$

$$\frac{dY_{2i+6}}{dx}=-\frac{2}{x}Y_{2i+6}+\frac{2}{x^2}Y_{2i+5}+z_i Y_2(Y_{2i+6}-\frac{2}{x}R_i Y_3+(C_{N+4}-C_{N+3}R_i)\frac{4}{3\kappa a})$$

y las condiciones de contorno (8.11 a 13) se reducen a

$$(Y_3)_{x=\kappa a}=-\frac{2}{3}C_{N+3}$$

$$(Y_4)_{x=\kappa a}=-\frac{2}{3\kappa a}C_{N+3} \qquad (8.22)$$

$$(Y_{2i+6})_{x=\kappa a}=-\frac{4}{3\kappa a}C_{N+4}$$

y las formas asintóticas de $Y_j$ ($j>3$) tendrán, teniendo en cuenta (8.6), la forma

$$\frac{dY_{3,AST}}{dx_{AST}}=Y_{4,AST}$$

$$\frac{dY_{4,AST}}{dx_{AST}}=Y_{5,AST}$$

$$\frac{dY_{5,AST}}{dx_{AST}}=Y_{6,AST}$$

$$\frac{dY_{6,AST}}{dx_{AST}}=-\frac{4}{x_{AST}}Y_{6,AST}+\frac{4}{x_{AST}^2}Y_{5,AST}+ \qquad (8.23)$$

$$\frac{3}{2}\,\frac{Y_{1,AST}}{x_{AST}}(1+\frac{1}{x_{AST}})\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_1^o(\infty)(Y_{2i+5,AST}+\frac{4C_{N+4}}{3\kappa a}x_{AST})}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)}-$$

$$\frac{3}{2}\,\frac{Y_{1,AST}^2}{x_{AST}}(1+\frac{1}{x_{AST}})\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^3 n_1^o(\infty)(Y_{2i+5,AST}+\frac{4C_{N+4}}{3\kappa a}x_{AST})}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)}$$

$$\frac{dY_{2i+5,AST}}{dx_{AST}}=Y_{2i+6,AST}$$

$$\frac{dY_{2i+6,AST}}{dx_{AST}}=-\frac{2}{x_{AST}}Y_{2i+6,AST}+\frac{2}{x_{AST}^2}Y_{2i+5,AST}-$$

$$z_i Y_{1,AST}(1+\frac{1}{x_{AST}})(Y_{2i+6,AST}-\frac{2}{x_{AST}}R_i Y_{3,AST}+(C_{N+4}-C_{N+3}R_i)\frac{4}{3\kappa a})$$

de donde resulta evidente que ha de ser

$$Y_{3,AST}=a_{j,n}x_{AST}^j Y_{1,AST}^n \quad n>0$$

$$Y_{2i+5,AST}=b_{j,n}^i x_{AST}^j Y_{1,AST}^n \quad n>0 \qquad (8.24)$$

entendiendose en las anteriores expresiones una doble sumatoria en j y en n.

Sustituyendo (8.24) en (8.23) y teniendo en cuenta que

$$\frac{d}{dx_{AST}}(x_{AST}^j Y_{1,AST}^n)=((j-n)x_{AST}^{j-1}-nx_{AST}^j)Y_{1,AST}^n \qquad (8.25)$$

y las definiciones

$$a_{j,n}(1)=a_{j,n}$$

$$b_{j,n}^i(1)=b_{j,n}^i \qquad (8.26)$$

se obtienen las siguientes expresiones

$$Y_{4,AST}=((j+1-n)a_{j+1,n}(1)-na_{j,n}(1))x_{AST}^j Y_{1,AST}^n=$$

$$a_{j,n}(2)x_{AST}^j Y_{1,AST}^n \qquad (8.27)$$

$$Y_{5,AST}=((j+1-n)a_{j+1,n}(2)-na_{j,n}(2))x_{AST}^j Y_{1,AST}^n=$$

$$a_{j,n}(3)x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n} \tag{8.28}$$

$$Y_{6,AST}=((j+1-n)a_{j+1,n}(3)-na_{j,n}(3))x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n}=$$

$$a_{j,n}(4)x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n} \tag{8.29}$$

$$\frac{dY_{6,AST}}{dx_{AST}}=((j+1-n)a_{j+1,n}(4)-na_{j,n}(4))x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n}=$$

$$a_{j,n}(5)x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n} \tag{8.30}$$

$$(a_{j,n}(5)+4a_{j+1,n}(4)-4a_{j+2,n}(3))x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n}=$$

$$\frac{3}{2}\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)(b_{j+1,n}^i(1)+b_{j+2,n}^i(1))}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)}x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n+1}+$$

$$2\frac{C_{N+4}}{\kappa a}\left(1+\frac{1}{x_{AST}}\right)Y_{1,AST}-\frac{2.SUM}{\kappa a}C_{N+4}\left(1+\frac{1}{x_{AST}}\right)Y_{1,AST}^{2}- \tag{8.31}$$

$$\frac{3}{2}\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^3 n_i^o(\infty)(b_{j+1,n}^i(1)+b_{j+2,n}^i(1))}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)}x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n+2}$$

siendo

$$SUM=\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^3 n_i^o(\infty)}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)} \tag{8.32}$$

$$Y_{2i+6,AST}=((j+1-n)b_{j+1,n}^{i}(1)-nb^{i}{}_{j,n}(1))x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n}=$$

$$b_{j,n}^{i}(2)x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n} \tag{8.33}$$

$$\frac{dY_{2i+6,AST}}{dx_{AST}}=((j+1-n)b_{j+1,n}^{i}(2)-nb^{i}{}_{j,n}(2))x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n}=$$

$$b_{j,n}^{i}(3)x_{AST}^{j}Y_{1,AST}^{n} \tag{8.34}$$

$$(b^{i}_{j,n}(3)+2b^{i}_{j+1,n}(2)-2b^{i}_{j+2,n}(1))x^{j}_{AST}Y^{n}_{1,AST}=-$$

$$z_i((b^{i}_{j,n}(2)+b^{i}_{j+1,n}(2)-2R_i(a_{j+1,n}(1)+a_{j+2,n}(1)))x^{j}_{AST}Y^{n+1}_{1,AST}+$$

$$Y_{1,AST}(1+\frac{1}{x_{AST}})(C_{N+4}-C_{N+3}R_I)\frac{4}{3\kappa a}) \qquad (8.35)$$

En la aproximación de orden cero, $Y^{o}_{1,AST}$, se obtiene de (8.31) que $a_{j,0}(1)=0$ $\forall j\neq 0,-2$; y de (8.35) se obtiene que $b^{i}_{j,0}(1)=0$ $\forall i$ y $\forall j\neq -2$, para que se verifiquen las condiciones límites (5.11 y 15).

De (6.4) y teniendo en cuenta (8.2, 14 y 16) se obtiene que

$$a_{0,0}(1)=\begin{cases}\frac{4}{3a}C_{N+1} & \text{prob. (a)}\\ \frac{3\eta e}{2\varepsilon kT}\frac{4}{3a}C_{N+1} & \text{prob. (b)}\end{cases} \qquad (8.36)$$

$$a_{-2,0}(1)=\begin{cases}\frac{4}{3a}\kappa^2 C_{N+2} & \text{prob. (a)}\\ \frac{3\eta e}{2\varepsilon kT}\frac{4\kappa^2}{3a_2}C_{N+2} & \text{prob. (b)}\end{cases} \qquad (8.37)$$

$$b^{i}_{-2,0}(1)=\begin{cases}\frac{2\varepsilon kT}{3\eta e}\frac{4\kappa^2}{3a}C_i & \text{prob. (a)}\\ \frac{4\kappa^2}{3a}C_i & \text{prob. (b)}\end{cases} \qquad (8.38)$$

luego introduciendo (8.36) en (7.7) se tiene que la movilidad viene dada por

$$\mu=-\frac{2\varepsilon kT}{3\eta e}\frac{a^{(b)}_{0,0}(1)}{a^{(a)}_{0,0}(1)} \qquad (8.39)$$

En adelante designaremos

$$C_{N+1}=a_{0,0}(1),\quad C_{N+2}=a_{-2,0}(1) \text{ y } C_i=b^{i}_{-2,0}(1) \qquad (8.40)$$

En la aproximación de primer orden, $Y^{1}_{1,AST}$, de

(8.31) se obtiene que

$$a_{j,1}(1)=0 \qquad \forall j>0$$

$$a_{0,1}(1)=2\frac{C_{N+4}}{\kappa a}$$

$$a_{-1,1}(1)=a_{0,1}(1)$$

$$a_{-2,1}(1)=0 \tag{8.41}$$

$$a_{-3,1}(1)=\frac{3}{2}SUM1$$

$$a_{-4,1}(1)=-11a_{-3,1}(1)$$

$$a_{j,1}(5)=4a_{j+2,1}(3)-4a_{j+1,1}(4) \qquad \forall j<-4$$

siendo

$$SUM1=\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)C_i}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)} \tag{8.42}$$

luego $a_{j,1}(1)$ depende de $C_{N+4}$ y de $C_i$ $\forall i$. Por otra parte de (8.35) se obtiene que

$$b^i_{j,1}(1)=0 \qquad \forall i \text{ y } \forall j>0$$

$$b^i_{0,1}(1)=-z_i(C_{N+4}-C_{N+3}R_i)\frac{4}{3\kappa a}$$

$$b^i_{-1,1}(1)=b^i_{0,1}(1)+2z_iR_iC_{N+1}$$

$$b^i_{-2,1}(1)=-2z_iR_iC_{N+1} \tag{8.43}$$

$$b^i_{-3,1}(1)=-4b^i_{-2,1}(1)+2z_iC_i+2z_iR_iC_{N+2}$$

$$b^{i}_{-4,1}(1)=-5b^{i}_{-3,1}(1)$$

$$b^{i}_{j,1}(3)=2b^{i}_{j+2,1}(1)-2b^{i}_{j+1,1}(2) \quad \forall j<-4$$

luego $b^{i}_{j,1}(1)$ depende de $C_i$, $C_{N+1}$, $C_{N+2}$, $C_{N+3}$ y $C_{N+4}$

En la aproximación de segundo orden, $Y^{2}_{1,AST}$, de (8.31) se obtiene que

$$a_{j,2}(1)=0 \quad \forall j>0$$

$$a_{0,2}(1)=-\frac{SUM}{8\kappa a}C_{N+4}$$

$$a_{-1,2}(1)=\frac{SUM2}{8\kappa a}C_{N+3}$$

$$a_{-2,2}(1)=-2a_{-1,2}(1)+\frac{3.SUM2}{16}C_{N+1} \qquad (8.44)$$

$$a_{-3,2}(1)=-7a_{-1,2}(1)-6a_{-2,2}(1)-\frac{3\ SUM3}{32}$$

$$a_{-4,2}(1)=-10a_{-1,2}(1)-20a_{-2,2}(1)-9a_{-3,2}(1)+\frac{3\ SUM2}{16}C_{N+2}$$

$$a_{j,2}(5)=4a_{j+2,2}(3)-4a_{j+1,2}(4)+16(b^{*}_{j+1,1}(1)+b^{*}_{j+2,1}(1)).$$

$$(a_{0,2}(1)-a_{-1,2}(1)+9a_{-2,2}(1)+7a_{-3,2}(1)+a_{-4,2}(1)) \quad \forall j<-4$$

siendo

$$SUM2=\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^3 n_i^o(\infty)R_i}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)} \qquad (8.45)$$

$$SUM3=\frac{\sum_{i=1}^{N} z_i^3 n_i^o(\infty)C_i}{\sum_{i=1}^{N} z_i^2 n_i^o(\infty)} \qquad (8.46)$$

y

$$b^{*}_{j,1}(1)=0 \qquad \forall j>0$$

$$b^{*}_{0,1}(1)=C_{N+4}+C_{N+3}$$

$$b^{*}_{-2,1}(1)=-C_{N+1}$$

$$b^{*}_{-1,1}(1)=b^{*}_{0,1}(1)-b^{*}_{-2,1}(1) \qquad (8.47)$$

$$b^{*}_{-3,1}(1)=-4b^{*}_{-2,1}(1)+(1-C_{N+1}-C_{N+2}-C_{N+3}-C_{N+4})+C_{N+2}$$

$$b^{*}_{-4,1}(1)=-5b^{*}_{-3,1}(1)$$

$$b^{*}_{j,1}(3)=2b^{*}_{j+2,1}(1)-2b^{*}_{j+1,1}(2) \qquad \forall j<-4$$

luego $a_{j,2}(1)$ depende de $C_{N+1}$, $C_{N+2}$, $C_{N+3}$, $C_{N+4}$ y $C_i$ $\forall i$.

Por otra parte de (8.35) se obtiene que

$$b^{i}_{j,2}(1)=0 \qquad \forall i \text{ y } \forall j>0$$

$$b^{i}_{0,2}(1)=-\frac{z_i^2}{3\kappa a}(C_{N+4}-C_{N+3}R_i)$$

$$b^{i}_{-1,2}(1)=2b^{i}_{0,2}(1)+\frac{1}{2}z_i^2R_iC_{N+1}+z_iR_i\frac{C_{N+4}}{\kappa a}$$

$$b^{i}_{-2,2}(1)=0 \qquad (8.48)$$

$$b^{i}_{-3,2}(1)=\frac{1}{2}z_i^2R_iC_{N+1}+\frac{1}{2}z_i^2C_i+\frac{1}{2}z_i^2R_iC_{N+2}$$

$$b^{i}_{-4,2}(1)=-4b^{i}_{-3,2}(1)-\frac{3}{2}z_i^2R_iC_{N+1}+\frac{3}{4}z_iR_iSUM1$$

$$b^{i}_{j,2}(3)=2b^{i}_{j+2,2}(1)-2b^{i}_{j+1,2}(2)-4(b^{*}_{j,1}(2)+b^{*}_{j+1,1}(2)).$$

$$(b^{i}_{0,2}(1)+b^{i}_{-3,2}(1))+4(a^{*}_{j+1,1}(1)+a^{*}_{j+2,1}(1)).$$

$$(3b^{i}_{-1,2}(1)+b^{i}_{-4,2}(1)-6b^{i}_{0,2}(1)+4b^{i}_{-3,2}(1)) \quad \forall j<-4$$

donde

$$a^{*}_{j,1}(1)=0 \quad \forall j>0$$

$$a^{*}_{0,1}(1)=\frac{C_{N+4}}{3}$$

$$a^{*}_{-1,1}(1)=a^{*}_{0,1}(1)$$

$$a^{*}_{-2,1}(1)=0 \tag{8.49}$$

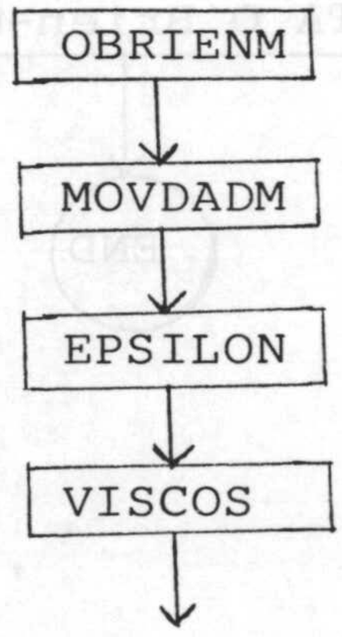
$$a^{*}_{-3,1}(1)=1-C_{N+1}-C_{N+2}-C_{N+3}-C_{N+4}$$

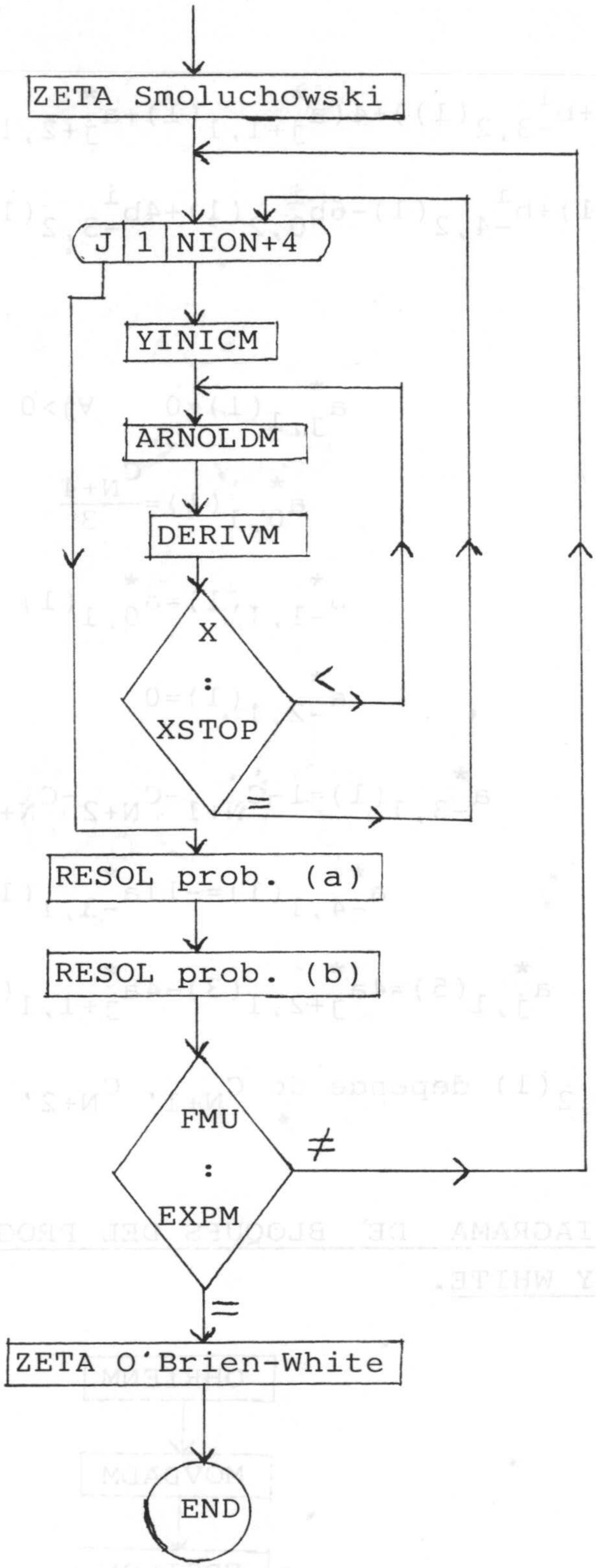
$$a^{*}_{-4,1}(1)=-11a^{*}_{-3,1}(1)$$

$$a^{*}_{j,1}(5)=4a^{*}_{j+2,1}(3)-4a^{*}_{j+1,1}(4) \quad \forall j<-4$$

luego $b^{i}_{j,2}(1)$ depende de $C_{N+1}$, $C_{N+2}$, $C_{N+3}$, $C_{N+4}$ y $C_k$ $\forall k$

## A.9. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE CALCULO DE O'BRIEN Y WHITE.




ZETA Smoluchowski
J
1
NION+4
YINICM
ARNOLDM
DERIVM
X
:
XSTOP
<
=
RESOL prob. (a)
RESOL prob. (b)
FMU
:
EXPM
≠
=
ZETA O'Brien-White
END

## A.10. VERSION DE LOS PROGRAMAS DE CALCULO DE O'BRIEN Y WHITE, REALIZADA PARA ESTA MEMORIA.

```
***********
* OBRIENM *
***********
```

```
C*************************************************************
C
C     Version, realizada por JUAN SALCEDO, del programa remitido por
C     O'BRIEN (Universidad de New South Wales, Australia) en mayo de
C     1983 para el calculo de la movilidad electroforetica de una
C     particula coloidal esferica. Este programa era una version
C     modificada por COL BENSLEY del realizado por LEE WHITE en agosto
C     de 1979. Las modificaciones realizadas se describen en cada
C     subrutina. En general se ha reducido el tamaño de las matrices
C     para admitir un maximo de 6 especies ionicas, se han pasado
C     todas las variables tratadas como REAL a DOUBLE PRECISION y no
C     se ha realizado el cambio de variables X=x/escala donde
C     escala=acap/(1+acap). (acap se calcula en MOVDAD).
C
C*************************************************************
C
      DOUBLE PRECISION CONC(6),COND(6),RADIO(2),TEMP,TEMP0,Z(6)
      INTEGER NOMBRE(15)
      OPEN (36,FILE="SALIDA",POSITION="END")
C
C*************************************************************
C
      WRITE (12,*) "Deme el nombre del sistema"
      READ(9,120) NOMBRE
  120 FORMAT(15A2)
      DO 20 I=1,2
      WRITE (12,*) "Radio en micras? "
      READ (9,*) RADIO(I)
      RADIO(I)=RADIO(I)*1D-6
   20 CONTINUE
      WRITE (12,*) "Temperatura en grados C? "
      READ (9,*) TEMP
      TEMP=TEMP+273.15D0
      WRITE (12,*) "Temperatura (C) a la que se conocen las ",
     * "conductancias limites equivalentes  "
      READ (9,*) TEMP0
      TEMP0=TEMP0+273.15D0
      WRITE (12,*) "Numero de especies ionicas? (maximo 6) "
      READ (9,*) NION
      DO 10 I=1,NION
      WRITE (12,*) "Concentracion del ion   ",I
      READ (9,*) CONC(I)
```

```
      WRITE (12,*) "Conductividad limite equivalente del ion ",I
     *             ," en cm^2/ohm/equiv.g "
         READ (9,*) COND(I)
         COND(I)=COND(I)*1D-4
         WRITE (12,*) "Valencia del ion    ",I
         READ (9,*) Z(I)
10       CONTINUE
         WRITE(36,765) NOMBRE
765      FORMAT(2X,15A2,"Movilidad",12X,"Zeta",11X,"Cappa^-1",11X,"YASMP")
C
C*****************************************************************
C
         CALL MOVDAD(NION,RADIO,TEMP,Z,CONC,COND,TEMP0)
C
C*****************************************************************
C
         STOP
         END
```

**MOVDADM**

```
C*****************************************************************
C
C     Se han realizado las siguientes modificaciones: (1) se calcula
C     el potencial zeta para una movilidad dada, EXPM, utilizando dos
C     hipotesis para el valor del radio. (2) se utilizan unidades del
C     S.I. en todas las ecuaciones y en todas las magnitudes excepto
C     el potencial zeta y la movilidad. (3) se toma como YASMP0 el
C     valor reducido del potencial zeta en la aproximacion de
C     Smoluchowski. (4) solo escribe en el fichero de salida los datos
C     correspondientes a la movilidad experimental asi como el valor
C     de YASMP para su utilizacion en posteriores programas. (5) para
C     obtener los datos a lo largo de un cappa*radio dado, se hace
C     YASMP0=-.25, como en el original, pero se exige que encuentre el
C     valor de zeta correspondiente a CORTE. En este caso se escriben
C     todos los valores en el fichero de salida (hay que borrar ! de
C     la columna 1 para tener esta opcion). (6) se han eliminado las
C     sentencias referentes al calculo del coeficiente de arrastre de
C     Stokes, el momento dipolar inducido por el flujo y el factor de
C     conductividad. (7) se ha eliminado la subrutina de comienzo
C     automatico ya que las derivadas superiores necesarias se
C     calculan en YINIC. (8) se puede calcular tambien el maximo que
C     aparece en la movilidad al aumentar zeta.
C
C*****************************************************************
C
      SUBROUTINE MOVDAD(NION,RADIO,TEMP,Z,CONC,COND,TEMP0)
```

```
      DOUBLE PRECISION CONC(6),COND(6),Y(23),DYDX(18),A(18),B(18)
     *,C(18),D(18),AR(8,8),CU(8),CE(8),CAS(8),DBYE,ACAP,RLAMDA(6)
     *,RCONC(6),COEF(10),EXPM,YASMP0,DERIV,EPS,VISCOS,EMKS,AVOGAD
     *,BOLTZ,EPSLON0,SUM,SUMC,RADIO(2),EPSLON,TEMP,TEMP0,RAZON,FMUBAR
     *,VISC,RMOVL,DLAMDA,PASO,YASMP,H,CORTE,X,X0,XSTOP,CAS1,CAS2,E,FMU
     *,RZETA,ZETA,CAPPA,FMU1,FMU2,ZETAS,DIF,DD,DH,BETA,Z(6),ZZ(6)
     *,NZETA,NY,FMUMAX(3,3)
      COMMON /A/NNION,ACAP,RLAMDA,RCONC,ZZ
      COMMON /B/COEF
      EXTERNAL DERIV,EPS,VISCOS
C
C*************************************************************
C
C     Esta rutina calcula la movilidad electroforetica para una parti-
C     cula esferica coloidal usando el procedimiento de O'Brien y
C     White y la aproximacion de Smoluchowski.
C
C     NION numero de especies ionicas distintas (maximo 6)
C     RADIO radio de la particula coloidal en m
C     TEMP temperatura (K) a la que se mide la movilidad
C     TEMP0 temperatura (K) a la que se miden las conductancias
C           limites equivalentes (si no se especifica en la entrada,
C           TEMP0=TEMP)
C     Z matriz de valencias de los iones en signo y magnitud
C     CONC matriz de concentraciones ionicas en mol/l
C     COND matriz de conductividades limites equivalentes en
C          m**2/ohm/equiv
C     NZETA =+1 para potenciales zeta positivos
C           =-1 para potenciales zeta negativos
C
C*************************************************************
C
      WRITE (12,*) "Movilidad experimental en micras*s^-1/V*cm^-1"
      READ (9,*) EXPM
      NZETA=EXPM/DABS(EXPM)
C
C     Constantes fisicas utilizadas
C
      EMKS=1.6021892D-19
      AVOGAD=6.022045D23
      BOLTZ=1.380662D-23
      EPSLON0=8.8544D-12
C
C     Permitividad dielectrica del medio a la temperatura TEMP
C
      EPSLON=EPS(TEMP)*EPSLON0
C
C     Viscosidad del medio a la temperatura TEMP
C
      VISC=VISCOS(TEMP,TEMP0,RAZON)
```

```
77:             VISC=VISC*1D-1
78:    C
79:    C        Calculo de concentraciones reducidas, cappa y potencial zeta
80:    C        en la aproximacion de Smoluchowski.
81:    C
82:             NNION=NION
83:             SUM=0D0
84:             SUMC=0D0
85:             DO 6 I=1,NION
86:             ZZ(I)=Z(I)
87:             SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)
88:    6        SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)**2
89:             IF(DABS(SUMC).LT.1D-14) GO TO 9
90:             WRITE (12,*) "Error: no hay electroneutralidad "
91:             GO TO 700
92:    9        DO 7 I=1,NION
93:    7        RCONC(I)=CONC(I)*Z(I)/SUM
94:             CAPPA=DSQRT(1D3*AVOGAD*SUM*EMKS**2/(EPSLON*BOLTZ*TEMP))
95:             DBYE=1D10/CAPPA
96:             ZETAS=1D-5*VISC*EXPM/EPSLON
97:             WRITE(36,785) EXPM,ZETAS,DBYE
98:    785      FORMAT(32X,D10.4,8X,D10.4,7X,D10.4)
99:    C
100:   C        Conversion de conductancias a TEMP0 a conductancias a TEMP
101:   C                usando la regla de Walden
102:   C
103:            DO 5 I=1,NION
104:   5        COND(I)=COND(I)*RAZON
105:   C
106:   C        Factor de escala para la movilidad
107:   C
108:            FMUBAR=1D8*2D0*EPSLON*BOLTZ*TEMP/(3D0*VISC*EMKS)
109:   C
110:   C        Calculo de los coeficientes de arrastre en forma reducida
111:   C
112:            RMOVL=FMUBAR*1D-8
113:            DO 8 I=1,NION
114:            DLAMDA=DABS(Z(I))*AVOGAD*EMKS**2/COND(I)
115:   8        RLAMDA(I)=RMOVL*DLAMDA/(Z(I)*EMKS)
116:   C
117:   C*************************************************************
118:   C
119:   C        Se varia el potencial zeta variando el coeficiente YASMP que
120:   C        determina la solucion asintotica de la ecuacion de Poisson
121:   C        Boltzmann
122:   C                                Y(X)=YASMP*ACAP*EXP(ACAP-X)/X
123:   C        Para pequeños valores de zeta y/o pequeños valores de cappa*
124:   C        radio YASMP es aproximadamente igual a zeta. Para valores
125:   C        grandes YASMP puede ser significativamente menor que zeta sobre-
126:   C        todo cuando la valencia de los contraiones es alta. El procedi-
```

```
127:   C       miento usado asigna inicialmente a YASMP el valor del potencial
128:   C       ZETA reducido de Smoluchowski. En posteriores llamadas puede ob-
129:   C       tenerse valores en el intervalo deseado modificando PASO y
130:   C       YASMP0.
131:   C
132:   C*************************************************************************
133:   C
134:            DO 333 K=1,2
135:            ACAP=CAPPA*RADIO(K)
136:   !             WRITE (36,*) "Cappa*radio=     ",ACAP
137:   C
138:   C       Paso inicial para YASMP
139:   C
140:            PASO=0.10D0
141:            YASMP0=1D-3*ZETAS*EMKS/(BOLTZ*TEMP)
142:   !             YASMP0=NZETA*0.25D0  ! Para hacer las graficas
143:            FMU2=0 ! Es igual a cero hasta que se obtiene un valor de FMU
144:                   ! menor que EXPM en valor absoluto.
145:   C
146:   C       Inicio del lazo para ZETA
147:   C
148:            NEQ=2*NION+6
149:            N4=NION+4
150:            N2=NION+2
151:            NFMU=0 ! Se hace =1 si /ZETA/>CORTE o /FMU/>/EXPM/
152:            NSTOP=0 ! Se hace =1 cuando se alcanza el valor de CORTE.
153:            NMAX=0
154:            NC=1
155:            DO 630 II=1,3
156:            FMUMAX(II,1)=0D0
157:            FMUMAX(II,2)=0D0
158:            FMUMAX(II,3)=0D0
159:   630      CONTINUE
160:   249      NY=0D0
161:   600      NY=NY+1D0
162:            YASMP=PASO*NZETA*(NY-1D0)+YASMP0
163:   C
164:   C*************************************************************************
165:   C
166:            IF((NY.NE.1D0).AND.(DABS((YASMP-YASMP0)/YASMP0).LT.1D-10)) RETURN
167:   C
168:   C*************************************************************************
169:   C
170:            DO 350 J=1,N4
171:   C
172:   C       Matriz de coeficientes coef(i)=delta(i,j)
173:   C
174:            DO 335 I=1,N4
175:            COEF(I)=0
176:            IF(I.EQ.J) COEF(I)=1D0
```

```
177:    335     CONTINUE
178:    C
179:    C       Calculo de las formas asintoticas.
180:    C
181:            CALL YINIC(YASMP,X0,Y,DYDX,A,B,C,D,H)
182:    C
183:    C       Resolucion de las ecuaciones acopladas hasta llegar a la super-
184:    C       ficie x=acap o X=acap+1.
185:    C
186:            CORTE=10D0
187:            X=X0
188:            XSTOP=ACAP
189:    340     CONTINUE
190:            CALL ARNOLD(NEQ,H,X,Y,DYDX,DERIV,A,B,C,D,2,NERR)
191:    C!
192:    C!Este paso se limita a Y<10 (Zeta 250 mV). Para valores mas altos
193:    C!de Zeta, hay que incrementar CORTE.
194:    C!
195:            IF(DABS(NZETA*Y(1)-CORTE)/CORTE.LT.1D-3) NSTOP=1
196:            DIF=XSTOP-X
197:            DD=DABS(DIF)
198:            DH=DABS(H)
199:            H=-DMIN1(DD,DH)
200:            IF(DD.GT.0D0) NSTOP=0
201:            IF((DD.EQ.0D0).AND.(DABS(Y(1)).LT.CORTE)) GO TO 345
202:            IF((DD.EQ.0D0).AND.(NSTOP.EQ.1)) GO TO 345
203:            IF(DABS(Y(1)).GT.CORTE) GO TO 718
204:            IF(DD.EQ.0D0) GO TO 345
205:            IF(-H.EQ.DH) GO TO 340
206:            BETA=DD/DH
207:            DO 336 I=1,NEQ
208:            A(I)=A(I)*BETA
209:            B(I)=B(I)*BETA**2
210:            C(I)=C(I)*BETA**3
211:            D(I)=D(I)*BETA**4
212:    336     CONTINUE
213:            GO TO 340
214:    718     NFMU=1
215:            YASMP0=NZETA*PASO*(NY-2D0)+YASMP0
216:            PASO=PASO/2D0
217:            NY=1D0
218:            GO TO 600
219:    C
220:    C       Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
221:    C       frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
222:    C
223:    345     CONTINUE
224:            IF(J.GT.N2) GO TO 347
225:            AR(1,J)=Y(3)
226:            AR(2,J)=Y(4)
```

```
227:              DO 346 I=1,NION
228:              I3=I+2
229:              I2=2*I+6
230:              AR(I3,J)=Y(I2)
231:     346      CONTINUE
232:              GO TO 350
233:     347      IF(J.EQ.N4) GO TO 349
234:     C
235:     C        Problema 1 (sin campo)
236:     C
237:              CU(1)=-Y(3)-2D0/3D0
238:              CU(2)=-Y(4)-2D0/(3D0*ACAP)
239:              DO 348 I=1,NION
240:              I3=I+2
241:              I2=2*I+6
242:              CU(I3)=-Y(I2)
243:     348      CONTINUE
244:              GO TO 350
245:     C
246:     C        Problema 2 (con campo electrico)
247:     C
248:     349      CE(1)=-Y(3)
249:              CE(2)=-Y(4)
250:              DO 351 I=1,NION
251:              I3=I+2
252:              I2=2*I+6
253:              CE(I3)=-Y(I2)-4D0/(3D0*ACAP)
254:     351      CONTINUE
255:     350      CONTINUE
256:     C
257:     C        Resolucion del Problema 1
258:     C
259:              CALL RESOL(AR,CU,CAS,N2)
260:              CAS1=CAS(NION+1)
261:     C
262:     C        Resolucion del problema 2
263:     C
264:              CALL RESOL(AR,CE,CAS,N2)
265:              CAS2=CAS(NION+1)
266:     C
267:     C        Movilidad reducida
268:     C
269:              E=-CAS2/CAS1
270:     C
271:     C        Movilidad en micras*s^-1/V*cm^-1
272:     C
273:              FMU=E*FMUBAR
274:     C
275:     C        Potencial Zeta reducido
276:     C
```

```
277:            RZETA=Y(1)
278:    C
279:    C       Potencial Zeta en mV
280:    C
281:            ZETA=1D3*RZETA*BOLTZ*TEMP/EMKS
282:    C
283:    C       Paso para determinar si hay un maximo en la movilidad.
284:    C
285:    !               IF(DABS(FMU).LT.DABS(FMUMAX(3,2))) NMAX=1
286:    !               IF(NMAX.NE.1) GO TO 621
287:    C
288:    C       Paso para calcular el maximo.
289:    C
290:    !               GO TO(621,624,625) NC
291:    !623            YASMP0=(FMUMAX(1,1)+FMUMAX(2,1))/2.0D0
292:    !               PASO=0D0
293:    !               NY=0
294:    !               NC=2
295:    !               WRITE(12,17) YASMP,Y(1),E
296:    !               WRITE(36,17) YASMP,ZETA,FMU
297:    !               GO TO 600
298:    !624            IF(DABS(FMU).LT.DABS(FMUMAX(2,2))) GO TO 626
299:    !               FMUMAX(3,1)=FMUMAX(2,1)
300:    !               FMUMAX(3,2)=FMUMAX(2,2)
301:    !               FMUMAX(3,3)=FMUMAX(2,3)
302:    !               FMUMAX(2,1)=YASMP
303:    !               FMUMAX(2,2)=FMU
304:    !               FMUMAX(2,3)=ZETA
305:    !627            YASMP0=(FMUMAX(2,1)+FMUMAX(3,1))/2.0D0
306:    !               PASO=0D0
307:    !               NY=0
308:    !               NC=3
309:    !               WRITE(12,17) YASMP,Y(1),E
310:    !               WRITE(36,17) YASMP,ZETA,FMU
311:    !               GO TO 600
312:    !626            FMUMAX(1,1)=YASMP
313:    !               FMUMAX(1,2)=FMU
314:    !               FMUMAX(1,3)=ZETA
315:    !               GO TO 627
316:    !625            IF(DABS(FMU).LT.DABS(FMUMAX(2,2))) GO TO 628
317:    !               FMUMAX(1,1)=FMUMAX(2,1)
318:    !               FMUMAX(1,2)=FMUMAX(2,2)
319:    !               FMUMAX(1,3)=FMUMAX(2,3)
320:    !               FMUMAX(2,1)=YASMP
321:    !               FMUMAX(2,2)=FMU
322:    !               FMUMAX(2,3)=ZETA
323:    !               IF(((1-FMUMAX(1,3)/FMUMAX(2,3)).LT.1D-3).AND.
324:    !    *          ((1-FMUMAX(3,3)/FMUMAX(2,3)).LT.1D-3)) GO TO 629
325:    !               GO TO 623
326:    !628            FMUMAX(3,1)=YASMP
```

```
327:    !                FMUMAX(3,2)=FMU
328:    !                FMUMAX(3,3)=ZETA
329:    !                GO TO 623
330:    !629             WRITE(12,17) YASMP,Y(1),E
331:    !                WRITE(36,17) YASMP,ZETA,FMU
332:    !                RETURN
333:    !621             DO 622 II=1,2
334:    !                FMUMAX(II,1)=FMUMAX(II+1,1)
335:    !                FMUMAX(II,2)=FMUMAX(II+1,2)
336:    !                FMUMAX(II,3)=FMUMAX(II+1,3)
337:    !622             CONTINUE
338:    !                FMUMAX(3,1)=YASMP
339:    !                FMUMAX(3,2)=FMU
340:    !                FMUMAX(3,3)=ZETA
341:    !                IF(NMAX.EQ.1) GO TO 623
342:    C
343:    C       Paso para determinar si se ha obtenido el valor experimental.
344:    C
345:                    WRITE(12,17) YASMP,Y(1),E
346:                           WRITE(36,17) YASMP,ZETA,FMU
347:    17              FORMAT(1X,3D20.6)
348:                    IF(NSTOP.EQ.1) GO TO 333
349:                    IF(DABS(FMU-EXPM)/DABS(EXPM).LE.1D-3) GO TO 701
350:                    IF(DABS(FMU).LT.DABS(EXPM)) GO TO 778
351:                    NFMU=1
352:                    IF(NY.EQ.1D0) GO TO 490
353:                    YASMP0=NZETA*PASO*(NY-2D0)+YASMP0
354:                    PASO=PASO/2D0
355:                    NY=1D0
356:                    GO TO 600
357:    778             FMU1=FMU2
358:                    FMU2=DABS(FMU)
359:                    IF((NFMU.EQ.1).AND.(FMU1.EQ.0D0)) GO TO 791
360:                    IF(NY.EQ.1D0) GO TO 600
361:                    IF(NFMU.NE.1) GO TO 600
362:    791             YASMP0=YASMP
363:                    NY=1D0
364:                    PASO=PASO/2D0
365:                    GO TO 600
366:    490             YASMP0=NZETA*PASO*(NY-2D0)+YASMP0
367:                    GO TO 249
368:    C
369:    C       SALIDA DE DATOS
370:    C
371:    701             WRITE(36,799) ZETA,YASMP
372:    799             FORMAT(50X,D10.4,23X,D14.8)
373:                    WRITE (9,*) YASMP
374:    333             CONTINUE
375:    700             CONTINUE
376:    C
```

```
377:    C*******************************************************************
378:    C
379:            RETURN
380:            END
```

