

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

T
13
82

**CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COLOIDES POLIMÉRICOS
CON DIFERENTE FUNCIONALIDAD: TRATAMIENTO
TÉRMICO Y APLICACIONES**

Delfina Bastos González
TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento <u>619652896</u>
Nº Copia <u>121197155</u>

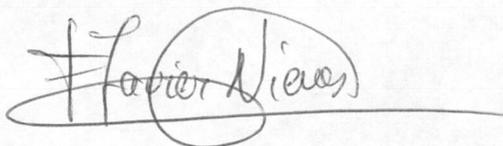
**CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COLOIDES POLIMÉRICOS CON
DIFERENTE FUNCIONALIDAD: TRATAMIENTO
TÉRMICO Y APLICACIONES**

por

DELFINA BASTOS GONZÁLEZ

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 17 NOV. 1993
ENTRADA NUM. 2057

DIRECTOR DE LA TESIS



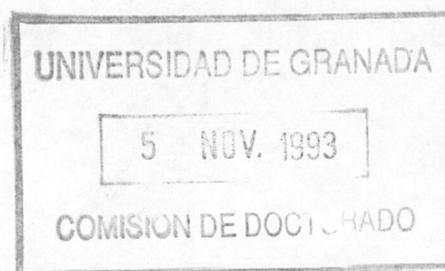
Dr. D. F. Javier de las Nieves López
Prof. Titular Dpto. de Física Aplicada

Trabajo presentado para aspirar al
GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS FÍSICAS



Delfina Bastos González

Granada, Noviembre de 1993



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El Trabajo de investigación presentado en esta Memoria de Tesis Doctoral se encuadra dentro de la Física de Fluidos, y más concretamente, en el ámbito de la Ciencia de los Fluidos Coloidales. En general, se consideran dispersiones coloidales cuando se trata con sistemas mesoscópicos en los que el tamaño de partícula (fase dispersa) está comprendido entre 10^{-6} y 10^{-9} m.

La importancia de estudiar sistemas coloidales y todos los fenómenos relacionados con ellos (principalmente superficiales) reside en su amplia presencia en la naturaleza, de una parte, y en sus múltiples e importantes aplicaciones en diversos procesos industriales y/o tecnológicos, de otra. Baste citar la implicación de éstos en cuatro ámbitos de gran interés, como son la obtención de productos manufacturados como coloides o materiales superficialmente activos (detergentes, drogas, etc.), aplicación directa de los fenómenos coloidales y superficiales (lubricación, adhesión, mojado, control de propiedades reológicas, polimerización, etc.), uso para purificación y mejora de materiales sintéticos o naturales (flotación de minerales, tratamiento de aguas residuales, procesos de refinado, etc.) y aplicaciones fisiológicas (respiración, arteriosclerosis, enzimas, etc.)

En la actualidad, existe un interés creciente en la obtención de nuevos materiales coloidales con características y propiedades diferentes, dependiendo de la aplicación posterior que se desee. En particular, destacan todos los trabajos dirigidos a la obtención de nuevos coloides con geometría perfectamente definida, por ejemplo esférica, y con carácter monodisperso, es decir, sistemas conteniendo partículas del mismo tamaño. Estas dos características le confieren a los materiales la consideración de sistemas modelos, por su aplicación en la contractación de teorías así como en el calibrado de diferentes dispositivos experimentales. Cabe distinguir dos grupos distintos de modelos coloidales que cumplen estos requisitos: el primero está relacionado con las reacciones de condensación o copolimerización que dan lugar a la formación de polímeros

orgánicos de alto peso molecular; el segundo se refiere a los coloides inorgánicos que se pueden obtener mediante el crecimiento de cristales de óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , etc.), en condiciones tales que sea posible la obtención de partículas esféricas con un alto índice de monodispersidad. Los coloides poliméricos ofrecen la ventaja de que pueden obtenerse en mayor cantidad, frente a la limitada producción de cristales de óxidos metálicos, aunque presentan el inconveniente de que no se conocen con detalle sus características superficiales, existiendo incluso la posibilidad de que la superficie de estas partículas no sea rígida sino flexible. Sin embargo, éste es uno de los retos más apasionantes con el que, actualmente, se enfrentan los investigadores en la Ciencia de los Coloides: el conocimiento de todos los aspectos estructurales y superficiales que determinan el comportamiento de estos sistemas. Por consiguiente, el desarrollo de nuevos materiales poliméricos deberá realizarse desde dos perspectivas, investigación sobre los procesos de síntesis e investigación sobre la caracterización superficial de los coloides sintetizados. En esta Memoria se han planteado ambos estudios.

El primer objetivo de este trabajo constituye la síntesis de nuevos coloides poliméricos con características superficiales e interfaciales netamente diferenciadas, centrándonos en su densidad de carga superficial, tamaño de partícula e hidrofobicidad.

Así, se diseñaron experiencias en orden a obtener coloides poliméricos o látexes monodispersos con una cantidad conocida de diferentes grupos iónicos enlazados covalentemente sobre la superficie de las partículas. En concreto, en este trabajo se han sintetizado diferentes muestras conteniendo grupos sulfato, sulfonato, carboxilo o aldehído. La síntesis se llevó a cabo por polimerización en emulsión, en discontinuo y sin uso de surfactantes. En todos los casos se persiguió el control del tamaño de la partícula.

Una vez obtenidas las partículas coloidales, el segundo objetivo lo hemos centrado en la caracterización superficial de las mismas. Esta se llevó a cabo investigando tres aspectos:

- Determinación de la densidad de carga superficial mediante valoración y retrovaloración conductimétrica y potenciométrica.
- Determinación del grado de hidrotobicidad mediante medidas de ángulo de contacto.
- Determinación de los grupos superficiales presentes después de la limpieza de las partículas, haciendo uso de técnicas analíticas como RMN, espectroscopía infrarroja y análisis elemental.

La caracterización electrocinética y el estudio de la estabilidad frente a agregación de cualquier sistema coloidal constituyen los aspectos más relevantes de su investigación, ya que a partir de éstos es posible caracterizar las interacciones entre partículas responsables de las propiedades macroscópicas que presenta el fluido coloidal. Por esta razón, como tercer objetivo de este trabajo, hemos planteado la determinación tanto del potencial electrocinético, mediante la técnica de microelectroforesis, como del factor de estabilidad de estos sistemas.

Anteriormente expusimos que la completa caracterización superficial de coloides poliméricos orgánicos no resulta fácil, ya que se desconocen aspectos tan básicos como la posible flexibilidad de sus superficies, debida a restos de cadena polimérica anclados en la superficie. Actualmente, existe una gran controversia acerca de esta posibilidad, que incluso puede permitir la explicación de discrepancias encontradas entre los valores experimentales de movilidad electroforética y los predichos por la teoría electrocinética. Con el fin de explicar estos hechos, nos marcamos como cuarto objetivo en esta Memoria, caracterizar superficialmente los látexes sometidos previamente a un tratamiento térmico. De esta forma podemos discutir la existencia o no de esta "hairy layer" en nuestros látexes.

Finalmente, nos propusimos como último objetivo de este trabajo, estudiar la adsorción de una proteína, BSA monomérica, sobre nuestros sistemas, con dos objetivos principales, el primero profundizar en el conocimiento de las propiedades superficiales de las partículas coloidales, ya que en el mecanismo de adsorción intervienen no sólo las condiciones

experimentales de adsorción y la naturaleza de la proteína, sino también la de la superficie de dichas partículas y, en segundo lugar, estudiar las posibilidades de diseñar nuevos inmunosensores de matriz polimérica sensibilizados con distintos anticuerpos.

CAPÍTULO II

SÍNTESIS DE COLOIDES MODELO

II.1 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN: DESCRIPCIÓN GENERAL

II.2 MATERIALES Y MÉTODOS

II.3 SÍNTESIS DE COLOIDES MODELO EN AUSENCIA DE SURFACTANTES

II.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

II.5 BIBLIOGRAFÍA

II.1 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN: DESCRIPCIÓN GENERAL

En líneas muy generales podemos definir la polimerización en emulsión como un proceso heterogéneo mediante el cual un monómero dispersado en agua sufre polimerización para producir una dispersión de partículas poliméricas de dimensiones coloidales. Para mantener el monómero disperso en la fase acuosa el sistema se somete bajo agitación. La polimerización se lleva a cabo por vía radicalaria. La polimerización en emulsión presenta distintas ventajas. El hecho de utilizar dispersiones acuosas hace que el control sea fácil y no existan problemas de viscosidad ni de transferencia de calor.

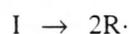
Las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo por alguno de los siguientes tres procesos: polimerización en discontinuo, en el cual todos los ingredientes son adicionados al comienzo de la reacción; en semi-continuo en el cual uno o más de los ingredientes se adicionan continuamente en el transcurso de la reacción; y continuo en el cual todos los ingredientes se agregan continuamente a la vez que se va retirando el látex producido. El proceso más común usado para producir látex a nivel industrial es la polimerización en semi-continuo. Esto se debe a su flexibilidad y a la facilidad para controlar tanto el calor transferido en el reactor de polimerización como la composición de las partículas de látex, determinados a su vez por el caudal de alimentación del monómero.

QUÍMICA DE LA POLIMERIZACIÓN DE RADICALES LIBRES

La polimerización de radicales libres es una reacción en cadena que consta de una secuencia de cuatro etapas: iniciación, propagación, terminación, y transferencia (1).

Iniciación:

Esta primera etapa se considera constituida por dos reacciones. La primera es la producción de radicales por disociación homolítica, por vía térmica, de un iniciador I para dar lugar a un par de radicales que se denominan primarios.



La segunda parte de la iniciación supone la adición de estos radicales a una primera molécula

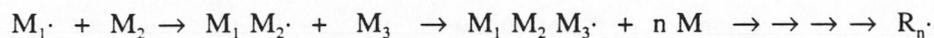
de monómero para producir las especies iniciadoras de la cadena.



donde M es el monómero. De ambos procesos, el primero es mucho más lento que el segundo pues en él hay que romper enlaces covalentes y en el segundo hay implicados radicales muy activos.

Propagación:

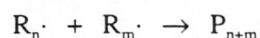
Consiste en el crecimiento de M_1° por la adición sucesiva de cientos de miles de unidades monoméricas. Cada adición crea un nuevo radical, que tiene la misma identidad que el previo, salvo que es más largo.



donde R_n° es un radical macromolecular con n monómeros.

Terminación:

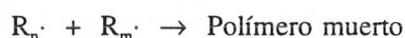
Es la etapa final de la polimerización; en ella las especies radicales en crecimiento se aniquilan, este proceso puede ocurrir de dos maneras. Dos radicales reaccionan uno con otro por *combinación*



dando una molécula de polímero "muerto". O la terminación puede ocurrir por *desproporción*, en la que un hidrógeno radical de una cadena es transferido a la otra, generando dos moléculas de polímero, una de las cuales tiene un grupo terminal insaturado.

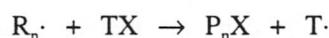


Generalmente, la terminación en las polimerizaciones normales tiene contribuciones de uno y otro tipo. El proceso de terminación puede resumirse:



Transferencia

En muchas polimerizaciones se observa que el peso molecular del polímero es más bajo que el predicho sobre la base de una etapa de terminación por combinación, desproporción o verificación simultánea de ambos procesos. Este efecto es debido a la prematura terminación de un radical en crecimiento por transferencia de un hidrógeno u otro átomo o especie entre cualquier compuesto presente en el sistema y el radical citado. Estas reacciones de desplazamientos de radicales, denominadas *transferencia de cadena* pueden representarse en la forma



donde TX pueden ser el iniciador, el monómero, el disolvente, una molécula de polímero o cualquier otra especie presente en la reacción.

Los ingredientes básicos necesarios en polimerización en emulsión constan de agua, monómero, un iniciador soluble en agua y emulsificante (o surfactante). El mecanismo de la polimerización en emulsión en presencia de micelas de surfactante fue propuesto por Harkins en 1947 (2).

El emulsificante suele ser normalmente una molécula con una cadena hidrocarbonada (hidrofóbica) y un extremo iónico (hidrofilico). Cuando sometemos el sistema bajo agitación, una pequeña parte del emulsificante se disolverá en agua, mientras que la mayor parte forma agregados que se conocen con el nombre de *micelas*, existiendo un equilibrio dinámico entre el emulsificante disuelto y el que forma parte de las micelas, el resto del emulsificante disuelto actúa para estabilizar las gotas de monómero. Cada micela contiene de 50 a 100 moléculas de emulsificante y tiene una longitud entre 100 y 300 nanómetros, siendo su diámetro algo más de dos veces el tamaño de la molécula original. Las moléculas se ordenan en la micela con sus porciones hidrofobas dirigidas hacia el interior del agregado, y los extremos iónicos en la fase acuosa. El número de micelas y su tamaño depende de la concentración relativa emulsificante monómero usado.

El monómero está presente en la disolución principalmente en forma de gotas, una pequeña parte se disuelve en el agua y otra cantidad un poco mayor, pero no mucho, se alberga en el interior de las micelas. El tamaño de las gotas de monómero depende de la intensidad de la agitación, aunque no suelen tener un diámetro inferior a 1000 nm. Cuando se añade el iniciador, éste se descompone y produce radicales libres. Es improbable que estos radicales puedan entrar en el interior de las micelas con monómero debido a repulsiones electrostáticas. Ahora bien, los radicales pueden reaccionar con el monómero disuelto en la fase acuosa y formar oligómeros radicales que pueden llegar a ser superficies-activas a una cierta longitud de cadena. Dado que el emulsificante de las micelas está en equilibrio dinámico con el disuelto en agua, puede ser capaz de intercambiarse con estas nuevas especies, que entrarían en el interior de las micelas y continuarían el proceso de polimerización.

La polimerización tiene lugar casi exclusivamente en el interior de las micelas ya que éstas poseen una gran cantidad de monómero y una alta relación superficie/volumen con respecto a las gotas de monómero. No todo el monómero utilizado en el crecimiento está originalmente presente en la micela, como ya comentamos anteriormente, sino que se difunde hacia la partícula desde las gotas a través de la fase acuosa. A medida que avanza la polimerización las micelas van aumentando de tamaño y, para seguir siendo estables, adsorben emulsificante de la disolución y de las micelas que no han sido atacadas por un radical. Llega un momento en la conversión de monómero a polímero (entre un 2-15%) en que las micelas adsorben más emulsificante que el que hay en disolución, alcanzándose una concentración de emulsificante en disolución que es **crítica**, a partir de la cual las micelas se vuelven inestables y acaban por desintegrarse. La desaparición de la última micela marca el final del estado de la nucleación y el comienzo del estado de crecimiento de la partícula.

En el estado de crecimiento la polimerización procede de una manera **homogénea** dentro de cada partícula si la concentración de monómero se mantiene constante por difusión de monómero desde las gotas y, por tanto el número de partículas permanece constante. Finalmente, entre el 50-80% de conversión, las gotas desaparecen totalmente y las partículas contienen todo el monómero sin reaccionar. La polimerización continúa hasta alcanzar en la mayoría de los

casos el 100% de conversión. El aspecto final es el de un látex. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del mecanismo de Harkins.

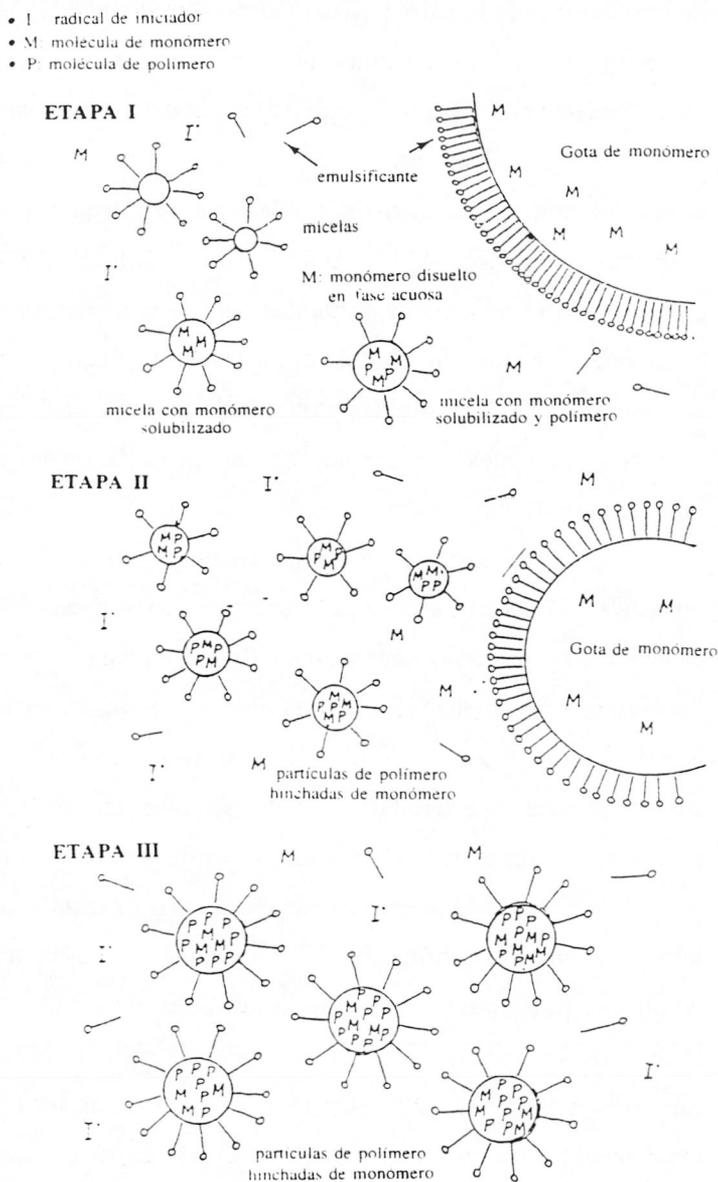


Fig.2.1 Esquema del mecanismo de Harkins

Para obtener partículas de látex de tamaño uniforme (monodispersos), es necesario tener un período de nucleación relativamente corto y un estado de crecimiento largo. Durante el estado de crecimiento de la partícula, la distribución del tamaño de ésta se estrecha por un crecimiento competitivo mediante el cual las partículas más pequeñas crecen más rápido que las grandes (3).

Así pues, podemos concluir que el papel del surfactante es fundamental en la polimerización en emulsión por numerosas razones:

- a) solubiliza los monómeros muy insolubles en agua,
- b) determina el mecanismo de nucleación de la partícula,
- c) determina el número de partículas nucleadas y por tanto la velocidad de polimerización,
- d) mantiene la estabilidad coloidal durante el estado de crecimiento de la partícula,
- e) controla el diámetro de las partículas y la distribución de tamaños del sistema final látex.

Los surfactantes son también esenciales en la estabilización de las partículas después del proceso de polimerización.

Ahora bien, para ciertas aplicaciones biomédicas e investigación básica de sistemas coloidales, el hecho de tener las partículas con surfactante adsorbido sobre su superficie puede alterar las propiedades superficiales de las mismas y llegar a desorberse en un momento no oportuno, por ejemplo cuando esté presente con una superficie distinta, por lo que será necesario eliminar gran parte o todo el surfactante adsorbido sobre las partículas, antes de la caracterización superficial de éstas. Para ello se han desarrollado y adaptado varias técnicas que permiten la "limpieza" o purificación de los látex: diálisis, diálisis por fibra-hueca, cambio iónico, gel filtración, centrifugación y reemplazamiento del suero, también denominada ultrafiltración o microfiltración. Por cualquiera de estas técnicas o por combinación de varias de ellas se pueden retirar los electrolitos adicionados, el iniciador que no haya reaccionado, etc.. Pero desafortunadamente, los surfactantes adsorbidos no se eliminan fácilmente. Incluso en las muestras más purificadas, una pequeña (y a veces no tan pequeña) fracción de la cantidad original del surfactante permanece adsorbida en las partículas del látex. (4,5)

La polimerización de estireno en ausencia de surfactantes para producir látex monodispersos fue utilizada por primera vez por Matsumoto y Ochi en 1965 (6). A partir de ese año han

aparecido numerosos trabajos que describen la preparación de látex sin añadir surfactantes, bien por homopolimerización del estireno con distintos iniciadores que confieren a la superficie los grupos iónicos deseados o por copolimerización del estireno con algún otro monómero (7-20).

No hay un mecanismo claro que explique la formación de un látex en ausencia de surfactantes. Sin embargo, está generalmente aceptado que el mecanismo que actúe dependerá de la solubilidad del monómero o monómeros que polimericen y que el comienzo de la polimerización tiene lugar en la fase acuosa, entre los radicales formados por la descomposición térmica del iniciador y el monómero disuelto en el agua para formar oligómeros. Se han propuesto varios mecanismos por los que estos oligómeros crecen hasta que la energía de repulsión entre las partículas sea suficiente como para considerarlas estables. A continuación los describimos pero sin entrar en la discusión de cual de ellos puede ser el más adecuado:

- a) los oligómeros crecen en la disolución hasta alcanzar una longitud tal que las cadenas de polímero colapsan consigo mismas formando así el núcleo para una partícula, denominado por Fitch y col. como "nucleación homogénea" (21),
- b) los oligómeros alcanzan un tamaño suficiente para llegar a ser superficies-activas y formar micelas en las cuales continuaría la polimerización, mecanismo conocido como *entrada micelar*
- c) la concentración de oligómeros alcanza un nivel al cual precipitan y continúan creciendo por coagulación hasta que alcanzan la estabilidad coloidal suficiente, denominado éste *nucleación coagulativa* (22)

Las partículas nucleadas por cualquiera de estos mecanismos crecen entonces, por difusión del monómero desde las gotas al interior de las partículas, seguido por la polimerización dentro de éstas.

II.2 MATERIALES Y MÉTODOS

El estireno usado en todas las síntesis fue suministrado por la casa Merck, y posteriormente destilado a presión reducida (40°C y 30 mm Hg) con objeto de eliminar los inhibidores de la polimerización.

Todos los reactivos utilizados tienen la calidad de "reactivos puros para análisis" y se emplearon sin posterior purificación. A continuación se muestra una tabla con los productos empleados y el fabricante que los proporcionó.

REACTIVO	FABRICANTE
Persulfato potásico	Merck
Bicarbonato Sódico	Panreac
Bisulfito Sódico	Sigma
Estiren Sulfonato de Sodio	Fluka
4-4'azobis (4 cianoaléxico) ácido	Aldrich-Chemie
Hidróxido Sódico	Merck
Acroleína	Merck

El agua utilizada (DDI) fue primero bidestilada en un sistema de vidrio Pyrex, y posteriormente sometida a un proceso de purificación en el dispositivo "Milli-Q, Reagent Water System" de Millipore, en el que el agua pasa primero por una columna de carbón activado, luego por un lecho mezclado de resinas cambiadoras de iones y, finalmente, por un filtro de 0.2 μm de poro.

La síntesis de los látex sulfonatos se realizó en botellas de 250 ml, las cuales fueron introducidas en un baño termostatzado y se hicieron girar a 35 r.p.m.. El sistema utilizado para la reacción de polimerización del resto de los látex (excepto los aldehídos) se muestra en la Figura 2.2 y básicamente está compuesto por un matraz de tres bocas inmerso en un baño a la temperatura de reacción. En la boca central se sitúa un adaptador que permite agitar la mezcla de reacción en el interior del matraz a velocidad constante y sin pérdidas por evaporación; en una de las bocas laterales se encuentra un sistema refrigerante que evita la pérdida de materiales

volátiles por reflujo; y en la otra boca lateral se introduce N_2 que mantiene una atmósfera inerte en el interior del matraz.

Se ha prestado una especial atención al sistema de agitación (compuesto por una varilla de vidrio y una paleta de teflón) dado el importante papel que juegan las condiciones hidrodinámicas en el grado de monodispersidad del látex.

El análisis de los diámetros promedio de las partículas mediante microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.) se ha realizado en su mayor parte en la Universidad del País Vasco (Grupo de Ingeniería Química). El procedimiento es el siguiente: se deposita una gota de una muestra de dispersión muy diluida sobre un rejilla cubierta con formvar y se deja secar a temperatura ambiente. Las rejillas se examinan mediante el microscopio electrónico y se toman las fotografías necesarias para que haya un número representativo de partículas, que no debe ser inferior a 500. Después del revelado y positivado, las partículas se contaron con la ayuda de un tablero gráfico, provisto de un puntero, con el que tomando dos puntos del perfil de cada partícula se obtiene el diámetro de las mismas.

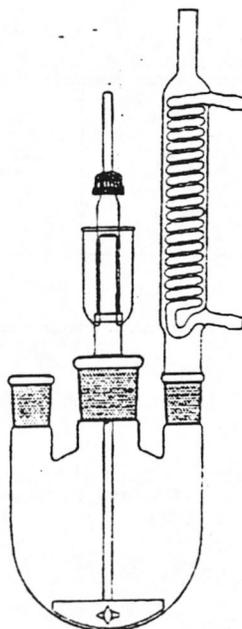
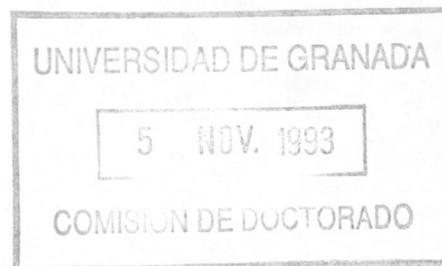


Fig.2.2 Esquema del reactor de polimerización



II.3 SÍNTESIS DE COLOIDES MODELO EN AUSENCIA DE SURFACTANTES

En este trabajo se han empleado varios tipos de látex con distinta funcionalidad en su superficie (sulfato, sulfonato, carboxilo, y aldehído), de diferentes tamaños y densidades superficiales de carga. Todos los látex han sido sintetizados en discontinuo y sin uso de surfactantes .

A continuación se describen las condiciones de síntesis utilizadas para obtener cada látex, agrupándolos en base a los grupos funcionales que poseen en su superficie..

LÁTEX SULFATO

La estrategia seguida para la obtención de este látex está basada en la utilizada por Kotera y col. (7). La obtención de látex sulfato ya ha sido ampliamente estudiada por diversos autores (7-9), siendo el primer tipo de partículas sintetizadas en ausencia de surfactantes. En la Tabla 2.1 se detallan las condiciones de síntesis empleadas. Al látex se le ha denominado DBG-0.

Estireno (g)	$K_2S_2O_8$ (mM)	Temperatura (° C)	Velocidad de agitación (r.p.m.)	Tiempo de reacción (horas)
10.3	2.1	70	350	23

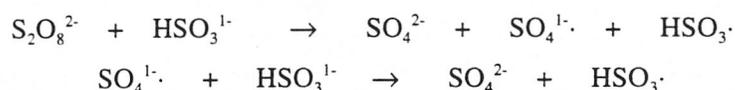
Tabla 2.1 *Condiciones de síntesis del látex DBG-0*

La síntesis se realizó en un volumen total de agua de 540 cm³.

LÁTEX SULFONATO

Este tipo de látex posee grupos sulfonatos (-SO₃H) en su superficie, lo que les confiere carácter ácido fuerte como los sulfato, pero tienen la ventaja de ser resistentes al proceso

hidrólisis (24). Se obtienen por copolimerización de estireno con estirensulfonato de sodio (NaSS) (20-21) y se utiliza como iniciador un sistema redox formado por persulfato potásico y bisulfito sódico que proporciona radicales sulfonato mediante las siguientes reacciones:



En la primera reacción se producen radicales sulfato y sulfonato, en la segunda sólo radicales sulfonato. Con objeto de minimizar la reacción de Kolthoff (25) que conduce a la generación de grupos hidroxilo se añade a la reacción, como tampón, bicarbonato sódico. Éstas reacciones se llevan a cabo en botellas de 250 ml las cuales se introducen en un baño termostatzado a 45° C y con una velocidad de agitación de 35 r.p.m.

Otra ventaja de estos látex es que podemos obtener partículas de pequeño tamaño y monodispersas, ya que el comonomero NaSS posee un grupo sulfonato en posición para, lo que le confiere un carácter hidrofílico que ayudá a la estabilización de las partículas en el estado de nucleación. En la Figura 2.3 se muestra el mecanismo más probable para esta etapa.

La función del NaSS es estabilizar las partículas precipitadas desde la fase acuosa por incremento de su potencial superficial. Las partículas preparadas con NaSS son mucho más pequeñas que las que llevan estireno solamente, debido a la naturaleza hidrofílica de los grupos sulfonato de sodio que están en la interfase. La extensión necesaria para asegurar estabilidad es así menor y por lo tanto mayor el número de partículas que resultan.

Según el trabajo presentado por Kim (20), si la cantidad de NaSS es superior a 10 mM se producen partículas secundarias, con lo que la muestra resulta polidispersa. La justificación de este hecho se basa en que junto con el mecanismo de nucleación homogénea descrito anteriormente, opera un mecanismo alternativo debido a la presencia del homopolímero NaSS. A altas concentraciones de NaSS es probable que tenga lugar una homopolimerización suficiente de éste en la fase acuosa como para formar una cantidad significativa de polímero soluble en agua, y que éste sea el núcleo de la polimerización. Hay dos posibles mecanismos por los que

ésto podría suceder: las cadenas de homopolímero se "empapan" de monómero y solubilizan, o el homopolímero forma micelas que solubilizan al monómero de forma similar a los surfactantes convencionales.

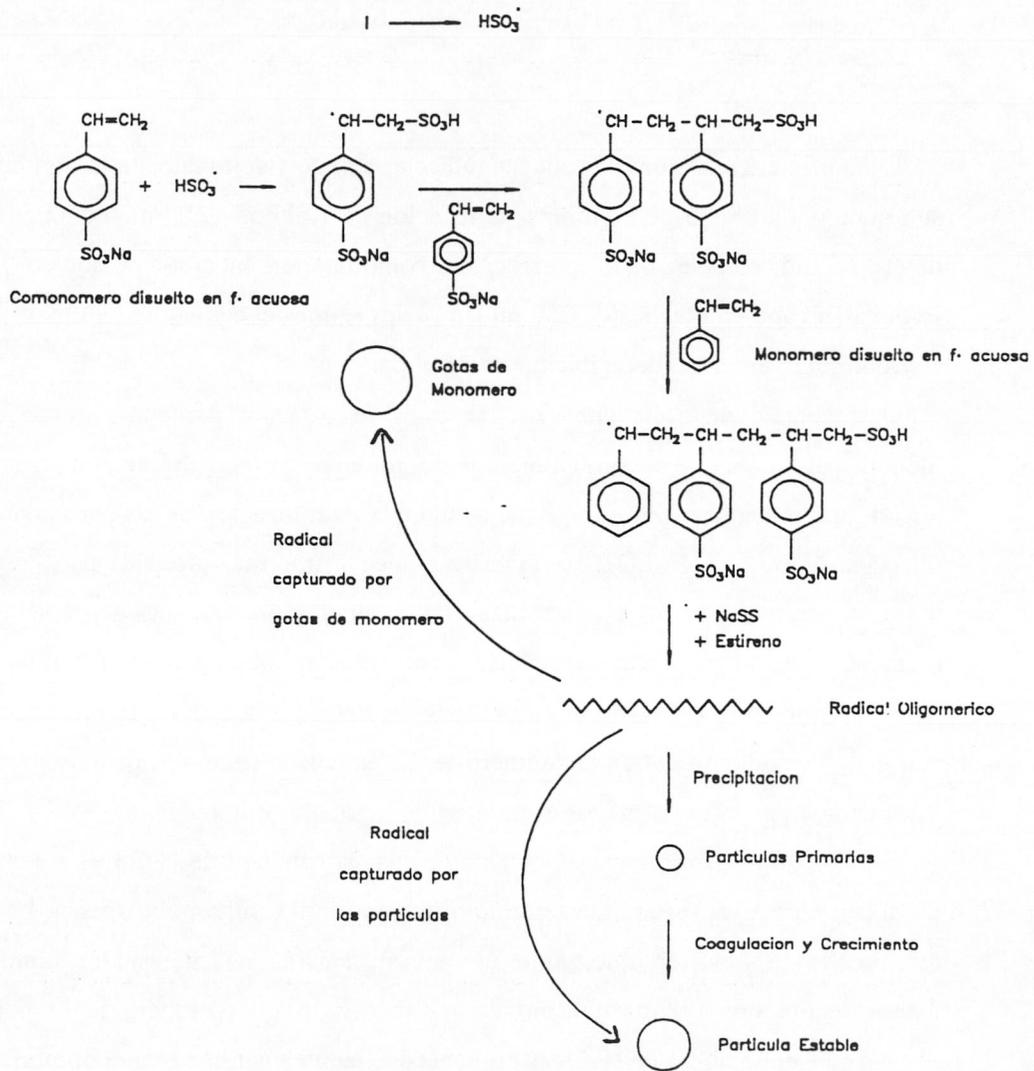


Fig.2.3 Esquema del mecanismo de nucleación

En trabajos previos (26,27) se lograron sintetizar partículas de unos 250 y 180 nm respectivamente, y uno de nuestros objetivos ha sido obtener nuevas partículas sulfonato del menor tamaño posible. En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones de síntesis empleadas para obtener este látex, al que se ha denominado DBG-1.

Estireno (g)	NaSS (mM)	$K_2S_2O_8$ (mM)	$NaHSO_3$ (mM)	$NaHCO_3$ (mM)	T. reacción (horas)
20	4.5	5.6	5.6	11.2	10

Tabla 2.2 *Condiciones de síntesis del látex DBG-1*

Las concentraciones están basadas en un volumen total de agua de 140 cm³.

Hay que destacar que los intentos de síntesis con una cantidad de NaSS superior a 4.5 mM, manteniendo el resto de los parámetros constantes, aumentaban considerablemente la polidispersidad de las muestras. Para intentar mantener la monodispersidad se incrementaron simultáneamente junto con el NaSS los iniciadores y el tampón, sin embargo esto se traduce en un aumento de la fuerza iónica, por lo que no se logró disminuir de forma significativa el tamaño de las partículas (8). En la tabla 2.3 mostramos las condiciones de síntesis del denominado DBG-4.

Estireno (g)	NaSS (mM)	$K_2S_2O_8$ (mM)	$NaHSO_3$ (mM)	$NaHCO_3$ (mM)	t. reacción (horas)
20	5.25	6	6	12	10

Tabla 2.3 *Condiciones de síntesis del látex DBG-4*

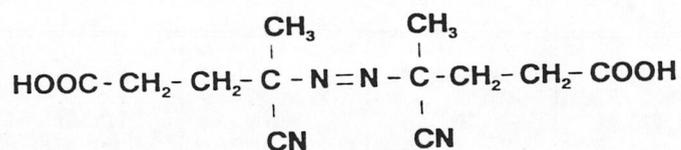
Otro de los objetivos con los látex sulfonato fue la obtención de partículas con un tamaño lo mayor posible, para ello se redujo la cantidad de NaSS, de iniciadores y la concentración de tampón.

Estireno (g)	NaSS (mM)	K ₂ S ₂ O ₈ (mM)	NaHSO ₃ (mM)	NaHCO ₃ (mM)	T. reacción (horas)
20	0.75	3.2	3.2	6.4	10

Tabla 2.4 Condiciones de síntesis del látex DBG-2

LÁTEX CARBOXILO

Estos látex se han obtenido polimerizando estireno con un iniciador que proporciona los grupos carboxilo, el compuesto 4-4' Azobis (4-ácido cianoaléxico) (ACPA), siguiendo la estrategia propuesta por Guthrie (10). La ventaja principal de estos látex radica en que al ser el propio iniciador el que nos proporciona los grupos carboxilo, sobre la superficie de las partículas sólo vamos a tener la funcionalidad deseada. Por el contrario, es más difícil controlar el tamaño y la densidad superficial de carga de forma independiente. En las tablas 2.5 y 2.6 aparecen las condiciones de síntesis empleadas para obtener los látex DJL-5 y DJL-6.



molécula de ACPA

Estireno (g)	ACPA (mM)	NaOH (mM)	V. agitación (r.p.m.)	Temperatura (° C)	T. reacción (horas)
25	2.76	7.43	350	80.6	10

Tabla 2.5 *Condiciones de síntesis del látex DJL-5*

Estireno (g)	ACPA (mM)	NaOH (mM)	v. agitación (r.p.m.)	Temperatura (°C)	t. reacción (horas)
25	4.14	11.14	350	80.6	7

Tabla 2.6 *Condiciones de síntesis del látex DJL-6*

En estos casos el volumen total de agua fue de 520 cm³.

También se realizó la síntesis de látex con grupos carboxilos en superficie a partir de la copolimerización de estireno y ácido acrílico y terpolimerización de estos dos monómeros más estirensulfonato de sodio. Sin embargo, debido a la dificultad encontrada en el proceso de purificación, esta no pudo llevarse a cabo de una forma exhaustiva y se decidió utilizar sólo los látex sintetizados con el iniciador ACPA.

LÁTEX ALDEHÍDO

Para la preparación de los látex aldehídos, se ha seguido una estrategia similar a la propuesta por Yan y col. (28) en la cual se copolimeriza estireno y acroleína, utilizando como iniciador persulfato potásico. Las modificaciones realizadas (29) fueron la temperatura de reacción y la cantidad de iniciador usado, con el fin de conseguir mayores conversiones que las obtenidas por estos autores. La acroleína (propenal) proporciona los grupos aldehídos superficiales. A las dos muestras obtenidas se les ha denominado AD-1 y AD-2; las condiciones de síntesis se reflejan

en la Tabla 2.7.



molécula de acroleína

Estireno (g)	Acroleína (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (mM)	v. agitación (r.p.m.)	Temperatura (°C)	t. reacción (horas)
145	33	7.4	250	70	8

Tabla 2.7 Condiciones de síntesis de los látex AD-1 y AD-2

Volumen total de agua utilizado 1625 cm³.

Las dos muestras fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones, con la diferencia de que al AD-2 se le añadió un 12% en volumen con respecto a los monómeros de metanol con el fin de minimizar la polimerización en fase acuosa.

II.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El primer requisito necesario para considerar un látex como coloide modelo es que éste sea monodisperso. Por tanto un parámetro fundamental en la caracterización de sistemas coloidales es la determinación del tamaño de las partículas y su índice de polidispersidad. El tamaño que nos proporcionará, a su vez la relación entre superficie y cantidad de material, será determinante en la comprensión del comportamiento superficial de estos sistemas. En nuestro caso, se han obtenido los diámetros promedios de cada látex mediante microscopía electrónica de transmisión

(T.E.M), así como los parámetros más característicos de la distribución de tamaños (30):

Diámetro promedio en número

$$d_n = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i} \quad [2.1]$$

donde n_i es el número de partículas que tienen un diámetro determinado d_i

Diámetro promedio en peso

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad [2.2]$$

Diámetro promedio en volumen

$$d_v = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \quad [2.3]$$

Índice de polidispersidad

$$P = \frac{d_w}{d_n} \quad [2.4]$$

En las Figuras 2.4-2.11, mostramos algunas de las fotografías tomadas con el microscopio electrónico de transmisión de los distintos látex sintetizados.

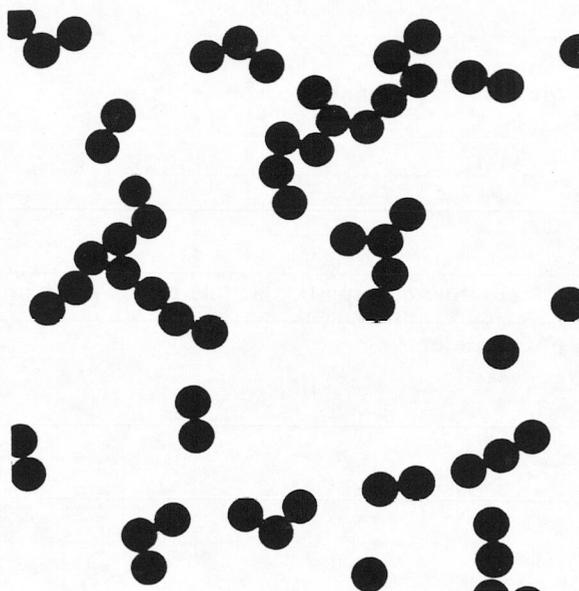


Fig. 2.4 *Fotografía de transmisión del látex DBG-0*

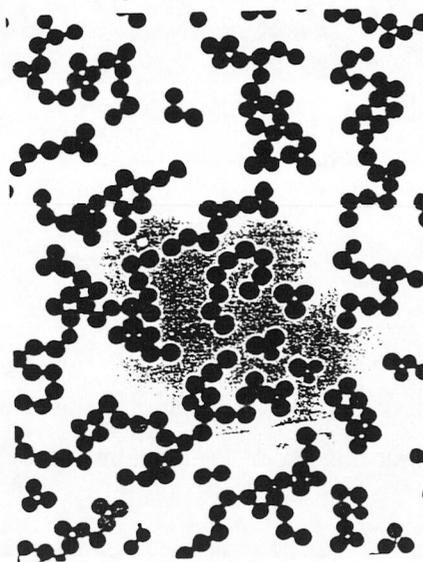


Fig. 2.5 *Fotografía de transmisión del látex DBG-1*

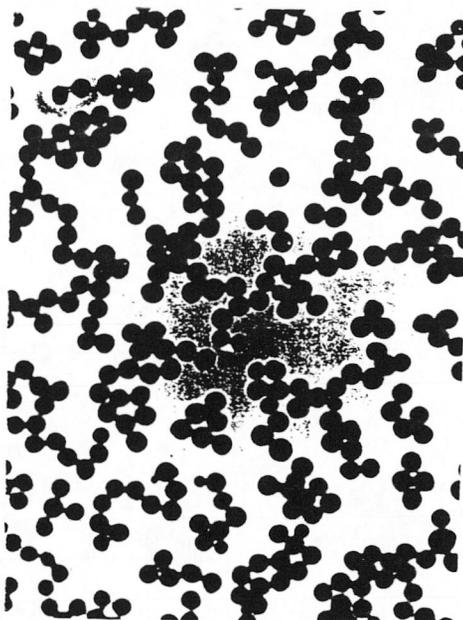


Fig. 2.6 *Fotografía de transmisión del látex DBG-4*

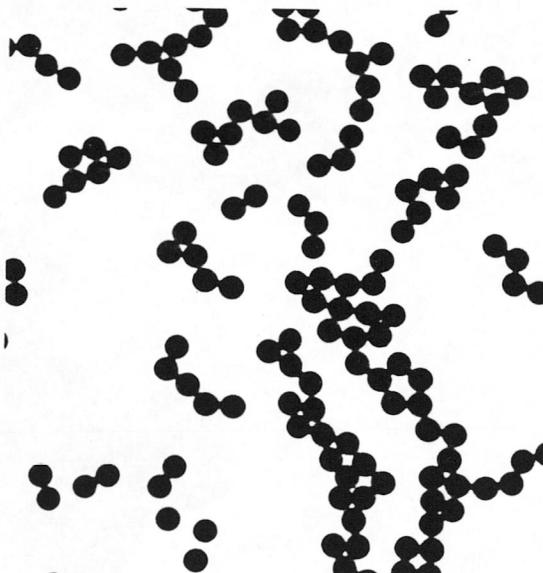
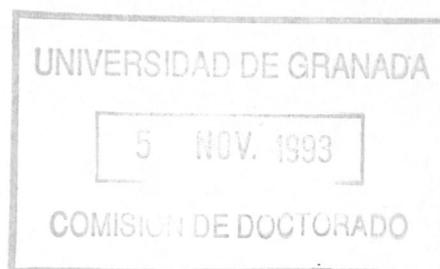


Fig.2.7 *Fotografía de transmisión del látex DBG-2*



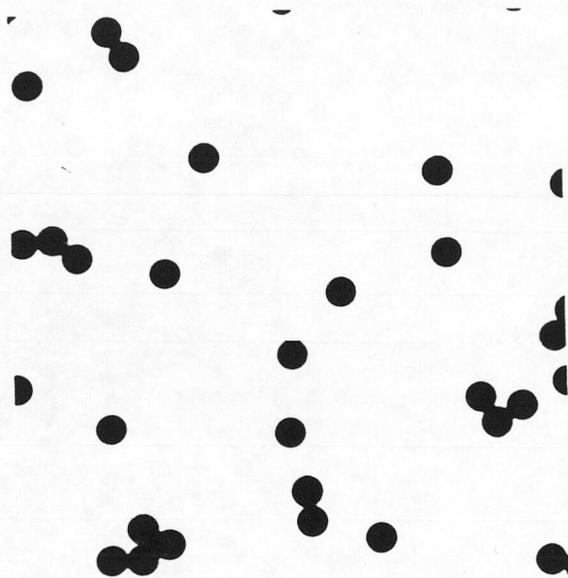


Fig.2.8 *Fotografía de transmisión del látex DJL-5*

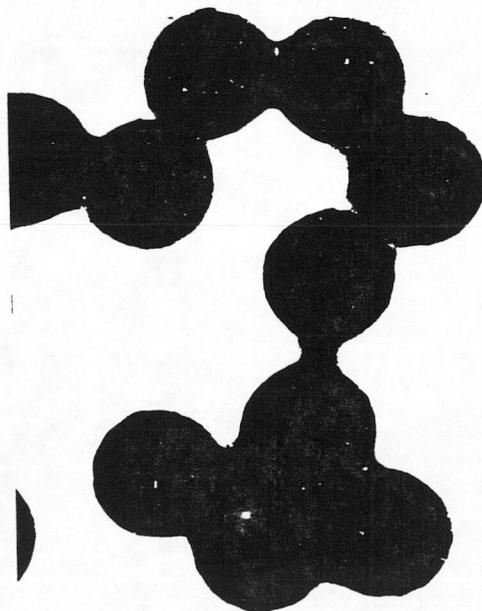


Fig.2.9 *Fotografía de transmisión del látex DJL-6*

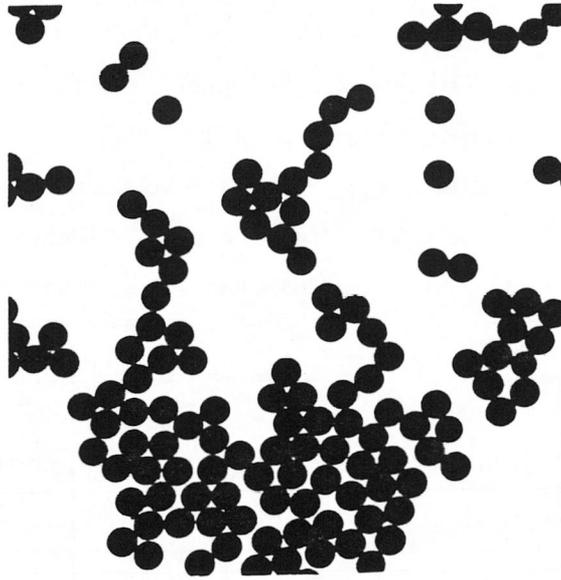


Fig.2.10 *Fotografía de transmisión del látex AD-1*

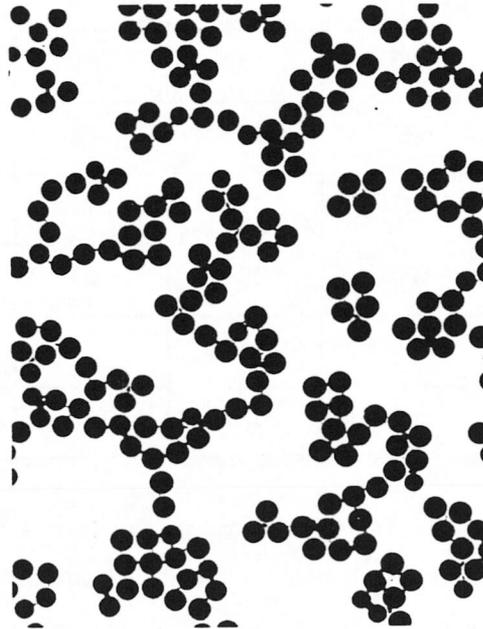


Fig.2.11 *Fotografía de transmisión del látex AD-2*

Hay que destacar que las partículas del DJL-6 (Figura 2.9) presentan rugosidad en su superficie, hecho que no se observa en el látex DJL-5 (Figura 2.8) que está sintetizado con menos iniciador. Este resultado fue también obtenido por Guthrie (9) que lo justifica por la posible floculación de partículas pequeñas, nucleadas más tarde en la polimerización y que se pegan sobre las partículas ya existentes. A continuación, en las Figuras 2.11-2.19, se muestran las distribuciones de tamaño de cada uno de los látex, y en la tabla 2.7 quedan reflejados los parámetros estadísticos calculados a partir de las ecuaciones 2.1-2.4 de dicha distribución.

Látex	Tamaño de la muestra	Diámetro medio (nm)	Diámetro en peso (nm)	Diámetro en volumen (nm)	I.P.D.	Desviación estándar (nm)
DBG-0	570	352	353	351	1.0038	10
DBG-1	1137	161	163	161	1.0152	12
DBG-4	629	158	161	159	1.0204	13
DBG-2	684	287	288	287	1.0051	12
DJL-5	708	276	277	277	1.0052	12
DJL-6	500	281	283	276	1.0060	13
AD-1	646	324	326	325	1.0064	16
AD-2	850	361	365	362	1.0110	21

Tabla 2.7 *Parámetros estadísticos relacionados con la distribución de tamaños*

A la vista de los resultados y teniendo en cuenta que un látex se considera monodisperso, cuando su índice de polidispersidad (I.P.D.) es menor que 1.05 (19), podemos concluir que todos los látex son notablemente monodispersos.

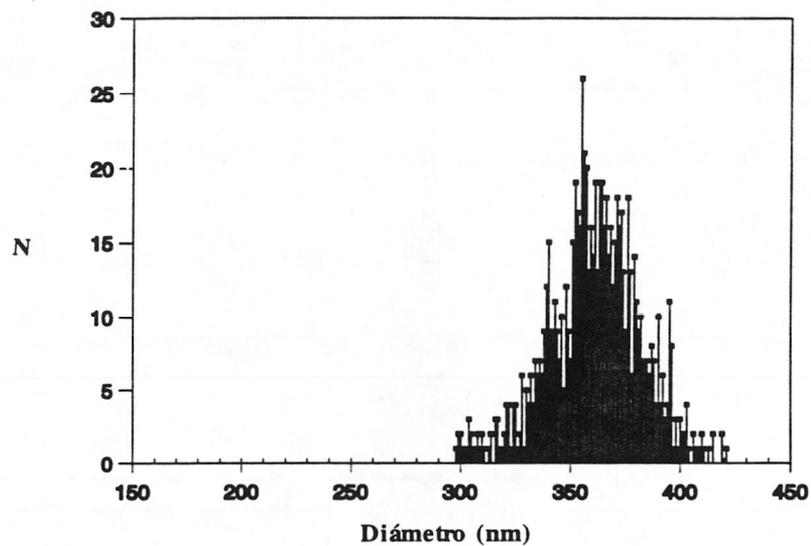


Fig.2.12 *Distribución de tamaños del látex DBG-0*

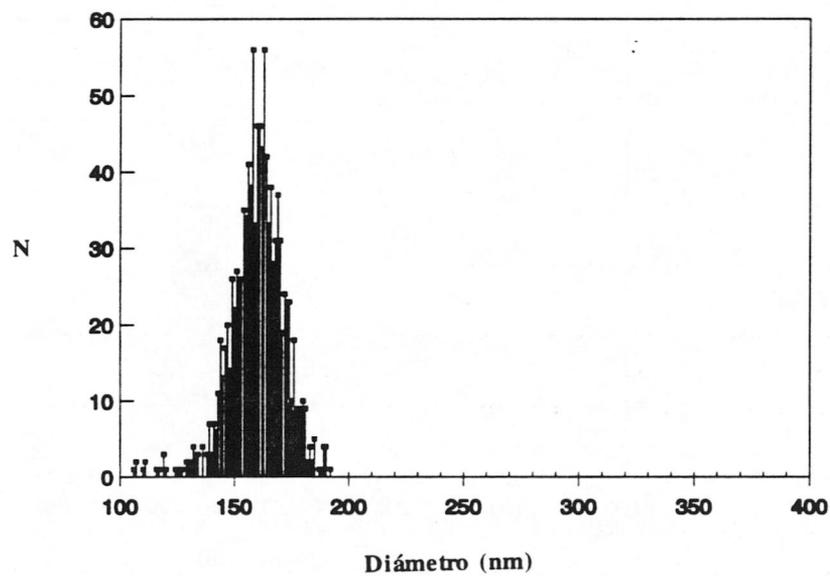


Fig 2.13 *Distribución de tamaños del látex DBG-1*

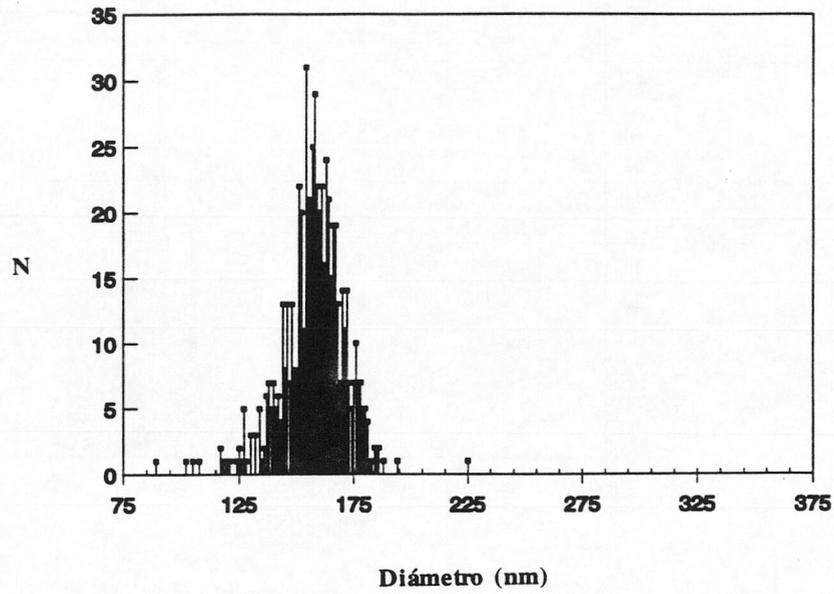


Fig 2.14 *Distribución de tamaños del látex DBG-4*

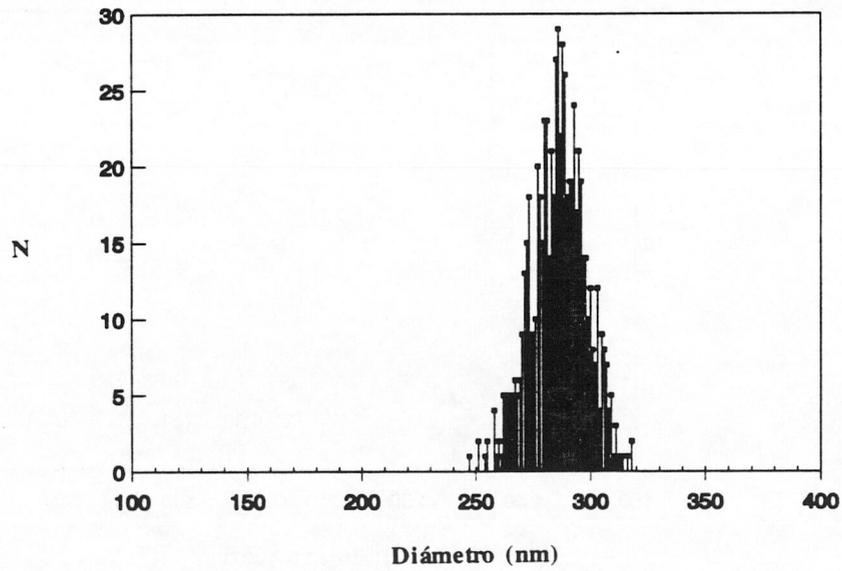
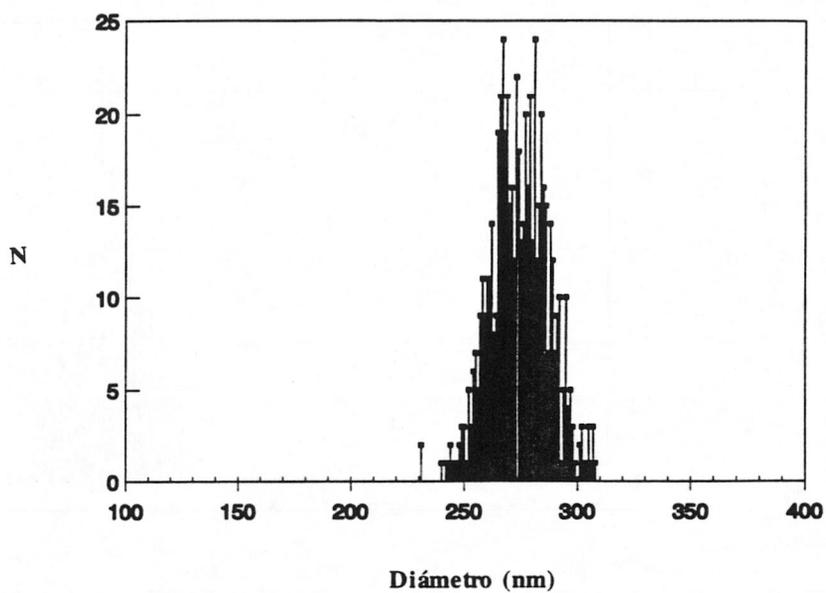
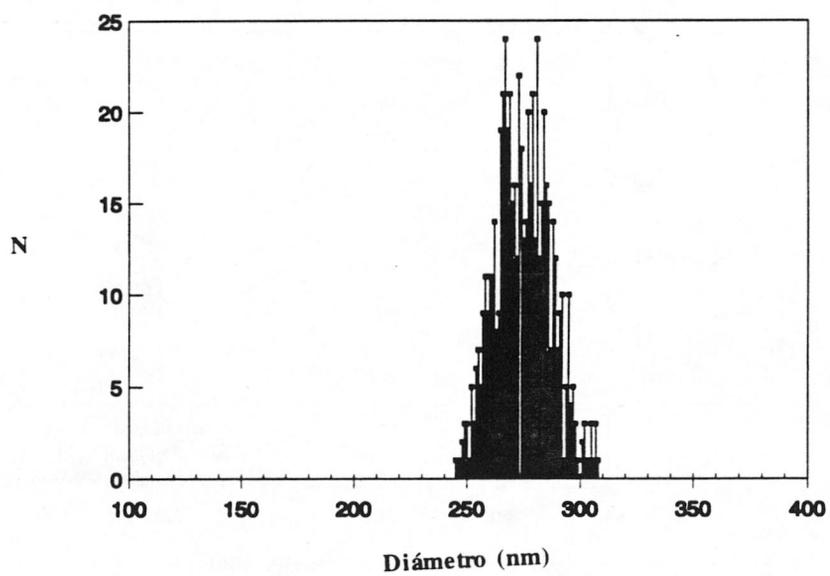


Fig 2.15 *Distribución de tamaños del látex DBG-2*

Fig 2.16 *Distribución de tamaños del látex DJL-5*Fig 2.17 *Distribución de tamaños del látex DJL-6*

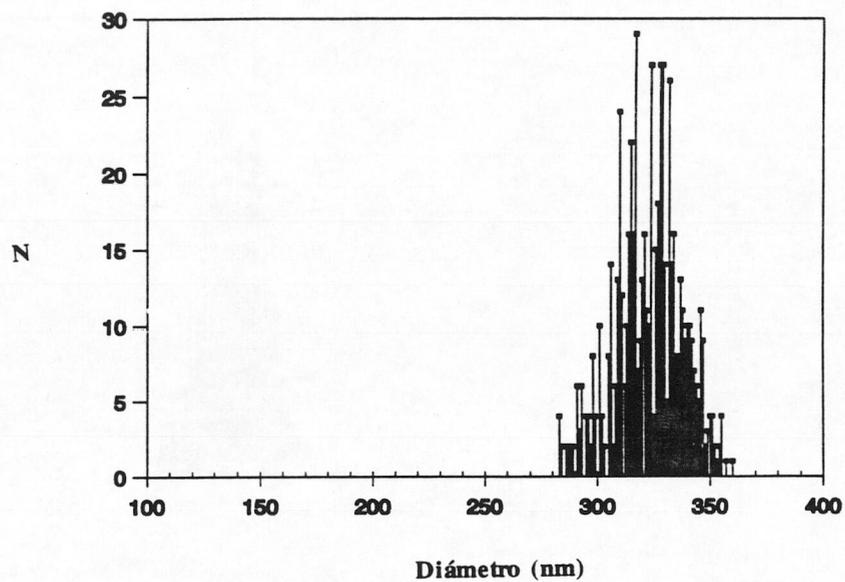


Fig 2.18 *Distribución de tamaños del látex AD-1*

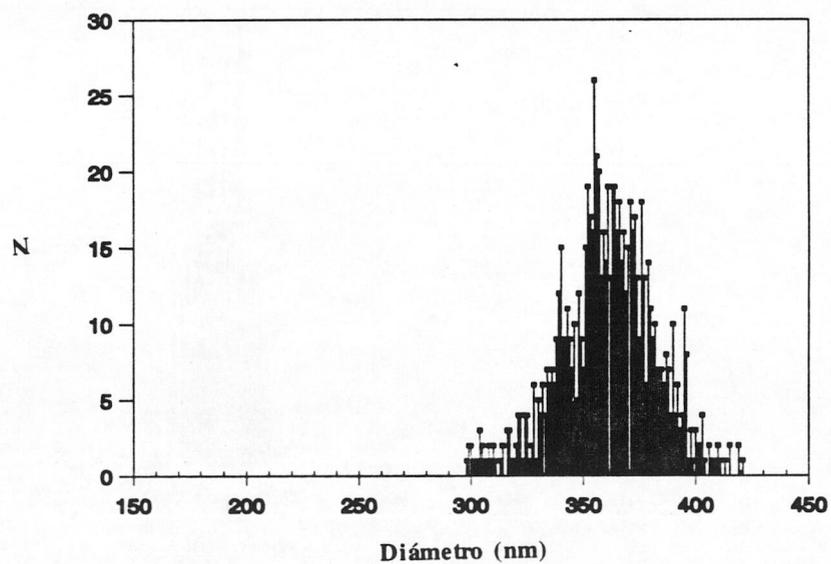


Fig 2.19 *Distribución de tamaños del látex AD-2*

II.5 BIBLIOGRAFÍA

- (1) M.S. El-Aasser, "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol.303, 1990
- (2) W.D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947)
- (3) J.W. Vanderhoff, J.F. Vitkuske, E. B. Bradford y T. Alfrey, J. Polym. Sci., 20, 225 (1956)
- (4) J.G. Brodnyan y E.L. Kelley, J. Colloid Interface Sci., 20, 7 (1965)
- (5) C.G. Force, E. Matijevic y J.P. Kratochvil, *Idid.*, 223, 31 (1968)
- (6) T. Matsumoto y A. Ochi, Kobunshi-Kabaku (Tokio), 22, 481 (1965)
- (7) A. Kotera, K. Furusawa y Y. Takeda, Kolloid Z. Z. Polym., 239, 677 (1970)
- (8) J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho y R.H. Ottewill, Colloid & Polym. Sci., 252, 464 (1974)
- (9) A.A-H. Kamel, Tesis Doctoral, Universidad de Lehigh, 1981
- (10) W.H. Guthrie, Tesis Doctoral, -Universidad de Lehigh, 1985
- (11) K. Sakota y T. Okaya, J. Applied Polym. Sci., 20, 1725 (1976)
- (12) R. Hidalgo Alvarez, F.J. de las Nieves, A.J. van der Linde y B.H. Bijsterbosch, Colloids and Surfaces, 21, 259 (1986)
- (13) J.W. Goodwin, R.H. Ottewill y R. Pelton, Colloid Polym. Sci., 257, 61 (1979)
- (14) H. Tamai, A. Fujii y T. Suzawa, J. Colloid Interface Sci., 116, 37 (1987)
- (15) S. Kamei, M. Okubo, T. Matsuda y T. Matsumoto, Colloid Polym. Sci., 264, 743 (1986)
- (16) K. Sakota y T. Okaya, J. Applied Polym. Sci., 20, 1745 (1976)
- (17) L-J. Liu y I.M. Krieger, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 3013 (1981)
- (18) M. Chainey, M.C. Wilkinson y J. Hearn, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 171 (1982)
- (19) H. Tamai, K. Niino y T. Suzawa, J. Colloid Interface Sci., 1, 131 (1989)
- (20) J-H. Kim, Tesis Doctoral, Universidad de Lehigh, 1986

-
- (21) J-H. Kim, M. Chainey, M.S. El-Aasser y J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 27, 3187 (1989)
- (22) R.M. Fitch y C.H. Tsai, "Polymer Colloids", R.M. Fitch ed., Nueva York, 1971
- (23) D.H. Napper y R.G. Gilbert, "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol.303, 1990
- (24) M.S.-D. Juang y I. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 2089 (1976)
- (25) I.M. Kolthoff y I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3055 (1951)
- (26) F.J. de las Nieves, E.S. Daniels y M.S. El-Aasser, *Colloids & Surfaces.*, 60, 107 (1991)
- (27) D. Bastos y F.J. de las Nieves, *Colloid Polym. Sci.*, 275 (1993)
- (28) Ch. Yan, X. Zhang, Z. Sun, H. Kitano, N. Ise, *J. Applied Polym. Sci.*, 40, 89 (1990)
- (29) D. Bastos, R. Santos, J. Forcada, F.J. de las Nieves y R. Hidalgo, *Colloids and Surfaces*, enviado para su publicación
- (30) Arantxa Zamora Lucas, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 1991

CAPÍTULO III

**PURIFICACIÓN, CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL Y ESPECTROSCÓPICA
DE COLOIDES MODELO**

III.1 PURIFICACIÓN

III.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

III.2.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD SUPERFICIAL DE CARGA

III.2.2 DETERMINACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO

III.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

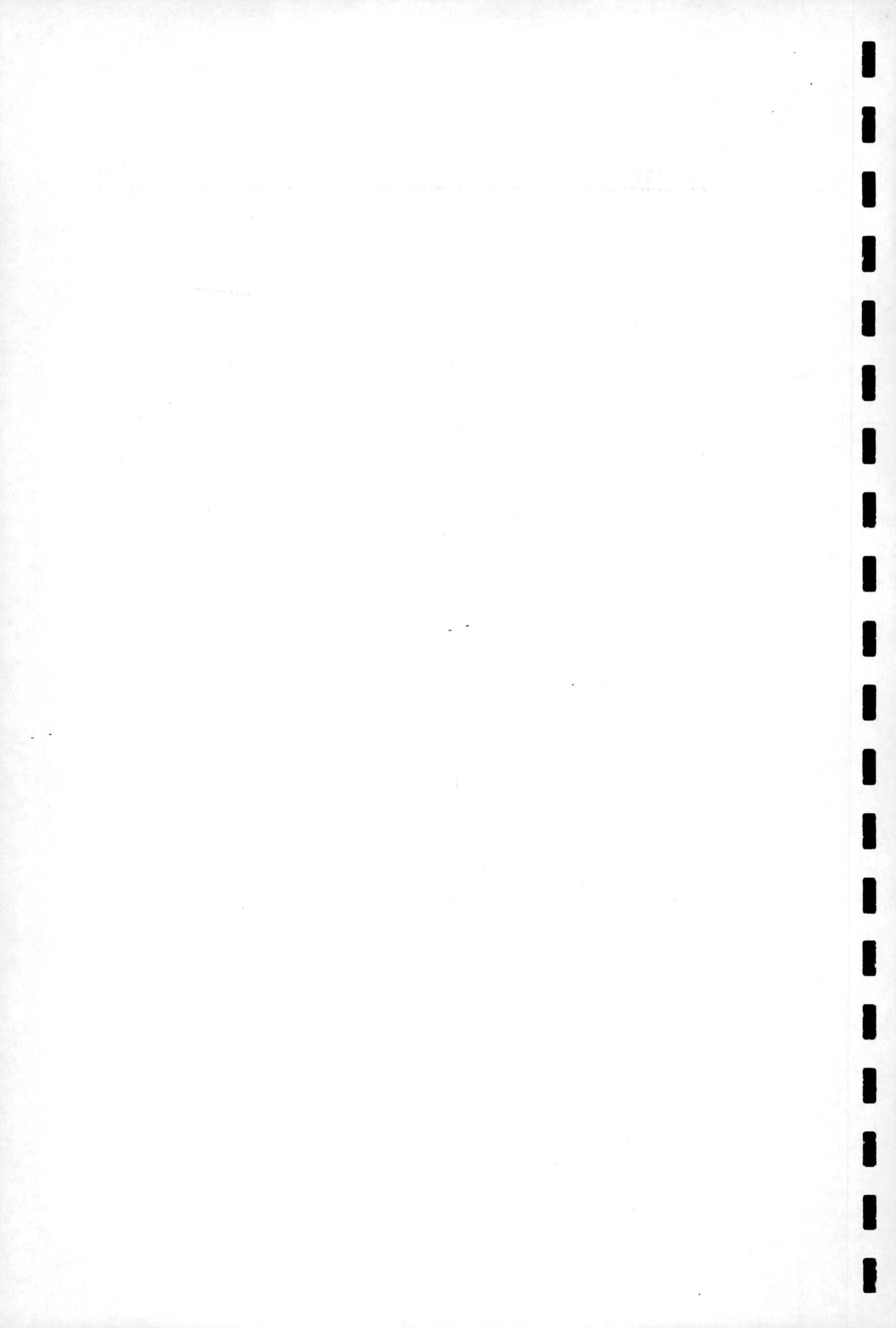
III.4 ANÁLISIS ELEMENTAL

III.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

III.5.1 ANÁLISIS MEDIANTE ^1H NMR

III.5.2 ANÁLISIS MEDIANTE ^{13}C NMR

III.6 BIBLIOGRAFÍA



II.1 PURIFICACIÓN

El uso de coloides poliméricos como sistemas modelo o para ciertas aplicaciones requiere, como ya se mencionó en el capítulo anterior, un riguroso proceso de purificación o limpieza con el fin de eliminar los restos de iniciador, de monómero que no haya reaccionado y posibles oligómeros disueltos en la fase acuosa o anclados en la superficie de las partículas.