***************
*** EPSILON ***
***************

```
 1:    C*******************************************************************
 2:    C
 3:            DOUBLE PRECISION FUNCTION EPS(TEMP)
 4:            DOUBLE PRECISION TEMP,THETA
 5:    C
 6:    C*******************************************************************
 7:    C
 8:    C       Calculo de la constante dielectrica del agua en funcion de la
 9:    C       temperatura
10:    C
11:    C*******************************************************************
12:    C
13:            IF(DABS(TEMP).LT.1D-6) TEMP=298.15D0
14:            THETA=(TEMP-273.15D0)/100D0
15:            EPS=88.15D0-41.4D0*THETA+13.1D0*THETA**2-4.6D0*THETA**3
16:    C
17:    C*******************************************************************
18:    C
19:            RETURN
20:            END
```

**************
*** VISCOS ***
**************

```
 1:    C*******************************************************************
 2:    C
 3:            DOUBLE PRECISION FUNCTION VISCOS(TEMP,TEMP0,RAZON)
 4:            DOUBLE PRECISION TEMP,TEMP0,RAZON,ETA,VISC0,VISC,T,TT,XX,YY,ELOG
 5:         *  ,ETA20
 6:    C
 7:    C*******************************************************************
 8:    C
 9:    C       Calculo de la viscosidad del agua a las temperaturas TEMP y
10:    C       TEMP0 y su cociente RAZON para su uso en la conversion de datos
11:    C       de conductancia a TEMP0 a datos a TEMP.
12:    C
13:    C*******************************************************************
14:    C
```

```
      IF(DABS(TEMP0).LT.1D-6) TEMP0=TEMP
      NGO=0
      T=TEMP
      ETA20=1.00194D-2
      ELOG=DLOG(10D0)
29    NGO=NGO+1
      TT=T-273.15D0
      XX=20D0-TT
      IF(XX.LT.0D0) GO TO 25
      YY=(1.3272D0*XX-1.053D-3*XX**2)/(TT+105D0)
      YY=ELOG*YY
      ETA=ETA20*DEXP(YY)
      GO TO 30
25    YY=(1.301D3/(9.98333D2-8.1855D0*XX+5.855D-3*XX**2)-3.30238D0)
      YY=ELOG*YY
      ETA=DEXP(YY)
30    IF(NGO.EQ.2) GO TO 35
      VISC=ETA
      IF(DABS(TEMP0-TEMP).LT.1D-6) GO TO 35
      T=TEMP0
      GO TO 29
35    VISC0=ETA
      RAZON=VISC0/VISC
      VISCOS=VISC
C
C*************************************************************************
C
      RETURN
      END
```

**************
*** YINICM ***
**************

```
C*************************************************************************
C
C     Se han realizado las siguientes modificaciones: (1) se calculan
C     las formas asintoticas hasta los terminos en Y(1)^2 con un error
C     relativo menor que PRECIS. (2) se calculan DYDX, AA, BB, CC y DD
C     derivadas sucesivas de cada Y(I) necesarias para empezar la
C     integracion y no tener la necesidad de utilizar una subrutina de
C     comienzo automatico.
C
C*************************************************************************
C
      SUBROUTINE YINIC(YASMP,X0,Y,DYDX,AA,BB,CC,DD,H)
      DOUBLE PRECISION Y(23),YASMP,X0,RLAMDA(6),C0,C(4),RCONC(6)
     *  ,COEF(10),DEBYE,ACAP,CN1,CN2,CN3,CN4,CJ(9),CJ1(9),SUM,SUM3,SUM1
     *  ,SUM2,RI,CI,B0,B(4),CJ2,BJ(9),BJ1(9),A0,A(4),AJ(9),AJ1(9),AJ2
```

```
16:          *   ,CORR,BJ2,H,PRECIS,AJ21,F0,F(4),FJ(7),FJ1(7),FJ2,ZI,DYDX(18)
17:          *   ,AA(18),BB(18),CC(18),DD(18),Z(6)
18:              COMMON/A/NION,ACAP,RLAMDA,RCONC,Z
19:              COMMON/B/COEF
20:      C
21:      C*************************************************************************
22:      C
23:      C       Calcula los valores iniciales de las variables dependientes
24:      C       (Y(I),I=1,2*NIN+6) en el punto X0=ACAP+DEBYE donde se suponen
25:      C       validas las formas asintoticas, asi como sus derivadas 5.
26:      C
27:      C       Y(1) potencial de Poisson-Boltzmann reducido
28:      C       Y(2) su derivada
29:      C       Y(3),Y(4),Y(5),Y(6) la funcion de flujo df/dx y sus tres prime-
30:      C                           ras derivadas
31:      C       Y(2*I+5) la funcion phi reducida para el ion del tipo I
32:      C       Y(2*I+6) su derivada
33:      C
34:      C*************************************************************************
35:      C
36:              NPRECIS=5
37:              PRECIS=10D0**(-NPRECIS)
38:              DEBYE=10D0
39:      883     X0=ACAP+DEBYE
40:              Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(-DEBYE)/X0
41:              J=0
42:              AJ(1)=1D0
43:              DO 524 I=1,6
44:              AJ(I+1)=-AJ(I)
45:              Y(I+1)=Y(1)*AJ(I+1)
46:      524     CONTINUE
47:              J=-1
48:              DO 525 I=1,7
49:              AJ1(I)=AJ(I)
50:      525     CONTINUE
51:      526     AJ(1)=0D0
52:              DO 527 I=1,6
53:              AJ(I+1)=J*AJ1(I)-AJ(I)
54:      527     CONTINUE
55:              GO TO 528
56:      529     J=J-1
57:              DO 530 I=1,7
58:              AJ1(I)=AJ(I)
59:      530     CONTINUE
60:              GO TO 526
61:      528     NSTOP=0
62:              DO 531 I=1,7
63:              CORR=Y(1)*AJ(I)*X0**J
64:              IF(DABS(CORR).EQ.0D0) NSTOP=NSTOP+1
65:              Y(I)=Y(I)+CORR
```

```
66:    531      CONTINUE
67:             IF(NSTOP.NE.7) GO TO 529
68:             DYDX(2)=Y(3)
69:             AA(2)=Y(4)
70:             BB(2)=Y(5)
71:             CC(2)=Y(6)
72:             DD(2)=Y(7)
73:             N1=NION+1
74:             N2=N1+1
75:             N3=N2+1
76:             N4=N3+1
77:             CN1=COEF(N1)
78:             CN2=COEF(N2)
79:             CN3=COEF(N3)
80:             CN4=COEF(N4)
81:             SUM=0D0
82:             SUM3=0D0
83:             SUM1=0D0
84:             SUM2=0D0
85:             DO 5 I=1,NION
86:             ZI=Z(I)
87:             SUM=SUM+RCONC(I)*ZI**2
88:             SUM3=SUM3+RCONC(I)*ZI**2*COEF(I)
89:             SUM1=SUM1+RCONC(I)*ZI*COEF(I)
90:             SUM2=SUM2+RCONC(I)*ZI**2*RLAMDA(I)
91:    5        CONTINUE
92:    C
93:    C        Calculo de las funciones de flujo hasta los terminos en Y(1)^0
94:    C
95:             Y(3)=CN1+CN2/X0**2
96:             Y(4)=-2D0*CN2/X0**3
97:             Y(5)=6D0*CN2/X0**4
98:             Y(6)=-24D0*CN2/X0**5
99:             Y(7)=120D0*CN2/X0**6
100:            Y(8)=-720D0*CN2/X0**7
101:            Y(9)=5040D0*CN2/X0**8
102:            Y(10)=-40320D0*CN2/X0**9
103:            Y(11)=362880D0*CN2/X0**10
104:            IF(CN4+SUM1.EQ.0D0) GO TO 999
105:   C
106:   C        Calculo de las funciones de flujo hasta los terminos en Y(1).
107:   C
108:            A0=2D0*CN4/ACAP
109:            A(1)=A0
110:            A(2)=0D0
111:            A(3)=1.5D0*SUM1
112:            A(4)=-11D0*A(3)
113:            J=0
114:            AJ(1)=A0
115:            Y(3)=Y(3)+Y(1)*AJ(1)
```

```
116:            DO 91 I=1,8
117:            AJ(I+1)=-AJ(I)
118:            Y(I+3)=Y(I+3)+Y(1)*AJ(I+1)
119:    91      CONTINUE
120:            DO 3 M=1,4
121:            J=-M
122:            AJ1(1)=AJ(1)
123:            AJ(1)=A(M)
124:            Y(3)=Y(3)+Y(1)*AJ(1)*X0**J
125:            DO 2 I=1,8
126:            AJ1(I+1)=AJ(I+1)
127:            AJ(I+1)=J*AJ1(I)-AJ(I)
128:            Y(I+3)=Y(I+3)+Y(1)*AJ(I+1)*X0**J
129:    2       CONTINUE
130:    3       CONTINUE
131:            J=-5
132:            AJ2=AJ1(3)
133:            DO 111 I=1,9
134:            AJ1(I)=AJ(I)
135:    111     CONTINUE
136:    100     AJ(5)=4D0*AJ2-4D0*AJ1(4)
137:            DO 6 I=5,8
138:            AJ(I+1)=J*AJ1(I)-AJ(I)
139:    6       CONTINUE
140:            DO 7 I=4,1,-1
141:            AJ(I)=J*AJ1(I)-AJ(I+1)
142:    7       CONTINUE
143:            GO TO  9778
144:    810     J=J-1
145:            IF((X0+J-3).GT.0D0) GO TO 777
146:    C
147:    C       La serie empieza a diverger sin haber obtenido la precision
148:    C       deseada. Hay que aumentar DEBYE y empezar de nuevo.
149:    C
150:            DEBYE=DEBYE+1D0
151:            GO TO 883
152:    777     AJ2=AJ1(3)
153:            DO 112 I=1,9
154:            AJ1(I)=AJ(I)
155:    112     CONTINUE
156:            GO TO 100
157:    C
158:    C       Paso para determinar si se acepta el termino en X0^J.
159:    C
160:    9778    NSTOP=0
161:            DO 114 I=1,9
162:            CORR=Y(1)*AJ(I)*X0**J
163:            IF(DABS(CORR/Y(I+2)).LT.PRECIS) NSTOP=NSTOP+1
164:            Y(I+2)=Y(I+2)+CORR
165:    114     CONTINUE
```

```
166:            IF(J.GT.-10) GO TO 810 ! las series aun no han alcanzado su
167:                                   ! comportamiento asintotico.
168:            IF(NSTOP.NE.9) GO TO 810 ! aun no se ha obtenido la precision
169:                                     ! deseada. Hay que disminuir J.
170:    C
171:    C       Calculo de las funciones de flujo hasta los terminos en Y(1)^2.
172:    C
173:    999     B0=CN4+CN3
174:            B(2)=-CN1
175:            B(1)=B0-B(2)
176:            B(3)=-4D0*B(2)+(1D0-CN1-CN2-CN3-CN4)+CN2
177:            B(4)=-5D0*B(3)
178:            C0=-SUM*CN4/(8D0*ACAP)
179:            C(1)=SUM2*CN3/(8D0*ACAP)
180:            C(2)=-2D0*C(1)+3D0*SUM2*CN1/16D0
181:            C(3)=-7D0*C(1)-6D0*C(2)-3D0*SUM3/32D0
182:            C(4)=-10D0*C(1)-20D0*C(2)-9D0*C(3)+3D0*SUM2*CN2/16D0
183:            J=0
184:            BJ(1)=B0
185:            CJ(1)=C0
186:            Y(3)=Y(3)+(Y(1)**2)*CJ(1)
187:            DO 41 I=1,8
188:            BJ(I+1)=-BJ(I)
189:            CJ(I+1)=-2D0*CJ(I)
190:            Y(I+3)=Y(I+3)+(Y(1)**2)*CJ(I+1)
191:    41      CONTINUE
192:            DO 422 M=1,4
193:            J=-M
194:            DO 421 I=1,9
195:            BJ1(I)=BJ(I)
196:            CJ1(I)=CJ(I)
197:    421     CONTINUE
198:            BJ(1)=B(M)
199:            CJ(1)=C(M)
200:            Y(3)=Y(3)+(Y(1)**2)*CJ(1)*X0**J
201:            DO 42 I=1,8
202:            BJ(I+1)=J*BJ1(I)-BJ(I)
203:            CJ(I+1)=(J-1)*CJ1(I)-2D0*CJ(I)
204:            Y(I+3)=Y(I+3)+(Y(1)**2)*CJ(I+1)*X0**J
205:    42      CONTINUE
206:    422     CONTINUE
207:            J=-5
208:            BJ2=BJ1(1)
209:            CJ2=CJ1(3)
210:            DO 425 I=1,9
211:            BJ1(I)=BJ(I)
212:            CJ1(I)=CJ(I)
213:    425     CONTINUE
214:    4100    BJ(3)=2D0*BJ2-2D0*BJ1(2)
215:            BJ(2)=J*BJ1(2)-BJ(3)
```

```
216:            BJ(1)=J*BJ1(1)-BJ(2)
217:            CJ(5)=4D0*CJ2-4D0*CJ1(4)+16D0*(BJ1(1)+BJ2)*(C0-C(1)+9D0*C(2)+7D0
218:          *  *C(3)+C(4))
219:            DO 46 I=5,8
220:            CJ(I+1)=(J-1)*CJ1(I)-2D0*CJ(I)
221:    46      CONTINUE
222:            DO 47 I=4,1,-1
223:            CJ(I)=((J-1)*CJ1(I)-CJ(I+1))/2D0
224:    47      CONTINUE
225:            GO TO 689
226:    610     J=J-1
227:            IF((X0+J).GT.0D0) GO TO 778
228:    C
229:    C       La serie empieza a diverger sin haber obtenido la precision
230:    C       deseada. Hay que aumentar DEBYE y empezar de nuevo.
231:    C
232:            DEBYE=DEBYE+1D0
233:            GO TO 883
234:    778     BJ2=BJ1(1)
235:            CJ2=CJ1(3)
236:            DO 437 I=1,9
237:            BJ1(I)=BJ(I)
238:            CJ1(I)=CJ(I)
239:    437     CONTINUE
240:            GO TO 4100
241:    C
242:    C       Paso para determinar si se acepta el termino en X0^J.
243:    C
244:    689     NSTOP=0
245:            DO 9114 I=1,9
246:            CORR=(Y(1)**2)*CJ(I)*X0**J
247:            IF(DABS(CORR/Y(I+2)).LT.PRECIS) NSTOP=NSTOP+1
248:            Y(I+2)=Y(I+2)+CORR
249:    9114    CONTINUE
250:            IF((CN4.EQ.1D0).AND.(J.GT.-9)) GO TO 610  ! las series
251:            IF((CN3.EQ.1D0).AND.(J.GT.-10)) GO TO 610  ! aun no han
252:            IF((CN2.EQ.1D0).AND.(J.GT.-13)) GO TO 610  ! alcanzado su
253:            IF((CN1.EQ.1D0).AND.(J.GT.-15)) GO TO 610  ! comportamiento
254:            IF((SUM1.NE.0D0).AND.(J.GT.-13)) GO TO 610 ! asintotico.
255:            IF(NSTOP.NE.9) GO TO 610 ! aun no se ha obtenido la precision
256:                                     ! deseada. Hay que disminuir J.
257:            DYDX(6)=Y(7)
258:            AA(6)=Y(8)
259:            BB(6)=Y(9)
260:            CC(6)=Y(10)
261:            DD(6)=Y(11)
262:            DO 10 K=1,NION
263:            I1=2*K+5
264:            RI=RLAMDA(K)
265:            CI=COEF(K)
```

```
266:            ZI=Z(K)
267:    C
268:    C       Calculo de las funciones phi hasta los terminos en Y(1)^0.
269:    C
270:            Y(I1)=CI/X0**2
271:            Y(I1+1)=-2D0*CI/X0**3
272:            Y(I1+2)=6D0*CI/X0**4
273:            Y(I1+3)=-24D0*CI/X0**5
274:            Y(I1+4)=120D0*CI/X0**6
275:            Y(I1+5)=-720D0*CI/X0**7
276:            Y(I1+6)=5040D0*CI/X0**8
277:            IF(CI+CN1+CN2+CN3+CN4.EQ.0D0) GO TO 1000
278:    C
279:    C    las funciones phi hasta los terminos en Y(1).
280:    C
281:            B0=-ZI*(CN4-CN3*RI)*4D0/(3D0*ACAP)
282:            B(2)=-2D0*ZI*RI*CN1
283:            B(1)=B0-B(2)
284:            B(3)=-4D0*B(2)+2D0*ZI*CI+2D0*ZI*RI*CN2
285:            B(4)=-5D0*B(3)
286:            J=0
287:            BJ(1)=B0
288:            Y(I1)=Y(I1)+Y(1)*BJ(1)
289:            DO 51 I=1,6
290:            BJ(I+1)=-BJ(I)
291:            Y(I1+I)=Y(I1+I)+Y(1)*BJ(I+1)
292:    51      CONTINUE
293:            DO 53 M=1,4
294:            J=-M
295:            BJ1(1)=BJ(1)
296:            BJ(1)=B(M)
297:            Y(I1)=Y(I1)+Y(1)*BJ(1)*X0**J
298:            DO 52 I=1,6
299:            BJ1(I+1)=BJ(I+1)
300:            BJ(I+1)=J*BJ1(I)-BJ(I)
301:            Y(I1+I)=Y(I1+I)+Y(1)*BJ(I+1)*X0**J
302:    52      CONTINUE
303:    53      CONTINUE
304:            J=-5
305:            BJ2=BJ1(1)
306:            DO 50 I=1,7
307:            BJ1(I)=BJ(I)
308:    50      CONTINUE
309:    5100    BJ(3)=2D0*BJ2-2D0*BJ1(2)
310:            DO 56 I=3,6
311:            BJ(I+1)=J*BJ1(I)-BJ(I)
312:    56      CONTINUE
313:            DO 57 I=2,1,-1
314:            BJ(I)=J*BJ1(I)-BJ(I+1)
315:    57      CONTINUE
```

```
316:             GO TO 103
317:    102      J=J-1
318:             IF((X0+J-1).GT.0D0) GO TO 779
319:    C
320:    C        La serie empieza a diverger sin haber obtenido la precision
321:    C        deseada. Hay que aumentar DEBYE y empezar de nuevo.
322:    C
323:             DEBYE=DEBYE+1D0
324:             GO TO 883
325:    779      BJ2=BJ1(1)
326:             DO 950 I=1,7
327:             BJ1(I)=BJ(I)
328:    950      CONTINUE
329:             GO TO 5100
330:    C
331:    C        Paso para determinar si se acepta el termino en X0^J.
332:    C
333:    103      NSTOP=0
334:             DO 5114 I=0,6
335:             CORR=Y(1)*BJ(I+1)*X0**J
336:             IF(DABS(CORR/Y(I1+I)).LT.PRECIS) NSTOP=NSTOP+1
337:             Y(I1+I)=Y(I1+I)+CORR
338:    5114     CONTINUE
339:             IF(J.GT.-9) GO TO 102 ! las series aun no han alcanzado su
340:                                   ! comportamiento asintotico.
341:             IF(NSTOP.NE.7) GO TO 102 ! aun no se ha obtenido la precision
342:                                      ! deseada. Hay que disminuir J.
343:    C
344:    C        Calculo de las funciones phi hasta los terminos en Y(1)^2.
345:    C
346:    1000     A0=CN4/3D0
347:             A(1)=A0
348:             A(2)=0
349:             A(3)=1D0-CN1-CN2-CN3-CN4
350:             A(4)=-11D0*A(3)
351:             B0=CN4+CN3
352:             B(2)=-CN1
353:             B(1)=B0-B(2)
354:             B(3)=-4D0*B(2)+CI+CN2
355:             B(4)=-5D0*B(3)
356:             F0=-(CN4-CN3*RI)*ZI**2/(3D0*ACAP)
357:             F(1)=2D0*F0+RI*CN1*ZI**2/2D0+ZI*RI*CN4/ACAP
358:             F(2)=0D0
359:             F(3)=RI*CN1*ZI**2/2D0+CI*ZI**2/2D0+RI*CN2*ZI**2/2D0
360:             F(4)=-4D0*F(3)-3D0*RI*CN1*ZI**2/2D0+3D0*ZI*RI*SUM1/4D0
361:             J=0
362:             AJ(1)=A0
363:             BJ(1)=B0
364:             FJ(1)=F0
365:             Y(I1)=Y(I1)+(Y(1)**2)*FJ(1)
```

```
366:            DO 61 I=1,6
367:            AJ(I+1)=-AJ(I)
368:            BJ(I+1)=-BJ(I)
369:            FJ(I+1)=-2D0*FJ(I)
370:            Y(I1+I)=Y(I1+I)+(Y(1)**2)*FJ(I+1)
371:    61      CONTINUE
372:            DO 622 M=1,4
373:            J=-M
374:            DO 621 I=1,7
375:            AJ1(I)=AJ(I)
376:            BJ1(I)=BJ(I)
377:            FJ1(I)=FJ(I)
378:    621     CONTINUE
379:            AJ(1)=A(M)
380:            BJ(1)=B(M)
381:            FJ(1)=F(M)
382:            Y(I1)=Y(I1)+(Y(1)**2)*FJ(1)*X0**J
383:            DO 62 I=1,6
384:            AJ(I+1)=J*AJ1(I)-AJ(I)
385:            BJ(I+1)=J*BJ1(I)-BJ(I)
386:            FJ(I+1)=(J-1)*FJ1(I)-2D0*FJ(I)
387:            Y(I1+I)=Y(I1+I)+(Y(1)**2)*FJ(I+1)*X0**J
388:    62      CONTINUE
389:    622     CONTINUE
390:            J=-5
391:            AJ21=AJ1(1)
392:            AJ2=AJ1(3)
393:            BJ2=BJ1(1)
394:            FJ2=FJ1(1)
395:            DO 625 I=1,7
396:            AJ1(I)=AJ(I)
397:            BJ1(I)=BJ(I)
398:            FJ1(I)=FJ(I)
399:    625     CONTINUE
400:    6100    BJ(3)=2D0*BJ2-2D0*BJ1(2)
401:            BJ(2)=J*BJ1(2)-BJ(3)
402:            BJ(1)=J*BJ1(1)-BJ(2)
403:            FJ(3)=2D0*FJ2-2D0*FJ1(2)-4D0*(BJ(2)+BJ1(2))*(F0+F(3))+4D0
404:         *  *(AJ1(1)+AJ21)*(3D0*F(1)+F(4)-6D0*F0+4D0*F(3))
405:            AJ(5)=4D0*AJ2-4D0*AJ1(4)
406:            DO 633 I=4,1,-1
407:            AJ(I)=J*AJ1(I)-AJ(I+1)
408:    633     CONTINUE
409:            DO 66 I=3,6
410:            FJ(I+1)=(J-1)*FJ1(I)-2D0*FJ(I)
411:    66      CONTINUE
412:            DO 67 I=2,1,-1
413:            FJ(I)=((J-1)*FJ1(I)-FJ(I+1))/2D0
414:    67      CONTINUE
415:            GO TO 203
```

```
416:   202     J=J-1
417:           IF((X0+J-2).GT.0D0) GO TO 780
418:   C
419:   C       La serie empieza a diverger sin haber obtenido la precision
420:   C       deseada. Hay que aumentar DEBYE y empezar de nuevo.
421:   C
422:           DEBYE=DEBYE+1D0
423:           GO TO 883
424:   780     AJ21=AJ1(1)
425:           AJ2=AJ1(3)
426:           BJ2=BJ1(1)
427:           FJ2=FJ1(1)
428:           DO 637 I=1,7
429:           AJ1(I)=AJ(I)
430:           BJ1(I)=BJ(I)
431:           FJ1(I)=FJ(I)
432:   637     CONTINUE
433:           GO TO 6100
434:   C
435:   C       Paso para determinar si se acepta el termino en X0^J.
436:   C
437:   203     NSTOP=0
438:           DO 6114 I=0,6
439:           CORR=(Y(1)**2)*FJ(I+1)*X0**J
440:           IF(DABS(CORR/Y(I1+I)).LT.PRECIS) NSTOP=NSTOP+1
441:           Y(I1+I)=Y(I1+I)+CORR
442:   6114    CONTINUE
443:           IF((CN4+CN3.EQ.1D0).AND.(J.GT.-8)) GO TO 202 ! las series aun
444:           IF((CN1.EQ.1D0).AND.(J.GT.-10)) GO TO 202    ! no han alcanzado
445:           IF((CN2+CI.EQ.1D0).AND.(J.GT.-11)) GO TO 202 ! su comportamiento
446:           IF((SUM1.NE.0D0).AND.(J.GT.-12)) GO TO 202   ! asintotico.
447:           IF(NSTOP.NE.7) GO TO 202 ! aun no se ha obtenido la precision
448:                                    ! deseada. Hay que aumentar J.
449:           DYDX(I1+1)=Y(I1+2)
450:           AA(I1+1)=Y(I1+3)
451:           BB(I1+1)=Y(I1+4)
452:           CC(I1+1)=Y(I1+5)
453:           DD(I1+1)=Y(I1+6)
454:   10      CONTINUE
455:   C
456:   C       Obtencion de las funciones DYDX, AA, BB, CC y DD necesarias para
457:   C       ARNOLDM.
458:   C
459:           H=-1D0
460:           AA(2)=AA(2)*H/2D0
461:           BB(2)=BB(2)*H**2/6D0
462:           CC(2)=CC(2)*H**3/24D0
463:           DD(2)=DD(2)*H**4/120D0
464:           AA(6)=AA(6)*H/2D0
465:           BB(6)=BB(6)*H**2/6D0
```

```
466:            CC(6)=CC(6)*H**3/24D0
467:            DD(6)=DD(6)*H**4/120D0
468:            DO 955 I=1,NION
469:            I2=2*I+6
470:            AA(I2)=AA(I2)*H/2D0
471:            BB(I2)=BB(I2)*H**2/6D0
472:            CC(I2)=CC(I2)*H**3/24D0
473:            DD(I2)=DD(I2)*H**4/120D0
474:     955    CONTINUE
475:            DYDX(1)=Y(2)
476:            AA(1)=DYDX(2)*H/2D0
477:            BB(1)=AA(2)*H/3D0
478:            CC(1)=BB(2)*H/4D0
479:            DD(1)=CC(2)*H/5D0
480:            DO 956 I=5,3,-1
481:            DYDX(I)=Y(I+1)
482:            AA(I)=DYDX(I+1)*H/2D0
483:            BB(I)=AA(I+1)*H/3D0
484:            CC(I)=BB(I+1)*H/4D0
485:            DD(I)=CC(I+1)*H/5D0
486:     956    CONTINUE
487:            DO 957 I=NION,1,-1
488:            I2=2*I+6
489:            I1=2*I+5
490:            DYDX(I1)=Y(I2)
491:            AA(I1)=DYDX(I2)*H/2D0
492:            BB(I1)=AA(I2)*H/3D0
493:            CC(I1)=BB(I2)*H/4D0
494:            DD(I1)=CC(I2)*H/5D0
495:     957    CONTINUE
496:     C
497:     C*******************************************************************
498:     C
499:            RETURN
500:            END
```

## ARNOLDM

```
1:     C*******************************************************************
2:     C
3:     C       Se ha modificado el test 2 para tener control sobre el error
4:     C       relativo en vez del error absoluto.
5:     C
6:     C*******************************************************************
7:     C
8:            SUBROUTINE ARNOLD(N,H0,X,Y,DYDX,DERIV,A,B,C,D,NOPT,NERR)
9:            DOUBLE PRECISION Y(23),DYDX(18),A(18),B(18),C(18),D(18),FP(18)
```

```
10:          *   ,Y1(18),Y2(18),Y3(18),DEL(18),F(18),H0,X,DERIV,FY,FA,FB,FC,FD
11:          *   ,BETA,PRECIS,XNUEVA,PP,ADEL,YMAX12,YMAX23,DL,H,DELF,ADL
12:              EXTERNAL DERIV
13:    C
14:    C*************************************************************************
15:    C
16:    C       Esta rutina calcula la solucion Y(X+H) de un sistema de N ecua-
17:    C       ciones diferenciales (hasta 18) acopladas de 1er orden:
18:    C                                    dy/dx=f(x,y)
19:    C       dados Y(X),DYDX(X),A(X),B(X),C(X),D(X) usando el algoritmo de 5
20:    C       grado de Nordsieck. El tamaño de paso H se elige automaticamente
21:    C       usando H0 como valor de partida, de manera que se maximicen la
22:    C       precision y estabilidad si NOPT=2. No hay esta posibilidad si
23:    C       NOPT=0.
24:    C       Los datos de entrada son:
25:    C               N numero de variables dependientes Y
26:    C               X valor de la variable independiente
27:    C               Y matriz de valores de las variables dependientes
28:    C               DYDX matriz de valores de dy/dx
29:    C               A matriz de valores de (d2y/dx2)*H0/2!
30:    C               B matriz de valores de (d3y/dx3)*H0**2/3!
31:    C               C matriz de valores de (d4y/dx4)*H0**3/4!
32:    C               D matriz de valores de (d5y/dx5)*H0**4/5!
33:    C               NOPT opcion de incremento del tama¿o de paso (0 1 2)
34:    C
35:    C       Los sucesivos valores de dy/dx se calculan mediante la rutina
36:    C       DERIV(X,Y,F)
37:    C
38:    C       Las salidas en X,Y,A,B,C,D son los valores en X+H
39:    C
40:    C       Si el test 2 falla NERR=1; si no ,NERR=0
41:    C
42:    C*************************************************************************
43:    C
44:    C       Factores correctores optimizados
45:    C
46:             FY=95D0/288D0
47:             FA=25D0/24D0
48:             FB=35D0/72D0
49:             FC=5D0/48D0
50:             FD=1D0/120D0
51:    C
52:    C       BETA es el parametro modificador del tamaño de paso.
53:    C
54:             BETA=1.1D0 ! se ha modificado para disminuir el numero total de
55:                        ! pasos de integracion necesarios para alcanzar la
56:                        ! superficie.
57:    C
58:    C       NITN es el numero de cambios de tama¿o de paso permitidos.
59:    C
```

```
60:          NITN=50  ! se ha tenido que modificar con arreglo a BETA
61:    C
62:    C     NOPT=0 -> H no cambia, H=H0 siempre
63:    C     NOPT=1 - >H se divide por BETA hasta que se pasa el test 1;
64:    C               a continuacion se realiza el test 2 y se anota
65:    C               el valor de NERR sin modificar ya H.
66:    C     NOPT=2 -> H toma el valor optimo.
67:    C
68:    C     NPRECIS es el parametro de precision = numero de digitos
69:    C             significativo de Y despues de la aplicacion de ARNOLD
70:    C
71:          NPRECIS=4
72:          PRECIS=10D0**(-NPRECIS)
73:    C
74:    C     Etapa de correccion - prediccion
75:    C
76:          NIT=0
77:          NERR=0
78:          H=H0
79:    70    XNUEVA=X+H
80:          NIT=NIT+1
81:    C
82:    C     Valor predicho para y(x+h)=Y1 y dy/dx(x+h)=dy/dx(x+h,y)=FP
83:    C
84:          DO 75 I=1,N
85:          Y1(I)=Y(I)+H*(DYDX(I)+A(I)+B(I)+C(I)+D(I))
86:          FP(I)=DYDX(I)+2D0*A(I)+3D0*B(I)+4D0*C(I)+5D0*D(I)
87:    75    CONTINUE
88:    C
89:    C     Primera correccion de y(x+h)=Y2 y dy/dx(x+h)=dy/dx(x+h,Y1)=F
90:    C
91:          YMAX12=0D0
92:          IF(DABS(Y1(1)).GT.40.0D0) RETURN
93:          PP=DERIV(XNUEVA,Y1,F)
94:          DO 80 I=1,N
95:          DEL(I)=F(I)-FP(I)
96:          ADEL=DABS(DEL(I))
97:          IF(ADEL.GT.YMAX12) YMAX12=ADEL
98:          Y2(I)=Y1(I)+DEL(I)*FY*H
99:    80    CONTINUE
100:   C
101:   C     Segunda correccion de y(x+h)=Y3 y dy/dx(x+h)=dy/dx(x+h,Y2)=F
102:   C
103:         YMAX23=0D0
104:         IF(DABS(Y2(1)).GT.40.0D0) RETURN
105:         PP=DERIV(XNUEVA,Y2,F)
106:         DO 85 I=1,N
107:         DL=F(I)-FP(I)
108:         ADL=DABS(DL-DEL(I))
109:         DEL(I)=DL
```

```
110:            IF(ADL.GT.YMAX23) YMAX23=ADL
111:            Y3(I)=Y1(I)+FY*DEL(I)*H
112:    85      CONTINUE
113:            IF(NOPT.EQ.0) GO TO 95
114:    C
115:    C       Tests para la optimizacion del tamaño del paso
116:    C
117:    C       Test 1 -> Estabilidad
118:    C
119:            IF(YMAX23.LE.YMAX12/8D0) GO TO 95
120:    C
121:    C       Falla el test 1 por lo que debemos (1) disminuir H (2) reajustar
122:    C       todas las derivadas A,B,C,D (3) empezar de nuevo el test
123:    C
124:            NT=1
125:    89      H=H/BETA
126:            DO 90 I=1,N
127:            A(I)=A(I)/BETA
128:            B(I)=B(I)/BETA**2
129:            C(I)=C(I)/BETA**3
130:            D(I)=D(I)/BETA**4
131:    90      CONTINUE
132:            IF(NIT.LT.NITN) GO TO 70
133:            WRITE (*,*) NITN,NT,"   No se han pasado los tests"
134:    C
135:    C*************************************************************
136:    C
137:            H0=H
138:            RETURN
139:    95      CONTINUE
140:    C
141:    C       Test 2 -> Precision
142:    C
143:            DO 333 I=1,N
144:            IF(DABS(DEL(I)*H/Y3(I)).GE.PRECIS) GO TO 334
145:    333     CONTINUE
146:            GO TO 101
147:    334     NERR=1
148:            IF(NOPT.LE.1) GO TO 101
149:    C
150:    C       Falla el test 2. Debemos (1) disminuir H (2) reajustar todas las
151:    C       derivadas A,B,C,D (3) empezar de nuevo
152:    C
153:            NT=2
154:            GO TO 89
155:    C
156:    C       Ambos tests se han pasado.
157:    C
158:    101     CONTINUE
159:            DO 105 I=1,N
```

```
      Y(I)=Y3(I)
      DYDX(I)=F(I)
      DELF=DEL(I)
      A(I)=A(I)+3D0*B(I)+6D0*C(I)+10D0*D(I)+FA*DELF
      B(I)=B(I)+4D0*C(I)+10D0*D(I)+FB*DELF
      C(I)=C(I)+5D0*D(I)+FC*DELF
      D(I)=D(I)+FD*DELF
105   CONTINUE
      X=XNUEVA
      H0=H
C
C*************************************************************************
C
      RETURN
      END
```

**********
* DERIVM *
**********

```
C*************************************************************************
C
      DOUBLE PRECISION FUNCTION DERIV(X,Y,F)
      DOUBLE PRECISION Y(23),F(18),X,ACAP,RLAMDA(6),RCONC(6),COEF(10)
     *  ,CN3,CN4,FAC,SUM1,SUM2,RCONCX,X2,RI,Y1,Y2,SUM3,Z(6)
      COMMON/A/NION,ACAP,RLAMDA,RCONC,Z
      COMMON/B/COEF
C
C*************************************************************************
C
C     Calcula las derivadas dy/dx=f(x,y) y las almacena en la matriz F
C
C*************************************************************************
C
      CN3=COEF(NION+3)
      CN4=COEF(NION+4)
      FAC=4D0/(3D0*ACAP)
      SUM1=0D0
      SUM2=0D0
      IF(DABS(Y(1)).GT.1D-8) GO TO 30 ! Modificacion respecto al
      SUM1=-Y(1)                      ! original debido a que en
      SUM3=0D0                        ! general DEBYE>10
      DO 40 I=1,NION
      I1=2*I+5
      SUM2=SUM2+RCONC(I)*Z(I)*(Y(I1)+CN4*FAC*X)
      SUM3=SUM3+RCONC(I)*(Z(I)**2)*(Y(I1)+CN4*FAC*X)
40    CONTINUE
      SUM2=SUM2-SUM3*Y(1)
      GO TO 20
```

```
30:    30       DO 5 I=1,NION
31:             RCONCX=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))
32:             SUM1=SUM1+RCONCX
33:             I1=2*I+5
34:    5        SUM2=SUM2+RCONCX*Z(I)*(Y(I1)+CN4*FAC*X)
35:    20       SUM2=SUM2*Y(2)*1.5D0/X
36:             X2=X**2
37:             F(1)=Y(2)
38:             F(2)=-2D0*Y(2)/X-SUM1
39:             F(3)=Y(4)
40:             F(4)=Y(5)
41:             F(5)=Y(6)
42:             F(6)=-4D0*Y(6)/X+4D0*Y(5)/X2-SUM2
43:             DO 10 I=1,NION
44:             RI=RLAMDA(I)
45:             I1=2*I+5
46:             I2=I1+1
47:             Y1=Y(I1)
48:             Y2=Y(I2)
49:             F(I1)=Y2
50:    10       F(I2)=2D0*Y1/X2-2D0*Y2/X+Z(I)*Y(2)*(Y2-2D0*RI*Y(3)/X+(CN4-CN3
51:           *  *RI)*FAC)
52:             DERIV=SUM1
53:    C
54:    C*************************************************************
55:    C
56:             RETURN
57:             END
```

```
*********
* RESOL *
*********
```

```
 1:    C*************************************************************
 2:    C
 3:             SUBROUTINE RESOL(AA,B,X,NP)
 4:             DOUBLE PRECISION AA(8,8),A(8,8),B(8),C(8),X(8),ALMACEN,D1,SUM
 5:             INTEGER NCOL(8)
 6:    C
 7:    C*************************************************************
 8:    C
 9:    C       Esta rutina resuelve la ecuacion matricial AA*X=B usando el
10:    C       procedimiento de eliminacion de Gauss con pivoteo maximo
11:    C
12:    C*************************************************************
13:    C
14:             NP1=NP-1
15:             NP2=NP
16:             DO 111 I=1,NP
```

```
17:             DO 111 J=1,NP
18:    111      A(I,J)=AA(I,J)
19:             DO 5 I=1,NP2
20:             NCOL(I)=I
21:    5        CONTINUE
22:             DO 60 I=1,NP1
23:             IP=I+1
24:             JN=I
25:             DO 10 J=IP,NP2
26:             IF(DABS(A(I,JN)).GE.DABS(A(I,J))) GO TO 10
27:             JN=J
28:    10       CONTINUE
29:    C
30:    C        A(I,JN) es el mayor elemento de la fila I y sera usado como pivot
31:    C
32:             NA=NCOL(JN)
33:             NCOL(JN)=NCOL(I)
34:             NCOL(I)=NA
35:             DO 20 K=1,NP2
36:             ALMACEN=A(K,I)
37:             A(K,I)=A(K,JN)
38:             A(K,JN)=ALMACEN
39:    20       CONTINUE
40:             D1=A(I,I)
41:             A(I,I)=1
42:             IP=I+1
43:             DO 30 J=IP,NP2
44:             A(I,J)=A(I,J)/D1
45:    30       CONTINUE
46:             B(I)=B(I)/D1
47:             IF(I.EQ.NP2) GO TO 60
48:             DO 50 M=IP,NP2
49:             D1=A(M,I)
50:             DO 40 N=1,NP2
51:             A(M,N)=A(M,N)-A(I,N)*D1
52:    40       CONTINUE
53:             B(M)=B(M)-B(I)*D1
54:    50       CONTINUE
55:    60       CONTINUE
56:             I=NP2
57:             C(I)=B(I)/A(I,I)
58:    70       I=I-1
59:             SUM=0D0
60:             IP=I+1
61:             DO 80 J=IP,NP2
62:             SUM=SUM+A(I,J)*C(J)
63:    80       CONTINUE
64:             C(I)=B(I)-SUM
65:             IF(I.NE.1) GO TO 70
66:             DO 90 I=1,NP2
```

```
67:           X(NCOL(I))=C(I)
68:    90     CONTINUE
69:    C
70:    C*****************************************************************
71:    C
72:           RETURN
73:           END
```

## A.11. CALCULO DE LA DENSIDAD DE ADSORCION PARA UNA DOBLE CAPA PLANA.

Teniendo en cuenta la definición de la densidad de adsorción del ión i dada por la ecuación (II.B.3.b.1) y la (II.B.2.9) se obtiene que

$$\Gamma_i = n_i^o \int_o^\infty (\exp(-\frac{z_i e \psi}{kT}) - 1) dx \qquad (11.1)$$

y teniendo en cuenta que

$$dx = (\frac{d\psi}{dx})^{-1} d\psi \qquad (11.2)$$

y que una primera integración de la ecuación (II.B.3.a.1) da

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{\zeta}{|\zeta|}(\frac{2kT}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{N} n_i^o(\infty)(\exp(-\frac{z_i e \psi}{kT}) - 1))^{1/2} \qquad (11.3)$$

tenemos que (11.1) se puede escribir como

$$\Gamma_i = -\frac{\zeta}{|\zeta|} \frac{n_i^o(\infty)}{(\frac{2kT}{\varepsilon})^{1/2}} \int_\zeta^o \frac{\exp(-\frac{z_i e \psi}{kT}) - 1}{(\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)(\exp(-\frac{z_j e \psi}{kT}) - 1))^{1/2}} d\psi \qquad (11.4)$$

Por último, haciendo el cambio de variables

$$t = \exp(-\frac{e\psi}{kT}) \qquad (11.5)$$

y teniendo en cuenta la definición (II.B.3.a.3), se tiene que

$$\Gamma_i=\frac{\zeta}{|\zeta|}\frac{n_i^o(\infty)}{\sqrt{2}\ \kappa}\left(\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)z_j^2\right)^{1/2}\int_{\exp(-\frac{e\zeta}{kT})}^{1}\frac{t^{z_i}-1}{\left(\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)(t^{z_j}-1)\right)^{1/2}}\frac{dt}{t} \qquad (11.6)$$

En la anterior expresión, el integrando presenta una singularidad para $t\to 1$. Por ello, se ha dividido la integral en dos zonas: (i) la zona en la que $|1-t|>.1$ y (ii) la zona en la que $|1-t|<.1$. En la zona (i) se utiliza el integrando tal como está, mientras que en la zona (ii) se estima el integrando mediante un desarrollo en serie. Para hacer dicha estimación se tiene en cuenta el desarrollo en serie siguiente

$$(1+x)^m=1+mx+\frac{m(m-1)}{2!}x^2+\frac{m(m-1)(m-2)}{3!}x^3+\ldots \qquad |x|<1 \qquad (11.7)$$

que junto con la condición de electroneutralidad

$$\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)z_j=0 \qquad (11.8)$$

permite expresar el integrando en la forma

$$\frac{t^{z_i}-1}{\left(\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)(t^{z_j}-1)\right)^{1/2}}=\frac{SUM1}{SUM}= \qquad (11.9)$$

$$\frac{z_i+\frac{(t-1)}{2!}z_i(z_i-1)+\frac{(t-1)^2}{3!}z_i(z_i-1)(z_i-2)+\ldots}{\left(\frac{1}{2!}\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)z_j(z_j-1)+\frac{(t-1)}{3!}\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)z_j(z_j-1)(z_j-2)+\ldots\right)^{1/2}}$$

Ahora bien

$$\frac{SUM1}{SUM}\to\frac{z_i}{\left(\frac{1}{2!}\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)z_j(z_j-1)\right)^{1/2}} \quad \text{para } t\to 1 \qquad (11.10)$$

y

$$\text{si } z_i>0 \nrightarrow \frac{SUM1}{SUM}<0$$

$$\text{si } \zeta>0 \nrightarrow t<1 \text{ y}$$

$$\text{si } z_i<0 \nrightarrow \frac{SUM1}{SUM}>0 \qquad (11.11)$$

$$\text{si } z_i>0 \nrightarrow \frac{SUM1}{SUM}>0$$

$$\text{si } \zeta<0 \nrightarrow t>1 \text{ y}$$

$$\text{si } z_i<0 \nrightarrow \frac{SUM1}{SUM}<0$$

por lo que lo correcto es

$$\frac{t^{z_i}-1}{\left(\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)(t^{z_j}-1)\right)^{1/2}}=-\frac{\zeta}{|\zeta|}\frac{SUM1}{SUM} \qquad (11.12)$$

A.12. ENERGIA LIBRE POR UNIDAD DE AREA PARA UNA DOBLE CAPA PLANA.

Integrando por partes la ecuación (II.B.3.d.1) se obtiene que

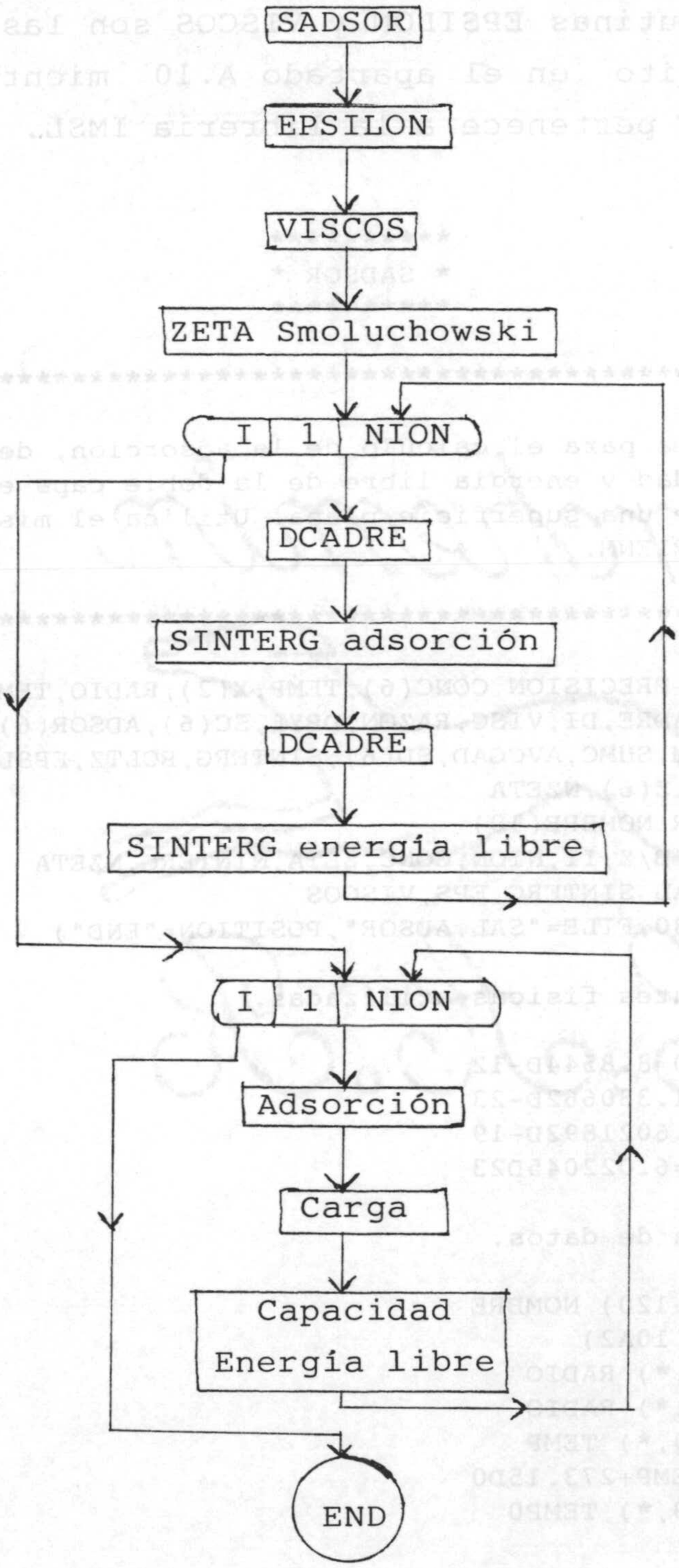
$$G=-\sigma_o\zeta+\int_o^{\zeta}\psi d\sigma_o \qquad (12.1)$$

por lo que utilizando la expresión de la densidad de carga en función de las densidades de adsorción, ecuación (II.B.3.c.1), la ecuación (11.4) junto con el cambio de variables dado por (11.5) se obtiene que

$$G=-\sigma_o\zeta+\frac{\zeta}{|\zeta|}\left(\frac{\varepsilon(kT)^3}{2}\right)^{1/2}\sum_{i=1}^{N}\frac{n_i(\infty)z_i}{e}\int_{\exp(-\frac{e\zeta}{kT})}^{1}\frac{(t^{z_i}-1)\ln t}{\left(\sum_{j=1}^{N} n_j^o(\infty)(t^{z_j}-1)\right)^{1/2}}\frac{dt}{t} \qquad (12.2)$$

en donde de nuevo hay que tener la precaución mencionada en el apartado A.11 para el cálculo de la integral.

A.13. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA PLANA.



## A.14. PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE DE UNA DOBLE CAPA PLANA.

Las subrutinas EPSILON y VISCOS son las mismas que se han descrito en el apartado A.10 mientras que la función DCADRE pertenece a la libreria IMSL.

**********
* SADSOR *
**********

```
C*************************************************************
C
C       Programa para el calculo de la adsorcion, densidad de carga,
C       capacidad y energia libre de la doble capa electrica para el
C       caso de una superficie plana. Utiliza el mismo fichero de datos
C       que OBRIENM.
C
C*************************************************************
C
          DOUBLE PRECISION CONC(6),TEMP,X(2),RADIO,TEMP0,COND,EXPM,ERROR
     *   ,CI,DCADRE,DI,VISC,RAZON,DBYE,SC(6),ADSOR(6),ENERG,ZETA,X1,EMKS
     *   ,SQ,SUM,SUMC,AVOGAD,SD(6),SINTERG,BOLTZ,EPSLON0,CAPAC,EPS,EPSLON
     *   ,CAPPA,Z(6),NZETA
          INTEGER NOMBRE(10)
          COMMON/B/Z,II,NION,CONC,ZETA,NINTERG,NZETA
          EXTERNAL SINTERG,EPS,VISCOS
          OPEN (30,FILE="SAL.ADSOR",POSITION="END")
C
C       Constantes fisicas utilizadas.
C
          EPSLON0=8.8544D-12
          BOLTZ=1.380662D-23
          EMKS=1.6021892D-19
          AVOGAD=6.022045D23
C
C       Entrada de datos.
C
          READ(9,120) NOMBRE
120       FORMAT(10A2)
          READ(9,*) RADIO
          READ(9,*) RADIO
          READ (9,*) TEMP
          TEMP=TEMP+273.15D0
          READ (9,*) TEMP0
```

```
35:             READ (9,*) NION
36:             DO 10 I=1,NION
37:             READ (9,*) CONC(I)
38:             READ (9,*) COND
39:             READ (9,*) Z(I)
40:             SC(I)=0D0
41:             SD(I)=0D0
42:    10       CONTINUE
43:             READ (9,*) EXPM
44:             NZETA=EXPM/DABS(EXPM)
45:    C
46:    C        Permitividad dielectrica del medio a la temperatura TEMP.
47:    C
48:             EPSLON=EPS(TEMP)*EPSLON0
49:    C
50:    C        Viscosidad del medio a la temperatura TEMP.
51:    C
52:             VISC=VISCOS(TEMP,TEMP0,RAZON)
53:             VISC=VISC*1D-1
54:    C
55:    C        Calculo de cappa, cappa^-1 y potencial ZETA en la aproximacion
56:    C        de Smoluchowski.
57:    C
58:             SUM=0D0
59:             SUMC=0D0
60:             DO 6 I=1,NION
61:             SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)
62:    6        SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)**2
63:             IF(DABS(SUMC).LT.1.0D-14) GO TO 9
64:             WRITE (12,*) "Error: no hay electroneutralidad"
65:             GO TO 700
66:    9        CAPPA=DSQRT(1D3*AVOGAD*SUM*EMKS**2/(BOLTZ*TEMP*EPSLON))
67:             DBYE=1D10/CAPPA
68:             ZETA=1D-5*VISC*EXPM/EPSLON
69:    C
70:    C        Calculo de las integrales que intervienen en la obtencion de la
71:    C        adsorcion y de la energia libre.
72:    C
73:             X1=DEXP(-EMKS*1D-3*ZETA/(BOLTZ*TEMP))
74:             DO 40 I=1,NION
75:             II=I
76:             NINTERG=1
77:             CI=DCADRE(SINTERG,X1,1D0,0D0,1D-4,ERROR,IER)
78:             SC(I)=CI
79:             NINTERG=2
80:             DI=DCADRE(SINTERG,X1,1D0,0D0,1D-4,ERROR,IER)
81:             SD(I)=DI
82:    40       CONTINUE
83:    C
84:    C        Calculo de la adsorcion, densidad de carga, capacidad y energia.
```

```
C
      SQ=0D0
      CAPAC=0D0
      ENERG=0D0
      DO 70 I=1,NION
      ADSOR(I)=NZETA*1D3*CONC(I)*DSQRT(SUM)*SC(I)/(CAPPA*DSQRT(2D0))
      SQ=SQ-EMKS*Z(I)*AVOGAD*ADSOR(I)
      CAPAC=CAPAC-EMKS*EPSLON*1D3*AVOGAD*CONC(I)*Z(I)*DEXP(-Z(I)*EMKS
     *  *1D-3*ZETA/(BOLTZ*TEMP))
      ENERG=ENERG+NZETA*Z(I)*CONC(I)*DSQRT(1D3*(BOLTZ*TEMP)**3*AVOGAD
     *  *EPSLON/2D0)*SD(I)/EMKS
70    CONTINUE
      CAPAC=CAPAC/SQ
      ENERG=ENERG-SQ*1D-3*ZETA
C
C     Salida de datos.
C
      WRITE(30,1000)NOMBRE,EXPM,ZETA,DBYE,Z(1),ADSOR(1),SQ,CAPAC,ENERG
1000  FORMAT(1X,10A2,3D15.6,F5.0,4D15.6)
      DO 800 I=2,NION
      WRITE(30,1100)Z(I),ADSOR(I)
1100  FORMAT(66X,F5.0,D15.6)
800   CONTINUE
C
C**********************************************************************
C
700     STOP
        END
```

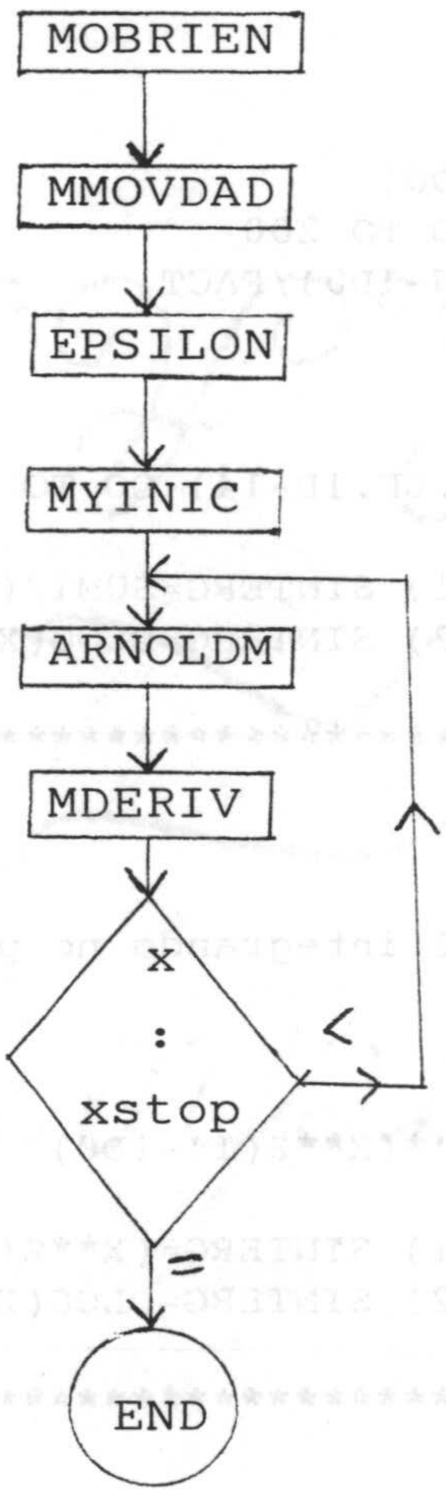
**********
* SINTERG *
**********

```
C**********************************************************************
C
      DOUBLE PRECISION FUNCTION SINTERG(X)
      DOUBLE PRECISION X,CONC(6),SUM,SUM1,ZETA,Y,YI,FACT,Z(6),N,J
     *  ,NZETA
      COMMON/B/Z,II,NION,CONC,ZETA,NINTERG,NZETA
C
C**********************************************************************
C
C     Calcula el integrando para la obtencion de la adsorcion en una
C     superficie plana.
C
C**********************************************************************
C
      IF(DABS(1D0-X).GT.1D-1) GO TO 100
C
```

```
      C       En esta zona el integrando presenta una singularidad evitable.
      C
            SUM1=Z(II)
            N=0D0
            Y=SUM1
   20       N=N+1D0
            Y=Y*(X-1D0)*(Z(II)-N)/(N+1D0)
            SUM1=SUM1+Y
            IF(DABS(Y/SUM1).LE.1D-14) GO TO 30
            GO TO 20
   30       N=0D0
            SUM1=-SUM1*NZETA
            FACT=1
            SUM=0
   40       N=N+1D0
            Y=0
            DO 10 I=1,NION
            YI=CONC(I)*Z(I)
            DO 50 J=1D0,N,1D0
            YI=YI*(Z(I)-J)
   50       CONTINUE
            Y=Y+YI
   10       CONTINUE
            FACT=FACT*(N+1D0)
            IF(N.EQ.1D0) GO TO 200
            Y=Y*(X-1D0)**(N-1D0)/FACT
            GO TO 300
   200      Y=Y/FACT
   300      SUM=SUM+Y
            IF(DABS(Y/SUM).LE.1D-14) GO TO 60
            GO TO 40
   60       IF(NINTERG.EQ.1) SINTERG=SUM1/(X*DSQRT(SUM))
            IF(NINTERG.EQ.2) SINTERG=DLOG(X)*SUM1/(X*DSQRT(SUM))
      C
      C*****************************************************************
      C
            RETURN
      C
      C       En esta zona el integrando no presenta singularidades.
      C
   100      SUM=0D0
            DO 70 I=1,NION
            SUM=SUM+CONC(I)*(X**Z(I)-1D0)
   70       CONTINUE
            IF(NINTERG.EQ.1) SINTERG=(X**Z(II)-1D0)/(X*DSQRT(SUM))
            IF(NINTERG.EQ.2) SINTERG=DLOG(X)*(X**Z(II)-1D0)/(X*DSQRT(SUM))
      C
      C*****************************************************************
      C
            RETURN
            END
```

## A.15. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE POTENCIAL EN UNA DOBLE CAPA ESFERICA.

Previo al cálculo de las densidades de adsorción, carga, capacidad y energía libre de una doble capa esférica es necesario la obtención de la distribución de potencial para un potencial zeta dado. Para ello se ha utilizado una versión simplificada del programa descrito en el apartado A.10 que permite, utilizando como entrada los datos suministrados por el programa del apéndice A.10, la resolución del sistema de ecuaciones (8.5) con las formas asintóticas (8.6). El diagrama de bloques correspondiente es el siguiente



## A.16. PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE POTENCIAL EN UNA DOBLE CAPA ESFERICA.

Las subrutinas EPSILON y ARNOLDM son las mismas que se han presentado anteriormente en el apartado A.10

**********
* MOBRIEN *
**********

```
C*************************************************************
C
C       Es una simplificacion del programa OBRIENM para el calculo de la
C       distribucion de potencial correspondiente a un ZETA dado. Se
C       utiliza el mismo fichero de datos de OBRIENM y el valor YASMP
C       obtenido por este.
C
C*************************************************************
C
      DOUBLE PRECISION CONC(6),RADIO(2),TEMP,TEMP0,COND,Z(6)
      INTEGER NOMBRE(15)
      OPEN (36,FILE="POTENCIAL")
C
C*************************************************************
C
      READ(9,120) NOMBRE
      WRITE(36,120) NOMBRE
120   FORMAT(15A2)
      READ (9,*) RADIO(1)
      RADIO(1)=RADIO(1)*1D-6
      WRITE (36,*) RADIO(1)
      READ (9,*) RADIO(2)
      RADIO(2)=RADIO(2)*1D-6
      WRITE (36,*) RADIO(2)
      READ (9,*) TEMP
      TEMP=TEMP+273.15D0
      WRITE (36,*) TEMP
      READ (9,*) TEMP0
      READ (9,*) NION
      WRITE (36,*) NION
      DO 10 I=1,NION
      READ (9,*) CONC(I)
      WRITE (36,*) CONC(I)
      READ (9,*) COND
      READ (9,*) Z(I)
      WRITE (36,*) Z(I)
10    CONTINUE
```

```
38:   C
39:   C*************************************************************************
40:   C
41:         CALL MMOVDAD(NION,RADIO,TEMP,Z,CONC)
42:   C
43:   C*************************************************************************
44:   C
45:         STOP
46:         END
```

**************
*** MMOVDAD ***
**************

```
1:    C*************************************************************************
2:    C
3:    C     Es una simplificacion de la subrutina MOVDAD para el calculo de
4:    C     la distribucion de potencial electrico en la doble capa. Se
5:    C     utiliza el valor YASMP obtenido por OBRIENM y se almacenan los
6:    C     datos en el fichero POTENCIAL.
7:    C
8:    C*************************************************************************
9:    C
10:         SUBROUTINE MMOVDAD(NION,RADIO,TEMP,Z,CONC)
11:         DOUBLE PRECISION CONC(6),Y(23),DYDX(18),A(18),B(18),C(18),D(18),
12:       * ACAP,RCONC(6),EPSLON0,EXPM,DERIV,EPS,EMKS,AVOGAD,BOLTZ,SUM,SUMC
13:       * ,RADIO(2),EPSLON,TEMP,YASMP,H,X,X0,XSTOP,CAPPA,DD,DH,DIF,BETA
14:       * ,Z(6),ZZ(6)
15:         COMMON /A/NNION,ACAP,RCONC,ZZ
16:         EXTERNAL MDERIV,EPS
17:   C
18:   C*************************************************************************
19:   C
20:   C     NION numero de especies ionicas distintas (maximo 6)
21:   C     RADIO radio de la particula coloidal en m
22:   C     TEMP temperatura (K) a la que se mide la movilidad
23:   C     Z matriz de valencias de los iones en signo y magnitud
24:   C     CONC matriz de concentraciones ionicas en mol/l
25:   C
26:   C*************************************************************************
27:   C
28:   C     Constantes fisicas utilizadas
29:   C
30:         EMKS=1.6021892D-19
31:         AVOGAD=6.022045D23
32:         BOLTZ=1.380662D-23
33:         EPSLON0=8.8544D-12
34:   C
35:   C     Permitividad dielectrica del medio a la temperatura TEMP
```

```
36:    C
37:           EPSLON=EPS(TEMP)*EPSLON0
38:    C
39:    C      Calculo de concentraciones reducidas,cappa y cappa*radio
40:    C
41:           NNION=NION
42:           SUM=0D0
43:           SUMC=0D0
44:           DO 6 I=1,NION
45:           ZZ(I)=Z(I)
46:           SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)
47:    6      SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)**2
48:           IF(DABS(SUMC).LT.1D-14) GO TO 9
49:           WRITE (*,*) "Error: no hay electroneutralidad "
50:           RETURN
51:    9      DO 7 I=1,NION
52:    7      RCONC(I)=CONC(I)*Z(I)/SUM
53:           CAPPA=DSQRT(1D3*AVOGAD*SUM*EMKS**2/(EPSLON*BOLTZ*TEMP))
54:           READ (9,*) EXPM
55:           DO 700 K=1,2
56:           ACAP=CAPPA*RADIO(K)
57:           WRITE (36,*) ACAP
58:    C
59:    C*************************************************************
60:    C
61:    C      El potencial zeta viene determinado por el coeficiente YASMP que
62:    C      determina la solucion asintotica de la ecuacion de Poisson
63:    C      Boltzmann
64:    C                          Y(X)=YASMP*ACAP*EXP(ACAP-X)/X
65:    C      Para pequeÑos valores de zeta y/o pequeÑos valores de cappa*
66:    C      radio YASMP es aproximadamente igual a zeta. Para valores
67:    C      grandes YASMP puede ser significativamente menor que zeta sobre-
68:    C      todo cuando la valencia de los contraiones es alta.
69:    C
70:    C*************************************************************
71:    C
72:    C      INICIO DEL LAZO PARA ZETA
73:    C
74:           NEQ=2
75:           READ (9,*) YASMP
76:    C
77:    C      Calculo de los valores iniciales de la matriz de coeficientes
78:    C      usando las formas asintoticas.
79:    C
80:           CALL MYINIC(YASMP,X0,Y,DYDX,A,B,C,D,H)
81:    C
82:    C      Resolucion de las ecuaciones acopladas hasta llegar a la
83:    C      superficie x=acap.
84:    C
85:           X=X0
```

```
      XSTOP=ACAP
340   CONTINUE
      CALL ARNOLD(NEQ,H,X,Y,DYDX,MDERIV,A,B,C,D,2,NERR)
      DO 20 I=1,2
      WRITE (36,*) H,X,Y(I),DYDX(I),A(I),B(I),C(I),D(I)
20    CONTINUE
      DIF=XSTOP-X
      DD=DABS(DIF)
      DH=DABS(H)
      H=-DMIN1(DD,DH)
      IF(-H.EQ.DH) GO TO 340
      IF(DD.EQ.0D0) GO TO 700
      BETA=DD/DH
      DO 336 I=1,NEQ
      A(I)=A(I)*BETA
      B(I)=B(I)*BETA**2
      C(I)=C(I)*BETA**3
      D(I)=D(I)*BETA**4
336   CONTINUE
      GO TO 340
700   CONTINUE
C
C*******************************************************************
C
      RETURN
      END
```

**************
*** MYINIC ***
**************

```
C*******************************************************************
C
C     Es una simplificacion de YINICM para el calculo de las formas
C     asintoticas del potencial electrico.
C
C*******************************************************************
C
      SUBROUTINE MYINIC(YASMP,X0,Y,DYDX,AA,BB,CC,DD,H)
      DOUBLE PRECISION Y(23),DYDX(18),AA(18),BB(18),CC(18),DD(18)
     *  ,YASMP,X0,RCONC(6),DEBYE,ACAP,Z(6),CORR,AJ(7),AJ1(7)
      COMMON/A/NION,ACAP,RCONC,Z
C
C*******************************************************************
C
C     Calcula los valores iniciales de las variables dependientes
C     (Y(I),I=1,2) en el punto X0=ACAP+DEBYE donde se suponen validas
C     las formas asintoticas. Calculo tambien sus derivadas hasta la 5
C
```

```
19:   C       Y(1) potencial de Poisson-Boltzmann reducido
20:   C       Y(2) su derivada
21:   C
22:   C*************************************************************
23:   C
24:           DEBYE=10.0D0
25:           X0=ACAP+DEBYE
26:           Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(-DEBYE)/X0
27:           J=0
28:           AJ(1)=1D0
29:           DO 524 I=1,6
30:           AJ(I+1)=-AJ(I)
31:           Y(I+1)=Y(1)*AJ(I+1)
32:   524     CONTINUE
33:           J=-1
34:           DO 525 I=1,7
35:           AJ1(I)=AJ(I)
36:   525     CONTINUE
37:   526     AJ(1)=0D0
38:           DO 527 I=1,6
39:           AJ(I+1)=J*AJ1(I)-AJ(I)
40:   527     CONTINUE
41:           GO TO 528
42:   529     J=J-1
43:           DO 530 I=1,7
44:           AJ1(I)=AJ(I)
45:   530     CONTINUE
46:           GO TO 526
47:   528     NSTOP=0
48:           DO 531 I=1,7
49:           CORR=Y(1)*AJ(I)*X0**J
50:           IF(DABS(CORR).EQ.0D0) NSTOP=NSTOP+1
51:           Y(I)=Y(I)+CORR
52:   531     CONTINUE
53:           IF(NSTOP.NE.7) GO TO 529
54:           DYDX(2)=Y(3)
55:           AA(2)=Y(4)
56:           BB(2)=Y(5)
57:           CC(2)=Y(6)
58:           DD(2)=Y(7)
59:   C
60:   C       Calculo de las funciones DYDX,AA,BB,CC,DD necesarias para ARNOLD
61:   C
62:           H=-1D0
63:           AA(2)=AA(2)*H/2D0
64:           BB(2)=BB(2)*H**2/6D0
65:           CC(2)=CC(2)*H**3/24D0
66:           DD(2)=DD(2)*H**4/120D0
67:           DYDX(1)=Y(2)
68:           AA(1)=DYDX(2)*H/2D0
```

```
69:             BB(1)=AA(2)*H/3D0
70:             CC(1)=BB(2)*H/4D0
71:             DD(1)=CC(2)*H/5D0
72:     C
73:     C*************************************************************************
74:     C
75:             RETURN
76:             END
```

**********
* MDERIV *
**********

```
 1:     C*************************************************************************
 2:     C
 3:     C       Es una simplicacion de DERIV para el calculo de la distribucion
 4:     C       de potencial de una superficie esferica.
 5:     C
 6:     C*************************************************************************
 7:     C
 8:             DOUBLE PRECISION FUNCTION MDERIV(X,Y,F)
 9:             DOUBLE PRECISION Y(23),F(18),X,ACAP,RCONC(6),SUM1,RCONCX,Z(6)
10:             COMMON/A/NION,ACAP,RCONC,Z
11:     C
12:     C*************************************************************************
13:     C
14:     C       Calcula las derivadas dy/dx=f(x,y) y las almacena en la matriz F
15:     C
16:     C*************************************************************************
17:     C
18:             SUM1=0D0
19:             DO 5 I=1,NION
20:             RCONCX=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))
21:             SUM1=SUM1+RCONCX
22:     5       CONTINUE
23:             F(1)=Y(2)
24:             F(2)=-2D0*Y(2)/X-SUM1
25:             DERIV=SUM1
26:     C
27:     C*************************************************************************
28:     C
29:             RETURN
30:             END
```

## A.17. CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA ESFERICA.

En este caso la definición de la densidad de adsorción del ión de tipo i es

$$\Gamma_i=\frac{1}{a^2}\int_a^\infty (n_i-n_i^o(\infty))r^2dr \qquad (17.1)$$

que mediante la ecuación (II.B.2.9) y los cambios de variable (8.1 y 2), se transforma en

$$\Gamma_i=\frac{n_i^o(\infty)a}{(\kappa a)^3}\int_{\kappa a}^\infty(\exp(-z_iY_1)-1)x^2dx \qquad (17.2)$$

donde el valor de $Y_1$ en función de x se obtiene mediante el programa descrito en A.16.

Conocida las densidades de adsorción es inmediato el cálculo de la densidad de carga mientras que el de la capacidad se obtiene fácilmente, utilizando los cambios de variables (8.1 y 2), como

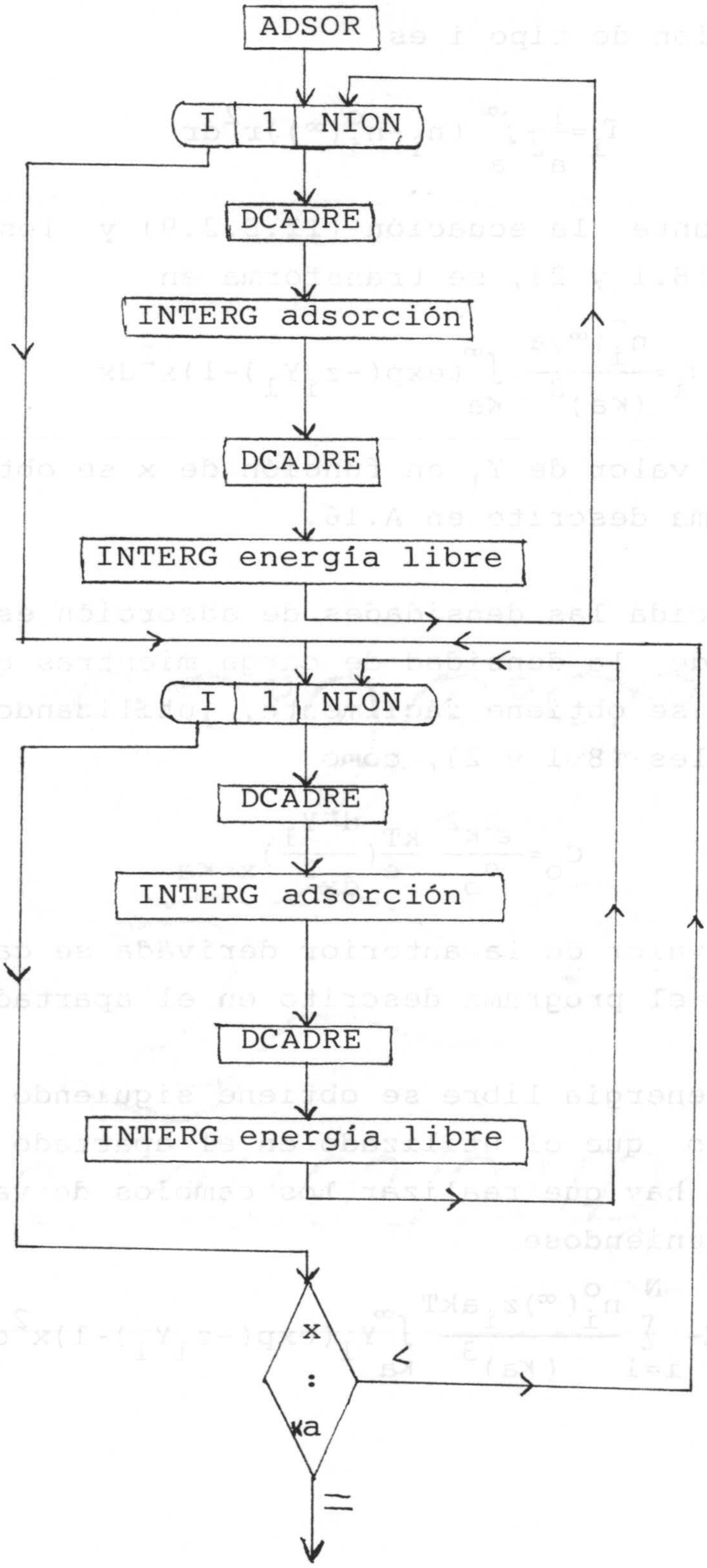
$$C_o=\frac{\varepsilon^2\kappa^2}{\sigma_o}\frac{kT}{e}\left(\frac{d^2Y_1}{dx^2}\right)_{x=\kappa a} \qquad (17.3)$$

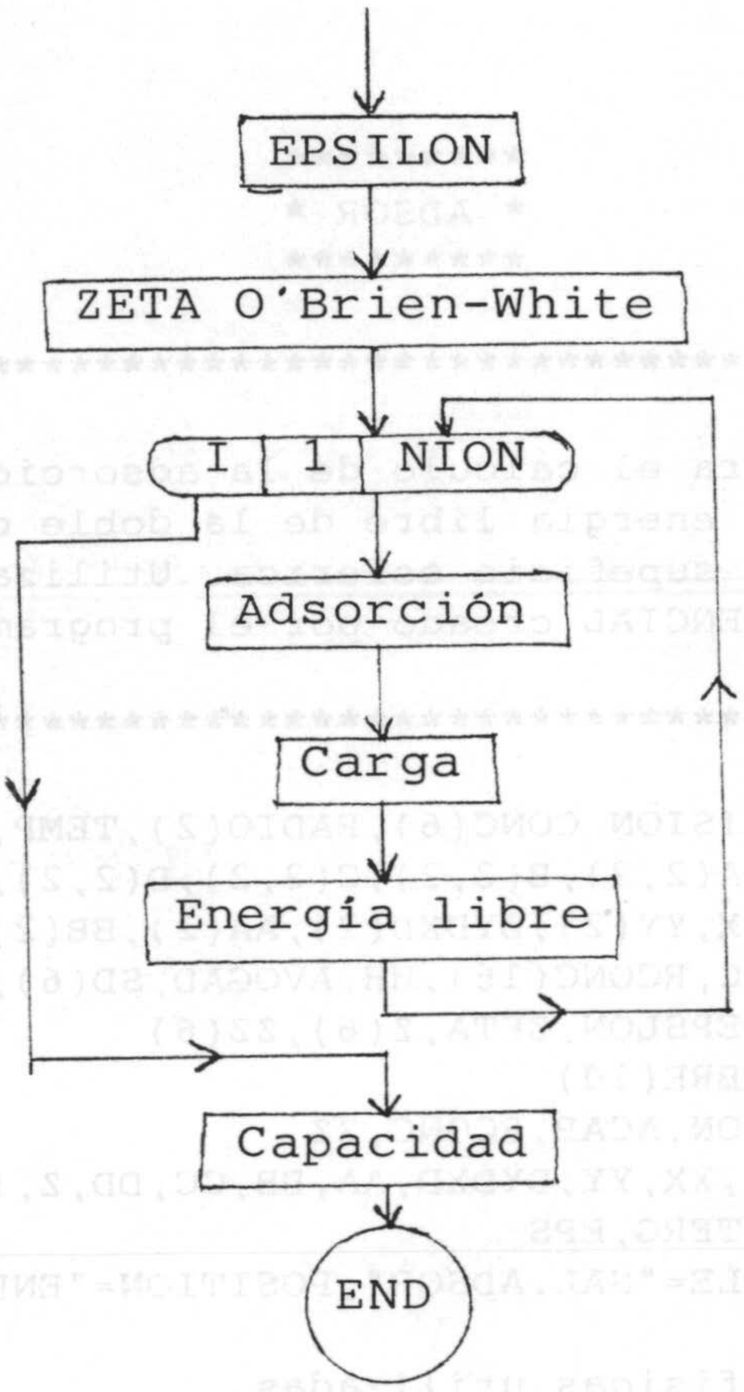
donde el valor de la anterior derivada se calcula previamente con el programa descrito en el apartado A.16.