El empleo de un método de limpieza que no sea efectivo puede llevar a obtener diferentes densidades superficiales de carga aunque se hayan seguido estrategias similares en la preparación del látex (1). Varios autores han estudiado la influencia en la carga superficial del látex utilizando distintos métodos de limpieza (2-6). En general, la eliminación de polielectrolitos u otro tipo de especies que puedan estar adsorbidas sobre la superficie de las partículas, requerirá de tratamientos fuertes como sucesivos ciclos de centrifugación/decantación/redispersión (3), agitación vigorosa/filtración (6), pues la limpieza superficial de los látex es difícil y no se consigue con métodos suaves, si bien el empleo de un método u otro dependerá del tipo de látex que tengamos (tamaño, método de preparación, etc...).

En este estudio se han llevado a cabo varios procedimientos de limpieza dependiendo de las características del látex, aunque previamente todos fueron filtrados con lana de vidrio para eliminar los coágulos formados durante la síntesis. La lana de vidrio la proporcionó la casa Merck, y antes de su uso se hirvió con agua DDI durante 10 minutos

Excepto en el caso del DBG-1 y DBG-2, los métodos empleados fueron los siguientes:

1º) Centrifugación

Las centrifugaciones se llevaron a cabo en una centrífuga de la casa Kontron, modelo T-124. Los tubos empleados fueron de policarbonato. Los látex se centrifugaron tres veces, decantando el sobrenadante y redispersando con agua DDI. Las muestras fueron redispersadas con la ayuda de ultrasonidos, de esta forma el proceso se acelera y además si este es potente puede facilitar la retirada de polielectrolitos que estén sobre las partículas (1,6,7).

2º) Remplazamiento del suero (Serum Replacement):

Este dispositivo, que aparece en la Figura 3.1, permite la eliminación de electrolitos y polielectrolitos solubles en agua (8). El mecanismo es el siguiente: el látex se introduce en una célula que contiene una membrana semipermeable de diámetro de poro adecuado (Nucleopore). Por la parte superior se hace pasar un flujo continuo de agua que va arrastrando las "impurezas" a través de la membrana. El suero es recogido por la parte inferior y al mismo tiempo se va controlando la conductividad del mismo hasta que esta llega a ser constante y próxima a la del agua; el proceso se da entonces por finalizado. Lo normal es tener que dejar el látex una semana como mínimo hasta que esto ocurra. Si además pretendemos favorecer el intercambio de distintos contraiones por protones, se puede pasar una disolución diluida de ácido, seguido de agua DDI para eliminar el exceso de ácido.

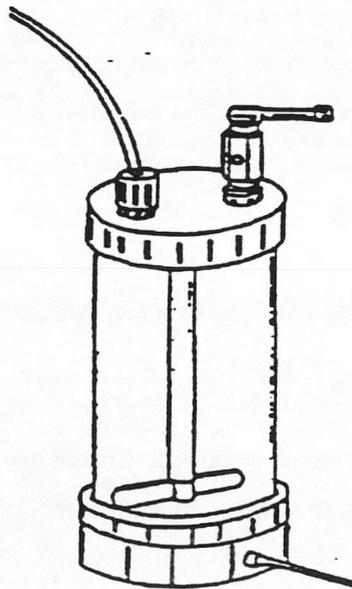


Fig 3.1 Esquema del Serum Replacement

Debido al pequeño tamaño que presenta el DBG-1 y por tanto la dificultad de centrifugarlo, decidimos emplear en primer lugar el Serum Replacement, seguido de la utilización de resinas cambiadoras de iones. Estas fueron tipo Amberlite y nos han sido proporcionadas por Biokit S.A. (Barcelona). Puesto que estas resinas ya vienen en la forma iónica adecuada y han sido previamente purificadas, el único tratamiento antes de su uso fue lavarlas tres veces con agua DDI a 70° C durante 30 minutos.

Para el látex DBG-2 el primer tratamiento fue arrastre de vapor con el fin de eliminar el monómero residual. Después se introdujo en el Serum Replacement, pero a las pocas horas empezó a desestabilizarse y flocular, con lo que pasamos directamente a limpiarlo con resinas cambiadoras de iones.

La Tabla 3.1 muestra los valores finales de conductividad, pH y contenido en sólido (%) de cada látex al finalizar el proceso de limpieza.

Látex	λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	% en sólido
DBG-0	7	4.3	3.3
DBG-1	15.2	3.2	8.9
DBG-2	8.2	4.1	2.2
DJL-5	9	5.9	6.6
DJL-6	15	6.7	8.4
AD-1	6	4.1	3.3
AD-2	7	3.9	4.6

Tabla 3.1 Características de los látex al finalizar el proceso de limpieza

III.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

III.2.1 DETERMINACION DE LA DENSIDAD SUPERFICIAL DE CARGA

Para determinar y cuantificar los grupos iónicos superficiales de los látex, se han realizado valoraciones y retrovaloraciones conductimétricas y potenciométricas.

Una valoración potencio-conductimétrica consiste en estudiar la evolución del pH y la conductividad de la muestra a valorar frente a la adición de un agente valorante. El valor de la conductividad en un punto se corresponde con la sumatoria de los productos de la concentración de todos los iones por sus conductancias equivalentes. Representando la conductividad y el pH frente al volumen de agente valorante añadido, las variaciones de pendiente en la evolución de la conductividad y los puntos de inflexión en la curva de pH indican los puntos finales de valoración de un grupo concreto.

En la valoración de un ácido libre disuelto en agua se obtiene un punto final de valoración correspondiente a la cantidad de dicho ácido en la muestra. Si el ácido es fuerte y se valora con NaOH, se observará, en la variación de la conductividad, un primer tramo de la curva con una fuerte pendiente de bajada debido a la sustitución de protones por iones sodio, de menor movilidad. Si el ácido es débil, los protones estarán menos disociados con lo que la movilidad de éstos será menor, el reemplazamiento por iones sodio se reflejará en la variación de la conductividad con un aumento ligero de la misma. En los dos casos el cambio de pendiente fuertemente positiva debido al exceso de hidróxido sódico, marca el final de la valoración.

La valoración de un látex presenta ciertas diferencias con respecto a lo descrito anteriormente, debidas, principalmente, al hecho de que los grupos ácidos a valorar no se encuentran libres en disolución, sino fijos sobre la superficie de las partículas. La capa difusa de iones y contraiones no tiene la misma movilidad que los iones en disolución.

Las principales diferencias con respecto a la valoración de disoluciones son:

- Menores pendientes en la variación de la conductividad de ácidos fuertes y débiles.
- Cierta no linealidad en la valoración de los ácidos débiles.

- Frecuente subjetividad en la elección del punto final de valoración en los ácidos débiles.

Para aumentar la pendiente inicial de la valoración de los grupos ácidos fuertes, puede añadirse una cierta cantidad de electrolito al medio, KBr, por ejemplo. De esta forma, los protones de la doble capa eléctrica son desplazados al seno de la disolución por los cationes K^+ . También puede añadirse cierta cantidad de ácido fuerte de concentración perfectamente conocida, HCl, por ejemplo, que se valora conjuntamente con el ácido fuerte de la muestra.

La utilidad de las retrovaloraciones es fundamental cuando queremos conocer la densidad superficial de carga de un látex con grupos ácido débil. Para poder valorar todos los grupos débiles mediante valoración directa necesitamos que éstos estén protonados (sin disociar) pero entonces la partícula está descargada y flocula. Por ello añadiendo NaOH en exceso conseguimos que todos los grupos estén cargados y podamos cuantificarlos con la retrovaloración.

Los materiales utilizados para la determinación de la densidad superficial de carga fueron los siguientes:

- Los electrolitos NaOH, HCl y KBr fueron proporcionados por Merck con la calidad "reactivos puros para análisis".

- Las valoraciones conductimétricas fueron realizadas con la ayuda de un dosificador de la casa Metrohm (665 Dosimat y E649)

- Las medidas de conductividad y pH se hicieron con un conductímetro y un micropHmetro, ambos de Crison Instruments.

- Para calcular la cantidad de grupos valorados así como la densidad superficial de carga se han utilizado programas informáticos realizados en el Departamento de Física Aplicada (9).

Análisis de los resultados

A continuación se muestran algunas de las curvas de valoración realizadas para cada látex. Puesto que tanto los iniciadores como el comonomero NaSS utilizados proporcionan grupos ácido a la superficie de las partículas, los látex van a ser aniónicos y por tanto las valoraciones

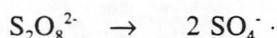
se hicieron añadiendo NaOH como agente valorante. Para cuantificar los grupos aldehídos hacemos uso de una reacción previa que libera H^+ por lo que también se valoraron con el mismo hidróxido sódico.

La cantidad mínima de polímero empleada en cada valoración fue 0.8 gramos y a la mayoría de ellas se les añadió KBr. Se han realizado un número mínimo de tres valoraciones (con sus correspondientes retrovaloraciones) para cada látex.

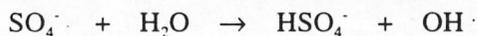
Látex Sulfato

Para el caso del DBG-0 cuya síntesis se realizó utilizando persulfato potásico como iniciador, cabría esperar que los únicos grupos iónicos presentes fueran ácido fuerte. Sin embargo, en la Figura 3.2 se puede observar como la conductividad presenta tres pendientes bien diferenciadas. La primera de ellas corresponde a la valoración de un ácido fuerte, la segunda a la existencia de un ácido débil y la tercera se debe al exceso de NaOH. Estos cambios también se pueden encontrar en la valoración potenciométrica, pues aparecen puntos de inflexión asociados a cada cambio de pendiente.

Hay numerosos autores que han encontrado ácido débil en la homopolimerización de estireno utilizando $K_2S_2O_8$ como iniciador (10-13). Incluso existe una tesis dedicada al estudio de la transformación de los grupos $-SO_4^-$ en hidroxilos y carboxilos (14). La explicación para este hecho es la siguiente: los grupos sulfato se producen directamente del iniciador persulfato



Pero el radical $SO_4^{\cdot -}$ puede reaccionar con el agua mediante la reacción de Kolthoff que conduce a la generación de grupos hidroxilo (15). Esta reacción se ve favorecida a pH bajos.



Por tanto hay una incorporación de grupos hidroxilo sobre la superficie de las partículas a expensas de los grupos sulfato.

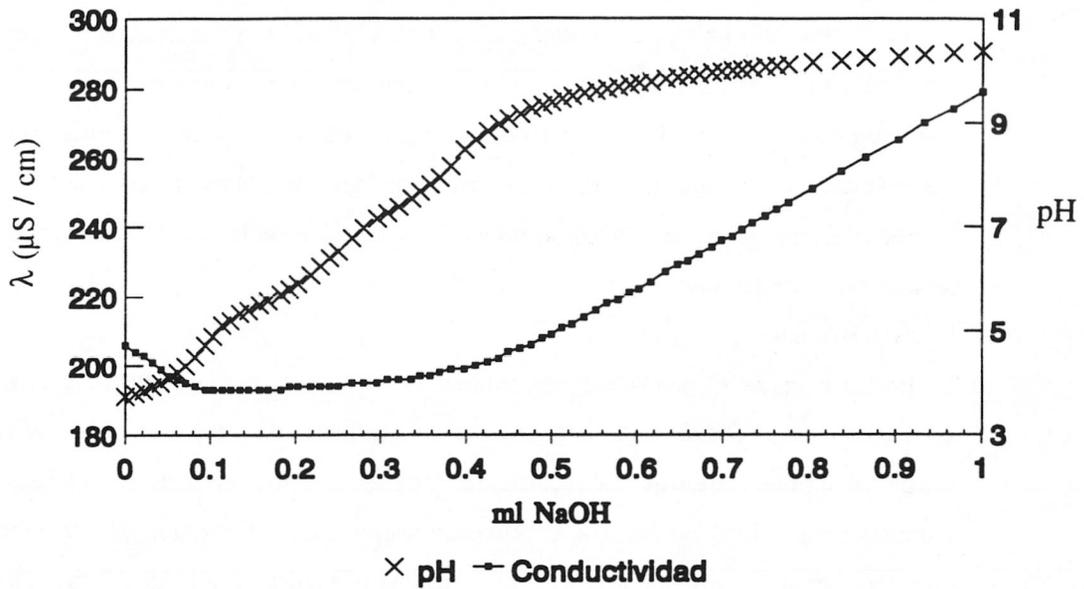
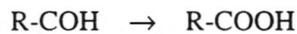


Fig. 3.2 Curva de valoración del látex DBG-0

Sin embargo los grupos hidroxilo no son valorables y nosotros tenemos una parte de ácido débil. Debido a que el persulfato potásico es un potente agente oxidante, los grupos finales hidroxilo pueden ser oxidados a carboxilos (14), que serían los grupos débiles que estamos valorando.



Además no sólo los grupos hidroxilo se convierten en carboxilo sino también los grupos sulfato presentes en la superficie de las partículas (16). Esta degradación se ve favorecida por la temperatura y por el tiempo (12). En otro trabajo (17) con una estrategia de síntesis similar a la utilizada por nosotros, pero con 6 horas de reacción, no se detectó la presencia de ácido débil, por tanto el haber dejado la reacción 20 horas ha favorecido la generación de grupos carboxilo.

Otros autores señalan que el método de limpieza es determinante y nos puede conducir a la detección de ácido débil. Van del Hul y col. (18) sólo encuentran ácido fuerte cuando la limpieza se realiza mediante cambio iónico. Para comprobarlo una parte del látex limpiado por centrifugación y Serum lo valoramos directamente y a otra se le hizo además un cambio iónico; los resultados obtenidos en ambos casos fueron muy similares, lo cual nos confirma que el método de limpieza en nuestro caso no es el responsable de la aparición de grupos carboxilo en la superficie de las partículas.

Látex Sulfonato

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran las curvas de valoración de los látex DBG-1 y DBG-2. La existencia de dos únicas pendientes en la conductividad nos confirma que sólo hay ácido fuerte en ambas muestras. Si recordamos que en la síntesis de estos coloides se empleó el comonomero hidrofílico NaSS que posee un grupo $-\text{SO}_3^-$ en posición *para* y un iniciador redox que conduce a la formación de radicales sulfonato y sulfato, el ácido fuerte valorado debe ser mayoritariamente sulfonato y posiblemente una pequeña cantidad de sulfato. En trabajos previos (1,17) y siguiendo la estrategia propuesta por Kim (19,20), los látex se calentaron a 85°C durante 72 horas, ya que se indicaba este tiempo como suficiente para hidrolizar los posibles grupos sulfato que hubiera en la superficie de las partículas; en los resultados obtenidos no se encontraron diferencias apreciables en la densidad superficial de carga antes y después del proceso de calentamiento, por lo que se concluyó que todos los grupos eran sulfonato o la pequeña cantidad que pudiera existir de grupos sulfato era inapreciable. En esos casos (1,7) a los látex se les realizó una 2ª inyección, mediante el método del "shot growth" (21), con una proporción elevada de NaSS para obtener altas densidades superficiales de carga. El capítulo V de esta memoria estudia el comportamiento de los látex cuando son sometidos a temperaturas elevadas y demostraremos que los grupos superficiales también para estos látex son sulfonatos.

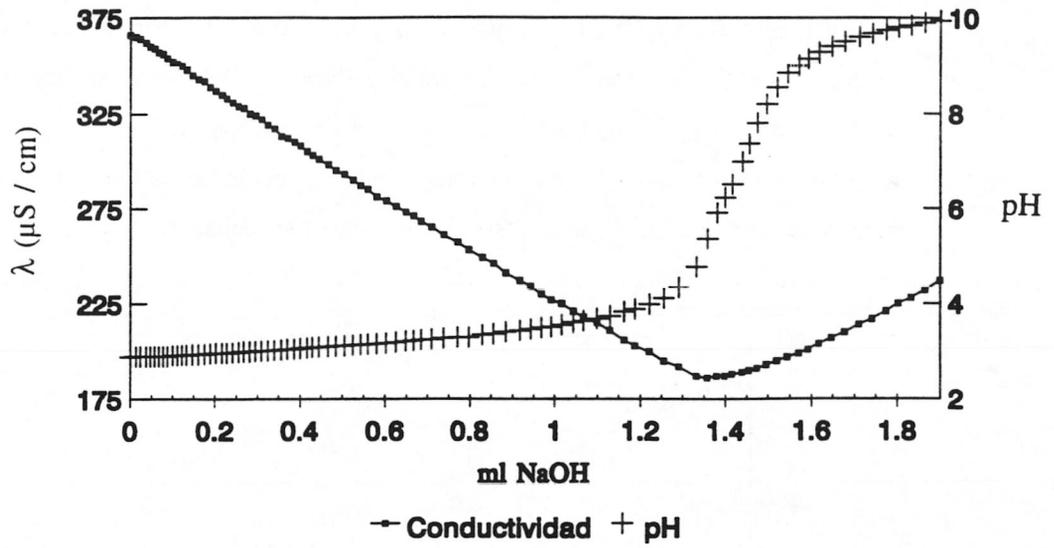


Fig 3.3 Curva de valoración del látex DBG-1

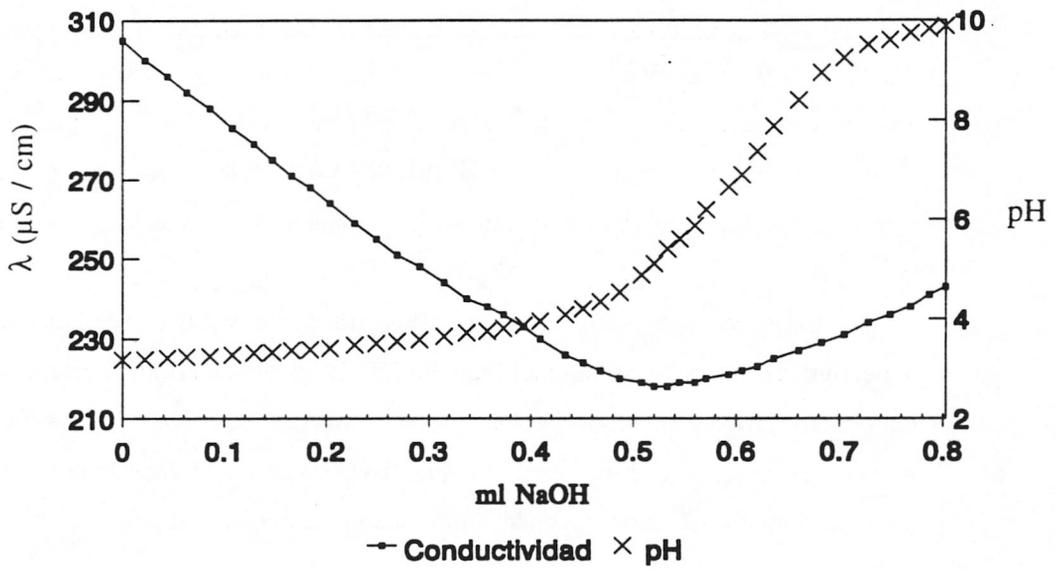


Fig 3.4 Curva de valoración del látex DBG-2

Látex Carboxilo

Los látex DJL-5 y DJL-6 se sintetizaron utilizando el iniciador ACPA, por lo que los únicos grupos superficiales de las partículas serán carboxilos. Debido a que después del proceso de limpieza no se consiguió un pH suficientemente ácido y que estos látex se desestabilizan cuando se ponen a un pH bajo, la densidad superficial de carga se obtuvo a partir de las curvas de retrovaloración. En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran dichas curvas.

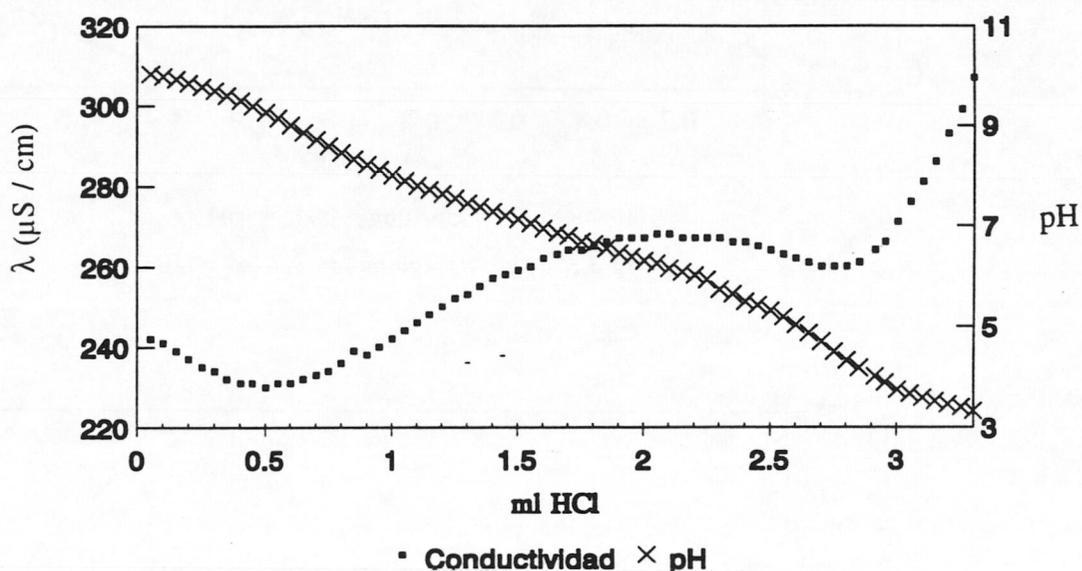


Fig 3.5 Curva de valoración del látex DJL-5

De las curvas cabe destacar la falta de linealidad que se observa en la parte correspondiente al ácido débil, especialmente en el caso del DJL-5, lo cual dificulta el cálculo de los ml de HCl empleados. Esto es debido a que los grupos ácidos más cercanos a la superficie de la partícula no son valorados instantáneamente ya que el valorante ha de difundirse hacia el interior de la misma, lo cual crea cierta dependencia de los datos con el tiempo.

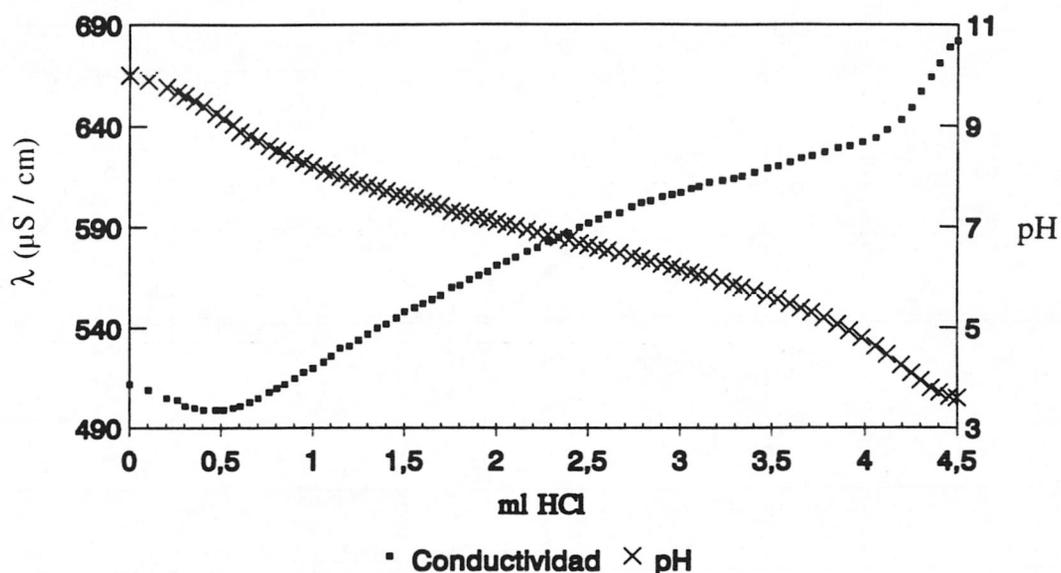


Fig 3.6 Curva de valoración del látex DJL-6

Látex Aldehído

Al haber utilizado en la síntesis de los látex AD-1 y AD-2 acroleína como comonomero y persulfato potásico como iniciador, en la superficie de las partículas debe haber grupos aldehído y grupos sulfato. Para poder distinguir entre ambos grupos, ya que los grupos aldehídos no son valorables, se requiere de una reacción previa que genera grupos ácido fuerte, y así estos látex se valoraron en dos etapas:

1º) Las muestras se valoraron añadiendo una cantidad de ácido HCl de concentración perfectamente conocida, previamente contrastada con la sosa. De la diferencia entre la cantidad gastada cuando se valoró HCl solo y HCl+látex se obtuvieron las densidades superficiales de carga en sulfato de ambos látex. En la Figura 3.7 aparece la curva de valoración de los grupos sulfato para el látex AD-2.

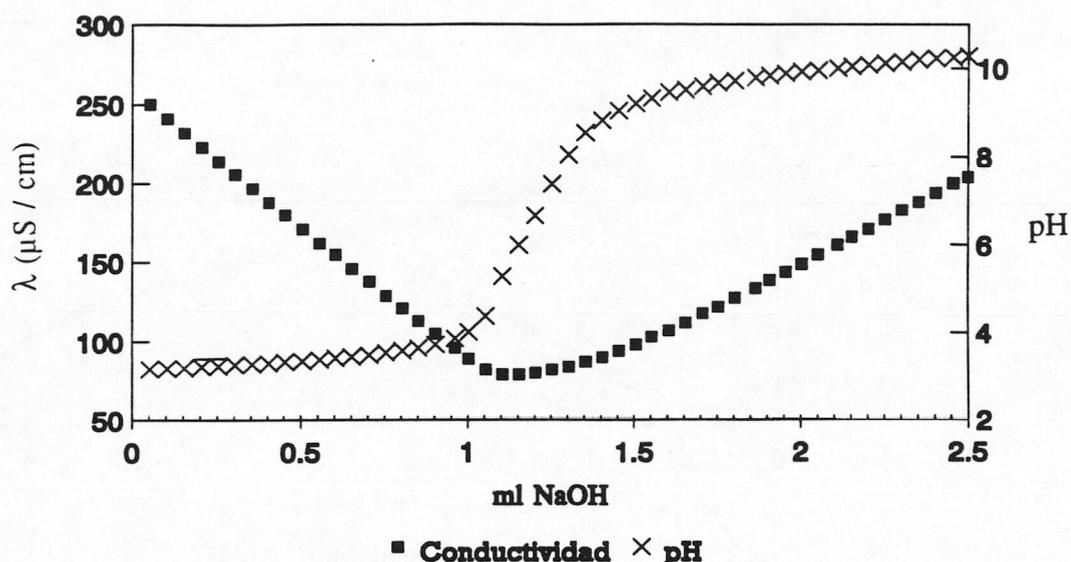
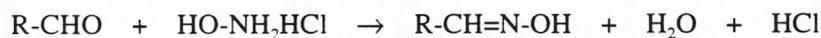


Fig 3.7 Curva de valoración del látex AD-2

2º) Para determinar los grupos aldehído se siguió la sistemática propuesta por Yan y col. (22) por la cual cada grupo aldehído reacciona con una molécula de hidroxilamina hidrocloreto ($\text{HO-NH}_2\text{HCl}$) liberando una molécula de HCl que es el que vamos a detectar en la valoración como ácido fuerte. La reacción que tiene lugar es:



La metodología seguida es la siguiente: primero, se valora una cantidad determinada de hidroxilamina hidrocloreto con NaOH (Figura 3.8); debido a que el HCl no está libre, la forma de la curva corresponde a un ácido débil. En segundo lugar, se añade la misma cantidad de hidroxilamina al látex y se deja un tiempo de residencia en agitación continua para que se lleve a cabo la reacción antes mencionada. Según pruebas realizadas por Yan y col., un tiempo de 20 minutos de residencia es suficiente para que todos los grupos aldehído superficiales reaccionen.

La Figura 3.9 muestra la curva obtenida para el látex AD-1. Se observan tres pendientes: la primera corresponde no sólo al HCl liberado por la reacción hidroxilamina-aldehído, sino también a los grupos sulfato superficiales; la segunda está relacionada con el exceso de hidroxilamina y la tercera con el exceso de sosa. Restando a la primera parte de la curva los grupos sulfatos calculados previamente, se obtiene la cantidad de grupos aldehído existentes. Posteriormente se hizo una segunda valoración dejando un tiempo de residencia de 55 minutos, tiempo éste indicado por Yan como límite antes de empezar a valorarse grupos internos, obteniéndose los mismos resultados, con lo cual comprobamos que la reacción se había completado a los 20 minutos.

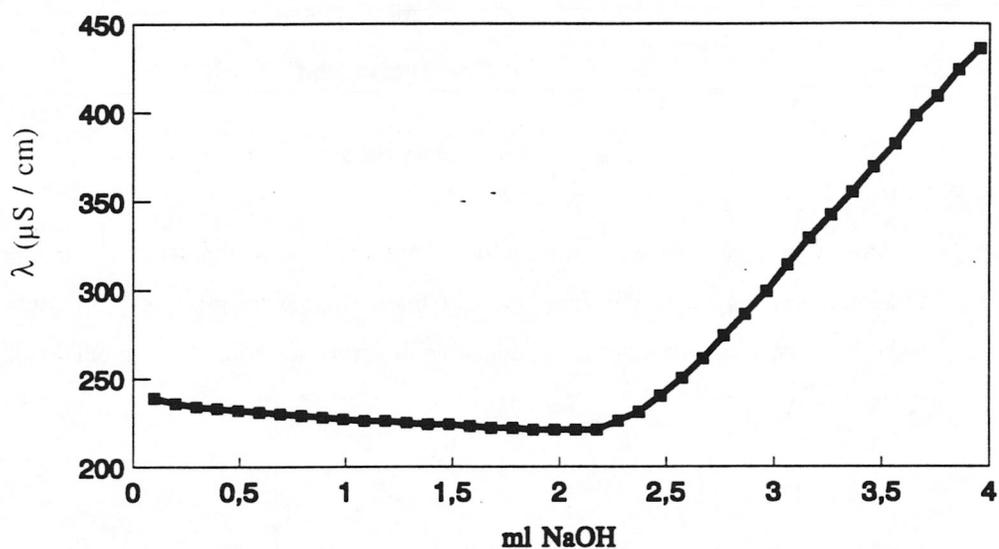


Fig 3.8 Curva de valoración de la hidroxilamina hidroclorato

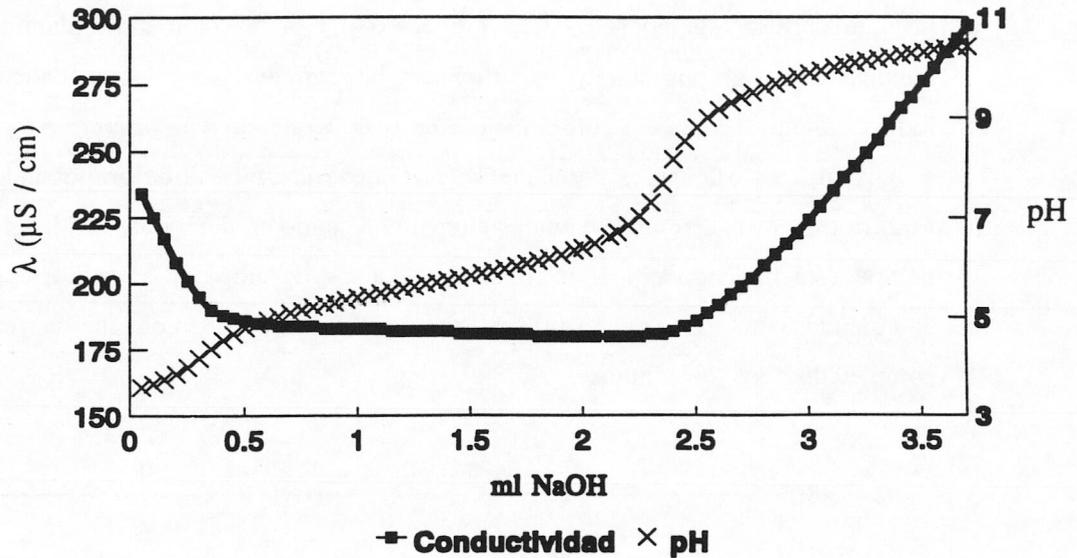


Fig 3.9 Curva de valoración del látex AD-1

Una vez conocido el volúmen de agente valorante empleado y una estimación de la superficie de las partículas (a partir del diámetro de las mismas y simples consideraciones geométricas), se puede calcular la densidad de carga superficial, σ_o , mediante la expresión (23):

$$\sigma_o = c f \frac{F}{S}$$

donde c es la cantidad de valorante utilizada hasta alcanzar la neutralización, expresada en moles; f es el factor del valorante; F es la constante de Faraday expresada en $C \text{ mol}^{-1}$; y S es la superficie total de las partículas de látex en cm^2 . La Tabla 3.2 refleja las densidades de carga en ácido fuerte, débil y la total, obtenida por la suma de las dos anteriores. La cantidad de grupos aldehídos se expresa en $\mu\text{eq}/\text{cm}^2$ ya que no aportan carga a la superficie.

Látex	σ_0 (fuerte) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	σ_0 (débil) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Gr. Aldehídos ($10^{-4} \mu\text{eq}/\text{cm}^2$)	σ_0 (total) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
DBG-0	2.5 ± 0.1	7.9 ± 0.4	---	10.4 ± 0.3
DBG-1	6.0 ± 0.3	---	---	6.1 ± 0.3
DBG-2	1.3 ± 0.1	---	---	1.3 ± 0.1
DJL-5	---	16.3 ± 0.7	---	16.3 ± 0.7
DJL-6	---	19.2 ± 0.8	---	19.2 ± 0.8
AD-1	2.9 ± 0.2	---	1.17 ± 0.05	2.9 ± 0.2
AD-2	3.0 ± 0.2	---	1.22 ± 0.05	3.0 ± 0.2

Tabla 3.2 Densidades superficiales de carga de los látex

III.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El espectro infrarrojo es una propiedad altamente característica de un compuesto orgánico. Estos espectros se pueden emplear para la identificación de diversos grupos funcionales, de tal forma que ayudan a conocer la estructura de una molécula confirmando la presencia o ausencia de los mismos (24).

Un grupo de átomos determinado da origen a *bandas de absorción características*; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. La interpretación, de todas formas, en muchos casos no es sencilla ya que ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el solapamiento con otras. En nuestro estudio sólo pretendemos reconocer algunas de las bandas de absorción más notorias y completar la información obtenida por esta técnica con la proporcionada por otras. Todos los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada

La espectroscopia infrarroja es, con diferencia, la mejor forma de detectar la presencia de un grupo carbonilo en una molécula. La banda intensa por alargamiento C=O, aparece en el intervalo 1690-1760 cm^{-1} , donde rara vez se oculta por otras absorciones intensas. Se espera confirmar la existencia de este grupo en los látex AD-1 y AD-2, sintetizados con el comonomero acroleína. En el caso del DBG-1 y DBG-2, en la tesis de Kim (18) se confirma la presencia del NaSS por las bandas que aparecen a 1200 cm^{-1} (tensión S=O asimétrica) y 1030 cm^{-1} (tensión S=O simétrica). Hemos comparado todos los espectros con el DBG-0 ya que representa un espectro típico de poliestireno. Las Figuras 3.10-16 muestran los espectros obtenidos para cada látex.

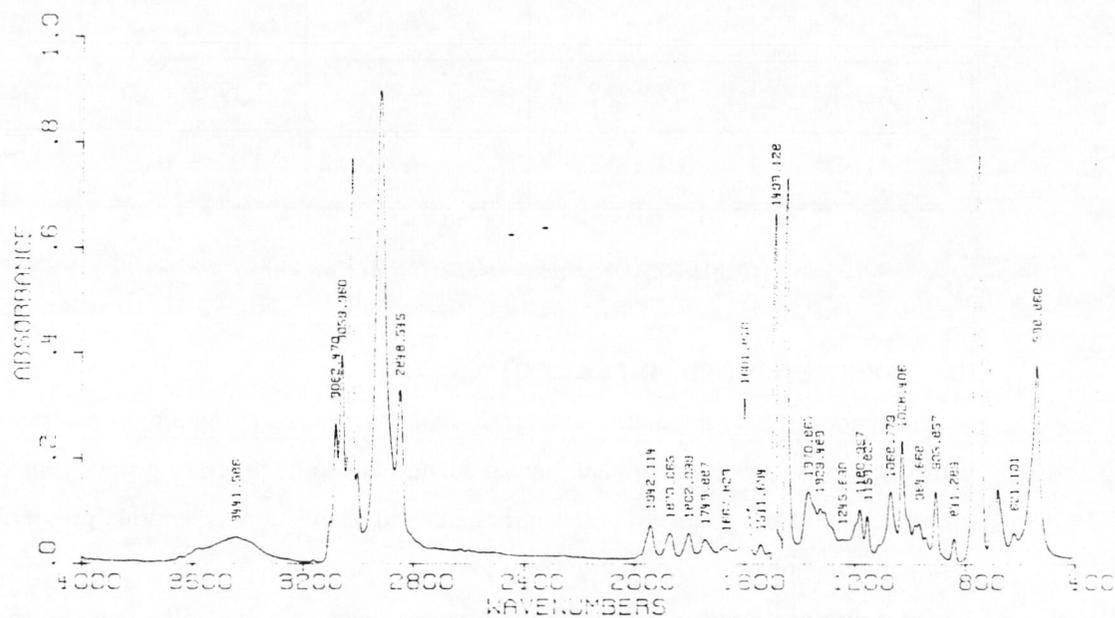


Fig. 3.10 Espectro de Infrarrojo del látex DBG-0.

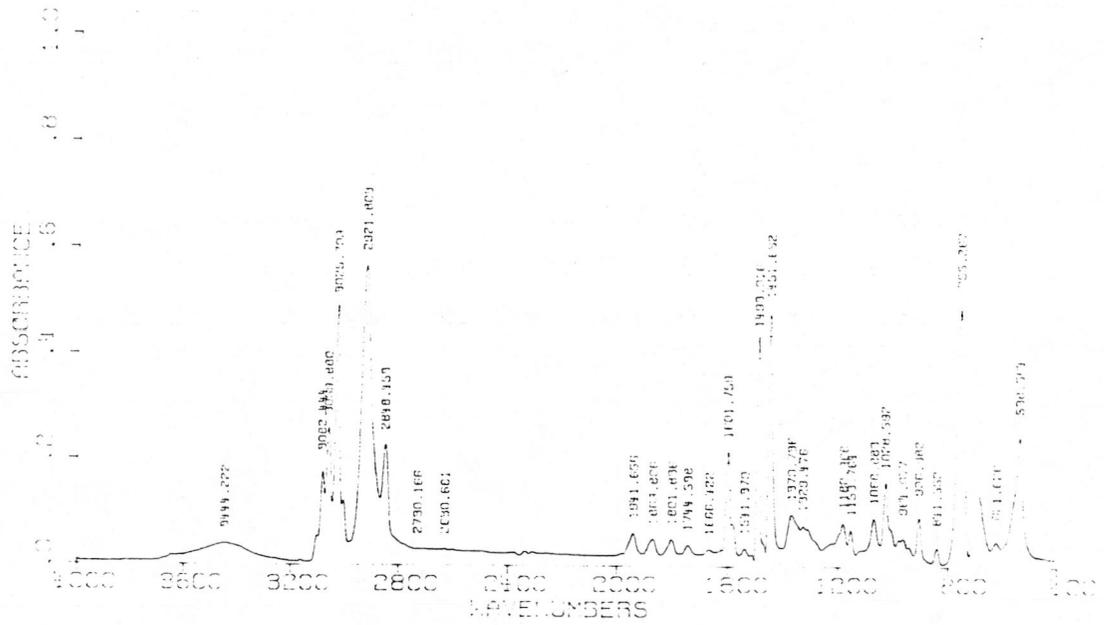


Fig. 3.11 Espectro de Infrarrojo del látex DBG-1.

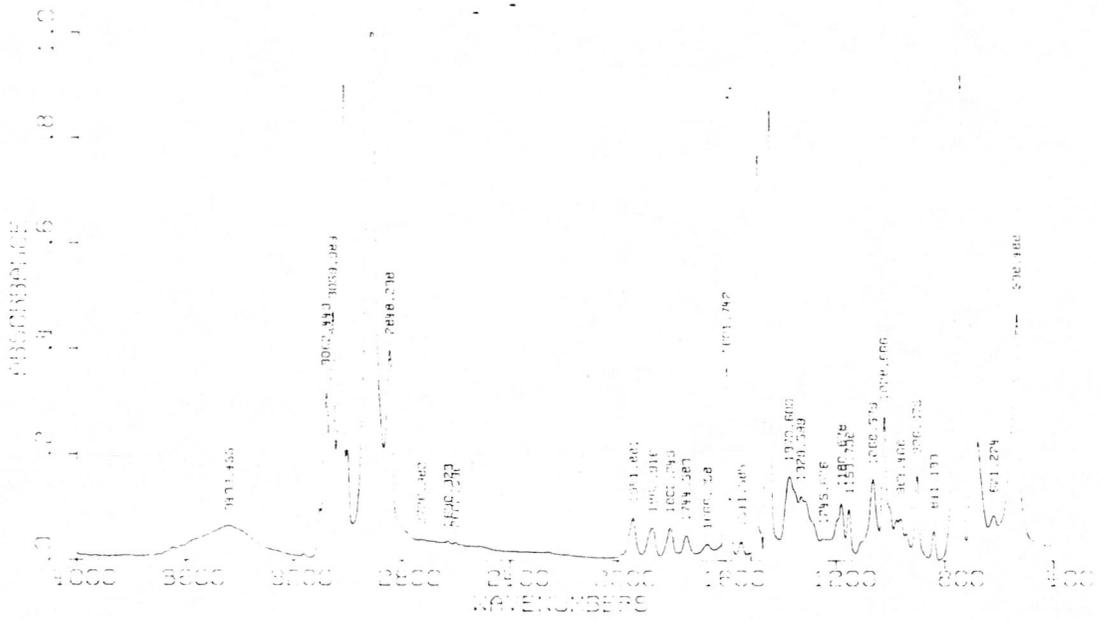


Fig. 3.12 Espectro de Infrarrojo del látex DBG-2

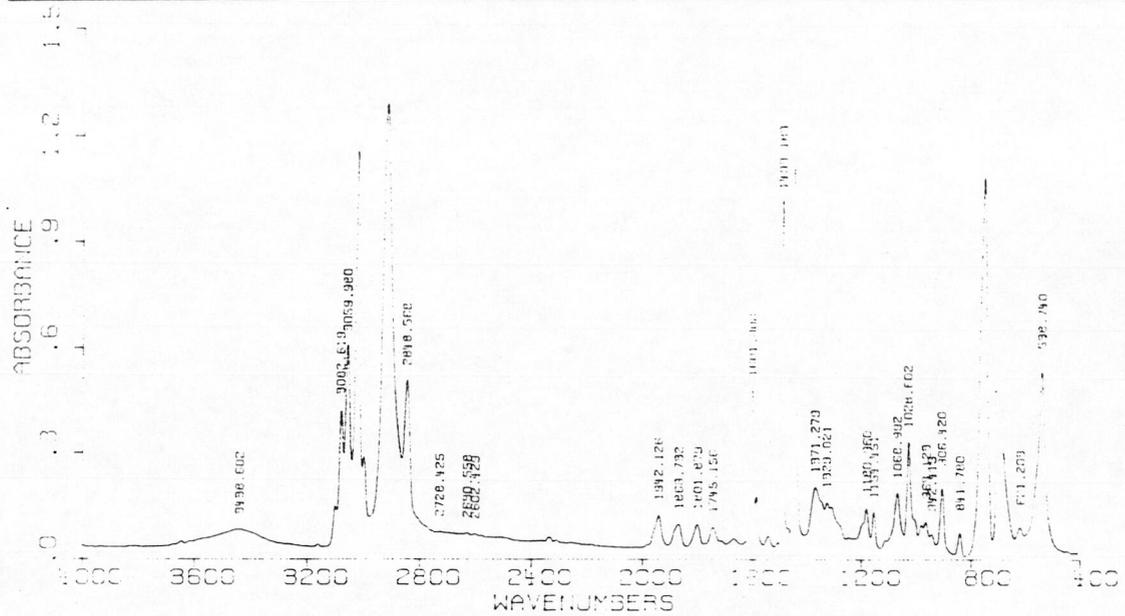


Fig. 3.13 Espectro de Infrarrojo del látex DJL-5

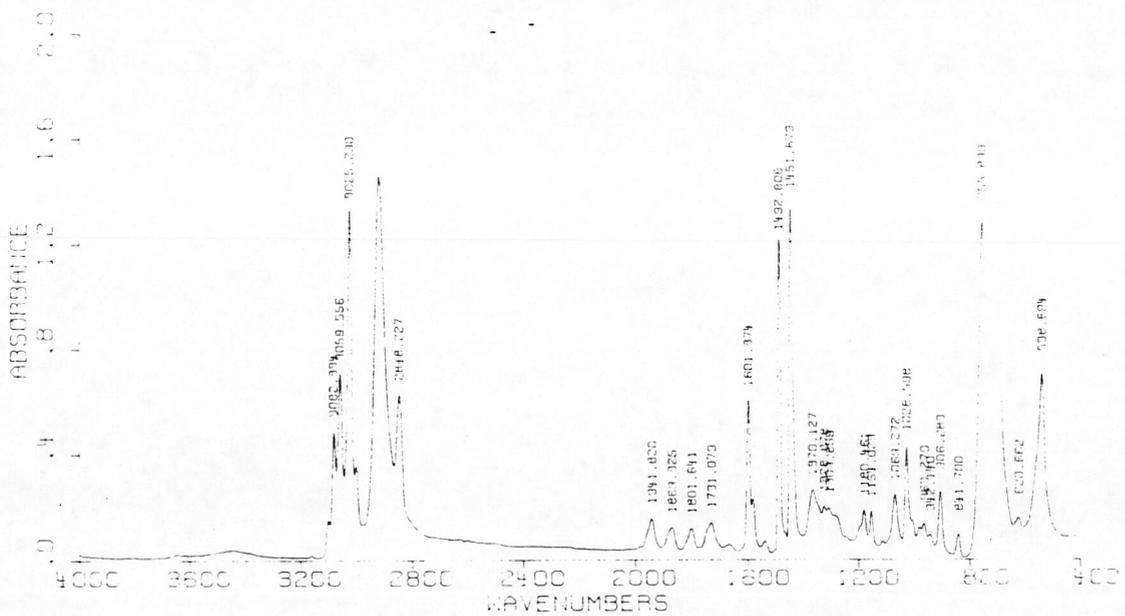


Fig. 3.14 Espectro de Infrarrojo del látex DJL-6

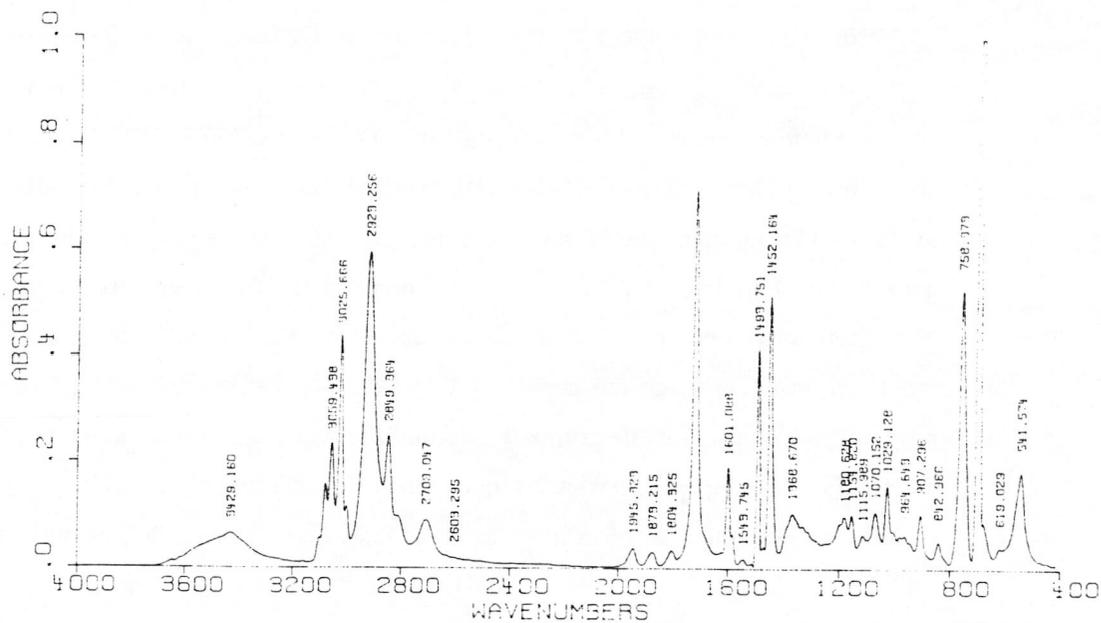


Fig. 3.15 Espectro de Infrarrojo del látex AD-1

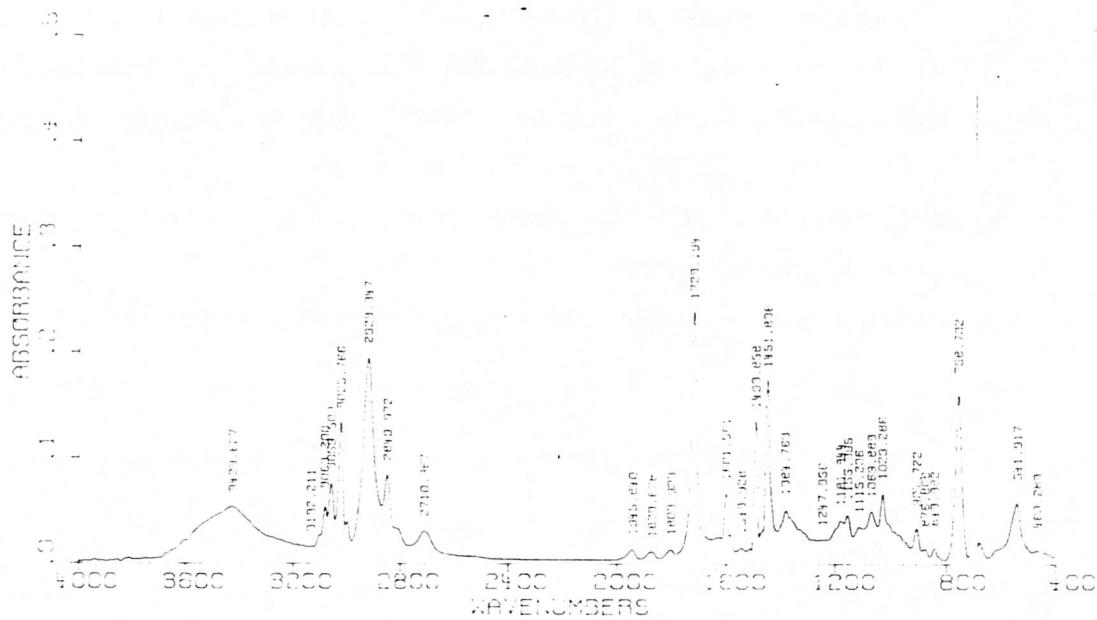


Fig. 3.16 Espectro de Infrarrojo del látex AD-2

Puede observarse comparando las Figuras 3.10 (DBG-0) y 3.11-12 (DBG-1 y DBG-2) que no hay diferencias apreciables en los espectros y aunque aparecen las bandas a 1028.7 y 1180.9 cm^{-1} que Kim asigna al NaSS, estas también aparecen en el látex DBG-0. Si comparamos ahora las Figuras 3.10 y 3.13-14 (DJL-5 y DJL-6) vemos que los espectros son idénticos y que este método no es suficientemente sensible como para detectar los grupos carboxilo que provienen del iniciador. Para los látex AD-1 y AD-2 (Figuras 3.15-16), sin embargo, aparecen dos bandas bien diferenciadas con respecto al espectro del DBG-0, una banda intensa a 1723 cm^{-1} que nos indica la presencia de grupos carbonilo y otra más pequeña a 2709.6 cm^{-1} (tensión C-H) que nos confirma que se trata de grupos aldehído. Puesto que la espectroscopía infrarroja no permite diferenciar los grupos superficiales que poseen los látex sulfato, sulfonato y carboxilo, nos planteamos el empleo de otras técnicas de análisis disponibles en la Universidad de Granada.

III.4 ANÁLISIS ELEMENTAL

Mediante el análisis elemental de C, O y N podemos obtener la composición de cada uno de los monómeros en el polímero, en función de la relación C:H. Estas medidas se realizaron en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada a partir de muestras sólidas de los polímeros, secadas a 70°C y posteriormente introducidas en un desecador con pentóxido de fósforo durante 24 horas. Los porcentajes de nitrógeno en todas las muestras se encuentran dentro del error experimental.

Los resultados obtenidos expresados en función del % en peso se indican en la Tabla 3.3.

Látex	% Estireno	% Acroleína
AD-1	85.9	14.1
AD-2	86.7	13.3

Tabla 3.3 *Composición en peso de los distintos látex obtenida mediante análisis elemental*

III.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los núcleos de ciertos átomos, al igual que los electrones poseen un espín nuclear. La circulación de la carga en estos núcleos genera un momento magnético a lo largo del eje de rotación. Para algunos de estos núcleos como ^1H , ^{13}C o ^{19}F el valor del espín nuclear sólo puede tomar dos valores ($\pm 1/2$), cuando esos núcleos se colocan en presencia de un campo magnético, y que representan la tendencia a alinearse en favor o en contra del campo externo. La diferencia de energía entre los dos estados (espín $+1/2$ y $-1/2$) en un campo magnético es proporcional a la intensidad de dicho campo y a una constante característica del núcleo.

El procedimiento seguido para obtener el espectro consiste en colocar una disolución de la muestra entre los polos de un potente imán e ir variando la intensidad del campo magnético (manteniendo constante la frecuencia de la radiación); de esta forma, cierto valor de la

intensidad del campo, permite, la inversión del valor del espín de un núcleo (mediante la absorción de energía). Estas absorciones de energía quedan reflejadas como una señal en el espectro.

La situación real no es tan simple como la descrita anteriormente, los núcleos de un mismo átomo no absorben a igual intensidad puesto que se encuentran influenciados por la posición del resto de los átomos de la molécula.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron realizados disolviendo previamente las muestras sólidas en cloroformo deuterado.

III.5.1. ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA $^1\text{HRMN}$

A partir de un espectro de $^1\text{HRMN}$ se puede obtener la siguiente información:

- a) El número de señales indica los diferentes *tipos* de protones que posee una molécula.
- b) La intensidad de cada señal es proporcional al número de protones de ese tipo.
- c) El desdoblamiento de una señal en varios picos indica el entorno de un protón con respecto a los protones cercanos

Nuestro interés en la resonancia magnética nuclear de protones se centra en su utilidad para determinar la composición de un copolímero, mediante el recuento del tipo de protones del copolímero y el tipo de protones que poseen los dos monómeros. Como ejemplo de los resultados obtenidos se presenta el espectro del látex DBG-0 en la Figura 3.17.

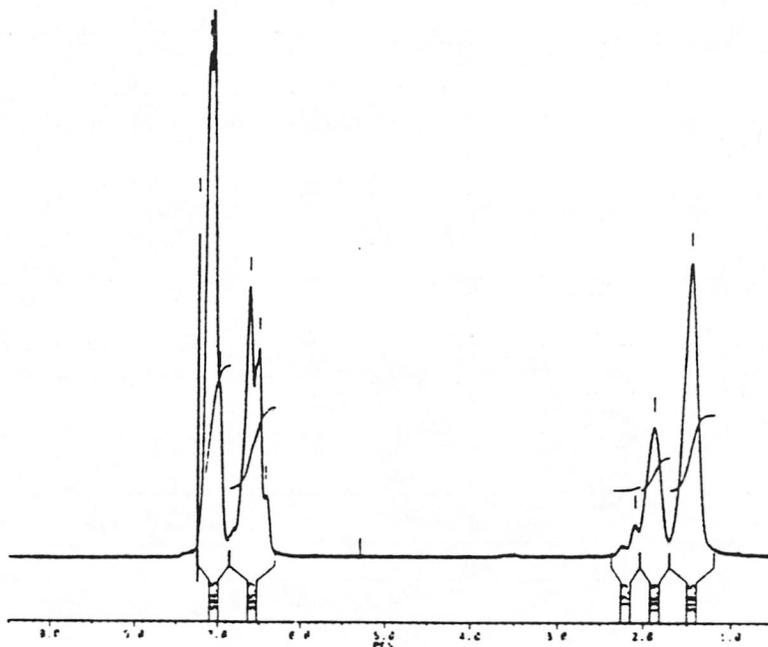


Fig. 3.17 Espectro de HRMN del látex DBG-0.

Las señales que aparecen en el espectro entre 6.5 y 7.5 ppm (desplazamiento químico) son las debidas a los protones del anillo aromático, agrupadas en 2 picos en proporción 2/3, y representan a los 2 protones en posición *orto* (6.6 ppm) y a los 3 en *meta* y *para* (7.1 ppm). La señales que aparecen a menor desplazamiento químico son debidas al protón bencílico (≈ 2 ppm) y a los 2 vinílicos (≈ 1.5 ppm).

En los látex copolímeros las proporciones entre estos tipos de protones varían, en función de su composición, permitiendo el cálculo de ésta a partir de aquella. En la figura 3.18 mostramos el espectro correspondiente al látex AD-1. La banda que aparece sobre 9 ppm se asigna al protón correspondiente al grupo aldehído. Las señales sobre 1 ppm corresponden a los otros tres protones de la acroleína.

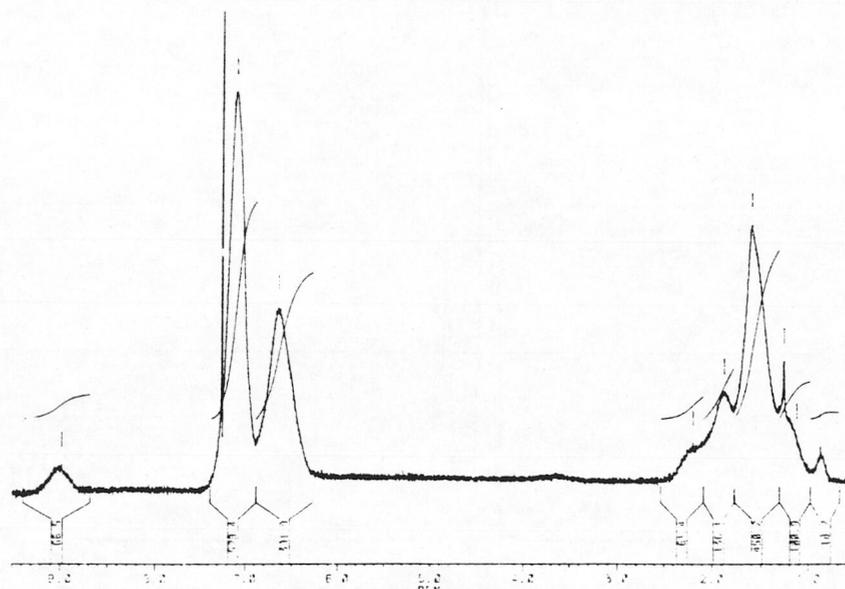


Fig 3.18 *Espectro de HNMR del látex AD-1*

Los resultados obtenidos de la composición en % en peso de los copolímeros se muestran en la Tabla 3.4.

Látex	% Estireno	% Acroleína
AD-1	85.4	14.6
AD-2	83.6	16.4

Tabla 3.4 *Composición en peso de los látex AD-1 y AD-2 obtenida mediante resonancia magnética nuclear*

III.5..2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ^{13}C RMN

Como se mencionó anteriormente al igual que el protón uno de los isótopos del carbono, el ^{13}C da origen a espectros de RMN. Debido a la poca presencia de este isótopo en la naturaleza (sobre 1%) los espectros aparecen muy simples con relación a los obtenidos por HRMN, ya que la cercanía de dos átomos de este tipo en una misma molécula es poco frecuente y rara vez aparecen acoplamientos C-C, y por lo tanto desdoblamientos de las señales.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono es una técnica que permite determinar microestructuras y distribuciones de comonomeros en un polímero (25). En este trabajo se ha utilizado como un método de análisis, exclusivamente, para detectar la presencia de distintos grupos funcionales.

En el siguiente esquema se expresan los valores de desplazamientos químicos (en partes por millón) de distintos tipos de carbonos para un látex de poliestireno.

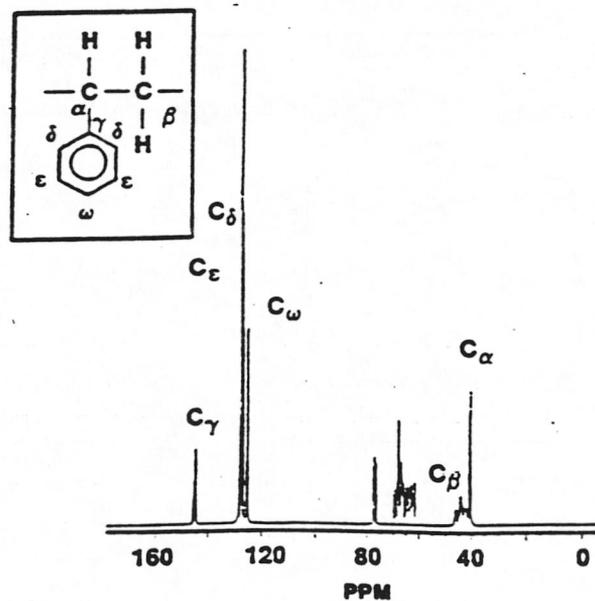


Fig. 3.19 Espectro de carbono-13 para un látex de poliestireno.

Las Figuras 3.20 representa el espectro correspondiente al látex AD-1 (el espectro del AD-2 es muy similar). En ellos aparecen las bandas correspondientes al poliestireno y cabe destacar la señal sobre 204 ppm en ambos espectros que nos confirma una vez más la existencia de grupos aldehído ya que se encuentra en la zona característica de estos.

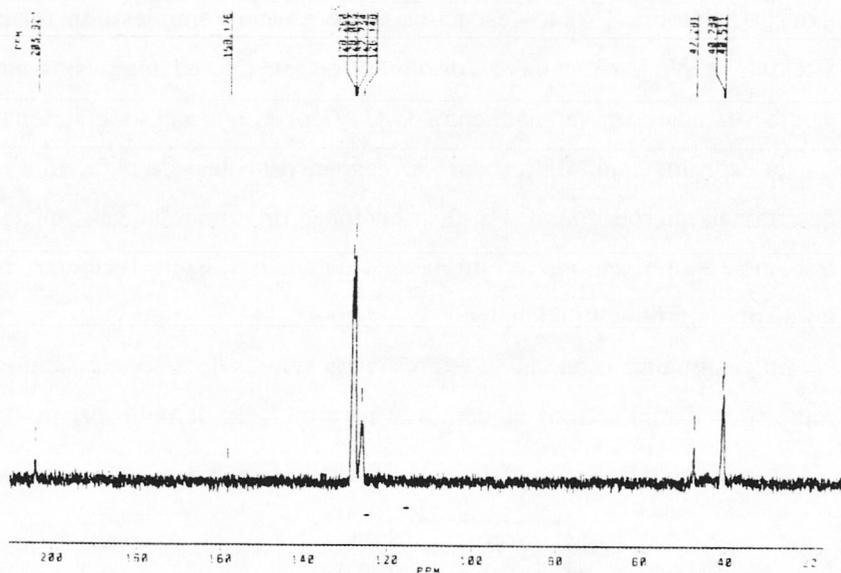


Fig.3.20 Espectro CNMR del látex AD-1

Finalmente, mostramos una Tabla que resume las características más relevantes de los látex obtenidos.

Látex	Grupos Superficiales	Diámetro (nm)	σ_0 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
DBG-0	Sulfatos Carboxilos	352 ± 10	10.4 ± 0.3
DBG-1	Sulfonatos	161 ± 12	6.0 ± 0.3
DBG-2	Sulfonatos	287 ± 12	1.3 ± 0.1
DJL-5	Carboxilos	276 ± 12	16.3 ± 0.7
DJL-6	Carboxilos	281 ± 13	19.2 ± 0.8
AD-1	Sulfatos	324 ± 16	2.9 ± 0.2
AD-2	Aldehídos	361 ± 21	3.0 ± 0.2

Tabla 3.5 Características generales de los látex

Según los resultados de la Tabla 3.5 podemos concluir:

- Para los látex DBG-1 y DBG-2 las diferencias obtenidas tanto en tamaño como en densidad superficial de carga son lógicas puesto que en la síntesis del primero se añadió mucha más cantidad de NaSS, así como una mayor concentración de iniciadores.

- En la síntesis del DJL-6 se empleó más concentración de iniciador y un medio con mayor fuerza iónica que en el caso del DJL-5, lo cual se refleja en una densidad superficial de carga mayor y un ligero incremento en el tamaño para el DJL-6.