La energía libre se obtiene siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en el apartado A.12 pero en este caso hay que realizar los cambios de variables (8.1 y 2), obteniendose

$$G=-\sigma_o\zeta-\sum_{i=1}^{N}\frac{n_i^o(\infty)z_iakT}{(\kappa a)^3}\int_{\kappa a}^\infty Y_1(\exp(-z_iY_1)-1)x^2dx \qquad (17.4)$$

A.18. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA ESFERICA.






A.19. PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES DE ADSORCION, CARGA, CAPACIDAD Y ENERGIA LIBRE PARA UNA DOBLE CAPA ESFERICA.

La subrutina EPSILON es la misma que la utilizada en el apartado A.10 y la función DCADRE es la misma que la utilizada en el apartado A.13.

```
*********
* ADSOR *
*********
```

```
C*************************************************************
C
C       Programa para el calculo de la adsorcion, densidad de carga,
C       capacidad y energia libre de la doble capa electrica para el
C       caso de una supeficie esferica. Utiliza de entrada de datos el
C       fichero POTENCIAL creado por el programa MOBRIEN.
C
C*************************************************************
C
      DOUBLE PRECISION CONC(6),RADIO(2),TEMP,ACAP,H(2),X(2),Y(2,2)
     *  ,DYDX(2,2),A(2,2),B(2,2),C(2,2),D(2,2),ERROR,CI,DCADRE,DI,SC(6)
     *  ,ADSOR(6),XX,YY(2),DYDXD(2),AA(2),BB(2),CC(2),ENERG,DD(2),EMKS
     *  ,SQ,SUM,SUMC,RCONC(16),HH,AVOGAD,SD(6),INTERG,BOLTZ,EPSLON0
     *  ,CAPAC,EPS,EPSLON,ZETA,Z(6),ZZ(6)
      INTEGER NOMBRE(10)
      COMMON/A/NION,ACAP,RCONC,ZZ
      COMMON/B/HH,XX,YY,DYDXD,AA,BB,CC,DD,Z,II,NINTERG
      EXTERNAL INTERG,EPS
      OPEN (30,FILE="SAL.ADSOR",POSITION="END")
C
C       Constantes fisicas utilizadas.
C
      EPSLON0=8.8544D-12
      BOLTZ=1.380662D-23
      EMKS=1.6021892D-19
      AVOGAD=6.022045D23
C
C       Entrada de datos.
C
      READ(9,120) NOMBRE
120   FORMAT(10A2)
      READ (9,*) RADIO(1)
      READ (9,*) RADIO(2)
      READ (9,*) TEMP
      READ (9,*) NION
      DO 10 I=1,NION
      READ (9,*) CONC(I)
      READ (9,*) Z(I)
10    CONTINUE
C
C       Calculo de concentraciones reducidas.
C
      SUM=0D0
      SUMC=0D0
      DO 6 I=1,NION
      ZZ(I)=Z(I)
```

```
47:             SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)
48:    6        SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)**2
49:             IF(DABS(SUMC).LT.1D-14) GO TO 9
50:             WRITE (12,*) "Error: no hay electroneutralidad"
51:             GO TO 700
52:    9        DO 7 I=1,NION
53:             RCONC(I)=CONC(I)*Z(I)/SUM
54:    7        CONTINUE
55:    C
56:    C        Calculo de las integrales necesarias para la obtencion de la
57:    C        adsorcion y de la energia libre.
58:    C
59:             DO 333 K=1,2
60:             READ (9,*) ACAP
61:             DO 20 I=1,2
62:             READ (9,*) H(I),X(I),Y(1,I),DYDX(1,I),A(1,I),B(1,I),
63:          *  C(1,I),D(1,I)
64:             READ (9,*) H(I),X(I),Y(2,I),DYDX(2,I),A(2,I),B(2,I),
65:          *  C(2,I),D(2,I)
66:    20       CONTINUE
67:             XX=X(1)
68:             HH=H(1)
69:             DO 30 I=1,2
70:             YY(I)=Y(I,1)
71:             DYDXD(I)=DYDX(I,1)
72:             AA(I)=A(I,1)
73:             BB(I)=B(I,1)
74:             CC(I)=C(I,1)
75:             DD(I)=D(I,1)
76:    30       CONTINUE
77:             DO 40 I=1,NION
78:             II=I
79:             NINTERG=1
80:             CI=DCADRE(INTERG,X(2),X(1),0D0,1D-4,ERROR,IER)
81:             SC(I)=CI
82:             NINTERG=2
83:             DI=DCADRE(INTERG,X(2),X(1),0D0,1D-4,ERROR,IER)
84:             SD(I)=DI
85:    40       CONTINUE
86:             N=1
87:             NSTOP=0
88:    300      N=N+1
89:             NN=MOD(N,2)
90:             NN=NN+1
91:             READ (9,*) H(NN),X(NN),Y(1,NN),DYDX(1,NN),A(1,NN),
92:          *  B(1,NN),C(1,NN),D(1,NN)
93:             READ (9,*) H(NN),X(NN),Y(2,NN),DYDX(2,NN),A(2,NN),
94:          *  B(2,NN),C(2,NN),D(2,NN)
95:             IF(DABS((ACAP-X(NN)))/ACAP.LT.1D-10) NSTOP=1
96:             NNN=MOD(N+1,2)
```

```
 97:           NNN=NNN+1
 98:           XX=X(NNN)
 99:           HH=H(NNN)
100:           DO 50 I=1,2
101:           YY(I)=Y(I,NNN)
102:           DYDXD(I)=DYDX(I,NNN)
103:           AA(I)=A(I,NNN)
104:           BB(I)=B(I,NNN)
105:           CC(I)=C(I,NNN)
106:           DD(I)=D(I,NNN)
107:    50     CONTINUE
108:           DO 60 I=1,NION
109:           II=I
110:           NINTERG=1
111:           CI=DCADRE(INTERG,X(NN),X(NNN),0D0,1D-4,ERROR,IER)
112:           SC(I)=SC(I)+CI
113:           NINTERG=2
114:           DI=DCADRE(INTERG,X(NN),X(NNN),0D0,1D-4,ERROR,IER)
115:           SD(I)=SD(I)+DI
116:    60     CONTINUE
117:           IF(NSTOP.NE.1) GO TO 300
118:    C
119:    C      Permitividad dielectrica del medio a la temperatura TEMP.
120:    C
121:           EPSLON=EPS(TEMP)*EPSLON0
122:    C
123:    C      Potencial zeta en mV.
124:    C
125:           ZETA=1D3*Y(1,NN)*BOLTZ*TEMP/EMKS
126:    C
127:    C      Calculo de la adsorcion, densidad de carga, capacidad y energia.
128:    C
129:           SQ=0D0
130:           ENERG=0D0
131:           DO 70 I=1,NION
132:           ADSOR(I)=1D3*CONC(I)*RADIO(K)*SC(I)/ACAP**3
133:           SQ=SQ-EMKS*Z(I)*AVOGAD*ADSOR(I)
134:           ENERG=ENERG-1D3*AVOGAD*CONC(I)*RADIO(K)*Z(I)*SD(I)*BOLTZ
135:         *  *TEMP/ACAP**3
136:    70     CONTINUE
137:           CAPAC=EPSLON**2*BOLTZ*TEMP*ACAP**2*DYDX(2,NN)/(EMKS*RADIO(K)**2
138:         *  *SQ)
139:           ENERG=ENERG-SQ*1D-3*ZETA
140:    C
141:    C      Salida de datos.
142:    C
143:           WRITE(30,1000) ZETA,Z(1),ADSOR(1),SQ,CAPAC,ENERG
144:    1000   FORMAT(36X,D15.6,15X,F5.0,4D15.6)
145:           DO 800 I=2,NION
146:           WRITE(30,1100) Z(I),ADSOR(I)
```

```
147:    1100     FORMAT(66X,F5.0,D15.6)
148:    800      CONTINUE
149:    333      CONTINUE
150:    C
151:    C*************************************************************************
152:    C
153:    700      STOP
154:             END
```

**********
* INTERG *
**********

```
  1:    C*************************************************************************
  2:    C
  3:             DOUBLE PRECISION FUNCTION INTERG(X)
  4:             DOUBLE PRECISION XX,YY(2),DYDXD(2),AA(2),BB(2),CC(2),DD(2),X
  5:         *   ,MDERIV,X0,Y0(23),DYDX0(18),A0(18),B0(18),C0(18),D0(18),HH,H0
  6:         *   ,DIFF,DDD,DH,BETA,Z(6)
  7:             COMMON/B/HH,XX,YY,DYDXD,AA,BB,CC,DD,Z,II,N
  8:             EXTERNAL MDERIV
  9:    C
 10:    C*************************************************************************
 11:    C
 12:    C       Calcula el integrando necesario para el calculo de la adsorcion
 13:    C       en una superficie esferica si N=1. Si N=2 calcula el termino
 14:    C       adiccional para el calculo de la energia libre de la doble capa.
 15:    C
 16:    C*************************************************************************
 17:    C
 18:             DIFF=X-XX
 19:             DDD=DABS(DIFF)
 20:             DH=DABS(HH)
 21:             BETA=DDD/DH
 22:             H0=DIFF
 23:             X0=XX
 24:             DO 10 I=1,2
 25:             Y0(I)=YY(I)
 26:             DYDX0(I)=DYDXD(I)
 27:             A0(I)=AA(I)*BETA
 28:             B0(I)=BB(I)*BETA**2
 29:             C0(I)=CC(I)*BETA**3
 30:             D0(I)=DD(I)*BETA**4
 31:    10       CONTINUE
 32:             CALL ARNOLD(2,H0,X0,Y0,DYDX0,MDERIV,A0,B0,C0,D0,0,NERR)
 33:             IF(N.EQ.1) INTERG=(DEXP(-Z(II)*Y0(1))-1)*X**2
 34:             IF(N.EQ.2) INTERG=Y0(1)*(DEXP(-Z(II)*Y0(1))-1)*X**2
 35:    C
 36:    C*************************************************************************
```

```
37:    C
38:          RETURN
39:          END
```

## A.20. OTROS PROGRAMAS DE CALCULO UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO: AJUSTE3, CURVAS Y DIBUJAR.

Los programas de cálculo descritos en los apartados anteriores han sido los utilizados para el cálculo del potencial zeta y las densidades de adsorción, carga, capacidad y energía libre correspondientes a los valores experimentales de movilidad electroforética. Para el cálculo de las funciones teóricas que describen la variación de la movilidad o las densidades de adsorción, carga, capacidad y energía libre con el potencial zeta y las demás variables externas del sistema se vió más conveniente refundir todos los anteriores programas en uno solo de forma de obtener una tabla completa de valores de movilidad,..., y potencial zeta entre 0 y 250 mV aproximadamente para cada conjunto de valores de las variables externas del sistema. A partir de dichas tablas, y mediante la ayuda de otros programas de cálculo, se crearon las tablas de datos para cada función deseada por separado. A estas últimas tablas de datos se le aplicó un programa de cálculo adecuado para obtener las funciones teóricas. Aquí vamos a describir el programa AJUSTE3 utilizado para la obtención de funciones con tres variables independientes. El programa en cuestión es:

```
                    **********
                    * AJUSTE3 *
                    **********
C*************************************************************
C
C       Programa para el ajuste de funciones de tres variables indepen-
C       dientes mediante polinomios ortogonales.
C       Subrutinas  IMSL  empleadas: BDTRGI
C       Polinomios empleados:
C              Pj+1(X)=(X-ALPHAj+1)*Pj(X)-BETAj*Pj-1(X)
C              P-1(X)=0     P0(X)=X^k   BETA0=0
C              ALPHAj+1=Si(Xi*Pj^2(Xi))/Si(Pj-1^2(Xi))
C              BETAj=Si(Pj^2(Xi))/Si(Pj-1^2(Xi))
C
C*************************************************************
C
C       DATOS INICIALES
C
C
      DOUBLE PRECISION X(25,300),C(30),P(25,25,3),P2,SYD,SIJK
     *,CRC(25,25,25),ORDEN(25,25,25),RMS,SP2(25,3),R2,XSX
     *,YE(25,25,25),ALPHA(25,3),BETA(25,3),CXX(25,25,25),SP2X
     *,CP(850,3),MAXIMO,XI,XF,IX,X1,X2,X3
      INTEGER NOMBRE(65)
      DIMENSION ITRG(30,4),INFER(2),ND(3),NP(3),NNP(3),NG(3)
C
C
C       IDENTIFICACION DE LA FUNCION A AJUSTAR
C
C Fila 1
C       NOMBRE:caracteristicas del ajuste a realizar(<130 caracteres)
C
C Fila 2
C       ND(1),ND(2),ND(3):numero de datos de cada variable independiente
C       NP(1),NP(2),NP(3):numero de los polinomios a ajustar de cada variable
C       NG(1),NG(2),NG(3):grado de los polinomios iniciales
C       NTX:numero de transformaciones con la variable X
C       NTY:numero de transformaciones con la variable Y
C       NTZ:numero de transformaciones con la variable Z
C       NF:numero de filas
C
C Fila 3 a NF+2
C        x1 y1 z1
C
C Fila NF+3 a NF+2+ND(1)*ND(2)
C        t111 t112 t113 ... t11ND(3)
C        t121 ...           t12ND(3)
C        .
C        .
```

```
47    C         .
48    C         tND(1)ND(2)1 ...    tND(1)ND(2)ND(3)
49    C
50    C Fila NF+3+ND(1)*ND(2) a NF+2+ND(1)*ND(2)+NTX+NTY+NTZ
51    C         ITRG(I,1)  ITRG(I,2)  ITRG(I,3)  ITRG(I,4)  C(I)
52    C
53            OPEN(26,FILE="SAL.HP.3")
54            OPEN(36,FILE="SAL.AJUSTE.3")
55            OPEN (19,FILE="ENTRADA.3",MAXRECL=130,PAD="YES")
56            NUEVOG=0
57            J2=1
58            READ(19,580) NOMBRE
59            READ(19,*)
              ND(1),ND(2),ND(3),NP(1),NP(2),NP(3),NG(1),NG(2),NG(3),NTX,NTY,NTZ,NF
60            DO 13 I=1,NF
61            READ(19,*) (X(I,J),J=1,3)
62    13      CONTINUE
63            DO 111 I=1,ND(1)
64            READ(19,*) ((X(II,J),J=(I-1)*ND(3)+4,I*ND(3)+3),II=1,ND(2))
65    111     CONTINUE
66            IF(NTX.EQ.0) GO TO 100
67            READ(19,*)   ((ITRG(I,J),J=1,4),C(I),I=1,NTX)
68            CALL BDTRGI(X,NF,25,NTX,ITRG,30,C,INFER,IER)
69            WRITE(12,*) "IER=         ",IER
70    100     IF(NTY.EQ.0) GO TO 310
71            READ(19,*)   ((ITRG(I,J),J=1,4),C(I),I=1,NTY)
72            CALL BDTRGI(X,NF,25,NTY,ITRG,30,C,INFER,IER)
73            WRITE(12,*) "IER=         ",IER
74    310     IF(NTZ.EQ.0) GO TO 10
75            READ(19,*)   ((ITRG(I,J),J=1,4),C(I),I=1,NTZ)
76            CALL BDTRGI(X,NF,25,NTZ,ITRG,30,C,INFER,IER)
77            WRITE(12,*) "IER=         ",IER
78    10      DO 1 II=1,3
79            SP2X=0.0D0
80            SP2(1,II)=0.0D0
81    C
82    C
83    C       CALCULO DE LOS POLINOMIOS
84    C
85    C
86            DO 2 I=1,ND(II)
87            P(I,1,II)=1.0D0
88            IF(NG(II).EQ.0) GO TO 2000
89            P(I,1,II)=X(I,II)**NG(II)
90    2000    P2=P(I,1,II)*P(I,1,II)
91            SP2(1,II)=SP2(1,II)+P2
92            SP2X=SP2X+P2*X(I,II)
93    2       CONTINUE
94            ALPHA(1,II)=SP2X/SP2(1,II)
95            BETA(1,II)=0.0D0
```

```
 96          CP(1,II)=1.0D0
 97          NCP=2
 98          DO 4 J=2,NP(II)
 99          CP(NCP,II)=-ALPHA(J-1,II)*CP(NCP-J+1,II)-BETA(J-1,II)*
100         *CP(NCP-J+1-J+2,II)
101          NCP=NCP+1
102          IF(J.EQ.2) GO TO 11
103          IF(J.EQ.3) GO TO 12
104          DO 33 K=1,J-3
105          CP(NCP,II)=CP(NCP-J,II)-ALPHA(J-1,II)*CP(NCP-J+1,II)-
106         *BETA(J-1,II)*CP(NCP-J+1-J+2,II)
107          NCP=NCP+1
108   33     CONTINUE
109   12     CP(NCP,II)=CP(NCP-J,II)-ALPHA(J-1,II)*CP(NCP-J+1,II)
110          NCP=NCP+1
111   11     CP(NCP,II)=CP(NCP-J,II)
112          NCP=NCP+1
113          SP2X=0.0D0
114          SP2(J,II)=0.0D0
115          DO 5 I=1,ND(II)
116          IF(J.GE.2) GO TO 2001
117          P(I,J,II)=(X(I,II)-ALPHA(J-1,II))*P(I,J-1,II)
118          GO TO 2002
119   2001   P(I,J,II)=(X(I,II)-ALPHA(J-1,II))*P(I,J-1,II)-
120         *BETA(J-1,II)*P(I,J-2,II)
121   2002   P2=P(I,J,II)*P(I,J,II)
122          SP2(J,II)=SP2(J,II)+P2
123          SP2X=SP2X+P2*X(I,II)
124   5      CONTINUE
125          ALPHA(J,II)=SP2X/SP2(J,II)
126          BETA(J,II)=SP2(J,II)/SP2(J-1,II)
127   4      CONTINUE
128   1      CONTINUE
129          WRITE(26,580) NOMBRE
130          NC=3
131          WRITE(26,*) NC
132          WRITE(26,*) NP(1),NP(2),NP(3),NG(1),NG(2),NG(3)
133          DO 666 II=1,3
134          WRITE(26,667) (ALPHA(JJ,II),BETA(JJ,II),JJ=1,NP(II))
135   666    CONTINUE
136   667    FORMAT(4D23.16)
137          WRITE(36,580) NOMBRE
138          WRITE(36,*) "Coeficientes para NG(1)=",NG(1)," NG(2)=",NG(2)," y
             NG(3)=",NG(3)
139          WRITE(36,530,ERR=24)(I,ALPHA(I,1),I-1,BETA(I,1),I,ALPHA(I,2),I-1
140         *,BETA(I,2),I,ALPHA(I,3),I-1,BETA(I,3),I=1,MAX0(NP(1),NP(2),NP(3)))
141   C
142   C
143   C        CALCULO DE LOS COEFICIENTES
144   C
```

```
145   C
146           WRITE(36,*) "Coeficientes del desarrollo polinomico"
147           DO 55 I1=1,NP(1)
148           WRITE(36,501) (I,I=1,NP(3))
149           DO 60 I2=1,NP(2)
150           DO 41 I5=1,NP(3)
151           SIJK=0.0D0
152           DO 65 I3=1,ND(1)
153           DO 70 I4=1,ND(2)
154           DO 31 I6=1,ND(3)
155           SIJK=SIJK+X(I4,(I3-1)*ND(3)+I6+3)*P(I3,I1,1)*P(I4,I2,2)*P(I6,I5,3)
156   31      CONTINUE
157   70      CONTINUE
158   65      CONTINUE
159           CRC(I1,I2,I5)=SIJK/(SP2(I1,1)*SP2(I2,2)*SP2(I5,3))
160           ORDEN(I1,I2,I5)=CRC(I1,I2,I5)*SIJK
161   41      CONTINUE
162           WRITE(26,667) (CRC(I1,I2,I5),I5=1,NP(3))
163           WRITE(36,502) I2,(CRC(I1,I2,I5),I5=1,NP(3))
164   60      CONTINUE
165   55      CONTINUE
166           SYD=0.0D0
167           DO 61 I3=1,ND(1)
168           DO 71 I4=1,ND(2)
169           DO 32 I6=1,ND(3)
170           SYD=SYD+X(I4,(I3-1)*ND(3)+I6+3)**2
171   32      CONTINUE
172   71      CONTINUE
173   61      CONTINUE
174           DO     II1=1,NP(1)
175           DO     II2=1,NP(2)
176           DO    II3=1,NP(3)
177           RMS=0.0D0
178           DO    I1=1,II1
179           DO    I2=1,II2
180           DO    I3=1,II3
181           RMS=RMS+ORDEN(I1,I2,I3)
182           end do
183           end do
184           end do
185           R2=RMS/SYD
186           end do
187           end do
188           WRITE(36,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",II1,"
              NP(2)=",NP(2)," NP(3)=",NP(3)," R2=",R2
189           WRITE(12,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",II1,"
              NP(2)=",NP(2)," NP(3)=",NP(3)," R2=",R2
190           end do
191           WRITE(12,*)
192           DO     II2=1,NP(2)
```

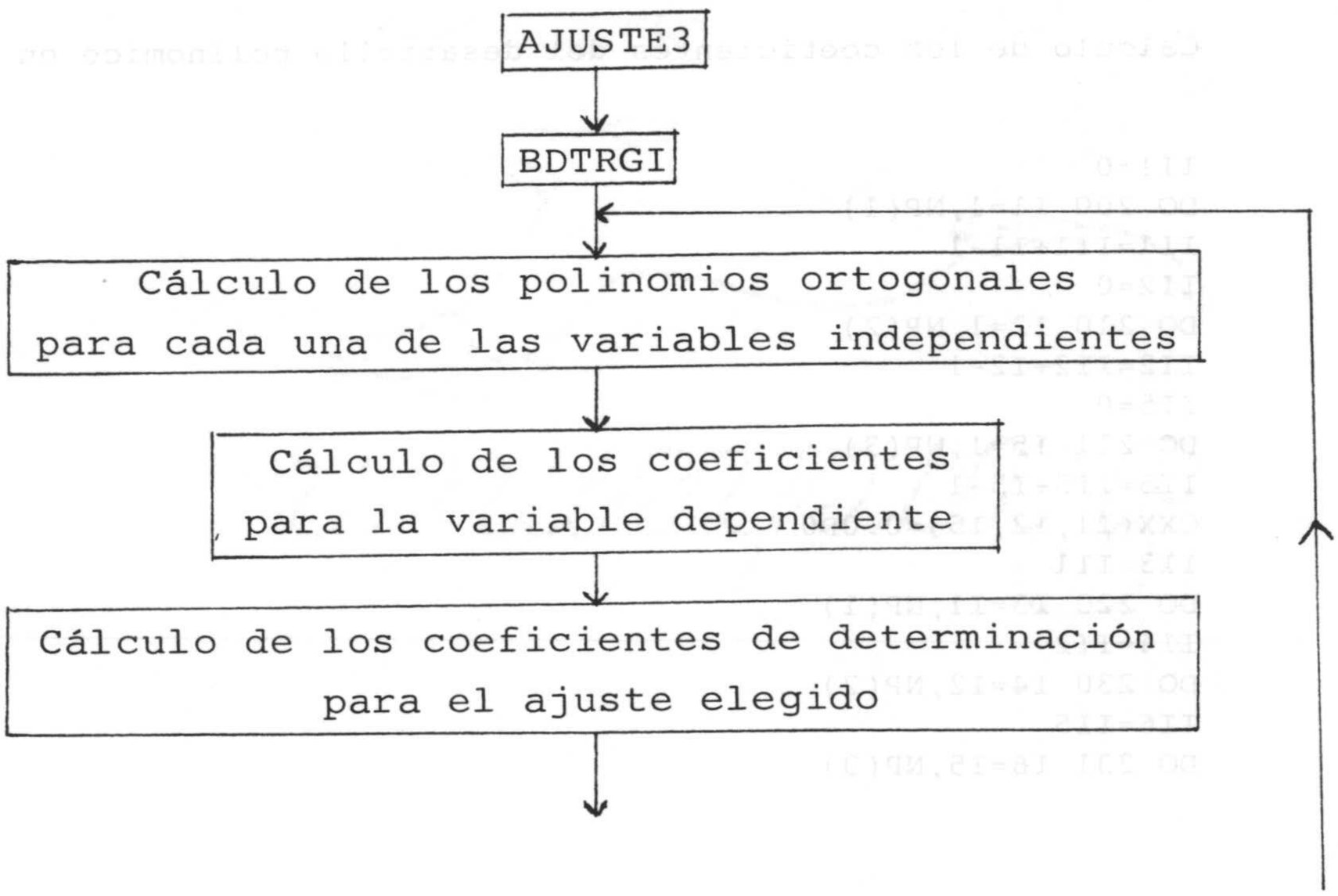
```
193           DO     II1=1,NP(1)
194           DO     II3=1,NP(3)
195           RMS=0.0D0
196           DO     I2=1,II2
197           DO     I1=1,II1
198           DO     I3=1,II3
199           RMS=RMS+ORDEN(I1,I2,I3)
200           end do
201           end do
202           end do
203           R2=RMS/SYD
204           end do
205           end do
206           WRITE(36,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",NP(1),"
              NP(2)=",II2," NP(3)=",NP(3)," R2=",R2
207           WRITE(12,*) "Coefieminacion para NP(1)=",NP(1)," NP(2)=",II2,"
              NP(3)=",NP(3)," R2=",R2
208           end do
209           WRITE(12,*)
210           DO      II3=1,NP(3)
211           DO      II2=1,NP(2)
212           DO     II1=1,NP(1)
213           RMS=0.0D0
214           DO     I3=1,II3
215           DO     I2=1,II2
216           DO     I1=1,II1
217           RMS=RMS+ORDEN(I1,I2,I3)
218           end do
219           end do
220           end do
221           R2=RMS/SYD
222           end do
223           end do
224           WRITE(36,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",NP(1),"
              NP(2)=",NP(2)," NP(3)=",II3," R2=",R2
225           WRITE(12,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",NP(1),"
              NP(2)=",NP(2)," NP(3)=",II3," R2=",R2
226           end do
227   C
228   C
229   C       Calculo de los valores predichos
230   C
231   C
232           WRITE(12,*) "Si quieres cambiar NG(1)=",NG(1)," o NG(2)=",NG(2),"
              o NG(3)=",NG(3)," pulse 1"
233           READ(9,*) NUEVOG
234           IF(NUEVOG.NE.1) GO TO 400
235           READ(9,*) NG(1),NG(2),NG(3)
236           REWIND 36
237           GO TO 10
```

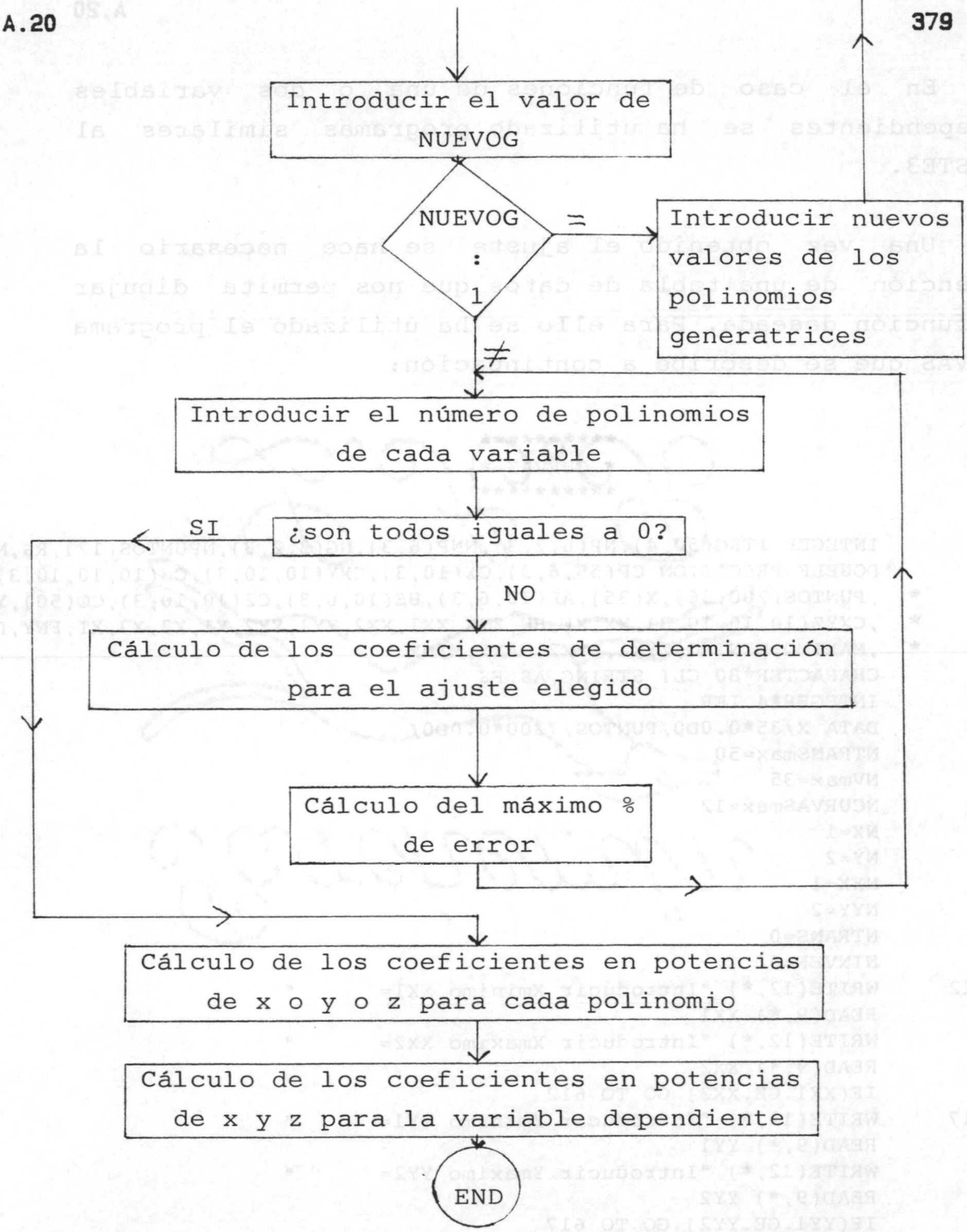
```
238   400     WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste (0 0 0 para salir)"
239           READ(9,*) NP(1),NP(2),NP(3)
240           IF((NP(1).EQ.0).AND.(NP(2).EQ.0).AND.(NP(3).EQ.0)) GO TO 420
241           DO     II1=1,NP(1)
242           DO     II2=1,NP(2)
243           DO    II3=1,NP(3)
244           RMS=0.0D0
245           DO    I1=1,II1
246           DO    I2=1,II2
247           DO    I3=1,II3
248           RMS=RMS+ORDEN(I1,I2,I3)
249           end do
250           end do
251           end do
252           R2=RMS/SYD
253           end do
254           end do
255           WRITE(12,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",II1,"
              NP(2)=",NP(2)," NP(3)=",NP(3)," R2=",R2
256           end do
257           WRITE(12,*)
258           DO     II2=1,NP(2)
259           DO     II1=1,NP(1)
260           DO    II3=1,NP(3)
261           RMS=0.0D0
262           DO    I2=1,II2
263           DO    I1=1,II1
264           DO    I3=1,II3
265           RMS=RMS+ORDEN(I1,I2,I3)
266           end do
267           end do
268           end do
269           R2=RMS/SYD
270           end do
271           end do
272           WRITE(12,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",NP(1),"
              NP(2)=",II2," NP(3)=",NP(3)," R2=",R2
273           end do
274           WRITE(12,*)
275           DO     II3=1,NP(3)
276           DO     II2=1,NP(2)
277           DO    II1=1,NP(1)
278           RMS=0.0D0
279           DO    I3=1,II3
280           DO    I2=1,II2
281           DO    I1=1,II1
282           RMS=RMS+ORDEN(I1,I2,I3)
283           end do
284           end do
285           end do
```

```
286           R2=RMS/SYD
287           end do
288           end do
289           WRITE(12,*) "Coeficiente de determinacion para NP(1)=",NP(1),"
              NP(2)=",NP(2)," NP(3)=",II3," R2=",R2
290           end do
291           MAXIM0=0.0D0
292           NNP(1)=NP(1)
293           NNP(2)=NP(2)
294           NNP(3)=NP(3)
295           DO 110 I3=1,ND(1)
296           DO 115 I4=1,ND(2)
297           DO 116 I6=1,ND(3)
298           XSX=0.0D0
299           DO 120 I1=1,NP(1)
300           DO 125 I2=1,NP(2)
301           DO 126 I5=1,NP(3)
302           XSX=XSX+CRC(I1,I2,I5)*P(I3,I1,1)*P(I4,I2,2)*P(I6,I5,3)
303    126    CONTINUE
304    125    CONTINUE
305    120    CONTINUE
306           YE(I3,I4,I6)=XSX
307           MAXIMO=DMAX1(DABS((1-YE(I3,I4,I6)/X(I4,(I3-1)*ND(3)+I6+3))*100),MAXIMO)
308    116    CONTINUE
309    115    CONTINUE
310    110    CONTINUE
311           WRITE(12,*) "Maximo % de error= ",MAXIMO
312           GO TO 400
313    420    WRITE(36,*) "Maximo % de error=  ",MAXIMO
314    C
315    C
316    C      Calculo de los coeficientes del desarrollo polinomico en X
317    C
318    C
319           II1=0
320           DO 200 I1=1,NP(1)
321           II1=II1+I1-1
322           II2=0
323           DO 210 I2=1,NP(2)
324           II2=II2+I2-1
325           II5=0
326           DO 211 I5=1,NP(3)
327           II5=II5+I5-1
328           CXX(I1,I2,I5)=0.0D0
329           II3=II1
330           DO 220 I3=I1,NP(1)
331           II4=II2
332           DO 230 I4=I2,NP(2)
333           II6=II5
334           DO 231 I6=I5,NP(3)
```

```
335           CXX(I1,I2,I5)=CXX(I1,I2,I5)+CRC(I3,I4,I6)*CP(II3+I1,1)*CP(II4+I2,2)
              *CP(II6+I5,3)
336           II6=II6+I6
337    231    CONTINUE
338           II4=II4+I4
339    230    CONTINUE
340           II3=II3+I3
341    220    CONTINUE
342    211    CONTINUE
343    210    CONTINUE
344    200    CONTINUE
345           WRITE(36,*) "Coeficientes del desarrollo en potencias de x y z"
346           DO 601 I1=1,NNP(1)
347           WRITE(36,501) (I,I=1,NNP(3))
348           DO 600 I2=1,NNP(2)
349           WRITE(36,502) I2,(CXX(I1,I2,I3),I3=1,NNP(3))
350    600    CONTINUE
351    601    CONTINUE
352    24     STOP
353    1100   FORMAT(8D16.6)
354    580    FORMAT(65A2)
355    530    FORMAT(/,3(2X,"N",6X,"ALPHA",9X,"N",7X,"BETA",7X),/,(1H ,6(I3,
356         *D18.10)))
357    501    FORMAT(I9,9I13)
358    502    FORMAT(I2,(10D13.6))
359           END
```

cuyo diagrama de bloques principales es el siguiente:






En este programa se utiliza la subrutina BDTRGI de la libreria IMSL.

En el caso de funciones de una o dos variables independientes se ha utilizado programas similares al AJUSTE3.