- Los látex AD-1 y AD-2 poseen prácticamente la misma densidad superficial de grupos sulfato y aldehído; la diferencia observada en el tamaño se debe, por tanto, a la utilización de metanol en la síntesis del AD-2

III.5 BIBLIOGRAFÍA

- (1) F.J. de las Nieves, E.S. Daniels, M.S. El-Aasser, *Colloids & Surfaces*, 60, 107 (1991)
- (2) D.E. Yates, R.H. Ottewill y J.W. Goodwin, *J. Colloid Interface Sci.*, 62, 356 (1977)
- (3) Y. Chonde y J.M. Krieger, *J. Colloid Interface Sci.*, 62, 356 (1977)
- (4) I.H. Hardy y T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, 89, 185 (1980)
- (5) S-L. Tsaur y R.M. Fitch, *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 450 (1987)
- (6) K.H. van Streun, W.J. Belt, P. Piet y A.L. German, *Eur. Polym. J.*, 27, 931 (1991)
- (7) D. Bastos y F.J. de las Nieves, *Colloid Polym. Sci.*, 271 (1993)
- (8) S.M. Ahmed, M.S. El-Aasser, G.H. Pauli, G.W. Poehlein y J.W. Vanderhoff, *J. Colloid Interface Sci.*, 2, 388 (1980)
- (9) Francisco Galisteo González, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1992
- (10) J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho y R.O. Ottewill, *Brit. Polym. J.*, 5, 347 (1973)
- (11) R.H. Ottewill y J.N. Shaw, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 218, 34 (1967)
- (12) A.R. Goodall, J. Hearn, H.C. Wilkinson, *Polym. Sci. Chem. Ed.*, 15, 2193, (1977)
- (13) B.H. Bijsterbosch, *Colloid Polym. Sci.*, 256, 343 (1978)
- (14) A.A-M. Kamel, Tesis Doctoral, Universidad de Lehigh, 1981
- (15) I.M. Kolthoff y I.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3055 (1951)
- (16) H.J. Van del Hul y J.W. Vanderhoff, *J. Electroanal. Chem. Soc.*, 37, 161 (1972)
- (17) Antonio Martín Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1993
- (18) H.J. Van del Hul y J.W. Vanderhoff, *Brit. Polym. J.*, 2, 121 (1971)
- (19) J.M. Kim, Tesis Doctoral, Universidad de Lehigh, 1986
- (20) J-H. Kim, M. Chainey, M.S. El-Aasser y J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 27, 3187 (1989)
- (21) K. Sakota y T. Okaya, *J. Applied Polym. Sci.*, 20, 1735, (1976)
- (22) Ch. Yan, X. Zhang, Z. Sun, H. Kitano y N. Ise, *J. Applied Polym. Sci.*, 40, 89 (1990)
- (23) H. Shirama y T. Suzawa, *Polym. J.*, 16, 795 (1984)
- (24) T. Suzawa y H. Shirahama, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 35, 139 (1991)

CAPÍTULO IV

CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA Y ESTABILIDAD COLOIDAL

IV.1 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

IV.1.1 INTRODUCCIÓN

IV.1.2 DOBLE CAPA ELÉCTRICA ALREDEDOR DE UNA PARTÍCULA COLOIDAL

IV.1.3 RELACIÓN ENTRE MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y POTENCIAL ζ

IV.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA

IV.2.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

IV.2.2 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA: RESULTADOS

IV.2.3 CÁLCULO DEL POTENCIAL ζ : ESTUDIO COMPARATIVO CON DISTINTAS
TEORÍAS

IV.3 ESTABILIDAD COLOIDAL

IV.3.1 INTRODUCCIÓN

IV.3.2 FUERZAS DE INTERACCIÓN ENTRE COLOIDES

IV.3.2.a TEORÍA DLVO

IV.3.2.b FUERZAS NO-DLVO

IV.3.2 MÉTODO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.4 BIBLIOGRAFÍA

IV.1 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

IV.1.1 INTRODUCCION

Cuando dos fases diferentes se ponen en contacto, la región interfacial generalmente adquiere una carga eléctrica. Si una de las fases es una partícula coloidal cargada y la otra una disolución de electrolito, los iones de signo contrario a la carga de la partícula (contraiones) tenderán a orientarse alrededor de esta, de forma que se contrarreste el exceso de carga y pueda mantenerse la electroneutralidad de la disolución. La distribución de los iones de la disolución está gobernada por un balance de fuerzas térmicas y eléctricas. A la disposición de la carga eléctrica en la partícula y el balance de cargas en la disolución se le denomina *dobles capa eléctrica* (d.c.e.) en la interfase. Una característica importante de estos sistemas es que presentan ciertas propiedades bajo la influencia de un campo eléctrico, de manera que puede darse un movimiento relativo de parte de la d.c.e. Estos procesos se conocen como *fenómenos electrocinéticos* y se clasifican en cuatro tipos principales:

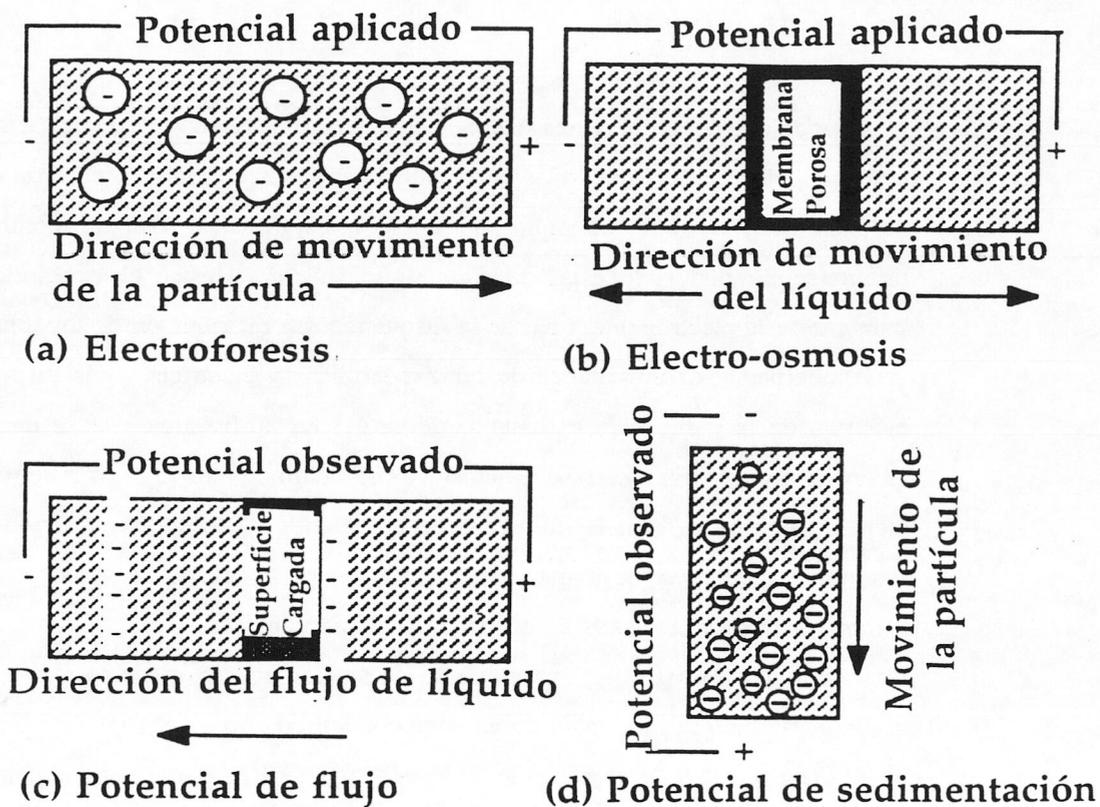
1. *Electro-osmosis*, es el movimiento de un líquido con respecto a una superficie cargada estacionaria bajo la influencia de un campo eléctrico.

2. *Electroforesis*, es el movimiento de una superficie cargada (generalmente macromoléculas o partículas coloidales) con respecto a un líquido estacionario cuando aplicamos un campo eléctrico.

3. *Potencial de flujo*, es el campo eléctrico generado cuando se hace pasar un líquido a través de una superficie estacionaria cargada.

4. *Potencial de sedimentación*, es el campo eléctrico que se produce cuando partículas cargadas se mueven en relación a un líquido estacionario.

Los cuatro fenómenos se ilustran en el siguiente esquema:



Todos los fenómenos electrocinéticos implican el movimiento tangencial de una fase con respecto a la otra, lo que da lugar a la aparición de un plano de cizalladura o deslizamiento entre la parte del líquido fuertemente adherido a la partícula y el resto del líquido móvil. El potencial en este plano se denomina *potencial- ζ* y es uno de los parámetros más característicos de la doble capa eléctrica. La obtención del potencial- ζ a partir de medidas experimentales ha dado lugar a numerosas teorías y la interpretación de este parámetro sigue siendo en la actualidad una de las mayores controversias dentro de la física coloidal (1).

IV.1.2 DOBLE CAPA ELÉCTRICA ALREDEDOR DE UNA PARTÍCULA COLOIDAL

Modelo de Helmholtz

El modelo más simple de d.c.e. se atribuye a Helmholtz (2), quien considera a aquella como un condensador plano paralelo, cuya capa interna está formada por las cargas del sólido y la capa externa por las localizadas en el líquido. Según este planteamiento el potencial debe disminuir linealmente con la distancia a la superficie, ser proporcional a la densidad superficial de carga e e independiente de la concentración iónica de la disolución, hecho que está en contradicción con los resultados experimentales.

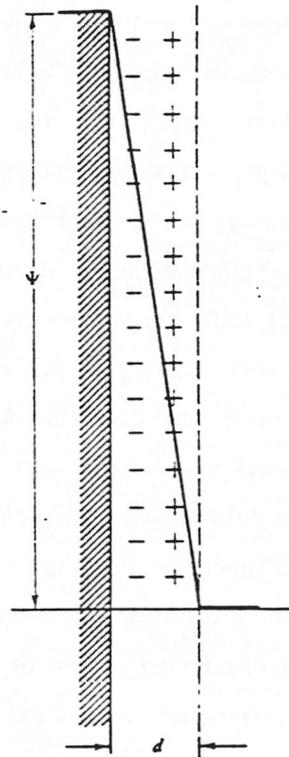


Fig. 4.1 Modelo de d.c.e. de Helmholtz

Modelo de Gouy-Chapman

Gouy (3) y Chapman (4) independientemente desarrollaron un modelo, hoy conocido como doble capa difusa, en el que establecen la distribución de iones (coiones y contraiones) no sólo considerando la interacción electrostática sino también la agitación térmica.

A diferencia de los iones determinantes del potencial, cuya característica principal es su fuerte interacción específica con la superficie, los contraiones, incluso cerca de la superficie, interaccionan en general sólo electrostáticamente. Es más, como están solvatados, incluso en las posiciones más cercanas de la superficie se mantienen a bastante distancia de ella, de manera que su energía de interacción electrostática con la superficie no puede exceder apreciablemente a la energía de agitación térmica kT . Si la energía de los iones en el campo de atracción de la carga superficial es del orden de kT , la agitación térmica provocará que esta capa sea difusa. Estas consideraciones indican que el primer modelo de d.c.e. de Helmholtz no es válido.

La intensidad del campo eléctrico en la doble capa disminuye cuando aumenta la distancia desde la superficie, ya que la carga superficial está apantallada por la carga de los contraiones localizada entre el punto dado y la superficie. La desaparición del campo eléctrico en el límite más exterior de la doble capa ocurre como resultado de la electroneutralidad en ésta, ya que la capa difusa apantalla a la carga superficial.

Puesto que la intensidad de campo eléctrico que determina la atracción de los iones de signo opuesto a la superficie, (contraiones) disminuye conforme la distancia desde la superficie aumenta, hay una disminución similar en la concentración de contraiones desde el valor máximo, que se dará en la superficie, hasta llegar al valor normal que tuviera la disolución. En el límite más exterior de la doble capa, por tanto, no habría exceso de concentración de contraiones en comparación con el seno del electrolito. Los iones que tienen carga del mismo signo que los de la superficie, denominados coiones y que obviamente son repelidos por ella, se encuentran en una concentración más baja dentro de la doble capa que en el seno del electrolito, puesto que la fuerza con la que éstos son repelidos disminuye conforme la distancia desde la superficie aumenta.

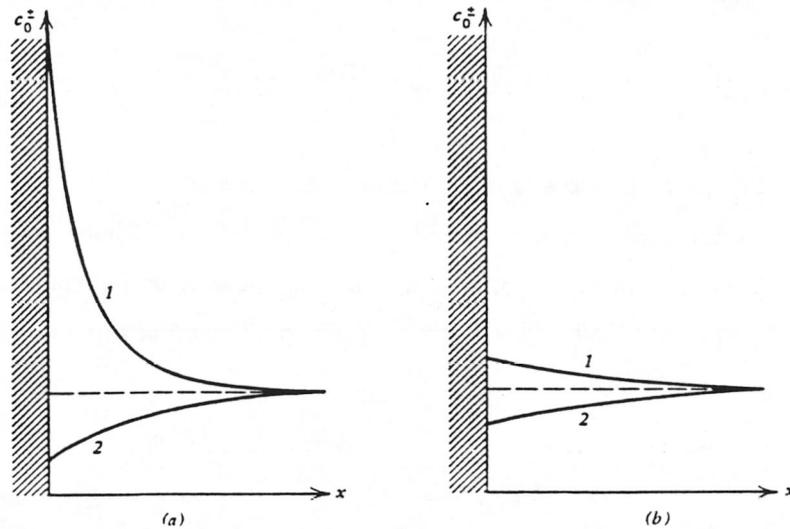


Fig. 4.2 Distribución de iones cerca de la superficie cargada: (a) Potencial superficial elevado; (b) Potencial superficial bajo. (1) Contraiones; (2) Coiones

Las Figuras 4.2a y 4.2b describen estas distribuciones espaciales para el caso de una partícula con un potencial superficial elevado y otra con un potencial superficial bajo, respectivamente.

El modelo se aplica a una superficie plana con la carga uniformemente repartida y sumergida en el interior de una disolución de electrolito. La superficie tiene un potencial electrostático ψ_0 . Los iones se consideran como cargas puntuales inmersos en un medio continuo.

Sea n_i el número de iones de la especie i por cm^3 en una posición a distancia x , perpendicular a la superficie de la partícula donde existe un potencial ψ , y n_{i0} el número de iones de la especie i en una posición suficientemente alejada de la superficie como para que el potencial se anule.

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

$$-z_i e \psi = kT \ln \frac{n_i}{n_{i0}} \quad [4.1]$$

(el signo menos se introduce para tener en cuenta el signo de los iones)

$$\ln \frac{n_i}{n_{i0}} = -\frac{z_i e \psi}{kT} \Rightarrow \frac{n_i}{n_{i0}} = e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}} \Rightarrow n_i = n_{i0} e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}} \quad [4.2]$$

que corresponde a la distribución de Boltzmann.

La diferencia entre las Figuras 4.2 "a" y "b" es debida a que en el segundo caso se utilizan los dos primeros términos del desarrollo en serie de la exponencial de la ecuación [4.2].

La densidad de carga en cualquier punto será la suma de las densidades de carga de cada especie iónica:

$$\rho(x) = \sum_i n_i z_i e = \sum_i z_i e n_{i0} e^{-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}} \quad [4.3]$$

La ecuación de Poisson se escribe para este sistema, utilizando coordenadas cartesianas y en la que ψ sea función sólo de la coordenada x , $\psi = \psi(x)$, como:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad [4.4]$$

con lo que obtenemos la denominada ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i e^{-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}} \quad [4.5]$$

Esta es una ecuación diferencial no lineal y, aunque no se puede resolver analíticamente, lo vamos a hacer para el caso de potenciales bajos $\psi_0 < kT/ze$. Como trabajamos a 25° C, la aproximación será válida si $\psi < 25.7/z$ mV; así pues, si $e^{-x} = 1 - x$, la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i \left(1 + \frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad [4.6]$$

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

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum_i n_{i0} z_i^2\right) \psi(x) = -\kappa^2 \psi(x) \quad [4.7]$$

siendo

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum_i n_{i0} z_i^2\right)^{1/2} \quad [4.8]$$

La solución de la ecuación [4.7] es

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad [4.9]$$

admitiendo que $d\psi/dx = \psi = 0$ en el seno de la disolución ($x = \infty$). El signo (-) en [4.9] implica que cuando ψ es positivo, el potencial disminuye hasta valor cero en el seno de la disolución.

A la distancia

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 \sum_i n_{i0} z_i^2}\right)^{1/2} \quad [4.10]$$

a la cual el potencial cae una fracción $1/e$, recibe el nombre de espesor o longitud de la d.c.e. Por lo tanto un aumento en la concentración de electrolito implica una disminución de esta longitud, lo que supone una compresión de la doble capa.

La ecuación [4.5] para el caso de una superficie esférica la podemos escribir como:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}} \quad [4.11]$$

Esta ecuación igual que antes se puede resolver haciendo uso de la aproximación de Debye-Hückel para bajos potenciales, transformándose en:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi \quad [4.12]$$

Teniendo en cuenta las condiciones límites y siendo a el radio de la partícula la solución es:

$$\psi(r) = \psi_0 a \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \quad [4.13]$$

Vamos a determinar ahora la relación que existe entre la carga superficial y el potencial. La carga por unidad de área en la superficie la podemos escribir como:

$$\sigma_0 = - \int_0^\infty \rho dx \quad [4.14]$$

puesto que la condición de electroneutralidad exige que la carga en la superficie debe ser igual y de signo opuesto a la carga que existe en la capa difusa.

$$\sigma_0 = \epsilon \int_0^\infty \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = -\epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad [4.15]$$

Para electrolitos no simétricos la solución es:

$$\sigma_0 = \sqrt{2 \epsilon \epsilon_0 kT \sum_i n_{i0} \left[\exp \left(-\frac{z_i e \psi_D}{kT} \right) - 1 \right]} \quad [4.16]$$

y para simétricos:

$$\sigma_0 = \frac{4 n_0 z e}{\kappa} \sinh \left(\frac{z e \psi_D}{2 kT} \right) \quad [4.17]$$

Modelo de Stern

Mientras que con la teoría de Gouy-Chapman la estructura de la doble capa se determina solamente por la interacción eléctrica de unos iones con otros y con la carga de la superficie, y se tiene en cuenta una única característica de los iones, su valencia, Stern (5) en 1924 consideró el importante papel que desempeñan dentro de la d.c.e., la adsorción específica y las dimensiones de los iones.

La adsorción específica se define generalmente como la adsorción que tiene lugar a potencial electrostático cero. El radio de acción de las fuerzas que dan lugar a la adsorción específica, al contrario que las fuerzas electrostáticas, de acuerdo con la suposición de Stern, es tan pequeño, que estas fuerzas se deben considerar sólo para distancias desde la pared del orden de dimensiones iónicas. En consecuencia, se consideran los efectos de las fuerzas de adsorción y las dimensiones finitas de los iones que estuvieran a la distancia mínima de la pared.

Stern divide la d.c.e. en dos partes, las denominadas regiones externa e interna. En la región externa las fuerzas de adsorción y las dimensiones de los iones son despreciables, esta sería la parte difusa de la doble capa y por lo tanto se puede aplicar la teoría de Gouy-Chapman.

En la región interna, a su vez, se pueden distinguir dos planos. Un primer plano a una distancia x_1 (Figura 4.3) que pasa por los centros de los iones específicamente adsorbidos, llamado plano interior de Helmholtz (IHP) y otro plano a una distancia x_2 , a partir de la cual comienza la parte difusa de la d.c.e., denominado plano exterior de Helmholtz (OHP). La capa entre la superficie y el OHP se denomina capa de Stern.

Entre $x=0$ y $x=x_1$ el potencial disminuye linealmente con la distancia como en el modelo de Helmholtz.

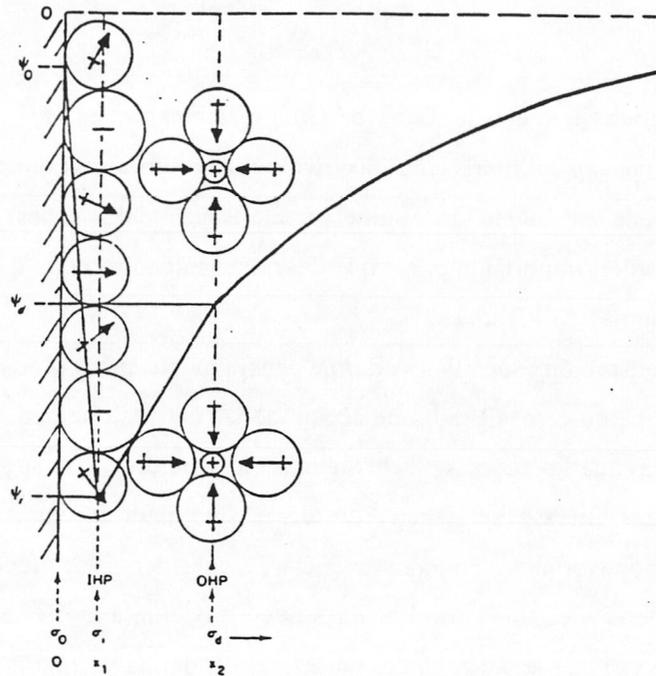


Fig. 4.3 Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se observa el "plano interior de Helmholtz" (IHP) y "plano exterior de Helmholtz" (OHP).

Vamos a poder distinguir, por tanto, varios potenciales según los planos considerados como podemos observar en la Figura 4.4. El potencial sobre la superficie de la partícula ψ_0 ; el potencial situado sobre el IHP denominado potencial de Stern, ψ_s ; el potencial sobre el OHP llamado potencial difuso ψ_d ; y por último el potencial situado en el plano de deslizamiento o potencial ζ .

En general el plano de deslizamiento se puede considerar incluido en la capa difusa, aunque algunos autores lo toman en el límite de la capa de Stern, con lo que $\zeta = \psi_d$

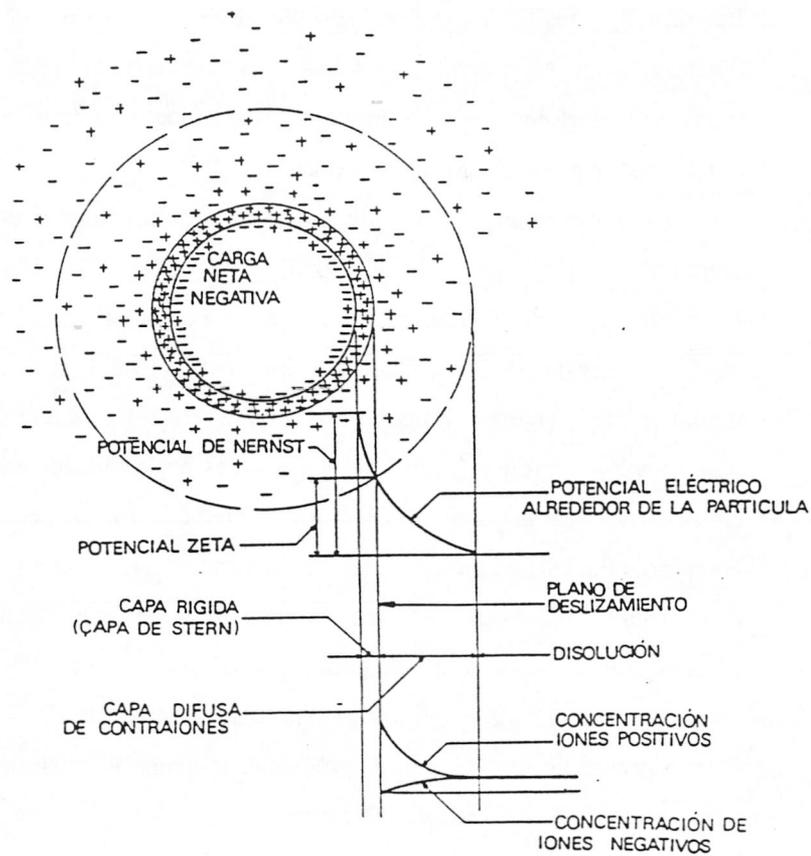


Fig. 4.4 Doble capa eléctrica alrededor de una partícula coloidal.

IV.1.3 RELACIÓN ENTRE MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y EL POTENCIAL ζ

Teoría de Helmholtz- Smoluhowski

La primera interpretación teórica que se encuentra en la literatura referente a la movilidad electroforética y a su conversión en datos de potencial ζ se debe a Helmholtz (2) en 1.879.

Helmholtz, en su intento de justificar teóricamente el fenómeno de la electroforesis, basó su interpretación en las siguientes hipótesis:

- 1) Las dimensiones de la partícula son tales que el radio de curvatura, "a", en cualquier punto de la superficie es mucho mayor que la extensión de la doble capa eléctrica d.c.e. (κ^{-1}). Por tanto, $\kappa a \gg 1$. Recordemos que según este modelo la d.c.e. se puede considerar como un condensador plano de caras paralelas.
- 2) La partícula coloidal se considera como no conductora y el líquido que lo rodea como conductor.
- 3) La partícula es indeformable y puede tener cualquier geometría. La capa de moléculas de líquido adheridas a la superficie sólida permanece estacionaria durante el movimiento, mientras que las capas siguientes son móviles. El flujo de líquido en la doble capa es laminar y se puede describir mediante las ecuaciones de la hidrodinámica.
- 4) La superficie de la partícula tiene un potencial ζ con respecto al líquido que se encuentra lejos de ella. Si admitimos que existe una capa molecular adherida a la superficie, ζ representa la diferencia de potencial entre esta capa y el líquido móvil.
- 5) El campo eléctrico externo está superpuesto al de la d.c.e. Esto significa que dicho campo no deforma la d.c.e., ni perturba su estructura de equilibrio.
- 6) La constante dieléctrica ϵ y la viscosidad η tienen el mismo valor tanto en la d.c.e. como en el seno de la disolución adyacente.

A partir de estas consideraciones teóricas, sin embargo, no se obtuvo una interpretación cuantitativa satisfactoria del fenómeno hasta que Smoluchowski (6) en 1.903, propuso la siguiente ecuación para la movilidad electroforética de una partícula cargada sometida a un campo eléctrico:

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

[4.18]

donde v_e representa la velocidad de la partícula coloidal y E la intensidad de campo resultante.

Posteriormente Debye y Hückel propusieron la introducción de un factor correctivo que tuviera en cuenta la forma geométrica de la partícula. Así, para el caso de una partícula esférica,

este factor tendría un valor de $2/3$.

Teoría de Henry

Henry (7) demostró que la discrepancia entre las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel se debe a la diferente forma de tratar el campo eléctrico en las proximidades de la partícula. Hückel no consideró la deformación del campo externo aplicado por la presencia de la partícula (Figura 4.5 a) y Smoluchowski admitió que el campo es uniforme y paralelo a la superficie (Figura 4.5 b).

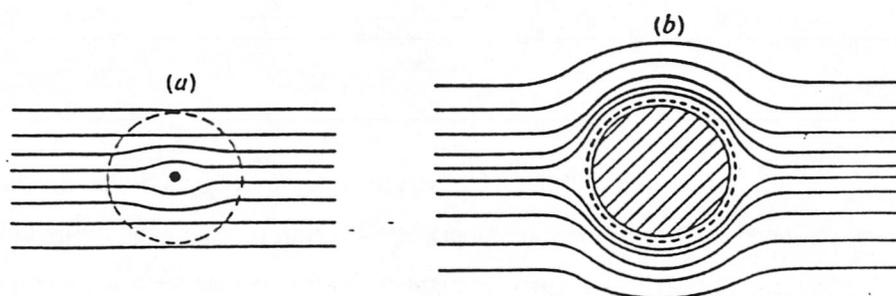


Fig. 4.5 Líneas de campo eléctrico que rodean a una partícula coloidal según el tratamiento de Hückel (a) y el de Smoluchowski (b)

A partir de la Figura 4.5 a) y b), es claro que $\kappa a \ll 1$ en el caso de Hückel y $\kappa a \gg 1$ en el de Smoluchowski.

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

Para una partícula no conductora esférica de radio a se obtiene:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \zeta}{\eta} f_1(\kappa a) \quad [4.19]$$

para $\kappa a < 1$

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right] e^{\kappa a} \int_0^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad [4.20]$$

para $\kappa a > 1$

$$f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3} \quad [4.21]$$

En la siguiente Tabla 4.1 (8) se muestran los valores de la función $f_1(\kappa a)$, y en la Figura 4.6 se puede ver la forma que adopta esta función representada frente al $\log(\kappa a)$. En esta Figura se observa como en los casos extremos esta función tiende a los valores $3/2$ y 1 .

κa	$f_1(\kappa a)$	κa	$f_1(\kappa a)$
0	1.0	5	1.160
1	1.027	10	1.239
2	1.066	25	1.370
3	1.101	100	1.46
4	1.133	∞	1.5

Tabla 4.1 Valores de $f_1(\kappa a)$ en función de κa .

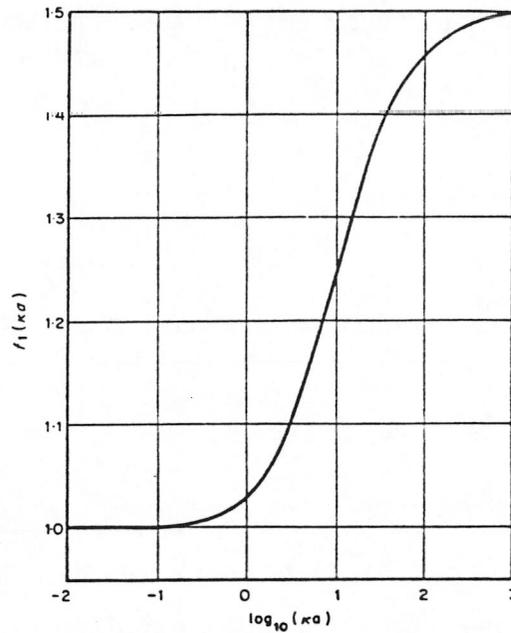


Fig. 4.6 Función de Henry [$f_1(\kappa a)$].

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

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} F(\kappa a, \kappa') \quad [4.22]$$

siendo

$$F(\kappa a, \kappa') = 1 + 2\lambda [f_1(\kappa a) - 1] \quad [4.23]$$

$$\lambda = \frac{1 - \kappa'}{2 + \kappa'} \quad \kappa' = \frac{\lambda_p}{\lambda_o} \quad [4.24]$$

con λ_p = conductividad de la partícula ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) y λ_o = conductividad del medio ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$). Para esferas no conductoras, $\kappa' = 0$ y $F(\kappa a, \kappa') = f_1(\kappa a)$.

Posteriormente, en 1948, consideró que el efecto de la conductividad superficial λ_s se podía

introducir modificando la conductividad λ , en la forma:

$$\lambda = \frac{1 - \kappa' - 2 \frac{\lambda'_s}{a}}{2 + \kappa' + 2 \frac{\lambda'_s}{a}} \quad \text{donde} \quad \lambda'_s = \frac{\lambda_s}{\lambda_0} \quad [4.25]$$

Estos cálculos son válidos para bajos potenciales ($\zeta \leq 25$ mV).

Teoría de la doble capa polarizada

La ecuación de Henry se basa en que el campo eléctrico externo se superpone con el campo local de la d.c.e., dado éste por la forma linealizada de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Por este motivo los resultados son válidos para potenciales pequeños solamente, y tampoco se considera la distorsión de la doble capa inducida por el movimiento de la partícula.

Como la partícula y parte difusa de la doble capa tienen signo contrario, al aplicar un campo eléctrico externo se van a mover en sentidos opuestos, con lo que la simetría original de la doble capa va a verse distorsionada. En el estado estacionario que se alcanza, el centro de la atmósfera iónica difusa queda detrás del de la partícula, originando una fuerza eléctrica sobre ésta que se opone a la producida por el campo externo. A este fenómeno es al que se conoce con el nombre de "efecto de relajación". Además, el campo externo aplicado actúa sobre los iones de la capa difusa mediante una fuerza que se transfiere a las moléculas de disolvente, provocando un flujo de éste en sentido opuesto al movimiento de las partículas, que quedan así frenadas; este es el llamado "retardo electroforético".

Ambas perturbaciones provocan la pérdida de simetría de la d.c.e. y polarizan a ésta.

El término polarización implica que la doble capa eléctrica que rodea la partícula se ha de suponer con una estructura diferente de la que tiene cuando está en equilibrio estático debido al movimiento provocado por el fenómeno de la electroforesis. En este caso, la descripción de la estructura espacial de la doble capa eléctrica deformada es esencial para poder deducir las

expresiones propias de la electroforesis, complicándose bastante como consecuencia de que no se puede utilizar a priori la distribución de Boltzmann para obtener las funciones $C^*(r)$ y $\psi(r)$, es decir, la distribución espacial de cationes y aniones alrededor de la partícula y la variación del potencial eléctrico conforme nos alejamos de la superficie hacia el interior de la disolución. Incluso cuando se alcanza el estado estacionario en el proceso de la electroforesis, los flujos iónicos en la doble capa parece ser que no desaparecen y que por tanto hasta en este supuesto la posibilidad de utilizar la ecuación de distribución de Boltzmann requiere una consideración especial (9).

Overbeek (10) y Booth (11) fueron los primeros en incorporar la polarización de la doble capa eléctrica en la teoría electrocinética. Estos autores, sin embargo, consideraron que los procesos de transferencia y redistribución de cargas afectaban únicamente a la parte móvil de la doble capa, o sea, a la parte difusa, mientras que la zona más próxima a la superficie, por debajo del plano de deslizamiento, no era afectada como consecuencia del movimiento de la partícula en el seno de un campo eléctrico.

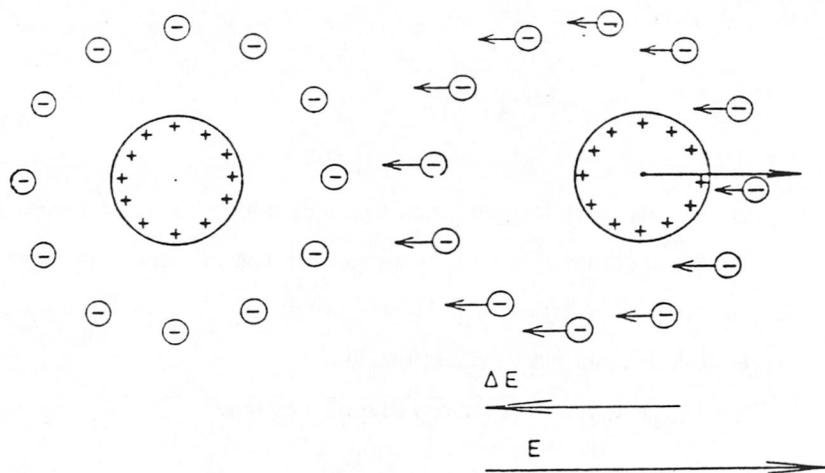


Fig. 4.7 Ilustración esquemática del efecto de relajación (ΔE) debido a la aplicación de un campo eléctrico externo (E).

Verwey y Overbeek (12) desarrollaron una teoría que tuviera en cuenta todos estos fenómenos eléctricos, e introdujeron algunas consideraciones para tener en cuenta estos problemas. Como principio fundamental, partieron de la hipótesis de que la movilidad electroforética debe obtenerse a partir de un balance de fuerzas eléctricas y viscosas. Las demás hipótesis de partida son:

- 1.- La partícula tiene un radio hidrodinámico (a), dentro del cual se comporta como un cuerpo rígido.
- 2.- Lejos de la partícula el electrolito tiene velocidad uniforme $-\mu E$.
- 3.- La distribución de carga superficial tiene simetría radial con densidad σ_s , sin campo eléctrico aplicado.
- 4.- El potencial electrostático $\psi(r)$ fuera de la partícula cumple la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(r) \quad [4.26]$$

donde

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N z_i e n_i(r) \quad [4.27]$$

siendo $n_i(r)$ la densidad numérica de iones tipo "i" a una distancia r .

Las condiciones límite de esta ecuación son que el campo eléctrico no se perturba lejos de la partícula ($\nabla\psi(r)_{r=\infty} = -E$); y la otra condición para ψ , o para su gradiente en la superficie dependerá del modelo de d.c.e. usado.

- 5.- La fuerza neta sobre el líquido es nula:

$$\eta \nabla^2 u - \nabla p = \rho \nabla \psi \quad \nabla u = 0 \quad [4.28]$$

La primera es la ecuación de Stokes para un fluido newtoniano incompresible, siendo "p"

la presión en el electrolito y "u" la velocidad del fluido.

Las condiciones límite serán:

$$u = 0 \quad \text{en } r=a$$

$$u = -\mu E \quad \text{en } r=\infty$$

Las fuerzas que actúan sobre una partícula esférica con una determinada densidad de carga superficial, colocada dentro de una disolución y a la que se aplica un campo eléctrico, son:

1) La fuerza eléctrica:

$$f_1 = q E$$

siendo "q" la carga total de la esfera,

2) La fuerza viscosa de Stokes:

$$f_2 = -6 \pi \eta a v_e$$

Como se ha comentado anteriormente hay que introducir la fuerza de retardo electroforético (f_3) y la debida al efecto de relajación (f_4). En el estado estacionario la partícula se mueve con velocidad uniforme, por lo que la suma de todas las fuerzas ejercidas sobre ella debe ser igual a cero.

$$v_e = \frac{1}{6 \pi \eta a} (qE + f_3 + f_4) \quad [4.29]$$

El cálculo de estas fuerzas se hace por integración de las tensiones viscosa y eléctrica en la superficie de la partícula, llegándose a un sistema de ecuaciones diferenciales que no tiene solución analítica general.

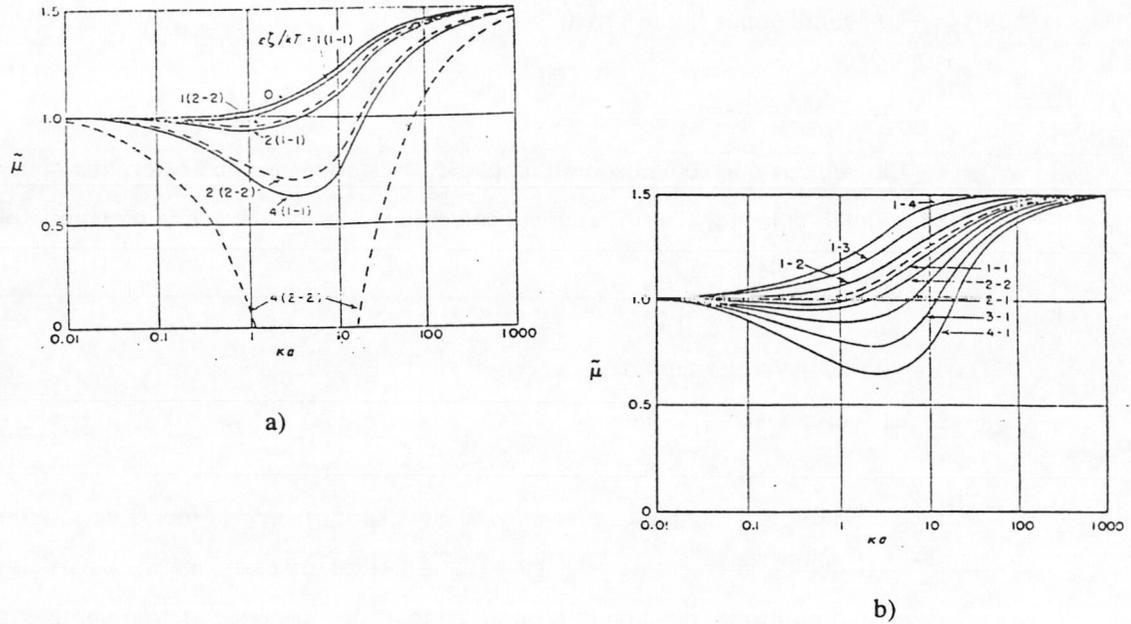


Fig. 4.8 Movilidad electroforética adimensional según la expresión de Overbeek.

a) Electrolitos simétricos; b) Electrolitos asimétricos.

La primera resolución numérica aceptable de este sistema se debe a Overbeek (13) en 1.950, usando para su resolución un método de aproximaciones sucesivas en el que v_e se va expresando en un desarrollo en serie de potencias de ζ . Para potencias superiores a 3 ó 4 la complicación matemática es tal que aconseja no continuar el desarrollo.

Los cálculos realizados ponen de manifiesto la importancia del efecto de relajación en la zona $\kappa a \approx 1$ (Figuras 4.8 a) y b) realizadas por Overbeek) sobre todo para electrolitos de valencia superior a la unidad. En estas gráficas y en las siguientes se representan valores de la movilidad electroforética adimensional ($\tilde{\mu}$) y el potencial zeta adimensional (ζ), definidos como:

$$\tilde{\mu} = \frac{3}{2} \frac{\eta e \mu}{\epsilon k T} \quad [4.30]$$

$$\zeta = \frac{e\zeta}{kT} \quad [4.31]$$

Más tarde, Wiersema y col. (14) en 1966 obtuvieron una solución por ordenador para un mayor intervalo de valores de ζ . En la Figura 4.9 podemos ver comparados los resultados de varios autores.

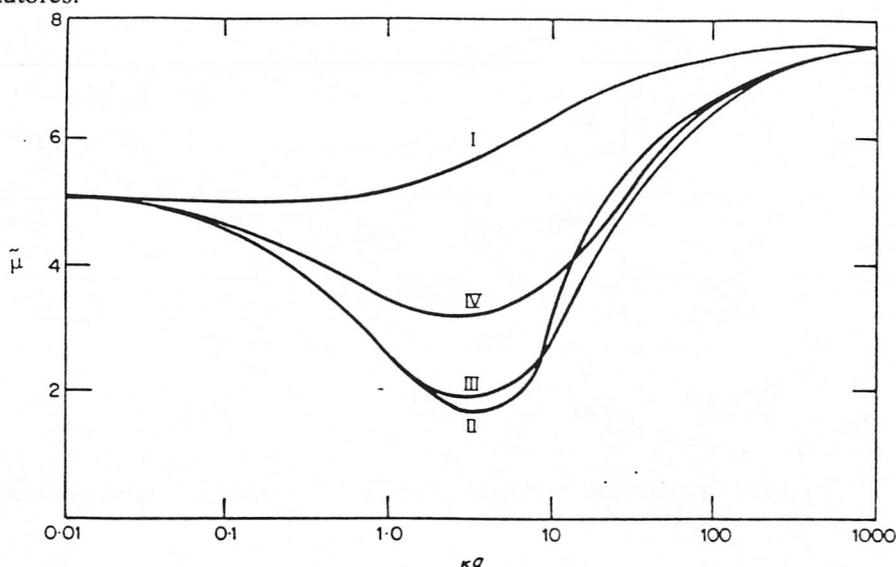


Fig. 4.9 Movilidad electroforética adimensional en función de κa de acuerdo con:
I-Henry (1931); II-Overbeek (1943); III-Booth (1950); IV-Wiersema (1966).

Se puede observar que las soluciones aproximadas son buenas, aunque sobreestiman el efecto de relajación para valores intermedios de κa . La corrección de la ecuación de Henry para la relajación disminuye notablemente cuando el valor de ζ es pequeño (Figura 4.10), y esta corrección depende del valor de la movilidad adimensional de los coiones y contraiones:

$$m_{\pm} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon R T}{\eta \Lambda_{\pm}^0} z_{\pm}^2 \quad [4.32]$$

El método de Wiersema no es simple. Se necesitan gráficas de las funciones usadas para interpolar sus valores. Además el valor máximo de ζ que se puede usar está limitado, especialmente para $z_1 > 1$.

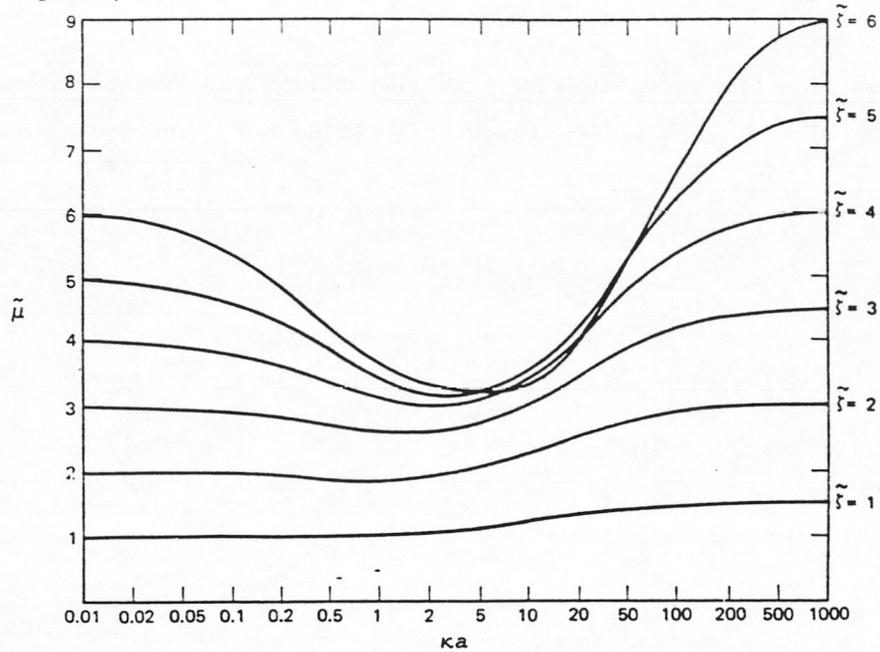


Fig. 4.10 Movilidad electroforética adimensional en función de κa según Wiersema.

En la Figura 4.10 se puede ver el comportamiento de la solución general. Podemos destacar que μ_e se aproxima a la ecuación de Hückel para valores pequeños de κa (como obtuvo Henry).

En 1978, O'Brien y White (15) obtuvieron la solución descomponiendo el problema en dos casos más simples (suponiendo pequeños la velocidad y el campo eléctrico E para mantener la linealidad):

- a) Cálculo de la fuerza F_1 necesaria para mover la partícula a una velocidad v sin la aplicación de un campo eléctrico

$$F_1 = \alpha v$$

- b) Cálculo de la fuerza F_2 que deberíamos aplicar para mantener la partícula en reposo en presencia de un campo eléctrico E .

$$F_2 = \beta E$$

Los parámetros α y β son independientes de v y E . Como en el estado estacionario la fuerza neta ejercida sobre la partícula ha de ser nula, podemos establecer que:

$$\alpha v = -\beta E$$

de donde la movilidad electroforética será:

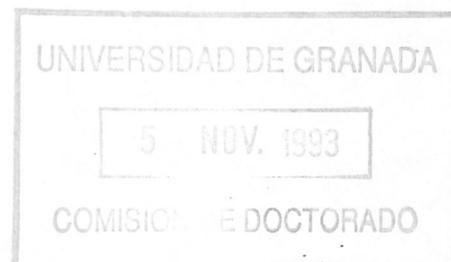
$$\mu = -\beta/\alpha$$

Para comentar los resultados de estos autores hemos representado en la Figura 4.11 la movilidad electroforética adimensional en función del potencial zeta adimensional para distintos valores de κa . A la vista de estas gráficas podemos destacar varios aspectos:

- 1.- En la Figura 4.11a se observa que la movilidad es una función monótona creciente de ζ , cuando $\kappa a \leq 2.7$.
- 2.- Para valores pequeños de ζ todas las curvas convergen asintóticamente a la forma de Hückel ($\bar{\mu}_e = \zeta$).
- 3.- A valores de $\kappa a \approx 2.75$ la $\bar{\mu}_e$ presenta una zona plana a un valor de ≈ 3.17 .
- 4.- En la Figura 4.11b observamos la presencia de un máximo en la movilidad para todos los valores de $\kappa a > 3$. Este máximo aumenta con κa . Las curvas tienden a la ecuación de Smoluchowski al aumentar κa ($\bar{\mu}_e = 3/2 \zeta$).

Los autores, O'Brien y White, razonan la presencia de este máximo debido al hecho de que la fuerza de retardo electroforético sería proporcional al potencial ζ al cuadrado, mientras que la fuerza eléctrica sólo es proporcional a ζ . Por tanto, cuando el valor de ζ aumenta el retardo electroforético también lo hace de forma más rápida que la fuerza eléctrica. Cuando κa es pequeño (≤ 2.75) no aparece el máximo pues la distorsión de la doble capa decrece con κa .

Todos los tratamientos anteriores suponen que no existe conducción iónica dentro del plano de deslizamiento. Podemos distinguir dos mecanismos diferentes de conducción eléctrica asociados a la doble capa cuando ésta se desplaza en el seno de un campo eléctrico: conducción superficial provocada por la transferencia de carga tangencial a través de la parte móvil de la doble capa, que correspondería con la conducción normal ya tenida en cuenta por la teoría de



Overbeek-Booth-Wiersema, y conducción superficial anómala, relacionada con los movimientos de carga tangenciales que se producirían entre el plano de deslizamiento y la superficie de la partícula. Han sido Dukhin y col. (9,16) los que han desarrollado una solución analítica alternativa para resolver el problema creado por la existencia de este otro fenómeno superficial. Para ello han utilizado la afirmación, cuidadosamente justificada por Dukhin y Derjaguin (9), de que para grandes valores de κa , cuando el efecto de relajación aparece, los iones de la doble capa se mantienen en equilibrio local con el fluido adyacente (eléctricamente neutro).

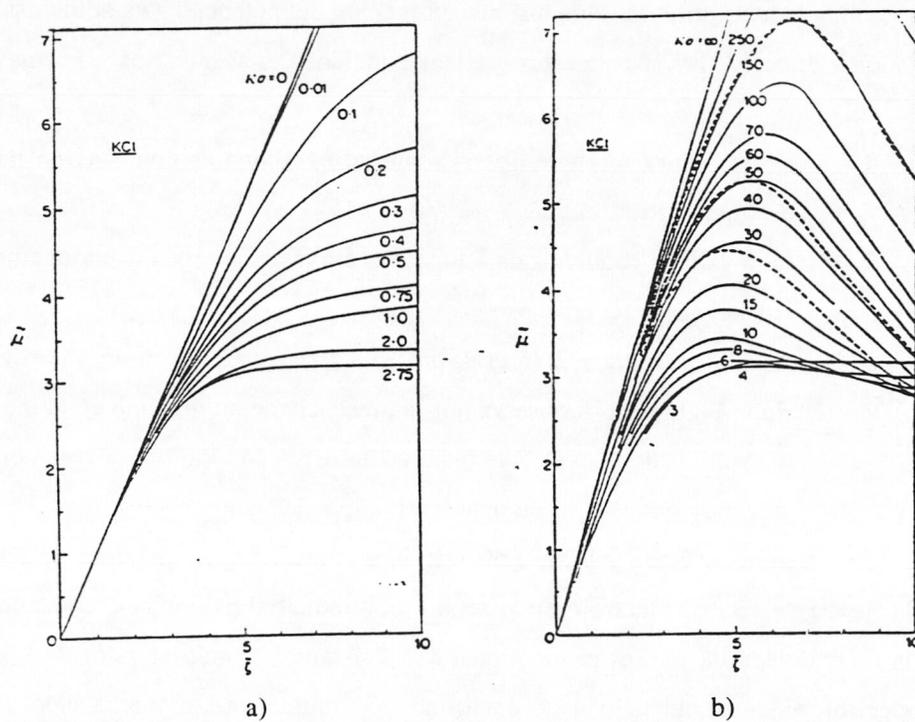


Fig. 4.11 Movilidad electroforética adimensional en función de ζ adimensional para diferentes valores de κa según la teoría de O'Brien y White.

a) Valores de κa bajos; b) Valores de κa altos.

De esta forma obtienen para la movilidad electroforética la siguiente expresión:

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \zeta - \frac{6 \zeta \left(1 + \frac{3m}{z^2}\right) \operatorname{senh}^2\left(\frac{z\zeta}{4}\right) + \left[2z^{-1}\left(1 + \frac{3m}{z^2}\right) \operatorname{senh}\left(\frac{z\zeta}{2}\right) - 3m\zeta\right] \ln\left(\cosh\frac{z\zeta}{4}\right)}{\kappa a + 8\left(1 + \frac{3m}{z^2}\right) \operatorname{senh}^2\left(\frac{z\zeta}{4}\right) - \left(\frac{24m}{z^2}\right) \ln\left(\cosh\frac{z\zeta}{4}\right)} \quad [4.33]$$

donde el segundo término representa el efecto causado por la polarización suponiendo que el coeficiente de arrastre viscoso m es igual para contra- y coiones ($m^+ = m^- = m$):

$$m = \frac{2}{3} \frac{\epsilon}{\eta D} \left(\frac{kT}{e}\right)^2 \quad [4.34]$$

Como consecuencia del movimiento de la partícula la distribución de carga en equilibrio se ve distorsionada, y esto ocasiona un efecto de polarización de la doble capa.

En los casos en los que el plano de cizalladura no coincida con la superficie de la partícula, y la capa estacionaria de la doble capa afecte a la transferencia de iones por difusión y electromigración, la ecuación [4.33] se transforma en

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \zeta - \frac{3}{2} \frac{\zeta \left[4(1+3m) \operatorname{senh}^2\left(\frac{\zeta}{4}\right) + 2g_1\right] + \left[2(1+3m) \operatorname{senh}\left(\frac{\zeta}{2}\right) - 3m\zeta + 2g_2\right] 4 \ln\left(\cosh\frac{\zeta}{4}\right)}{\kappa a + 8(1+3m) \operatorname{senh}^2\left(\frac{\zeta}{4}\right) - 24m \ln\left[\cosh\left(\frac{\zeta}{4}\right)\right] + 4g_1} \quad [4.35]$$

donde

$$g_1 = p \left[\cosh\left(\frac{\Psi_s}{2}\right) - \cosh\left(\frac{\zeta}{2}\right) \right] \quad [4.36]$$

$$g_2 = p \left[\operatorname{senh}\left(\frac{\Psi_s}{2}\right) - \operatorname{senh}\left(\frac{\zeta}{2}\right) \right] \quad [4.37]$$

siendo p la razón entre los coeficientes de difusión de los contraiones cerca de la pared y en el seno de la disolución, y m el coeficiente iónico de arrastre definido en la ecuación 4.34.

En un principio, ψ_s , ζ y p se podrían calcular midiendo la μ_e de partículas esféricas de diferentes tamaños, siempre y cuando esos parámetros no dependieran de dicho tamaño.

Por otra parte, los efectos de conductancia superficial ejercen una marcada influencia sobre la electroforesis. En el caso de la teoría debida a Dukhin y Semenikhin se considera sólo un caso particular de conducción anómala relacionada con la presencia de una capa iónica límite. Para valores elevados de ζ y ψ_s como es el caso de la mayor parte de los coloides poliméricos, el valor de la movilidad viene dado por:

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \zeta \left(\frac{1 + R_{el}}{1 + 2 R_{el}} \right) \quad [4.38]$$

$$R_{el} = \frac{\lambda_s}{\lambda a} = \frac{\exp\left(\frac{\psi_s}{2}\right) + 3m \exp\left(\frac{\zeta}{2}\right)}{\kappa a} \quad [4.39]$$

donde λ es la conductividad específica de la disolución, λ_s es la conductividad superficial y el término R_{el} cuantifica el efecto de la conductividad superficial anómala, y donde el potencial de polarización de corto alcance se supone que es despreciable. Si este se incluyera, entonces la expresión para la movilidad electroforética adimensional sería:

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \zeta \left[\frac{1 + (2 \zeta^{-1} \ln 2) R_{el}}{1 + 2 R_{el}} \right] \quad [4.40]$$

En consecuencia, cuando $R_{el} > 1$, una correcta interpretación de la electroforesis debe tener en cuenta no sólo los efectos debidos a los flujos difusivos, sino que también debe considerar el

cambio en el potencial de polarización a través de la capa difusa delgada (1).

Los flujos iónicos tangenciales inducidos cerca de la superficie y causantes de esta conducción superficial se deben, según la teoría de Dukhin, a procesos de migración iónica radial y a flujos de difusión y de convección de iones desde la parte externa de la doble capa eléctrica, donde la concentración de iones y contrainones difiere notablemente de la que tienen cerca de la superficie. Contrariamente a los desarrollos matemáticos empleados por Overbeek, Booth y Wiersema, la principal ventaja del método utilizado por Dukhin y Semenikhin es la posibilidad de tener en cuenta el efecto producido por la conducción anómala superficial en la polarización de la doble capa.

Como resumen de la teoría de Dukhin y Semenikhin podemos decir que ésta supone, al igual que las teorías anteriores, que los iones situados entre la superficie y el plano interior de Helmholtz (capa de Stern), no contribuyen a la conducción eléctrica superficial, y que la ecuación de Boltzmann se puede utilizar para la distribución de iones y de potencial en la parte difusa de la doble capa siempre que se tengan en cuenta los fenómenos de polarización de ésta. La diferencia con las otras teorías estriba en la suposición de que los iones situados entre el plano interior de Helmholtz y el plano de deslizamiento se mueven, y esta conducción superficial anómala es la que reduce enormemente la movilidad electroforética de una partícula para un determinado valor del potencial ζ .

El mecanismo de conducción anómala en la superficie de las partículas, aumenta conforme lo hace la densidad de carga superficial de acuerdo con la ecuación de Bikerman (17).

Van der Linde y Bijsterbosch (18) han llegado incluso a señalar que esta conducción anómala superficial es inherente a la estructura de la doble capa que rodea las partículas de látex, y que es especialmente importante cuando la concentración de electrolito o el radio electrocinético son pequeños.

IV.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA

IV.2.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El fenómeno de la electroforesis fue descrito por Quincke en 1.861, quien lo definió como el efecto que provoca un campo eléctrico en una suspensión coloidal. Observó que las partículas se desplazaban hacia uno de los electrodos, y que la velocidad con que lo hacían era proporcional al campo eléctrico aplicado. Para el caso de una partícula esférica que se desplaza en el seno de un fluido con una velocidad v_e , bajo la influencia de un campo eléctrico de intensidad E , se define la movilidad electroforética μ_e como el coeficiente de proporcionalidad:

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad [4.41]$$

Parte de la movilidad se midió en el dispositivo comercial Zeta-Sizer IIc, de Malvern Instruments cuyo esquema se encuentra en la Figura 4.12. El sistema está constituido por varias subunidades o módulos, la principal es la unidad óptica PC 14 (Figura 4.13) esta subunidad contiene una fuente de luz láser, una célula de observación cuyo soporte es un sistema de termostatación Joule-Peltier, un mecanismo para el movimiento de la célula en las tres direcciones del espacio con el objeto de poder alinear ésta con el haz láser, y un fotomultiplicador precedido de un sistema óptico de recepción de la luz dispersada por la muestra. Todo este complejo sistema se apoya en un soporte antivibración, el cual está formado por una estructura muy pesada que descansa sobre un sistema neumático de amortiguamiento.

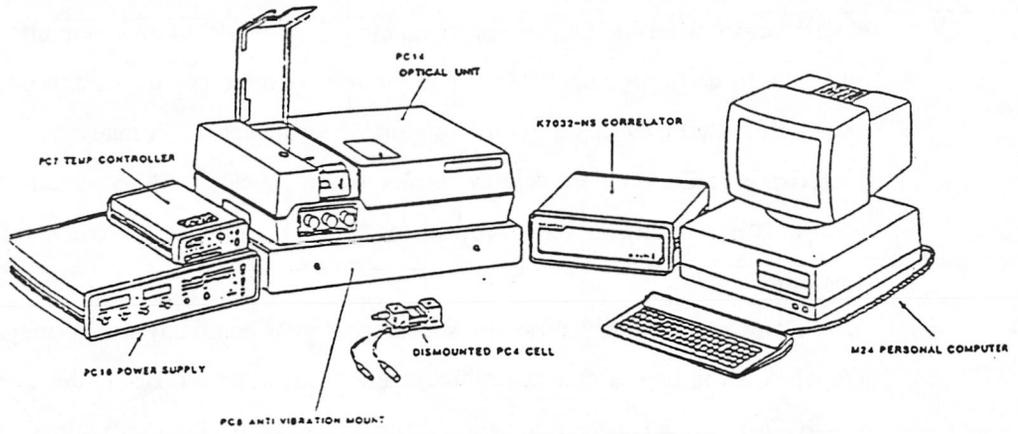


Fig. 4.12 Esquema del sistema Zeta-sizer IIc.

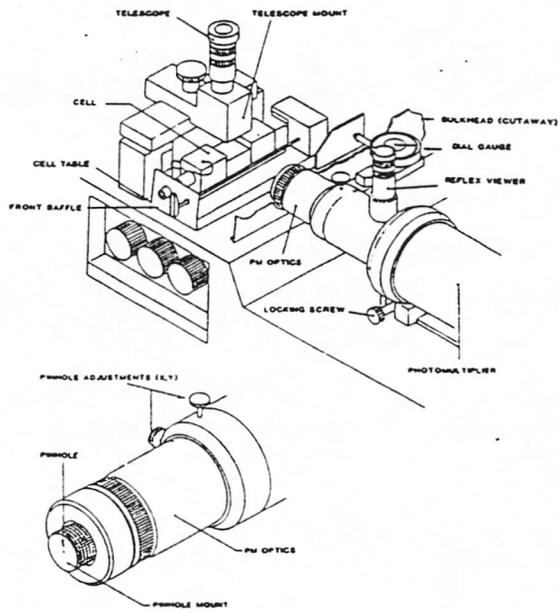


Fig. 4.13 Unidad espectrofotométrica PC 14.

La fuente de alimentación para la unidad espectrofotométrica está en el generador eléctrico PC 16, que proporciona energía para la lámpara láser, el fotomultiplicador y la célula de electroforesis. Una fuente de energía adicional, montada en una subunidad aparte (PC 7), es la responsable de la regulación de la temperatura ejercida por un sistema Joule-Peltier en la base de la célula de observación, con el objeto de termostatar la muestra.

Existen varios tipos de células de medida en función de la conductividad del medio:

-PC 4: Es la célula de electroforesis más general, con un tubo para la recepción de la muestra de calibre ancho.

-PC 3: Célula de electroforesis especial para altas conductividades (fuerzas iónicas superiores a 0.1 M), en la que la muestra es analizada a través de un capilar de calibre muy estrecho.

-PC 26: Célula especial de baja conductividad, empleada para realizar las medidas en las que se utiliza como medio de dispersión disolventes no acuosos de baja constante dieléctrica.

-PC 11: Célula especial utilizada exclusivamente para la determinación de tamaños de partícula, con un recipiente de caras planas para el análisis de la muestra.

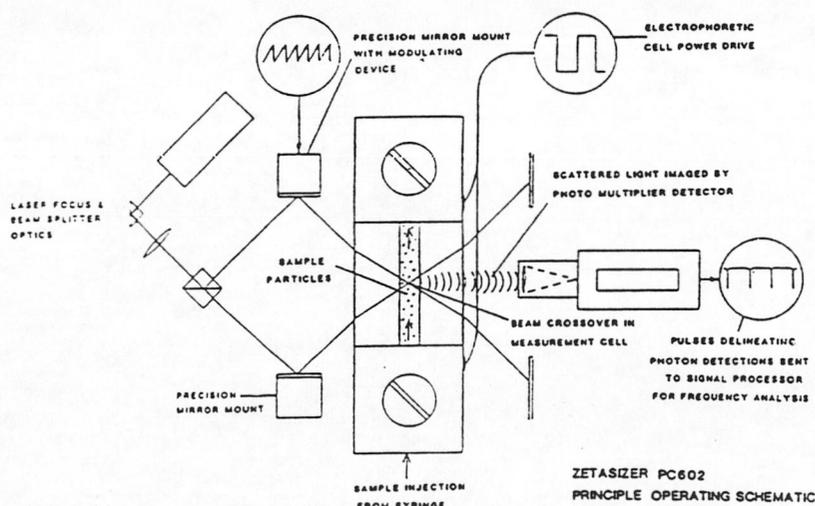


Fig. 4.14 Sistema óptico de iluminación de la muestra.

En la Figura 4.14 se puede ver un esquema del sistema de iluminación láser que atraviesa la muestra. La luz procedente de una lámpara de He-Ne (con una potencia de 5 mW y una longitud de onda de 633 nm), se divide en dos haces mediante un separador de luz, y a través de una reflexión en espejo se hacen converger en un punto que se sitúa en el interior de la cámara de electroforesis. Este punto de cruce, a nivel microscópico, representa una zona de 50 micras aproximadamente de tamaño nominal, definiendo así un volumen de prueba a partir del cual se extraerán los datos para el análisis.

La luz que se dispersa en este volumen de prueba, como consecuencia del paso de partículas a través de él, es recogida por el sistema óptico de recepción de luz, y proyectada en el fotocátodo del fotomultiplicador. La luz detectada es procesada entonces por el correlador digital como pulsos correspondientes a fotones individuales, con una periodicidad aproximada de 50 ns. El correlador puede calcular directamente la función de autocorrelación a partir de los datos de luz dispersada, y esta función es analizada en el ordenador para interpretar la distribución de velocidades de las partículas.

Si recordamos la expresión de la función de autocorrelación:

$$\gamma(\tau) = \frac{\int G_s(R, \tau) e^{i\vec{k}\vec{R}(t)} dR}{N} \quad [4.42]$$

donde ahora debemos añadir un término que tenga en cuenta el movimiento de las partículas debido a la presencia de un campo eléctrico, de tal forma, que la función de autocorrelación espacio-temporal de van Hove quedará:

$$G_s(R, \tau) = cte \cdot e^{-\frac{(x \pm v_D \tau)^2 + y^2 + z^2}{4D\tau}} \quad [4.43]$$

El signo en la velocidad de las partículas dependerá de su carga. La función de autocorrelación para este caso es, por lo tanto:

$$\gamma(\tau) = e^{(-DK^2\tau)} e^{-i(kv_d\tau)} \quad [4.44]$$

El espectro de la luz dispersada, lo obtenemos mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación (12) y resulta:

$$I(\omega) = \frac{DK^2/\pi}{\left(\omega - \omega_0 \pm \vec{K} \cdot \vec{v}_d\right)^2 + (DK^2)^2} \quad [4.45]$$

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

Con objeto de determinar tanto la dirección como la magnitud del movimiento de las partículas (especialmente cuando la movilidad electroforética está próxima a cero), a uno de los haces se le aplica una modulación. Ésta consiste en un desplazamiento del rayo luminoso, lo que provoca que las bandas de interferencia se muevan en dirección paralela a la del campo eléctrico. De esta forma, una partícula que se encuentre en reposo dará lugar a una función de correlación cuyo término de frecuencia será igual al de la frecuencia de modulación, mientras que una partícula que se desplace en el mismo sentido que el espectro de bandas de interferencia producirá un término de frecuencia en la función de autocorrelación menor que el propio de la modulación. Por el contrario, una partícula moviéndose en sentido contrario producirá un término de frecuencia mayor que el correspondiente a la modulación. Mediante esta modulación, el espectro de velocidades observado en una muestra puede ser interpretado sin ambigüedades.

En el Zeta-sizer IIc, el campo eléctrico aplicado en los electrodos se invierte periódicamente con una frecuencia aproximada de 1 Hz, evitando de esta manera los posibles efectos de polarización de los electrodos que pudieran producirse. Puesto que al cambiar el sentido de

aplicación del campo eléctrico cambia también el sentido del movimiento de las partículas, la fase del modulador es invertida simultáneamente, de modo que la función de correlación que se obtiene pueda ser integrada tanto tiempo como sea necesario hasta producir un espectro de frecuencias estable.

El principal fenómeno perturbador a tener en cuenta en las medidas de movilidad electroforética es la electro-ósmosis. Ésta se produce como consecuencia del movimiento de los iones presentes en la disolución al aplicar un campo eléctrico. De esta forma se origina un flujo de electrolito en las proximidades de la pared de la célula. Al estar ésta cerrada, entre los extremos se produce una diferencia de presión que provoca un contra-flujo de electrolito a través del centro de la célula, contrarrestándose así el flujo anterior. Como resultado de estos dos movimientos en sentido opuesto, en el interior de la célula se establece un flujo total electroosmótico cuyo perfil puede verse en la Figura 4.15.

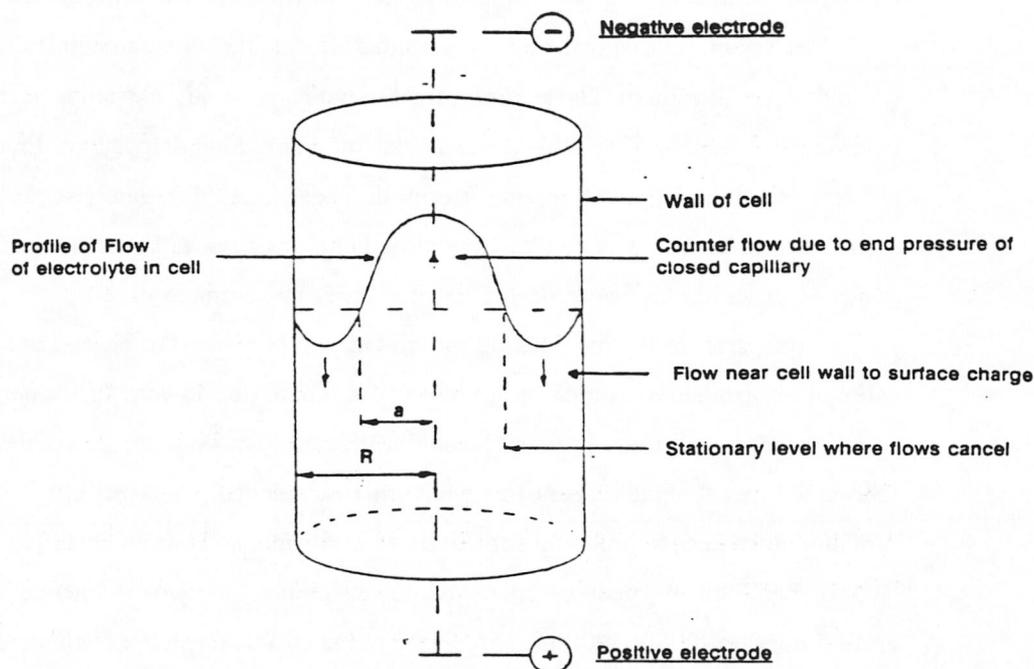


Fig. 4.15 Perfil del flujo electroosmótico.