Una vez obtenido el ajuste se hace necesario la obtención de una tabla de datos que nos permita dibujar la función deseada. Para ello se ha utilizado el programa CURVAS que se describe a continuación:

```
                          **********
                          * CURVAS *
                          **********

1           INTEGER ITRG(50,4),NP(6,2,3),NNP(6,3),NG(3,2,3),NPUNTOS(12),R$,NPCC(12)
2           DOUBLE PRECISION CP(55,6,3),CX(10,3),CXY(10,10,3),C3(10,10,10,3),C1(10,3)
3         * ,PUNTOS(200,36),X(35),AL(10,6,3),BE(10,6,3),C2(10,10,3),CO(50),YV2,YV1
4         * ,CXYZ(10,10,10,3),XX,XF,HH,ZYX,XX1,XX2,YY1,YY2,X1,X2,X3,XI,FNY,DIF
5         * ,MAXIMO,MINIMO,ZYX1,ZYX2,MAXX,MINX
6           CHARACTER*80 CLI_STRING,A$,F$
7           INTEGER*4 IER
8           DATA X/35*0.0D0/PUNTOS/7200*0.0D0/
9           NTRANSmax=50
10          NVmax=35
11          NCURVASmax=12
12          NX=1
13          NY=2
14          NXX=1
15          NYY=2
16          NTRANS=0
17          NINVER=0
18    612   WRITE(12,*) "Introducir Xminimo XX1=      "
19          READ(9,*) XX1
20          WRITE(12,*) "Introducir Xmaximo XX2=      "
21          READ(9,*) XX2
22          IF(XX1.GE.XX2) GO TO 612
23    617   WRITE(12,*) "Introducir Yminimo YY1=      "
24          READ(9,*) YY1
25          WRITE(12,*) "Introducir Ymaximo YY2=      "
26          READ(9,*) YY2
27          IF(YY1.GE.YY2) GO TO 617
28    1     WRITE(12,*) "Introducir el numero de la opcion deseada"
29          WRITE(12,*) "1.............    Transformaciones"
30          WRITE(12,*) "2.............    Coeficientes"
31          WRITE(12,*) "3.............    Curva"
32          WRITE(12,*) "4.............    SALIR"
33          WRITE(12,*) "5.............    HP"
```

```
      WRITE(12,*) "6.............    Cambio de limites"
      WRITE(12,*)
      READ(9,*) NOPCION
      GO TO (1222,784,437,1350,10,612) NOPCION
1222  NINVER=1
1155  WRITE(12,*) "Pulsar el numero de la opcion deseada"
      WRITE(12,*) "1.......   TECLADO"
      WRITE(12,*) "2.......   ENTRADA POR FICHERO"
      WRITE(12,*) "3.......   GUARDAR EN FICHERO"
      WRITE(12,*) "4.......   VOLVER AL MENU PRINCIPAL"
      WRITE(12,*) "5.......   Transformaciones de las curvas"
      WRITE(12,*)
      READ(9,*) NOPCION
      GO TO(716,1181,1162,1,777) NOPCION
1162  WRITE(12,*) "Nombre del fichero     "
      READ(9,30) F$
      OPEN(36,FILE=F$)
      WRITE(36,*)  A$
      WRITE(36,*) NTRANS
      DO  I=1,NTRANS
      WRITE(36,*) ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
      END DO
      WRITE(36,*) NX
      WRITE(36,*) NY
      CLOSE(36)
      GO TO 1155
1181  WRITE(12,*) "Escribir nombre del fichero F$     "
      READ(12,30) F$
      OPEN(36,FILE=F$)
      READ(36,3) A$
      WRITE(12,3) A$
      READ(36,*) NTRANS
      WRITE(12,*) NTRANS
      WRITE(12,*) "COLUMNAi  COLUMNAj  COLUMNAk  COEFICIENTE  TRANSFORMACION"
      DO I=1,NTRANS
      READ(36,*) ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
      WRITE(12,*) I,ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
      END DO
      WRITE(12,*) "Numero de la variable independiente NX=      "
      READ(36,*) NX
      WRITE(12,*) NX
      WRITE(12,*) "Numero de la variable dependiente NY=      "
      READ(36,*) NY
      WRITE(12,*) NY
      CLOSE(36)
      GO TO 1155
716   CONTINUE
      WRITE(12,*) "Transformaciones disponibles"
      WRITE(12,*) "1....... Xi+C en Xk"
      WRITE(12,*) "2....... C/Xi en Xk"
```

```
      WRITE(12,*) "3....... Xi*C en Xk"
      WRITE(12,*) "4....... C+log Xi en Xk"
      WRITE(12,*) "5....... 10^Xi en Xk"
      WRITE(12,*) "6....... ln Xi en Xk"
      WRITE(12,*) "7....... e^Xi en Xk"
      WRITE(12,*) "8....... tanh Xi en Xk"
      WRITE(12,*) "9....... arctanh Xi en Xk"
      WRITE(12,*) "10...... ABS((C*EMKS*1E-3*Xi)/(4*BOLTZ)) en Xk"
      WRITE(12,*) "11...... Xi/Xj en Xk"
      WRITE(12,*) "12...... Xi*Xj*C en Xk"
      WRITE(12,*) "13...... C en Xk"
      WRITE(12,*) "14...... Xi+Xj en Xk"
      WRITE(12,*) "15...... Xi-Xj en Xk"
      WRITE(12,*) "16...... Xi^C en Xk"
      WRITE(12,*) "17...... Xi*Xj^C en Xk"
      WRITE(12,*) "Resumen de las transformaciones a realizar"
      WRITE(12,*)
      READ(9,30) A$
      WRITE(12,*) "Numero de transformaciones a realizar
     maximo=",NTRANSmax
      WRITE(12,*)
      READ(9,*) NTRANS
      DO 1212 I=1,NTRANS
      WRITE(12,*) "COLUMNAi COLUMNAj COLUMNAk CONSTANTE y numero de su
     transformacion ",I
      WRITE(12,*)
1206  READ(9,*) ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
      IF((ITRG(I,4).LT.1).OR.(ITRG(I,3).LT.1).OR.(ITRG(I,2).LT.1).OR.
     (ITRG(I,1).LT.1)) GO TO 1206
      IF(ITRG(I,4).GT.17) GO TO 1206
      IF((ITRG(I,1).GT.NVmax).OR.(ITRG(I,2).GT.NVmax).OR.(ITRG(I,3).GT.NVmax))
     GO TO 1206
1212  CONTINUE
      WRITE(12,*) "Numero de la variable independiente NX=      "
      READ(9,*) NX
      WRITE(12,*) "Numero de la variable dependiente NY=      "
      READ(9,*) NY
      GO TO 1155
784   CONTINUE
      ASSIGN 111 TO NSALTO1
      WRITE(12,*) "Numero del tipo de coeficientes: 1 o 2 "
      READ(9,*) M
      WRITE(12,*) "Escribir nombre del fichero F$=      "
      READ(9,30) F$
      OPEN(36,FILE=F$)
      READ(36,3)   A$
3     FORMAT(A16)
      READ(36,*)   NC
      GO TO (852,862,882) NC
852   READ(36,*)   NP(1,2,M),NP(1,1,M)
```

```
      NNP(1,M)=NP(1,2,M)
      READ(36,*)  (AL(I,1,M),BE(I,1,M),C1(I,M),I=1,NP(1,2,M))
      CLOSE (36)
      GO TO 1
862   READ(36,*)   NP(2,2,M),NP(3,2,M),NP(2,1,M),NP(3,1,M)
      NNP(2,M)=NP(2,2,M)
      NNP(3,M)=NP(3,2,M)
      DO 870 II=2,3
      READ(36,*)  (AL(I,II,M),BE(I,II,M),I=1,NP(II,2,M))
870   CONTINUE
      DO 878 I1=1,NP(2,2,M)
      READ(36,*)  (C2(I1,I2,M),I2=1,NP(3,2,M))
878   CONTINUE
      CLOSE (36)
      GO TO 1
882   READ(36,*) NP(4,2,M),NP(5,2,M),NP(6,2,M),NP(4,1,M),NP(5,1,M),NP(6,1,M)
      NNP(4,M)=NP(4,2,M)
      NNP(5,M)=NP(5,2,M)
      NNP(6,M)=NP(6,2,M)
      DO 891 II=4,6
      READ(36,*)  (AL(I,II,M),BE(I,II,M),I=1,NP(II,2,M))
891   CONTINUE
      DO 902 I=1,NP(4,2,M)
      DO 901 J=1,NP(5,2,M)
      READ(36,*)  (C3(I,J,K,M),K=1,NP(6,2,M))
901   CONTINUE
902   CONTINUE
      CLOSE (36)
      GO TO 1
437   WRITE(12,*) "Numero de orden de la curva      maximo=",NCURVASmax
      WRITE(12,*)
      READ(9,*) NCURVAS
      KC=NCURVAS
      ZYX=0.0D0
      GO TO NSALTO1
111   WRITE(12,*) "Numero del tipo de funcion a representar (negativo para la
      derivada)"
      WRITE(12,*) "1..... y1=f1(x1)"
      WRITE(12,*) "2..... y2=f2(x1) siendo y2=g1(x1,y1) con y1=f1(x1)"
      WRITE(12,*) "3..... y1=f1(x1) siendo y1=g1(x1,x2=cte)"
      WRITE(12,*) "4..... y1=f2(x2) siendo y1=g1(x1=cte,x2)"
      WRITE(12,*) "5..... y2=f1(x1) siendo y2=h1(x1,x2=cte,y1) con
      y1=g1(x1,x2=cte)"
      WRITE(12,*) "6..... y2=f2(x2) siendo y2=h1(x1=cte,x2,y1) con
      y1=g1(x1=cte,x2)"
      WRITE(12,*) "7..... y1=f1(x1) siendo y1=h1(x1,x2=cte,x3=cte)"
      WRITE(12,*) "8..... y1=f2(x2) siendo y1=h1(x1=cte,x2,x3=cte)"
      WRITE(12,*) "9..... y1=f3(x3) siendo y1=h1(x1=cte,x2=cte,x3)"
      WRITE(12,*) "10..... y1=f2(x1) siendo f1(x1)=g1(x1,y1)"
      WRITE(12,*) "11..... y1=f1(x1) siendo g1(x1,x2=cte)=h1(x1,x2=cte,y1)"
```

```
177           WRITE(12,*) "12..... y1=f2(x2) siendo g1(x1=cte,x2)=h1(x1=cte,x2,y1)"
178           WRITE(12,*) "13..... y1=f2(x1) siendo y1=g2(x1,x2) con f1(x1)=g1(x1,x2)"
179           WRITE(12,*) "14..... y1=f1(x1) siendo y1=h2(x1,x2=cte,x3) con
              g1(x1,x2=cte)=h1(x1,x2=cte,x3)"
180           WRITE(12,*) "15..... y1=f2(x2) siendo y1=h2(x1=cte,x2,x3) con
              g1(x1=cte,x2)=h1(x1=cte,x2,x3)"
181           WRITE(12,*)
182           READ(9,*) NF
183           M=1
184           GO TO (455,463,457,457,466,466,460,460,460,463,466,466,100,200,200)
              IABS(NF)
185     455   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste NP(1,2,1)=
              maximo=",NNP(1,1)
186           WRITE(12,*)
187           READ(9,*) NP(1,2,1)
188           GO TO 469
189     457   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste NP(2,2,1),NP(3,2,1)="
190           WRITE(12,*) "maximo=",NNP(2,1),NNP(3,1)
191           WRITE(12,*)
192           READ(9,*) NP(2,2,1),NP(3,2,1)
193           GO TO 469
194     460   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste
              NP(4,2,1),NP(5,2,1),NP(6,2,1)="
195           WRITE(12,*) "maximo=",NNP(4,1),NNP(5,1),NNP(6,1)
196           WRITE(12,*)
197           READ(9,*) NP(4,2,1),NP(5,2,1),NP(6,2,1)
198           GO TO 469
199     463   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste
              NP(1,2,1),NP(2,2,1),NP(3,2,1)="
200           WRITE(12,*) "maximo=",NNP(1,1),NNP(2,1),NNP(3,1)
201           WRITE(12,*)
202           READ(9,*) NP(1,2,1),NP(2,2,1),NP(3,2,1)
203           GO TO 469
204     466   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste
              NP(2,2,1),NP(3,2,1),NP(4,2,1),NP(5,2,1),NP(6,2,1)="
205           WRITE(12,*) "maximo=",NNP(2,1),NNP(3,1),NNP(4,1),NNP(5,1),NNP(6,1)
206           WRITE(12,*)
207           READ(9,*) NP(2,2,1),NP(3,2,1),NP(4,2,1),NP(5,2,1),NP(6,2,1)
208           GO TO 469
209     100   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste
              NP(1,2,1),NP(2,2,1),NP(3,2,1),NP(2,2,2),NP(3,2,2)="
210           WRITE(12,*) "maximo=",NNP(1,1),NNP(2,1),NNP(3,1),NNP(2,2),NNP(3,2)
211           WRITE(12,*)
212           READ(9,*) NP(1,2,1),NP(2,2,1),NP(3,2,1),NP(2,2,2),NP(3,2,2)
213           GO TO 469
214     200   WRITE(12,*) "Numero de polinomios del ajuste
              NP(2,2,1),NP(3,2,1),NP(4,2,1)
215         * ,NP(5,2,1),NP(6,2,1),NP(4,2,2),NP(5,2,2),NP(6,2,2)="
216           WRITE(12,*) "maximo=",NNP(2,1),NNP(3,1),NNP(4,1),NNP(1NP(4,2),NNP(5,2)
              ,NNP(6,2)
```

```
217             WRITE(12,*)
218             READ(9,*)
     NP(2,2,1),NP(3,2,1),NP(4,2,1),NP(5,2,1),NP(6,2,1),NP(4,2,2),NP(5,2,2),NP(6,2,2)
219    469      GO TO (956,956,472,479,995,1008,490,512,534,956,995,1008,956,995,1008)
                IABS(NF)
220    956      WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion f1(x1)"
221             CALL COEFXYZ(1,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
222             NG(1,2,M)=NP(1,2,M)-1
223             NG(1,1,M)=NP(1,1,M)
224             IF((IABS(NF).EQ.2).OR.(IABS(NF).EQ.10)) GO TO 971
225             IF(IABS(NF).EQ.13) GO TO 995
226             GO TO 554
227    971      WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion g1(x1,f1(x1))"
228             CALL COEFXYZ(2,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
229    970      NG(2,2,M)=NP(2,2,M)-1
230             NG(3,2,M)=NP(3,2,M)-1
231             NG(2,1,M)=NP(2,1,M)
232             NG(3,1,M)=NP(3,1,M)
233             IF((IABS(NF).NE.13).OR.(M.EQ.2)) GO TO 554
234             M=2
235             WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion g2(x1,x2)"
236             GO TO 996
237    472      ASSIGN 997 TO NSALTO1
238    995      WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion g1(x1,x2)"
239    996      CALL COEFXYZ(2,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
240             IF(IABS(NF).EQ.13) GO TO 970
241    997      WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x2=      "
242             READ(9,*) x2
243             WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion g1(x1,x2=cte)"
244    998      DO 1006 I1=1,NP(2,2,M)
245             CX(I1,M)=0.0D0
246             DO 1002 I2=NP(3,2,M),1,-1
247             CX(I1,M)=CX(I1,M)*x2+CXY(I1,I2,M)
248    1002     CONTINUE
249             IF(NP(3,1,M).EQ.0) GO TO 1006
250             CX(I1,M)=CX(I1,M)*x2**NP(3,1,M)
251    1006     CONTINUE
252             NG(1,2,M)=NP(2,2,M)-1
253             NG(1,1,M)=NP(2,1,M)
254             IF((IABS(NF).EQ.5).OR.(IABS(NF).EQ.11)) GO TO 1057
255             IF(IABS(NF).EQ.14) GO TO 1117
256             GO TO 554
257    479      ASSIGN 1010 TO NSALTO1
258    1008     WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion g1(x1,x2)"
259             CALL COEFXYZ(2,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
260    1010     WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x1=      "
261             READ(9,*) x1
262             WRITE(12,*) "Coeficientes para la funcion g1(x1=cte,x2)"
263    1011     DO 1019 I2=1,NP(3,2,M)
264             CX(I2,M)=0.0D0
```

```
265             DO 1015 I1=NP(2,2,M),1,-1
266             CX(I2,M)=CX(I2,M)*x1+CXY(I1,I2,M)
267     1015    CONTINUE
268             IF(NP(2,1,M).EQ.0) GO TO 1019
269             CX(I2,M)=CX(I2,M)*x1**NP(2,1,M)
270     1019    CONTINUE
271             NG(1,2,M)=NP(3,2,M)-1
272             NG(1,1,M)=NP(3,1,M)
273             IF((IABS(NF).EQ.6).OR.(IABS(NF).EQ.12)) GO TO 1090
274             IF(IABS(NF).EQ.15) GO TO 518
275             GO TO 554
276     1057    WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,g1(x1,x2))"
277             CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
278             WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2=cte,g1(x1,x2=cte))"
279     1059    DO 1071 I1=1,NP(4,2,M)
280             DO 1069 I3=1,NP(6,2,M)
281             CXY(I1,I3,M)=0.0D0
282             DO 1065 I2=NP(5,2,M),1,-1
283             CXY(I1,I3,M)=CXY(I1,I3,M)*x2+CXYZ(I1,I2,I3,M)
284     1065    CONTINUE
285             IF(NP(5,1,M).EQ.0) GO TO 1069
286             CXY(I1,I3,M)=CXY(I1,I3,M)*x2**NP(5,1,M)
287     1069    CONTINUE
288     1071    CONTINUE
289             IF(IABS(NF).EQ.7) GO TO 1119
290             IF(IABS(NF).EQ.9) GO TO 1151
291             NG(2,1,M)=NP(4,1,M)
292             NG(2,2,M)=NP(4,2,M)-1
293             NG(3,2,M)=NP(6,2,M)-1
294             NG(3,1,M)=NP(6,1,M)
295             IF((IABS(NF).NE.14).OR.(M.EQ.2)) GO TO 554
296             M=2
297             WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h2(x1,x2,x3)"
298             CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
299             WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h2(x1,x2=cte,x3)"
300             GO TO 1059
301     1090    WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,g1(x1,x2))"
302             CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
303             WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2,g1(x1=cte,x2))"
304     1092    DO 1104 I2=1,NP(5,2,M)
305             DO 1102 I3=1,NP(6,2,M)
306             CXY(I2,I3,M)=0.0D0
307             DO 1098 I1=NP(4,2,M),1,-1
308             CXY(I2,I3,M)=CXY(I2,I3,M)*x1+CXYZ(I1,I2,I3,M)
309     1098    CONTINUE
310             IF(NP(4,1,M).EQ.0) GO TO 1102
311             CXY(I2,I3,M)=CXY(I2,I3,M)*x1**NP(4,1,M)
312     1102    CONTINUE
313     1104    CONTINUE
314             IF(IABS(NF).EQ.8) GO TO 1135
```

```
315           IF(IABS(NF).EQ.9) GO TO 1143
316           NG(2,2,M)=NP(5,2,M)-1
317           NG(3,2,M)=NP(6,2,M)-1
318           NG(2,1,M)=NP(5,1,M)
319           NG(3,1,M)=NP(6,1,M)
320           IF((IABS(NF).NE.15).OR.(M.EQ.2)) GO TO 554
321           M=2
322           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h2(x1,x2,x3)"
323           CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
324           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h2(x1=cte,x2,x3)"
325           GO TO 1092
326    490    WRITE(12,*) "Numero del tipo de funcion"
327           WRITE(12,*) "1.............. h1(x1,x2=cte,x3=cte) para distintos valores
              de x3"
328           WRITE(12,*) "2.............. h1(x1,x2=cte,x3=cte) para distintos valores
              de x2"
329           WRITE(12,*)
330           READ(9,*) NF2
331           GO TO (495,503) NF2
332    495    ASSIGN 1120 TO NSALTO1
333           WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x2     "
334           READ(9,*) x2
335    1117   WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3)"
336           CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
337           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2=cte,x3)"
338           GO TO 1059
339    1119   NP(2,2,M)=NP(4,2,M)
340           NP(3,2,M)=NP(6,2,M)
341           NP(3,1,M)=NP(6,1,M)
342           NP(2,1,M)=NP(4,1,M)
343    1120   WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x3     "
344           READ(9,*) x3
345           x2=x3
346           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2=cte,x3=cte)"
347           GO TO 998
348    503    ASSIGN 1112 TO NSALTO1
349           WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x3     "
350           READ(9,*) x3
351           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3)"
352           CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
353           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3=cte)"
354    1073   DO 1085 I1=1,NP(4,2,M)
355           DO 1083 I2=1,NP(5,2,M)
356           CXY(I1,I2,M)=0.0D0
357           DO 1079 I3=NP(6,2,M),1,-1
358           CXY(I1,I2,M)=CXY(I1,I2,M)*x3+CXYZ(I1,I2,I3,M)
359    1079   CONTINUE
360           IF(NP(6,1,M).EQ.0) GO TO 1083
361           CXY(I1,I2,M)=CXY(I1,I2,M)*x3**NP(6,1,M)
362    1083   CONTINUE
```

```
      CONTINUE
      IF(IABS(NF).EQ.8) GO TO 1127
      NP(2,2,M)=NP(4,2,M)
      NP(2,1,M)=NP(4,1,M)
      NP(3,2,M)=NP(5,2,M)
      NP(3,1,M)=NP(5,1,M)
1112  WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x2      "
      READ(9,*) x2
      WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2=cte,x3=cte)"
      GO TO 998
512   WRITE(12,*) "Numero del tipo de funcion"
      WRITE(12,*) "1.............. h1(x1=cte,x2,x3=cte) para distintos valores
     de x3"
      WRITE(12,*) "2.............. h1(x1=cte,x2,x3=cte) para distintos valores
     de x1"
      WRITE(12,*)
      READ(9,*) NF2
      GO TO (517,525) NF2
517   ASSIGN 1136 TO NSALTO1
      WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x1      "
      READ(9,*) x1
518   WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3)"
      CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
      WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2,x3)"
      GO TO 1092
1135  NP(2,2,M)=NP(5,2,M)
      NP(3,2,M)=NP(6,2,M)
      NP(3,1,M)=NP(6,1,M)
      NP(2,1,M)=NP(5,1,M)
1136  WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x3      "
      READ(9,*) x3
      x2=x3
      WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2,x3=cte)"
      GO TO 998
525   ASSIGN 1128 TO NSALTO1
      WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x3      "
      READ(9,*) x3
      WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3)"
      CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
      WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3=cte)"
      GO TO 1073
1127  NP(3,1,M)=NP(5,1,M)
      NP(3,2,M)=NP(5,2,M)
      NP(2,2,M)=NP(4,2,M)
      NP(2,1,M)=NP(4,1,M)
1128  WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x1      "
      READ(9,*) x1
      WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2,x3=cte)"
      GO TO 1011
534   WRITE(12,*) "Numero del tipo de funcion"
```

```
411           WRITE(12,*) "1.............. h1(x1=cte,x2=cte,x3) para distintos valores
              de x2"
412           WRITE(12,*) "2.............. h1(x1=cte,x2=cte,x3) para distintos valores
              de x1"
413           WRITE(12,*)
414           READ(9,*) NF2
415           GO TO (539,547) NF2
416     539   ASSIGN 1144 TO NSALTO1
417           WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x1     "
418           READ(9,*) x1
419           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3)"
420           CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
421           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2,x3)"
422           GO TO 1092
423     1143  NP(3,2,M)=NP(6,2,M)
424           NP(2,2,M)=NP(5,2,M)
425           NP(2,1,M)=NP(5,1,M)
426           NP(3,1,M)=NP(6,1,M)
427     1144  WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x2     "
428           READ(9,*) x2
429           x1=x2
430           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2=cte,x3)"
431           GO TO 1011
432     547   ASSIGN 1152 TO NSALTO1
433           WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x2     "
434           READ(9,*) x2
435           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2,x3)"
436           CALL COEFXYZ(3,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
437           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1,x2=cte,x3)"
438           GO TO 1059
439     1151  NP(3,1,M)=NP(6,1,M)
440           NP(3,2,M)=NP(6,2,M)
441           NP(2,2,M)=NP(4,2,M)
442           NP(2,1,M)=NP(4,1,M)
443     1152  WRITE(12,*) "Valor constante de la variable x1     "
444           READ(9,*) x1
445           WRITE(12,*) "Coeficientes de la funcion h1(x1=cte,x2=cte,x3)"
446           GO TO 1011
447     554   CONTINUE
448           WRITE(12,*) "Introducir Xinicial y Xfinal XI,XF="
449           WRITE(12,*) XX1,XX2
450           WRITE(12,*)
451           READ(9,*) XI,XF
452           WRITE(12,*) "Si desea pasos equidistantes pulse 1     "
453           READ(9,*) K
454           IF(K.EQ.1) THEN
455           HH=(XF-XI)/199.0D0
456           X(NYY+2)=1.0D-20
457           X(NYY+3)=1.0D-20
458           X(NYY+4)=1.0D-20
```

```
459           NPUNTOS(KC)=0
460           DO I=1,200
461           XX=XI+(I-1)*HH
462           X(NXX)=XX
463           CALL VALFUNDER(XX,0,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
464           X(NYY)=FNY
465           IF(NINVER.EQ.1) CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
466           NPUNTOS(KC)=NPUNTOS(KC)+1
467           PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1)=X(NX)
468           PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NY)
469           IF((NF.LT.0).AND.(NPUNTOS(KC).GT.1)) PUNTOS(NPUNTOS(KC)-1,2*KC)=X(NY+4)
470           CALL VALFUNDER(XX,1,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
471           X(NYY+1)=FNY
472           X(NYY+2)=X(NYY)
473           X(NYY+4)=X(NYY+1)
474           X(NYY+3)=HH
475           END DO
476           IF(NF.LT.0) THEN
477           X(NYY+3)=0.0D0
478           IF(NINVER.EQ.1) CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
479           PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NY+4)
480           END IF
481           GO TO 77
482           END IF
483           XX=XI
484           HH=.3*(XX2-XX1)/127.0D0
485           NPUNTOS(KC)=0
486           NXYV=0
487           X(NYY+2)=1.0D-20
488           X(NYY+3)=1.0D-20
489           X(NYY+4)=1.0D-20
490           X(NXX)=XX
491           CALL VALFUNDER(XX,0,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
492           X(NYY)=FNY
493           ZYX1=ZYX
494    567    IF(NINVER.EQ.1) CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
495    568    ZYX=ZYX1
496           IF(NPUNTOS(KC).GE.200) GO TO 78
497           NPUNTOS(KC)=NPUNTOS(KC)+1
498           PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1)=X(NX)
499           PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NY)
500           IF((NF.LT.0).AND.(NPUNTOS(KC).GT.1)) PUNTOS(NPUNTOS(KC)-1,2*KC)=X(NY+4)
501           CALL VALFUNDER(XX,1,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
502           X(NYY+1)=FNY
503           X(NYY+2)=X(NYY)
504           X(NYY+4)=X(NYY+1)
505    573    X(NXX)=XX+HH
506           X(NYY+3)=HH
507           IF(NXYV.NE.0) GO TO 576
508           CALL VALFUNDER(XX+HH,0,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
```

```
509             X(NYY)=FNY
510             GO TO 577
511    576      NXYV=0
512             X(NYY)=YV2
513             ZYX=ZYX2
514    577      IF(NINVER.EQ.1) CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
515             DIF=X(NY)-X(NY+2)-X(NY+3)*X(NY+4)
516             IF(DABS (DIF).LT.(YY2-YY1)*.3/178.0D0) GO TO 583
517             IF(DABS (X(NY+3)).LE.(XX2-XX1)*.3/127.0D0) GO TO 581
518             HH=HH/2.0DO
519             GO TO 573
520    581      XX=DMIN1 (XF,XX+HH)
521             IF(XX.EQ.XF) GO TO 593
522             GO TO 568
523    583      YV1=X(NYY)
524             ZYX1=ZYX
525             HH=2.0D0*HH
526             X(NXX)=XX+HH
527             CALL VALFUNDER(XX+HH,0,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
528             X(NYY)=FNY
529             X(NYY+3)=HH
530             IF(NINVER.EQ.1) CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
531             DIF=X(NY)-X(NY+2)-X(NY+3)*X(NY+4)
532             IF((DABS (DIF/(YY2-YY1)).LT..3/178.0D0).AND.(XX+HH.LT.XF)) GO TO 583
533             IF((DABS (DIF/(YY2-YY1)).LT..3/178.0D0).AND.(XX+HH.GE.XF)) GO TO 593
534             YV2=X(NYY)
535             ZYX2=ZYX
536             NXYV=1
537             HH=HH/2.0D0
538             XX=XX+HH
539             IF(XX.GE.XF) GO TO 593
540             X(NXX)=XX
541             X(NYY)=YV1
542             GO TO 567
543    593      X(NXX)=XF
544             IF(NF.LT.0) PUNTOS(NPUNTOS(KC)-1,2*KC)=X(NY+4)
545             ZYX=ZYX1
546             CALL VALFUNDER(XF,0,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
547             X(NYY)=FNY
548             CALL VALFUNDER(XF,1,IABS(NF),FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
549             X(NYY+1)=FNY
550             X(NYY+2)=X(NYY)
551             X(NYY+3)=0.0D0
552             X(NYY+4)=X(NYY+1)
553             IF(NINVER.EQ.1) CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
554             NPUNTOS(KC)=NPUNTOS(KC)+1
555             PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1)=X(NX)
556             PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NY)
557             IF(NF.LT.0) PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NY+4)
558    77       MAXIMO=-1.0D70
```

```
559           MINIMO=1.0D70
560           DO I=1,NPUNTOS(KC)
561           MAXIMO=DMAX1(MAXIMO,PUNTOS(I,2*KC))
562           IF(MAXIMO.EQ.PUNTOS(I,2*KC)) MAXX=PUNTOS(I,2*KC-1)
563           MINIMO=DMIN1(MINIMO,PUNTOS(I,2*KC))
564           IF(MINIMO.EQ.PUNTOS(I,2*KC)) MINX=PUNTOS(I,2*KC-1)
565           END DO
566           WRITE(12,*) "MINIMO=  ",MINIMO,"    en el punto   ",MINX
567           WRITE(12,*) "MAXIMO=  ",MAXIMO,"    en el punto   ",MAXX
568           WRITE(12,*) "NUMERO DE PUNTOS=   ",NPUNTOS(KC)
569           WRITE(12,*) "Si quiere grabar esta curva pulse 1      "
570           READ(9,*) NGRABAR
571           IF(NGRABAR.NE.1) GO TO 1
572           OPEN(24,FILE="SALIDA.HP",POSITION="END")
573           WRITE(24,*) KC
574           WRITE(24,*) NPUNTOS(KC)
575           DO 11 I=1,NPUNTOS(KC)
576           WRITE(24,333)  PUNTOS(I,2*KC-1)
577           WRITE(24,333)  PUNTOS(I,2*KC)
578    11     CONTINUE
579    333    FORMAT(E12.6)
580           CLOSE (24)
581           GO TO 1
582    10     CONTINUE
583           WRITE(6,20)
584    20     FORMAT(1H0,'Deme los comandos del CLI: ',$)
585           READ(5,30,END=60) CLI_STRING
586    30     FORMAT(A)
587           CALL CLI(CLI_STRING,IER)
588           IF(IER.NE.0) THEN
589                   PRINT *
590                   PRINT *, 'ERROR ',IER,' OCURRIDO DURANTE LA REFERENCIA A ISYS AL
              EJECUTAR LA SUBRUTINA CLI'
591           END IF
592           GO TO 10
593    60     WRITE(6,70)
594    70     FORMAT(1H0,'*** VOLVEMOS AL PROGRAMA PRINCIPAL ***',/)
595           GO TO 1
596    777    WRITE(12,*) "Numero de curvas a combinar      "
597           READ(9,*) NCC
598           NPCCMAX=1
599           DO I=1,NCC
600           WRITE(12,*) "Posicion de la curva numero ",I,"      "
601           READ(9,*) NPCC(I)
602           NPCCMAX=MAX(NPCCMAX,NPCC(I))
603           END DO
604           WRITE(12,*) "Numero de la curva a grabar     "
605           READ(9,*) NPCC(NCC+1)
606           ITRG(NTRANS,3)=2*NPCC(NCC+1)-1
607           ITRG(NTRANS-1,3)=2*NPCC(NCC+1)
```

```
608           DO I=1,200
609           DO J=1,NPCCMAX*2
610           X(J)=PUNTOS(I,J)
611           END DO
612           CALL TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
613           DO J=1,NPCCMAX*2
614           PUNTOS(I,J)=X(J)
615           END DO
616           END DO
617           KC=NPCC(NCC+1)
618           NPUNTOS(KC)=200
619           GO TO 77
620    78     WRITE(12,*) "Se ha superado el numero de puntos permitidos.
              Ampliar la escala"
621           WRITE(12,*) XX1,XX2
622           WRITE(12,*) YY1,YY2
623           WRITE(12,*) "Me he quedado en el punto X=",PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1),"
              Y=",PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)
624           GO TO 1
625    1350   STOP
626           END
```

**********
* TRANSF *
**********

```
 1:    C*************************************************************
 2:    C
 3:    C       Subrutina para la realizacion de las transformaciones.
 4:    C
 5:    C*************************************************************
 6:    C
 7:            SUBROUTINE TRANSF(NTRANS,ITRG,X,CO)
 8:            DIMENSION ITRG(50,4)
 9:            DOUBLE PRECISION X(35),CO(50),T,EMKS,BOLTZ
10:            EMKS=1.6021892E-19
11:            BOLTZ=1.380662E-23
12:            DO 773 I=1,NTRANS
13:            II=ITRG(I,1)
14:            JJ=ITRG(I,2)
15:            KK=ITRG(I,3)
16:            LL=ITRG(I,4)
17:            GO TO (740,742,744,746,748,750,752,754,756,758,760,762,764,766
                     ,768,770,772) LL
18:    740     X(KK)=X(II)+CO(I)
19:            GO TO 773
20:    742     X(KK)=CO(I)/X(II)
21:            GO TO 773
22:    744     X(KK)=X(II)*CO(I)
```

```
23:           GO TO 773
24:    746    X(KK)=CO(I)+DLOG10(X(II))
25:           GO TO 773
26:    748    X(KK)=(1.0D1)**X(II)
27:           GO TO 773
28:    750    X(KK)=DLOG (X(II))
29:           GO TO 773
30:    752    X(KK)=DEXP (X(II))
31:           GO TO 773
32:    754    T=DEXP (2.0D0*X(II))
33:           X(KK)=(T-1)/(T+1)
34:           GO TO 773
35:    756    X(KK)=DLOG ((1.0D0+X(II))/(1.0D0-X(II)))/2.0D0
36:           GO TO 773
37:    758    X(KK)=DABS (CO(I)*EMKS*.001*X(II)/(4.0D0*BOLTZ))
38:           GO TO 773
39:    760    X(KK)=X(II)/X(JJ)
40:           GO TO 773
41:    762    X(KK)=X(II)*X(JJ)*CO(I)
42:           GO TO 773
43:    764    X(KK)=CO(I)
44:           GO TO 773
45:    766    X(KK)=X(II)+X(JJ)
46:           GO TO 773
47:    768    X(KK)=X(II)-X(JJ)
48:           GO TO 773
49:    770    X(KK)=X(II)**CO(I)
50:           GO TO 773
51:    772    X(KK)=X(II)*X(JJ)**CO(I)
52:    773    CONTINUE
53:           RETURN
54:           END
```

**********
* COEFXYZ *
**********

```
 1:    C*************************************************************
 2:    C
 3:    C       Subrutina para el calculo de los coeficientes del ajuste en
 4:    C       potencias de X, X e Y o X Y y Z.
 5:    C
 6:    C*************************************************************
 7:    C
 8:           SUBROUTINE COEFXYZ(NC,NP,AL,BE,CP,CX,C1,CXY,C2,CXYZ,C3,M)
 9:           DOUBLE PRECISION AL(10,6,3),BE(10,6,3),CP(55,6,3),CX(10,3),C1(10,3)
10:          *  ,CXY(10,10,3),C2(10,10,3),CXYZ(10,10,10,3),C3(10,10,10,3)
11:           DIMENSION NP(6,2,3)
12:           GO TO (958,973,1021) NC
```

```
      958     CALL COEFPOLI(1,NP,AL,BE,CP,M)
              II2=0
              DO 968 I2=1,NP(1,2,M)
              II2=II2+I2-1
              CX(I2,M)=0.0D0
              II4=II2
              DO 966 I4=I2,NP(1,2,M)
              CX(I2,M)=CX(I2,M)+C1(I4,M)*CP(II4+I2,1,M)
              II4=II4+I4
      966     CONTINUE
              write(12,*) i2,cx(i2,M)
      968     CONTINUE
              RETURN
      973     CALL COEFPOLI(2,NP,AL,BE,CP,M)
              CALL COEFPOLI(3,NP,AL,BE,CP,M)
              II1=0
              DO 993 I1=1,NP(2,2,M)
              II1=II1+I1-1
              II2=0
              DO 991 I2=1,NP(3,2,M)
              II2=II2+I2-1
              CXY(I1,I2,M)=0.0D0
              II3=II1
              DO 989 I3=I1,NP(2,2,M)
              II4=II2
              DO 987 I4=I2,NP(3,2,M)
              CXY(I1,I2,M)=CXY(I1,I2,M)+C2(I3,I4,M)*CP(II3+I1,2,M)*CP(II4+I2,3,M)
              II4=II4+I4
      987     CONTINUE
              II3=II3+I3
      989     CONTINUE
      991     CONTINUE
      993     CONTINUE
              RETURN
     1021     CALL COEFPOLI(4,NP,AL,BE,CP,M)
              CALL COEFPOLI(5,NP,AL,BE,CP,M)
              CALL COEFPOLI(6,NP,AL,BE,CP,M)
              II1=0
              DO 1052 I1=1,NP(4,2,M)
              II1=II1+I1-1
              II2=0
              DO 1050 I2=1,NP(5,2,M)
              II2=II2+I2-1
              II5=0
              DO 1048 I5=1,NP(6,2,M)
              II5=II5+I5-1
              CXYZ(I1,I2,I5,M)=0.0D0
              II3=II1
              DO 1046 I3=I1,NP(4,2,M)
              II4=II2
```

```
63:             DO 1044 I4=I2,NP(5,2,M)
64:             II6=II5
65:             DO 1042 I6=I5,NP(6,2,M)
66:             CXYZ(I1,I2,I5,M)=CXYZ(I1,I2,I5,M)+C3(I3,I4,I6,M)*CP(II3+I1,4,M)
                *CP(II4+I2,5,M)*CP(II6+I5,6,M)
67:             II6=II6+I6
68:     1042    CONTINUE
69:             II4=II4+I4
70:     1044    CONTINUE
71:             II3=II3+I3
72:     1046    CONTINUE
73:     1048    CONTINUE
74:     1050    CONTINUE
75:     1052    CONTINUE
76:             RETURN
77:             END
```

**********
* COEFPOLI *
**********

```
 1:     C*************************************************************
 2:     C
 3:     C       Subrutina para el calculo de los coeficientes en X de los
 4:     C       polinomios ortogonales.
 5:     C
 6:     C*************************************************************
 7:     C
 8:             SUBROUTINE COEFPOLI(I,NP,AL,BE,CP,M)
 9:             DOUBLE PRECISION AL(10,6,3),BE(10,6,3),CP(55,6,3)
10:             DIMENSION NP(6,2,3)
11:             CP(1,I,M)=1.0D0
12:             NCP=2
13:             DO 40 J=2,NP(I,2,M)
14:             CP(NCP,I,M)=-AL(J-1,I,M)*CP(NCP-J+1,I,M)-BE(J-1,I,M)*CP(NCP-J+1-J+2,I,M)
15:             NCP=NCP+1
16:             IF(J.EQ.2) GO TO 38
17:             IF(J.EQ.3) GO TO 36
18:             DO 35 K=1,J-3
19:             CP(NCP,I,M)=CP(NCP-J,I,M)-AL(J-1,I,M)*CP(NCP-J+1,I,M)
                -BE(J-1,I,M)*CP(NCP-J+1-J+2,I,M)
20:             NCP=NCP+1
21:     35      CONTINUE
22:     36      CP(NCP,I,M)=CP(NCP-J,I,M)-AL(J-1,I,M)*CP(NCP-J+1,I,M)
23:             NCP=NCP+1
24:     38      CP(NCP,I,M)=CP(NCP-J,I,M)
25:             NCP=NCP+1
26:     40      CONTINUE
27:             END
```

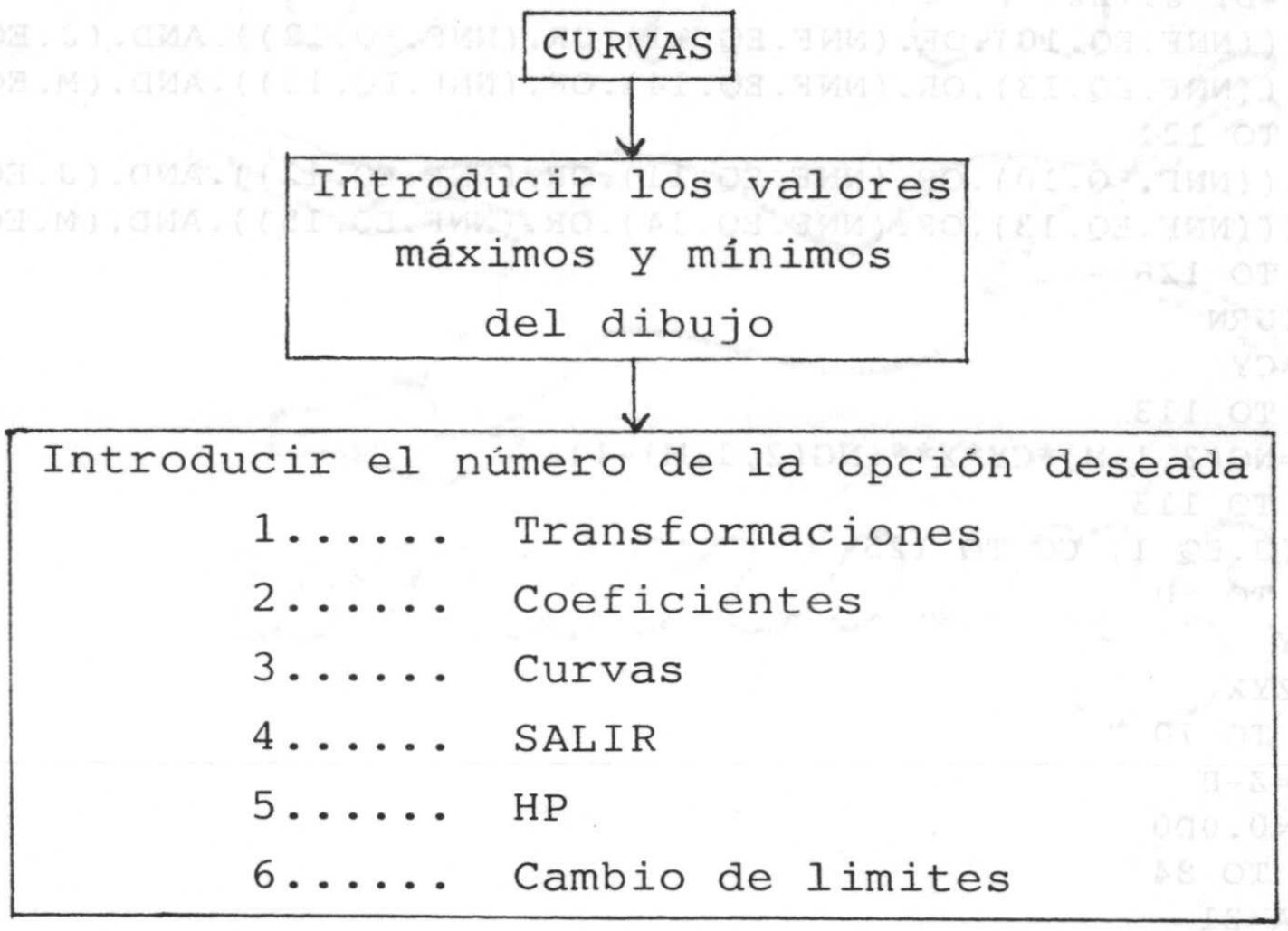
```
            ************
            * VALFUNDER *
            ************

C*************************************************************
C
C       Subrutina para el calculo de la funcion y su derivada.
C
C*************************************************************
      SUBROUTINE VALFUNDER(X,J,NNF,FNY,CX,NG,CXY,ZYX)
      DOUBLE PRECISION X,Y,DY,FNY,CX(10,3),Z,Z1,Z2,CXY(10,10,3),CY,ZYX,B,FA,DFA
      DIMENSION NG(3,2,3)
      M=1
      GO TO (48,67,48,48,67,67,48,48,48,114,114,114,114,114,114) NNF
48    IF(J.EQ.1) GO TO 57
50    Y=0.0D0
      DO 53 K=NG(1,2,M)+1,1,-1
      Y=Y*X+CX(K,M)
53    CONTINUE
      IF(NG(1,1,M).EQ.0) GO TO 56
      Y=Y**NG(1,1,M)
56    FNY=Y
      IF((NNF.EQ.2).OR.(NNF.EQ.5).OR.(NNF.EQ.6)) GO TO 70
      IF((NNF.EQ.10).OR.(NNF.EQ.11).OR.(NNF.EQ.12)) GO TO 117
      IF(((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)).AND.(M.EQ.1)) GO TO 117
      RETURN
57    IF((NG(1,2,M).EQ.0).AND.(NG(1,1,M).EQ.1)) GO TO 661
      IF(NG(1,2,M).EQ.0) GO TO 662
      DY=0.0D0
      KF=1
      IF(NG(1,1,M).EQ.0) KF=2
      DO 63 K=NG(1,2,M)+1,KF,-1
      DY=DY*X+(K+NG(1,1,M)-1)*CX(K,M)
63    CONTINUE
      IF((NG(1,1,M).EQ.0).OR.(NG(1,1,M).EQ.1)) GO TO 66
      DY=DY*X**(NG(1,1,M)-1)
66    FNY=DY
      IF((NNF.EQ.2).OR.(NNF.EQ.5).OR.(NNF.EQ.6)) GO TO 84
      IF((NNF.EQ.10).OR.(NNF.EQ.11).OR.(NNF.EQ.12)) GO TO 84
      IF(((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)).AND.(M.EQ.1)) GO TO 84
      RETURN
661   DY=CX(1,M)
      GO TO 66
662   DY=NG(1,1,M)*CX(1,M)*X**(NG(1,1,M)-1)
      GO TO 66
67    IF(J.EQ.1) GO TO 83
69    GO TO 50
70    Z=0.0D0
      DO 79 K=NG(2,2,M)+1,1,-1
      CY=0.0D0
```

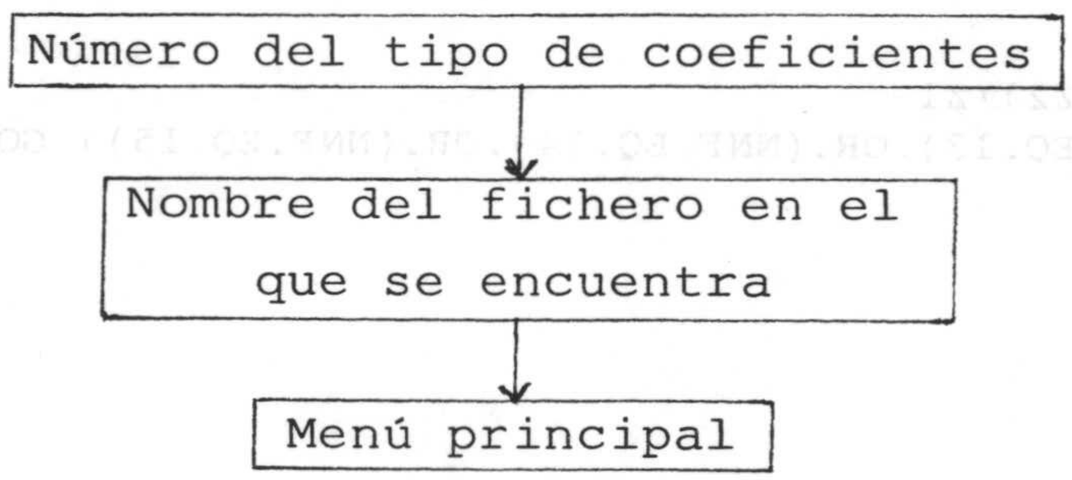
```
47:           DO 75 L=NG(3,2,M)+1,1,-1
48:           CY=CY*Y+CXY(K,L,M)
49:    75     CONTINUE
50:           IF(NG(3,1,M).EQ.0) GO TO 78
51:           CY=CY*Y**NG(3,1,M)
52:    78     Z=Z*X+CY
53:    79     CONTINUE
54:           IF(NG(2,1,M).EQ.0) GO TO 82
55:           Z=Z*X**NG(2,1,M)
56:    82     FNY=Z
57:           IF((NNF.EQ.10).OR.(NNF.EQ.11).OR.(NNF.EQ.12)) GO TO 119
58:           IF(((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)).AND.(M.EQ.1)) GO TO 119
59:           RETURN
60:    83     GO TO 57
61:    84     Z1=0.0D0
62:           Z2=0.0D0
63:           DO 96 K=NG(2,2,M)+1,1,-1
64:           CY=0.0D0
65:           IF((NG(3,2,M).EQ.0).AND.(NG(3,1,M).EQ.1)) GO TO 951
66:           IF(NG(3,2,M).EQ.0) GO TO 952
67:           KF=1
68:           IF(NG(3,1,M).EQ.0) KF=2
69:           DO 92 L=NG(3,2,M)+1,KF,-1
70:           CY=CY*Y+(L+NG(3,1,M)-1)*CXY(K,L,M)
71:    92     CONTINUE
72:           IF((NG(3,1,M).EQ.0).OR.(NG(3,1,M).EQ.1)) GO TO 95
73:           CY=CY*Y**(NG(3,1,M)-1)
74:    95     Z1=Z1*X+CY
75:           GO TO 96
76:    951    CY=CXY(K,1,M)
77:           GO TO 95
78:    952    CY=NG(3,1,M)*CXY(K,1,M)*Y**(NG(3,1,M)-1)
79:           GO TO 95
80:    96     CONTINUE
81:           IF(NG(2,1,M).EQ.0) GO TO 99
82:           Z1=Z1*X**NG(2,1,M)
83:    99     KF=1
84:           IF(NG(2,1,M).EQ.0) KF=2
85:           DO 110 K=NG(2,2,M)+1,KF,-1
86:           CY=0.0D0
87:           DO 104 L=NG(3,2,M)+1,1,-1
88:           CY=CY*Y+CXY(K,L,M)
89:    104    CONTINUE
90:           IF(NG(3,1,M).EQ.0) GO TO 107
91:           CY=CY*Y**NG(3,1,M)
92:    107    IF((NG(2,2,M).EQ.0).AND.(NG(2,1,M).EQ.1)) GO TO 1131
93:           IF(NG(2,2,M).EQ.0) GO TO 1132
94:           Z2=Z2*X+(K+NG(2,1,M)-1)*CY
95:    110    CONTINUE
96:           IF((NG(2,1,M).EQ.0).OR.(NG(2,1,M).EQ.1)) GO TO 113
```

```
 97:             Z2=Z2*X**(NG(2,1,M)-1)
 98:    113      FNY=DY*Z1+Z2
 99:             IF(((NNF.EQ.10).OR.(NNF.EQ.11).OR.(NNF.EQ.12)).AND.(J.EQ.0)) GO TO 121
100:             IF(((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)).AND.(M.EQ.1).AND.(J.EQ.0))
                 GO TO 121
101:             IF(((NNF.EQ.10).OR.(NNF.EQ.11).OR.(NNF.EQ.12)).AND.(J.EQ.1)) GO TO 126
102:             IF(((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)).AND.(M.EQ.1).AND.(J.EQ.1))
                 GO TO 126
103:             RETURN
104:    1131     Z2=CY
105:             GO TO 113
106:    1132     Z2=NG(2,1,M)*CY*X**(NG(2,1,M)-1)
107:             GO TO 113
108:    114      IF(J.EQ.1) GO TO 125
109:    116      GO TO 50
110:    117      B=Y
111:             Y=ZYX
112:    118      GO TO 70
113:    119      FA=Z-B
114:             DY=0.0D0
115:             GO TO 84
116:    121      DFA=Z1
117:             Y=Y-FA/DFA
118:             IF(DABS(FA/(DFA*Y)).GT.1.0D-4) GO TO 118
119:             FNY=Y
120:             ZYX=Y
121:             IF((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)) GO TO 500
122:             RETURN
123:    125      Y=ZYX
124:             GO TO 83
125:    126      FNY=(DY-Z2)/Z1
126:             IF((NNF.EQ.13).OR.(NNF.EQ.14).OR.(NNF.EQ.15)) GO TO 501
127:             RETURN
128:    500      M=2
129:             GO TO 70
130:    501      M=2
131:             DY=FNY
132:             GO TO 84
133:             END
```

cuyo diagrama de bloques principales es el siguiente:




En el anterior conjunto de opciones, que denominaremos menú principal, se elige inicialmente la opción numero 2 en cuyo caso se pide los siguientes datos:




Esta opción se deberá repetir tantas veces como coeficientes distintos necesite la función a representar, siendo el tipo de coeficientes 1 o 2, dependiendo del tipo de función al que represente.

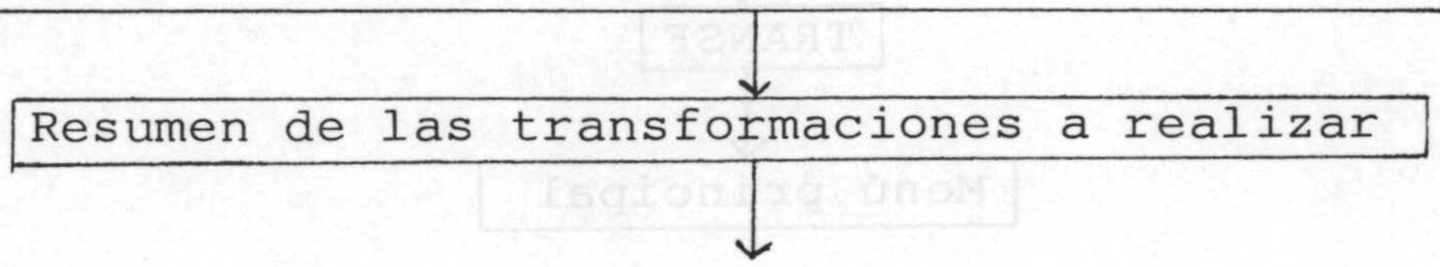
Normalmente la siguiente opción del menú principal a utilizar será la número 1, en cuyo caso se obtendrá el

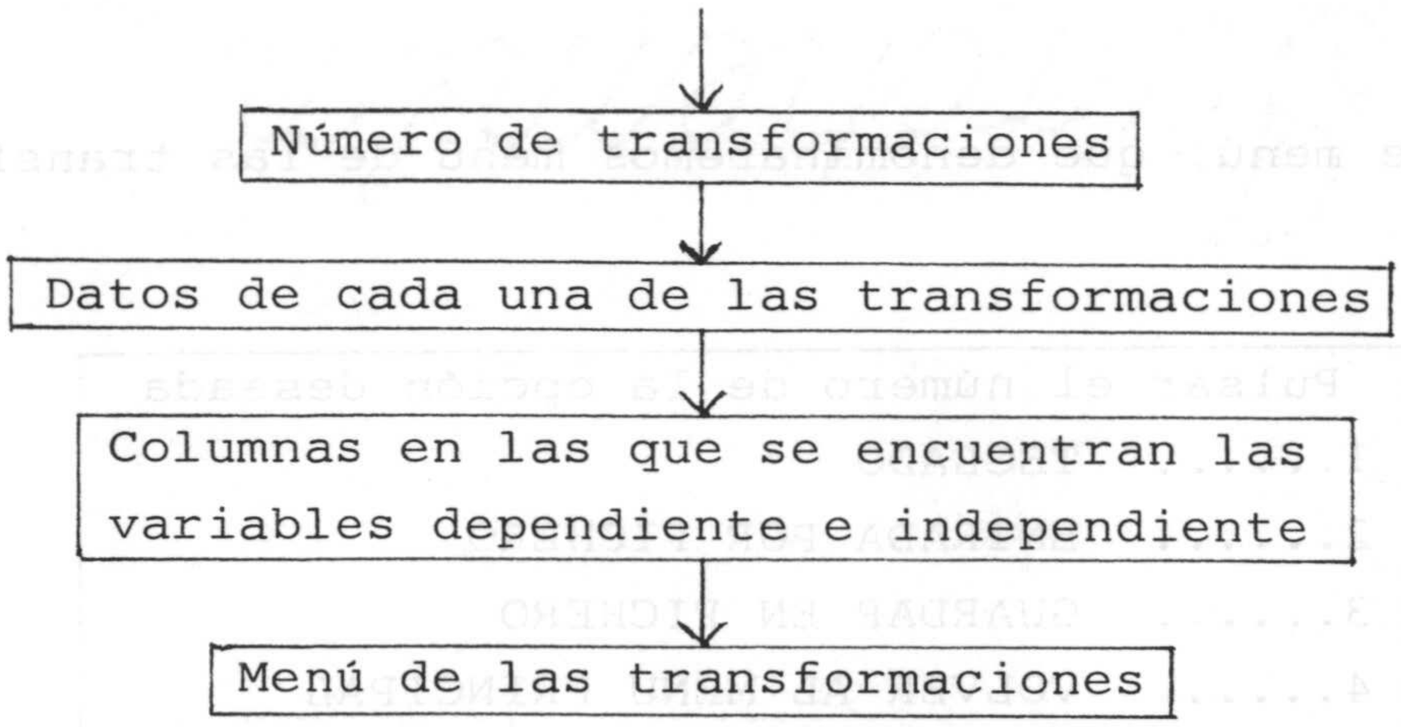
siguiente menú, que denominaremos menú de las transformaciones:

```
Pulsar el número de la opción deseada
1.....  TECLADO
2.....  ENTRADA POR FICHERO
3.....  GUARDAR EN FICHERO
4.....  VOLVER AL MENU PRINCIPAL
5.....  Transformaciones de las curvas
```

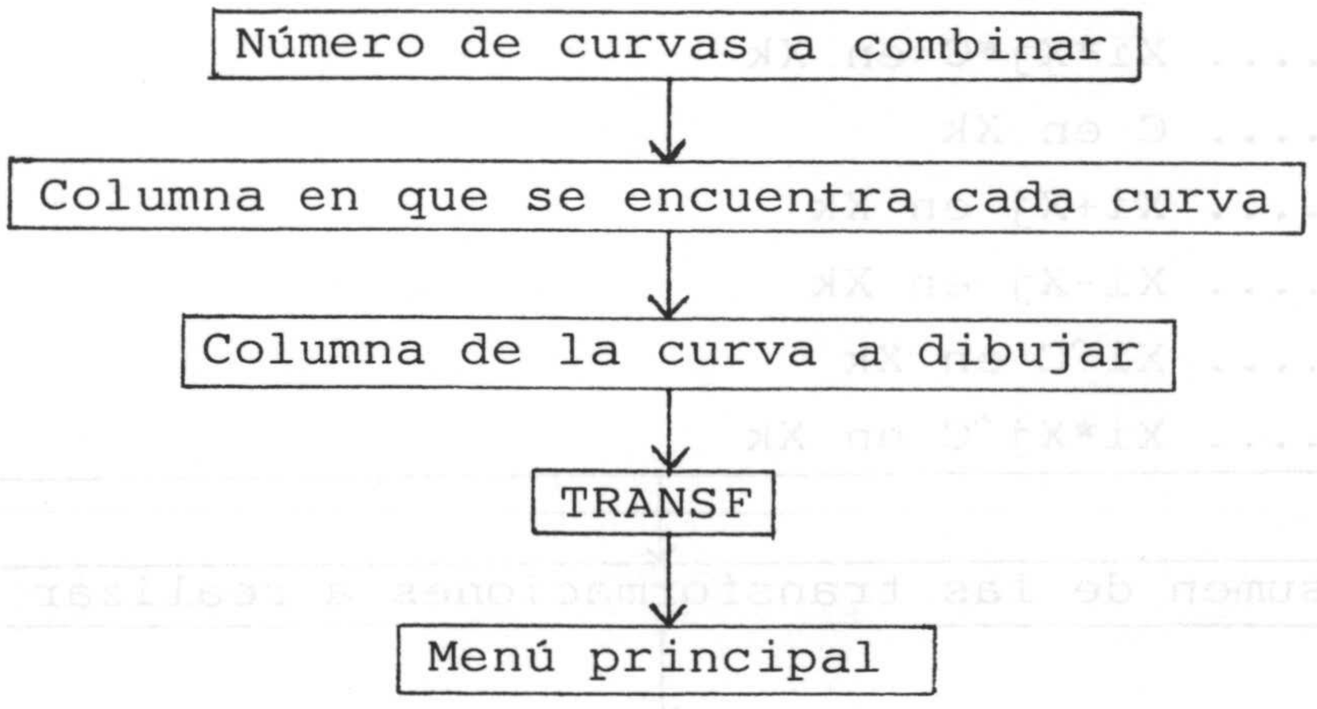
En este menú la primera opción será normalmente la número 1 en cuyo caso aparece el siguiente diálogo:

```
        Transformaciones disponibles
 1..... Xi+C en Xk
 2..... C/Xi en Xk
 3..... Xi*C en Xk
 4..... C+log Xi en Xk
 5..... 10^Xi en Xk
 6..... ln Xi en Xk
 7..... e^Xi en Xk
 8..... tanh Xi en Xk
 9..... arctanh Xi en Xk
10..... ABS((C*EMKS*1E-3*Xi)/(4*BOLTZ)) en Xk
11..... Xi/Xj en Xk
12..... Xi*Xj*C en Xk
13..... C en Xk
14..... Xi+Xj en Xk
15..... Xi-Xj en Xk
16..... Xi^C en Xk
17..... Xi*Xj^C en Xk
```

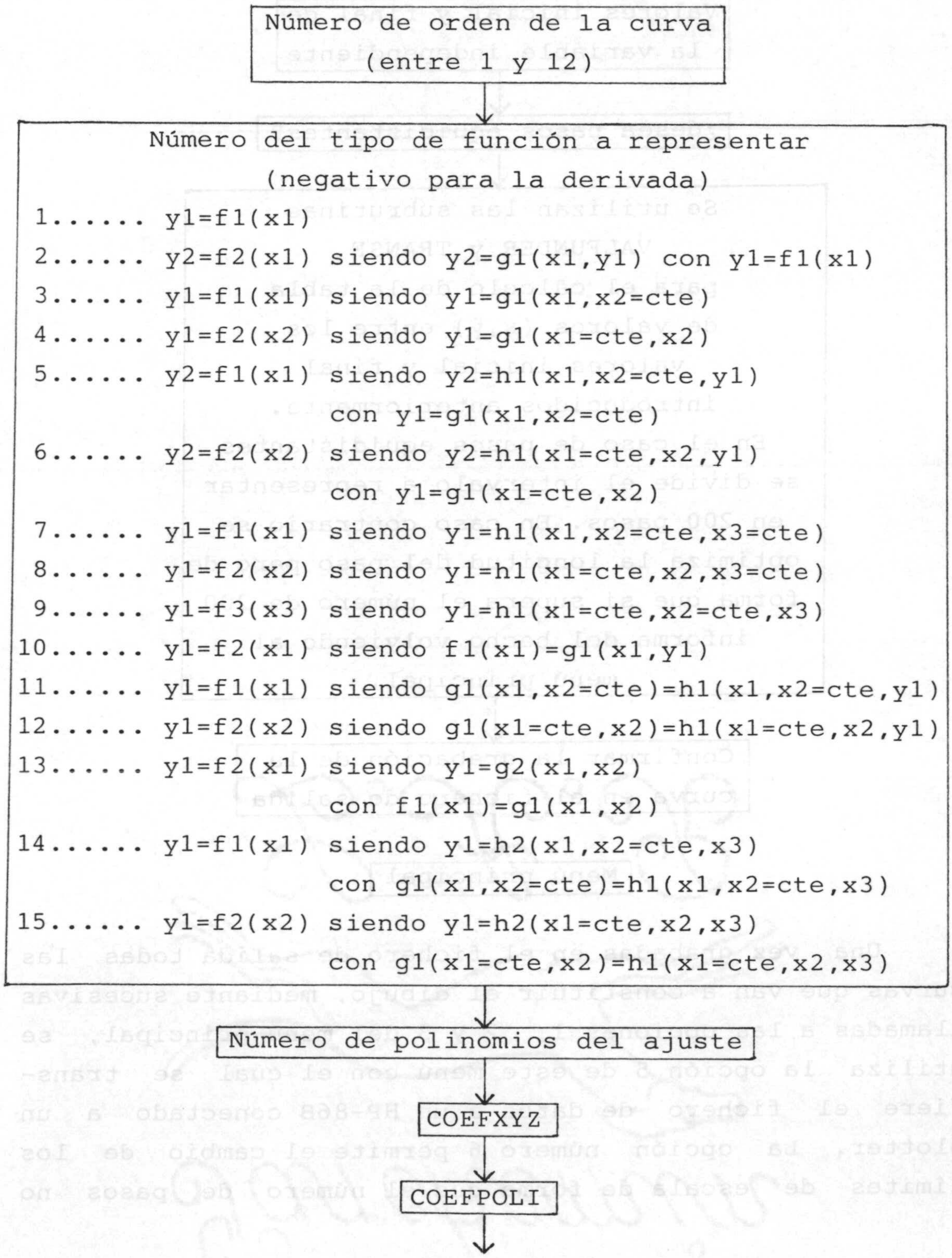


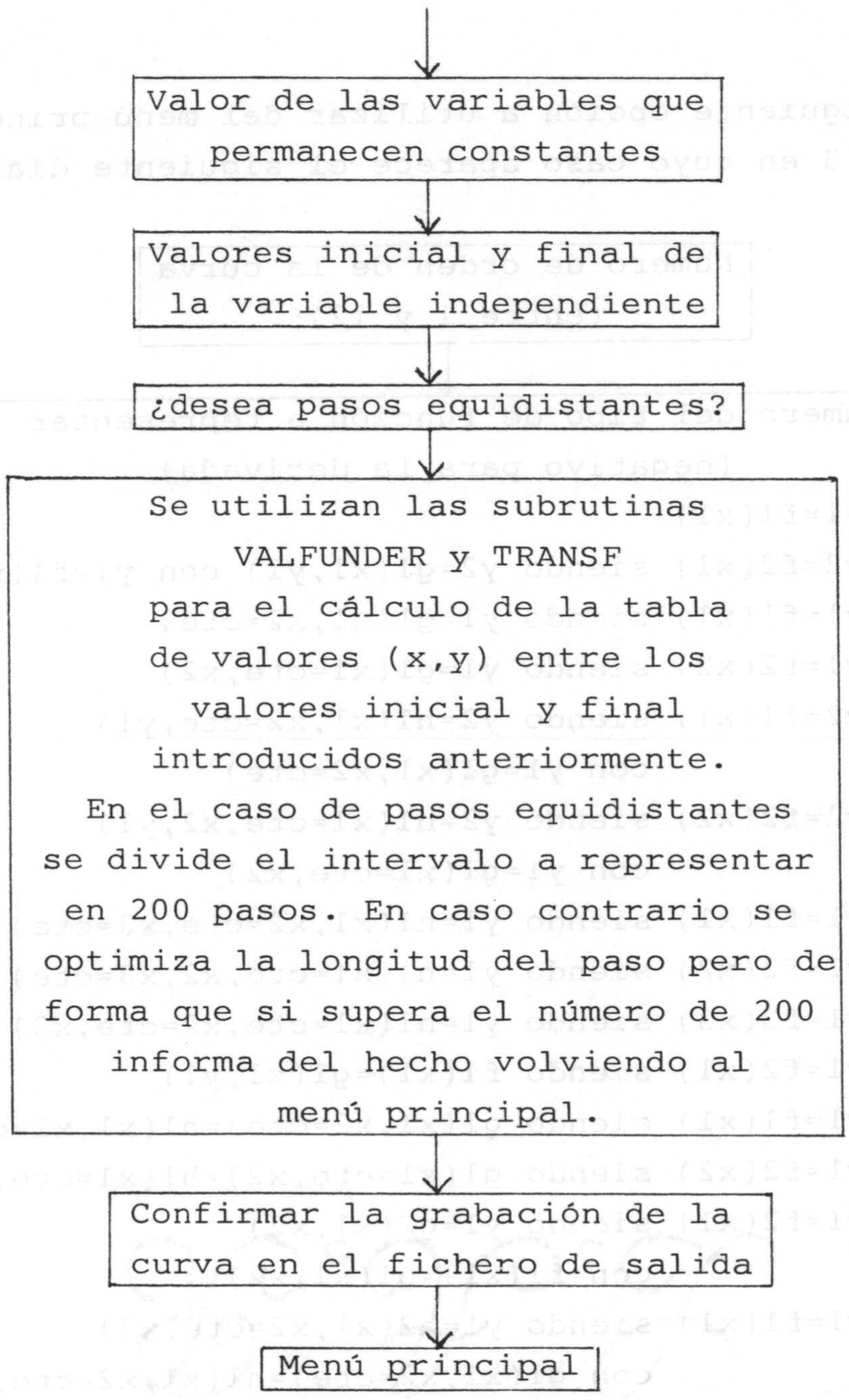



La siguiente opción a utilizar del menú de las transformaciones es la número 3 mediante la cual se guarda en un fichero, con el nombre que uno elija, las anteriores transformaciones. Normalmente la siguiente opción a utilizar será la número 4 con la cual se vuelve al menú principal. La opción número 2 permite la entrada de las transformaciones mediante un fichero de datos previamente creado. Esto es lo que hay que hacer cuando lo que se pretende dibujar es una función que se obtiene a partir de las funciones teóricas ajustadas previamente. Si se pretende obtener una combinación de distintas funciones se obtiene previamente cada una de ellas por separado y finalmente, introducidas las transformaciones adecuadas, pulsar la opción número 5 en cuyo caso aparece el siguiente diálogo:



La siguiente opción a utilizar del menú principal es la número 3 en cuyo caso aparece el siguiente diálogo:






Una vez grabadas en el fichero de salida todas las curvas que van a constituir el dibujo, mediante sucesivas llamadas a las opciones 1, 2 y 3 del menú principal, se utiliza la opción 5 de este menú con el cual se transfiere el fichero de datos a un HP-86B conectado a un plotter. La opción número 6 permite el cambio de los límites de escala de forma que el número de pasos no

exceda de 200 y finalmente, la opción número 4 hace que se abandone la ejecución del programa CURVAS.