El lugar idóneo para medir es, evidentemente, el anillo circular en el que ambos flujos se cancelan. A esta zona se la denomina nivel estacionario, y se puede calcular por simples consideraciones geométricas. La base de este cálculo reside en que la superficie circular correspondiente al flujo en un sentido tiene que ser igual a la superficie anular del flujo en sentido opuesto, o sea:

$$\pi a^2 = \pi R^2 - \pi a^2 \Rightarrow \pi R^2 = 2 \pi a^2 \Rightarrow a = \sqrt{\frac{R^2}{2}} = \frac{R}{\sqrt{2}} = \frac{R}{1.414} \quad [4.46]$$

Si partimos de la pared de la célula, el nivel estacionario se encontrará a una distancia:

$$d = R - a = R - \frac{R}{1.414} = R \left(1 - \frac{1}{1.414} \right) = 0.293 R \quad [4.47]$$

Es en este nivel, lógicamente, es donde se situará el punto de cruce de ambos rayos láser para la determinación de las correspondientes movilidades electroforéticas.

El Zeta-sizer IIc dispone de la posibilidad de calcular directamente este nivel estacionario, sin más que introducir las lecturas correspondientes a los extremos laterales de la célula, obtenidas mediante un medidor de distancias incorporado al dispositivo. En el plano de medida, el nivel estacionario podrá encontrarse en dos posiciones diferentes, según nos situemos cerca de una u otra pared de la célula. Conocida dicha posición, la célula se desplazará hasta que el punto de cruce de los haces de luz se sitúe en el mencionado nivel.

La otra parte de las medidas de movilidad que se presentan en esta memoria se llevaron a cabo en el dispositivo comercial ZetaSizer 4 también de Malvern Instruments. Este dispositivo se pudo emplear a partir de su adquisición, gracias a un contrato de colaboración entre Optilás Ibérica (representante español de Malvern Instruments) y nuestro grupo de investigación. El fundamento físico de ambos dispositivos es el mismo y las diferencias fundamentales son:

- El ZetaSizer 4 puede estimar tamaños de partículas cuyos diámetros están comprendidos en un intervalo de 5 a 5000 nm, mediante el método de espectroscopía de correlación fotónica (PCS). El dispositivo permite medir a distintos ángulos y además en paralelo lo cual le confiere una gran flexibilidad para medidas sobre un amplio intervalo de tamaños de partícula.

- La temperatura se controla por un aparato "Joule-Peltier" y un sensor de temperatura en la célula. El primero es una "bomba de calor " de estado sólido que puede calentar o enfriar el material en contacto con él: el calor sobrante se vierte dentro de la base de la plataforma y puede ser circulado haciéndole pasar un líquido caliente o frío que mejora la regulación de temperatura y extiende el intervalo accesible de la misma. El sensor de temperatura es independiente y se coloca en el interior de la célula de forma que la medida de la temperatura de la muestra es más fiable.

- La célula utilizada para electroforesis es la estándar ZET5114, que también puede usarse para medir tamaños de partículas a ángulos próximos a 90°. Esta célula tiene un capilar de cuarzo de 4mm de diámetro. Los electrodos son de platino y están en compartimientos separados montados coaxialmente con respecto al capilar de medida y en contacto con la muestra. El nivel estacionario lo calcula de forma automática y este se sitúa exactamente a un 14.62% del radio de la célula con respecto a la pared de la misma.

- El dispositivo permite también medir el pH de las muestras.

IV.2.2 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

La caracterización electrocinética de los látex empleados en este trabajo se ha llevado a cabo midiendo la movilidad electroforética de las partículas en diferentes medios. Con objeto de hacer un análisis amplio del comportamiento electroforético de cada uno de ellos se midió primero frente al pH y la fuerza iónica (KBr) y después se estudió el efecto de distintos iones y contraiones (NaCl, CaCl₂, LaCl₃, Na₂SO₄ y MgSO₄).

Antes de realizar las series de medidas hay que comprobar que éstas son reproducibles. Para ello hay que colocar la muestra en una concentración y un tiempo de espera adecuados. Los resultados (19,20) indican que es necesario utilizar concentraciones de $5 \cdot 10^{-2}$ mgr/ml (masa de polímero respecto del volumen de disolución) y esperar 20 minutos antes de realizar la medida. También hay que verificar que el dispositivo esté midiendo en las mismas condiciones, para ello se calibra con un látex estándar de movilidad conocida.

Efecto del pH

El primer efecto que se ha estudiado es la influencia de la movilidad sobre el pH. De esta forma pretendemos confirmar la presencia en la superficie de las partículas de grupos ácidos fuertes y débiles, cuya obtención se describe en el capítulo III.

La variación del pH provocará un cambio en el estado iónico de la superficie del látex, su comportamiento electrocinético será, por lo tanto, dependiente de la naturaleza química de los grupos que posea, fundamentalmente de sus constantes de acidez y basicidad, es decir, de su tendencia a captar o ceder protones. El pH se ajustó mediante el uso de tampones cuya preparación queda reflejada en la Tabla 4.2; todos se ajustaron a la fuerza iónica 2 mM. La influencia de estos tampones ha sido ampliamente estudiada (20,21) y las especies iónicas que los constituyen se pueden considerar electrolitos indiferentes con lo que no afectan a la tendencia de la movilidad. En la Figura 4.16 mostramos la tendencia de μ_e frente al pH para cada uno de los látex.

Tampones aniónicos		
pH	Tampón	Concentración (mM)
4	Acetato	13.5
5	Acetato	3.15
6	Fosfato	1.79
7	Fosfato	1.13
8	Borato	15.0
9	Borato	5.14
10	Borato	2.20

Tabla 4.2 Tampones para latex aniónicos.

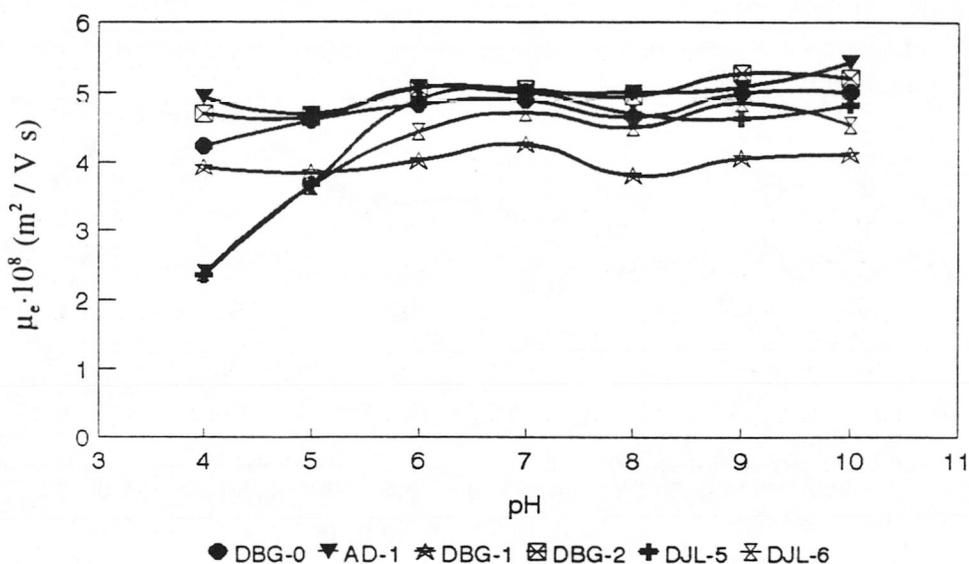


Fig. 4.16 Movilidad frente al pH

Podemos observar que los látex que poseen grupos ácidos fuertes (DBG-1, DBG-2, AD-1) o ácido fuerte y débil (DBG-O) presentan una constancia de movilidad en todo el intervalo o decae ligeramente a pH más ácidos. Sin embargo, para los látex carboxilos (DJL-5, DJL-6) la movilidad decae a pH 6, resultado lógico ya que son ácidos débiles y por tanto los grupos se protonarán a pH mayores.

Efecto de la fuerza iónica

Para estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre la movilidad se eligió el KBr por ser un electrolito indiferente y comúnmente utilizado. En las Figuras 4.17-4.19 aparecen las curvas obtenidas para cada látex. En todas ellas podemos apreciar el máximo, en valor absoluto, de movilidad electroforética que aparece a una determinada concentración. Este comportamiento contradice el modelo de doble capa clásico, el cual predice un continuo decrecimiento en el potencial electrocinético y, consiguientemente, la movilidad también debería disminuir, al incrementarse la concentración de electrolito en el medio (36).

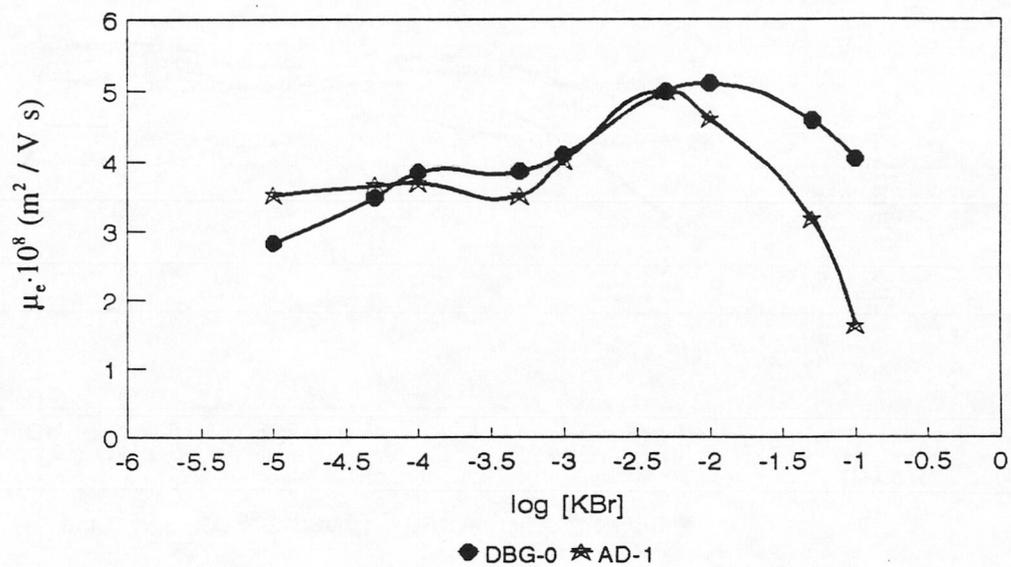


Fig. 4.17 Movilidad de los látex DBG-0 y AD-1 en función de la fuerza iónica

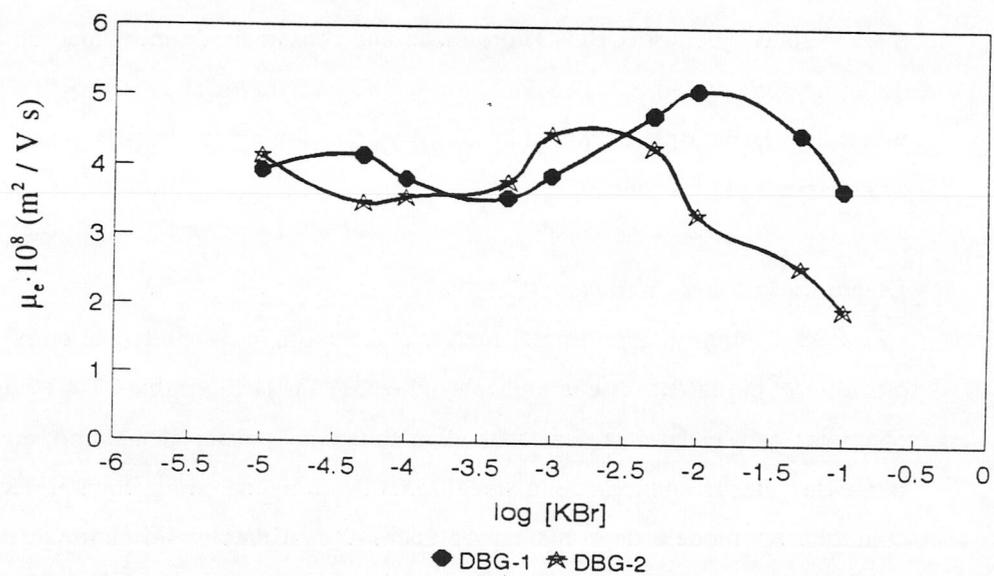


Fig. 4.18 Movilidad de los látex DBG-1 y DBG-2 en función de la fuerza iónica

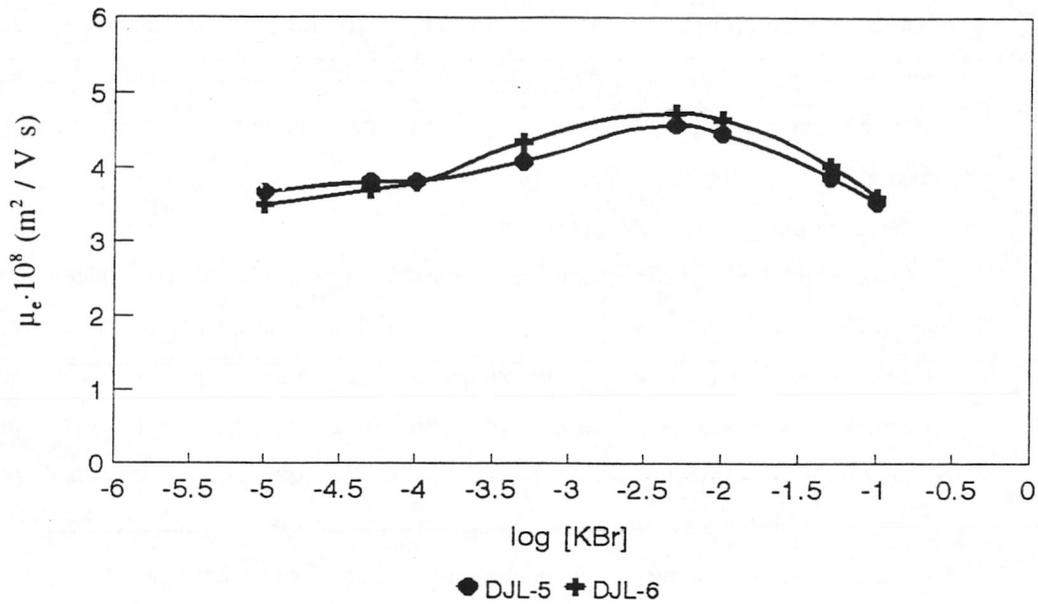


Fig. 4.19 Movilidad de los látex DJL-5 y DJL-6 en función de la fuerza iónica

Para explicar este fenómeno (de forma cualitativa) se han desarrollado varias teorías. Las más conocidas son los modelos de "hairy layer" (HLM) y de enriquecimiento de coión (CEM).

Modelo de hairy layer

Este modelo postula que la superficie del látex está cubierta por una capa de cadenas de polímero flexibles que poseen grupos iónicos terminales (22-25). Como resultado de la repulsión entre la superficie y los grupos iónicos, las cadenas se extienden hacia la disolución, a una distancia que varía en función del pH y la fuerza iónica, como se ilustra en la Figura 4.20. A bajas concentraciones (Figura 4.20.A), las cadenas extendidas desplazan el plano de deslizamiento más lejos que si toda la carga estuviera sobre la superficie. Esto conlleva un incremento en la conducción eléctrica (conductancia superficial anómala) dentro del plano de deslizamiento, reduciendo el potencial en el mismo. Al aumentar la concentración de electrolito (Figura 4.20.B), la "hairy layer" colapsa sobre la superficie reduciendo la distancia entre el plano de deslizamiento y la superficie, con lo que la movilidad aumenta. A concentraciones mayores,

se observa el comportamiento clásico, ya que la compresión de la doble capa eléctrica causa el colapso completo de las cadenas sobre la superficie (Figura 4.20.C). Uno de los mayores problemas que presenta este modelo es que sólo explica el comportamiento para concentraciones mayores de 10^{-4} M.

Modelos de enriquecimiento del coión

Estos modelos (26,27) atribuyen el máximo de movilidad a un efecto competitivo de enriquecimiento preferencial cerca de la región superficial de coiones y la compresión de la doble capa eléctrica, como se muestra en la Figura 4.21. A muy bajas concentraciones de electrolito (Figura 4.21.A), la adsorción de contraiones provoca una bajada en el potencial- ζ que se incrementa al aumentar esta. A medida que se aumenta la concentración (Figura 4.21.B), la adsorción de coiones empieza a ser importante puesto que hay una saturación de contraiones. Esto causa un incremento en el potencial- ζ , el cual sigue aumentando mientras lo haga la concentración de sal, hasta llegar a un punto en que hay una saturación de coiones y contraiones (Figura 4.21.C) y el efecto de la compresión de la doble capa hace que el potencial $-\zeta$ disminuya.

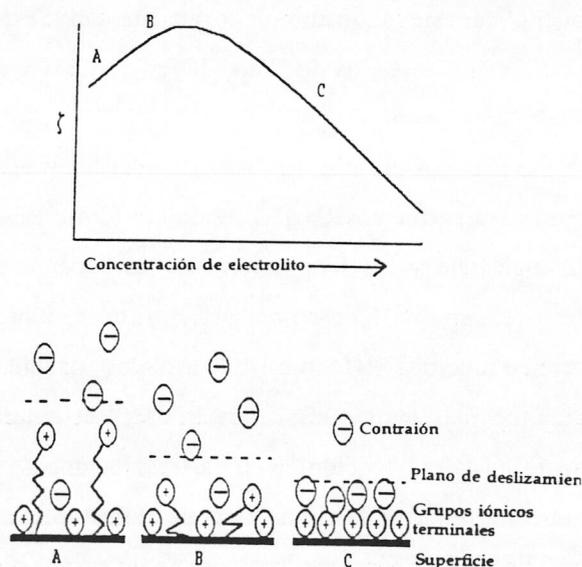


Fig. 4.20 Modelo de "hairy layer"

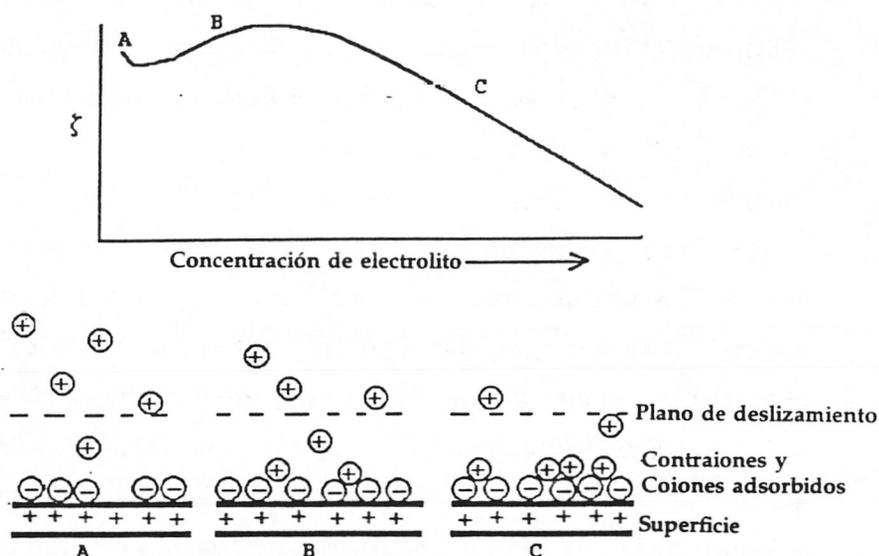


Fig. 4.21 Modelo de enriquecimiento del coión

Al contrario que el modelo de "hairy layer", los del enriquecimiento del coión son capaces de describir el comportamiento electrocinético sobre todo el intervalo de concentraciones (28,29). También pueden explicar el incremento de movilidad al aumentar la valencia del coión (26).

Las causas del proceso de enriquecimiento de coiones no están claras. Algunos autores han postulado que la adsorción ocurre por un mecanismo hidrofóbico (30,28). Estudios mediante espectroscopia infrarroja han mostrado que los coiones se enriquecen selectivamente en la superficie de membranas de poliestireno (31). La estructura que adopta el agua, en la interfase poliestireno-agua, difiere del agua de la disolución afectando a sus propiedades de solvencia y produce así un aumento en la adsorción hidrofóbica (31).

Los modelos de adsorción de coiones tampoco explican, completamente, el comportamiento de la movilidad del látex, a pesar de haber resuelto alguno de los defectos del modelo de "hairy layer". Por ejemplo, para la serie de los haluros (coiones) no se han observado diferencias en la movilidad (32) y es improbable que la serie entera del F⁻ al I⁻ se comporte de forma idéntica.

Además, se carece de evidencias directas que confirmen la coadsorción de electrolitos indiferentes (33), aunque medidas de conductividad más recientes dan una evidencia indirecta (28,34). El mecanismo de enriquecimiento hidrofóbico propuesto no explica la existencia de un máximo para látex cargados positivamente, en donde los coiones fuertemente hidratados son los cationes (35).

Comparando las Figuras 4.17-19 podemos observar por un lado que los máximos son más pronunciados para los látex que poseen grupos ácidos fuertes (DBG-0, AD-1, DBG-1 y DBG-2) que para los látex que solo tienen grupos débiles en su superficie (DJI-5 y DJI-6). Por otra parte cabe resaltar que las movilidades en el máximo son muy similares para los látex con ácido fuerte aunque sus densidades de carga sean diferentes (DBG-0 $\sigma_T = 2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\sigma_D = 7.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\sigma_{\text{DBG-1}} = 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\sigma_{\text{AD-1}} = 2.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $\sigma_{\text{DBG-2}} = 1.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Este comportamiento también ha sido encontrado para partículas de poliestireno catiónico (35) con densidades superficiales de carga muy diferentes (17.9 y $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Elimelech y O'Melia (26) hallaron una clara diferencia en los valores de μ_e para látex sulfato de poliestireno cuando σ variaba en un orden de magnitud pero cuando las diferencias en σ eran más pequeñas las movilidades de los látex eran prácticamente iguales. En trabajos previos con látex sulfonato de igual tamaño pero diferentes σ (entre 13 y $19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) tampoco se encontraron diferencias apreciables en la movilidad (39,40). R. Hidalgo Alvarez y col. (35) consideran que la gran diferencia que existe entre el potencial superficial y el electrocinético, hace a este último muy insensible a los cambios en la densidad superficial de carga. Esta diferencia entre ambos potenciales podría deberse a que cuando las partículas se están moviendo en una fase líquida existe una capa hidrodinámica que las rodea y apantalla la carga superficial, reduciendo así la efectividad de los grupos finales superficiales. La diferencia en densidad superficial de carga se pondría de manifiesto a fuerzas iónicas elevadas cuando la doble capa está más comprimida y no hay tanta diferencia entre los potenciales superficial y electrocinético, por un desplazamiento del máximo en la movilidad electroforética a concentraciones más altas de electrolito. En las Figuras 4.17 y 4.18 comprobamos que en los látex AD-1 y DBG-2 con menos carga el máximo aparece en 10^{-2} M, mientras que para el DBG-0 ($\sigma_T = 10.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y DBG-1 el máximo está en $5 \cdot 10^{-2}$ M. Sin

embargo los látex con grupos carboxilos presentan máximos menos pronunciados y con movilidad menor aunque la densidad de carga sea bastante mayor que las anteriores ($\sigma_{\text{DIL-5}} = 16'3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $\sigma_{\text{DIL-6}} = 19'2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Esto parece indicar que no solo la carga del látex influye en el máximo, sino también el tipo de grupos que haya en la superficie. En este caso tampoco se observan diferencias entre ambos látex aunque su carga sea distinta.

Brouwer y Zsom (37) sugirieron que las partículas con menos de $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ mostraban el decrecimiento esperado de μ_e al aumentar la concentración de electrolito. Este comportamiento lo explicaron proponiendo que cuando las partículas están muy poco cargadas no tienen una significativa "hairy layer". Nuestros resultados muestran que el máximo de movilidad ocurre incluso para el látex menos cargado (DBG-2). Elimelech y O'Melia (26) también obtienen el máximo en movilidad para un látex de $0.68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De todas formas Brower y Zsom utilizan surfactantes en la síntesis de sus látex, mientras que los nuestros se han sintetizado en ausencia de ellos.

Efecto de diferentes contraiones y coiones

Se ha estudiado en primer lugar el efecto de diferentes contraiones (Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}), con un mismo coion (Cl^-). En las Figuras 4.22-27 aparecen las movilidades obtenidas para cada látex con los tres electrolitos mencionados. En este caso se presenta la μ_e con su signo ya que esta llega a hacerse positiva con el LaCl_3 para los látex DJL-5 y DJL-6.

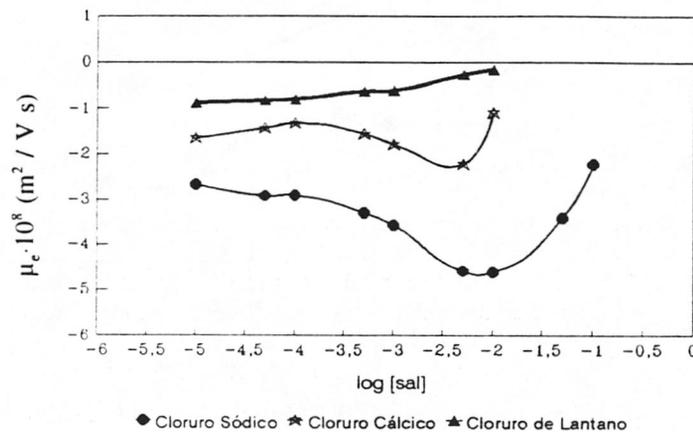


Fig. 4.22 Movilidad del látex DBG-0 frente a la concentración de diferentes electrolitos

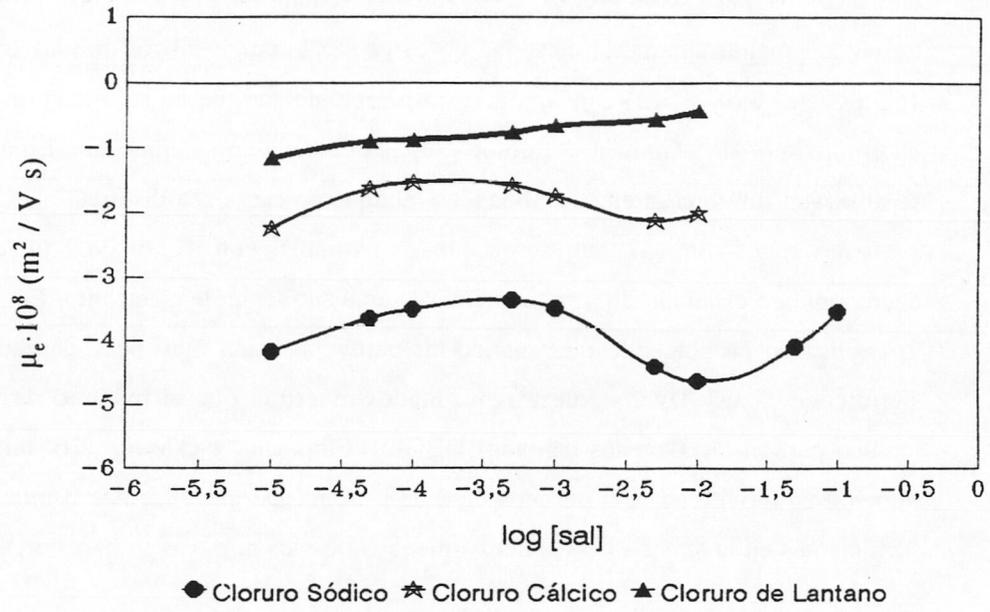


Fig. 4.23 Movilidad del látex DBG-1 frente a la concentración de diferentes electrolitos

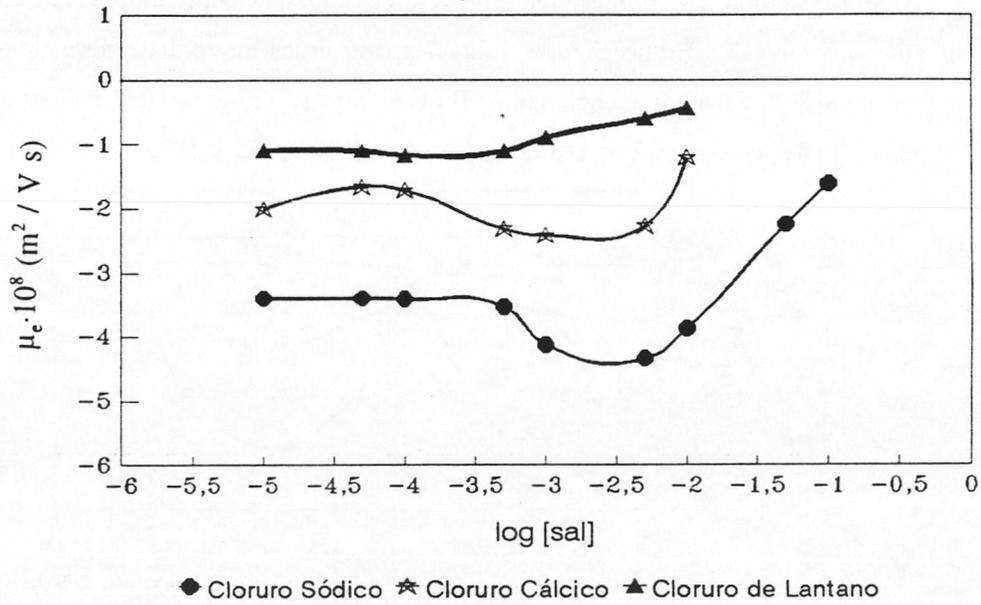


Fig. 4.24. Movilidad del látex DBG-2 frente a la concentración de diferentes electrolitos

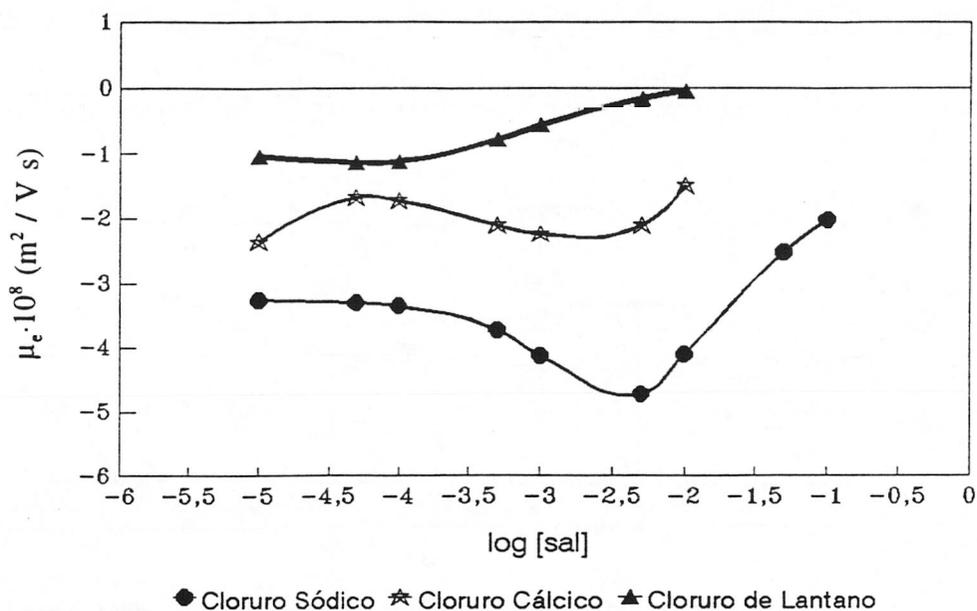


Fig. 4.25 Movilidad del látex AD-1 frente a la concentración de diferentes electrolitos

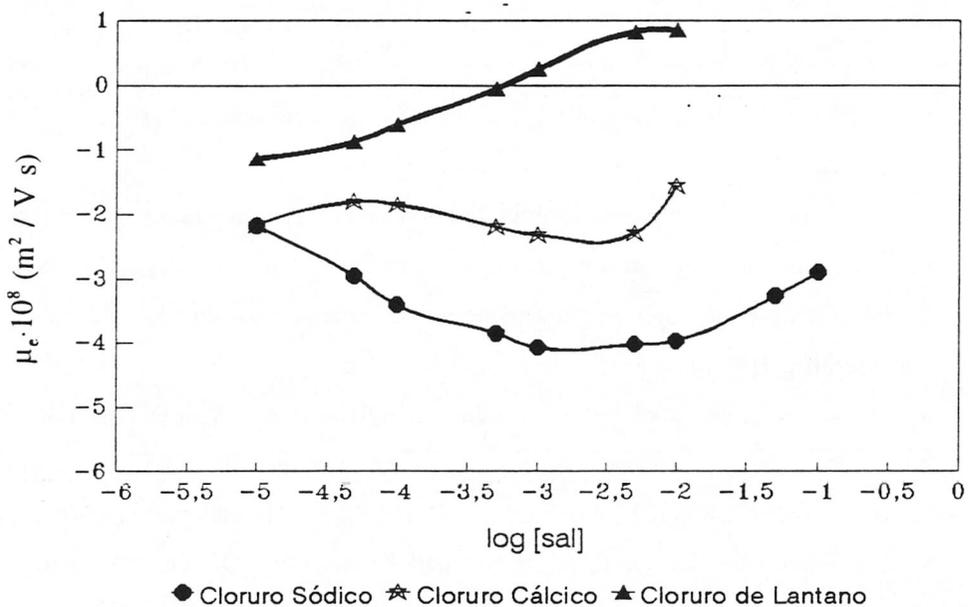


Fig. 4.26 Movilidad del látex DJL-5 frente a la concentración de diferentes electrolitos

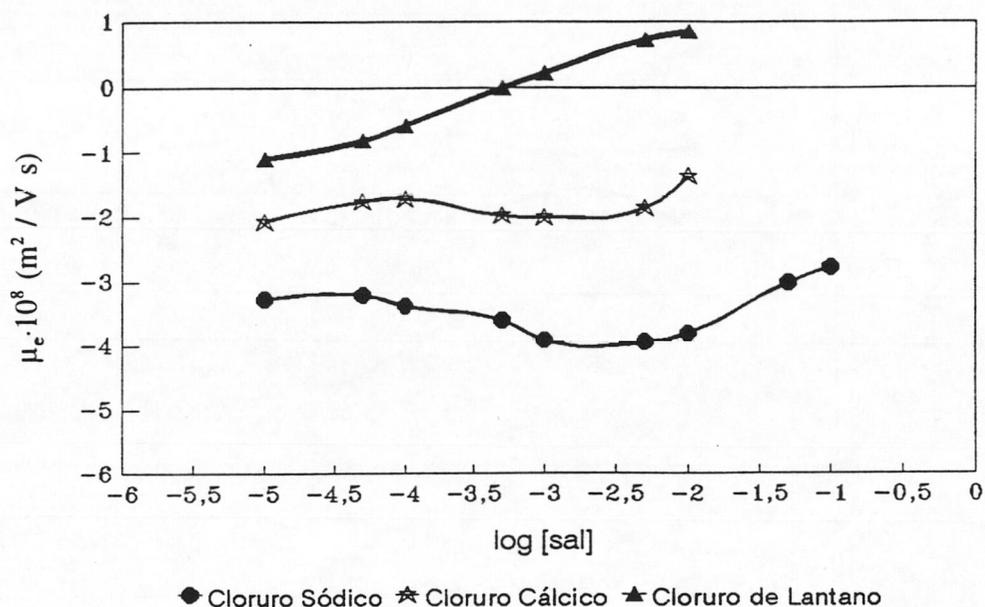


Fig. 4.27 Movilidad del látex DJL-6 frente a la concentración de diferentes electrolitos

En líneas generales se observa que la carga del contraion desempeña un papel fundamental en la reducción de la movilidad, siendo más efectiva esta cuanto mayor es la valencia del contraion.

El comportamiento electroforético del NaCl es prácticamente igual al observado para el KBr ya que ambos actúan como electrolitos indiferentes. Para el CaCl₂, el comportamiento de los distintos látex es también cualitativamente coincidente. Así en todos los casos la μ_e se reduce considerablemente, por lo que se habla de adsorción específica del ion Ca²⁺, resultando en un apantallamiento de la carga mucho más efectivo, que con el Na⁺ o K⁺. En estas gráficas podemos distinguir tres zonas en las curvas: en la primera la movilidad se reduce al aumentar la concentración de CaCl₂, y después se incrementa hasta alcanzar el máximo a partir del cual vuelve a decrecer. La explicación que dan Elimelech y O'Melia (26) para este hecho es la siguiente: al aumentar la concentración del CaCl₂, algunos de los contraiones Ca²⁺ interactúan específicamente con los grupos superficiales y reducen la carga negativa, mientras que otros Ca²⁺

neutralizan la carga de forma no-específica. Simultáneamente, los coiones entran en la región interfacial adyacente a la superficie de la partícula incrementando la carga negativa de las partículas. En esta primera zona, el descenso del potencial electrocinético debido a la acción de los contraiones es el mecanismo dominante. Cuando los procesos son comparables, la movilidad pasa por un mínimo y empieza a incrementarse hasta el máximo a medida que se aumenta la concentración de CaCl_2 . En la parte ascendente de la curva el potencial negativo adquirido por el aproximamiento de los coiones cerca de la superficie de las partículas es mucho mayor que la reducción del potencial electrocinético causado por la acción de los contraiones y el incremento de la fuerza iónica. En el máximo la contribución de estos procesos es comparable y un incremento en la concentración de CaCl_2 provoca una bajada en la movilidad debido a la compresión de la doble capa difusa y a la neutralización de la carga superficial.

Para este electrolito, aunque las diferencias de movilidad (valor máximo y mínimo) se reducen en general con los distintos látex, la diferencia mínima sigue estando en los látex con grupos carboxilos DJL-5 y DJL-6.

El efecto de la sal trivalente, LaCl_3 , es todavía más pronunciado llegando a desaparecer el máximo en todos los casos. Los cationes trivalentes son mucho más efectivos en reducir el potencial electrocinético de las partículas coloidales que los cationes divalentes y, como resultado, el proceso en la reducción del potencial electrocinético negativo por los contraiones es más efectivo que el proceso de incremento del potencial por los coiones.

En este caso las movilidades de los látex carboxilos llegan a hacerse positivas debida a la adsorción específica de las especies de lantano, hecho que ya ha sido encontrado por otros autores (21,38,39).

El efecto de los coiones se ha estudiado midiendo la movilidad de los látex frente a Na_2SO_4 y MgSO_4 . Las Figuras 4.28-33 muestran los resultados obtenidos. En la gráfica se ha incluido también el electrolito NaCl para comparar un coion monovalente como es el Cl^- con el divalente SO_4^{2-} .

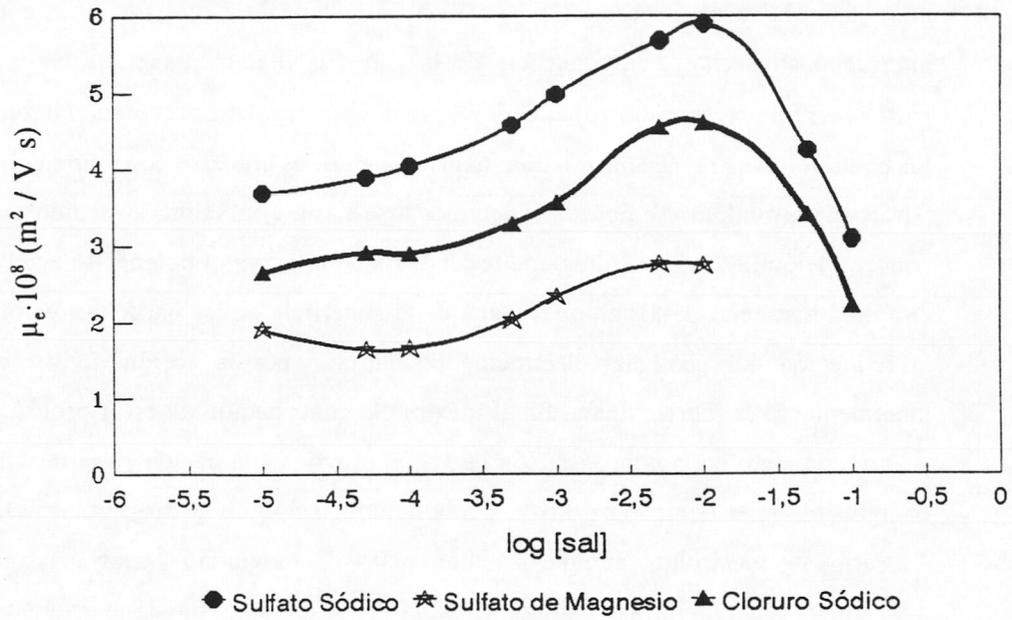


Fig. 4.28 Movilidad del látex DBG-0 frente a la concentración de diferentes electrolitos

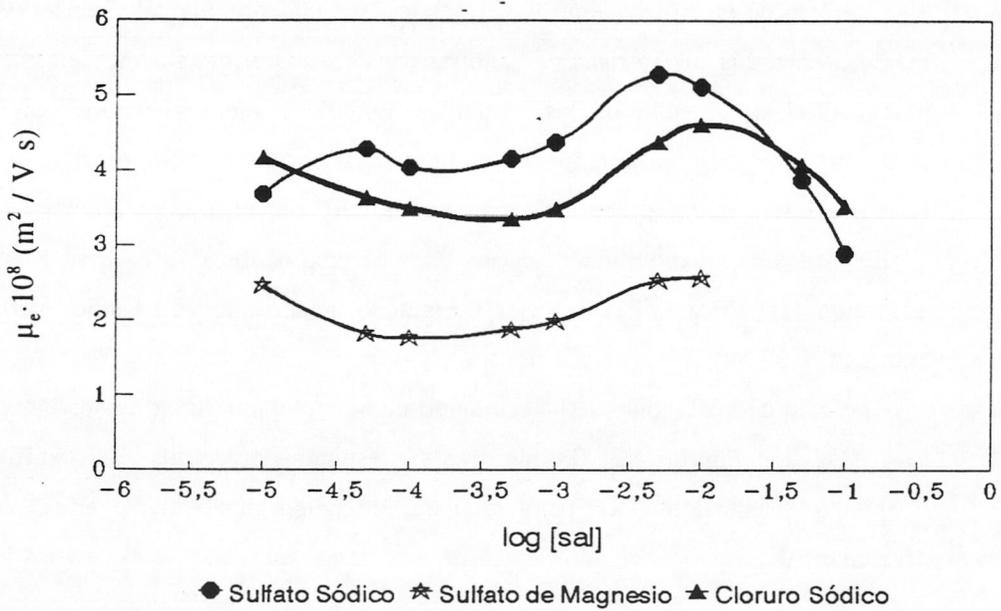


Fig. 4.29 Movilidad del látex DBG-1 frente a la concentración de diferentes electrolitos

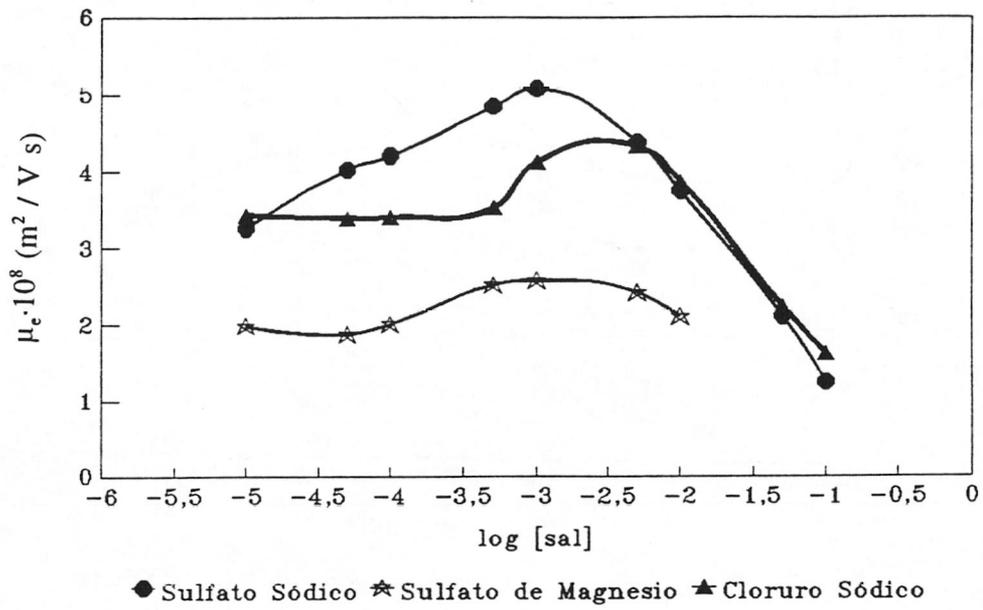


Fig. 4.30 Movilidad del látex DBG-2 frente a la concentración de diferentes electrolitos

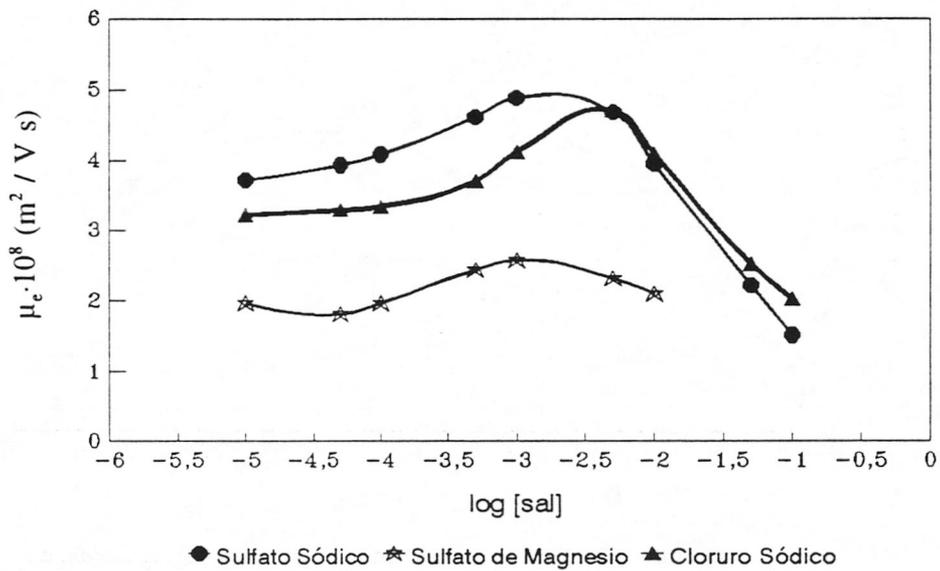


Fig. 4.31 Movilidad del látex AD-1 frente a la concentración de diferentes electrolitos

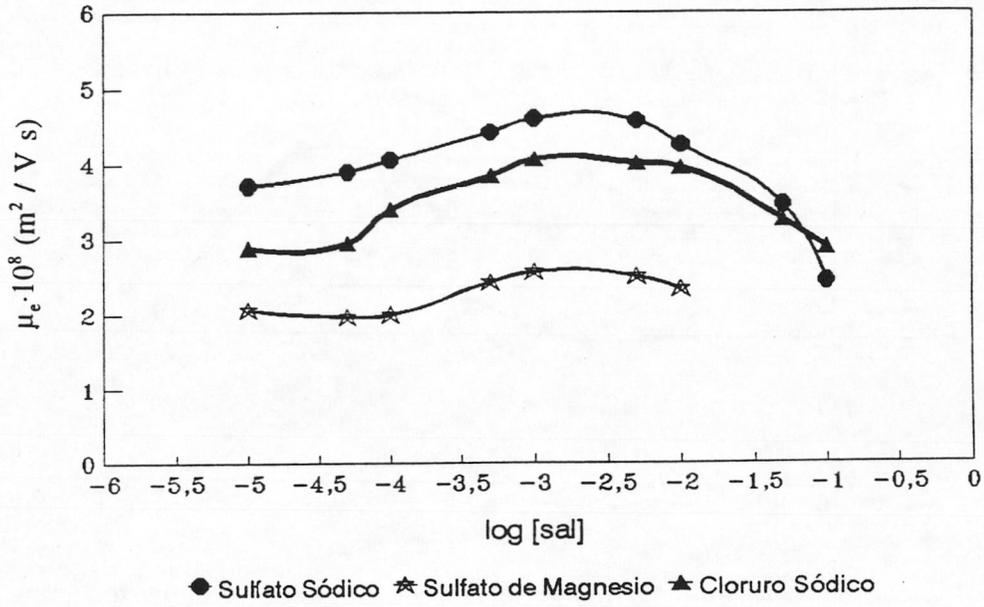


Fig. 4.32 Movilidad del látex DJL-5 frente a la concentración de diferentes electrolitos

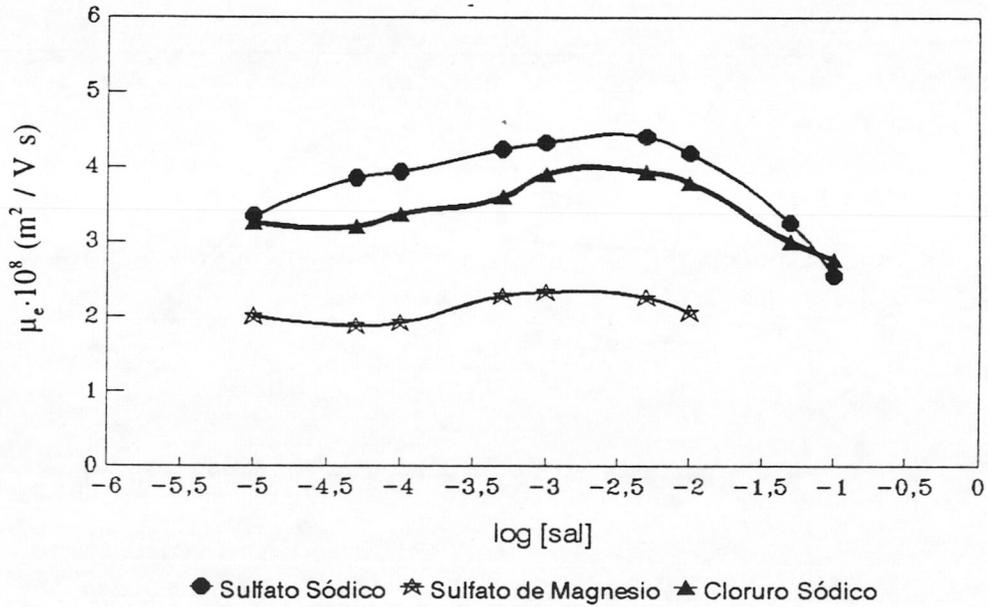


Fig. 4.33 Movilidad del látex DJL-6 frente a la concentración de diferentes electrolitos

Como se puede deducir comparando las curvas del Na_2SO_4 y MgSO_4 el efecto del contraion Mg^{2+} reduce la movilidad de forma muy significativa con lo cual volvemos a comprobar que el efecto de la carga del contraion es determinante en el comportamiento electroforético, aunque en este caso la carga del coion sea también divalente. Sin embargo si comparamos los electrolitos Na_2SO_4 y NaCl la movilidad del primero es superior (más negativa) a la del NaCl hasta que este alcanza el máximo, por lo que se deduce que los coiones SO_4^{2-} incrementan el potencial negativo electrocinético más que los coiones Cl^- ya que cada sulfato contribuye con dos cargas. Esta tendencia se puede encontrar en todos los látex estudiados, aunque en unos casos de manera más pronunciada que otros. Cuando se alcanza el máximo (del NaCl) las movilidades se hacen prácticamente iguales, y el efecto que predomina es la compresión de la doble capa, teniendo en cuenta que cada Na_2SO_4 contribuye con dos Na^+ . La diferente fuerza iónica de ambos electrolitos se pone de manifiesto por el desplazamiento del máximo del Na_2SO_4 a concentraciones menores. Este resultado, similar al obtenido por Elimelech y O'Melia (26), apoya el mecanismo propuesto por ellos. Sin embargo, se contradice con resultados obtenidos previamente con látex sulfonato⁻ (39) en los que se añadía una segunda inyección enriquecida en NaSS y con látex catiónicos (41), aunque en estos casos la carga superficial era más elevada que la mostrada por las muestras empleadas en esta memoria: También Midmore y col. (16,32) encontraron movilidades semejantes al emplear distintos coiones. El tipo de látex, es decir, carga superficial, carácter de los grupos iónicos, métodos de síntesis (emulsión convencional, uso de surfactantes, etc...) y purificación parece influir de manera decisiva sobre el comportamiento de un látex y sobre la estructura de su d.c.e. en la interfase sólido-líquido.

IV.2.3. CÁLCULO DEL POTENCIAL- ζ : ESTUDIO COMPARATIVO CON DIFERENTES MODELOS TEÓRICOS.

Para la transformación de los datos de movilidad electroforética en potencial- ζ se han utilizado tres teorías. La teoría clásica de Helmholtz-Smoluchowski (6); la desarrollada por Verwey y Overbeek (12) que tiene en cuenta el efecto de relajación y el retardo electroforético, con la solución propuesta por O'Brien y White (15); y la teoría de Dukhin-Semenikhin (16) que incluye el efecto de la conductancia superficial anómala debida al movimiento de los iones situados entre el plano interior de Helmholtz y el plano de deslizamiento. Esta teoría tiene la limitación de ser sólo aplicable a electrolitos simétricos.

El cálculo de los potenciales se ha llevado a cabo mediante programas de ordenador realizados por Juan Salcedo Salcedo (potenciales de Smoluchowski y O'Brien y White) (42) y Jose Alberto Moleón Baca (potenciales de Dukhin-Semenikhin y difuso) (43).

En primer lugar se transformaron los datos de movilidad correspondientes a los electrolitos de NaCl y KBr. Dada la similitud existente entre los valores de μ_e de ambas sales para todos los látex y por tanto de los potenciales- ζ calculados, mostramos los resultados correspondientes al NaCl, aunque incluimos como ejemplo una figura para el látex AD-1 con KBr. Se ha representado el potencial- ζ en milivoltios frente al radio electrocinético (κa , inversa del espesor de la doble capa por el radio de la partícula). En las Figuras 4.34-40 aparecen los resultados obtenidos, donde también se ha incluido el potencial difuso (Ψ_d).

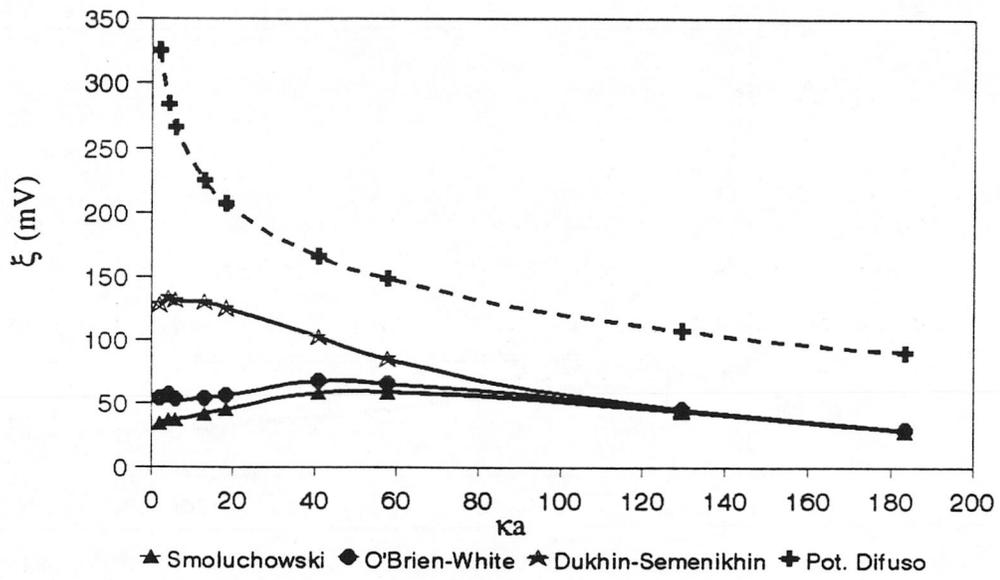


Fig.4.34 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DBG-0 con KBr

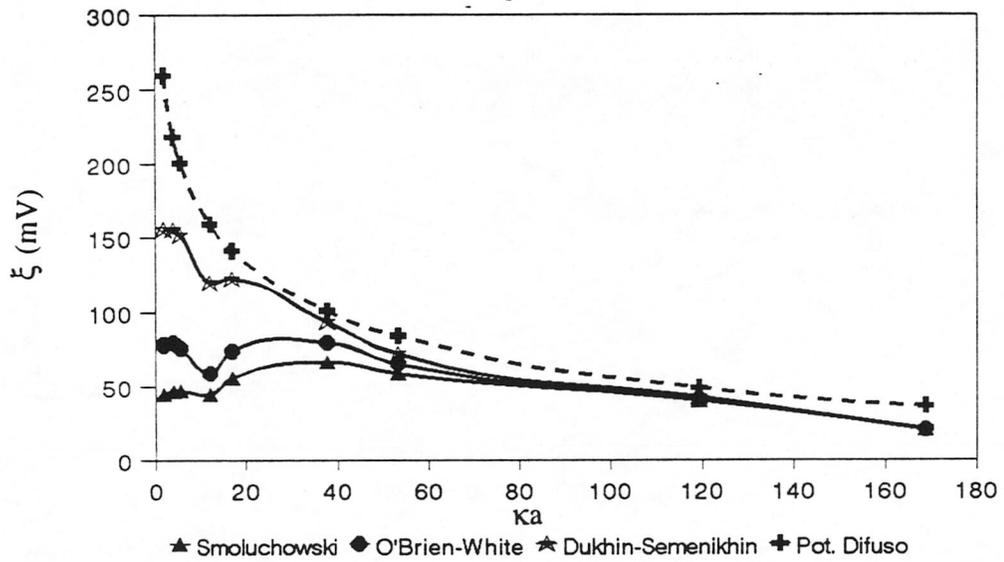


Fig.4.35 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex AD -1 con KBr

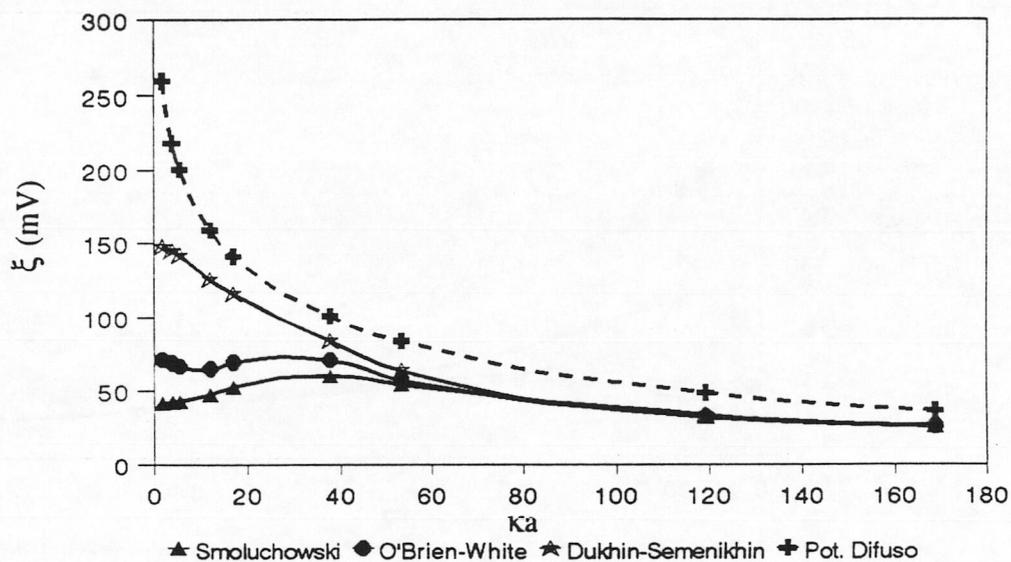


Fig.4.36 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex AD-1 con NaCl

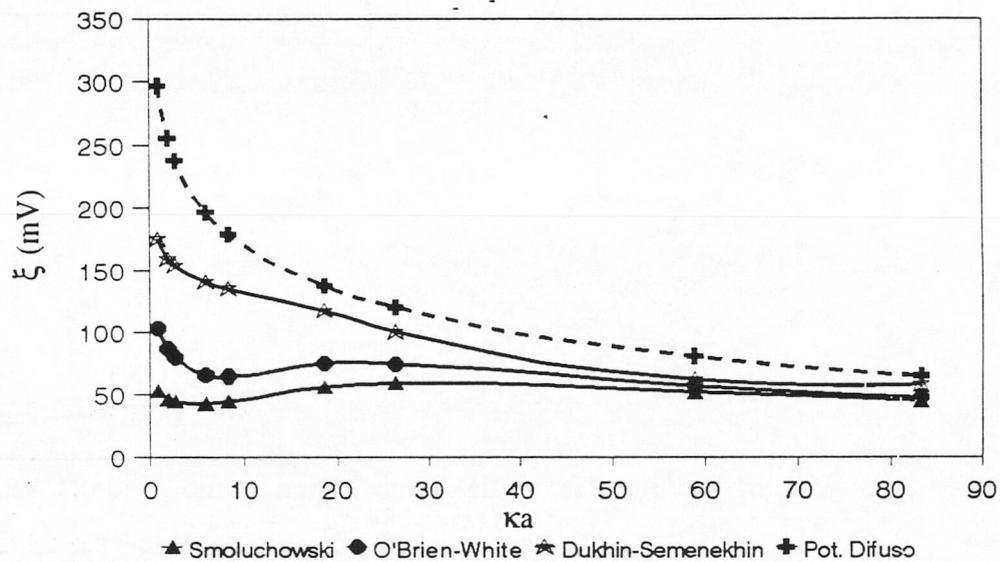


Fig.4.37 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DBG-1 con KBr

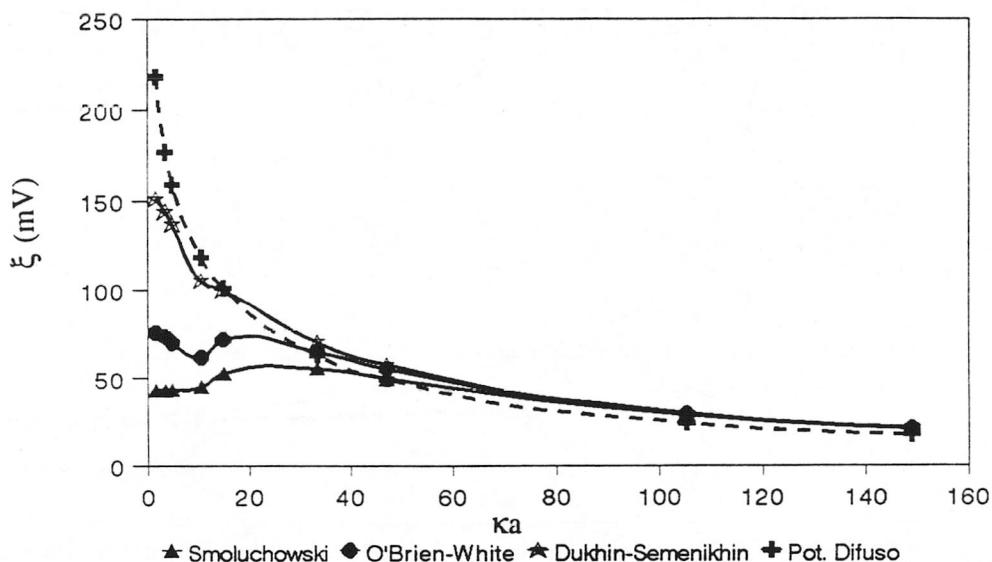


Fig.4.38 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DBG-2 con KBr

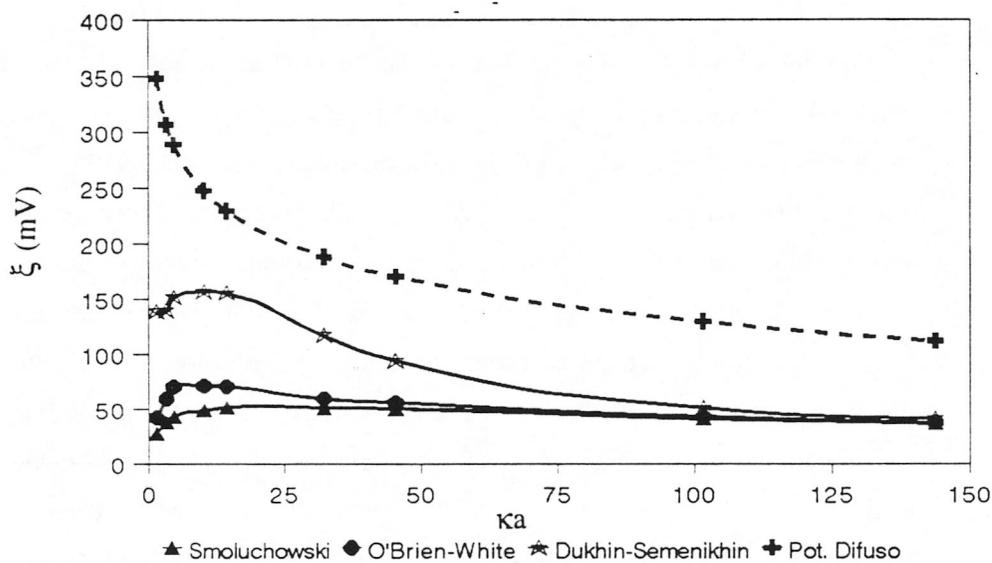


Fig.4.39 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DJL-5 con KBr

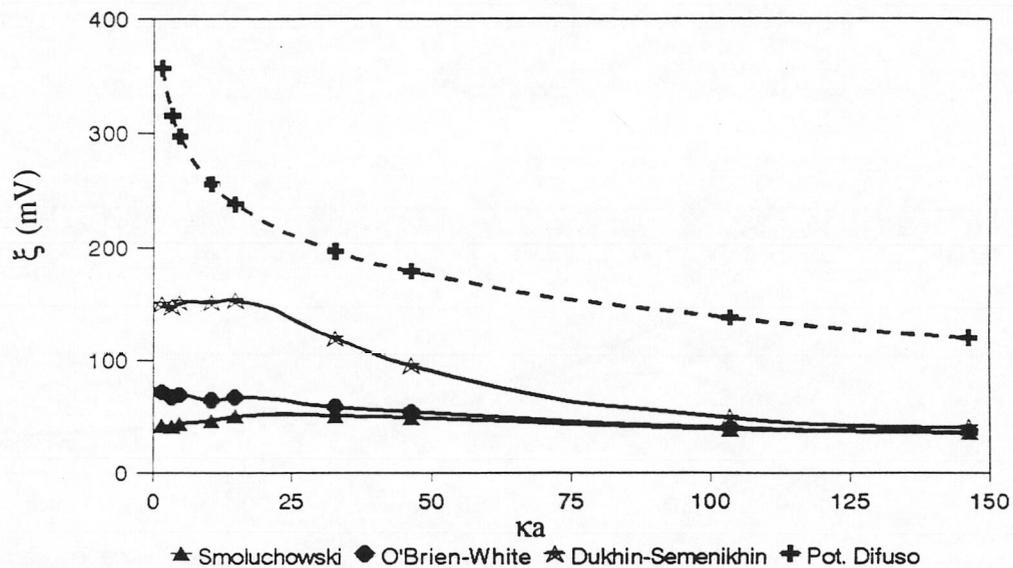


Fig.4.40 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DJL-6 con KBr

Con respecto a los potenciales- ζ de las Figuras anteriores, podemos observar que los potenciales más bajos corresponden a los obtenidos a partir de la ecuación de Smoluchowski y sigue manteniéndose el máximo de igual forma que ocurría en las gráficas de μ_e -log [NaCl]. La introducción del efecto de la polarización de la doble capa difusa, potencial- ζ de O'Brien-White, produce un incremento de los ζ , pero el máximo se conserva de igual forma que en la teoría de Smoluchowski. Sin embargo, los ζ obtenidos a partir de la teoría de Dukhin-Semenikhin, donde se tiene en cuenta no sólo la polarización debida a los iones de la capa difusa sino además la de los iones en el interior al plano de deslizamiento, mejora los resultados considerablemente, llegando a desaparecer prácticamente el máximo en todos los látex (hay que tener en cuenta que los datos del potencial- ζ para $\kappa a \leq 20$ deben entenderse como aproximaciones, ya que la teoría utilizada es estrictamente válida para valores mayores que este radio electrocinético). Por tanto, los resultados parecen indicar que el efecto de la conductancia superficial anómala es el principal responsable de la aparición del máximo en la movilidad

electroforética. Otros autores han obtenido resultados similares al aplicar la teoría de Dukhin-Semenikhin tanto para látex aniónicos como catiónicos (44-47).

A medida que el radio electrocinético aumenta, y por tanto se produce la compresión de la doble capa, las tres teorías tienden a coincidir al ir desapareciendo los efectos de polarización.