Para que el HP-86B pueda recibir los datos con las curvas a representar, se debe estar ejecutando en él el programa DIBUJAR descrito a continuación:

```
           ***********
           * DIBUJAR *
           ***********

10 ! ********************************** DIBUJAR ********************************
20 !
30 ! Programa realizado por JUAN SALCEDO. Ultima revision 30-Septiembre-1987
40 !
50 ! ***************************************************************************
60 !
70 OPTION BASE 1@ ENABLE KBD 64+32+4+1
80 INTEGER ITRG(10,4),NP(2),NNP,NG(2),J,K,NF,NNF,L,N,Nmax,NV,NVmax,I,X6,NPRINT
90 INTEGER JI,JF,NX,NY,NINVER,NINVERajuste,LI(12),LO(12),NPUNTOS(12),NXX,NYY
100 INTEGER XMC,YMC,EXN,EYN,EXL,EYL,NN,NTRANS,II,JJ,KK,LL,NC,NPmax,I1,I2,IJK,T
110 INTEGER NCP,II2,II4,I4,II1,II3,I3,I5,I6,II5,II6,LMN,NTRANSmax,NCURVAS
120 INTEGER NCURVASmax,NSIMBOL(12),KS,KC,DEX,DEY,KF,NF2,NSIMBOL,NXYV,NL(12)
130 DIM R$[1],F$[10],A$(40)[80],ORDEN(10),YINT(3),XINT(3),RX$[32],RY$[32]
140 DIM Q$[10],CP(55),CX(10),C1(10),PUNTOS(200,24),RZ$[32]
150 DIM X(15,40),AL(10),BE(10),Y(4),SPP2(10),PP(15,10),CO(10)
160 DIM L$(12)[1],SIMBOL(15,24),X$[32],Z$[16000],SIMBOL3(12,2),PUNTOS3(12,2)
170 NCARACTERESmax=16000
180 NPmax=10@ NTRANSmax=10@ Nmax=15@ NVmax=40@ NCURVASmax=12
190 !
200 ! ------> Funcion para discernir entre S y N
210 !
220 DEF FNSN = POS ("SN",UPC$ (R$[1,1]))+1
230 !
240 ! ---> Subrutina para el calculo de los coeficientes en X de los polinomios
250 !
260 DEF FNCP
270 CP(1)=1@ NCP=2
280 FOR J=2 TO NP(2)
290 CP(NCP)=-(AL(J-1)*CP(NCP-J+1))-BE(J-1)*CP(NCP-J+1-J+2)
300 NCP=NCP+1
310 IF J=2 THEN GOTO 390
320 IF J=3 THEN GOTO 370
330 FOR K=1 TO J-3
340 CP(NCP)=CP(NCP-J)-AL(J-1)*CP(NCP-J+1)-BE(J-1)*CP(NCP-J+1-J+2)
350 NCP=NCP+1
360 NEXT K
```

```
370 CP(NCP)=CP(NCP-J)-AL(J-1)*CP(NCP-J+1)
380 NCP=NCP+1
390 CP(NCP)=CP(NCP-J)
400 NCP=NCP+1
410 NEXT J
420 FNCP=1
430 FN END
440 !
450 ! ------ >Subrutina para el calculo de la funcion y su derivada
460 !
470 DEF FNY(X,J)
480 IF J=0 THEN GOSUB 500 @ FNY=Y @ GOTO 670
490 IF J=1 THEN GOSUB 570 @ FNY=DY @ GOTO 670
500 Y=0
510 FOR K=NG(2)+1 TO 1 STEP -1
520 Y=Y*X+CX(K)
530 NEXT K
540 IF NG(1)=0 THEN 560
550 Y=Y*X^NG(1)
560 RETURN
570 IF NG(2)=0 AND NG(1)=1 THEN DY=CX(1) @ GOTO 660
580 IF NG(2)=0 THEN DY=NG(1)*CX(1)*X^(NG(1)-1) @ GOTO 660
590 DY=0
600 IF NG(1)=0 THEN KF=2 ELSE KF=1
610 FOR K=NG(2)+1 TO KF STEP -1
620 DY=DY*X+(K+NG(1)-1)*CX(K)
630 NEXT K
640 IF NG(1)=0 OR NG(1)=1 THEN 660
650 DY=DY*X^(NG(1)-1)
660 RETURN
670 FN END
680 !
690 ! ------ > Valor de la carga del electron
700 !
710 EMKS=1.6021892E-19
720 !
730 ! ------ > Constante de Boltzman
740 !
750 BOLTZ=1.380662E-23
760 CLEAR
770 GOTO 2250
780 OFF KEY#
790 !
800 ! ------> Definicion de la opcion de cada KEY LABEL para solicitar AYUDA
810 !
820 ON KEY# 1,"ENTRADA" GOSUB 1000
830 ON KEY# 2,"SALIDA" GOSUB 1080
840 ON KEY# 3,"CORREGIR" GOSUB 1160
850 ON KEY# 4,"AJUSTE" GOSUB 1280
860 ON KEY# 5,"EJES" GOSUB 1460
```

```
870 ON KEY# 6,"DATOS" GOSUB 1620
880 ON KEY# 7,"CURVA" GOSUB 1730
890 ON KEY# 8,"AYUDA" GOSUB 1850
900 ON KEY# 9,"VOLVER AL PROGRAMA" GOSUB 2250
910 ON KEY# 11,"BORRAR CURVAS" GOSUB 1940
920 ON KEY# 12,"PLOTTER EJES" GOSUB 2020
930 ON KEY# 13,"PLOTTER DATOS" GOSUB 2100
940 ON KEY# 14,"PLOTTER CURVAS" GOSUB 2180
950 GOSUB 3810
960 GOTO 960
970 !
980 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla ENTRADA
990 !
1000 CLEAR @ DISP "ON KEY# 1  ENTRADA"
1010 DISP
1020 DISP "Normalmente esta es la primera opcion a utilizar y mediante ella se"
1030 DISP "introducen los datos experimentales bien mediante TECLADO o DISCO"
1040 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1050 !
1060 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla SALIDA
1070 !
1080 CLEAR @ DISP "ON KEY# 2  SALIDA"
1090 DISP
1100 DISP "Normalmente esta opcion se utiliza despues de la opcion ENTRADA y"
1110 DISP "con ella se pueden guardar los datos en DISCO o verlos en PANTALLA"
1120 GOSUB 3840 @GOTO 3810
1130 !
1140 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla CORREGIR
1150 !
1160 CLEAR @ DISP "ON KEY# 3  CORREGIR"
1170 DISP
1180 DISP "Normalmente se utiliza antes de SALIDA si se detecto algun error"
1190 DISP "en los datos o se quiere ampliar estos. Tiene las opciones:"
1200 DISP "CORREGIR para corregir uno o mas datos"
1210 DISP "BORRAR para borrar un dato"
1220 DISP "INSERTAR_DATO para introducir un nuevo dato"
1230 DISP "INSERTAR_VARIABLE para introducir una nueva variable"
1240 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1250 !
1260 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla AJUSTE
1270 !
1280 CLEAR @ DISP "ON KEY# 4  AJUSTE"
1290 DISP
1300 DISP "Normalmente se utiliza despues de ENTRADA. Presenta varias opciones"
1310 DISP "siendo la principal AJUSTAR_DATOS mediante la cual se ajustan los"
1320 DISP "datos experimentales mediante polinomios ortogonales. Si se desea"
1330 DISP "se puede utilizar previamente la opcion TRANSFORMACIONES para"
1340 DISP "ajustar los datos de la forma mas adecuada. Posteriormente se puede"
1350 DISP "utilizar TRANSF_INVERSAS para trasformar los datos con vistas a su"
1360 DISP "mejor representacion grafica. Por ultimo se puede utilizar la opcion"
```

```
1370 DISP "COEFICIENTES que nos permitira guardar en DISCO los parametros del"
1380 DISP "ajuste. Estas opciones tienen a su vez nuevas opciones que permiten"
1390 DISP "introducir los datos mediante TECLADO o bien a partir del disco"
1400 DISP "pulsando la opcion ENTRADA_DISCO siempre que previamente se halla"
1410 DISP "utilizado la opcion SALIDA_DISCO que guarda los datos en disco"
1420 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1430 !
1440 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla EJES
1450 !
1460 CLEAR @ DISP "ON KEY# 5  EJES"
1470 DISP
1480 DISP "Normalmente se utiliza despues de AJUSTE. Inmediatamente se pide los"
1490 DISP "datos para trazar un par de ejes con marcas numeradas y rotulos."
1500 DISP "Aparecen las nuevas opciones:"
1510 DISP "DATOS para actualizar la ultima opcion de DATOS"
1520 DISP "CURVAS para actualizar la ultima opcion de CURVAS"
1530 DISP "EJE_X_NORMAL para trazar otro eje X normal en cualquier posicion"
1540 DISP "EJE_Y_NORMAL para trazar otro eje Y normal en cualquier posicion"
1550 DISP "EJE_X_LOG para trazar un eje X logaritmico en cualquier posicion"
1560 DISP "EJE_Y_LOG para trazar un eje Y logaritmico en cualquier posicion"
1570 DISP "Se pueden trazar hasta un maximo de 3 ejes para cada opcion"
1580 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1590 !
1600 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla DATOS
1610 !
1620 CLEAR @ DISP "ON KEY# 6  DATOS"
1630 DISP
1640 DISP "Normalmente se utiliza despues de EJES. Permite introducir hasta un"
1650 DISP "maximo de 9 simbolos para representar los conjuntos de datos. Se"
1660 DISP "distingue entre los simbolos para la PANTALLA y los utilizados para"
1670 DISP "el PLOTTER. Para este ultimo se tiene ademas 10 simbolos especiales"
1680 DISP "Las letras minusculas no quedan centradas"
1690 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1700 !
1710 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla CURVA
1720 !
1730 CLEAR @ DISP "ON KEY# 7  CURVA"
1740 DISP
1750 DISP "Normalmente se utiliza despues de DATOS. Permite almacenar hasta un"
1760 DISP "maximo de 9 curvas distintas. Las curvas a representar se pueden"
1770 DISP "elegir entre los distintos grados de los polinomios de ajuste. En"
1780 DISP "cada caso se imprime en pantalla los coeficientes del desarrollo en"
1790 DISP "potencias de la variable independiente. Se pueden dibujar otras"
1800 DISP "funciones calculadas en el MV/10000"
1810 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1820 !
1830 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla AYUDA
1840 !
1850 CLEAR @ DISP "ON KEY# 8  AYUDA"
1860 DISP
```

```
1870 DISP "Al pulsar esta tecla se tiene acceso a un resumen de las distintas"
1880 DISP "posibilidades de la opcion deseada. Para volver al programa"
1890 DISP "principal pulsar KEY  9"
1900 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1910 !
1920 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla BORRAR CURVAS
1930 !
1940 CLEAR @ DISP "ON KEY# 11  BORRAR CURVAS"
1950 DISP
1960 DISP "Al pulsar esta tecla se reflesca la pantalla con las ultimas"
1970 DISP "opciones de EJES DATOS y CURVA"
1980 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
1990 !
2000 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla PLOTTER_EJES
2010 !
2020 CLEAR @ DISP "ON KEY# 12  PLOTTER EJES"
2030 DISP
2040 DISP "Normalmente se utiliza despues de EJES y con ella se manda al"
2050 DISP "PLOTTER los datos introducidos en EJES"
2060 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
2070 !
2080 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla PLOTTER_DATOS
2090 !
2100 CLEAR @ DISP "ON KEY# 13  PLOTTER DATOS"
2110 DISP
2120 DISP "Normalmente se utiliza despues de DATOS y con ella se manda al"
2130 DISP "PLOTTER los datos introducidos en DATOS"
2140 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
2150 !
2160 ! ------> Funciones realizadas al pulsar la tecla PLOTTER_CURVAS
2170 !
2180 CLEAR @ DISP "ON KEY# 14  PLOTTER CURVAS"
2190 DISP
2200 DISP "Normalmente se utiliza despues de CURVAS y con ella se manda al"
2210 DISP "PLOTTER los datos introducidos en CURVAS"
2220 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
2230 ALPHA @ RETURN
2240 GRAPH @ RETURN
2250 OFF KEY#
2260 !
2270 ! ------> Definicion de la opcion principal de cada KEY LABEL
2280 !
2290 ON KEY# 1,"ENTRADA" GOSUB 2450
2300 ON KEY# 2,"SALIDA" GOSUB 2880
2310 ON KEY# 3,"CORREGIR" GOSUB 3340
2320 ON KEY# 4,"AJUSTE" GOSUB 10120
2330 ON KEY# 5,"EJES" GOSUB 5240
2340 ON KEY# 6,"DATOS" GOSUB 8960
2350 ON KEY# 7,"CURVA" GOSUB 3850
2360 ON KEY# 8,"AYUDA" GOSUB 780
```

```
2370 ON KEY# 9,"ALPHA" GOSUB 2230
2380 ON KEY# 10,"GRAPH" GOSUB 2240
2390 ON KEY# 11,"BORRAR CURVAS" GOSUB 13110
2400 ON KEY# 12,"PLOTTER EJES" GOSUB 12080
2410 ON KEY# 13,"PLOTTER DATOS" GOSUB 12960
2420 ON KEY# 14,"PLOTTER CURVAS" GOSUB 13030
2430 GOSUB 3810
2440 GOTO 2440
2450 CLEAR @ DISP "Imprimo datos de entrada:S/N"
2460 INPUT R$
2470 X6=0 @ ON FNSN GOTO 2480,2490,2500
2480 BEEP @ GOTO 2450
2490 X6=1
2500 OFF KEY #
2510 ON KEY # 1,"TECLADO" GOSUB 2560
2520 ON KEY # 4,"DISCO" GOSUB 2750
2530 ON KEY # 7,"VOLVER" GOSUB 2250
2540 GOSUB 3810
2550 GOTO 2550
2560 DISP "Numero de datos N=                    maximo=",Nmax-1
2570 INPUT N
2580 IF N<2 OR N>Nmax-1 THEN 2500
2590 DISP "Numero de variables NV=               maximo=",NVmax
2600 INPUT NV
2610 IF NV<2 OR NV>NVmax THEN 2500
2620 FOR I=1 TO NV
2630 DISP "Nombre de la variable A$(";I;")"
2640 INPUT A$(I)
2650 NEXT I
2660 FOR I=1 TO N
2670 FOR J=1 TO NV
2680 DISP A$(J);"   X(";I;",";J;")"
2690 INPUT X(I,J)
2700 IF X6=1 THEN DISP USING 2710 ; I,J,X(I,J)
2710 IMAGE 4D,4X,4D,4X,D.6DE
2720 NEXT J
2730 NEXT I
2740 GOTO 3810
2750 DISP "Escribir nombre del fichero F$"
2760 INPUT F$ @GOSUB 3830
2770 ON ERROR GOTO 2750
2780 ASSIGN# 1 TO  F$&Q$
2790 READ# 1 ; N,NV
2800 FOR I=1 TO NV
2810 READ# 1 ; A$(I)
2820 FOR J=1 TO N
2830 READ# 1 ; X(J,I)
2840 NEXT J
2850 NEXT I
2860 ASSIGN# 1 TO  * @ OFF ERROR
```

```
2870 IF X6<> 1 THEN 3810 ELSE T=1 @ GOTO 2950
2880 T=0
2890 OFF KEY#
2900 ON KEY# 1,"PANTALLA" GOSUB 2950
2910 ON KEY# 4,"DISCO" GOSUB 3030
2920 ON KEY# 7,"VOLVER" GOSUB 2250
2930 GOSUB 3810
2940 GOTO 2940
2950 FOR J=1 TO NV
2960 DISP @ DISP A$(J)
2970 FOR I=1 TO N
2980 DISP USING 2710 ; I,J,X(I,J)
2990 IF FP (I/12)=0 OR I=N THEN GOSUB 3840
3000 NEXT I
3010 NEXT J
3020 GOTO 3810
3030 DISP "Nombre del fichero";
3040 INPUT F$ @GOSUB 3830
3050 ON ERROR GOTO 3030
3060 DISP "Creo fichero:S/N";
3070 INPUT R$
3080 ON FNSN GOTO 3090,3100,3160
3090 BEEP @ GOTO 3060
3100 NR=2*8+N*NV*8
3110 FOR I=1 TO NV
3120 NR=NR+3+LEN (A$(I))
3130 NEXT I
3140 NR=CEIL (NR/256)
3150 CREATE F$&Q$,NR
3160 ASSIGN# 1 TO  F$&Q$
3170 PRINT# 1 ; N,NV
3180 FOR I=1 TO NV
3190 PRINT# 1 ; A$(I)
3200 FOR J=1 TO N
3210 PRINT# 1 ; X(J,I)
3220 NEXT J
3230 NEXT I
3240 ASSIGN# 1 TO  *
3250 OFF ERROR
3260 GOTO 3810
3270 DISP "Indice del dato a CORREGIR y numero de la variable (0 para todas)"
3280 DISP "Numero de datos=",N,"Numero de variables=",NV
3290 INPUT I,J @ IF J#0 THEN JI=J @ JF=J ELSE JI=1 @ JF=NV
3300 IF I<1 OR I>N OR J<0 OR J>NV THEN 3340
3310 FOR J=JI TO JF @ DISP A$(J);"  X(";I;",";J;")=";X(I,J)
3320 DISP "Nuevo X(";I;",";J;")="
3330 INPUT X(I,J) @NEXT J @GOTO 3810
3340 OFF KEY#
3350 ON KEY# 1,"CORREGIR" GOSUB 3270
3360 ON KEY# 3,"BORRAR" GOSUB 3420
```

```
3370 ON KEY# 5,"INSERTAR DATO" GOSUB 3550
3380 ON KEY# 7,"INSERTAR VARIABLE" GOSUB 3620
3390 ON KEY# 11,"VOLVER" GOSUB 2250
3400 GOSUB 3810
3410 GOTO 3410
3420 DISP "Indices inicial y final de los datos a BORRAR     numero de datos=",N
3430 INPUT IndI,IndF
3440 IF IndI<1 OR IndF>N OR IndF<IndI THEN 3340
3450 IF IndF=N THEN 3530
3460 FOR K=1 TO NV
3470 JJ=IndI
3480 FOR J=IndF+1 TO N
3490 X(JJ,K)=X(J,K)
3500 JJ=JJ+1
3510 NEXT J
3520 NEXT K
3530 N=N-1-(IndF-IndI)
3540 DISP "N=";N @GOSUB 3840@ GOTO 3810
3550 IF N=Nmax-1 THEN DISP "Maximo numero de datos=",Nmax-1 @ GOTO 3810
3560 N=N+1
3570 FOR K=1 TO NV
3580 DISP A$(K);"  Insertar X(";N;",";K;")="
3590 INPUT X(N,K)
3600 NEXT K
3610 GOTO 3810
3620 IF NV=NVmax THEN DISP "Maximo numero de variables=",NVmax @ GOTO 3810
3630 NV=NV+1
3640 DISP "Nombre de la variable A$(";NV;")"
3650 INPUT A$(NV)
3660 FOR K=1 TO N
3670 DISP "Insertar X(";K;",";NV;")="
3680 INPUT X(K,NV)
3690 NEXT K
3700 GOTO 3810
3710 Y(1),Y(2)=X(1,NX) @ Y(3),Y(4)=X(1,NY)
3720 FOR I=2 TO N
3730 Y(1)=MIN (X(I,NX),Y(1))
3740 Y(3)=MIN (X(I,NY),Y(3))
3750 Y(2)=MAX (X(I,NX),Y(2))
3760 Y(4)=MAX (X(I,NY),Y(4))
3770 NEXT I
3780 DISP USING 3790 ; Y(1),Y(2),Y(3),Y(4)
3790 IMAGE "   MINIMO       MAXIMO"/2(D.6DE,4X,D.6DE/)
3800 RETURN
3810 CLEAR @ KEY LABEL
3820 ALPHA @ DISP "Pulsar opcion deseada" @ RETURN
3830 DISP @ DISP "Escribir nombre del disco .volume o :msus";@ INPUT Q$ @RETURN
3840 DISP @DISP "Pulsar CONT cuando desee continuar" @ BEEP @ PAUSE @ RETURN
3850 IF NTRI#1 THEN 3870
3860 NBORRAR=1 @GOSUB 5270@ NBORRAR=0@ GOTO 3880
```

```
3870 GOSUB 12840
3880 DISP "Numero de orden de la curva                maximo=";NCURVASmax
3890 INPUT NCURVAS ℗ KC=NCURVAS ℗ ZYX=0
3900 IF NINVER=1 THEN NINVERajuste=1
3910 DISP "Numero del tipo de funcion"
3920 DISP "1.............. Y(x1)"
3930 DISP "2.............. MV/10000"
3940 INPUT NF
3950 ON NF GOTO 3960,3980
3960 DISP "Numero de polinomios del ajuste NP(2)=          maximo=",NNP
3970 INPUT NP(2) ℗GOTO 4380
3980 PRINTER IS 10
3990 RESET 10
4000 CONTROL 10,3 ; 15
4010 CONTROL 10,4 ; 14
4020 CONTROL 10,9 ; 129
4030 CONTROL 10,16 ; 1,32
4040 IOBUFFER Z$
4050 Z$=""
4060 DISP "Numero de caracteres en el fichero del MV/10000 maximo=";NCARACTERESmax
4070 INPUT NCARACTERES
4080 DISP "Estoy esperando los datos del MV/10000" ℗ BEEP
4090 TRANSFER 10 TO  Z$ INTR ; COUNT NCARACTERES
4100 N7=50
4110 GOSUB 4330
4120 ENTER Z$ USING "#,K" ; X$
4130 NLEN=LEN (X$)
4140 KC=VAL (X$[2,NLEN])
4150 ENTER Z$ USING "#,K" ; NPUNTOS(KC)
4160 GOTO 4190
4170 GOSUB 4330
4180 ENTER Z$ USING "#,K" ; KC,NPUNTOS(KC)
4190 DISP "Numero de tipo de linea(<9) y longitud LI,LO= de la curva numero ";KC
4200 INPUT LI(KC),LO(KC)
4210 IF LI(KC)<0 OR LI(KC)>8 THEN 4190
4220 IF NTRI#1 THEN 4270
4230 DISP "Pulse la opcion deseada y el valor de la variable correspondiente"
4240 DISP "1....... si permanece constante la variable X          y X="
4250 DISP "2....... si permanece constante la variable Y          e Y="
4260 INPUT PUNTOS3(KC,1),PUNTOS3(KC,2)
4270 FOR I=1 TO NPUNTOS(KC)
4280 GOSUB 4330
4290 ENTER Z$ USING "#,K" ; PUNTOS(I,2*KC-1),PUNTOS(I,2*KC)
4300 NEXT I
4310 IF Z$="" THEN 4370
4320 GOTO 4170
4330 STATUS Z$,1 ; T1,T2
4340 IF T1<N7 AND T2#0 THEN 4330
4350 N7=N7+26
4360 RETURN
```

```
4370 PRINTER IS 1 @ NPRINT=1
4380 ON NF GOTO 4390,13060
4390 GOSUB 10720
4400 DISP "Numero de tipo de linea( <9) y longitud LI,LO="
4410 INPUT LI(KC),LO(KC)
4420 IF LI(KC)<0 OR LI(KC)>8 THEN 3810
4430 LINE TYPE LI(KC),LO(KC) ! PEN UP
4440 DISP "Introducir Xinicial y Xfinal XI,XF="
4450 DISP XI,XF
4460 INPUT XI,XF
4470 X=XI
4480 HH=.3*(X2-X1)/127
4490 NPUNTOS(KC)=0 @ NXYV=0 @ NM=Nmax
4500 X(NM,NYY+2),X(NM,NYY+3),X(NM,NYY+4)=1.E-20
4510 X(NM,NXX)=X
4520 X(NM,NYY)=FNY(X,0)
4530 IF NINVER=1 THEN GOSUB 9720
4540 X(NM,NYY+1)=FNY(X,1)
4550 NPUNTOS(KC)=NPUNTOS(KC)+1
4560 PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1)=X(NM,NX) ! PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NM,NY)
4570 PLOT PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1),PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)
4580 X(NM,NYY+2)=X(NM,NYY) ! X(NM,NYY+4)=X(NM,NYY+1)
4590 X(NM,NXX)=X+HH
4600 X(NM,NYY+3)=HH
4610 IF NXYV=0 THEN X(NM,NYY)=FNY(X+HH,0) ! GOTO 4630
4620 NXYV=0 @ X(NM,NYY)=YV2
4630 IF NINVER=1 THEN GOSUB 9720
4640 DIF=X(NM,NY)-X(NM,NY+2)-X(NM,NY+3)*X(NM,NY+4)
4650 IF ABS (DIF/(Y2-Y1))<.3/178 THEN GOTO 4690
4660 IF ABS (X(NM,NY+3)/(X2-X1))>.3/127 THEN HH=HH/2 ! GOTO 4590
4670 X=MIN (XF,X+HH)
4680 IF X=XF THEN GOTO 4790 ELSE 4540
4690 YV1=X(NM,NYY) ! HH=2*HH
4700 X(NM,NXX)=X+HH
4710 X(NM,NYY)=FNY(X+HH,0)
4720 X(NM,NYY+3)=HH
4730 IF NINVER=1 THEN GOSUB 9720
4740 DIF=X(NM,NY)-X(NM,NY+2)-X(NM,NY+3)*X(NM,NY+4)
4750 IF ABS (DIF/(Y2-Y1))<.3/178 AND X+HH<XF THEN 4690
4760 IF ABS (DIF/(Y2-Y1))<.3/178 AND X+HH>= XF THEN 4790
4770 YV2=X(NM,NYY) ! NXYV=1 ! HH=HH/2 ! X=X+HH ! IF X>= XF THEN 4790
4780 X(NM,NXX)=X ! X(NM,NYY)=YV1 ! GOTO 4530
4790 X(NM,NXX)=XF
4800 X(NM,NYY)=FNY(XF,0)
4810 X(NM,NYY+2),X(NM,NYY+3),X(NM,NYY+4)=1.E-20
4820 IF NINVER=1 THEN GOSUB 9720
4830 NPUNTOS(KC)=NPUNTOS(KC)+1
4840 PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1)=X(NM,NX) ! PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)=X(NM,NY)
4850 PLOT PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC-1),PUNTOS(NPUNTOS(KC),2*KC)
4860 LINE TYPE 1 ! PEN UP
```

```
4870 GOTO 3810
4880 LINE TYPE LI(KC),LO(KC) ℗ PEN UP
4890 NDIB=0 ℗ NM=0
4900 FOR I=1 TO NPUNTOS(KC)
4910 P1=PUNTOS(I,2*KC-1) ℗ P2=PUNTOS(I,2*KC)
4920 IF NTRI#1 THEN 5200
4930 IF ZTS>0 AND Z1<= P2 AND P2<= Z2 THEN NDIB=1 ℗ GOTO 5110
4940 IF ZTS<0 AND Z2<= P2 AND P2<= Z1 THEN NDIB=1 ℗ GOTO 5110
4950 IF NDIB=1 THEN 5050
4960 IF I=NPUNTOS(KC) THEN 5210
4970 IF ZTS>0 AND (Z1>PUNTOS(I+1,2*KC) OR PUNTOS(I+1,2*KC)>Z2) THEN NM=1 ℗ GOTO 5110
4980 IF ZTS<0 AND (Z2>PUNTOS(I+1,2*KC) OR PUNTOS(I+1,2*KC)>Z1) THEN NM=1 ℗ GOTO 5110
4990 DXDY=(P1-PUNTOS(I+1,2*KC-1))/(P2-PUNTOS(I+1,2*KC)) @ NDIB=1
5000 IF ZTS>0 AND Z2>P2 THEN 5040
5010 IF ZTS>0 AND Z2<P2 THEN 5030
5020 IF ZTS<0 AND Z2<P2 THEN 5040
5030 P1=PUNTOS(I+1,2*KC-1)+DXDY*(Z2-PUNTOS(I+1,2*KC)) @ P2=Z2 @ GOTO 5110
5040 P1=PUNTOS(I+1,2*KC-1)+DXDY*(Z1-PUNTOS(I+1,2*KC)) @ P2=Z1 @ GOTO 5110
5050 DXDY=(P1-PUNTOS(I-1,2*KC-1))/(P2-PUNTOS(I-1,2*KC)) @ NDIB=0
5060 IF ZTS>0 AND Z2>P2 THEN 5100
5070 IF ZTS>0 AND Z2<P2 THEN 5090
5080 IF ZTS<0 AND Z2<P2 THEN 5100
5090 P1=PUNTOS(I-1,2*KC-1)+DXDY*(Z2-PUNTOS(I-1,2*KC)) @ P2=Z2 @ GOTO 5110
5100 P1=PUNTOS(I-1,2*KC-1)+DXDY*(Z1-PUNTOS(I-1,2*KC)) @ P2=Z1 @ GOTO 5110
5110 ON PUNTOS3(KC,1) GOTO 5120,5160
5120 XL=(-((PUNTOS3(KC,2)-A3)/A3N)+(P1-B3)/B3N)*COS (30)
5130 YL=(P2-C3)/C3N-((PUNTOS3(KC,2)-A3)/A3N+(P1-B3)/B3N)*.5
5140 IF NM#1 THEN PLOT XL,YL ELSE MOVE XL,YL @ NM=0
5150 GOTO 5210
5160 XL=(-((P1-A3)/A3N)+(PUNTOS3(KC,2)-B3)/B3N)*COS (30)
5170 YL=(P2-C3)/C3N-((P1-A3)/A3N+(PUNTOS3(KC,2)-B3)/B3N)*.5
5180 IF NM#1 THEN PLOT XL,YL ELSE MOVE XL,YL @ NM=0
5190 GOTO 5210
5200 PLOT P1,P2
5210 NEXT I
5220 LINE TYPE 1 @ PEN UP
5230 GOTO 3810
5240 NTRI=0 @ NBORRAR=0
5250 CLEAR @ DEG @ LORG 5 @ GCLEAR
5260 GCLEAR
5270 NPRINT=1
5280 PRINTER IS 1 @ PLOTTER IS 1
5290 LIMIT 0,125,0,75 ℗ FRAME @ LOCATE 25,145,9,97
5300 IF NBORRAR=1 THEN 5360
5310 OFF KEY#
5320 ON KEY# 1,"BIDIMENSIONAL" GOSUB 8270
5330 ON KEY# 7,"TRIDIMENSIONAL" GOSUB 5360
5340 GOSUB 3810
5350 GOTO 5350
5360 UNIDAD=52/(8*COS (30))
```

```
5370 NDZ=(130-104*TAN (30))/UNIDAD
5380 SCALE -(52/UNIDAD),52/UNIDAD,-(104*TAN (30)/UNIDAD),NDZ
5390 LINE TYPE 4,3
5400 MOVE 0,0 @ DRAW -(8*COS (30)),-4
5410 MOVE 0,0 @ DRAW 8*COS (30),-4
5420 MOVE 0,0 @ DRAW 0,NDZ
5430 LINE TYPE 1,1
5440 U=.15
5450 IF NBORRAR=1 THEN 6550
5460 EXN=0 @ EYN=0 @ EZN=0
5470 NTRI=1
5480 OFF KEY#
5490 ON KEY# 1,"EJE X NORMAL" GOSUB 5600
5500 ON KEY# 3,"EJE Y NORMAL" GOSUB 6040
5510 ON KEY# 5,"EJE Z NORMAL" GOSUB 6480
5520 ON KEY# 8,"EJE X LOG" GOSUB 6990
5530 ON KEY# 10,"EJE Y LOG" GOSUB 7410
5540 ON KEY# 12,"EJE Z LOG" GOSUB 7830
5550 ON KEY# 7,"VOLVER" GOSUB 2250
5560 ON KEY# 9,"DATOS" GOSUB 12990
5570 ON KEY# 13,"CURVAS" GOSUB 13060
5580 GOSUB 3810
5590 GOTO 5590
5600 EXN=1
5610 DISP "Valor de X en el centro y en el extremo"
5620 INPUT X1,X2
5630 A3=X1 @ A3N=(X2-X1)/8
5640 DISP "Distancia (+) entre las marcas en el eje X"
5650 INPUT XTS @ IF X2<X1 THEN XTS=-XTS
5660 DISP "Numero de marcas pequeñas entre las grandes en el eje X"
5670 INPUT XMC
5680 MOVE 0,-8 @ LDIR COS (30),.5 @ LORG 6 @ MC=0
5690 FOR XI=X2-TS TO X1 STEP -XTS
5700 XL=(-((XI-A3)/A3N)+8)*COS (30)
5710 YL=-(((XI-A3)/A3N+8)*.5)
5720 DRAW XL,YL
5730 MC=MC+1
5740 IF FP (MC/(XMC+1))#0 THEN 5800
5750 IDRAW -(2*U*COS (30)),2*U*.5 @ IDRAW 2*U*COS (30),-(2*U*.5)
5760 IMOVE 2*U*COS (30),-(2*U*.5)
5770 LABEL USING "K" ; XI
5780 MOVE XL,YL
5790 GOTO 5810
5800 IDRAW -(U*COS (30)),U*.5 @ IDRAW U*COS (30),-(U*.5)
5810 NEXT XI
5820 MCX=MC
5830 IF NPRINT#1 THEN RETURN
5840 MOVE 0,NDZ @ MC=MCX
5850 FOR XI=X1+XTS TO X2 STEP XTS
5860 XL=(-((XI-A3)/A3N))*COS (30)
```

```
5870 YL=NDZ-(XI-A3)/A3N*.5
5880 DRAW XL,YL
5890 MC=MC-1
5900 IF FP (MC/(XMC+1))#0 THEN 5930
5910 IDRAW 0,-(2*U) @ IDRAW 0,2*U
5920 GOTO 5940
5930 IDRAW 0,-U @ IDRAW 0,U
5940 NEXT XI
5950 IF NBORRAR=1 THEN 6010
5960 IF NPRINT#1 THEN RETURN
5970 DISP "Rotulo sobre el eje X"
5980 INPUT RX$
5990 XLX=(-4+10)*COS (30)
6000 YLX=-((4+10)*.5)
6010 MOVE XLX,YLX @ LABEL USING "K" ; RX$
6020 IF NBORRAR=1 THEN RETURN
6030 GOTO 3810
6040 EYN=1
6050 DISP "Valor de Y en el centro y en el extremo"
6060 INPUT Y1,Y2
6070 B3=Y1 @ B3N=(Y2-Y1)/8
6080 DISP "Distancia (+) entre las marcas en el eje Y"
6090 INPUT YTS @IF Y2<Y1 THEN YTS=-YTS
6100 DISP "Numero de marcas pequeñas entre las grandes en el eje Y"
6110 INPUT YMC
6120 MOVE -(8*COS (30)),-4 @ LDIR COS (30),-.5 @ LORG 6 @ MC=0
6130 FOR YI=Y1+YTS TO Y2 STEP YTS
6140 XL=(-8+(YI-B3)/B3N)*COS (30)
6150 YL=-(((YI-B3)/B3N+8)*.5)
6160 DRAW XL,YL
6170 MC=MC+1
6180 IF FP (MC/(YMC+1))#0 THEN 6240
6190 IDRAW 2*U*COS (30),2*U*.5 @ IDRAW -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
6200 IMOVE -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
6210 LABEL USING "K" ; YI
6220 MOVE XL,YL
6230 GOTO 6250
6240 IDRAW U*COS (30),U*.5 @ IDRAW -(U*COS (30)),-(U*.5)
6250 NEXT YI
6260 MCY=MC
6270 IF NPRINT#1 THEN RETURN
6280 MOVE 8*COS (30),NDZ-4 @ MC=MCY
6290 FOR YI=Y2-YTS TO Y1 STEP -YTS
6300 XL=(YI-B3)/B3N*COS (30)
6310 YL=NDZ-(YI-B3)/B3N*.5
6320 DRAW XL,YL
6330 MC=MC-1
6340 IF FP (MC/(YMC+1))#0 THEN 6370
6350 IDRAW 0,-(2*U) @ IDRAW 0,2*U
6360 GOTO 6380
```

```
6370 IDRAW 0,-U @ IDRAW 0,U
6380 NEXT YI
6390 IF NBORRAR=1 THEN 6450
6400 IF NPRINT 1 THEN RETURN
6410 DISP "Rotulo sobre el eje Y"
6420 INPUT RY$
6430 XLY=(-10+4)*COS (30)
6440 YLY=-((10+4)*.5)
6450 MOVE XLY,YLY @ LABEL USING "K" ; RY$
6460 IF NBORRAR=1 THEN RETURN
6470 GOTO 3810
6480 EZN=1
6490 DISP "Valor de Z en el centro y en el extremo"
6500 INPUT Z1,Z2
6510 DISP "Distancia (+) entre las marcas en el eje Z"
6520 INPUT ZTS @ IF Z2<Z1 THEN ZTS=-ZTS
6530 DISP "Numero de marcas pequeñas entre las grandes en el eje Z"
6540 INPUT ZMC
6550 C3=Z1 @C3N=(Z2-Z1)/NDZ
6560 IF NBORRAR=1 THEN RETURN
6570 MOVE -(8*COS (30)),NDZ-4 @ LDIR 0 @ LORG 8 @ MC=0
6580 IDRAW 2*U*COS (30),2*U*.5 @ IDRAW -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
6590 IMOVE -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
6600 LABEL USING "K" ; Z2
6610 MOVE -(8*COS (30)),NDZ-4
6620 XL=-(8*COS (30))
6630 FOR ZI=Z2-ZTS TO Z1 STEP -ZTS
6640 YL=(ZI-C3)/C3N-8*.5
6650 DRAW XL,YL
6660 MC=MC+1
6670 IF FP (MC/(ZMC+1))#0 THEN 6730
6680 IDRAW 2*U*COS (30),2*U*.5 @ IDRAW -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
6690 IMOVE -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
6700 LABEL USING "K" ; ZI
6710 MOVE XL,YL
6720 GOTO 6740
6730 IDRAW U*COS (30),U*.5 @ IDRAW -(U*COS (30)),-(U*.5)
6740 NEXT ZI
6750 MCZ=MC
6760 IF NPRINT#1 THEN RETURN
6770 MOVE 8*COS (30),-4 @ MC=MCZ
6780 XL=8*COS (30)
6790 FOR ZI=Z1+ZTS TO Z2 STEP ZTS
6800 YL=(ZI-C3)/C3N-8*.5
6810 DRAW XL,YL
6820 MC=MC-1
6830 IF FP (MC/(ZMC+1))#0 THEN 6860
6840 IDRAW -(2*U*COS (30)),2*U*.5 @ IDRAW 2*U*COS (30),-(2*U*.5)
6850 GOTO 6870
6860 IDRAW -(U*COS (30)),U*.5 @ IDRAW U*COS (30),-(U*.5)
```

```
6870 NEXT ZI
6880 IF NBORRAR=1 THEN 6940
6890 IF NPRINT#1 THEN RETURN
6900 DISP "Rotulo sobre el eje Z"
6910 INPUT RZ$
6920 XLZ=(-10.7)*COS (30)
6930 YLZ=NDZ/2-4
6940 LDIR 90 @ LORG 4
6950 MOVE XLZ,YLZ @ LABEL USING "K" ; RZ$
6960 IF NBORRAR=1 THEN RETURN
6970 IF NPRINT#1 THEN RETURN
6980 GOTO 3810
6990 EXN=0
7000 DISP "Valor de X en el centro y en el extremo"
7010 INPUT X1,X2
7020 A3=X1 @ A3N=(X2-X1)/8
7030 XTS=1
7040 IF X2<X1 THEN XTS=-XTS
7050 MOVE 0,-8 @ LDIR COS (30),.5 @ LORG 6
7060 I1=2 @ I2=9
7070 IF XTS=1 THEN I1=9 @ I2=2
7080 FOR XI=X2 TO X1+XTS STEP -XTS
7090 FOR I=I1 TO I2 STEP -XTS
7100 XL=(-((XI+LGT (I)-(XTS+1)/2-A3)/A3N)+8)*COS (30)
7110 YL=-(((XI+LGT (I)-(XTS+1)/2-A3)/A3N+8)*.5)
7120 DRAW XL,YL
7130 IDRAW -(U*COS (30)),U*.5 @ IDRAW U*COS (30),-(U*.5)
7140 NEXT I
7150 XL=(-((XI-XTS-A3)/A3N)+8)*COS (30)
7160 YL=-(((XI-XTS-A3)/A3N+8)*.5)
7170 DRAW XL,YL
7180 IDRAW -(2*U*COS (30)),2*U*.5 @ IDRAW 2*U*COS (30),-(2*U*.5)
7190 IMOVE 2*U*COS (30),-(2*U*.5)
7200 LABEL USING "K" ; XI-XTS
7210 MOVE XL,YL
7220 NEXT XI
7230 IF NPRINT#1 THEN RETURN
7240 MOVE 0,NDZ
7250 I1=2 @ I2=9
7260 IF XTS=-1 THEN I1=9 @ I2=2
7270 FOR XI=X1 TO X2-XTS STEP XTS
7280 FOR I=I1 TO I2 STEP XTS
7290 XL=(-((XI+LGT (I)-(1-XTS)/2-A3)/A3N))*COS (30)
7300 YL=NDZ-(XI+LGT (I)-(1-XTS)/2-A3)/A3N*.5
7310 DRAW XL,YL
7320 IDRAW 0,-U @ IDRAW 0,U
7330 NEXT I
7340 XL=(-((XI+XTS-A3)/A3N))*COS (30)
7350 YL=NDZ-(XI+XTS-A3)/A3N*.5
7360 DRAW XL,YL
```

```
7370 IDRAW 0,-(2*U) @ IDRAW 0,2*U
7380 NEXT XI
7390 IF NBORRAR=1 THEN 6010
7400 GOTO 5960
7410 EYN=0
7420 DISP "Valor de Y en el centro y en el extremo"
7430 INPUT Y1,Y2
7440 B3=Y1 @ B3N=(Y2-Y1)/8
7450 YTS=1
7460 IF Y2<Y1 THEN YTS=-YTS
7470 MOVE -(8*COS (30)),-4 @ LDIR COS (30),-.5 @ LORG 6
7480 I1=2 @ I2=9
7490 IF YTS=-1 THEN I1=9 @ I2=2
7500 FOR YI=Y1 TO Y2-YTS STEP YTS
7510 FOR I=I1 TO I2 STEP YTS
7520 XL=(-8+(YI+LGT (I)-(1-YTS)/2-B3)/B3N)*COS (30)
7530 YL=-(((YI+LGT (I)-(1-YTS)/2-B3)/B3N+8)*.5)
7540 DRAW XL,YL
7550 IDRAW U*COS (30),U*.5 @ IDRAW -(U*COS (30)),-(U*.5)
7560 NEXT I
7570 XL=(-8+(YI+YTS-B3)/B3N)*COS (30)
7580 YL=-(((YI+YTS-B3)/B3N+8)*.5)
7590 DRAW XL,YL
7600 IDRAW 2*U*COS (30),2*U*.5 @ IDRAW -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
7610 IMOVE -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
7620 LABEL USING "K" ; YI+YTS
7630 MOVE XL,YL
7640 NEXT YI
7650 IF NPRINT#1 THEN RETURN
7660 MOVE 8*COS (30),NDZ-4
7670 I1=2 @ I2=9
7680 IF YTS=1 THEN I1=9 @ I2=2
7690 FOR YI=Y2 TO Y1+YTS STEP -YTS
7700 FOR I=I1 TO I2 STEP -YTS
7710 XL=(YI+LGT (I)-(YTS+1)/2-B3)/B3N*COS (30)
7720 YL=NDZ-(YI+LGT (I)-(YTS+1)/2-B3)/B3N*.5
7730 DRAW XL,YL
7740 IDRAW 0,-U @ IDRAW 0,U
7750 NEXT I
7760 XL=(YI-YTS-B3)/B3N*COS (30)
7770 YL=NDZ-(YI-YTS-B3)/B3N*.5
7780 DRAW XL,YL
7790 IDRAW 0,-(2*U) @ IDRAW 0,2*U
7800 NEXT YI
7810 IF NBORRAR=1 THEN 6450
7820 GOTO 6400
7830 EZN=0
7840 DISP "Valor de Z en el centro y en el extremo"
7850 INPUT Z1,Z2
7860 ZTS=1
```

```
7870 IF Z2<Z1 THEN ZTS=-ZTS
7880 C3=Z1 @ C3N=(Z2-Z1)/NDZ
7890 MOVE -(8*COS (30)),NDZ-4 @ LDIR 0 @ LORG 8
7900 IDRAW 2*U*COS (30),2*U*.5 @ IDRAW -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
7910 IMOVE -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
7920 LABEL USING "K" ; Z2
7930 MOVE -(8*COS (30)),NDZ-4
7940 I1=2 @ I2=9
7950 IF ZTS=1 THEN I1=9 @ I2=2
7960 XL=-(8*COS (30))
7970 FOR ZI=Z2 TO Z1+ZTS STEP -ZTS
7980 FOR I=I1 TO I2 STEP -ZTS
7990 YL=(ZI+LGT (I)-(ZTS+1)/2-C3)/C3N-8*.5
8000 DRAW XL,YL
8010 IDRAW U*COS (30),U*.5 @ IDRAW -(U*COS (30)),-(U*.5)
8020 NEXT I
8030 YL=(ZI-ZTS-C3)/C3N-8*.5
8040 DRAW XL,YL
8050 IDRAW 2*U*COS (30),2*U*.5 @ IDRAW -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
8060 IMOVE -(2*U*COS (30)),-(2*U*.5)
8070 LABEL USING "K" ; ZI-ZTS
8080 MOVE XL,YL
8090 NEXT ZI
8100 IF NPRINT#1 THEN RETURN
8110 MOVE 8*COS (30),-4
8120 I1=2 @ I2=9
8130 IF ZTS=-1 THEN I1=9 @ I2=2
8140 XL=8*COS (30)
8150 FOR ZI=Z1 TO Z2-ZTS STEP ZTS
8160 FOR I=I1 TO I2 STEP ZTS
8170 YL=(ZI+LGT (I)-(1-ZTS)/2-C3)/C3N-8*.5
8180 DRAW XL,YL
8190 IDRAW -(U*COS (30)),U*.5 @ IDRAW U*COS (30),-(U*.5)
8200 NEXT I
8210 YL=(ZI+ZTS-C3)/C3N-8*.5
8220 DRAW XL,YL
8230 IDRAW -(2*U*COS (30)),2*U*.5 @ IDRAW 2*U*COS (30),-(2*U*.5)
8240 NEXT ZI
8250 IF NBORRAR=1 THEN 6940
8260 GOTO 6890
8270 FRAME
8280 GOSUB 3710
8290 DISP "Introducir Xminimo X1="
8300 INPUT X1
8310 DISP "Introducir Xmaximo X2="
8320 INPUT X2
8330 IF X1>= X2 THEN 3810
8340 DISP "Introducir Yminimo Y1="
8350 INPUT Y1
8360 DISP "Introducir Ymaximo Y2="
```

```
8370 INPUT Y2
8380 IF Y1>= Y2 THEN 3810
8390 SCALE X1,X2,Y1,Y2
8400 DISP "Numero de decimales en el eje X y en el eje Y DEX,DEY="
8410 INPUT DEX,DEY
8420 FXD DEX,DEY
8430 DISP "Punto (X,Y) de interseccion de los ejes XINT,YINT="
8440 INPUT XINT,YINT
8450 DISP "Distancia entre las marcas en los ejes X(-) e Y(+) XTS,YTS="
8460 INPUT XTS,YTS
8470 DISP "Numero de marcas pequeñas entre las grandes en los ejes X e Y XMC,YMC="
8480 INPUT XMC,YMC
8490 LAXES XTS,YTS,XINT,YINT,XMC+1,YMC+1 @ ALPHA
8500 LORG 5
8510 DISP "Rotulo sobre el eje X RX$="
8520 INPUT RX$
8530 XLX=X1+(X2-X1)/2
8540 YLX=Y1-7.8*(Y2-Y1)/100
8550 MOVE XLX,YLX
8560 LABEL RX$ @ ALPHA
8570 DISP "Rotulo sobre el eje Y RY$="
8580 INPUT RY$
8590 YLY=Y1+(Y2-Y1)/2
8600 XLY=X1-18*(X2-X1)/100
8610 MOVE XLY,YLY @ LDIR 90
8620 LABEL RY$ @ ALPHA @ LDIR 0
8630 EXN=0 @ EYN=0 @ EXL=0 @ EYL=0
8640 OFF KEY#
8650 ON KEY# 1,"EJE X NORMAL" GOSUB 8740
8660 ON KEY# 3,"EJE Y NORMAL" GOSUB 8790
8670 ON KEY# 5,"EJE X LOG" GOSUB 8840
8680 ON KEY# 7,"EJE Y LOG" GOSUB 8900
8690 ON KEY# 9,"DATOS" GOSUB 12990
8700 ON KEY# 11,"VOLVER" GOSUB 2250
8710 ON KEY# 13,"CURVAS" GOSUB 13060
8720 GOSUB 3810
8730 GOTO 8730
8740 EXN=EXN+1 @ DISP "Coordenada Y de interseccion del eje X YINT(EXN)="
8750 INPUT YINT(EXN)
8760 XAXIS YINT(EXN),(SGN (X1-XINT)+SGN (X2-XINT))*(-(XTS*(XMC+1))),X1,X2
8770 IF XMC#0 THEN XAXIS YINT(EXN),(SGN (X1-XINT)+SGN (X2-XINT))*(-XTS),X1,X2
8780 GOTO 3810
8790 EYN=EYN+1 @ DISP "Coordenada X de interseccion del eje Y XINT(EYN)="
8800 INPUT XINT(EYN)
8810 YAXIS XINT(EYN),(SGN (Y1-YINT)+SGN (Y2-YINT))*YTS*(YMC+1),Y1,Y2
8820 IF YMC#0 THEN YAXIS XINT(EYN),(SGN (Y1-YINT)+SGN (Y2-YINT))*YTS,Y1,Y2
8830 GOTO 3810
8840 EXL=EXL+1 @ DISP "Coordenada Y de interseccion del eje X YINT(EXL)="
8850 INPUT YINT(EXL)
8860 XAXIS YINT(EXL),-XTS,X1,X2
```

```
8870 FOR I=2 TO 9
8880 XAXIS YINT(EXL),-XTS,X1+LGT (I),X2
8890 NEXT I @ GOTO 3810
8900 EYL=EYL+1 @ DISP "Coordenada X de interseccion del eje Y XINT(EYL)="
8910 INPUT XINT(EYL)
8920 YAXIS XINT(EYL),YTS,Y1,Y2
8930 FOR I=2 TO 9
8940 YAXIS XINT(EYL),YTS,Y1+LGT (I),Y2
8950 NEXT I @ GOTO 3810
8960 IF NTRI#1 THEN 8980
8970 NBORRAR=1 @ GOSUB 5270 @ NBORRAR=0 @ GOTO 8990
8980 GOSUB 12840
8990 DISP "Numero de orden del simbolo                    maximo=";NCURVASmax
9000 INPUT NSIMBOL @KS=NSIMBOL
9010 DISP "Introducir el numero del simbolo deseado"
9020 DISP "1..... Triangulo vacio"
9030 DISP "2..... Triangulo lleno"
9040 DISP "3..... Cuadrado vacio"
9050 DISP "4..... Cuadrado lleno"
9060 DISP "5..... Pentagono vacio"
9070 DISP "6..... Pentagono lleno"
9080 DISP "7..... Hexagono vacio"
9090 DISP "8..... Hexagono lleno"
9100 DISP "9..... Circulo vacio"
9110 DISP "10..... Circulo lleno"
9120 DISP "11..... Simbolo del teclado (las minusculas no quedan centradas)"
9130 INPUT NL(KS)
9140 DISP "Pulse un simbolo del teclado para la PANTALLA" @ INPUT L$(KS)
9150 NSIMBOL(KS)=N
9160 FOR I=1 TO N
9170 SIMBOL(I,2*KS-1)=X(I,NX)
9180 SIMBOL(I,2*KS)=X(I,NY)
9190 NEXT I
9200 IF NTRI#1 THEN 9250
9210 DISP "Pulse la opcion deseada y el valor de la variable correspondiente"
9220 DISP "1..... si permanece constante la variable X          y X="
9230 DISP "2..... si permanece constante la variable Y          e Y="
9240 INPUT SIMBOL3(KS,1),SIMBOL3(KS,2)
9250 LDIR 0 @ LORG 5
9260 FOR I=1 TO NSIMBOL(KS)
9270 IF NTRI#1 THEN 9370
9280 ON SIMBOL3(KS,1) GOTO 9290,9330
9290 XL=(-((SIMBOL3(KS,2)-A3)/A3N)+(SIMBOL(I,2*KS-1)-B3)/B3N)*COS (30)
9300 YL=(SIMBOL(I,2*KS)-C3)/C3N-((SIMBOL3(KS,2)-A3)/A3N+(SIMBOL(I,2*KS-1)-B3)/B3N)*.5
9310 MOVE XL,YL
9320 GOTO 9380
9330 XL=(-((SIMBOL(I,2*KS-1)-A3)/A3N)+(SIMBOL3(KS,2)-B3)/B3N)*COS (30)
9340 YL=(SIMBOL(I,2*KS)-C3)/C3N-((SIMBOL(I,2*KS-1)-A3)/A3N+(SIMBOL3(KS,2)-B3)/B3N)*.5
9350 MOVE XL,YL
9360 GOTO 9380
```

```
9370 MOVE SIMBOL(I,2*KS-1),SIMBOL(I,2*KS)
9380 IF NPRINT=1 THEN 9500
9390 ON NL(KS) GOTO 9400,9410,9420,9430,9440,9450,9460,9470,9480,9490,9500
9400 PRINT "CI60,120" @ GOTO 9510
9410 PRINT "CI60,120;WG60,0,360,120" @ GOTO 9510
9420 PRINT "CI60,90" @ GOTO 9510
9430 PRINT "CI60,90;WG60,0,360,90" @ GOTO 9510
9440 PRINT "CI60,72" @ GOTO 9510
9450 PRINT "CI60,72;WG60,0,360,72" @ GOTO 9510
9460 PRINT "CI60,60" @ GOTO 9510
9470 PRINT "CI60,60;WG60,0,360,60" @ GOTO 9510
9480 PRINT "CI55,36" @ GOTO 9510
9490 PRINT "CI55,36;WG55,0,360,36" @ GOTO 9510
9500 LABEL L$(KS)
9510 NEXT I
9520 PEN UP @ GOTO 3810
9530 CLEAR
9540 DISP "1....... Xi+C en Xk"
9550 DISP "2....... C/Xi en Xk"
9560 DISP "3....... Xi*C en Xk"
9570 DISP "4....... C+log Xi en Xk"
9580 DISP "5....... 10^Xi en Xk"
9590 DISP "6....... ln Xi en Xk"
9600 DISP "7....... e^Xi en Xk"
9610 DISP "8....... tanh Xi en Xk"
9620 DISP "9....... arctanh Xi en Xk"
9630 DISP "10...... ABS((C*EMKS*1E-3*Xi)/(4*BOLTZ)) en Xk"
9640 DISP "11...... Xi/Xj en Xk"
9650 DISP "12...... Xi*Xj*C en Xk"
9660 DISP "13...... C en Xk"
9670 DISP "14...... Xi+Xj en Xk"
9680 DISP "15...... Xi-Xj en Xk"
9690 DISP "16...... Xi^C en Xk"
9700 DISP "17...... Xi*Xj^C en Xk"
9710 RETURN
9720 IF NINVERajuste=1 THEN NN=Nmax @ J=Nmax-1 ELSE NN=N @ J=0
9730 J=J+1
9740 FOR I=1 TO NTRANS
9750 II=ITRG(I,1) @ JJ=ITRG(I,2) @ KK=ITRG(I,3) @ LL=ITRG(I,4)
9760 ON LL GOTO 9770,9790,9810,9830,9850,9870,9890,9910,9930,9950,9970,9990
                ,10010,10030,10050,10070,10090
9770 X(J,KK)=X(J,II)+CO(I)
9780 GOTO 10100
9790 X(J,KK)=CO(I)/X(J,II)
9800 GOTO 10100
9810 X(J,KK)=X(J,II)*CO(I)
9820 GOTO 10100
9830 X(J,KK)=CO(I)+LGT (X(J,II))
9840 GOTO 10100
9850 X(J,KK)=10^X(J,II)
```

```
9860 GOTO 10100
9870 X(J,KK)=LOG (X(J,II))
9880 GOTO 10100
9890 X(J,KK)=EXP (X(J,II))
9900 GOTO 10100
9910 T=EXP (2*X(J,II)) @ X(J,KK)=(T-1)/(T+1)
9920 GOTO 10100
9930 X(J,KK)=LOG ((1+X(J,II))/(1-X(J,II)))/2
9940 GOTO 10100
9950 X(J,KK)=ABS (CO(I)*EMKS*.001*X(J,II)/(4*BOLTZ))
9960 GOTO 10100
9970 X(J,KK)=X(J,II)/X(J,JJ)
9980 GOTO 10100
9990 X(J,KK)=X(J,II)*X(J,JJ)*CO(I)
10000 GOTO 10100
10010 X(J,KK)=CO(I)
10020 GOTO 10100
10030 X(J,KK)=X(J,II)+X(J,JJ)
10040 GOTO 10100
10050 X(J,KK)=X(J,II)-X(J,JJ)
10060 GOTO 10100
10070 X(J,KK)=X(J,II)^CO(I)
10080 GOTO 10100
10090 X(J,KK)=X(J,II)*X(J,JJ)^CO(I)
10100 NEXT I
10110 IF J>= NN THEN RETURN ELSE 9730
10120 NTRANS=0 @ NINVER=0
10130 OFF KEY#
10140 ON KEY# 1,"TRANSFORMACIONES" GOSUB 10860
10150 ON KEY# 3,"AJUSTAR DATOS" GOSUB 11580
10160 ON KEY# 5,"TRANSF INVERSAS" GOSUB 11560
10170 ON KEY# 7,"COEFICIENTES" GOSUB 10210
10180 ON KEY# 11,"VOLVER" GOSUB 2250
10190 GOSUB 3810
10200 GOTO 10200
10210 OFF KEY#
10220 ON KEY# 1,"TECLADO" GOSUB 10280
10230 ON KEY# 3,"ENTRADA DISCO" GOSUB 10360
10240 ON KEY# 5,"SALIDA DISCO" GOSUB 10530
10250 ON KEY# 7,"VOLVER" GOSUB 10130
10260 GOSUB 3810
10270 GOTO 10270
10280 DISP "Caracteristicas de la funcion  A$(NVmax)="
10290 INPUT A$(NVmax)
10300 DISP "Numero de polinomios y orden NP(2),NP(1)=          maximo=",NPmax
10310 INPUT NP(2),NP(1)@ NNP=NP(2)
10320 FOR I=1 TO NP(2)
10330 DISP "ALPHA    BETA    y    COEFICIENTE    ",I
10340 INPUT AL(I),BE(I),C1(I)
10350 NEXT I @ GOTO 3810
```

```
10360 DISP "Escribir nombre del fichero F$"
10370 INPUT F$ @GOSUB 3830
10380 ON ERROR GOTO 10360
10390 ASSIGN# 1 TO  F$&Q$
10400 DISP "Caracteristicas de la funcion  A$(NVmax)="
10410 READ# 1 ; A$(NVmax)
10420 DISP A$(NVmax)
10430 READ# 1 ; NP(2),NP(1)@ NNP=NP(2)
10440 DISP "ALPHA    BETA    y    COEFICIENTE   "
10450 FOR I=1 TO NP(2)
10460 READ# 1 ; AL(I),BE(I),C1(I)
10470 DISP I,AL(I),BE(I),C1(I)
10480 IF FP (I/12)=0 OR I=NP(1) THEN GOSUB 3840
10490 NEXT I
10500 ASSIGN# 1 TO  *
10510 OFF ERROR
10520 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
10530 DISP "Nombre del fichero";
10540 INPUT F$ @GOSUB 3830
10550 ON ERROR GOTO 10530
10560 DISP "Creo fichero:S/N";
10570 INPUT R$
10580 ON FNSN GOTO 10590,10600,10630
10590 BEEP @ GOTO 10560
10600 NR=3+LEN (A$(NVmax))+2*8+3*NP(2)*8
10610 NR=CEIL (NR/256)
10620 CREATE F$&Q$,NR
10630 ASSIGN# 1 TO  F$&Q$
10640 PRINT# 1 ; A$(NVmax)
10650 PRINT# 1 ; NP(2),NP(1)
10660 FOR I=1 TO NP(2)
10670 PRINT# 1 ; AL(I),BE(I),C1(I)
10680 NEXT I
10690 ASSIGN# 1 TO  *
10700 OFF ERROR
10710 GOTO 3810
10720 NG(2)=NP(2)-1 @ NG(1)=NP(1)
10730 DISP "Coeficientes para la funcion Y(x1)"
10740 K=FNCP
10750 II2=0
10760 FOR I2=1 TO NP(2)
10770 II2=II2+I2-1
10780 CX(I2)=0
10790 II4=II2
10800 FOR I4=I2 TO NP(2)
10810 CX(I2)=CX(I2)+C1(I4)*CP(II4+I2) @ II4=II4+I4
10820 NEXT I4
10830 DISP "Coeficiente de orden ";I2-1;"=  ";CX(I2)
10840 NEXT I2
10850 GOTO 3840
10860 NINVER=0 @ NINVERajuste=0
```

```
10870 OFF KEY#
10880 ON KEY# 1,"TECLADO" GOSUB 11320
10890 ON KEY# 3,"ENTRADA DISCO" GOSUB 11150
10900 ON KEY# 5,"SALIDA DISCO" GOSUB 10940
10910 ON KEY# 7,"VOLVER" GOSUB 10130
10920 GOSUB 3810
10930 GOTO 10930
10940 DISP "Nombre del fichero";
10950 INPUT F$ @ GOSUB 3830
10960 ON ERROR GOTO 10940
10970 DISP "Creo fichero:S/N";
10980 INPUT R$
10990 ON FNSN GOTO 11000,11010,11040
11000 BEEP @ GOTO 10970
11010 NR=3+LEN (A$(NVmax))+8+5*NTRANS*8+2*8
11020 NR=CEIL (NR/256)
11030 CREATE F$&Q$,NR
11040 ASSIGN# 1 TO  F$&Q$
11050 PRINT# 1 ; A$(NVmax)
11060 PRINT# 1 ; NTRANS
11070 FOR I=1 TO NTRANS
11080 PRINT# 1 ; ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
11090 NEXT I
11100 PRINT# 1 ; NX
11110 PRINT# 1 ; NY
11120 ASSIGN# 1 TO  *
11130 OFF ERROR
11140 GOTO 3810
11150 DISP "Escribir nombre del fichero F$"
11160 INPUT F$ @ GOSUB 3830
11170 ON ERROR GOTO 11150
11180 ASSIGN# 1 TO  F$&Q$
11190 READ# 1 ; A$(NVmax) @ DISP A$(NVmax)
11200 READ# 1 ; NTRANS @ DISP NTRANS
11210 DISP "COLUMNAi  COLUMNAj  COLUMNAk  COEFICIENTE  TRANSFORMACION"
11220 FOR I=1 TO NTRANS
11230 READ# 1 ; ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
11240 DISP I;ITRG(I,1);ITRG(I,2);ITRG(I,3);CO(I);ITRG(I,4)
11250 NEXT I
11260 DISP "Numero de la variable independiente NX="; @ READ# 1 ; NX @ DISP NX
11270 DISP "Numero de la variable dependiente NY="; @ READ# 1 ; NY @ DISP NY
11280 ASSIGN# 1 TO  *
11290 OFF ERROR
11300 GOSUB 9720 @ GOSUB 3710 @ GOSUB 3840 @ IF NINVER=1 THEN 3810
11310 XI=Y(1) @ XF=Y(2) @ NXX=NX @ NYY=NY @ GOTO 3810
11320 GOSUB 9530
11330 DISP "Resumen de las transformaciones a realizar     A$(NVmax)="
11340 INPUT A$(NVmax)
11350 DISP "Numero de transformaciones a realizar           maximo=",NTRANSmax
11360 INPUT NTRANS
```

```
11370 IF NTRANS<1 OR NTRANS>NTRANSmax THEN 3810
11380 FOR I=1 TO NTRANS
11390 DISP "COLUMNAi COLUMNAj COLUMNAk CONSTANTE y numero de su transformacion ",I
11400 INPUT ITRG(I,1),ITRG(I,2),ITRG(I,3),CO(I),ITRG(I,4)
11410 IF ITRG(I,4)<1 OR ITRG(I,3)<1 OR ITRG(I,2)<1 OR ITRG(I,1)<1 THEN 3810
11420 IF ITRG(I,4)>17 THEN DISP "El codigo maximo es 17" @ GOTO 11390
11430 K=0
11440 IF ITRG(I,1)>NVmax OR ITRG(I,2)>NVmax OR ITRG(I,3)>NVmax THEN K=1
11450 IF K=1 THEN DISP "El maximo numero de columnas es",NVmax @ GOTO 11390
11460 NEXT I
11470 GOSUB 9720
11480 DISP "Numero de la variable independiente NX="
11490 INPUT NX @IF NX>NVmax THEN 11480
11500 IF NX<1 THEN 3810
11510 DISP "Numero de la variable dependiente NY="
11520 INPUT NY @IF NY>NVmax THEN 11510
11530 IF NY<1 THEN 3810
11540 GOSUB 3710 @ GOSUB 3840 @ IF NINVER=1 THEN 3810
11550 XI=Y(1) @ XF=Y(2) @ NXX=NX @ NYY=NY @ IF NTRANS=0 THEN RETURN ELSE 3810
11560 NINVER=1
11570 GOTO 10870
11580 IF NTRANS=0 THEN GOSUB 11480
11590 SPP2X=0 @ SPP2(1)=0
11600 DISP "Caracteristicas de la funcion A$(NVmax)"
11610 INPUT A$(NVmax)
11620 DISP "Orden del polinomio inicial NP(1)=   "
11630 INPUT NP(1)
11640 FOR I=1 TO N
11650 PP(I,1)=1 @ IF NP(1)=0 THEN 11670
11660 PP(I,1)=X(I,NX)^NP(1)
11670 PP2=PP(I,1)*PP(I,1)
11680 SPP2(1)=SPP2(1)+PP2
11690 SPP2X=SPP2X+PP2*X(I,NX)
11700 NEXT I
11710 AL(1)=SPP2X/SPP2(1)
11720 BE(1)=0
11730 DISP "Numero de polinomios a ajustar NP(2)=      maximo=";MIN (NPmax,N)
11740 INPUT NP(2) @IF NP(2)>NPmax OR NP(2)>N THEN 11730
11750 IF NP(2)<0 THEN 3810
11760 NNP=NP(2)
11770 FOR J=2 TO NP(2)
11780 SPP2X=0 @ SPP2(J)=0
11790 FOR I=1 TO N
11800 IF J=2 THEN PP(I,J)=(X(I,NX)-AL(J-1))*PP(I,J-1) @ GOTO 11820
11810 PP(I,J)=(X(I,NX)-AL(J-1))*PP(I,J-1)-BE(J-1)*PP(I,J-2)
11820 PP2=PP(I,J)*PP(I,J)
11830 SPP2(J)=SPP2(J)+PP2
11840 SPP2X=SPP2X+PP2*X(I,NX)
11850 NEXT I
11860 AL(J)=SPP2X/SPP2(J)
```

```
11870 BE(J)=SPP2(J)/SPP2(J-1)
11880 NEXT J
11890 FOR I2=1 TO NP(2)
11900 SJ=0
11910 FOR I4=1 TO N
11920 SJ=SJ+X(I4,NY)*PP(I4,I2)
11930 NEXT I4
11940 C1(I2)=SJ/SPP2(I2)
11950 ORDEN(I2)=C1(I2)*SJ
11960 NEXT I2
11970 SYD=0
11980 FOR I4=1 TO N
11990 SYD=SYD+X(I4,NY)*X(I4,NY)
12000 NEXT I4
12010 RMS=0
12020 FOR I=1 TO NP(2)
12030 RMS=RMS+ORDEN(I)
12040 R2=RMS/SYD
12050 DISP "Coeficiente de determinacion para NP(2)=  ";I;"      R2=";R2
12060 NEXT I
12070 GOSUB 3840 @ GOTO 3810
12080 PRINTER IS 705 @ PLOTTER IS 705
12090 NPRINT=705
12100 DEG @ LORG 5
12110 LIMIT 10,200,50,250
12120 LOCATE 16,83,9,103
12130 PRINT "VS8"
12140 CSIZE 4,.6
12150 IF NTRI#1 THEN 12370
12160 UNIDAD=64/(8*COS (30))
12170 NDZ=(178-128*TAN (30))/UNIDAD
12180 SCALE -(64/UNIDAD),64/UNIDAD,-(128*TAN (30)/UNIDAD),NDZ
12190 IF NBORRAR=1 THEN 6550
12200 LINE TYPE 4,3
12210 MOVE -(8*COS (30)),-4 @ DRAW 0,0
12220 DRAW 0,NDZ
12230 LINE TYPE 1,1
12240 IF EXN=0 THEN GOSUB 7240 ELSE GOSUB 5840
12250 IF EZN=0 THEN GOSUB 7880 ELSE GOSUB 6550
12260 IF EYN=0 THEN GOSUB 7470 ELSE GOSUB 6120
12270 IF EXN=0 THEN GOSUB 7050 ELSE GOSUB 5680
12280 IF EZN=0 THEN GOSUB 8110 ELSE GOSUB 6770
12290 IF EYN=0 THEN GOSUB 7660 ELSE GOSUB 6280
12300 LINE TYPE 4,3
12310 MOVE 0,0 @ DRAW 8*COS (30),-4
12320 LINE TYPE 1,1
12330 LDIR COS (30),.5 @ LORG 6 @ MOVE XLX,YLX @ LABEL RX$
12340 LDIR COS (30),-.5 @ MOVE XLY,YLY @ LABEL RY$
12350 GOSUB 6920
12360 GOTO 2250
```

```
12370 FRAME
12380 FRAME
12390 SCALE X1,X2,Y1,Y2
12400 FXD DEX,DEY
12410 LAXES XTS,YTS,XINT,YINT,XMC+1,YMC+1
12420 IF EXN=0 THEN GOTO 12490
12430 FOR I=1 TO EXN
12440 XAXIS YINT(I),(SGN (X1-XINT)+SGN (X2-XINT))*(-(XTS*(XMC+1))),X1,X2
12450 FOR YI=MAX (X1,XINT) TO X1+X2-XINT STEP (SGN (X1-XINT)+SGN (X2-XINT))*(-XTS)
12460 MOVE YI,YINT(I) @IDRAW 0,(Y2-Y1)/150@ IDRAW 0,-(2*(Y2-Y1)/150)
12470 NEXT YI
12480 NEXT I
12490 IF EYN=0 THEN GOTO 12560
12500 FOR I=1 TO EYN
12510 YAXIS XINT(I),(SGN (Y1-YINT)+SGN (Y2-YINT))*YTS*(YMC+1),Y1,Y2
12520 FOR YI=MAX (Y1,YINT) TO Y1+Y2-YINT STEP (SGN (Y1-YINT)+SGN (Y2-YINT))*YTS
12530 MOVE XINT(I),YI@ IDRAW (X2-X1)/150,0 @IDRAW -(2*(X2-X1)/150),0
12540 NEXT YI
12550 NEXT I
12560 IF EXL=0 THEN GOTO 12650
12570 FOR J=1 TO EXL
12580 XAXIS YINT(J),-XTS,X1,X2
12590 FOR YI=X1 TO X2 STEP -XTS
12600 FOR I=2 TO 9
12610 MOVE YI+LGT (I),YINT(J)@ IDRAW 0,(Y2-Y1)/150 @IDRAW 0,-(2*(Y2-Y1)/150)
12620 NEXT I
12630 NEXT YI
12640 NEXT J
12650 IF EYL=0 THEN GOTO 12740
12660 FOR J=1 TO EYL
12670 YAXIS XINT(J),YTS,Y1,Y2
12680 FOR YI=Y1 TO Y2 STEP YTS
12690 FOR I=2 TO 9
12700 MOVE XINT(J),YI+LGT (I) @IDRAW (X2-X1)/150,0 @IDRAW -(2*(X2-X1)/150),0
12710 NEXT I
12720 NEXT YI
12730 NEXT J
12740 LORG 5
12750 XLX=X1+(X2-X1)/2
12760 YLX=Y1-7.8*(Y2-Y1)/100
12770 MOVE XLX,YLX
12780 LABEL RX$
12790 YLY=Y1+(Y2-Y1)/2
12800 XLY=X1-18*(X2-X1)/100
12810 MOVE XLY,YLY @LDIR 90
12820 LABEL RY$ @LDIR 0@ PEN UP
12830 GOTO 3810
12840 PRINTER IS 1
12850 PLOTTER IS 1
12860 NPRINT=1
```

```
12870 LIMIT 0,125,0,75 @ FRAME @ LOCATE 25,145,9,97 @ FRAME
12880 SCALE X1,X2,Y1,Y2
12890 RETURN
12900 PRINTER IS 705
12910 PLOTTER IS 705
12920 NPRINT=705
12930 LIMIT 10,200,50,250 @ LOCATE 16,83,9,103
12940 SCALE X1,X2,Y1,Y2 @ PRINT "VS8"
12950 RETURN
12960 IF NTRI#1 THEN 12980
12970 NBORRAR=1 @ GOSUB 12080 @ NBORRAR=0 @ GOTO 12990
12980 GOSUB 12900
12990 FOR KS=1 TO NSIMBOL
13000 GOSUB 9250
13010 NEXT KS
13020 RETURN
13030 IF NTRI#1 THEN 13050
13040 NBORRAR=1 @ GOSUB 12080 @ NBORRAR=0 @ GOTO 13060
13050 GOSUB 12900
13060 FOR KC=1 TO NCURVAS
13070 GOSUB 4880
13080 NEXT KC
13090 RETURN
13100 GOTO 3810
13110 NBORRAR=1
13120 CLEAR @ GCLEAR
13130 IF NTRI=1 THEN 13150
13140 GOSUB 12840 @ GOSUB 12400 @ GOSUB 12990 @ GOTO 13060
13150 GOSUB 5250
13160 IF EXN=0 THEN GOSUB 7050 ELSE GOSUB 5680
13170 IF EYN=0 THEN GOSUB 7470 ELSE GOSUB 6120
13180 IF EZN=0 THEN GOSUB 7880 ELSE GOSUB 6570
13190 NBORRAR=0
13200 GOSUB 12990 @ GOTO 13060
13210 END
```