Con objeto de cuantificar el efecto de la conductividad superficial anómala, se ha representado el factor Rel ($\log \text{Rel}$) frente al radio electrocinético para los distintos látex.

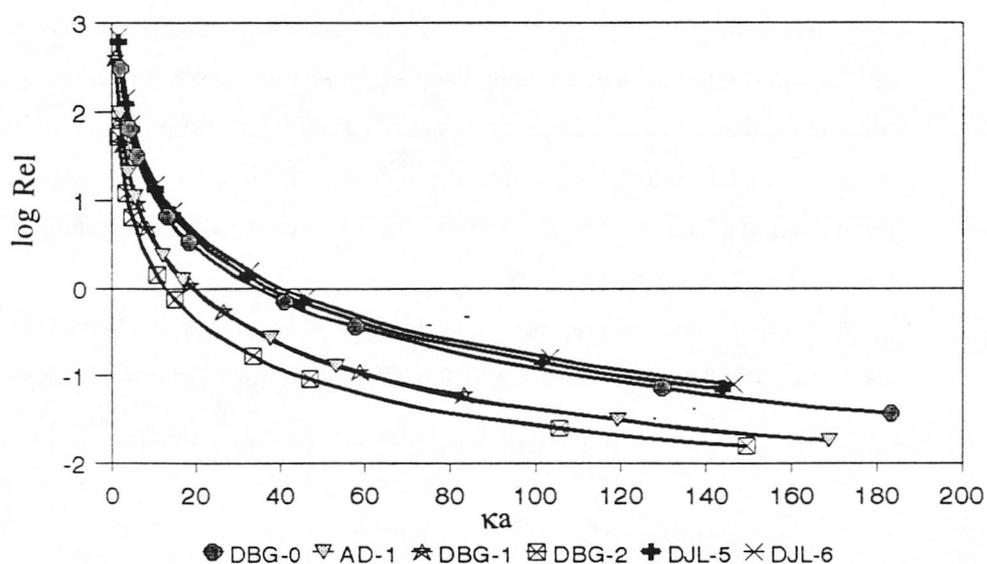


Fig.4.41 *Log Rel en función del radio electrocinético para los distintos látex*

Puede observarse que el efecto es menor para los látex con menores densidades superficiales de carga, siendo el mínimo efecto para el DBG-2 y el máximo para DJL-5 y DJL-6. Esto implicaría que las mayores diferencias en movilidad deberían encontrarse para los látex carboxilo. Pero como comentamos en la parte de movilidad electroforética, estos látex son los que presentan menores variaciones en la μ_c en todo el intervalo de concentraciones. Por tanto, a pesar de que la teoría de Dukhin-Semenikhin da los mejores resultados en la transformación

de μ_e en potencial- ζ , la conductancia superficial anómala puede que afecte de distintas formas dependiendo del tipo de grupos superficiales que tengan las partículas.

Otro resultado destacable es el comportamiento del potencial difuso (Ψ_d), según los distintos látex. Teóricamente Ψ_d también debería converger a altos valores de κa con el potencial- ζ . Sin embargo esto sólo se cumple para los látex con bajas densidades superficiales de carga (AD-1, DBG-1 y DBG-2), mientras que para los látex con $\sigma \geq 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (DBG-0, DJL-5 y DJL-6) las diferencias son apreciables y aumentan cuanto mayor es la carga del látex. Resultados con tendencia similar, aunque las variaciones de carga fueron superiores, se han encontrado con anterioridad en nuestro grupo de investigación (46). Sin embargo, no hay explicación clara para este comportamiento, algunos autores (48) señalan que podría deberse a la formación de una capa de líquido en la superficie de la partícula del látex con poca movilidad hidrodinámica, en la que sin embargo los iones mantendrían cierta movilidad. La capa sería mayor al aumentar la densidad superficial de carga del látex, con lo cual se haría más patente la diferencia entre el potencial electrocinético y el difuso.

A continuación mostramos en la Figuras 4.42-47 los potenciales- ζ calculados para el electrolito MgSO_4 . En estas gráficas también incluimos el potencial difuso

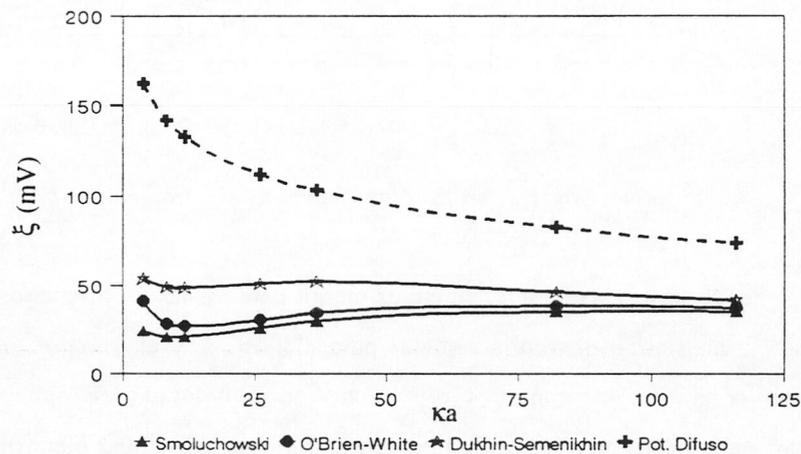


Fig.4.42 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DBG-0 con MgSO_4

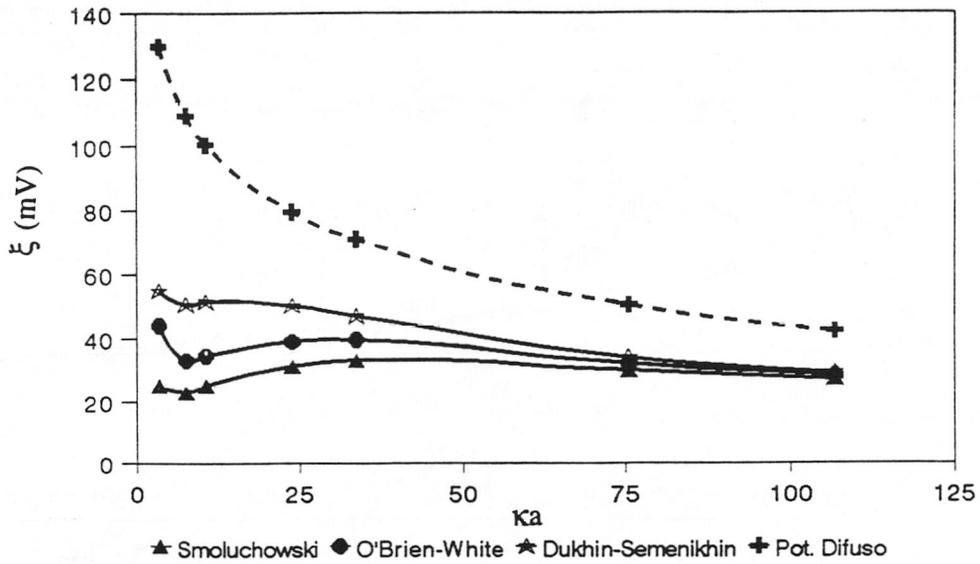


Fig.4.43 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex AD-1 con $MgSO_4$

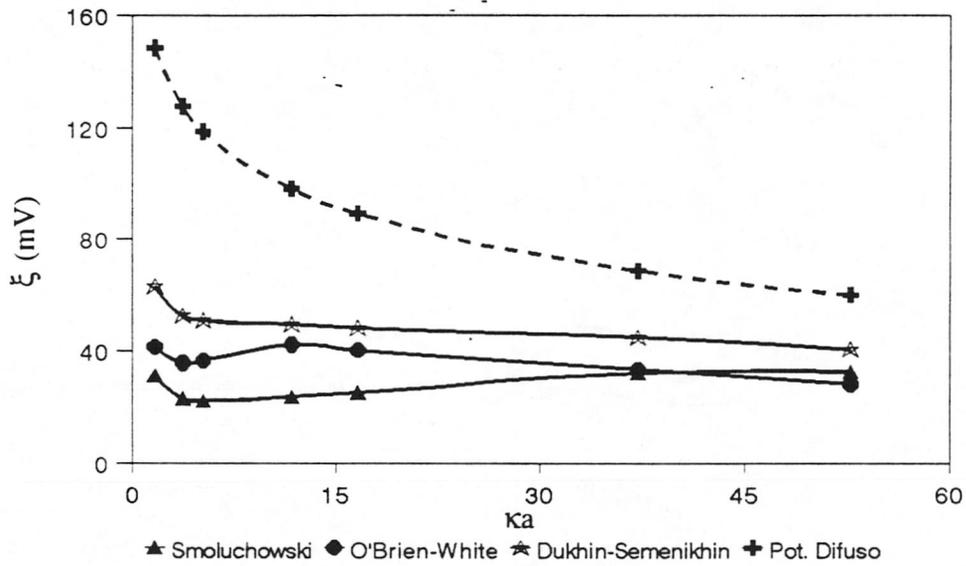


Fig.4.44 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DBG-1 con $MgSO_4$

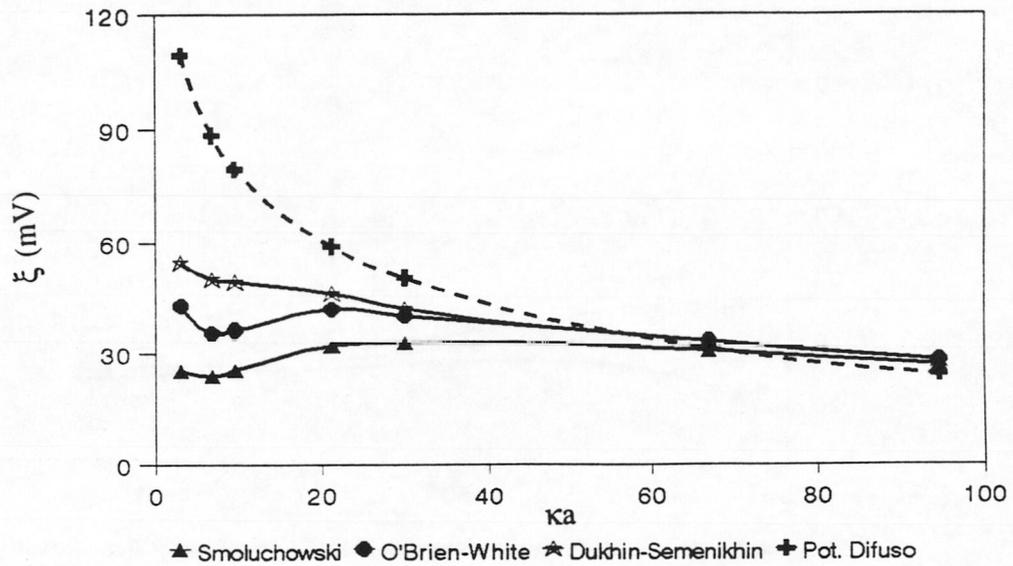


Fig.4.45 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DBG-2 con $MgSO_4$

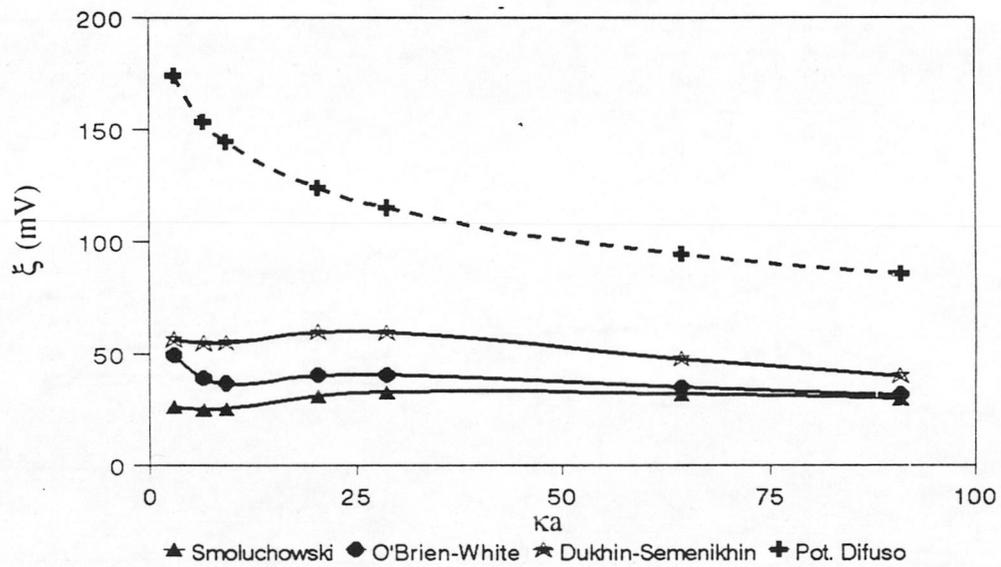


Fig.4.46 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DJL-5 con $MgSO_4$

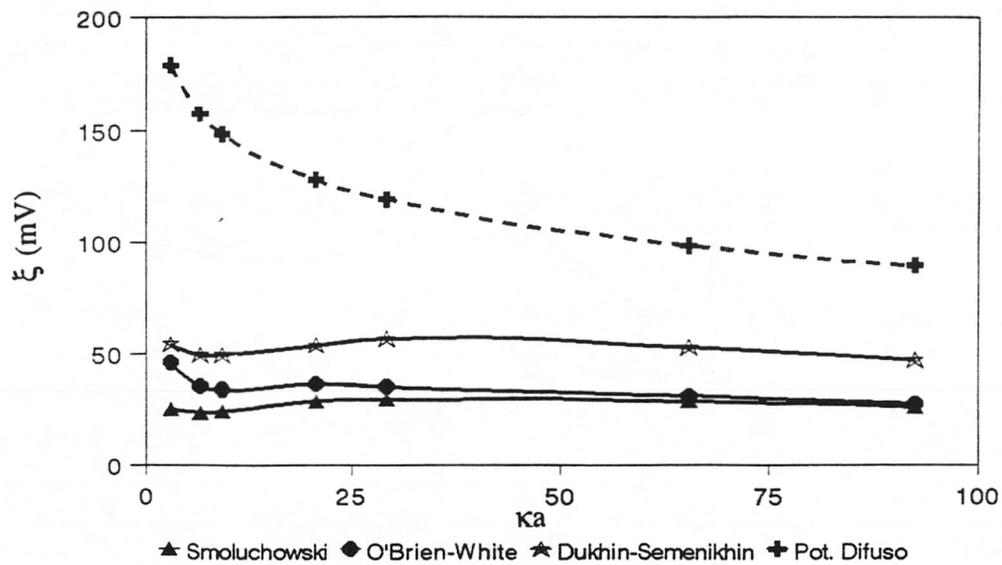


Fig.4.47 Potenciales- ζ y difuso en función del radio electrocinético para el látex DJL-6 con $MgSO_4$

Los resultados son comparables a los obtenidos con el NaCl. El mejor de ellos corresponde al potencial- ζ de Dukhin-Semenikhin, aunque para los látex DJL-5 y DJL-6 el potencial- ζ calculado a través de O'Brien y White también elimina el máximo, dando un decrecimiento continuo en todo el intervalo de concentraciones.

Los látex con baja carga en general siguen manteniendo la convergencia del potencial difuso con el potencial- ζ , mientras que en los látex de mayor carga esta diferencia se reduce a la mitad con respecto al NaCl.

Dado que la teoría de Dukhin-Semenikhin sólo es aplicable a electrolitos simétricos, la transformación de μ_e en ζ para el el Na_2SO_4 y $CaCl_2$ se ha realizado a través de las teorías de Smoluchowski (SMOL) y O'Brien-White (O-W). La representación del potencial- ζ la hacemos ahora en función del $\log \kappa^{-1}$, lo que implica que las menores concentraciones o radios electrocinéticos tienen un valor elevado de $\log \kappa^{-1}$. En las Figuras 4.48-50 presentamos los resultados obtenidos de ζ con el Na_2SO_4 .

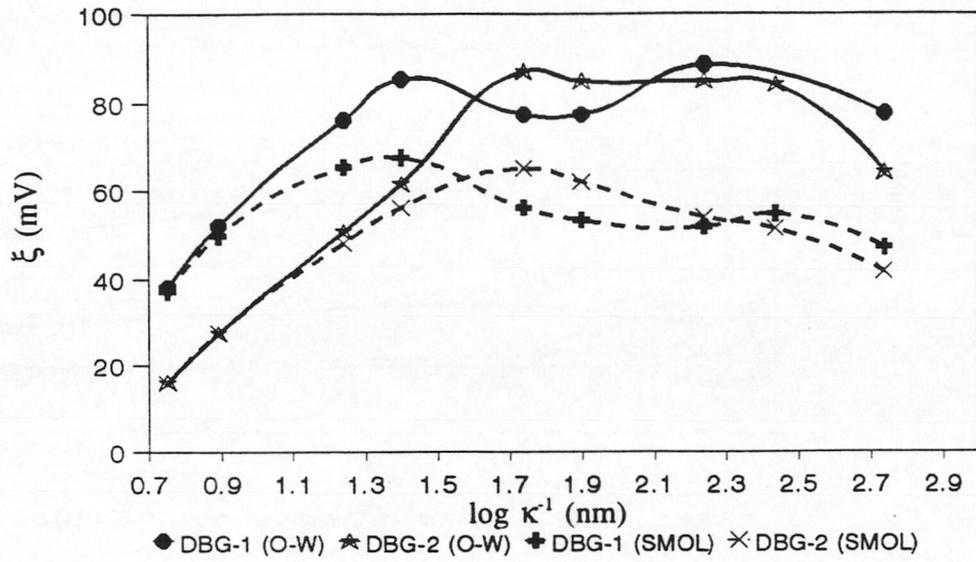


Fig. 4.48 Potencial- ζ en función de $\log \kappa^{-1}$ para los látex DBG-0 y AD-1 con Na_2SO_4

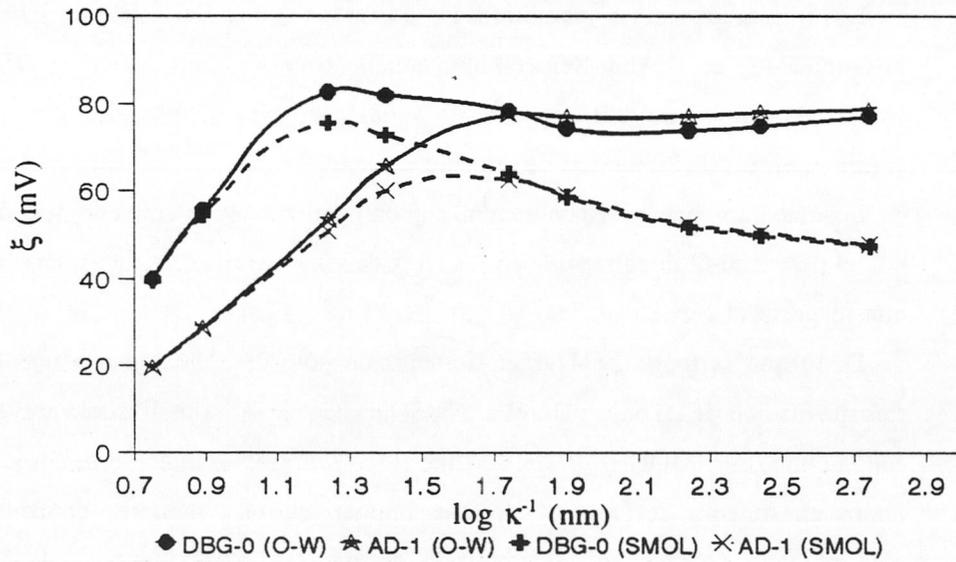


Fig. 4.49 Potencial- ζ en función de $\log \kappa^{-1}$ para los látex DBG-1 y DBG-2 con Na_2SO_4

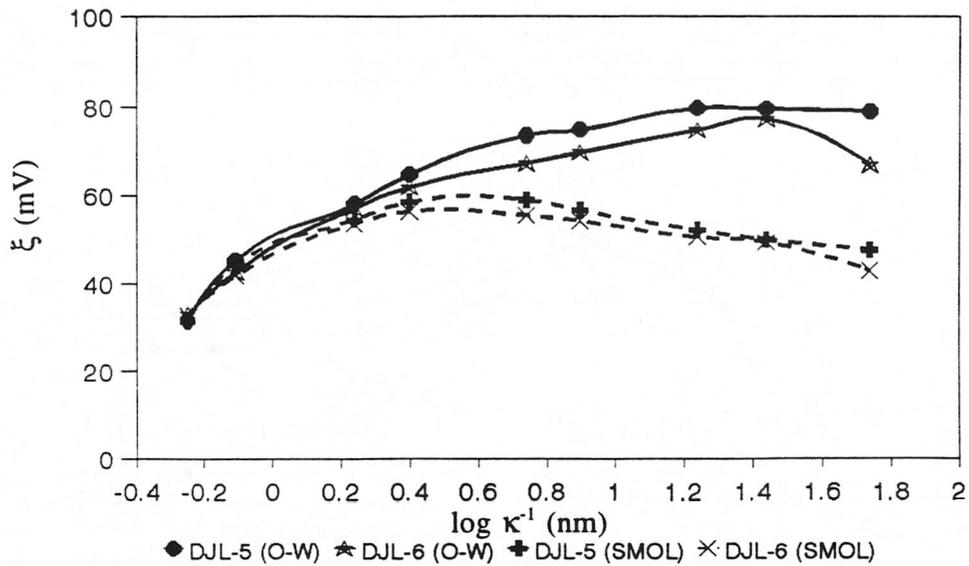


Fig. 4.50 Potencial- ζ en función de $\log \kappa^{-1}$ para los látex DJL-5 y DJL-6 con Na_2SO_4

De forma general observamos en las tres Figuras que los potenciales de Smoluchowski (líneas discontinuas) son menores que los de O'Brien-White, como ya comentamos para los electrolitos simétricos y tienden a converger a bajos κ^{-1} , es decir, cuando se ha superado el máximo de μ_e y la doble capa está bastante comprimida.

En las Figuras 4.48 y 4.49 vemos que cuando la doble capa está muy expandida (altos valores de $\log \kappa^{-1}$, los potenciales de los látex DBG-0 y AD-1, y DBG-1 y DBG-2 son muy similares tanto para el potencial de SMOL como para el de O-W y las diferencias de comportamiento de cada pareja de látex se ponen de manifiesto a partir del máximo debido a la diferente densidad superficial de carga que presentan.

El comportamiento de los látex DJL-5 y DJL-6 (Figura 4.50) es prácticamente igual en todo el intervalo de κ^{-1} y el máximo desaparece al aplicar la solución de O-W.

Las Figuras 4.51-53 muestran los resultados con el electrolito CaCl_2 . Las líneas discontinuas corresponden a los potenciales de SMOL.

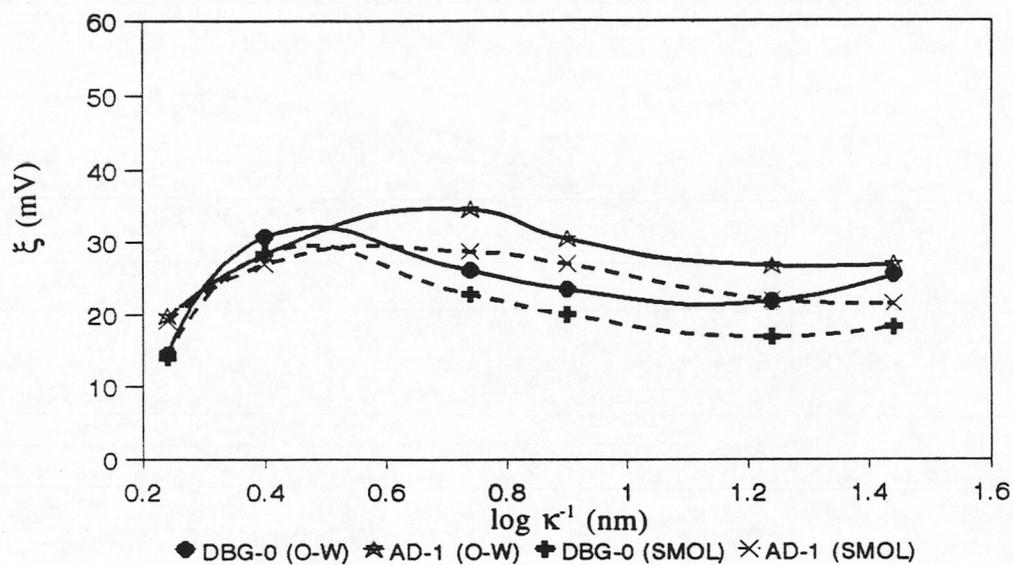


Fig. 4.51 Potencial- ζ en función de $\log \kappa^{-1}$ para los látex DBG-0 y AD-1 con CaCl_2

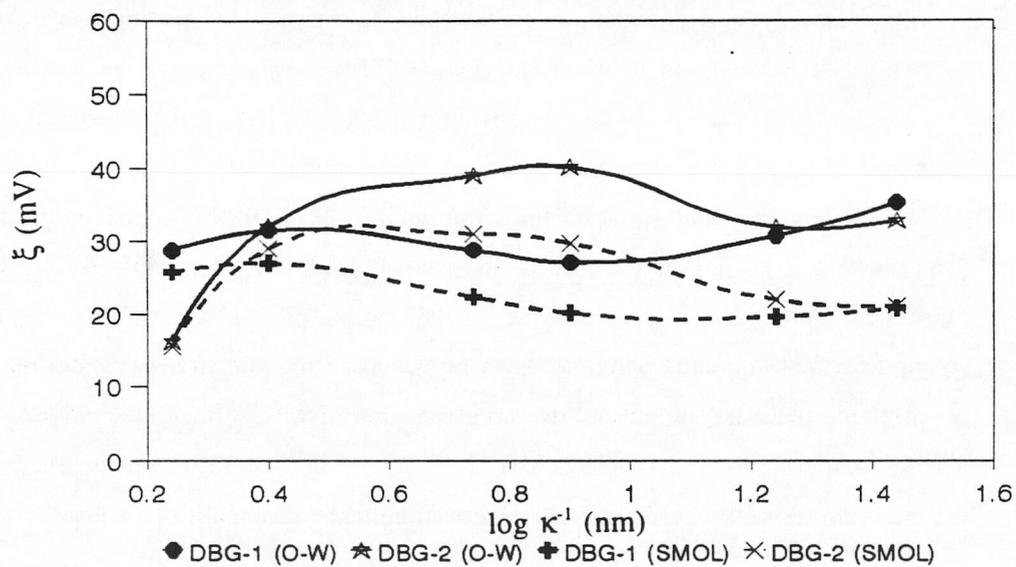


Fig. 4.52 Potencial- ζ en función de $\log \kappa^{-1}$ para los látex DBG-1 y DBG-2 con CaCl_2

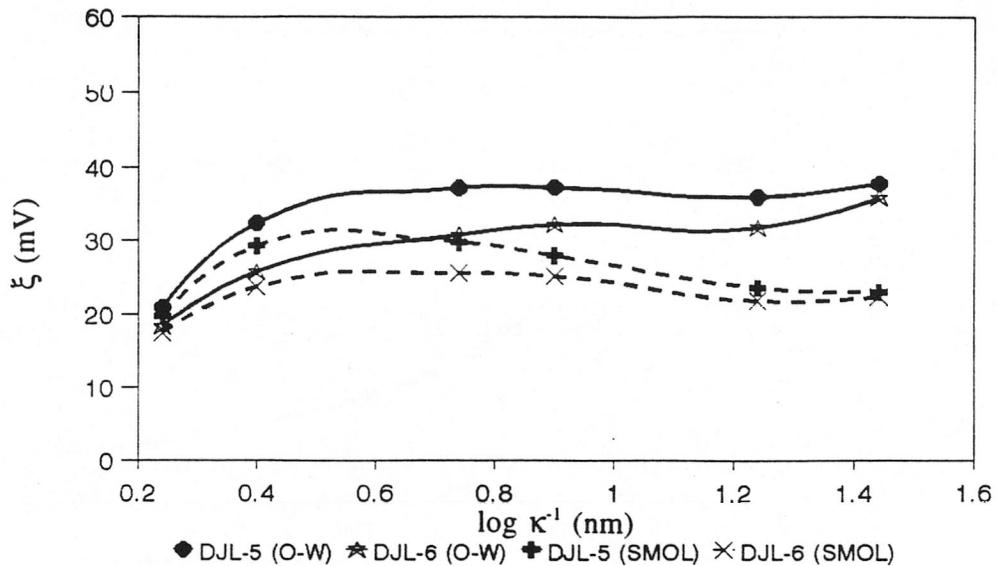


Fig. 4.53 Potencial- ζ en función de $\log \kappa^{-1}$ para los látex DJL-5 y DJL-6 con CaCl_2

Centrándonos en los potenciales de O-W podemos destacar que aunque a muy bajas concentraciones de electrolito (alta κ^{-1}), los ζ de las parejas de látex de cada Figura tienden a coincidir; a medida que disminuye el espesor de la doble capa, se observa como los látex más cargados (DBG-0, DBG-1 y DJL-6) tienen potenciales menores que los menos cargados (AD-1, DBG-2 Y DJL-5). Esta diferencia que no se pone de manifiesto cuando la carga del contraión es +1, nos lleva a concluir que la adsorción de iones Ca^{2+} es mayor cuanto mayor es la carga del látex.

Una vez más el máximo desaparece para los látex carboxilos (Figura 4.53) al aplicar la solución de O-W y los valores de los potenciales de ambos látex vuelven a converger cuando la doble capa está muy comprimida.

Por último representamos los potenciales- ζ frente a κa para el AD-1, DBG-1 y DJL-5 (Figuras 4.54-56) con el electrolito LaCl_3 .

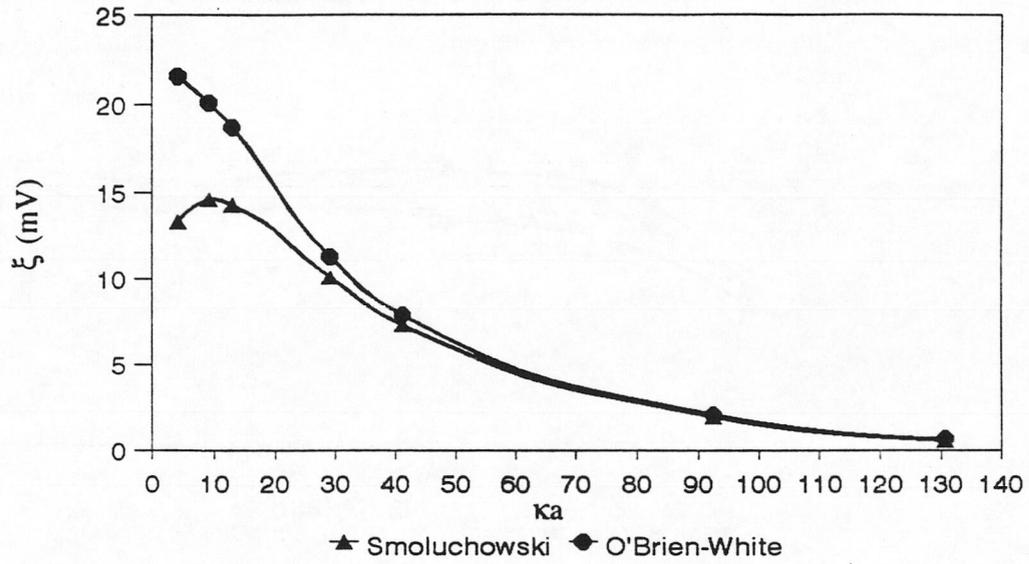


Fig 4.54 Potencial- ζ frente a ka para el látex AD-1 con $LaCl_3$

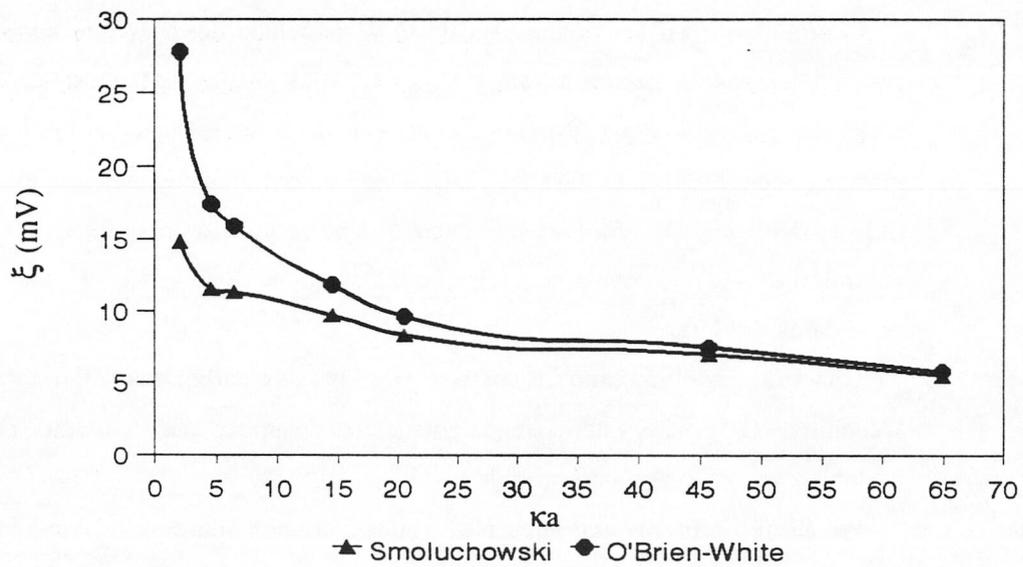


Fig 4.55 Potencial- ζ frente a ka para el látex DBG-1 con $LaCl_3$

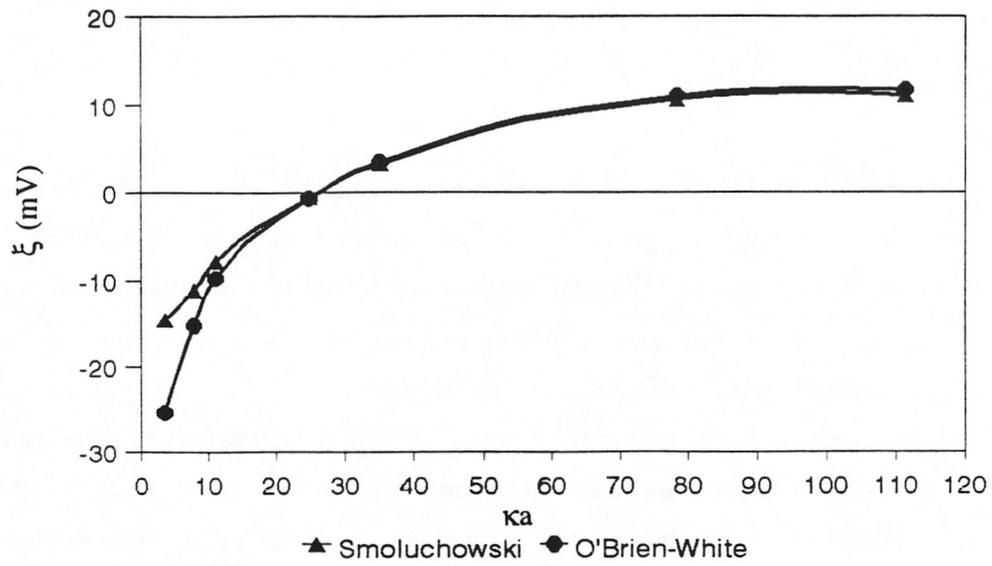


Fig 4.56 Potencial- ζ frente a κa para el látex DJL-5 con LaCl_3

En estos casos el máximo de ζ desaparece, como ya ocurría con los valores de μ_e frente a este electrolito para todos los látex, y el potencial calculado por Smoluchowski y O'Brien-White decrece monótonamente hacia cero, o incluso cambia de signo para los látex DJL-5 y DJL-6.

IV.3 ESTABILIDAD COLOIDAL

IV.3.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los parámetros fundamentales a estudiar en la caracterización de un sistema coloidal es su resistencia a la agregación, esto es, la capacidad de las partículas para permanecer de forma independiente en el medio que las rodea durante largos períodos de tiempo. Si esto ocurre se dice que las partículas coloidales son **estables**, si por el contrario la agregación se da fácilmente el sistema se considera **inestable**.

Cuando se habla, en líneas generales, de estabilidad coloidal se suele distinguir entre dos clases de materiales, los cuales en sistemas acuosos, se conocen como coloides hidrofílicos e hidrofóbicos. Los primeros son macromoléculas solubles en agua tales como proteínas, almidones, etc., que aunque deberían estar en verdadera disolución, el gran tamaño de las moléculas les confiere alguna de las propiedades de partículas dispersas. Debido a su solubilidad, los coloides hidrofílicos en agua son termodinámicamente estables y pueden ser inducidos a la agregación sólo si cambiamos las condiciones de solvencia, por ejemplo, variando la temperatura o por adición de grandes cantidades de sales inorgánicas.

Los coloides hidrofóbicos, por el contrario, contienen materiales de muy baja solubilidad, que hace que se encuentren en un estado muy dividido. En este caso, las partículas no son estables en un sentido termodinámico, pero son estables cinéticamente debido a la repulsión entre ellas, que evita el que formen agregados permanentes. En la mayoría de los casos, la repulsión es de naturaleza eléctrica ya que la gran mayoría de los coloides en disolución acuosa están cargados.

Las dos clases de interacciones coloidales más importantes son la atracción de van der Waals y la repulsión eléctrica. Estas interacciones forman la base de la conocida *teoría DLVO*, desarrollada independientemente por Deryaguin y Landau (49) y Verwey y Overbeek (50). Aunque gran cantidad de resultados experimentales se pueden explicar a partir de esta teoría, por lo menos de forma semicuantitativa, hay muchos casos donde están envueltos otros tipos

de interacciones a las cuales se les conoce como fuerzas *extra* o *no-DLVO*. Estas están a menudo asociadas con la hidratación de iones en la superficie de las partículas y generalmente dan una repulsión extra. También se conocen efectos hidrofóbicos que pueden llegar a ser importantes a distancias muy cortas dando una atracción extra entre las partículas. Otros efectos relevantes se dan por la presencia de polímeros adsorbidos sobre las partículas, dando repulsión (*interacción estérica*) o atracción (*punteo*). El problema para determinar estas fuerzas, es que no existe ninguna base teórica rigurosa que permita su cuantificación y aunque existen en la literatura (51-57) métodos para calcularlas, todos conllevan una serie de parámetros ajustables de difícil interpretación.

IV.3.2 FUERZAS DE INTERACCIÓN ENTRE COLOIDES

IV.3.2.a TEORÍA DLVO

De acuerdo con la teoría DLVO, la estabilidad de suspensiones coloidales en un medio dieléctrico se determina por la energía repulsiva de interacción electrostática (V_R) y la energía atractiva (fuerzas de dispersión) de London-van der Waals (V_A). La energía de interacción total vendrá dada por la suma algebraica de ambas:

$$V_T = V_R + V_A \quad [4.48]$$

La energía de repulsión electrostática debida al solapamiento de las dobles capas eléctricas para partículas esféricas idénticas, viene dada por:

$$V_R = \frac{64 nKT}{\kappa} (a + \Delta) \gamma_o^2 e^{-\kappa (H-2\Delta)} \quad [4.49]$$

donde n es el número de partículas por unidad de volumen, a es el radio de la partícula, Δ el

espesor de la capa de Stern y

$$\gamma_o = \operatorname{tagh} \left(\frac{zF\Psi_d}{4KT} \right) \quad [4.50]$$

La energía de atracción para dos partículas iguales de radio a separadas a una distancia H de sus superficies fue dada por Hamaker (58):

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{H(4a+H)} + \frac{2a^2}{(2aH)^2} + \ln \frac{H(4a+H)}{(2a+H)^2} \right) \quad [4.51]$$

para distancias pequeñas ($H \ll a$) la ecuación [4.51] puede escribirse como:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left(\frac{L}{H} + 2 \ln \frac{H}{L} \right) \quad [4.52]$$

donde

$$L = a + \frac{3}{4}H \quad [4.53]$$

y A es la denominada constante de Hamaker característica de cada material.

Combinando las ecuaciones [4.49] y [4.52] obtenemos la energía total de interacción

$$V_T = \frac{64nKT}{\kappa} (a+\Delta) \gamma_o^2 e^{-\kappa(H-2\Delta)} - \frac{A}{12} \left(\frac{L}{H} + 2 \ln \frac{H}{L} \right) \quad [4.54]$$

En la Figura 4.57 aparecen las energías atractivas y repulsivas, así como la energía total de

interacción en función de la distancia. En el caso elegido la repulsión vale más que la atracción sobre un amplio intervalo de separación, dando una barrera de energía potencial y estabilidad coloidal. Dos partículas coloidales necesitarían poseer una energía suficiente para superar esta barrera y formar un agregado. En el caso de partículas sometidas al movimiento Browniano, su energía cinética media es $3/2 KT$, y para una barrera con una altura de varias unidades de KT , muy pocas colisiones serían eficientes. Una vez que se ha logrado superar esta barrera, las partículas se mantendrían en un profundo *mínimo primario*, del cual es muy improbable que puedan salir. En principio la atracción de van der Waals es infinitamente fuerte si las partículas se ponen en contacto y el mínimo primario tendría una profundidad infinita. De todas formas hay efectos que limitan el grado de aproximamiento y la profundidad del mínimo primario puede hacerse en algunos casos menos profunda.

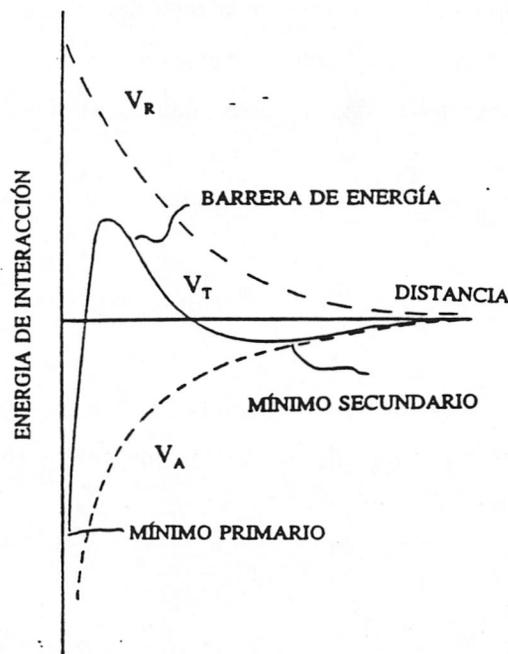


Fig. 4.57 Diagrama de energía potencial en función de la distancia

Otra característica importante de la Figura 4.57 es el *mínimo secundario* que aparece en la curva de energía potencial. Este es una consecuencia matemática de las diferentes dependencias que presentan las interacciones eléctricas y de van der Waals con la distancia. Mientras que la primera decae exponencialmente, la segunda sigue "power law", la cual le da un decrecimiento más lento a distancias mayores. En otras palabras, la atracción vale más que la repulsión a una cierta distancia, por lo que, en principio, la agregación podría ocurrir sin que las partículas lleguen a ponerse en contacto. En la práctica este efecto será más significativo con partículas no demasiado pequeñas y en soluciones de moderada fuerza iónica. Con partículas pequeñas, la profundidad del mínimo estará limitada por la relativa debilidad de la atracción de van der Waals. A baja fuerza iónica, la repulsión entre las dobles capas es tan grande como para que la atracción sea relevante en relación a la energía térmica de las partículas.

Para reducir la altura de la barrera y así producir la agregación de las partículas mediante el mínimo primario, habrá que disminuir la repulsión eléctrica. Esto se consigue aumentando la fuerza iónica del medio, que como ya hemos comentado, produce la compresión de la doble capa eléctrica. Al añadir la sal, habrá un punto en el que dicha barrera desaparezca, y en este punto se cumplirá:

$$\frac{dV_T}{dH} = 0 \quad y \quad V_T = 0 \quad [4.55]$$

aplicando estas condiciones a la ecuación [4.54] llegamos a una expresión que nos relaciona la *concentración crítica de coagulación* con la constante de Hamaker y el potencial difuso de las partículas:

$$c.c.c. = cte \frac{\gamma^4}{A^2 z^6} \left(1 - \frac{3}{2\kappa a} + \frac{4}{\kappa a} \ln \kappa a \right) \left(1 + \frac{2\Delta}{a} \right) e^{4\Delta\kappa} \quad [4.56]$$

donde la constante depende sólo de las propiedades del medio de dispersión y viene dada por la expresión:

$$cte = \frac{3^2 2^7 e^{-2} (4\pi\epsilon\epsilon_0)^3 (RT)^5}{nF^6} \quad [4.57]$$

que para c.c.c. en mol/cm³ y A en Julios toma el valor de $3.6 \cdot 10^{-36}$.

Cuando las partículas han sido totalmente desestabilizadas por la adición de una cantidad suficiente de sal, la coagulación ocurre a una velocidad que depende de la frecuencia de colisión de las partículas. Esta es conocida como *coagulación rápida* (K_r), un término que aunque no implica nada acerca de la velocidad absoluta de floculación, indica que la velocidad no puede ser incrementada por futuras adiciones de sal. A bajas concentraciones de sal (por debajo de la c.c.c.) ocurre la *coagulación lenta* (K_l) a una velocidad que depende de la altura de la barrera de energía potencial. La relación entre la velocidad de floculación lenta y rápida se denomina *factor de eficiencia de colisión*, α , y representa la fracción de colisiones que dan lugar a la formación de un agregado. El parámetro normalmente utilizado en sistemas coloidales es la inversa del factor de eficiencia y se conoce como *factor de estabilidad*, W :

$$W = \frac{1}{\alpha} = \frac{K_r}{K_l} \quad [4.58]$$

Este dependerá de la forma de la barrera de energía potencial; cuanto mayor sea la barrera, menor será el número de colisiones efectivas. Este problema fue tratado por Fuchs (59) en términos de difusión en un campo de fuerzas, llegando a la siguiente expresión para el factor de estabilidad:

$$W = 2 \int_0^{\infty} \frac{\exp(V_T / KT)}{(H+2)^2} dH \quad [4.59]$$

donde V_T es la energía de interacción entre dos esferas de radio a , separadas una distancia d , y $H = d/a$.

El efecto del aumento de la concentración de electrolito se puede calcular a partir de la ecuación [4.59] usando las expresiones apropiadas de las energías atractiva y repulsiva que dan V_T . Reerink y Overbeek (60) obtuvieron una expresión que relaciona $\log W$ con $\log C$:

$$\frac{d \log W}{d \log C} = -2.15 \cdot 10^9 \left(\frac{a \gamma^2}{z^2} \right) \quad [4.60]$$

La ecuación [4.60] aplicada a concentraciones por debajo de la c.c.c. predice una dependencia lineal de $\log W$ con $\log C$ (asumiendo un valor constante de γ). Para concentraciones mayores, el factor de estabilidad permanece constante ($W=1$) ya que la agregación ocurre a la máxima velocidad. Por esta razón, los datos de estabilidad generalmente se representan en la forma $\log W$ - $\log C$ y el valor de la c.c.c. se obtiene de la intersección de ambas líneas.

1V.3.2.b FUERZAS NO-DLVO

Efectos de Hidratación

La naturaleza del agua que rodea a las partículas a distancias muy cortas de éstas puede ser muy diferente del agua de la disolución por varias razones. Como ya hemos visto, las partículas coloidales se pueden estabilizar por la carga superficial, lo que implica la existencia de grupos iónicos en la superficie, o iones adsorbidos, junto con algunos contraiones íntimamente

asociados (en la capa de Stern). Ya que los iones en disolución tienden a estar hidratados, podemos suponer que los iones superficiales están también asociados con una cierta cantidad de "agua ligada". Se ha postulado (61) que el efecto "estructura" de una superficie sobre el agua adyacente puede extenderse a largas distancias, pero solamente se apreciará un efecto significativo sobre la estabilidad coloidal cuando estén envueltas pocas capas moleculares. La principal consecuencia de la hidratación de la superficie de las partículas es un incremento en la repulsión al aproximarse entre ellas, debido a la necesidad de los iones de perder esa agua de hidratación si se quiere alcanzar el "contacto" entre las partículas (56,57). Esto implica la realización de un trabajo y por tanto un aumento de la energía libre del sistema .

El alcance de estas fuerzas de hidratación es muy apreciable en relación al alcance de la repulsión de la doble capa, y tiene su efecto más significativo en la estabilidad coloidal a altas fuerzas iónicas (62).

Interacción hidrofóbica

En la Introducción, la distinción entre coloides hidrofóbicos e hidrofílicos la hicimos en términos referidos a la solubilidad de los materiales en el agua. Para el caso de polímeros de látex, la superficie de las partículas poseerá regiones hidrofílicas, por el hecho de tener carga, y porciones hidrofóbicas. Cuanto menor sea la densidad de grupos iónicos superficiales habrá mayores áreas hidrofóbicas y aumentará la posibilidad de otro tipo de interacción la cual puede dar lugar a una atracción apreciable, denominada *interacción hidrofóbica*. Los primeros en cuantificar este tipo de fuerzas fueron Israelachvili y Pashley (51) midiendo superficies de mica cubiertas de surfactantes. Ellos y otros investigadores (51-54) mostraron que esta fuerza no-DLVO es atractiva y puede ser de 10 a 100 veces mayor que la fuerza de dispersión. Israelachvili y Pashley indicaron que las fuerzas hidrofóbicas varían exponencialmente en el intervalo de 0 a 10 nm (51):

$$F/R = -C \exp\left(\frac{-H}{D_0}\right) \quad [4.61]$$

donde R es la curvatura de la superficie de mica, D_0 un parámetro referido a la longitud de decaimiento y C un parámetro pre-exponencial. Según los autores, para superficies muy hidrofóbicas con ángulos de contacto mayores de 90° , la fuerza hidrofóbica puede ser descrita mejor por una función doble exponencial.

Interacción estérica

Capas adsorbidas sobre las partículas, sobre todo de polímeros, pueden desempeñar un gran papel en la estabilidad coloidal. En algunos casos, pequeñas cantidades de polímero adsorbido pueden provocar la floculación por un mecanismo de puenteo. Por el contrario, si las cantidades adsorbidas son mayores, los polímeros pueden aumentar considerablemente su estabilidad por un efecto que generalmente se conoce como *estabilización estérica* (55). Los polímeros más efectivos para producir estabilización estérica son aquellos que presentan alguna afinidad por la superficie de la partícula, de forma que puedan adsorberse sobre ésta, pero que la adsorción se produzca de tal forma que las cadenas del polímero se extiendan hacia la fase acuosa. El mejor ejemplo es la adsorción de *copolímeros en bloque*, los cuales tienen una parte que se adsorbe fuertemente sobre las partículas (por fuerzas hidrófobas) y otra de tipo hidrofílico que se proyecta hacia la fase acuosa. Cuando las partículas están muy próximas las capas adsorbidas se ponen en contacto y se solapan las cadenas hidrofílicas. Estas cadenas están hidratadas y su solapamiento debería causar la deshidratación y por tanto un incremento de la energía libre por lo que el proceso no ocurriría de forma espontánea.

Un parámetro influyente en la estabilización estérica es la longitud de las capas adsorbidas ya que si éstas son muy delgadas, las partículas podrán aproximarse mucho y la atracción de van der Waals entre ellas será suficiente como para que la adhesión se produzca. Si las capas

son más largas, el solapamiento de las cadenas comenzará cuando las partículas estén suficientemente separadas y la atracción de van der Waals será muy débil.

El otro parámetro importante es el tamaño de las partículas, como se desprende de la ecuación [4.51]. Las partículas grandes se atraerán con más fuerza que las pequeñas a una distancia dada, por lo que necesitarán capas estabilizantes más largas para prevenir la cohesión.

1V.4 MÉTODO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Un método conveniente para obtener el factor de estabilidad ($W = K_r/K_l$) es medir la velocidad de coagulación de una dispersión mediante la variación de la absorbancia con el tiempo (60) de tal forma que:

$$W = \frac{\left(\frac{\delta \tau}{\delta t}\right)_{RAPIDA}}{\left(\frac{\delta \tau}{\delta t}\right)_{LENTA}} = \frac{\left(\frac{\delta A}{\delta t}\right)_{RAPIDA}}{\left(\frac{\delta A}{\delta t}\right)_{LENTA}} \quad [4.62]$$

En la Figura 4.58 se presenta un ejemplo de la variación de la absorbancia con el tiempo, el primer efecto que se observa es una disminución de la absorbancia debida al efecto de la dilución, después un aumento de forma lineal con el tiempo, debido a la producción de dobletes a partir de partículas primarias, y por último se alcanza un valor límite una vez que se han formado ya la mayor parte de los agregados posibles.

Para provocar la floculación añadiremos un electrolito, a una dispersión de látex en un pH determinado y calcularemos el valor de la pendiente mediante la utilización de un programa de ordenador (64).

Si queremos que los registros de los estadíos iniciales del proceso de coagulación rápida sean correctos, hemos de conseguir una adición y homogeneización del electrolito que sean rápidas.

Para ello el Dr. Miguel Cabrerizo Vílchez ha diseñado el dispositivo que aparece en la Figura 4.59. Este dispositivo de mezcla y adición (DMA) disminuye los tiempos de adición y estandariza el proceso de mezcla al disminuir los errores inherentes al método de subida y bajada normal de la cápsula de electrolito. Esencialmente, el DMA consta de un tubo cilíndrico metálico inerte con una plataforma cilíndrica en su interior. La plataforma puede moverse a lo largo de la dirección longitudinal del tubo. Sobre la plataforma una jeringa con una larga aguja montada, contiene el electrolito. Comprimiendo el muelle ligado a la plataforma, el DMA se lleva a la posición de disparo. Posteriormente la jeringa será introducida en la dispersión y el muelle quedará relajado, por lo que la disolución de electrolito se diluirá en la muestra, iniciándose el proceso de coagulación.

A continuación en las Figuras 4.60-65 mostramos las curvas de estabilidad $\log W$ en función del $\log [KBr]$ obtenidas experimentalmente para cada látex a diferentes pH.

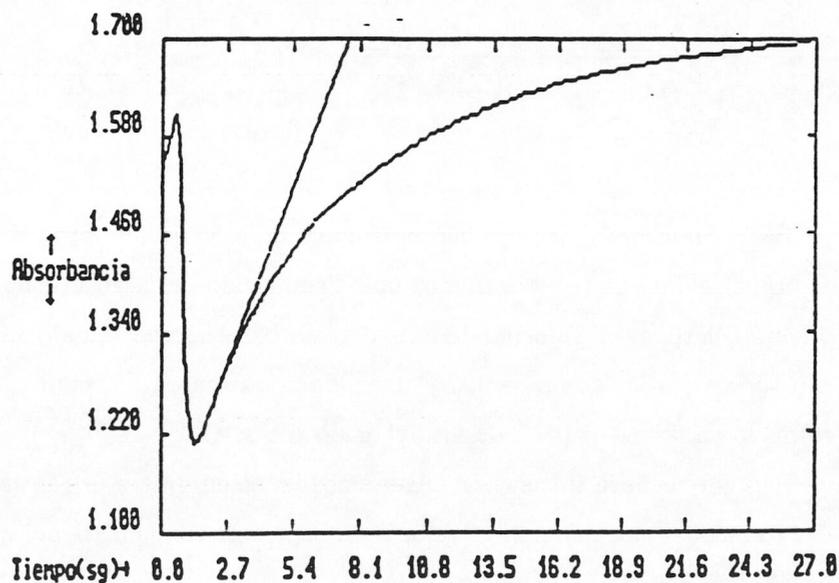


Fig. 4.58 Variación de la absorbancia con el tiempo al inyectar un electrolito

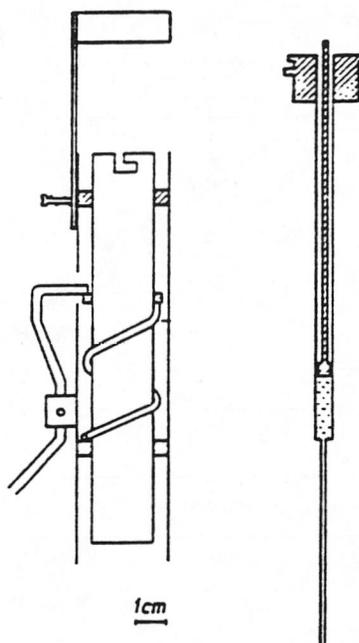


Fig. 4.59 Dispositivo de mezcla y adición (DMA)

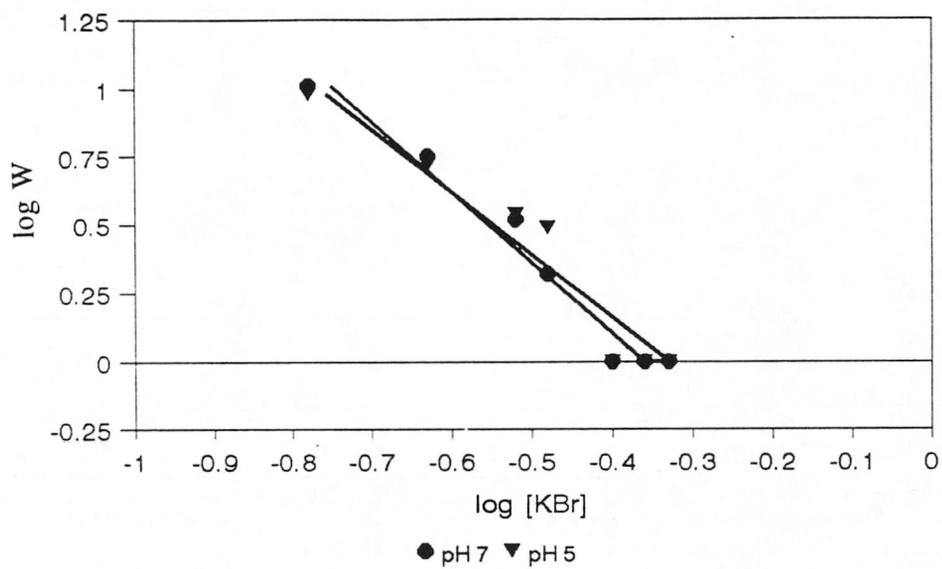


Fig 4.60 Dependencia de $\log W$ con $\log [KBr]$ para el látex DBG-0

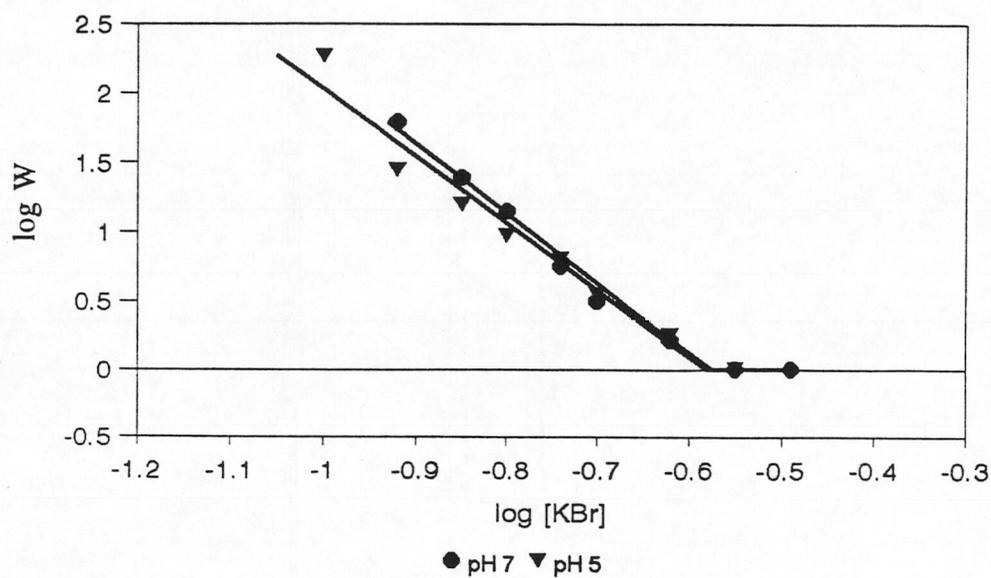


Fig 4.61 Dependencia de $\log W$ con $\log [KBr]$ para el látex DBG-1

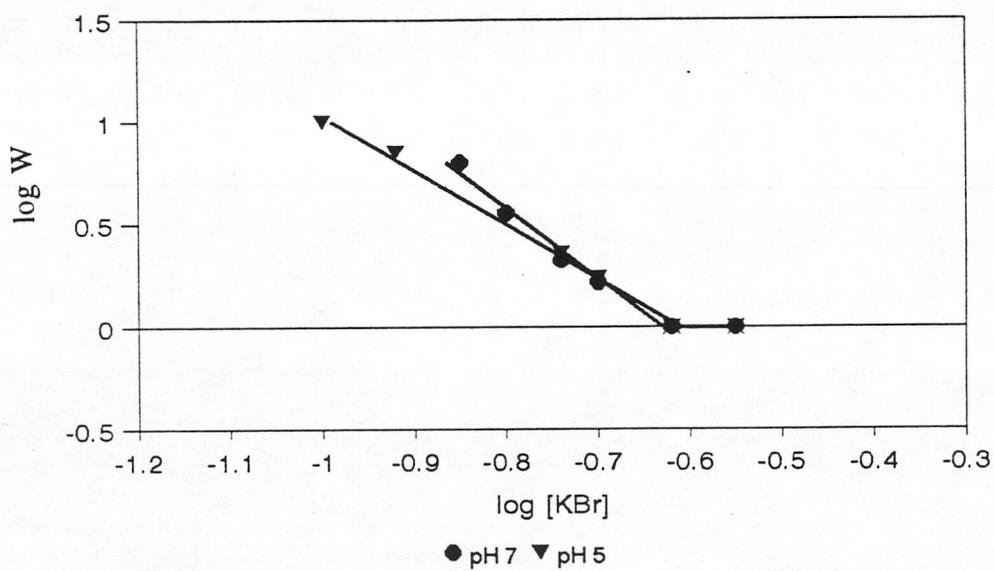


Fig 4.62 Dependencia de $\log W$ con $\log [KBr]$ para el látex DBG-2

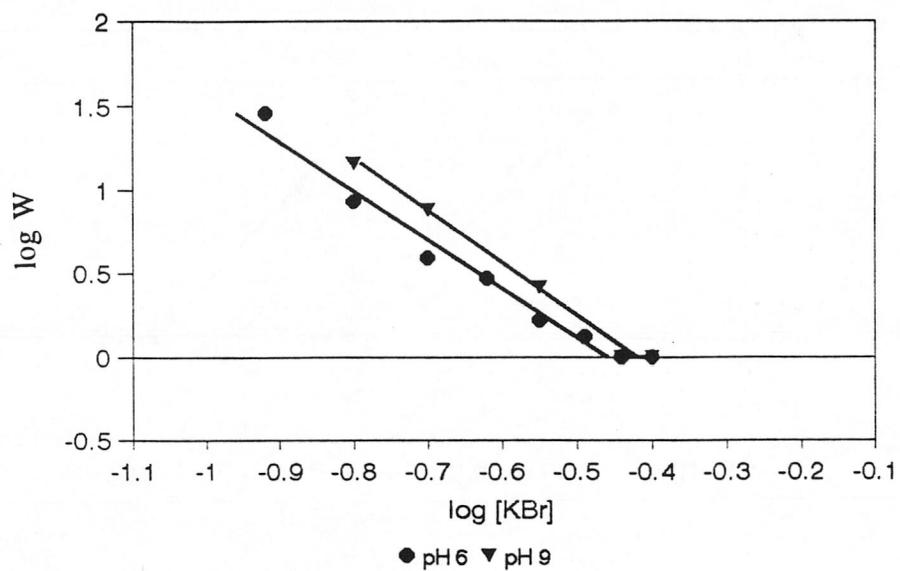


Fig 4.63 Dependencia de $\log W$ con $\log [KBr]$ para el látex AD-1

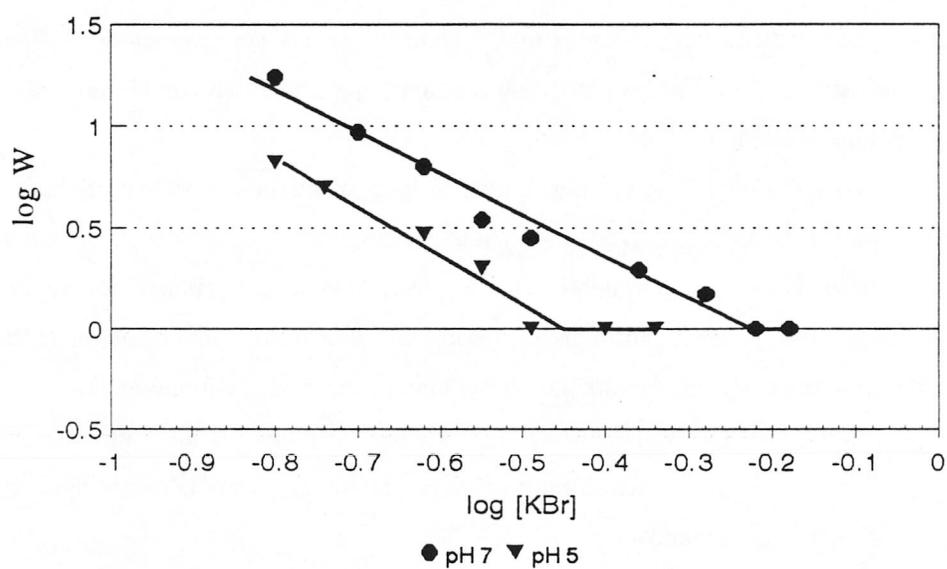


Fig 4.64 Dependencia de $\log W$ con $\log [KBr]$ para el látex DJL-5

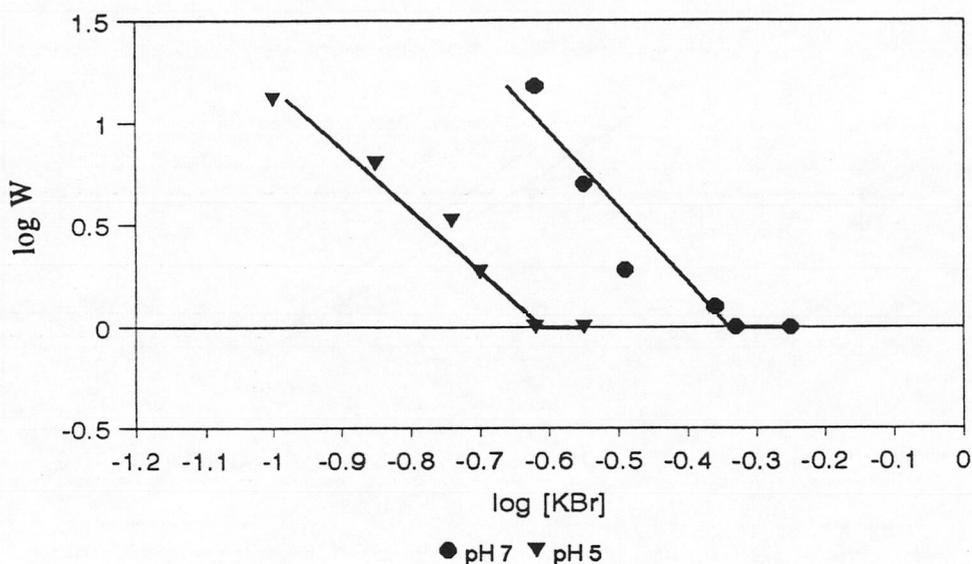


Fig 4.65 Dependencia de $\log W$ con $\log [KBr]$ para el látex DJL-6

En la siguiente página (Tabla 4.3) aparecen las concentraciones críticas de coagulación obtenidas a partir de las Figuras anteriores y que coinciden con el punto donde la pendiente se reduce a cero.

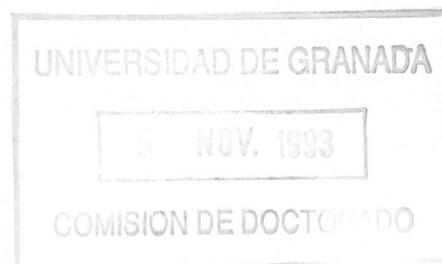
De la Tabla 4.3 se desprende que los látex que tienen en su superficie grupos ácidos fuertes (DBG-0, DBG-1, DBG-2, AD-1 y AD-2) presentan c.c.c. independientes del pH; sin embargo, para los látex con ácido débil (DJL-5 y DJL-6) la c.c.c disminuye notablemente a pH 5, ya que los grupos se encuentran más protonados. Este resultado corrobora tanto las valoraciones realizadas como las medidas de movilidad electroforética frente al pH.

Otro resultado destacable es que la c.c.c. de todos los látex está por encima de 150 mM (concentración del suero sanguíneo) y por tanto son potencialmente aplicables para su uso en test de inmunodiagnóstico.

Látex	pH	c.c.c. (mM)
DBG-0	pH=5	437
	pH=7	474
DBG-1	pH=5	268
	pH=7	267
DBG-2	pH=5	246
	pH=7	234
DJL-5	pH=5	350
	pH=7	592
DJL-6	pH=5	253
	pH=7	453
AD-1	pH=6	345
	pH=9	371
AD-2	pH=6	385
	pH=9	368

Tabla 4.3 Concentraciones críticas de coagulación

El valor de la c.c.c. para el látex DBG-0 parece ligeramente elevada, pues se trata de un látex sulfato convencional, sin emulsificante, con partículas de 352 nm y carga superficial no muy alta ($10.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ entre grupos ácido fuerte y débil). En la Tabla 4.3 se observa que dos látex como DBG-1 y DBG-2, con cargas y tamaños diferentes, muestran valores de c.c.c. que



pueden considerarse semejantes. Esta c.c.c. es especialmente alta para el DBG-2 dada su poca carga y su tamaño. En cambio, para el látex DBG-1 el resultado parece aceptable, pues siendo de menor tamaño, su carga es mayor ($6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). A la vista de estas discrepancias, podría pensarse en un error en la estimación de la c.c.c. por métodos dinámicos (cambio de la turbidez con el tiempo), pero dentro de las diferencias que siempre aparecen al comparar con un método estático (midiendo la turbidez después de 24 h), las variaciones de ccc de la Tabla 4.3 han sido confirmadas. Incluso, en cada caso, se ha optimizado la longitud de onda del espectrofotómetro y el número de partículas en célula. Del análisis de los resultados para estos tres primeros látex, está claro que no siempre aparece una correspondencia entre la estabilidad, carga superficial y tamaño de partícula de un látex. Esto pone de manifiesto la necesidad de realizar una caracterización completa, superficial e interfacial, cada vez que se sintetiza un nuevo látex.

Para los látex DJL-5 y DJL-6, la c.c.c. del látex algo menos cargado ($16.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el DJL-5) es superior a la del más cargado ($19.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, DJL-6), puesto que sus tamaños son semejantes no se puede dar una explicación para este comportamiento.

Finalmente, los dos látex aldehído muestran una gran estabilidad para su baja carga superficial (2.9 ó $3.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), debida a los grupos sulfato proporcionados por el iniciador. Sin embargo, en este caso tenemos otros grupos funcionales sobre la superficie, como son los aldehído, debidos a la acroleína. Estos grupos no le confieren carga al látex, por lo que su contribución a la estabilidad no puede ser de tipo electrostático. No obstante, su presencia parece influir, confiriéndole a la superficie de las partículas un carácter más hidrofílico que produce una estabilización adicional de tipo estérico.

Los otros parámetros de interés que se pueden calcular a partir de las curvas $\log W$ - $\log C$ y las ecuaciones [4.56] y [4.60] son la constante de Hamaker característica de la interacción London-van der Waals y el potencial difuso de las partículas.

En la Tabla 4.4 mostramos las constantes de Hamaker (A) obtenidas a partir de 4. y utilizando un valor de $\Delta = 0.363 \text{ nm}$ tomado de la bibliografía (65) como el radio de hidratación medio de los iones empleados.

Látex	A (10^{-20} J)
DBG-0	0.3
DBG-1	1.2
DBG-2	0.4
DJL-5	0.5
DJL-6	0.4
AD-1	0.3

Tabla 4.4 Constantes de Hamaker obtenidas para cada látex

Si comparamos los resultados experimentales obtenidos en la Tabla 4.4 con el valor teórico de $1.37 \cdot 10^{-20}$ J calculado por Prieve y Russell (63) a partir de la teoría de Lifshitz, vemos que estos son significativamente menores, excepto para el látex DBG-1. Sin embargo, puede verse en la Tabla 4.5 donde aparecen valores de la constante de Hamaker para látex de poliestireno obtenidos experimentalmente por distintos autores, que hay una gran dispersión en los resultados según los autores.

A (10^{-20} J)	Referencia
0.103-1.1	(67)
0.05-0.50	(68)
0.20-1.1	(69)
0.5-1.5	(70)
0.13-0.61	(71)
1.3	(72)
0.3-0.8	(73)
0.35	(74)
0.9	(75)
0.31-0.81	(76)
0.10-0.45	(77)

Tabla 4.5 Valores experimentales de A obtenidos por diversos autores

Por último en la Tabla 4.6 aparecen los potenciales difusos calculados para cada látex a partir de los datos experimentales.

Látex	Ψ_d
DBG-0	4.1
DBG-1	8.7
DBG-2	5.1
DJL-5	4.5
DJL-6	5.4
AD-1	4.8

Fig. 4.6 Potenciales difusos obtenidos para cada látex

IV. 4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) R. Hidalgo Álvarez, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 34, 217 (1991)
- (2) H. von Helmholtz, *Am. Phys. Chem.*, 7, 337 (1879)
- (3) G. Gouy, *J. Phys. Radium*, 9, 457 (1910)
- (4) D.L. Chapman, *Phylos. Mag.*, 25 (6), 475 (1913)
- (5) O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508 (1924)
- (6) M. Smoluchowski, *Bull. Acad. Sci. Cracovie*, 182 (1903)
- (7) D.C. Henry, *Proc. Royal Soc. Phys. A.*, 133, 106 (1931)
- (8) H.A. Abramson, L.S. Moyer y M.H. Gorin, "Electrophoresis of Proteins", Reinhold, Nueva York (1942)
- (9) S.S. Dukhim y B.V. Derjaguin, *Surface and Colloid Sci.*, 7, 274 (1974)
- (10) J.Th.G. Overbeek, *Kolloidchem. Beih.*, 54, 298 (1943)
- (11) F. Booth, *Proc. Roy. Soc. (Londres) Ser. A.*, 203, 514 (1950)
- (12) E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948)
- (13) J.Th.G. Overbeek, *Adv. Colloid Sci.*, III, 97 (1950)
- (14) P.H. Wiersma, A.L. Loeb y J.Th.G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 78 (1966)
- (15) R.W. O'Brien y L.R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 74, 1607 (1978)
- (16) B.R. Midmore y R.H. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, 122, 521 (1988)
- (17) J. Bikerman, *Colloid Science II*, Ed. H.R. Kruyt, Elsevier Publishing Co. (1949)
- (18) A.J. Van der Linde y B.H. Bijsterbosch, *Croatica Chimica Acta*, en prensa
- (19) Francisco Galisteo González, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1992
- (20) Delfina Bastos González, Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada, 1992
- (21) Antonio Martín Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1993
- (22) A.G. van der Put y B.H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.*, 92, 499 (1983)
- (23) J.R. Goff y P. Luner, *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 468 (1984)

- (24) R. Zimehl y G. Lagaly, *Colloids and Surfaces*, 22, 225 (1987)
- (25) R.S. Chow y K. Takamura, *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 1 (1988)
- (26) M. Elimelech y Ch.R. O'Melia, *Colloids and Surfaces*, 44, 165 (1990)
- (27) B.M. Verdegan, Tesis Doctoral, Universidad de Wisconsin-Madison, (1992)
- (28) C.F. Zukoski IV y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 144, 45 (1986)
- (29) C.F. Zukoski IV y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 144, 32 (1986)
- (30) C.M. Ma, F.J. Micale, M.S. El-Aasser y J.W. Vanderhoff, "Emulsion Polymers and Polymerization" ACS Advances in Chemistry Series, (1981)
- (31) P.M. Wiggino, *Prog. Polymer Sci.*, 13, 1 (1988)
- (32) B.R. Midmore, D. Diggins y R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, 129, 153 (1989)
- (33) H.J. van der Hul, *J. Colloid Interface Sci.*, 92, 217 (1983)
- (34) L.P. Voegtli y C.F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.*, 141, 1 (1991)
- (35) R. Hidalgo Álvarez, F.J. de las Nieves, A.J. Van der Linde y B.H. Bijsterbosch, *Colloids and Surfaces*, 21, 259 (1986)
- (36) R.H. Hunter, "Zeta Potential in Colloids Science. Principles and Applications", Academic Press, London. (1981)
- (37) W.H. Brouwer y R.L.J. Zsom, *Colloids and Surfaces*, 24, 195 (1987)
- (38) R.H. Ottewill y J.N. Shaw, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 110 (1989)
- (39) D. Bastos y F.J. de las Nieves, *Colloid Polymer Sci.*, 271, 860 (1993)
- (40) F.J. de las Nieves, E.S. Daniels y M.S. El-Aasser, *Colloids and Surfaces*, 60, 107 (1991)
- (41) F. Galisteo, F.J. de las Nieves, M. Cabrerizo y R. Hidalgo-Alvarez, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 82, 313 (1990)
- (42) J. Salcedo Salcedo, Tesis del Doctorado, Universidad de Granada, 1988
- (43) J.A. Moleón Baca, Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada, 1990
- (44) J.A. Moleón Baca, F.J. Rubio Hernández, F.J. de las Nieves López y R. Hidalgo Álvarez, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 16, 187 (1991)
- (45) R. Hidalgo-Alvarez, J.A. Moleón, F.J. de las Nieves y B.H. Bijsterbosch, *J. Colloid*

- Interface Sci., 149, 23 (1992)
- (46) A. Chabalgoity, A. Martín, F. Galisteo y R. Hidalgo, Prog. Colloid Polym. Sci., 84, 416 (1991)
- (47) D. Bastos y F.J. de las Nieves, Prog. Colloid Polym. Sci., en prensa
- (48) W.G. Eversole y W.W. Boardman, J. Chem. Phys., 9, 798 (1941)
- (49) B.V. Deryaguin y L.D. Landau, Acta Physicochim. URSS, 14, 633, 1941
- (50) E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948
- (51) J.N. Israelachvili y R.H. Pashley, J. Colloid Interface Sci., 98, 2 (1984)
- (52) P.M. Claesson y H.K. Christenson, J. Phys. Chem., 92, 1650 (1988)
- (53) Y.I. Rabinovich y B.V. Derjaguin, Colloids and Surfaces, 30, 243 (1988)
- (54) J.L. Parker, D.L. Cho y P.M. Claesson, J. Phys. Chem., 93, 6121 (1989)
- (55) M.B. Einarson y J.C. Berg, J. Colloid Interface Sci., 155, 165 (1993)
- (56) H. Yotsumoto y R.H. Yoon, J. Colloid Interface Sci., 157, 426 (1993)
- (57) H. Yotsumoto y R.H. Yoon, J. Colloid Interface Sci., 157, 434 (1993)
- (58) H.C. Hamaker, Physica, 4, 1058 (1937)
- (59) N.Z. Fuchs, Physica, 89, 736 (1934)
- (60) H. Reerink y J.Th.G. Overbeek, Discuss. Faraday Soc., 18, 74, 1954
- (61) W. Drost-Hausen, J. Colloid Interface Sci., 58, 251 (1977)
- (62) R.M. Pashley y J.N. Israelachvili, J. Colloid Interface Sci., 97, 446 (1984)
- (63) J.Th.O. Overbeek, "Colloid Science", Vol I, Ed. Kruyt H.R., Elsevier, Amsterdam, 1942
- (64) F. Carrique, J. Salcedo, M.A. Cabrerizo, F. González Caballero y A.V. Delgado, Acta Polimérica, 42 (6), 261 (1991)
- (65) R.A. Robinson y R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworth, Londres, 1970
- (66) D.C. Prieve y W.B. Russel, J. Colloid Interface Sci., 125,1 (1988)
- (67) R.H. Ottewill y J.N. Shaw, Dis. Faraday Soc., 42, 154 (1966)
- (68) R.L. Schild, M.S. El-Aasser, G.W. Poehlein y J.W. Vanderhoff, "Emulsion Latexes

- and Dispersion", 99, Dekker, Nueva York, 1978
- (69) A. Watillon y A.M. Joseph-Petit, A.C.S. Symposium on Coagulation Coagulant Aids, 61, 1961
- (70) A. Watillon y A.M. Joseph-Petit, Dis. Faraday Soc., 66, 138 (1970)
- (71) A.S.G. Curtis y L. Hocking, Trans. Faraday Soc., 66,138 (1970)
- (72) A. Kotera, K. Furusawa y K. Kudo, Kolloid Z. Z. Polym., 240, 837 (1970)
- (73) B. Goldstein y B.H. Zimm, J. Chem. Phys., 54, 4408 (1971)
- (74) H. Krapp y G. Walter, J. Colloid Interface Sci., 39, 421 (1972)
- (75) B.H. Bijsterbosch, Colloid Polym. Sci., 256, 343 (1978)
- (76) H. Ono, E. Jidai y K. Shirama, Colloid Polym., 253, 114 (1975)
- (77) S.L. Tsaur y R.M. Fitch, J. Colloid Interface Sci., 115, 463 (1987)

CAPÍTULO V

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS LÁTEX CON Y SIN TRATAMIENTO TÉRMICO

V.1 INTRODUCCIÓN

V.2 MÉTODOS

V.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

V.3.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA

V.3.2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

V.3.3 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

V.3.4 DENSIDAD SUPERFICIAL DE CARGA

V.4 BIBLIOGRAFÍA

V.1 INTRODUCCIÓN

Como hemos comentado en el capítulo anterior, una de las hipótesis para explicar las discrepancias entre las medidas de movilidad electroforética y la teoría electrocinética es la existencia de una "hairy layer" en la superficie de las partículas. Esta "hairy" se debería a la presencia de cadenas terminales de polímero cargadas que interaccionan electrostáticamente a bajas o moderadas fuerzas iónicas (1). Podría ocurrir que tales cadenas sobresalieran del plano de Stern o de la capa difusa interna y alteraran el comportamiento electrocinético de distintas maneras. El desplazamiento de la superficie de la carga unida covalentemente implica que la distribución de carga diferirá de la supuesta por la teoría clásica, la cual asume que la carga se localiza en una región de espesor infinitesimal en la superficie de la partícula. Es decir, estas cadenas extendidas desplazarían el plano de deslizamiento hacia el seno de la disolución, y por consiguiente tendría lugar una disminución del valor del potencial- ζ con respecto al valor estimado para el caso de que toda la carga estuviera fija en la superficie. Esta expansión de la doble capa interna podría acentuar la importancia de los efectos en la capa de Stern (2,3) y que no se tienen en cuenta en la teoría clásica electrocinética. Así el transporte iónico interfacial sería impedido por los pelos de las cadenas de la superficie y las movilidades iónicas serían más bajas que sus correspondientes valores en la disolución.

Si adoptamos esta hipótesis como cierta, la superficie de las partículas de látex, en este caso, debería ser susceptible a un tratamiento térmico por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) (4), temperatura a la cual tiene lugar el "reblandecimiento" del polímero. Bajo estas condiciones, las cadenas extendidas adquirirán movilidad y podrán colapsar sobre la superficie de la partícula (5). Tales alteraciones en la estructura del látex deberían reflejarse en el comportamiento electrocinético por las razones descritas anteriormente.

Por esta razón nos propusimos someter nuestras muestras de látex a un tratamiento térmico y hacer un estudio comparativo con los látex originales.

V.2 MÉTODOS

El tratamiento térmico de los látex se llevó a cabo en tubos de cristal Pyrex de 15 ml de capacidad provistos de un tapón con rosca que permite su cierre hermético. Estos fueron introducidos en una estufa P-Selecta a una temperatura de $115 \pm 1^\circ \text{C}$ (la temperatura de transición vítrea del poliestireno es de 100°C (6)) durante 17 horas (4). Al final del tratamiento, la suspensión se dejó enfriar lentamente dentro de la estufa. Antes de introducir los látex en el tubo se diluyeron con agua DDI hasta un 1% en contenido en sólidos para minimizar la agregación durante el tratamiento térmico de los mismos.

Una vez frías las muestras y debido a un ligero aumento en la conductividad de las mismas se volvieron a limpiar mediante Serum Replacement durante varios días.

V.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

V.3.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para determinar el tamaño de las partículas se ha empleado el método de *dispersión cuasielástica de luz láser* utilizando el dispositivo comercial Malvern II 4700, (Figura 5.1), que consta de:

- Una fuente de luz láser He-Ne, cuya longitud de onda es de 633 nm, y 5 mW de potencia.
- Un fotomultiplicador montado sobre un soporte giratorio con un goniómetro que permite su colocación en un ángulo comprendido entre 10° y 150° respecto del rayo incidente. El ángulo se puede fijar con una precisión de 0.1° . El fotomultiplicador lleva acoplado un amplificador y es capaz de detectar un fotón cada 50 ns.
- Una cámara termostatazada, (con un sistema de filtración), dentro de la cual se coloca la muestra en una cubeta de cuarzo redonda para medir a cualquier ángulo, o cuadrada para medir a 90° .
- Un correlador conectado a un ordenador personal para el análisis y presentación de los

resultados.

- Una mesa antivibratoria sobre la que descansa todo el dispositivo.

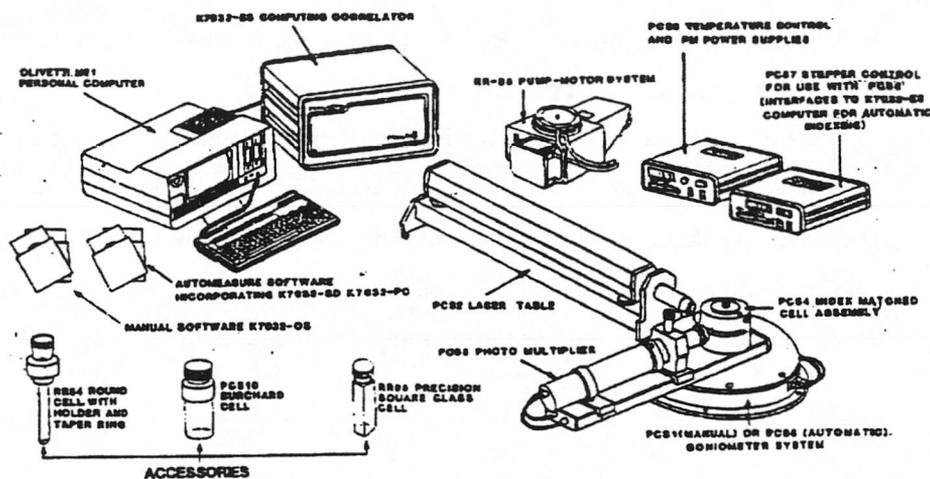


Fig. 5.1 Esquema del sistema Malvern 4700.

Mediante la dispersión cuasielástica de luz láser (también denominada dispersión dinámica de luz o espectroscopía de correlación de fotones) se trata de analizar las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada (según un determinado ángulo) por una disolución de macromoléculas y en función de éstas, podemos obtener el tamaño de dichas macromoléculas (7).

1) Fundamento físico de la dispersión:

Antes de estudiar la dispersión producida por un conjunto de partículas, consideremos en primer lugar el caso más simple, cuando sólo existen dos partículas. Imaginemos dos centros de dispersión idénticos fijos en el espacio y sometidos a la acción de una fuente común. Si observamos la dispersión en un punto alejado de ambos, encontraremos una diferencia de fase

entre las ondas dispersadas, y la intensidad del campo eléctrico E_D total en ese punto, dependerá de la diferencia de fase. Si cambiamos la posición relativa de las partículas E_D se modificará, al igual que la intensidad de la luz dispersada. Para el caso de N partículas idénticas situadas al azar E_D estaría distribuido como una gaussiana centrada en 0 y media cuadrática NE^2 siendo E la intensidad del campo dispersado por cada partícula y la intensidad media será N veces la intensidad difundida por una partícula.

La luz incidente se caracteriza por un vector de onda k_0 cuyo módulo es igual a $2\pi n/\lambda_0$, siendo n el índice de refracción de la solución y λ_0 la longitud de onda de la radiación incidente. Análogamente, la luz dispersada según un ángulo θ se caracteriza por un vector de onda k_D , con módulo $2\pi n/\lambda_D$.

Podemos entonces representar al campo incidente como

$$E(r, t) = E_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r})} \quad [5.1]$$

donde r es el vector de posición respecto de algún origen fijo, pero arbitrario, en el que la fase $\phi = k_0 \cdot r$ es cero.

Para el caso de que los centros dispersantes se puedan mover unos con respecto de otros, se puede calcular el valor de E_D . La intensidad del campo observado en el punto P proveniente de cada centro de dispersión j , vendrá dada por:

$$E_j = A_j e^{i\phi_j} \quad [5.2]$$

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

La fase ϕ_j que aparece en la expresión anterior es:

$$\phi_j = \vec{k}_0 \cdot \vec{r}_j - \vec{k}_s \cdot \vec{r}_j = (\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_j = \vec{K} \cdot \vec{r}_j \quad [5.3]$$

siendo \mathbf{K} el vector de dispersión o de scattering. Como $k_0 = |k_s|$, el módulo de \mathbf{K} será:

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad [5.4]$$

luego:

$$E_j = A_j e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j)} \quad [5.5]$$

El campo producido por N centros de dispersión será:

$$E_D(t) = \sum_{j=1}^N E_j(t) = \sum_{j=1}^N A_j(t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j)} \quad [5.6]$$

y para un tiempo posterior $t + \tau$:

$$E_D(t+\tau) = \sum_{j=1}^N E_j(t+\tau) = \sum_{j=1}^N \dot{A}_j(t+\tau) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j)} \quad [5.7]$$

Se denomina función de autocorrelación a:

$$G(\tau) = \langle E_d^*(t) E_d(t+\tau) \rangle \quad [5.8]$$

La media temporal se define como:

$$\langle [E(t)]^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} [E(t)]^2 dt \quad [5.9]$$

$$\langle E(t) E(t+\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0-T/2}^{t_0+T/2} E(t) E(t+\tau) dt \quad [5.10]$$

La función de autocorrelación normalizada es:

$$\gamma(\tau) = \frac{\langle E_c^*(t) E_c(t+\tau) \rangle}{\langle [E_c(t)]^2 \rangle} \quad [5.11]$$

y desarrollando obtenemos:

$$\gamma(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle A_j(t) A_i(t+\tau) e^{iK(\vec{r}_i(t+\tau) - \vec{r}_j(t))} \rangle}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle A_j(t) A_i(t+\tau) e^{iK(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} \rangle} \quad [5.12]$$

Para N partículas idénticas y simétricas:

$$A(t) = A(t+\tau) \quad [5.13]$$

con lo que:

$$\gamma(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{iK(\vec{r}_i(t+\tau) - \vec{r}_j(t))} \rangle}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{iK(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} \rangle} \quad [5.14]$$

Para interpretar esta ecuación separaremos los términos que se refieren a la misma partícula de los que corresponden a distintas partículas:

$$\gamma(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^N \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(t+\tau) - \vec{r}_j(t))} \rangle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} \rangle}{\sum_{i=1}^N \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} \rangle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} \rangle} \quad [5.15]$$

El primer término del denominador tiene exponente 0 y se reduce a N. En cuanto al segundo término, si suponemos que los centros de dispersión son estadísticamente independientes, todos los términos cruzados son cero.

En el caso del numerador el primer término expresa la correlación entre la posición de una partícula en un tiempo t y su posición en un tiempo t + τ. El segundo término establece la correlación entre la posición de una partícula en un tiempo t y la posición de otra en un tiempo t + τ, de tal forma que si no hay interacciones este término también es cero.

Para partículas no interaccionantes la función de autocorrelación será, por lo tanto:

$$\gamma(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^N \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(t+\tau) - \vec{r}_j(t))} \rangle}{N} \quad [5.16]$$

Si llamamos:

$$\vec{R}_i(\tau) = \left(\vec{r}_i(t+\tau) - \vec{r}_j(t) \right) \quad [5.17]$$

donde el promedio temporal resulta:

$$\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i(\tau)} \rangle = \int G_s(R, \tau) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(t)} dR \quad [5.18]$$

siendo $G_s(R, \tau)$ la función de autocorrelación espacio-temporal de van Hove y representa la probabilidad de que una partícula que se encontraba en el origen $t=0$, esté en un volumen unidad en la posición R , en el tiempo $t = \tau$, y es de la forma:

$$G_s(R, \tau) = cte \cdot e^{\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle}\right)} \quad [5.19]$$

sustituyendo la ecuación [5.19] en [5.18], integrando y a partir de [5.16], obtenemos la función de autocorrelación:

$$\gamma(\tau) = \frac{N \cdot e^{\left(-\frac{k^2 \langle R^2 \rangle}{6}\right)}}{N} \quad [5.20]$$

para un proceso difusivo el valor del desplazamiento cuadrático medio ($\langle R^2 \rangle$) es $6D\tau$, siendo D el coeficiente de difusión, por lo que la función de autocorrelación quedará:

$$\gamma(\tau) = e^{(-Dk^2\tau)} \quad [5.21]$$

si conocemos la viscosidad del líquido a la temperatura T , mediante la ecuación de Stokes-Einstein, determinando la función de autocorrelación, podemos conocer el tamaño de las partículas.

2) Dispositivo experimental.

El correlador utiliza M canales en los que registra n_i fotocuentas y así obtiene la función de correlación de las fotocuentas como:

$$\gamma^c(\tau) = \frac{\langle n(t)n(t+\tau) \rangle}{\langle [n(t)]^2 \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{n_i n_{i-m}}{N}}{\sum_{i=1}^N \frac{n_i^2}{N^2}} \quad [5.22]$$

siendo N el número total de cuentas. Mediante la relación de Mandel se obtiene la función de correlación de la intensidad:

$$\gamma^c(\tau) = \frac{\langle n(t)n(t+\tau) \rangle}{\langle [n(t)]^2 \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle [I(t)]^2 \rangle} = \gamma^I(\tau) \quad [5.23]$$

y aplicando la relación de Siggert:

$$\gamma^I(\tau) = 1 + \gamma(\tau) \quad [5.24]$$

por lo tanto podemos obtener, conocida la función de correlación de las fotocuentas, el coeficiente de difusión.

$$\gamma^c(\tau) = 1 + e^{(-2DK^2\tau)} \quad [5.25]$$

El correlador opera en intervalos de tiempo discretos, denominados tiempos de muestreo ("sample times", S. T.), midiendo el número de fotones que se detectan. Nuestro dispositivo opera simultáneamente con muchos valores de S. T.

La representación de $1/2 \ln(\gamma^c(\tau) - 1)$ frente a τ , debe dar una línea recta cuya pendiente es igual a DK^2 . En la práctica se utiliza el método de los cumulantes y el ajuste se realiza:

$$\frac{1}{2} \ln(\gamma^*(\tau) - 1) = a + b\tau + c\tau^2 + \dots \quad [5.26]$$

donde b y c son respectivamente el primer y segundo cumulante, y a partir de ellos se determina el tamaño de las partículas y la polidispersidad:

$$b = DK^2 \quad \frac{c}{b^2} = \text{Polidispersidad} \quad [5.27]$$

3) Resultados experimentales

Se realizaron 30 medidas para cada látex, colocando el fotomultiplicador en un ángulo de 60° respecto al rayo incidente. En primer lugar, mostramos en la Figura 5.2 medidas comparativas de los látex originales medidos mediante microscopía electrónica de transmisión y PCS.

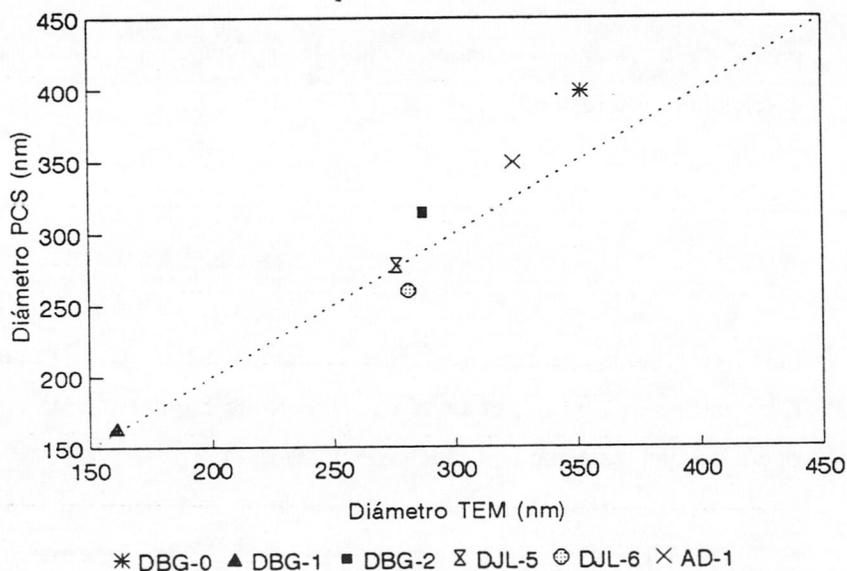


Fig. 5.2 Comparación de los diámetros obtenidos mediante TEM y PCS

Se puede observar que los tamaños obtenidos por ambos métodos son bastante coincidentes, sobre todo para partículas de pequeño tamaño. La principal ventaja de esta técnica es que perturba poco al sistema, al obtener la medida del tamaño de partícula en el propio medio en que se encuentran, a diferencia de microscopía electrónica, donde las partículas son secadas previamente y además examina una muestra estadística muy amplia en cada medida (del orden de 10^7 partículas).

Látex	Diámetro (nm)	Polidispersidad
DBG-0	399 ± 10	0.058
DBG-0TT	385 ± 8	0.076
DBG-1	164 ± 5	0.045
DBG-1TT	162 ± 4	0.037
DBG-2	315 ± 6	0.025
DBG-2TT	333 ± 5	0.029
DJL-5	278 ± 5	0.027
DJL-5TT	285 ± 6	0.038
DJL-6	260 ± 7	0.031
DJL-6TT	264 ± 5	0.036
AD-1	349 ± 7	0.055
AD-1TT	361 ± 6	0.069

Tabla 5.1 Medidas de tamaños mediante PCS

En la Tabla 5.1 presentamos las medidas realizadas mediante PCS para los látex con y sin tratamiento térmico. A los látex tratados térmicamente se les ha denominado igual que a los originales añadiéndoles TT al final. Se puede observar que, prácticamente, ni el diámetro medio de las partículas ni la polidispersidad se ven afectados por el tratamiento térmico. También se comprobó mediante microscopía electrónica de transmisión que seguían manteniendo su esfericidad después del tratamiento. En la Figura 5.3 mostramos una fotografía del látex AD-1TT como ejemplo. Rosen y Saville (8,9) obtuvieron resultados similares para látex, con diámetros análogos a los nuestros, catiónicos y aniónicos (sulfato) y posteriormente con un látex preparado con metil metacrilato y acroleína no observando en ningún caso diferencias significativas en el tamaño antes y después del tratamiento térmico. Sin embargo, Chow y Takamura (4) utilizando un látex carboxilatado (copolímero de estireno y acrilamida) pasan de un diámetro inicial de 805 nm a uno de 675 nm después del tratamiento, pero no justifican esta importante reducción. Por consiguiente, a la vista de estos resultados, parece que el efecto del tratamiento térmico sobre el tamaño de las partículas se pone de manifiesto en caso de que este supere un determinado valor.

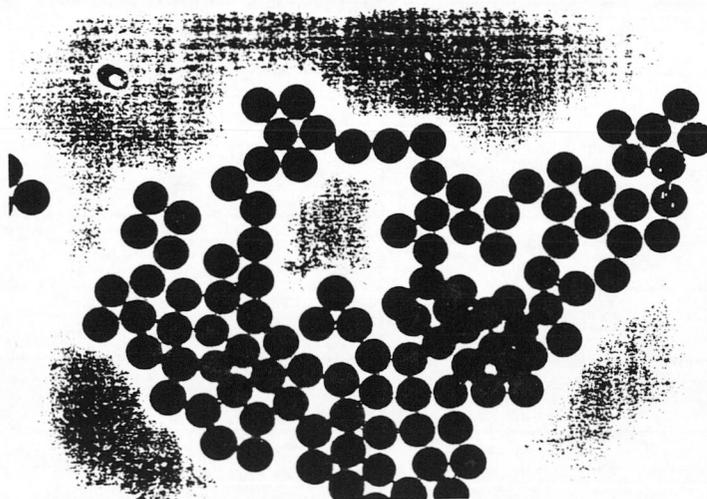


Fig. 5.3 *Fotografía de transmisión del látex AD-1TT*

V.3.2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Con objeto de comprobar si se había producido algún cambio relevante en la composición de los polímeros después de someterlos al tratamiento térmico, se analizaron las muestras mediante espectroscopía infrarroja. En las Figuras 5.4-5.9 aparecen los espectros de cada uno de los látex.

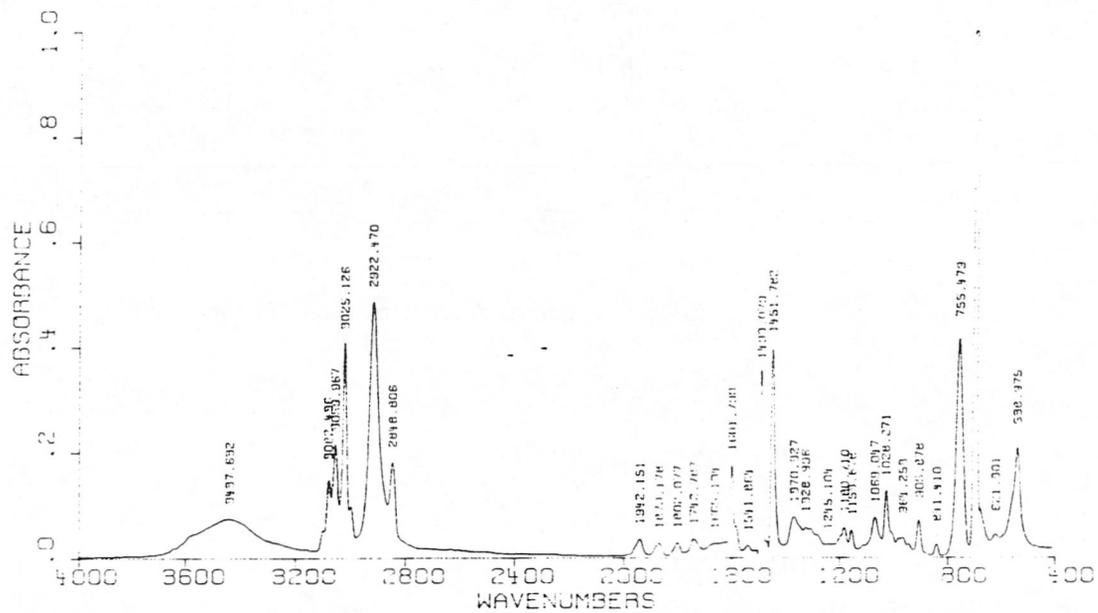


Fig. 5.4 Espectro de infrarrojo del látex DBG-OTT

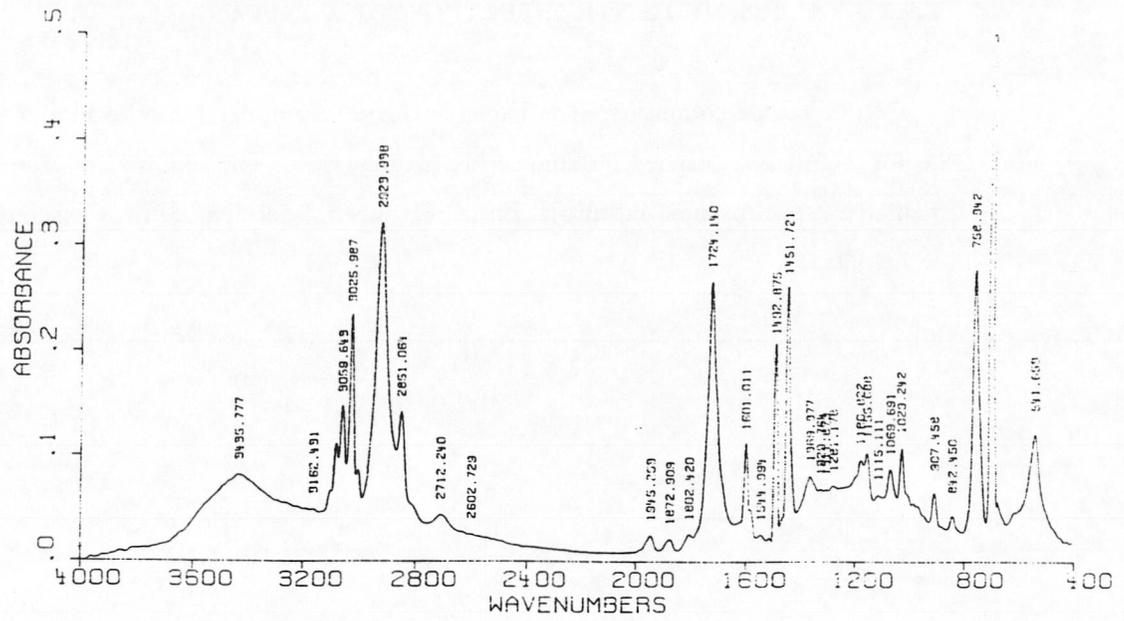


Fig. 5.5 Espectro de infrarrojo del látex AD-ITT

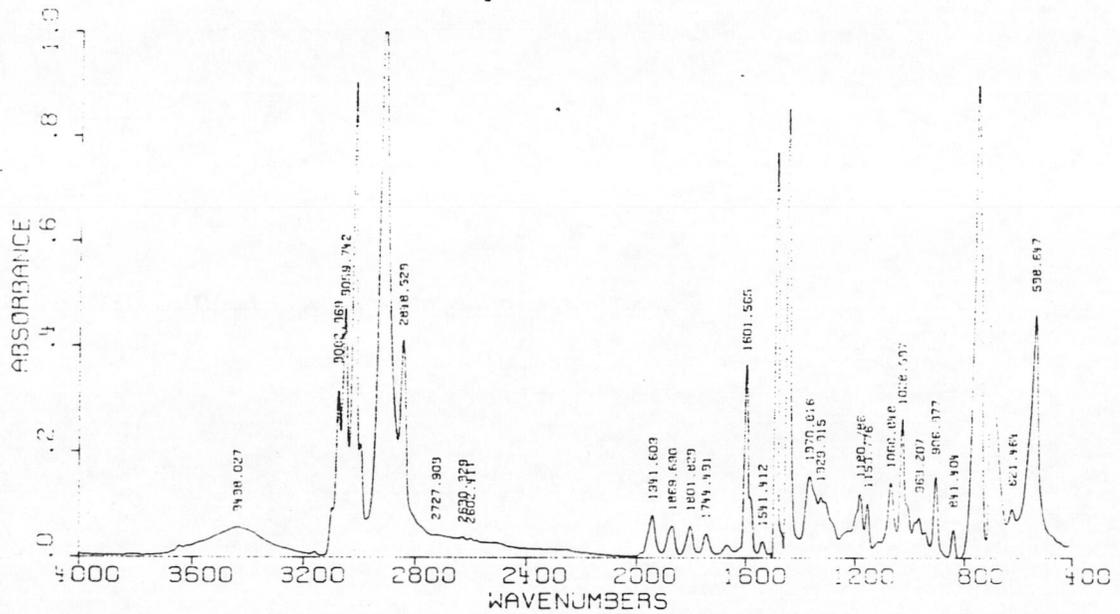


Fig. 5.6 Espectro de infrarrojo del látex DBG-ITT

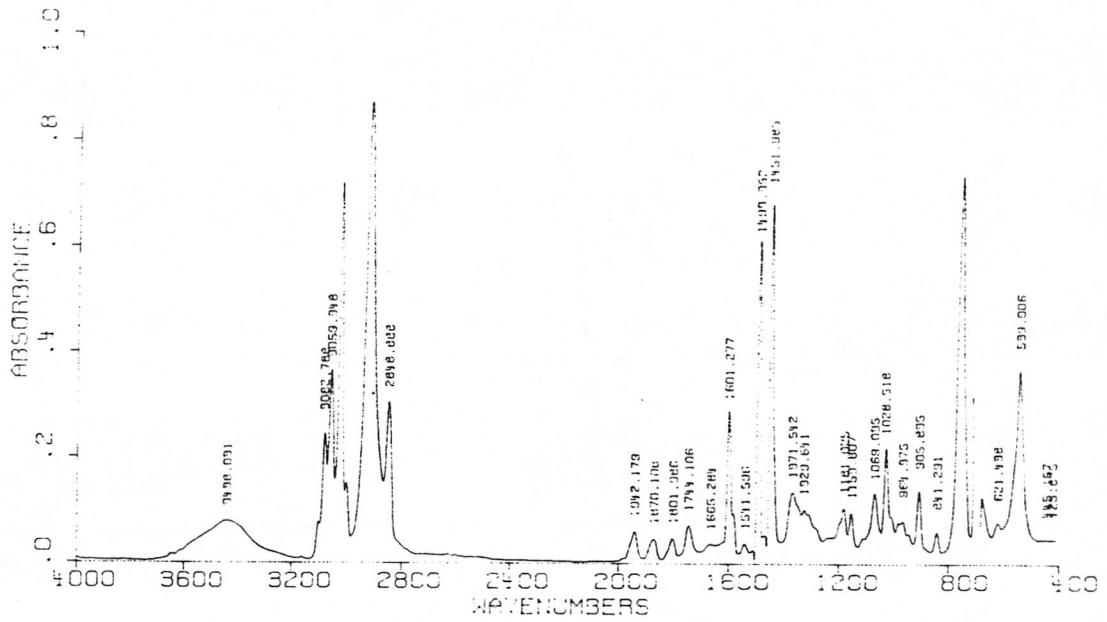


Fig. 5.7 Espectro de infrarrojo del látex DBG-2TT

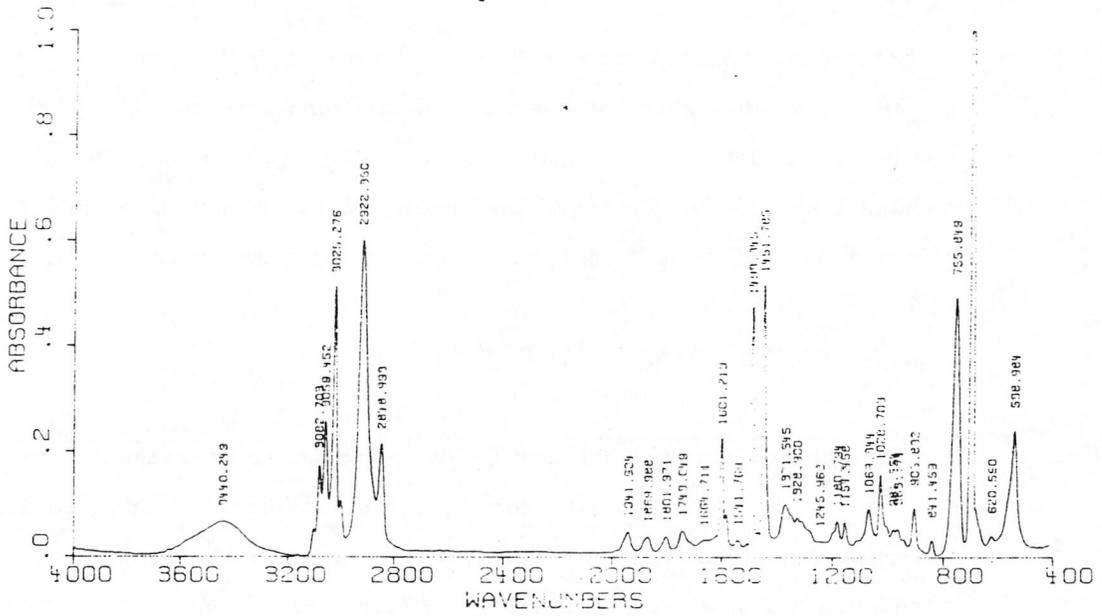


Fig. 5.8 Espectro de infrarrojo del látex DJL-5TT

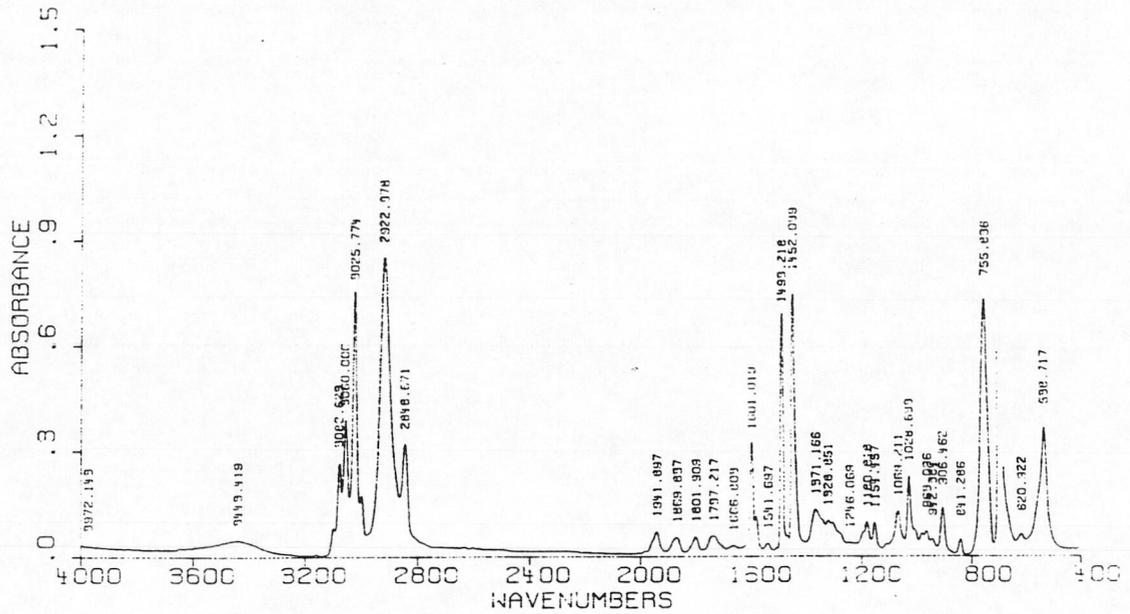


Fig. 5.9 Espectro de infrarrojo del látex DJL-6TT

Comparando estos espectros con los obtenidos para los látex sin tratar, Figuras 3.10-3.15 del capítulo III, vemos que no hay ninguna diferencia apreciable entre ellos y por tanto podemos concluir que el tratamiento térmico no afecta a la composición del polímero. Esta afirmación no implica, sin embargo, que no puedan haberse producido cambios estructurales o químicos que afecten a la superficie de la partícula incapaces de detectarse mediante microscopía IR.

V.3.3 MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA

Como comentamos en la introducción los cambios estructurales que se hayan producido en la superficie de las partículas deben reflejarse en el comportamiento electrocinético de las mismas. Según el mecanismo de "hairy layer", la aparición del máximo se debe a las cadenas flexibles de polímero extendidas hacia la fase acuosa que actúan desplazando el plano de deslizamiento y reducen por tanto el potencial electrocinético. Si estas cadenas han colapsado

sobre la superficie después del tratamiento térmico, debería reflejarse en un aumento de la movilidad a bajas concentraciones y un continuo decrecimiento (valor absoluto) en todo el intervalo, tal y como predice la teoría clásica electrocinética.

Con objeto de comprobar tales predicciones pensamos en primer lugar medir la movilidad frente a la fuerza iónica. Para poder comparar los resultados siempre se siguió la misma sistemática, en cada punto se realizaron seis medidas del látex original y seguidamente, en las mismas condiciones de concentración y tiempo de espera, el látex tratado térmicamente. En las Figuras 5.10-15 mostramos las medidas de movilidad frente al KBr obtenidas para cada látex.

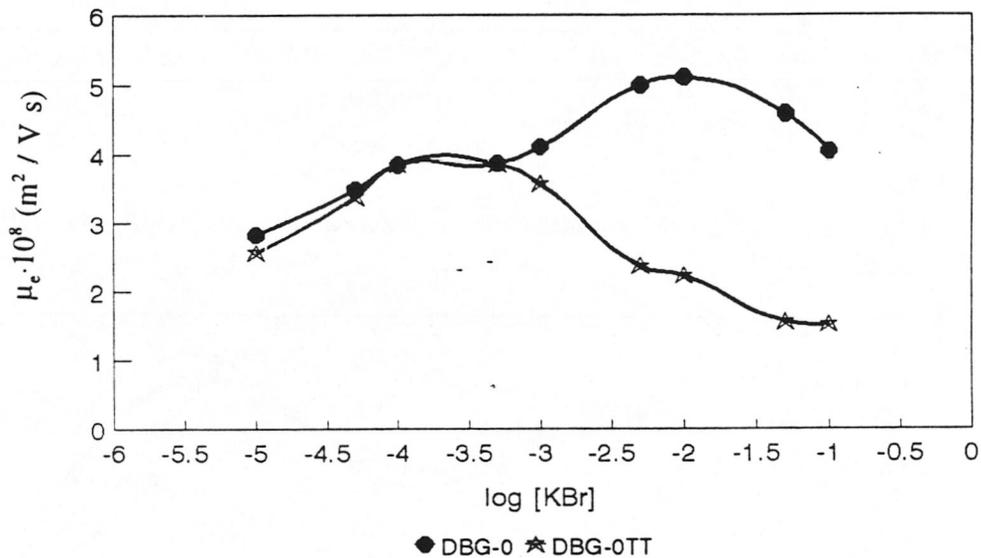


Fig. 5.10 Movilidad frente al KBr de los látex DBG-0 y DBG-0TT

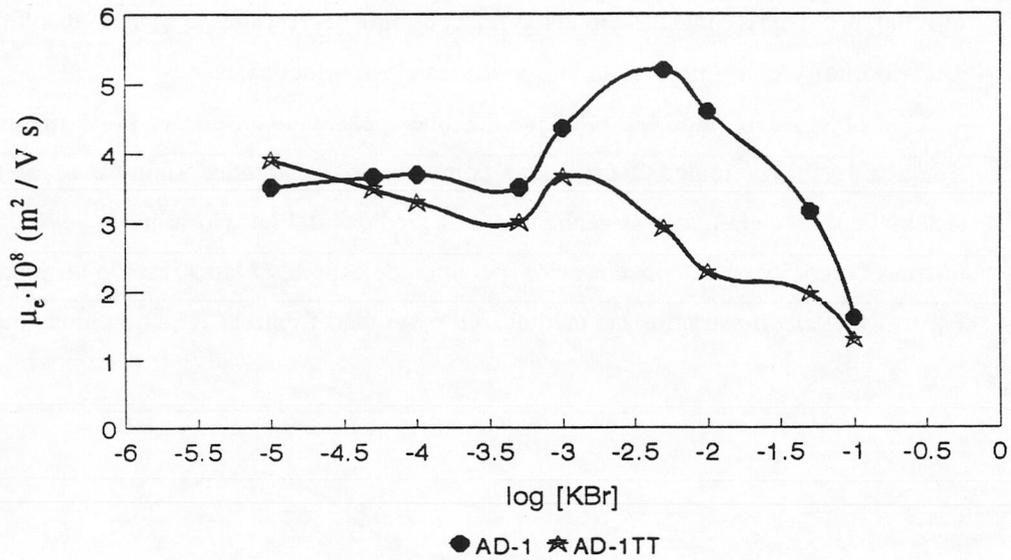


Fig.5. 11 Movilidad frente al KBr de los látex AD-1 y AD-1TT

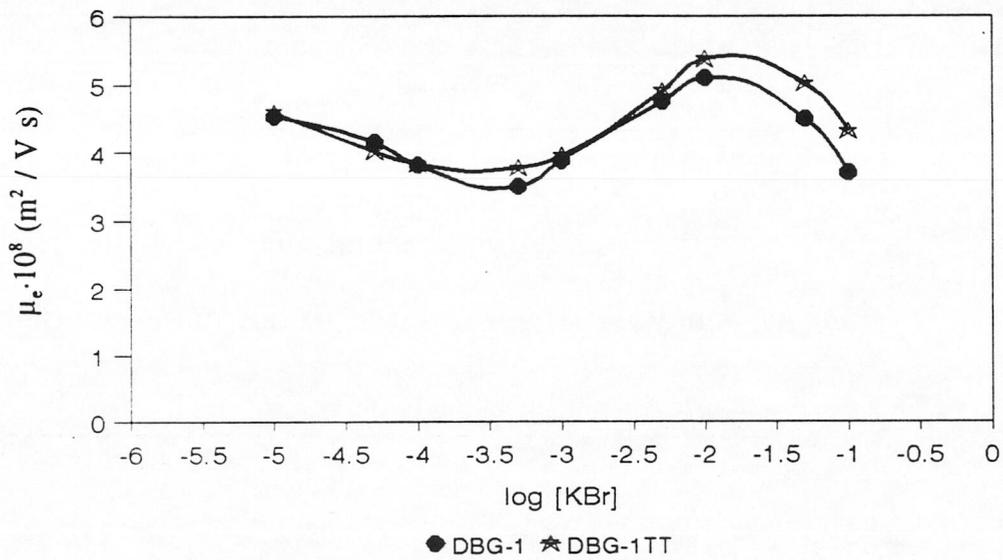


Fig.5. 12 Movilidad frente al KBr de los látex DBG-1 y DBG-1TT

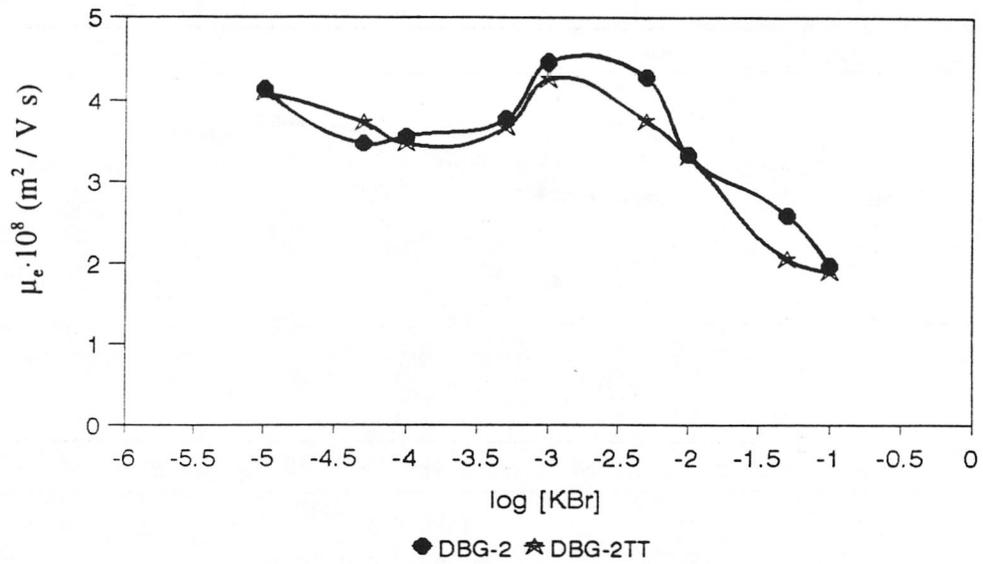


Fig.5. 13 Movilidad frente al KBr de los látex DBG-2 y DBG-2TT

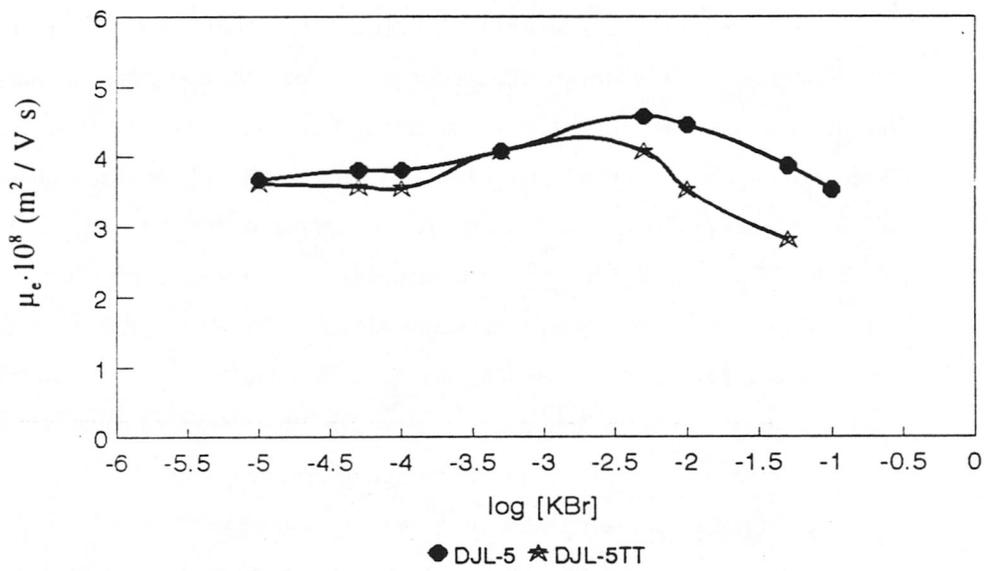


Fig.5. 14 Movilidad frente al KBr de los látex DJL-5 y DJL-5TT

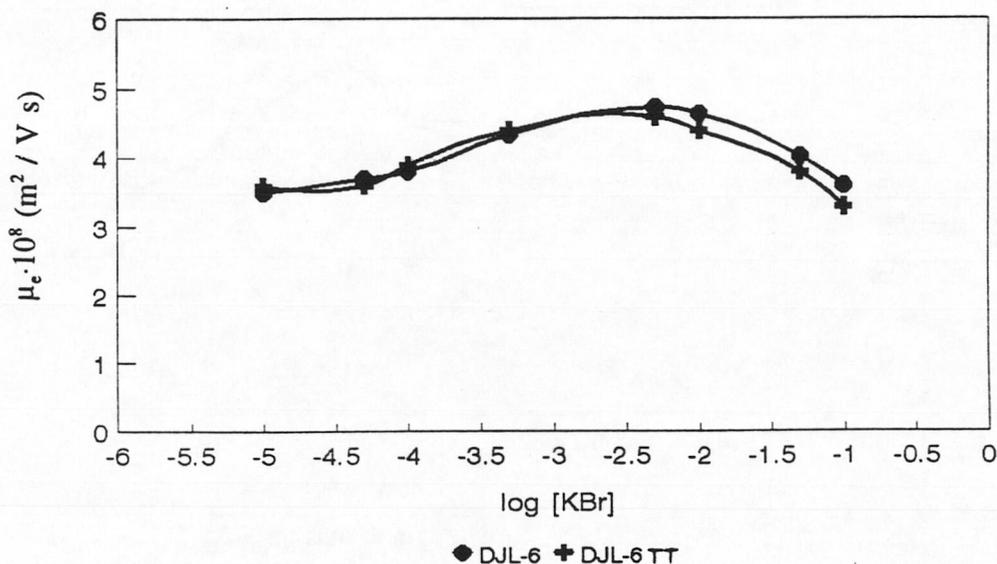


Fig.5. 15 Movilidad frente al KBr de los látex DJL-6 y DJL-6TT

A la vista de las gráficas anteriores, el primer resultado destacable es que las movilidades antes del máximo son prácticamente idénticas para los látex con y sin tratamiento térmico y las diferencias cuando se observan se ponen de manifiesto a partir del máximo de movilidad. Estas diferencias son pequeñas para el látex DBG-1TT que aumenta ligeramente su movilidad respecto al DBG-1 y para el DJL-5TT que disminuye en comparación con el DJL-5. Ni para el DJL-6TT ni el DBG-2TT se observan diferencias respecto a los látex originales. En los látex DBG-0TT y AD-1TT, sin embargo, hay un desplazamiento del máximo en ambos casos a concentraciones menores y una pérdida de movilidad muy acusada a partir del mismo con respecto al DBG-0 y AD-1. Esto podría ser debido a que el látex DBG-0 tiene en su superficie grupos sulfatos y carboxilos, estos últimos provienen de la degradación de los sulfatos e hidroxilos (10,11,12) y como explicamos en el Capítulo III, tal transformación se ve favorecida por la temperatura y el tiempo. Por tanto, es muy probable que el largo período de tiempo (17 horas) y la alta temperatura (115°C) hayan degradado los grupos sulfatos existentes a carboxilos y el látex

presente ahora solo ácido débil. El caso del AD-1 es similar puesto que también tiene grupos sulfato en superficie y los grupos aldehído se oxidan con facilidad a carboxilos al calentarlos (12), por lo que también es posible que parte o toda su carga se haya transformado en ácido débil.

La siguiente serie de medidas se hizo frente al pH para verificar el tipo de grupos que hay en superficie. En las Figuras 5.16-21 aparecen las curvas de movilidad frente al pH.

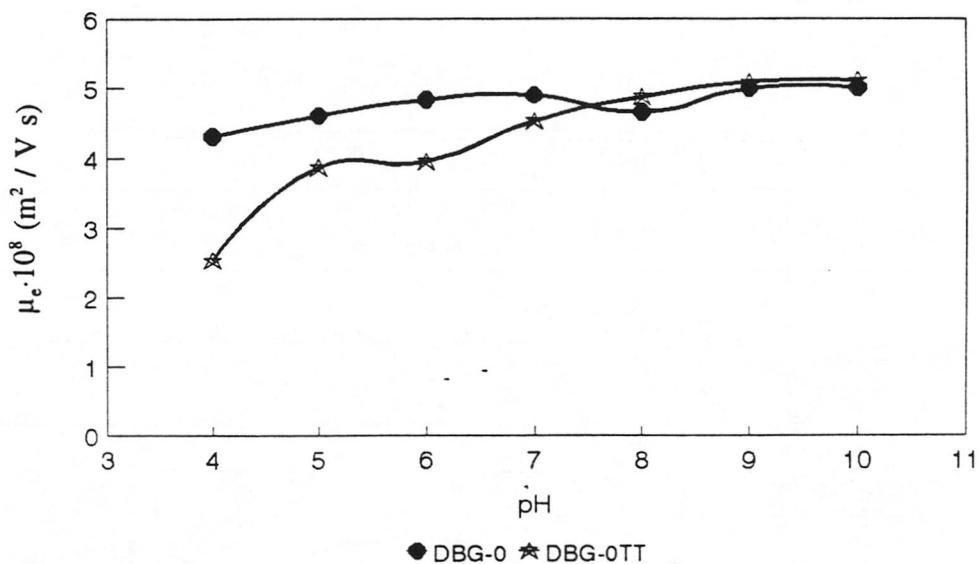


Fig. 5.16 Movilidad frente al pH para los látex DBG-0 y DBG-0TT

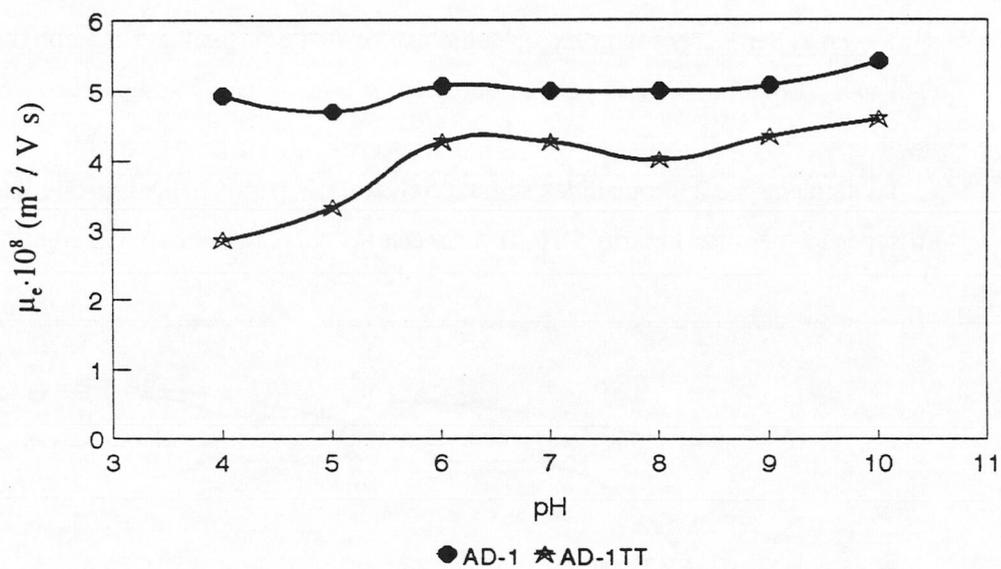


Fig. 5.17 Movilidad frente al pH para los látex AD-1 y AD-1TT

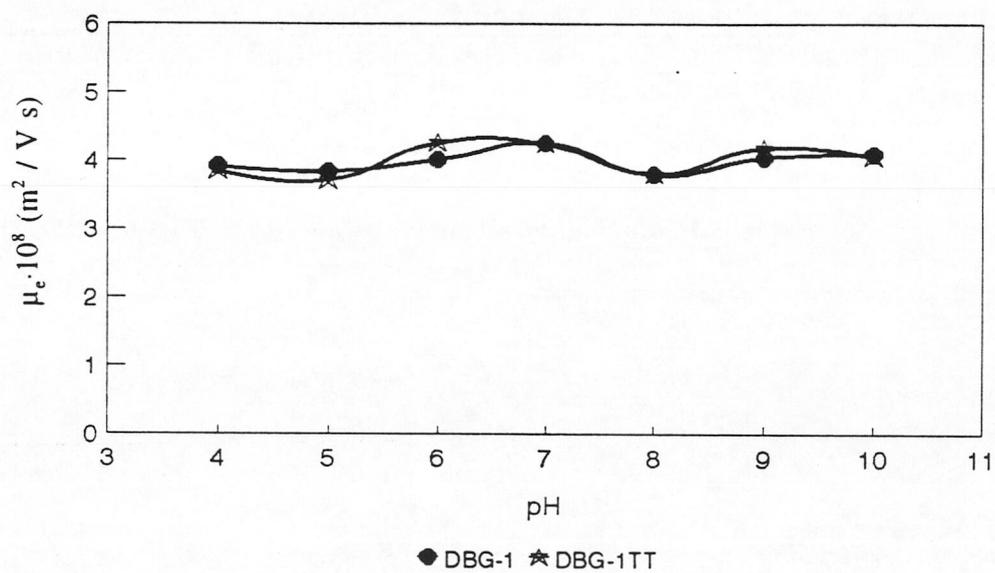


Fig. 5.18 Movilidad frente al pH para los látex DBG-1 y DBG-1TT

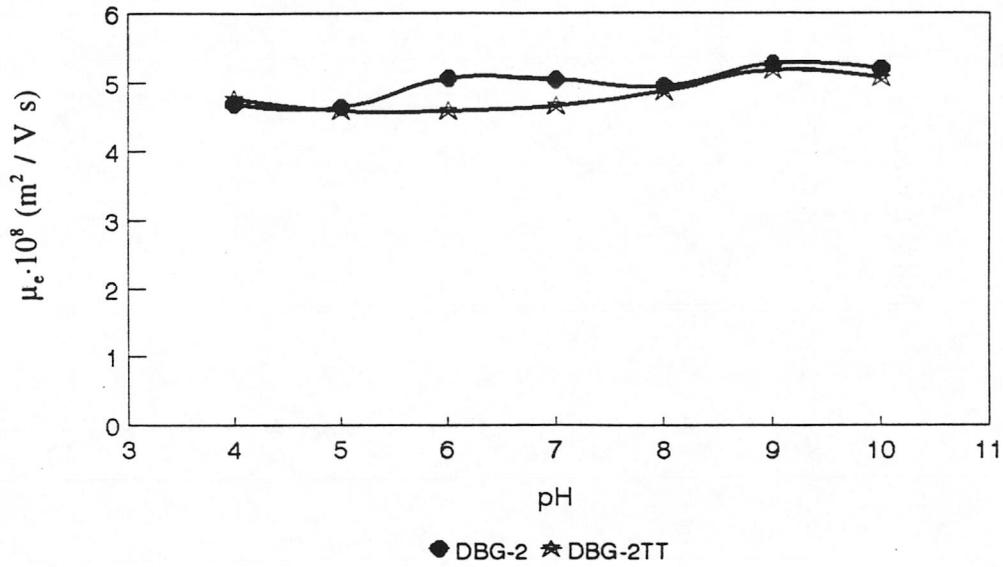


Fig. 5.19 Movilidad frente al pH para los látex DBG-2 y DBG-2TT

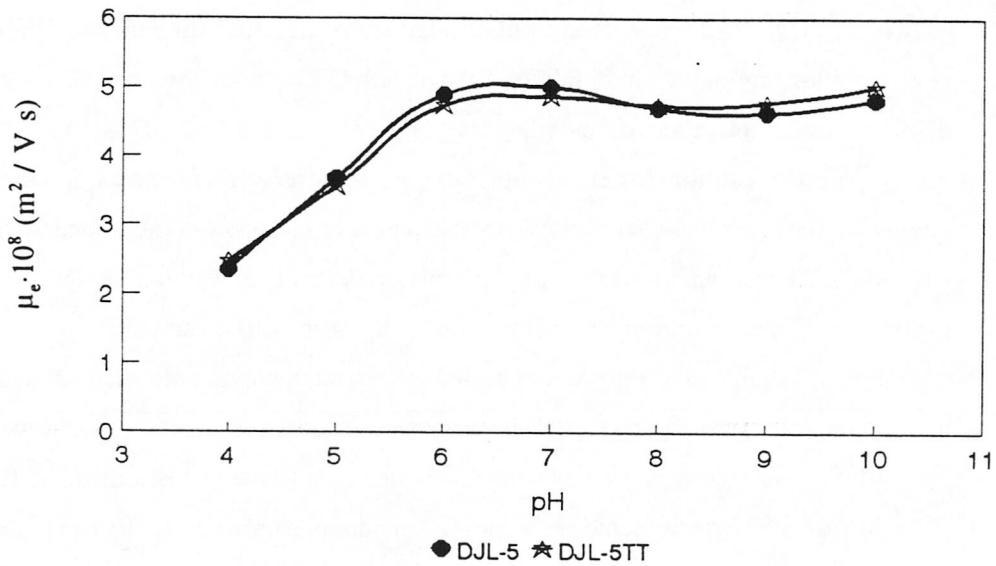


Fig. 5.20 Movilidad frente al pH para los látex DJL-5 y DJL-5TT

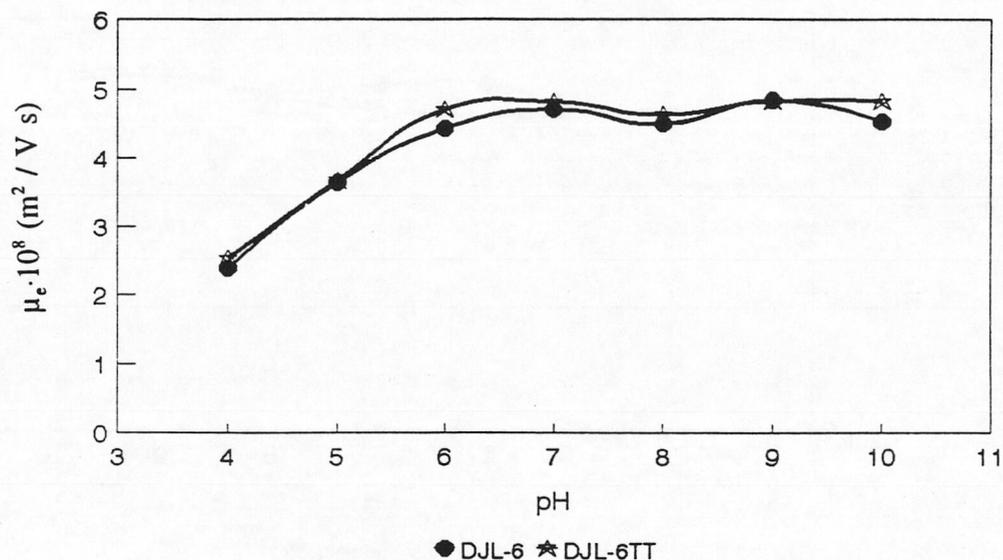


Fig. 5.21 Movilidad frente al pH para los látex DJL-6 y DJL-6TT

Como puede observarse, los dos únicos látex que presentan diferencias en la movilidad con respecto a los originales son el DBG-0TT y el AD-1TT, con un comportamiento típico de ácido débil, es decir una bajada de movilidad a pH ácidos. En los látex DBG-1TT y DBG-2TT que presentan grupos sulfonatos en su superficie, no se observan diferencias, lo cual nos confirma que estos grupos son ácidos fuertes y resistentes a la hidrólisis como habíamos indicado en el Capítulo III de esta memoria. El comportamiento de los látex carboxilos, DJL-5TT y DJL-6TT es idéntico al de los originales, ya que estos grupos no sufren cambios.