este es un programa realizado en BASIC que funciona mediante menús. Así, el menú principal, que aparece inmediatamente después de pulsar RUN, es

```
F1..... ENTRADA
F2..... SALIDA
F3..... CORREGIR
F4..... AJUSTE
F5..... EJES
F6..... DATOS
F7..... CURVA
F8..... AYUDA
F9..... ALPHA
F10..... GRAPH
F11..... BORRAR CURVAS
F12..... PLOTTER EJES
F13..... PLOTTER DATOS
F14..... PLOTTER CURVAS
```

de forma que pulsando la tecla de función F8 se obtiene una descripción de lo que se puede realizar con cada opción del menú principal. Esta se encuentra entre las líneas 1000 a 2210.

# BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

ABRAMSON, H.A., MOYER, L.S. y GORIN, M.H. (1942): "Electrophoreis of proteins". Reinhold, N. York.

ADMIRAND, W.H. y SMALL, D.M. (1968): J. Clin. Invest. 47, 1043.

ATTWOOD, B. y FLORENCE, A.T. (1983): En "Surfactant Systems", p. 198. Chapman and Hall, Londres.

BERUBE, .G. y De BRUYN, P.L. (1968): J. Colloid Interface Sci. 27, 305.

BOOTH, F. (1950): Proc. Roy. Soc. A203, 514.

CAREY, M.C. (1982): En "The Liver, Biology and Pathobiology" (Eds.: I.M. Arias, D. Schachter, H. Popper y D.A. Shafritz), p. 429. Reven Press, N. Y.

CAREY, M.C. (1983): En "Clinical Hepathology" (Eds: G. Csomos y H. Thaler), p. 53. Springer Verlag, Berlín.

CAREY, M.C., MONTET, J.C., PHILLIPS, M.C., ARMSTRONG, J.M. y MAZER, N.A. (1981): Biochemistry 20, 3647.

CAREY, M.C. y SMALL, D.M. (1969): J. Colloid Interface Sci. 31, 382.

CAREY, M.C. y SMALL, D.M. (1970): Am. J. Med. 49, 590.

CAREY, M.C. y SMALL, D.M. (1972): Arch. Int. Med. 130, 506.

CAREY, M.C. y SMALL, D.M. (1978): J. Clin. Invest. 61, 998.

CRAVEN, B.M. (1976): Nature, 260, 727.

CRAVEN, B.M. (1979): Acta Cryst. B35, 1123.

D'ASCENZO, G., CADARELLI, E., MAGRI, A.D. BICA, T. y SABBATINI, M. (1978): Clin. Chem. 24, 119.

DERJAGUIN, B.V. (1940a): Trans. Faraday Soc. 36, 730.

DERJAGUIN, B.V. (1940b): Trans. Faraday Soc. 36, 203.

DERJAGUIN, B.V. y LANDAU, L.D. (1941): Acta Physicochim. USSR 14, 633.

DOUGLAS, H.W. y SHAW, D.J. (1957): Trans. Faraday Soc. 53, 512.

DUAX, W.L., GRIFFIN, J.F., ROHRER, D.C. y WEEKS, C.M. (1980): Lipids 15, 783.

DUBLER, E. y KAMBER, B. (1980): En: "Thermal Analysis; Proceedings of the 6th International Conference on Thermal Analysis", p. 531. Birkhäuser, Basel.

DUKHIN, S.S. y DERJAGUIN, B.V. (1974): Equilibrium Double Layer and Electrokinetic Phenomena. En: "Surface and Colloid Science", Vol. 7 (Ed.: E. Matijević). Wiley Interscience, N. York.

EILERS, H. y KORFF, J. (1940): Trans. Faraday Soc. 36, 229.

EKWALL, P., FONTELL, K. y STEN, A. (1957): En: "Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity", Vol. I, p. 357. Butterworth Sci. Publishers, London.

GUGGENHEIM, E.A. (1929): J. Phys. Chem. 33, 842.

HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS (1980-1981): 61st Ed. CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida.

HARDING, I.H. y HEALY, T.W. (1985): J. Colloid Interface Sci. 107, 382.

HENRY, D.C. (1931): Proc. Roy. Soc. A133, 106.

HOLLINGSHEAD, S., JOHNSON, G.A. y PETHICA, B.A. (1965): Trans. Faraday Soc. 61, 577.

HONIG, E.P. y HENGST, J.H.Th. (1969): J. Colloid Interface Sci. 31, 545.

HSU, L.Y. y NORDMAN, C.E. (1983): Science 220, 604.

HUNTER, R.J. (1981): "Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications". Academic Press, Londres.

JAMES, A.M. (1979): Electrophoresis of Particles in Suspension. En: "Surface and Colloid Science", Vol. XI (Eds.: R.J. Good y R.S. Stromberg). Plenum Press, N. York.

JAMES, R.O. y PARKS, G.A. (1982): Characterization of Aqueous Colloids by Their Electrical Double-Layer and Intrinsic Surface Chemical Properties. En: "Surface and Colloid Science", Vol. XII (Ed.: E. Matijević). Plenum Press, N. York.

KOLEHMAINEN, E. (1985): J. Colloid Interface Sci. 105, 273.

KRATOHVIL, J.P. y DELLICOLLI, H.T. (1968): Can. J. Biochem. 46, 945.

KRATOHVIL, J.P., HSU, W.P., JACOBS, M.A., AMINABHAVI, T.M. y MUKUNOKU, Y. (1983): Colloid & Polymer Sci. 261, 781.

KRUYT, H.R. (1952): "Colloid Science", Vol. 1. Elsevier, Amsterdam.

KUMLER, W.D. (1945): J. Amer. Chem. Soc. 67, 1901.

KUMLER, W.D. y HALVERSTADT, I.F. (1942): J. Amer. Chem. Soc. 64, 1941.

LABOWITZ, L.C. (1972): Thermochim. Acta 3, 419.

MALHER, E., MARTIN, D. y DUVIVIER, C. (1982a): Studia Biophys. 90, 33.

MALHER, E., MARTIN, D., DUVIVIER, C., VOLOCHINE, B. y STOLTZ, J.F. (1982b): Biorheology 19, 647.

MATIJEVIC, E. (1973): J. Colloid Interface Sci. 43, 217.

MATIJEVIC, E. y STRYKER, L.J. (1966): J. Colloid Interface Sci. 22, 68.

MAZER, N.A. (1978): Ph. D. Thesis, M.I.T.

MAZER, N.A., BENEDEK, G.B. y CAREY, M.C. (1977): En: "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1, p. 359 (Ed.: K.L. Mittal). Plenum Press, New York.

MAZER, N.A. y CAREY, M.C. (1983): Biochem. 22, 426.

MAZER, N.A., CAREY, M.C. y BENEDEK, G.B. (1980): Biochem. 19, 601.

MAZER, N.A., CAREY, M.C. y BENEDEK, G.B. (1982): En: Micellization, Solubilization and Microemulsions in Aqueous Biliary Lipid Systems. En: "Solution Behaviour of Surfactants" (Eds.: K.L. Mittal y E.J. Fendler), Vol. 1, p. 595. Plenum Press, N. York.

MAZER, N.A., CAREY, M.C., KWASNICK, R.F. y BENEDEK, G.B. (1979): Biochem. 18, 3064.

MUFSON, D. e HIGUCHI, W.I. (1970): J. Pharm. Sci. 59, 601.

NEMETHY, G. y SCHERAGA, H.A. (1962): J. Phys. Chem. 66, 1773.

O'BRIEN, R.W. y WHITE, L.R. (1978): J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 74, 1607.

O'CONNOR, C.J., CH'NG, B.T. y WALLACE, R.G. (1983): J. Colloid Interface Sci. 95, 410.

O'CONNOR, C.J., CH'NG, B.T. y WALLACE, R.G. (1984): En: "Surfactants in Solution" (Eds.: K.L. Mittal y B. Lindman), Vol. 2, p. 875. Plenum Press, N. York.

O'CONNOR, C.J y WALLACE, R.G. (1985): Adv. Colloid Interface Sci. 22, 1.

OSIPOV, L.I. (1962): "Surface Chemistry". Reinhold, N. York.

OVERBEEK, J.Th.G. (1943): Kolloid Beih. 54, 287.

OVERBEEK, J.Th.G. (1950): Adv. Colloid Sci. 3, 97.

OVERBEEK, J.Th. G. (1952): Electrchemistry of the Double Layer. En: "Colloid Science" (Ed.: H.R. Kruyt), Vol.1. Elsevier, Amsterdam.

OVERBEEK, J.Th.G. (1980): Pure Appl. Chem. 52, 1151.

OVERBEEK, J.Th.G. y DE JONG, B. (1969): Sols of Macromolecular Colloids with Electrolytic Nature. En: "Colloid Science", Vol. 2 (Ed.: H. R. Kruyt). Elsevier, Amsterdam.

PETROPAVLOV, N.N. y KOSTIN, N.F. (1976): Sov. Phys. Crystalogr. 21, 8.

RASTOGI, R.P., SINGH, K., SHABD, R. y UPADHYAY, B.M. (1981): J. Colloid Interface Sci. 80, 402.

RIDDICK, T.M. (1968): "Control of Colloid Stability Through Zeta Potential". Zeta-Meter, N. York.

SAAD, H.Y. e HIGUCHI, W.I. (1965): J. Pharm. Sci. 54, 1303.

SCHERSTEN, T. (1970): En: "Metabolic Conjugation and Metabolic Hydrolysis" (Ed.: W.F. Fishman), Vol. 2, p. 75. Academic Press, N. York.

SEAMAN (1958): Thesis, Cambridge.

SHABD, R. y UPADHYAY, D.M. (1981): Carbohydrate Res. 93, 191.

SHAW, D.J. (1969): "Electrophoresis". Academic Press, Londres.

SHAW, D.J. (1970): "Introduction to Colloid and Surface Chemistry". Butterworths, Londres.

SHIEH, H.S., HOARD, L.G. y NORDMAND, C.E. (1977): Nature 267, 287.

SHIEH, H.S., HOARD, L.G. y NORDMAND, C.E. (1981): Acta Crystalogr. B37, 1538.

SHIEH, H.S., HOARD, L.G. y NORMAND, C.E. (1982): Acta Crystalogr. B38, 2411.

SHIMIZU, M., IWAGUCHI, T., KIKUTANI, N., MOTOMIYA, T. y YAMAZAKI, H. (1979): Proc. Jap. Acad. 55B, 418.

SMALL, D.M. (1967): Gastroenterol. 52, 607.

SMALL, D.M. (1968): Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 84, 31.

SMALL, D.M., PENKETT, S.A. y CHAPMAN, D. (1969): Biochem. Biophys. Acta. 173, 178.

SMITH, A.L. (1981): En "Dispersion of Powders in Liquids". (Ed. Parfitt, G.D.). Applied Science, Londres.

SPIER, H.L., VAN SENDEN, K.G. (1965): Steroids. 6, 871.

SUGIHARA, G., YAMAKAWA, K., MURATA, Y. y TANAKA, M. (1982): J. Phys. Chem. 86, 2784.

TAJIMA, K. y GERSHFELD, N.L. (1975): J. Colloid Interf. Sci. 52, 619.

TEWARI, P.H. y McLEAN, A.W. (1972): J. Colloid Interf. Sci. 40, 267.

UZGIRIS, E.E. (1972): Optcs. Comm. 6, 55.

VAN OLPHEN, H. (1977): En "An introduction to Clay Colloid Chemistry". J. Wiley & Sons. New York. 2nd. edition.

VAN PUTTE, K., SKODA, W., PETRONI, M. (1968): Chem. Phys. Lipids. 2, 361.

VERWEY, E.J.W. y OVERBEEK, J.Th.G. (1948): En "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam.

WALTON, A.S. (1967): En "The Formation and Properties of Precipitates". Interscience Publishers, New York.

WHIKEHART, D.R. y LEES, M.B. (1971): Biochim. Biophys. Acta. 231, 561.

WIERSEMA, P.H., LOEB, A.L. y OVERBEEK, J.Th.G. (1966): J. Colloid Interf. Sci. 22, 78.

ZETAMETER (1980): En "Zeta-Meter Manual ZM-80". Zeta-Meter Inc., New York.

ZETAMETER (1981): En "Zeta-Meter Operating Manual TCB-81". Zeta-Meter Inc., New York.

*Si nada*
*de lo que has leido*
*te ha hecho aprender algo*
*QUEMALO.*