Chow y Takamura (4), por el contrario, con un látex copolímero carboxilatado de estireno-acrilamida, observan después del tratamiento térmico un desplazamiento de la curva de movilidad hacia valores superiores cuando miden esta frente al pH a distintas fuerzas iónicas. Ellos justifican este incremento de la movilidad con un cambio en la superficie de las partículas que pasarían de "hairs" a lisas. Estos mismos autores para confirmar la existencia de la "hairy layer" miden la movilidad frente al NaCl, CaCl₂ y La(NO₃)₃, obteniendo un decrecimiento

continuo en la misma y con unos valores en la movilidad superiores a los máximos supuestos a partir de la soluciones de O'Brien y White con lo cual concluyen que el efecto de relajación está sobreestimado para $\kappa a \ll 100$ y que el efecto del tratamiento térmico en los látex mejora el entendimiento de los fenómenos electrocinéticos.

Con objeto de ampliar el estudio electrocinético y sobre todo ver el efecto que producen los contraiones se midió la movilidad de todos los látex frente al NaCl, CaCl₂ y LaCl₃.

Las Figuras 5.22-27 muestran los resultados obtenidos de la movilidad frente al NaCl

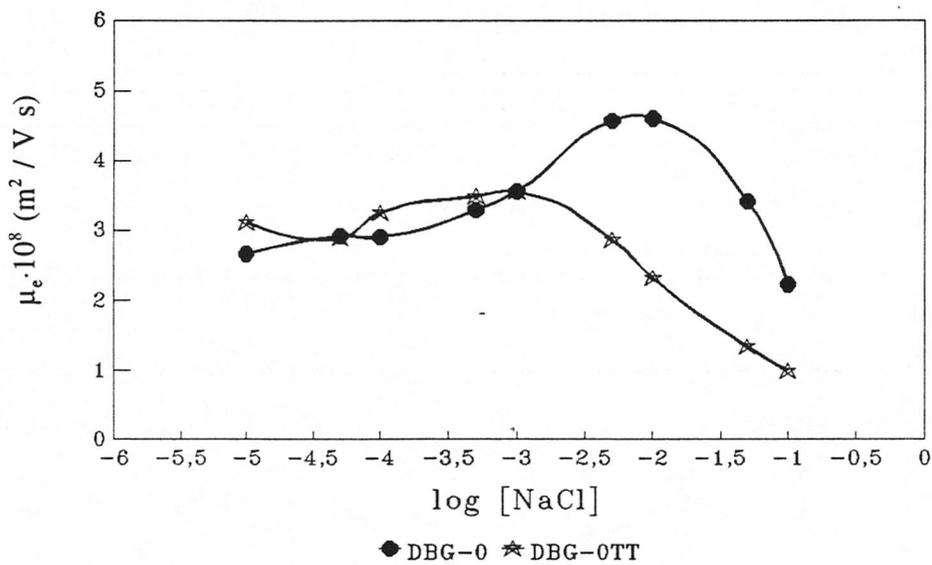


Fig. 5.22 Movilidad frente al NaCl para los látex DBG-0 y DBG-0TT

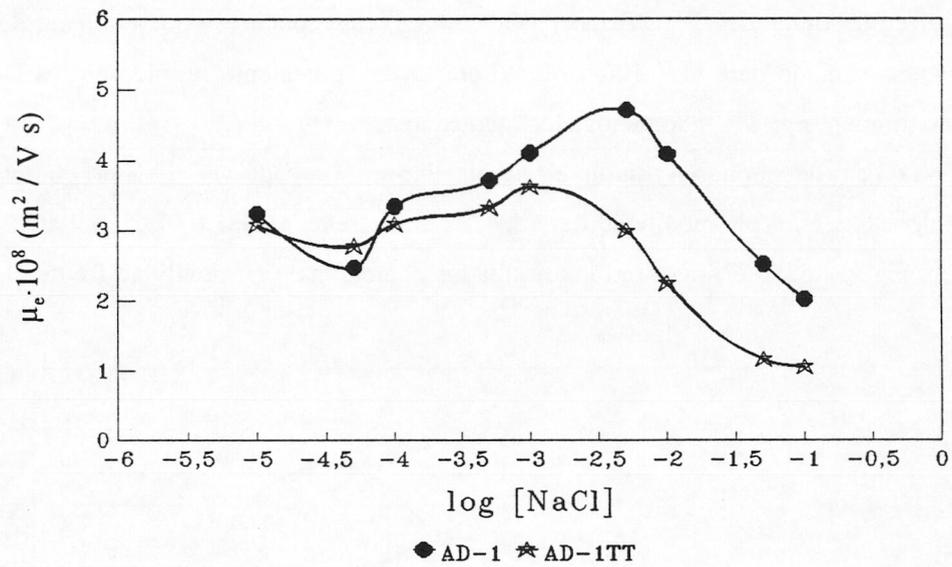


Fig. 5.23 Movilidad frente al NaCl para los látex AD-1 y AD-1TT

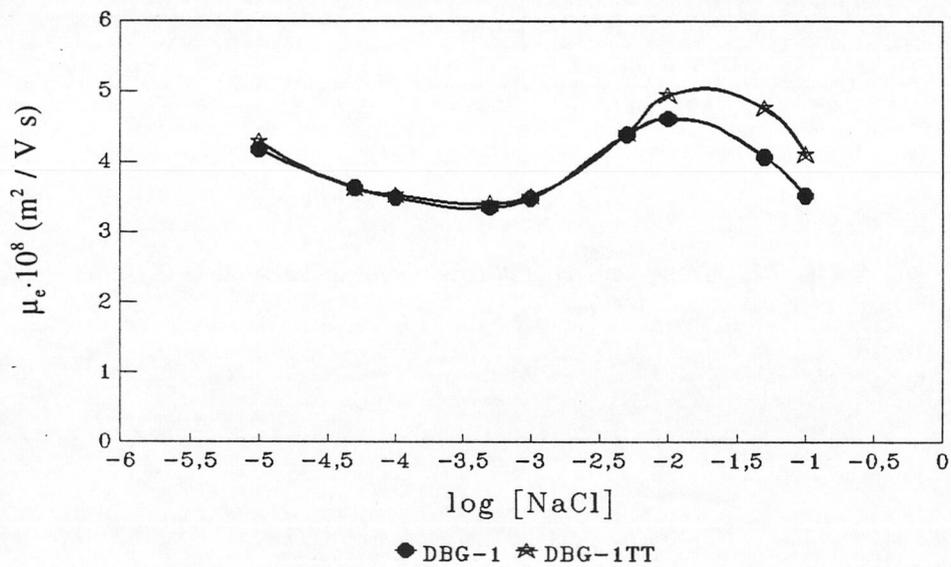


Fig. 5.24 Movilidad frente al NaCl para los látex DBG-1 y DBG-1TT

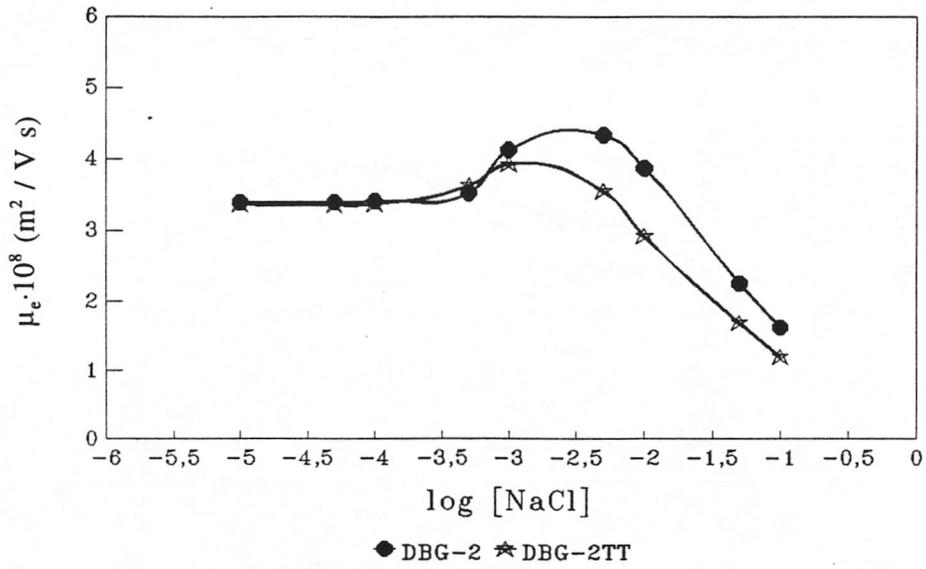


Fig. 5.25 Movilidad frente al NaCl para los látex DBG-2 y DBG-2TT

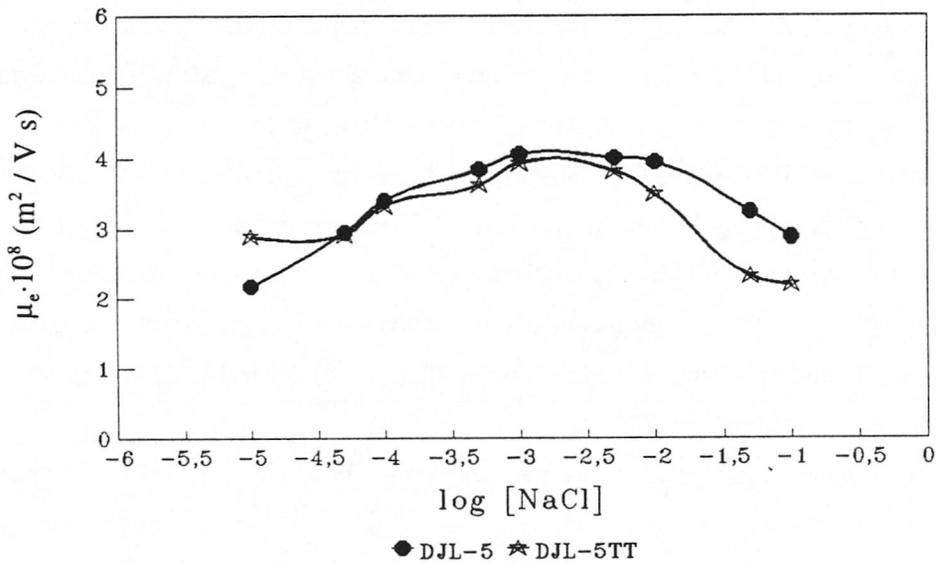


Fig. 5.26 Movilidad frente al NaCl para los látex DJL-5 y DJL-5TT

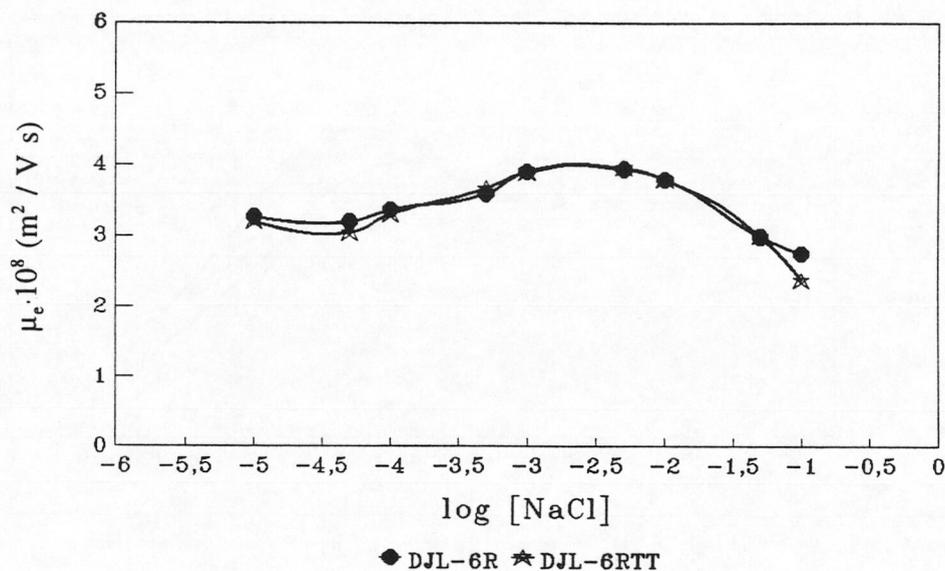


Fig. 5.27 Movilidad frente al NaCl para los látex DJL-6 y DJL-6TT

Los comportamientos de los látex en la movilidad con el NaCl son muy similares a los obtenidos para el KBr. El resultado más destacable, sigue siendo una atenuación con desplazamiento del máximo a concentraciones menores para los látex DBG-0TT y AD-1TT con respecto de los DBG-0 y AD-1. Rosen y Saville (9) trabajando con partículas de poli (metil metacrilato/acroleína) utilizando persulfato potásico como iniciador obtienen resultados similares a los nuestros midiendo la movilidad frente a KCl, pero en su caso la desaparición del máximo para las partículas tratadas térmicamente es completa, aunque para su látex original el máximo está muy atenuado, siendo el incremento de la movilidad desde 10^{-4} M hasta 10^{-3} M (punto del máximo) de sólo $0.25 \mu\text{cm}^2 / \text{V s}$.

A continuación presentamos las medidas de movilidad frente al CaCl_2 que aparecen en las Figuras 5.28-33.

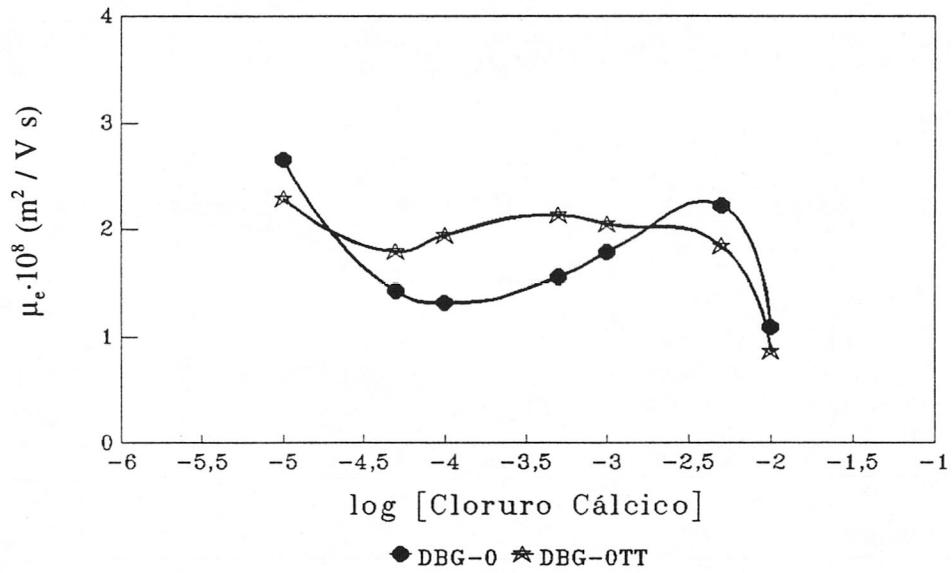


Fig. 5.28 Movilidad frente al CaCl_2 para los látex DBG-0 y DBG-0TT

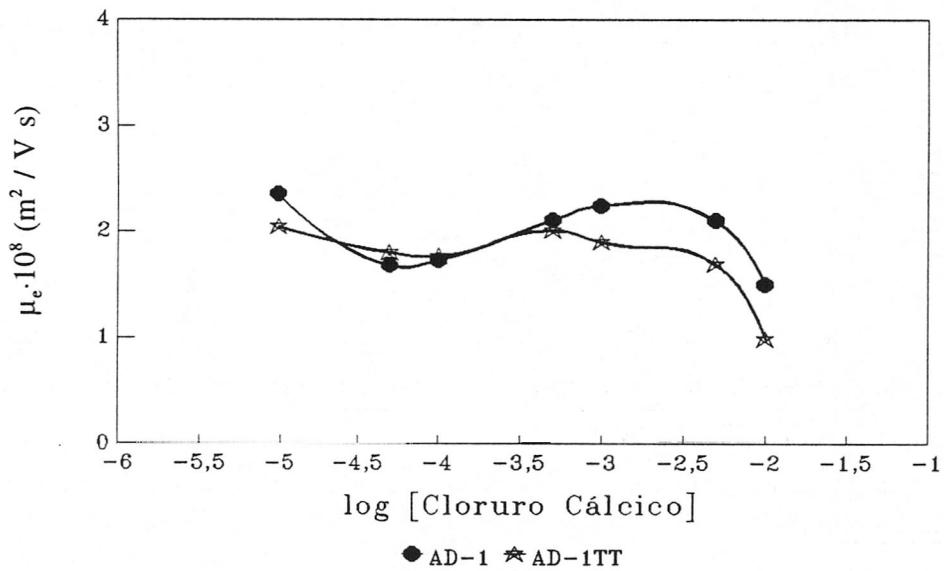
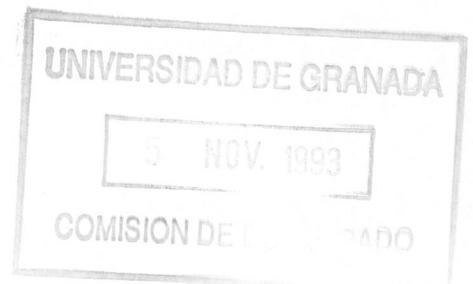


Fig. 5.29 Movilidad frente al CaCl_2 para los látex AD-1 y AD-1TT



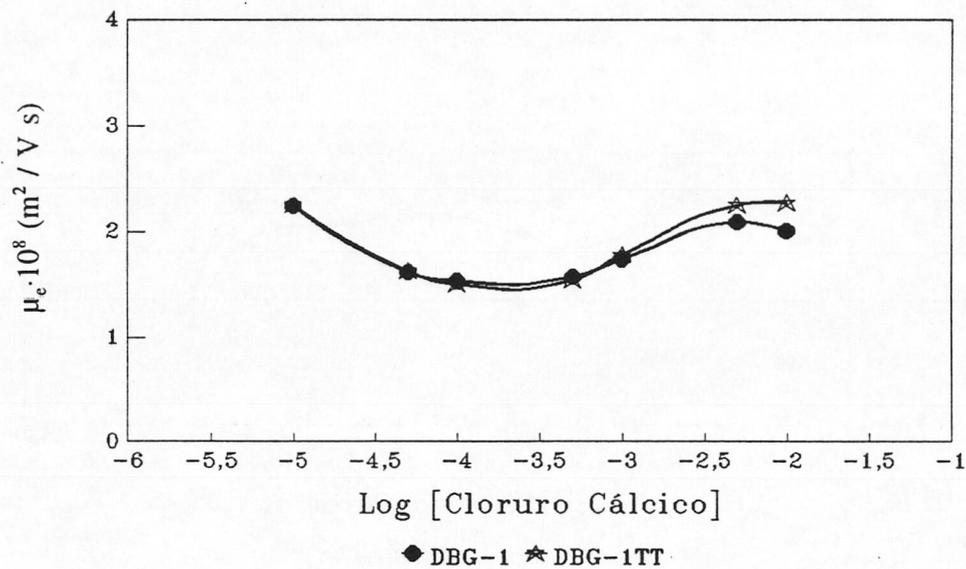


Fig. 5.30 Movilidad frente al CaCl_2 para los látex DBG-1 y DBG-1TT

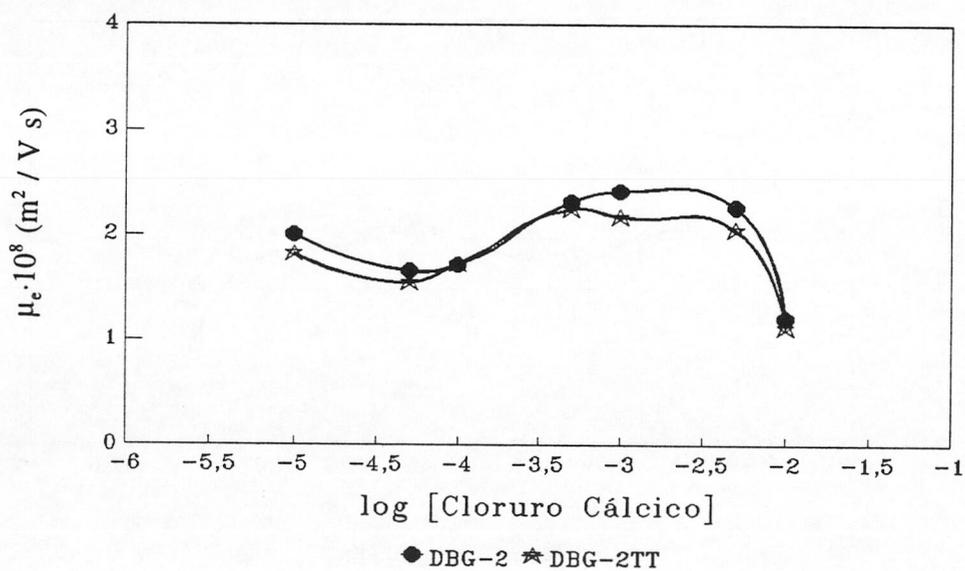


Fig. 5.31 Movilidad frente al CaCl_2 para los látex DBG-2 y DBG-2TT

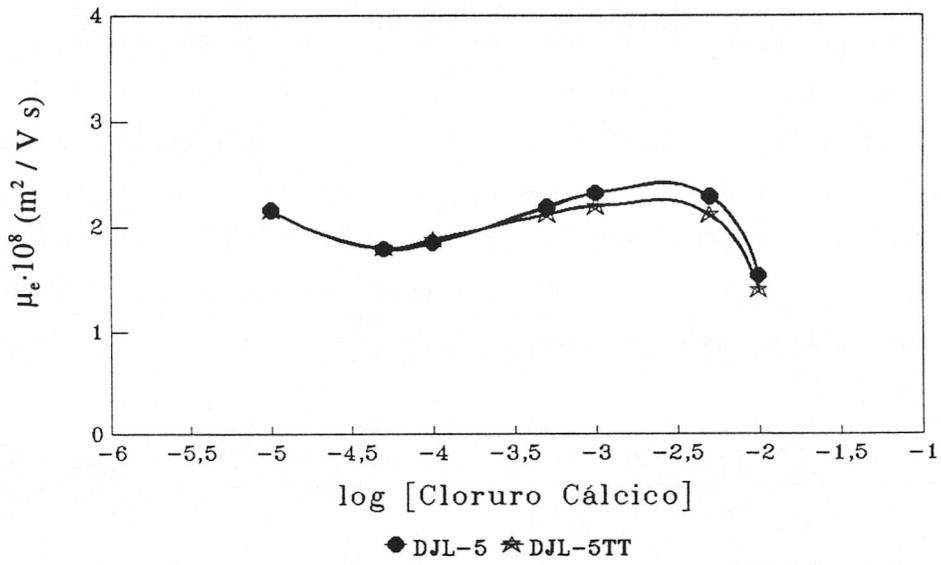


Fig. 5.32 Movilidad frente al CaCl_2 para los látex DJL-5 y DJL-5TT

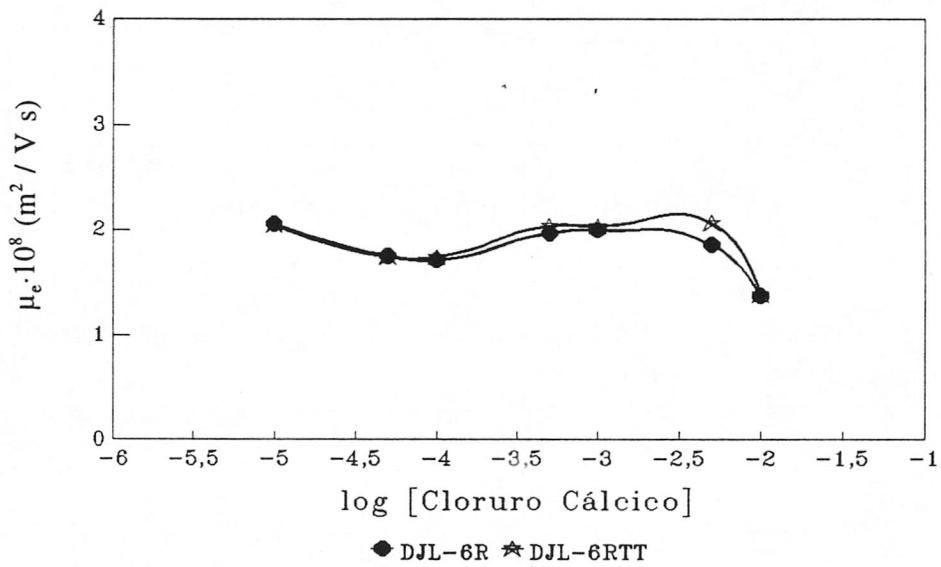


Fig. 5.33 Movilidad frente al CaCl_2 para los látex DJL-6 y DJL-6TT

Los resultados para el cloruro cálcico ponen de manifiesto que las únicas diferencias en el comportamiento electroforético que siguen manteniéndose son las de los látex DBG-0TT y AD-1TT, atenuándose aun más el máximo en la movilidad (con respecto al NaCl o KBr) en ambos casos. Para el resto de los látex que podían presentar alguna ambigüedad con los electrolitos indiferentes una vez superado el máximo se observa que presentan idéntico comportamiento en todo el intervalo de concentraciones.

Por último se midieron las movilidades frente a la concentración de LaCl_3 . Las Figuras 5.34-39 muestran los resultados obtenidos.

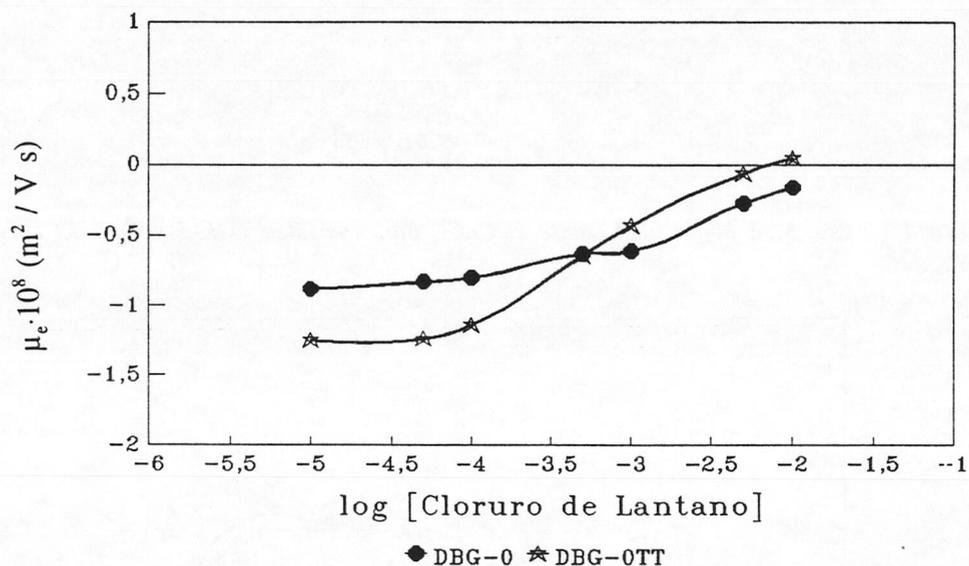


Fig. 5.34 Movilidad frente al LaCl_3 para los látex DBG-0 y DBG-0TT

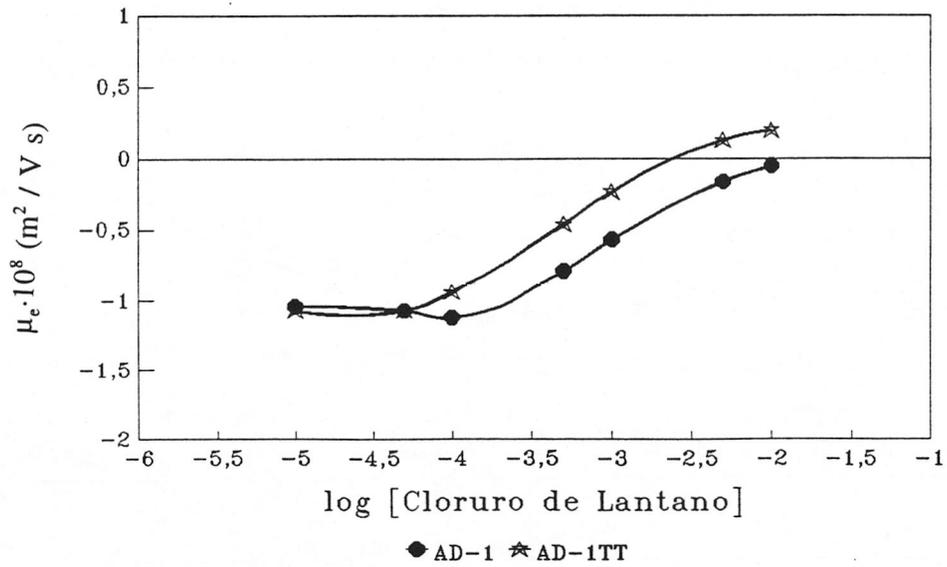


Fig. 5.35 Movilidad frente al $LaCl_3$ para los látex AD-1 y AD-1TT

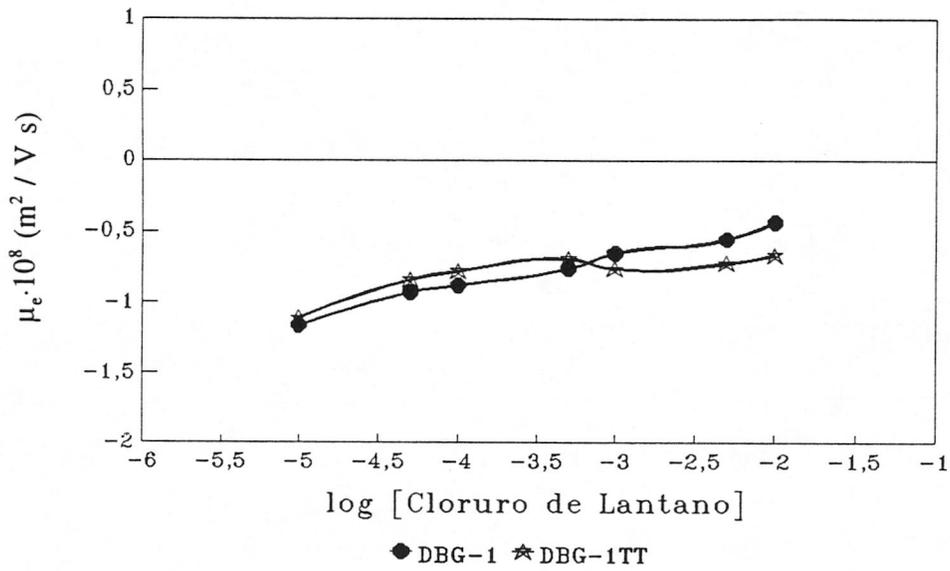


Fig. 5.36 Movilidad frente al $LaCl_3$ para los látex DBG-1 y DBG-1TT

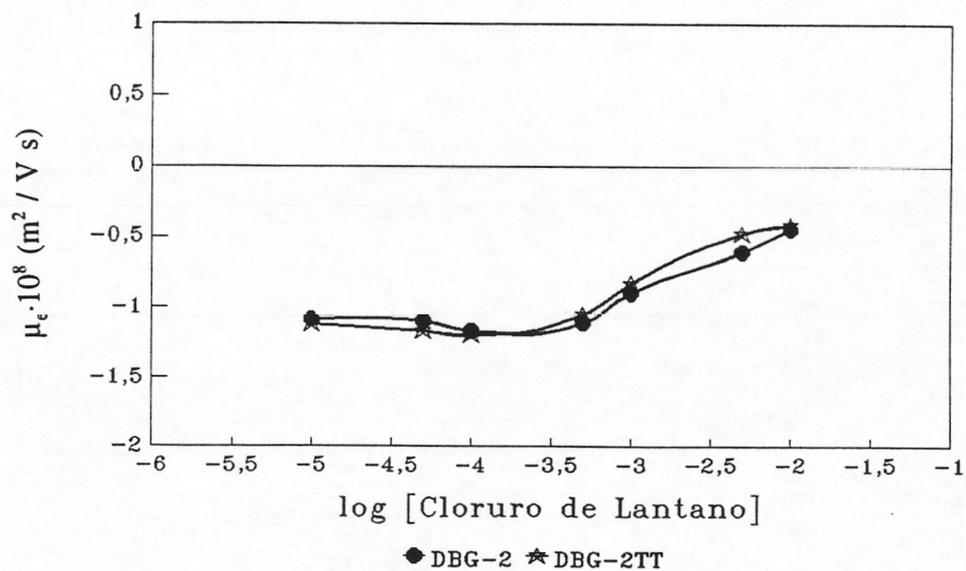


Fig. 5.37 Movilidad frente al LaCl_3 para los látex DBG-2 y DBG-2TT

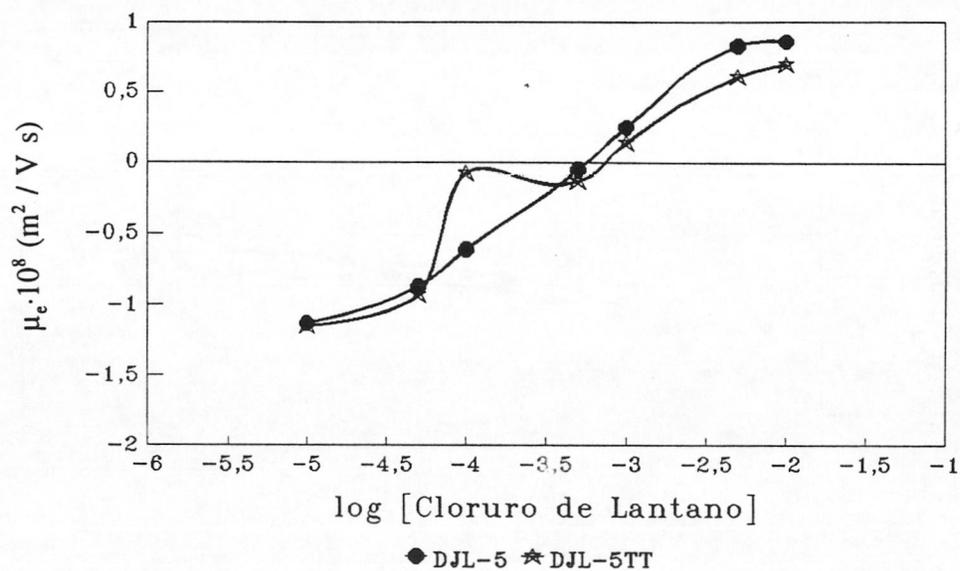


Fig. 5.38 Movilidad frente al LaCl_3 para los látex DJL-5 y DJL-5TT

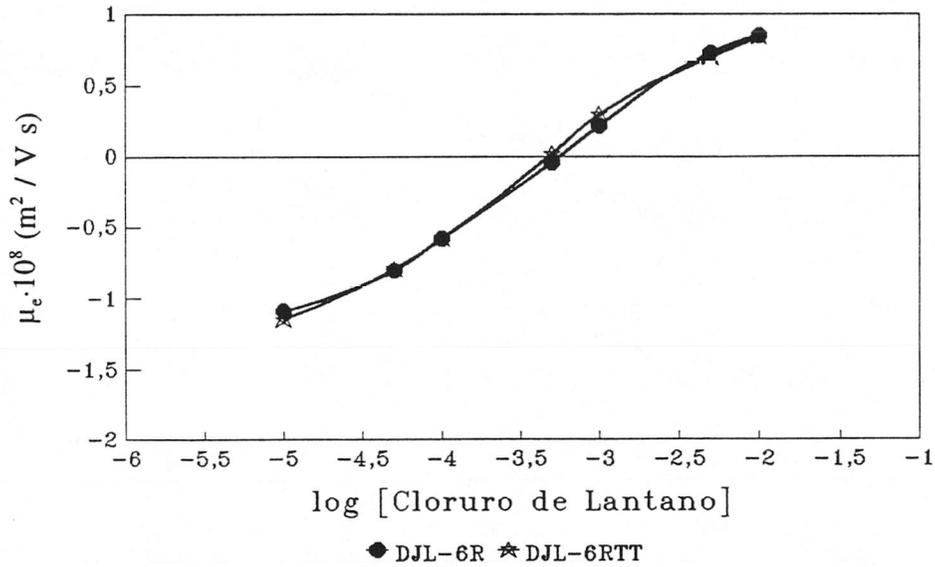


Fig. 5.39 Movilidad frente al LaCl_3 para los látex DJL-6 y DJL-6TT

Los resultados para el LaCl_3 vuelven a confirmar los cambios superficiales que se han producido para los látex DBG-0TT y AD-1TT, el aumento que se produce en la adsorción de iones La^{3+} con respecto al DBG-0 y AD-1 y que se refleja en una disminución de la movilidad hasta hacerse positiva, nos indica que esos grupos deben ser carboxilos, aunque para los látex DJL-5 y DJL-6 los cambios son mucho más significativos. El resto de los látex con y sin tratamiento térmico muestran el mismo comportamiento frente al cloruro de lantano, como como ocurría con anteriores electrolitos.

Para finalizar este apartado mostramos (Figuras 5.40 y 5.41) las curvas de movilidad de los látex DBG-0TT y AD-1TT frente al NaCl , CaCl_2 y LaCl_3 .

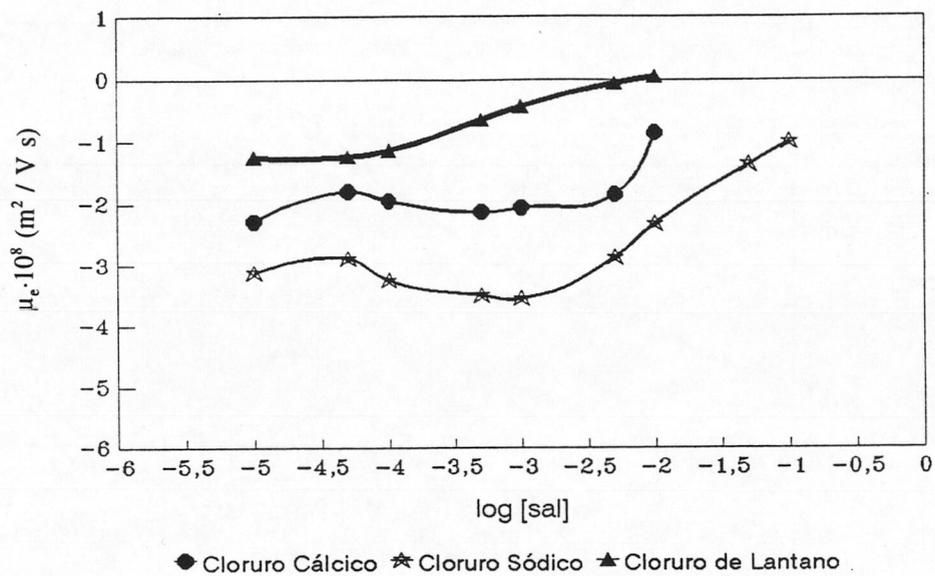


Fig.5.40 Movilidad del látex DBG-0TT frente a la concentración de diferentes electrolitos

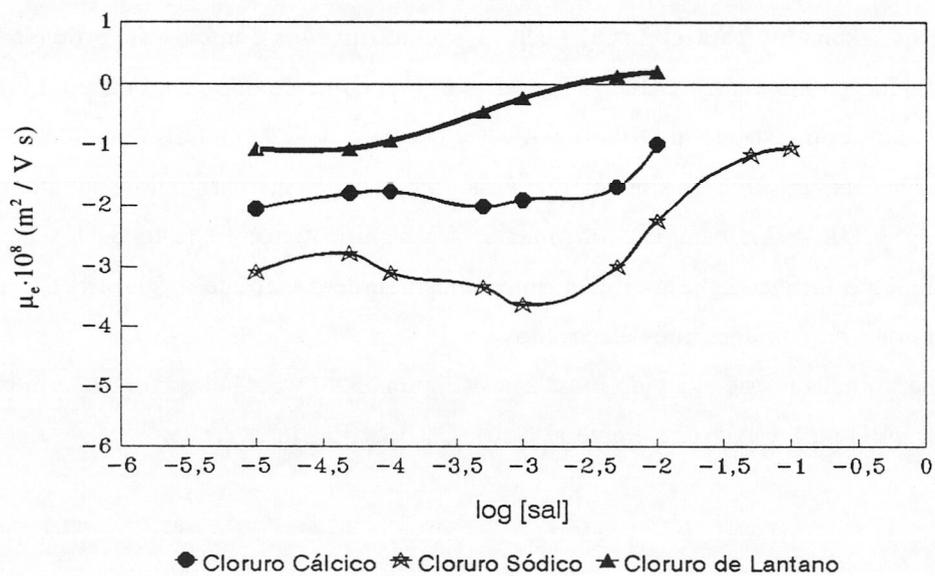


Fig.5.41 Movilidad del látex AD-1TT frente a la concentración de diferentes electrolitos

V.3.4 DENSIDAD SUPERFICIAL DE CARGA

Para cuantificar el cambio en la densidad superficial de carga de los látex DBG-0TT y AD-1TT se hicieron valoraciones conductimétricas y potenciométricas de los mismos. La cuantificación de los grupos aldehídos se llevó a cabo siguiendo la misma sistemática que explicamos en el Capítulo III de esta memoria. En las Figuras 5.42-44 mostramos las valoraciones realizadas y en la Tabla 5.2 aparecen las σ_0 obtenidas comparadas con las de los látex originales.

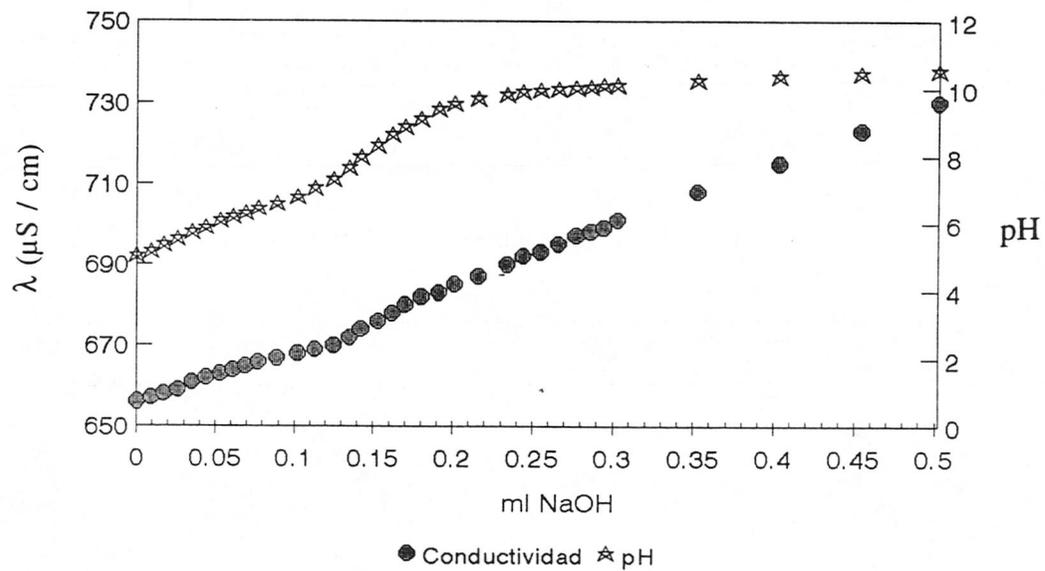


Fig. 5.42 Curva de valoración del látex DBG-0TT

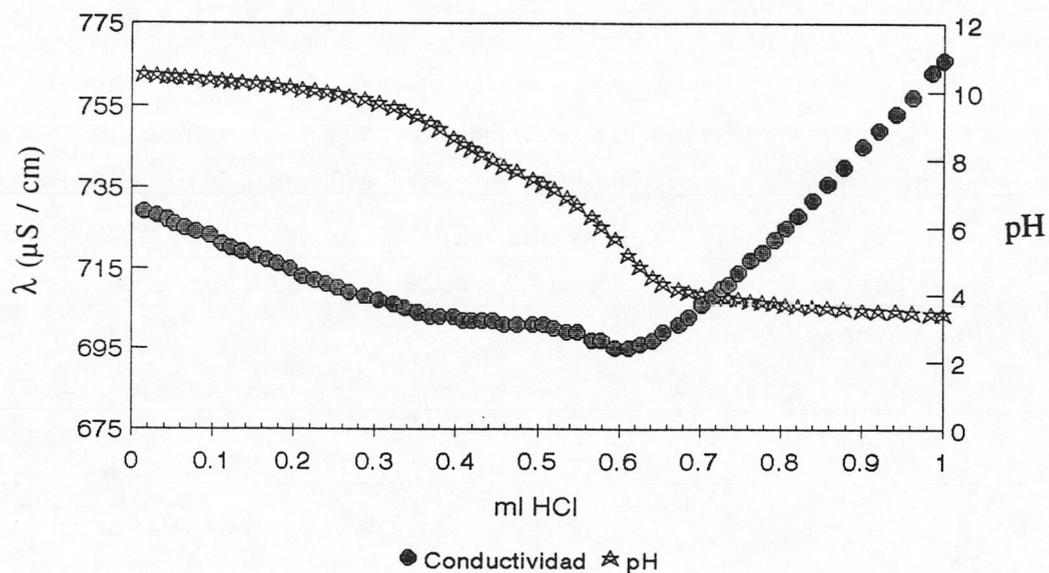


Fig. 5.43 Curva de retrovaloración del látex AD-ITT

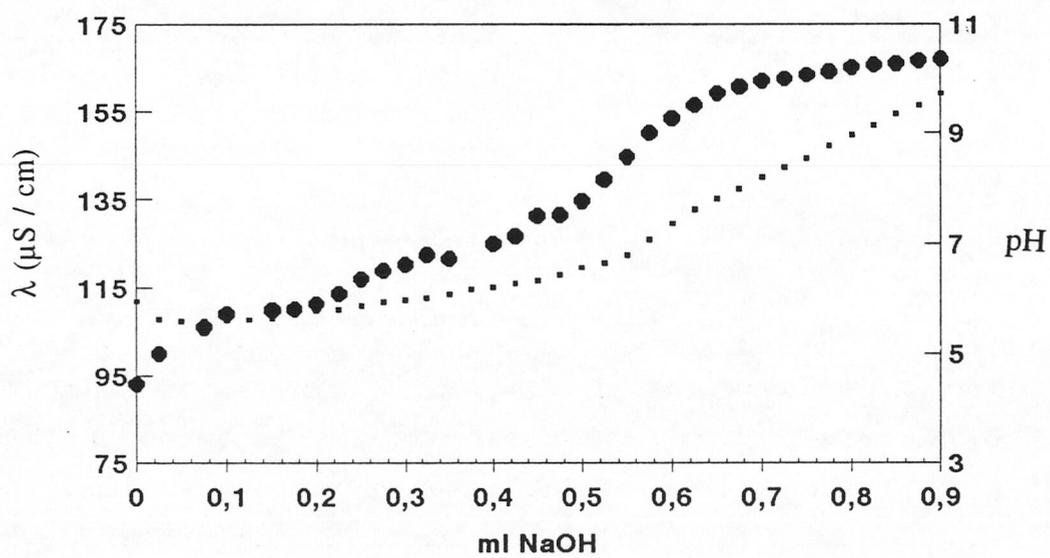


Fig. 5.44 Curva de valoración del látex AD-ITT con hidroxilamina-HCl

Látex	σ_F ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	σ_D ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Gr. Aldehídos ($10^{-4} \mu\text{eq}/\text{cm}^2$)
DBG-0	2.5	7.9	---
DBG-0TT	---	18.4	---
AD-1	2.9	---	1.17
AD-1TT	---	13.4	0.67

Tabla 5.2 Densidades superficiales de carga

El primer resultado destacable de las Figuras 5.40 y 5.41 es que la forma de las curvas de valoración tanto conductimétrica como potenciométrica indican que sólo hay ácido débil en ambas muestras. Por tanto, como ya habíamos supuesto de las curvas de movilidad, la transformación de los grupos sulfato superficiales a carboxilo ha sido completa. De la Figura 5.42 se desprende que sigue habiendo grupos aldehído en la superficie de las partículas del látex AD-1TT. En la tabla 5.2 aparecen cuantificadas las densidades superficiales de carga en grupos carboxilo obtenidas a partir de las curvas de valoración conductimétrica, así como la cantidad de grupos aldehído existentes. El resultado más llamativo es que la densidad de carga total de los látex tratados térmicamente es superior a la de los látex originales. Para el látex DBG-0TT este incremento en la carga es más del doble con respecto al látex original mientras que para el AD-1TT el aumento es de aproximadamente un tercio comparándolo con el AD-1 (teniendo en cuenta que podemos expresar la cantidad de grupos aldehídos como carga, multiplicando por la constante de Faraday, para el AD-1 obtenemos $11.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y para el AD-1TT $6.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Rosen y Saville (9) con látex sintetizados con persulfato como iniciador también obtienen un aumento de la densidad superficial de carga (todo ácido débil) después de realizar el tratamiento térmico. Una justificación para este hecho podría ser que parte de los grupos superficiales de los látex originales fueran hidroxilo, generados a partir de la reacción de Kolthoff (14), y por

tanto no detectables en las valoraciones, y que por el efecto del tratamiento térmico se hayan oxidado a carboxilo. En el caso de los grupos aldehído ha habido una disminución de aproximadamente la mitad para el látex AD-1TT con respecto al AD-1, que como ya comentamos anteriormente, se puede justificar por la oxidación de estos a carboxilo (13).

V.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) A.G. Van der Put y B.H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.*, 92, 499 (1983)
- (2) C.F. Zukoski IV y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 32 (1986)
- (3) C.F. Zukoski IV y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 114, 45 (1986)
- (4) R. Chow y K. Takamura, *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 226 (1988)
- (5) D. Myers, "Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications", VCH Publishers, Inc. 1991, USA
- (6) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, Nueva York, 1953
- (7) J.M. Delgado Calvo-Flores, Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada, 1993
- (8) L.A. Rosen y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 140, 1 (1990)
- (9) L.A. Rosen y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 149, 2 (1992)
- (10) A.R. Goodall, J. Hearn, H.C. Wilkinson, *Polym. Sci. Chem. Ed.*, 15, 2193, (1977)
- (11) A-A.M. Kamel, Tesis Doctoral, Universidad de Lehigh, 1981
- (12) H.J. Van del Hul y J.W. Vanderhoff, *J. Electroanal. Chem. Soc.*, 37, 161 (1972)
- (13) A. Stretwieser, C.H. Heathcock, "Química Orgánica", Ed. Interamericana McGraw-Hill, 1987
- (14) I.M. Kolthoff y I.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3055 (1951)

CAPÍTULO VI

ADSORCIÓN DE BSA-M: ESTUDIO ELECTROCINÉTICO
Y ESTABILIDAD COLOIDAL

VI.1 INTRODUCCIÓN

VI.2 FACTORES QUE DETERMINAN LA ESTRUCTURA DE UNA PROTEÍNA

VI.3 ESTRUCTURA DE LA ALBÚMINA

VI.4 CARACTERÍSTICAS DE LA ADSORCIÓN DE PROTEÍNAS

VI.5 MATERIALES Y MÉTODOS

VI.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.6.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

VI.6.2 COMPORTAMIENTO ELECTROFORÉTICO DE LOS COMPLEJOS
LÁTEX-PROTEÍNA

VI.7 BIBLIOGRAFÍA

6.1 INTRODUCCIÓN.

La comprensión de los fenómenos de interacción de proteínas con superficies sólidas posee un indudable interés en diversos campos de la medicina o farmacia, fundamentalmente los relacionados con aplicaciones biomédicas, como el desarrollo de órganos o tejidos internos artificiales, diseño de transportadores y dosificadores de proteínas terapéuticas y en inmunoensayos clínicos (1). La superficie sólida utilizada en la investigación básica de la mayoría de estas aplicaciones suele estar constituida por microesferas sintéticas de poliestireno.

Dentro del campo de los reactivos de diagnóstico, las primeras experiencias en las que se utilizaban partículas de látex como sustrato sólido para poner de manifiesto la reacción antígeno anticuerpo fueron realizadas por Singer y Plotz en 1956 (2). Desde esa fecha hasta nuestros días han aparecido más de 200 artículos de investigación donde se describe el uso de estos sistemas en inmunoensayos. De todos ellos no llegan a un centenar los kits comerciales que se han desarrollado. Se hace pues imprescindible un estudio de los factores físico-químicos que gobiernan las interacciones polímero-proteína.

La máxima información sobre los mecanismos de adsorción se obtiene cuando se conocen:

- a) La estructura de la superficie sobre la que se adsorberá la proteína. Esto requiere una caracterización previa, en la que se estudie, fundamentalmente el estado eléctrico de la misma y su naturaleza hidrofóbica/hidrofílica.
- b) La estructura de la proteína. El hecho de que las proteínas sean macromoléculas implica, que el proceso de adsorción es el resultado de un complejo número de contribuciones. El uso de sistemas biológicos con mezclas de varios tipos de proteínas, aunque sea de gran interés industrial, sólo conduce a la obtención de resultados ambiguos. La utilización de proteínas suficientemente caracterizadas (fundamentalmente en lo que se refiere a su estructura tridimensional, estabilidad conformacional y estado eléctrico) y bien purificadas (con objeto de eliminar impurezas de alto peso molecular, o las propias agrupaciones protéicas como dímeros u oligómeros) representa el primer paso para la comprensión del fenómeno de

adsorción.

- c) Las características del medio de adsorción. El pH, la fuerza iónica y la temperatura deben de encontrarse perfectamente definidos. La existencia de una d.c.e. alrededor de las partículas y principalmente, la participación de los iones, será determinante en el proceso de adsorción.

Se ha elegido para realizar este trabajo una proteína muy estudiada, que se puede considerar como modelo, la albúmina de suero bovino (BSA) y como soportes sólidos se utilizarán cinco látex de características superficiales diferentes, estudiadas en los capítulos anteriores, prestando especial interés al tipo de grupos superficiales.

Una vez obtenidos los complejos látex-proteína es necesaria su caracterización superficial, determinando el efecto que sobre sus propiedades ejercen las distintas condiciones del medio de resuspensión y, por último, también se estudiará su estabilidad coloidal, pues estos complejos son los principales componentes del test de diagnóstico, cuya utilidad depende de su estabilidad antes y durante el inmunoensayo.

VI.2 FACTORES QUE DETERMINAN LA ESTRUCTURA DE UNA PROTEÍNA

Las proteínas son macromoléculas biológicas constituidas por una secuencia específica y única de aminoácidos, unidos mediante un enlace covalente denominado peptídico. La secuencia de aminoácidos constituye la denominada estructura primaria, y debido a la posibilidad de giro que presentan algunos de los enlaces que forman esta cadena (Figura 6.1) adoptan en el espacio una determinada orientación, conocida como α -hélice, hoja- β o distribución al azar ("random coil").

Podemos clasificar las fuerzas o interacciones responsables del mantenimiento de la estructura de las proteínas en cuatro tipos:

- 1) Interacciones electrostáticas o iónicas. En función de las condiciones de pH en las que se encuentre la proteína, los radicales de algunos de sus aminoácidos se pueden encontrar en forma

iónica. Así por ejemplo, los grupos carboxilo de los aminoácidos glutámico y aspártico poseen un pK de 3.9 y 4.3 respectivamente, por lo que se encontrarán cargados negativamente a pH fisiológico. Los grupos amino de la lisina y arginina, por el contrario, se encontrarán cargados positivamente en esas condiciones, puesto que su pK es de 10.5 y 12.5 respectivamente. Estos aminoácidos se encuentran localizados, normalmente en la superficie de la proteína y pueden estar completamente hidratados.

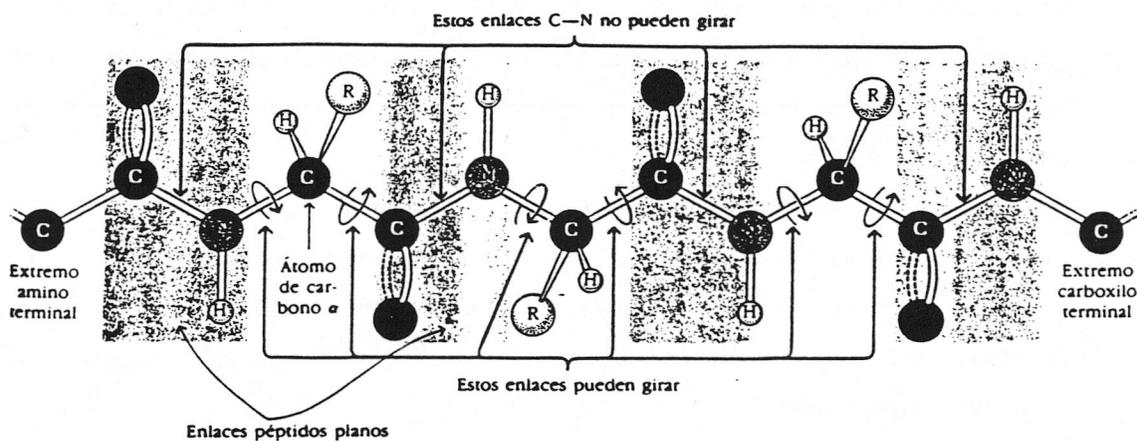


Fig. 6.1 Posibilidad de giro en los enlaces de una cadena polipeptídica.

2) Enlaces de hidrógeno. Se trata de interacciones a corta distancia, producidas como consecuencia del pequeño tamaño del hidrógeno y de su carácter electropositivo. Pueden existir intra e intermoleculares. Es una interacción muy común en las proteínas, y se considera la principal responsable de la estabilización de las estructuras en α -hélice o en hoja- β . Se producen, normalmente, mediante el oxígeno del grupo carbonilo y el nitrógeno del amino.

3) Interacciones hidrofóbicas. Representan la componente más importante tanto en el mantenimiento de la estructura de la proteína como en los procesos de interacción de ésta, y

particularmente en la adsorción. Las interacciones hidrofóbicas básicamente se deben a efectos entrópicos. Los radicales apolares tienden a ser excluidos de la superficie de la proteína y a colocarse en las zonas más internas. Tanford (3) cuantificó estas tendencias mediante la medida de la energía libre de la transferencia de los aminoácidos desde etanol a dioxano (disolvente polar y apolar respectivamente). Los resultados obtenidos indican que la interacción hidrofóbica, como cabría esperar, depende del radical presente en el aminoácido, de esta forma la energía libre de la transferencia es muy elevada (en valor absoluto) para los aminoácidos triptófano, fenilalanina y tirosina, y con valores intermedios destacan leucina, valina y metionina. Estos aminoácidos serán, por lo tanto, los principales responsables de la interacción hidrofóbica. A diferencia de aquellos aminoácidos que poseen radicales iónicos, los apolares se encuentran localizados en las regiones más internas de la proteína, lo más alejado posible de las moléculas de agua.

4) Unión mediante puentes disulfuro. Encuadrados dentro de los enlaces covalentes, se producen por mediación de dos aminoácidos de cisteína, mediante eliminación de sus dos átomos de hidrógeno. Este tipo de unión, al ser más fuerte y localizada que las anteriores, restringe el número de posibles conformaciones tridimensionales que la cadena polipeptídica puede adoptar en el espacio.

Todas estas interacciones conducen a una única estructura tridimensional denominada estructura terciaria. Por último dos o más cadenas polipeptídicas (con estructura primaria, secundaria y terciaria) pueden asociarse y formar una estructura cuaternaria. La estructura de una proteína, en su estado natural, que permite realizar su función biológica se denomina estructura o estado nativo.

Una de las propiedades más destacables de las proteínas es la existencia en su molécula de una serie de dominios o regiones, cuya naturaleza puede tener muy diversas propiedades (pueden poseer dominios con carga neta positiva o negativa, o con carácter muy polar o muy hidrofóbico, como esquemáticamente se representa en la Figura 6.2).

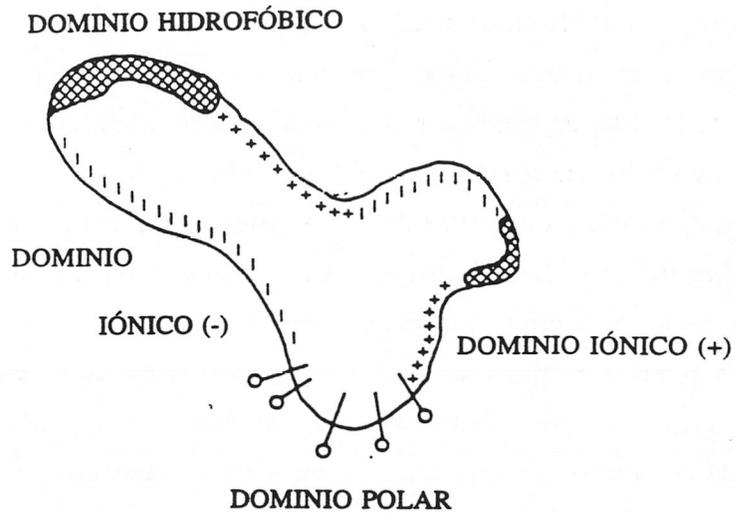


Fig. 6.2 Representación esquemática de una proteína en disolución.

Además de la estructura tridimensional de la proteína (relacionada con su forma, tamaño y peso molecular) la otra propiedad esencial de este tipo de moléculas es la que se relaciona con su estado eléctrico.

El valor y el signo de la carga de una proteína es función del pH en el que se encuentre, y es de especial interés conocer cuál es el valor de pH en el que la carga neta de la proteína es cero, es decir, el punto isoeléctrico (i.e.p.) de esa proteína. Por encima del i.e.p. la proteína tiene carga neta negativa y por debajo se encuentra cargada positivamente.

VI.3 ESTRUCTURA DE LA ALBÚMINA

La albúmina es una proteína globular cuya secuencia de aminoácidos se considera constituida por 9 lazos y 3 dominios (Figura 6.4). En cuanto a su composición, el dato más destacable es el bajo contenido en triptófano y metionina y la gran cantidad de cisteína, y aminoácidos cargados (ácido aspártico y glutámico, lisina y arginina). El desarrollo de técnicas mediante las cuales se determina la secuencia de aminoácidos de una proteína, permite determinar el peso molecular de aquella. Estos resultados pueden ser comparados con los calculados a partir de medidas basadas en propiedades físicas, fundamentalmente por procedimientos hidrodinámicos. Mediante estudios de equilibrios de sedimentación, Squire y col. (4) obtuvieron un valor de 66700 ± 400 g/mol, mientras que a partir de su composición, el valor obtenido es 66267 g/mol (5). Además de la determinación del peso molecular Squire y col. obtuvieron un valor del tamaño de la molécula y de su forma, a partir de la determinación de distintas propiedades físicas y con la revisión de los datos existentes, llegando a la conclusión de que puede asimilarse a un elipsoide de revolución del tipo prolato. Los ejes mayor y menor del elipsoide son 140 y 40 Å.

Los últimos resultados (6) indican que el elipsoide no estaría completamente constituido por la proteína, sino que existe una capa de hidratación, tal y como se indica en la Figura 6.3.

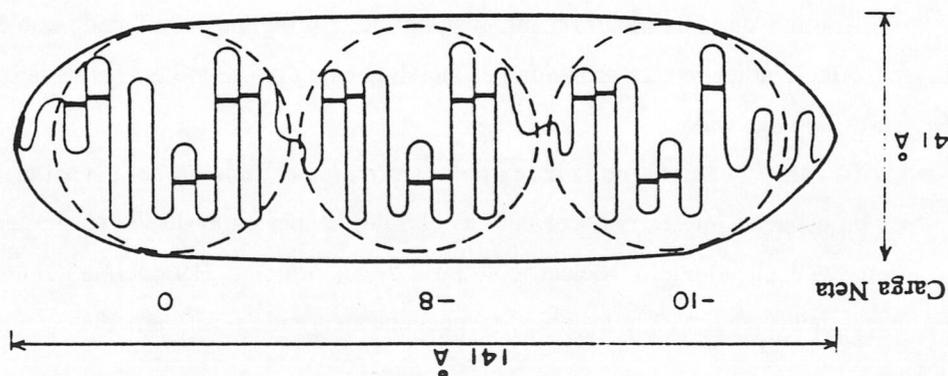


Fig. 6.3 Modelo de albúmina basado en sus propiedades físicas.

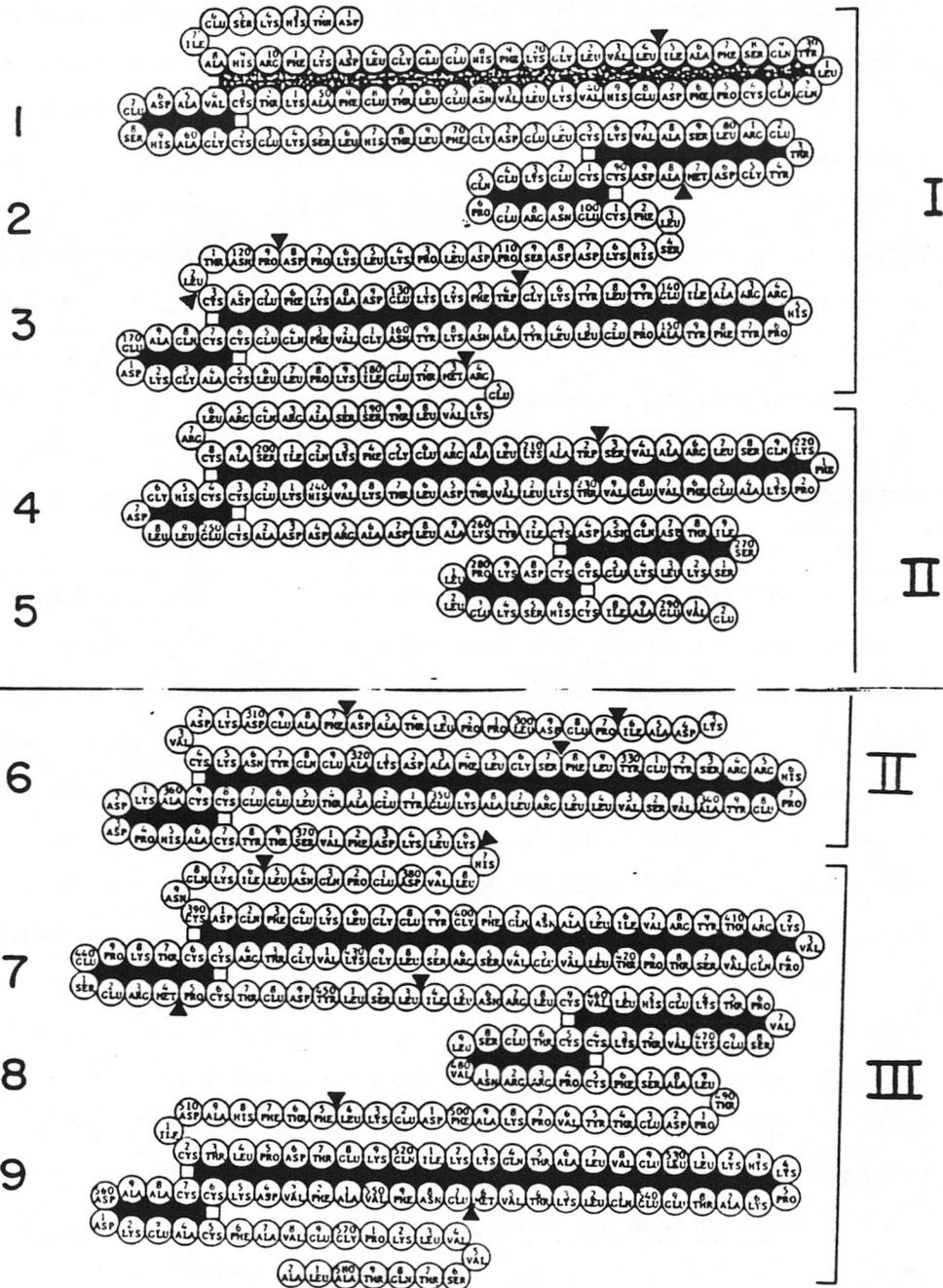


Fig. 6.4 Secuencia de aminoácidos y puentes disulfuro en la molécula de BSA.

Bloomfield (7) propuso un modelo con 3 dominios de forma aproximadamente esférica (con diámetros de 38, 53 y 38 Å) a partir de estudios hidrodinámicos. Anderson y Weher (8) utilizando ligandos marcados por fluorescencia obtuvieron un modelo similar, cuyos dominios tienen la misma masa, de acuerdo con la estructura primaria.

La BSA presenta una estabilidad estructural baja. Esta propiedad puede resultar de gran importancia en la interpretación del fenómeno de la adsorción, sobre todo cuando se modifiquen las características del medio tales como el pH o la fuerza iónica. La baja estabilidad estructural puede permitir que los cambios en su estructura durante el proceso de adsorción resulten más fáciles, permitiendo una unión a la superficie más fuerte y estable.

VI.4 CARACTERÍSTICAS DE LA ADSORCIÓN DE PROTEÍNAS

En una disolución de proteína globular estable en medio acuoso, en la que sus moléculas no se agregan espontáneamente, debe de ser el exterior de dicha proteína predominantemente hidrofílico o, si es hidrofóbico, debe tener un número suficiente de cargas eléctricas en su superficie para impedir el acercamiento de otra molécula. Como se mencionó anteriormente, la carga debida a la ionización de las cadenas laterales de los aminoácidos ácidos y básicos está situada principalmente en la superficie de la molécula de proteína, en contacto con la disolución acuosa. La carga neta en esta superficie se encuentra neutralizada por los contraiones de la disolución, de los cuales una parte están específicamente unidos a la interfase proteína-disolución y los demás están distribuidos en forma difusa. Esta estructura iónica es, evidentemente, una doble capa eléctrica alrededor de la molécula de proteína similar a la que rodea a las partículas de látex, con la salvedad de que al no ser la molécula esférica, la doble capa que la rodea no tiene forma geométrica definida, y en consecuencia la distribución de iones y de potencial variará en cada punto de la superficie. Como se puede ver en la Figura 6.5, los contraiones situados en el interior del plano de deslizamiento pueden residir en huecos de la molécula de proteína o entre partes protuberantes, por lo que no tiene mucho sentido hablar en este caso de capa de Stern.

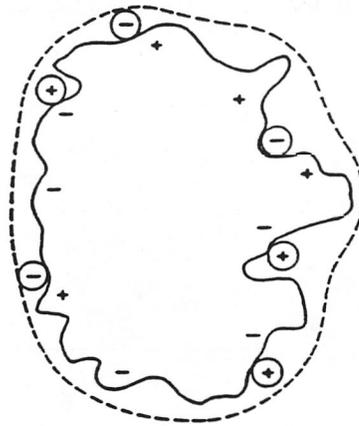


Fig. 6.5 *Proteína globular en disolución.*

La entrada o fijación de la molécula sobre la superficie de la partícula se puede producir con múltiples orientaciones. Esto estará controlado por la distribución de carga y la localización de las zonas hidrofóbicas de la proteína.

Basándose en una gran variedad de datos experimentales obtenidos mediante diferentes técnicas, algunos autores (9,10) han llegado a la conclusión de que el grosor de la capa de proteína que puede adsorberse sobre una superficie sólida es comparable al tamaño que la proteína nativa tiene en disolución. Recientemente, Nakamura y col. (11) han llegado a la misma conclusión a partir de consideraciones teóricas de tipo electrocinético. Esta observación sugiere que el proceso de adsorción de una proteína trae consigo pocos cambios conformacionales. De modo más general, se podría concluir que aunque ocurran ciertos cambios conformacionales en

la estructura de una proteína al adsorberse en una superficie sólida, la fuerte coherencia interna de ésta previene que el proceso de adsorción se convierta en un proceso de desnaturalización.

En la Figura 6.6 se puede ver esquemáticamente como quedaría una superficie sólida sobre la que se ha adsorbido una proteína, y donde las áreas sombreadas representan regiones hidrofóbicas.

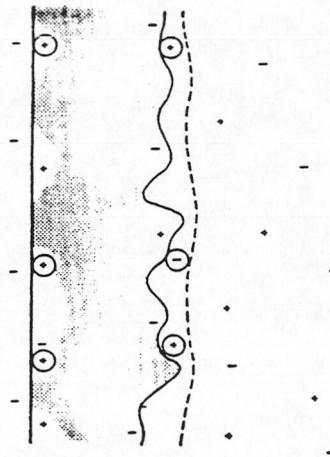


Fig. 6.6 Esquema de una superficie con proteína adsorbida.

Regiones hidrofóbicas sombreadas

Norde y Lyklema (12) han concluido, a la vista de numerosos experimentos, que los factores principales que determinan la adsorción de una proteína sobre una superficie sólida son:

- a) Deshidratación de parte de la superficie adsorbente y de las moléculas de proteína.
- b) Superposición de las dobles capas eléctricas que rodean tanto a la superficie sólida como a la proteína, dando lugar a una redistribución de los grupos cargados.
- c) Variaciones estructurales en la molécula de proteína adsorbida.

La importancia relativa de estas contribuciones dependerá, evidentemente, de la naturaleza de la superficie sólida y de la proteína. Los puentes de hidrógeno y las interacciones dipolares entre grupos de la molécula de proteína y de la superficie adsorbente contribuyen en mucho menor grado, ya que este mismo tipo de interacción también se produce en el interior de las moléculas de proteína, entre la proteína y el agua de hidratación o entre la superficie adsorbente y el agua.

a) Deshidratación de la superficie adsorbente y de la molécula de proteína

Como regla general, la deshidratación de zonas hidrofóbicas disminuye la energía libre de Gibbs de un sistema, y favorece por tanto la adsorción. Esta energía libre de Gibbs involucrada en el cambio del estado de hidratación de una sustancia, puede ser estimada a partir del reparto de esa sustancia (o de un modelo semejante) entre una fase acuosa y otra no-acuosa. Para una superficie hidrofóbica de poliestireno, por ejemplo, se ha obtenido (mediante calorimetría) un valor a 25°C de $\Delta G = -16.8 \text{ mJ m}^{-2}$, siendo este resultado una consecuencia de un gran aumento de entropía, $T\Delta S = +15.4 \text{ mJ m}^{-2}$, y un pequeño efecto de la entalpía, $\Delta H = -1.4 \text{ mJ m}^{-2}$ (12). Esta variación tan grande de energía libre es la que explica porqué prácticamente todas las proteínas se adsorben sobre cualquier superficie que tenga regiones hidrofóbicas, incluso en los casos en los que las condiciones electrostáticas o de otro tipo no sean favorables.

Es de esperar también que la afinidad en el proceso de adsorción de una proteína esté relacionada con el número, o mejor aún, con el tamaño, de las zonas hidrofóbicas situadas en el exterior de la molécula de proteína. Este argumento es precisamente el utilizado por Horsley y col. (13) para explicar las diferencias encontradas en los experimentos de adsorción sobre superficies de sílica entre distintos tipos de proteínas, relacionando la hidrofobicidad de la molécula de proteína con el comportamiento de ésta en el proceso de adsorción.

Recientemente Lu y col (14) han determinado la energía de deshidratación en el proceso de adsorción de distintas proteínas sobre distintos polímeros. Para realizar el cálculo utilizaron los valores de ΔG obtenidos a partir de los coeficientes de reparto de los aminoácidos

constituyentes de las proteínas utilizadas (Lisozima, Hemoglobina, IgG (F_{ab}) y Tripsina) y simularon las distintas orientaciones de las mismas en el proceso de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.1. Los valores obtenidos son el resultado de la media de los calculados en función de las posibles orientaciones de las cuatro proteínas sobre las distintas superficies.

	Lisozima	Tripsina	IgG	Hemoglobina
Poliestireno	- 816	- 720	- 1007	- 785
Polipropileno	- 441	- 403	- 546	- 433
Polietileno	- 293	- 275	- 359	- 291
PolyHEMA	11	10	- 5	4
Polivinil alcohol	11	19	4	12

Tabla 6.1 ΔG debido a la deshidratación en el proceso de adsorción expresado en kJ/mol.

El resultado más interesante de los obtenidos por Lu y col. es el que relaciona la hidrofobicidad del polímero con el valor de la energía de solvatación, comprobándose, tal y como se esperaba, que esta interacción es de gran importancia cuando la adsorción de proteínas se produce sobre superficies hidrofóbicas.

b) Redistribución de grupos cargados

El cambio en la energía libre de Gibbs electrostática, $\Delta_e G$, que resulta cuando se produce el solapamiento de dos campos eléctricos es igual, en nuestro caso, a la diferencia entre la parte eléctrica de la energía libre de Gibbs de las dobles capas eléctricas antes y después de la

adsorción. Por otro lado, la parte eléctrica de la energía libre de Gibbs de una doble capa eléctrica es igual al trabajo reversible, isotermo e isobárico necesario para cargarla (9):

$$G = \int_0^{\sigma_0} \psi_0 d\sigma_0 \quad [6.1]$$

donde ψ_0 y σ_0 son, respectivamente, el potencial superficial y la densidad de carga superficial, variables durante el proceso de carga. La ecuación [6.1] tendría que aplicarse tres veces, es decir, calcular la energía libre de Gibbs eléctrica de la superficie adsorbente, de la proteína en disolución y de la superficie recubierta de proteína, sustrayéndole a este último a continuación la suma de los otros dos. De esta forma se obtendría la variación de energía libre de Gibbs eléctrica, $\Delta_e G$, asociada al proceso de adsorción.

Para obtener el potencial superficial, ψ_0 , en función de la densidad superficial de carga, σ_0 , y poder así integrar la ecuación [6.1], es necesario hacer algunas suposiciones con respecto a la distribución de carga en las dobles capas de estos tres sistemas. Para la molécula de proteína en disolución y la superficie adsorbente se puede utilizar el modelo simple de doble capa eléctrica de Gouy-Stern, en el que la distribución de potencial, $\psi(x)$, a lo largo de la doble capa está relacionada con la densidad superficial de carga, $\sigma(x)$, mediante la ley de Gauss para superficies planas:

$$\frac{d\psi}{dx} = - \frac{\sigma(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad [6.2]$$

siendo $\epsilon \epsilon_0$ la permitividad dieléctrica; para la superficie cubierta de proteína la aproximación más razonable es el modelo de triple capa propuesto por Norde y Lyklema (15).

La redistribución de grupos cargados al solaparse las dobles capas eléctricas de la superficie sólida y de la proteína, implica una transferencia de iones desde la disolución hacia la capa de proteína adsorbida. Puesto que estos iones transferidos experimentan un cambio de medio, la energía libre de Gibbs molar de transferencia, $\Delta_{tr} g_i$, de un ion i desde la solución "s" hasta la capa de proteína "p" no sólo contiene un término eléctrico, sino también uno químico:

$$\Delta_{tr} \mathcal{G}_i = \Delta_{quim} \mathcal{G}_i + \Delta_{el} \mathcal{G}_i = (\mu_i^p - \mu_i^s) + z_i F (\Psi_p - \Psi_s) \quad [6.3]$$

donde μ_i es el potencial químico del ion i en la fase correspondiente, z_i es la valencia del ion (con su signo incluido) y F la constante de Faraday. El segundo término representa la contribución electrostática, y el primero la contribución química. Ésta puede ser estimada a partir de estudios básicos sobre la transferencia de iones desde una disolución acuosa a un medio no acuoso (16-18). De modo general, tanto $\Delta_{quim} h_i$ como $\Delta_{quim} s_i$ son negativos. Para iones pequeños, sin embargo, $\Delta_{quim} g_i = \Delta_{quim} h_i - T \Delta_{quim} s_i$ resulta generalmente positivo, al ser superior en valor absoluto el término entrópico. Esto implica por tanto que la contribución química al efecto de incorporación de iones a la capa adsorbida se opone al proceso espontáneo de adsorción de la proteína. Sin embargo como veremos posteriormente, bajo ciertas condiciones la co-adsorción de iones es favorable electrostáticamente, debemos de concluir que en este efecto de transferencia de iones desde la solución hasta la capa adsorbida existe competitividad entre los términos químico y eléctrico.

c) Variaciones estructurales en la molécula de proteína

Como se comentó anteriormente, al estudiar la estructura de las proteínas en disolución, la estructura tridimensional que una molécula de proteína adopta es el resultado neto de una serie de interacciones en el interior de dicha molécula y entre la proteína y el medio acuoso que la rodea. Además, se ha demostrado que la conformación que presenta una molécula de proteína en su estado nativo es generalmente más estable que la que presenta en otras situaciones diferentes.

El proceso de transferencia de una molécula de proteína desde la disolución acuosa hasta una interfase sólido-líquido trae consigo un cambio en el medio, y pueden producirse por tanto cambios conformacionales. Zonas hidrofóbicas de la proteína que en el estado nativo en disolución se encuentran enterradas en el interior apolar de la proteína pueden, en el proceso de adsorción, ser expuestas a la superficie adsorbente de modo que aún mantienen su situación de

alejamiento del agua, o ser expuestas directamente a la disolución acuosa.

Puesto que las interacciones entre cadenas laterales hidrofóbicas favorecen la existencia de estructuras helicoidales ordenadas, una pérdida de interacción hidrofóbica intramolecular puede dar lugar a una reducción en el contenido de estas estructuras y, por tanto, aumentar la libertad rotacional a lo largo de la cadena polipeptídica. Ya se comentó anteriormente que las moléculas de proteína globulares no suelen desnaturalizarse en el proceso de adsorción en una superficie sólida, pero incluso una pequeña transformación de, por ejemplo, 50 residuos de aminoácidos desde una estructura ordenada de α -hélice u hoja- β a una disposición al azar, causaría un aumento de entropía de $\Delta S_{conf} = R \ln 4^{50} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, que correspondería a unos 69 RT por mol de proteína. Este aumento de entropía puede ser, por tanto, otra de las causas por la que ocurre la adsorción espontánea de proteínas sobre superficies sólidas.

VI.5 MATERIALES Y MÉTODOS

La proteína empleada en este estudio ha sido la BSA-monomérica (BSA-m). La BSA utilizada fue de la casa comercial Miles-Martin. Este preparado comercial fue sometido a una cromatografía de exclusión molecular; concretamente en Superose 12 obteniendo los resultados que se observan en la Figura 6.7

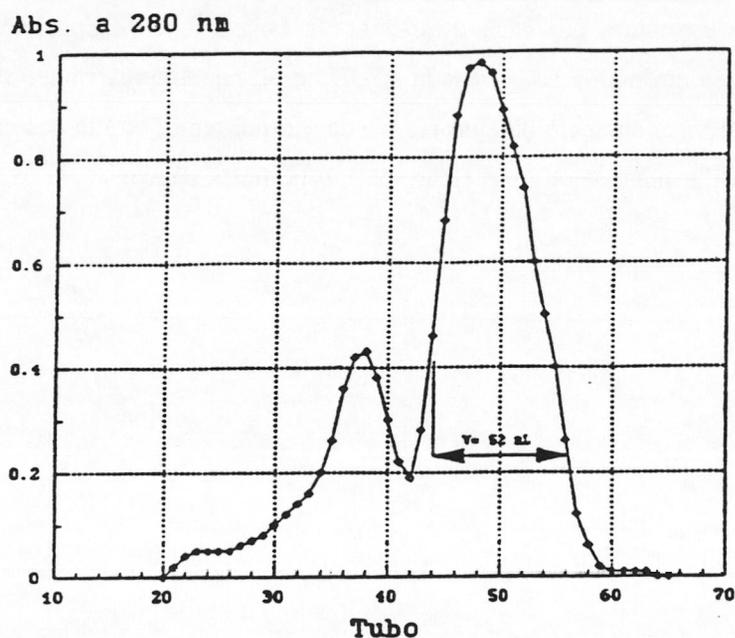


Fig. 6.7 Cromatografía en Superose 12.

Una vez separados los tubos correspondientes a los dos picos observados en la Figura 6.7, se pudo comprobar que el primero de ellos corresponde a la BSA-agregada y el segundo a la BSA-monomérica. Las muestras fueron congeladas y, posteriormente, la correspondiente a la BSA-m fue sometida de nuevo a una cromatografía de exclusión molecular, dando un único pico que se pudo observar en la Figura 6.8 y que corresponde a un PM de unos 64.000 g/mol. Esto

nos indica que esta BSA-m no polimerizó durante un tiempo relativamente largo, y que, por tanto, permaneció en ese estado durante el tiempo que duraron los experimentos.

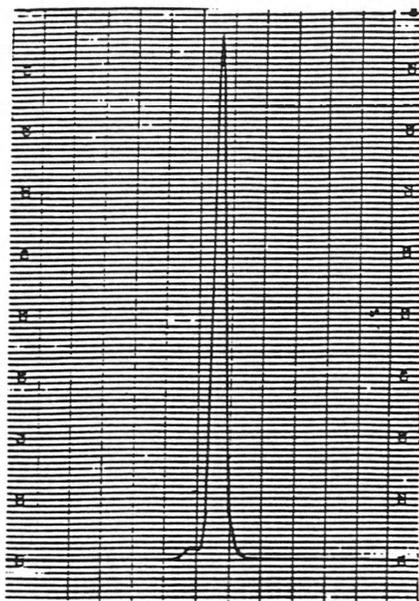


Fig. 6.8 Cromatografía en Superose 12 por separado de la BSA-m.

El punto isoeléctrico se determinó mediante isoelectroenfoque (IEF) en un equipo Phast-System de Pharmacia, utilizando un Phast Gel-1 de poliacrilamida (Pharmacia), que cubre un intervalo de pH entre 3 y 9. Los geles son posteriormente tintados mediante el método del Coomassie Blue o con plata mediante una modificación del método de Heukeshoven y Dernick (19). De esta forma el punto isoeléctrico dio un valor entre 4.7 y 4.9. Estos valores coinciden con los calculados recientemente por Elgersma y col. (20) que obtienen un i.e.p. entre 4.7 y 5.

Toda la proteína fue suministrada por Biokit S.A., purificada y conservada en presencia de

azida sódica. Antes de su utilización se sometieron durante 24 horas a un proceso de diálisis frente a agua bidestilada.

Las concentraciones de proteína anteriores o posteriores al proceso de adsorción se determinaron mediante lectura directa de la absorbancia a 280 nm con una cubeta de paso óptico igual a un centímetro y utilizando como coeficiente de extinción el valor de 0.667. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Spectronic 601, de Milton-Roy (U.S.A.).

Para obtener las isotermas de adsorción, 8 ml de 5-200 μgml^{-1} de proteína en una disolución de tampón (a un pH dado) se mezclaron en tubos de policarbonato con una cantidad de látex suficiente como para que el área superficial fuera de 0.2 m². El tiempo de incubación fue de 4 horas a una temperatura de 25°C. Se incluyó un blanco de látex en cada isoterma para detectar la interferencia del mismo. Tras la incubación, las partículas sensibilizadas fueron centrifugadas durante 30 minutos a 16000 r.p.m. (Centrífuga Centrikon T-124, Kontron Instruments, Suiza).

Se retiraron entonces 5 ml del sobrenadante y se filtraron utilizando un filtro de Millipore de 200 nm de tamaño de poro (100 nm para el látex DBG-1), despreciando el primer mililitro (para conseguir el equilibrio con el filtro) y se midió la absorbancia a 280nm. Mediante este procedimiento calculamos la cantidad de proteína no adsorbida. Por diferencia entre la cantidad total añadida (que también se determina espectrofotométricamente) y la cantidad no adsorbida, obtenemos la cantidad adsorbida.

Tanto las medidas de movilidad electroforética como el cálculo de la concentración crítica de coagulación se llevaron a cabo con los dispositivos y métodos indicados en el Capítulo IV.

VI.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.6.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción de proteínas sobre superficies hidrofóbicas es generalmente un proceso irreversible y ocurre de forma muy rápida; sin embargo, las condiciones experimentales (temperatura, fuerza iónica y pH, principalmente) pueden alterar tanto la velocidad del proceso

como la cantidad de proteína (21). En un estudio reciente (21) se ha realizado la adsorción de BSA-m a diferentes tiempos de incubación, no encontrando variación alguna en la cantidad adsorbida a partir de los tres minutos, resultado coincidente con otro estudio previo (23) con la proteína IgG. Por ello el tiempo de incubación escogido fue de cuatro horas, período suficiente para dar tiempo a una interacción superficie-proteína estable y por otro lado no excesivo como para que se desnaturalice la proteína.

En las Figuras 6.9-13 mostramos las curvas correspondientes a la adsorción de BSA-m a baja fuerza iónica y diferentes pH (4, 5, 6 y 7) sobre los látex DBG-1, AD-1, AD-1TT, DJL-5 y DJL-6. Se representa la cantidad adsorbida de proteína (J_{ADS}) frente a la concentración de proteína en el equilibrio (que no se ha adsorbido) (C_{eq}). La pendiente inicial de las isotermas de adsorción nos da información acerca de la afinidad entre la proteína y la superficie del látex. Cuanto más se asemeje esta a la línea de adsorción total (sobre el eje y), mejor será la afinidad entre ambas.

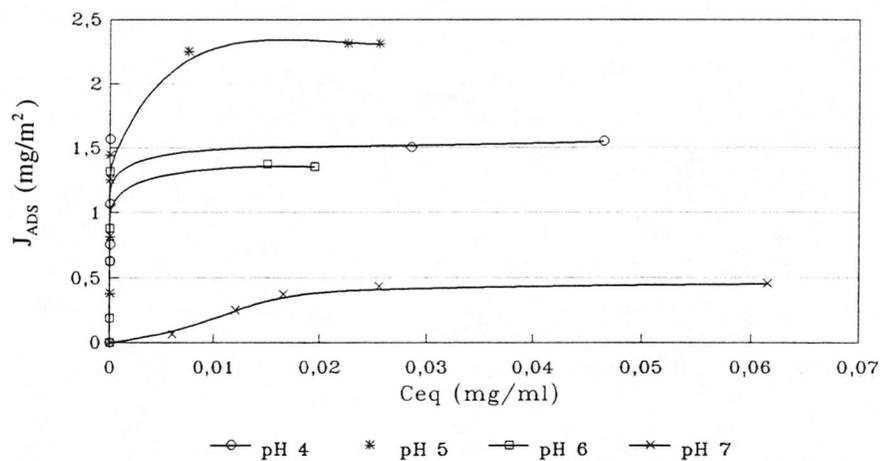


Fig.6.9 Isotermas de adsorción de BSA-m sobre el látex DBG-1

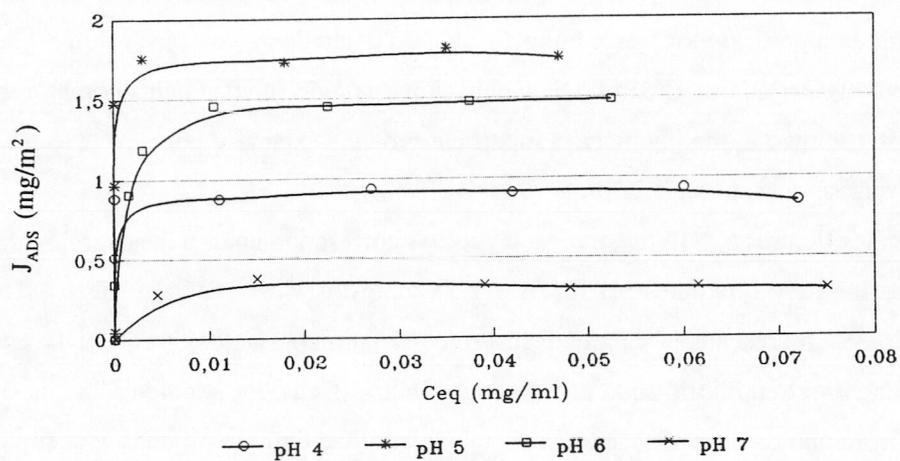


Fig.6.10 Isothermas de adsorción de BSA-m sobre el látex AD-1

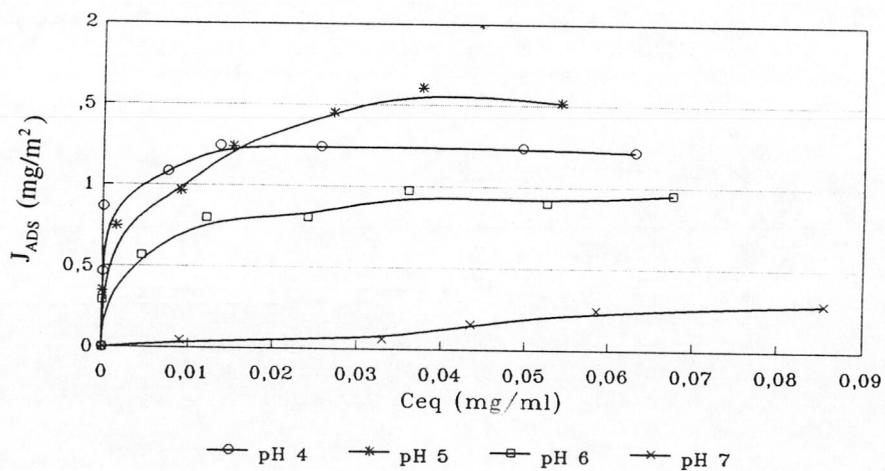


Fig.6.11 Isothermas de adsorción de BSA-m sobre el látex AD-ITT

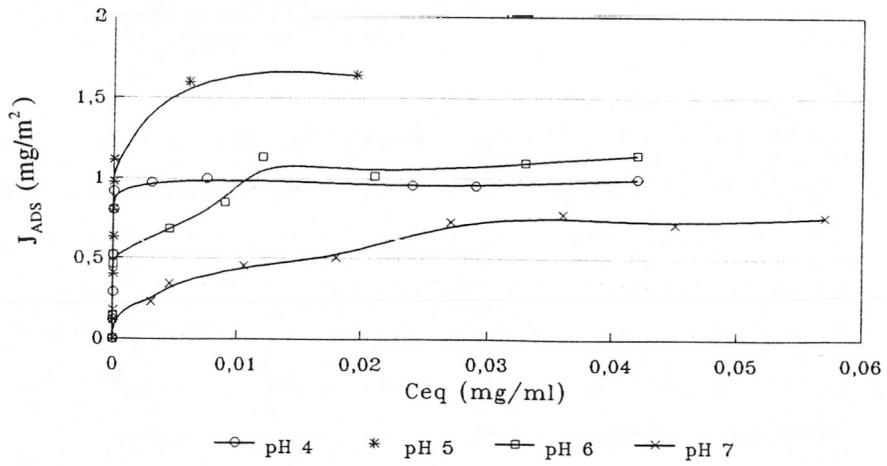


Fig.6.12 Isotermas de adsorción de BSA-m sobre el látex DJL-5

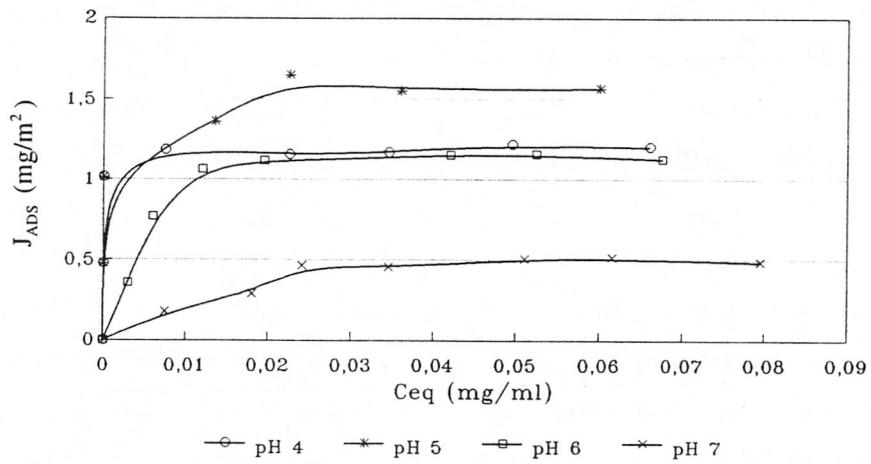


Fig.6.13 Isotermas de adsorción de BSA-m sobre el látex DJL-6

De forma general de las gráficas anteriores podemos destacar:

1°) Todas las curvas muestran un "plateau" bien definido a altas concentraciones de BSA-m. Este resultado coincide con el de otros autores que han estudiado esta misma proteína (20,22,24)

2°) La adsorción máxima de albúmina en todos los látex se produce a pH 5, o sea, cerca del punto isoeléctrico de la proteína donde las fuerzas son predominantemente de tipo hidrofóbico, mostrando además una buena afinidad (excepto en el AD-1TT). Esto indica que la naturaleza de nuestros látex es fundamentalmente hidrofóbica.

3°) La adsorción se produce de forma espontánea incluso para los pH 6 y 7 en los cuales la carga del látex tiene el mismo signo que la proteína. El pH 7 muestra la mínima adsorción en todos los casos y una mala afinidad.

4°) La diferencias en la cantidad adsorbida cuando modificamos el pH (y nos alejamos del i.e.p.) se explican mediante la existencia de dos efectos no excluyentes:

a) Cuando la carga neta de una proteína aumenta, la estabilidad de la proteína disminuye (20,25). Esto implica que la proteína tiene una mayor tendencia a sufrir variaciones estructurales, que conducen a aumentar el área superficial por molécula de la misma, y por lo tanto, a disminuir la cantidad adsorbida.

b) La disminución en la cantidad de proteína adsorbida se puede deber al aumento de la repulsión electrostática lateral de las moléculas adsorbidas (26).

Látex DBG-1 (Figura 6.9)

Este látex con grupos sulfonato en su superficie y una $\sigma_0 = 6.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ presenta la adsorción máxima ($2.3 \text{ mg}/\text{m}^2$) a pH 5 con respecto al resto de los látex. Estudios recientes (24) con látex sulfonato con densidades superficiales de carga de 13.3 y 19.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ mostraron una adsorción a pH 5 de 2.8 y 3.4 mg/m^2 respectivamente. Estos autores concluyen que aunque estemos alrededor del i.e.p la carga del látex influye en la cantidad adsorbida, siendo esta mayor cuanto mayor es la carga de los mismos. Nuestros resultados son coincidentes con los suyos, ya que el DBG-1 está menos cargado y presenta una menor adsorción que los otros.

Latex AD-1 y AD-1TT (Figuras 6.10 y 6.11)

A pH 4 la cantidad máxima adsorbida para el AD-1 con una $\sigma_0 = 2.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ es de $0.9 \text{ mg}/\text{m}^2$ y para el AD-1TT con una $\sigma_0 = 12.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ es $1.2 \text{ mg}/\text{m}^2$. Como a este pH la proteína tiene carga positiva y el látex negativa, es lógico que se produzca una mayor adsorción sobre el látex con mayor carga. A pH 5 la cantidad adsorbida para el AD-1 es $1.8 \text{ mg}/\text{m}^2$, menor que la del DBG-1 que posee una carga mayor, lo que nos indica que la existencia de grupos aldehído, aunque no aporten carga, le confiere un carácter más hidrofílico al látex. El AD-1TT adsorbe a este pH $1.5 \text{ mg}/\text{m}^2$, por tanto el aumento de carga producido al realizar el tratamiento térmico incrementa el carácter hidrofílico de este último con respecto al AD-1 que se traduce en una disminución de la cantidad adsorbida en el i.e.p. Tanto a pH 6 como pH 7, donde la carga de los látex y la proteína tienen el mismo signo, los resultados siguen siendo coincidentes con la magnitud de la carga de cada látex, o sea, la repulsión es mayor para el látex más cargado (AD-1TT) y la BSA-m se adsorbe en menor cantidad.

Látex DJL-5 y DJL-6 (Figuras 6.12 y 6.13)

En este caso la diferencia de carga en ambos látex ($\sigma_{\text{DJL-5}} = 16.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $\sigma_{\text{DJL-6}} = 19.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) no se pone de manifiesto en la cantidad adsorbida a pH 5 y pH 6 que es prácticamente la misma, sin embargo, a pH 4 el DJL-5 adsorbe menos proteína que el DJL-6, mientras que a pH 7 el que más adsorbe es el DJL-5 que es el que presenta una carga menor.

Con objeto de comprobar el efecto que ejerce la fuerza iónica del medio sobre la cantidad de proteína adsorbida, se han realizado adsorciones a 2 y 50 mM a distintos pH en diferentes látex. El efecto más relevante al incrementar la fuerza iónica es que las interacciones electrostáticas entre la proteína y la superficie adsorbente disminuyen. Se esperaría, por tanto, un descenso en la cantidad adsorbida en los casos en que las interacciones entre el látex y la proteína sean de tipo atractivo y un aumento cuando estas tengan carácter repulsivo. Las Figuras 6.14-17 muestran los resultados obtenidos.

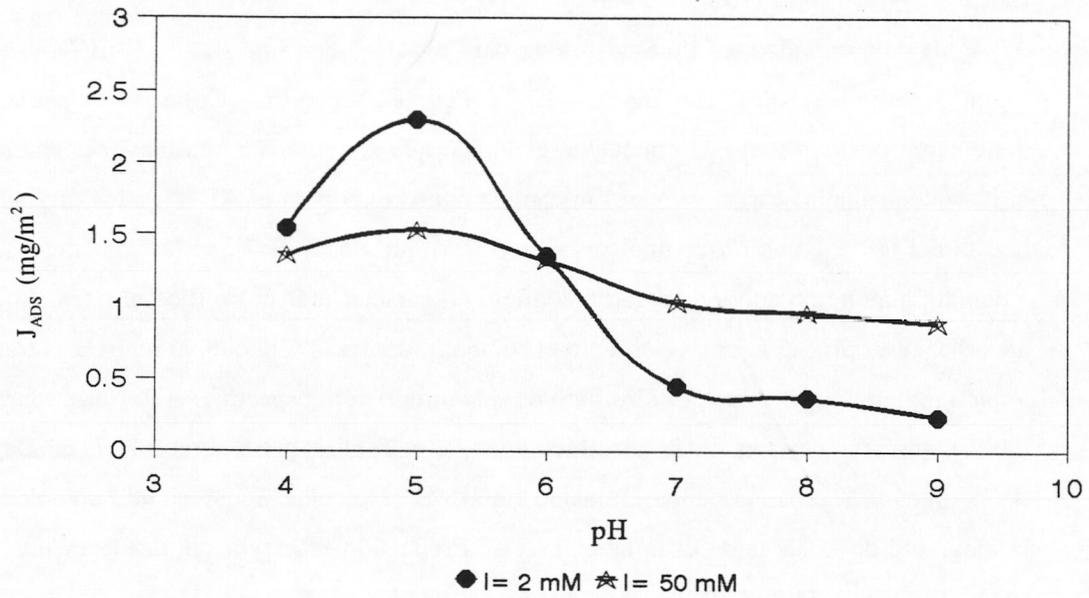


Fig.6.14 Efecto de la fuerza iónica a diferentes pH para el látex DBG-1

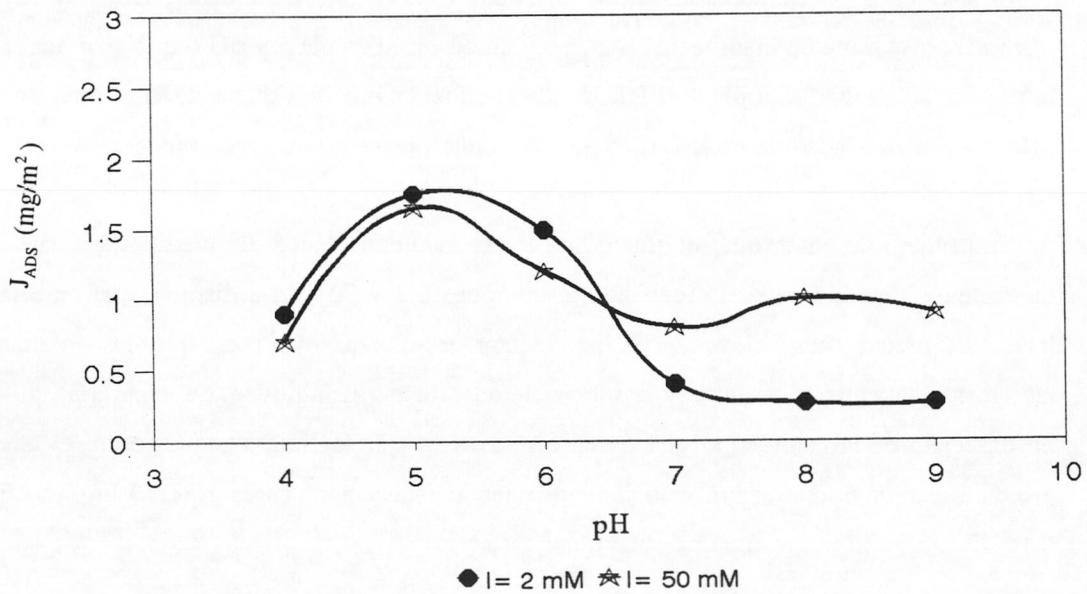


Fig.6.15 Efecto de la fuerza iónica a diferentes pH para el látex AD-1

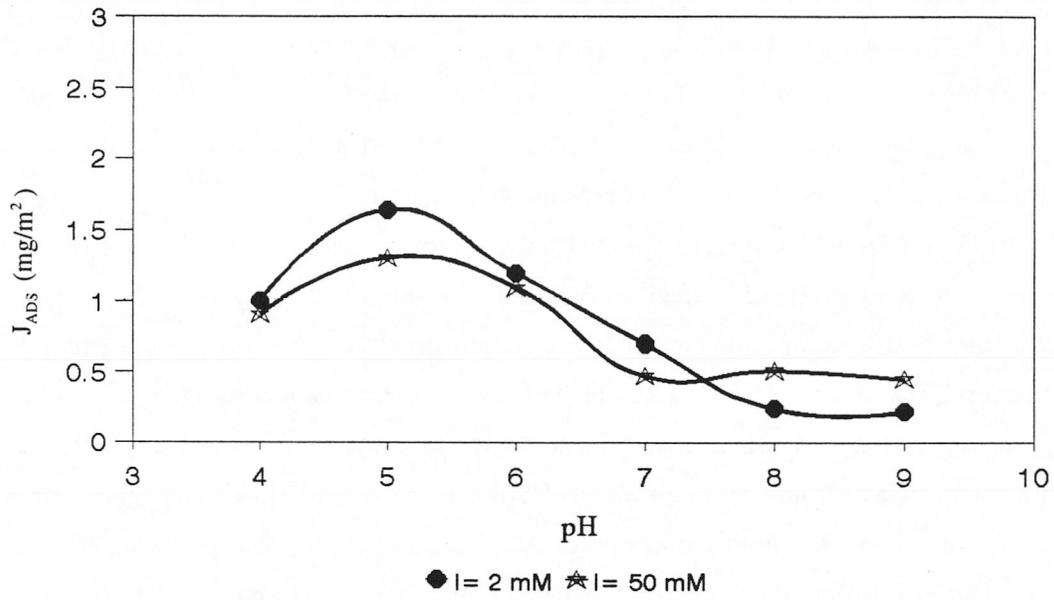


Fig.6.16 Efecto de la fuerza iónica a diferentes pH para el látex DJL-5

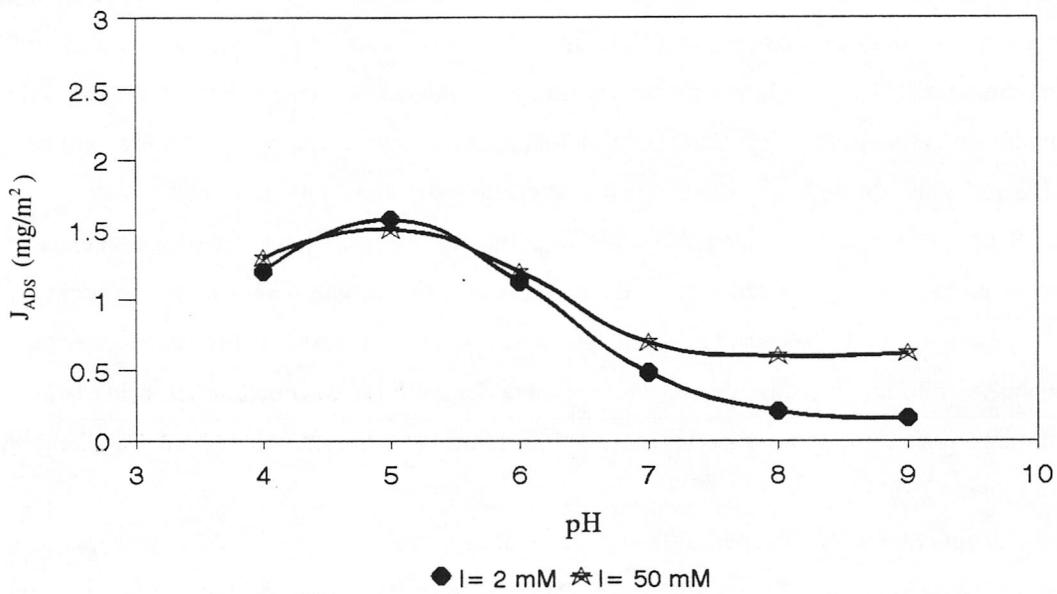


Fig.6.17 Efecto de la fuerza iónica a diferentes pH para el látex DJL-6

En la Figura 6.14 (látex DBG-1) podemos observar una disminución en la cantidad adsorbida a pH 4 y 5, siendo el efecto más relevante a pH 5, lo que pone de manifiesto, que parte de la adsorción a baja fuerza iónica se ha producido por interacción electrostática. En los pH 7, 8 y 9 hay un incremento en la cantidad adsorbida a $I=50$ mM respecto a $I=2$ mM que indica una disminución de la repulsión entre la proteína y la superficie del látex.

El látex AD-1 (Figura 6.15) muestra una ligera disminución a pH 4 al aumentar la fuerza iónica, sin embargo a pH 5 la cantidad de proteína adsorbida a 2 mM y 50 mM es prácticamente la misma, lo que significa que las fuerzas predominantes (2 mM) eran de tipo hidrofóbico y no electrostáticas. A los pH 7, 8 y 9 hay un aumento en la adsorción como en el caso del DBG-1.

Los látex DJL-5 y DJL-6 muestran un comportamiento similar no observándose ninguna diferencia en las adsorciones realizadas a pH 4 y 5 para el látex DJL-6 y una ligera disminución a pH 5 al aumentar la fuerza iónica en el DJL-5. Para explicar estos resultados hay que tener en cuenta que la densidad superficial de carga de los látex es dependiente del pH (por tratarse de ácidos débiles) y que a pH 4 y 5 se encuentran bastante descargados (27) con lo que la cantidad adsorbida a baja fuerza iónica puede depender más de la interacción hidrofóbica que de la electrostática y no tener un efecto apreciable, por tanto, el aumento de la fuerza iónica del medio. A pH 7, 8 y 9 la tendencia seguida es la misma que en los látex DBG-1 y AD-1, es decir, un aumento en la cantidad de proteína adsorbida al incrementarse la fuerza iónica debida a la disminución de la repulsión entre la superficie del látex y la proteína.

Con los últimos resultados obtenidos, se pone de manifiesto que la contribución electrostática es importante a baja fuerza iónica. Es de suponer que una vez realizada la adsorción, la parte de proteína unida electrostáticamente puede ser desorbida de las partículas si el complejo es resuspendido en un medio de alta fuerza iónica. La cantidad de proteína desorbida la podremos utilizar, por tanto, como una medida del tipo de interacción que une la proteína a la superficie del látex (28).

La fuerza iónica del medio de desorción la fijamos a 150 mM y al mismo pH al que se adsorbió la proteína. En las Figuras 6.18-21 aparecen las cantidades adsorbidas antes y después del proceso de desorción.

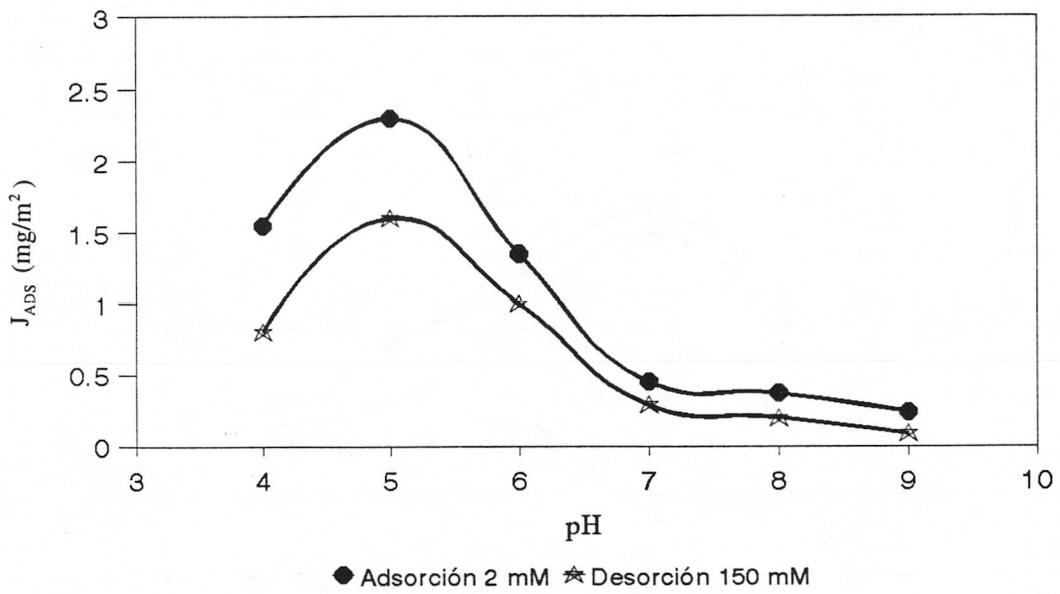


Fig.6.18 Desorción de BSA-m por incremento de la fuerza iónica para el látex DBG-1

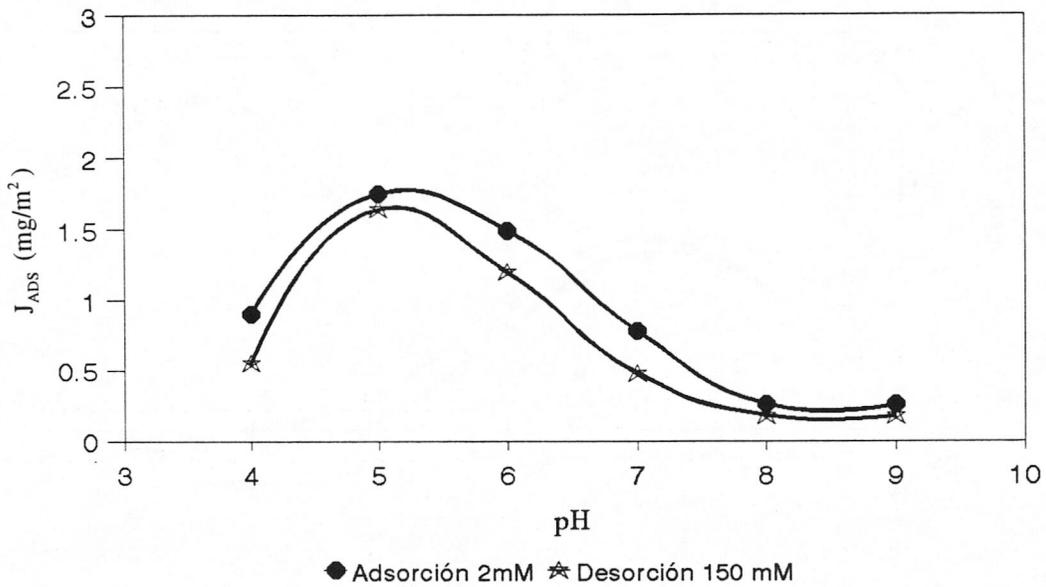


Fig.6.19 Desorción de BSA-m por incremento de la fuerza iónica para el látex AD-1

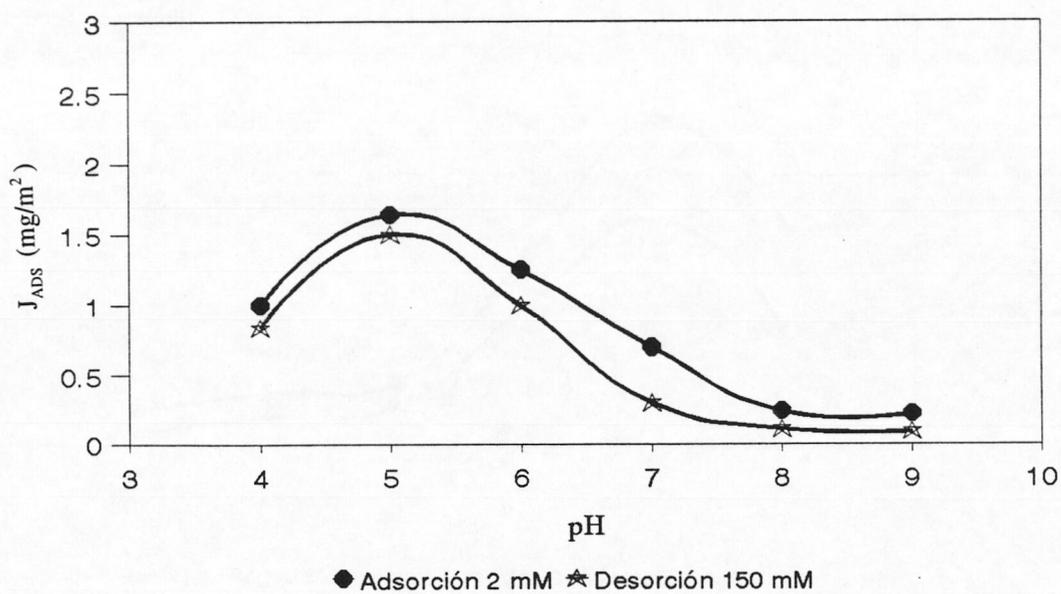


Fig.6.20 Desorción de BSA-m por incremento de la fuerza iónica para el látex DJL-5

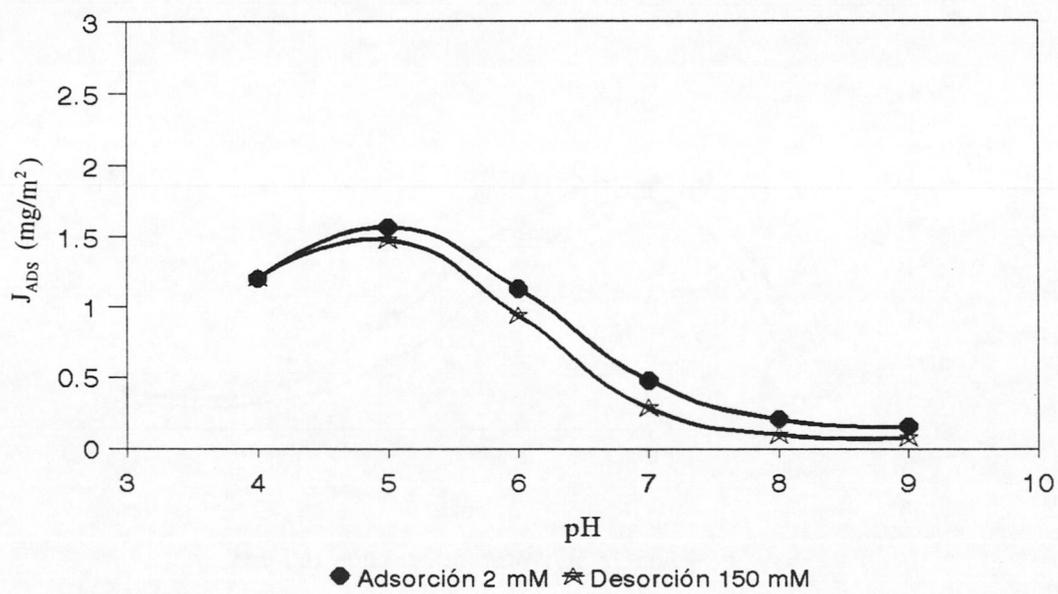


Fig.6.21 Desorción de BSA-m por incremento de la fuerza iónica para el látex DJL-6

Los resultados de desorción muestran para el DBG-1 (Figura 6.18), que esta es relevante para los pH 4 y 5, poniendo de manifiesto que hay una contribución electrostática importante, incluso cuando la adsorción se ha realizado cerca del i.e.p. (pH 5) y las fuerzas de interacción son predominantemente de tipo hidrofóbico. Para el látex AD-1 (Figura 6.19) la desorción es significativa a pH 4, pero a pH 5 no se detecta lo que indica que la adsorción de proteína a baja fuerza iónica y a este pH se produjo por un mecanismo predominantemente hidrofóbico. En los látex DJL-5 y DJL-6 no se observa desorción a pH 4 y 5 (dentro del error experimental). Un resultado llamativo es que a pH 6 y 7 hay una ligera desorción en todos los látex a pesar de que la proteína y el látex tienen la misma carga, y la adsorción debería deberse a fuerzas hidrofóbicas, sin embargo, debido a la estructura de las proteínas (Figura 6.) es probable que parte de la carga pueda ser positiva en algunas regiones y se adsorba por esas zonas sobre el látex. A pH 8 y 9 la carga neta de la proteína es más negativa y la adsorción espontánea que tiene lugar se lleva a cabo por interacciones hidrofóbicas, no observándose en los látex desorción para estos pH.

VI.6.2 COMPORTAMIENTO ELECTROFORÉTICO DE LOS COMPLEJOS LÁTEX-PROTEÍNA

Con objeto de obtener información acerca del estado eléctrico de los complejos látex-BSA-m se llevaron a cabo distintas experiencias electroforéticas.

En primer lugar se estudió el efecto del grado de recubrimiento de proteína resuspendida al mismo pH al que se realizó la adsorción. Las Figuras 6.22-26 muestran los resultados obtenidos. Se representa la movilidad electroforética del complejo látex-albúmina en función de la cantidad adsorbida.

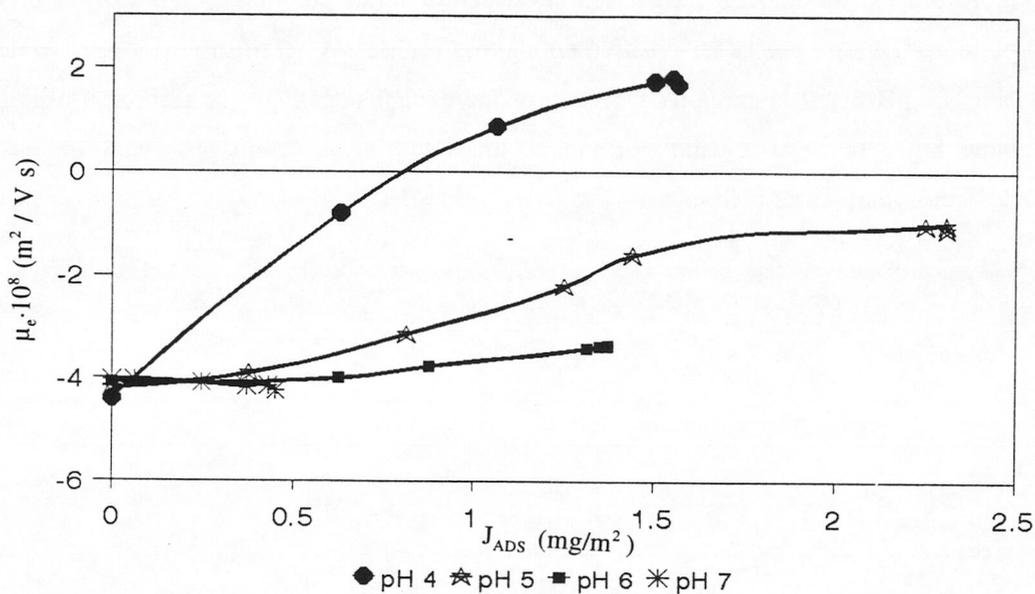


Fig.6.22 μ_e del complejo DBG-1/BSA-m en función de la cantidad adsorbida

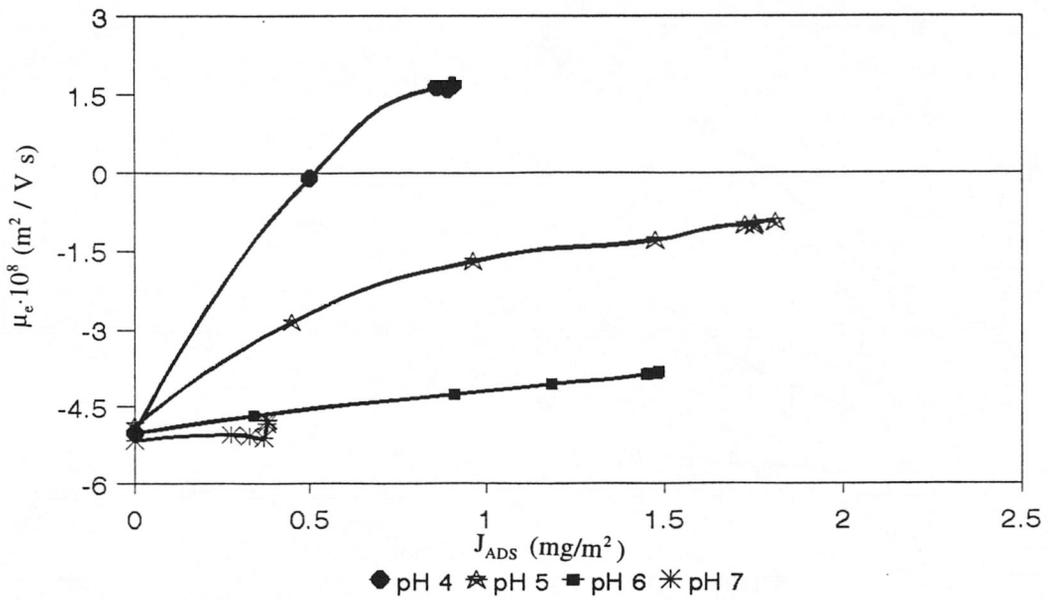


Fig.6.23 μ_e del complejo AD-I/BSA-m en función de la cantidad adsorbida

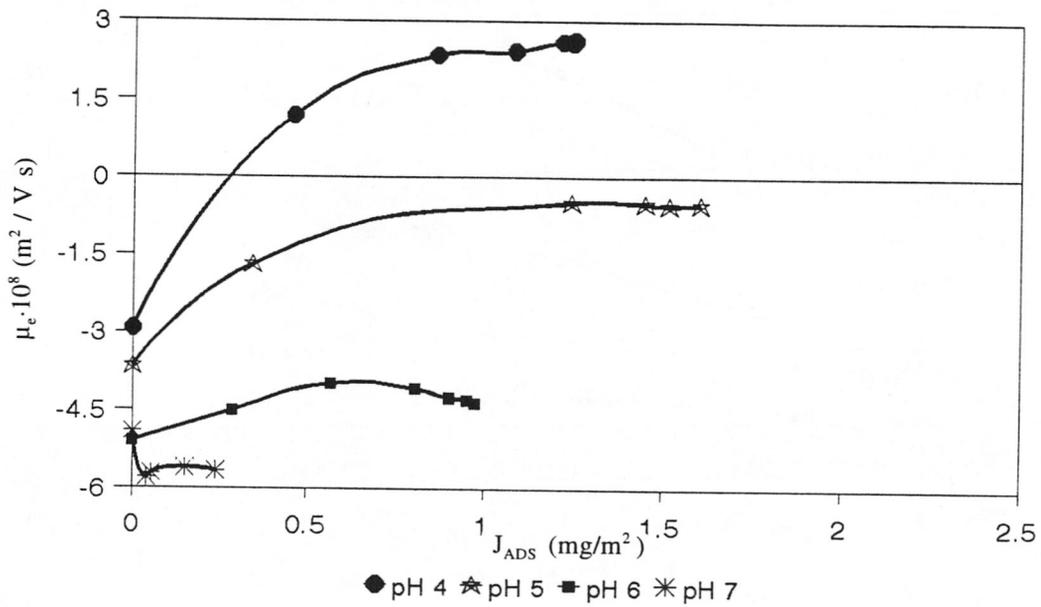


Fig.6.24 μ_e del complejo AD-ITT/BSA-m en función de la cantidad adsorbida

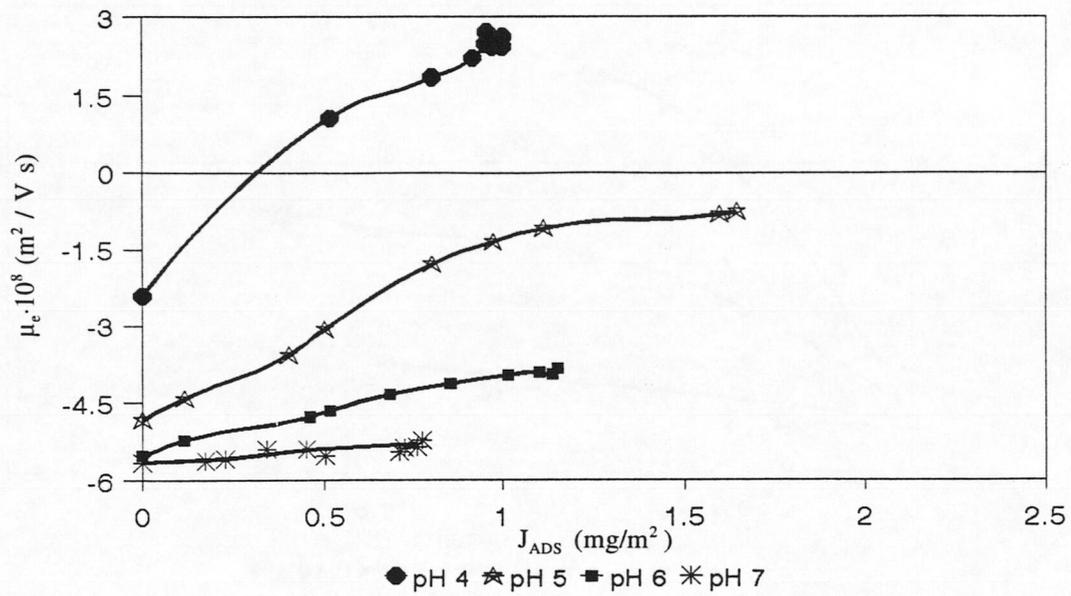


Fig. 6.25 μ_e del complejo DJL-5/BSA-m en función de la cantidad adsorbida

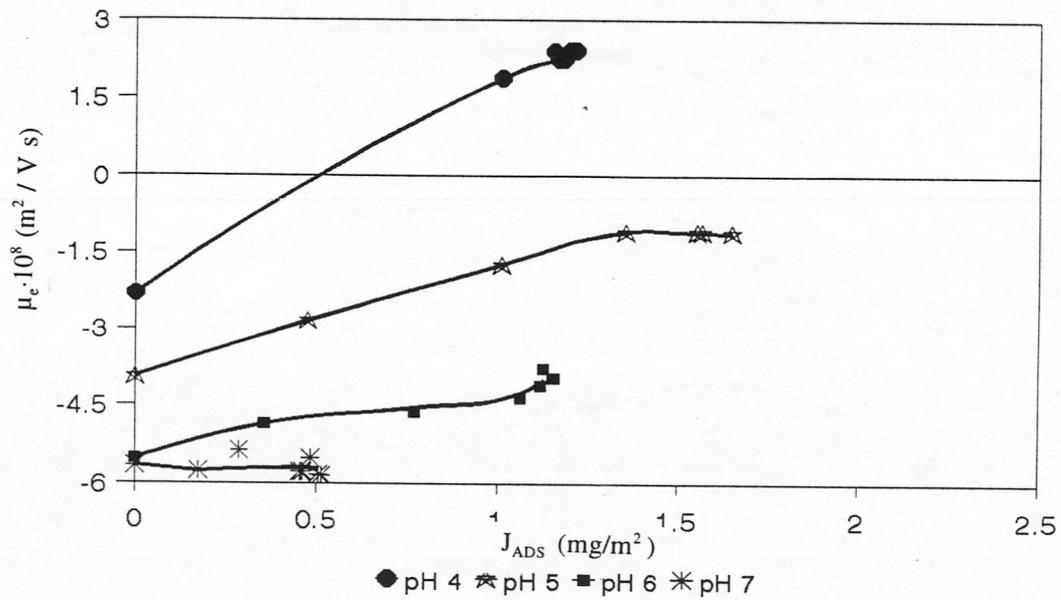


Fig. 6.26 μ_e del complejo DJL-6/BSA-m en función de la cantidad adsorbida

En general se observa un comportamiento electroforético similar de todos los látex en función del grado de recubrimiento a los distintos pH estudiados, alcanzándose un "plateau" en la movilidad cuando las cantidades de proteína adsorbidas son similares. A pH 4 la movilidad aumenta hasta hacerse positiva en todos los casos a medida que la cantidad de proteína adsorbida es mayor. Este es un resultado lógico ya que la proteína, en este pH se encuentra cargada positivamente por lo que su adsorción produce una disminución de la carga del látex, que será mayor cuanto mayor sea la cantidad de proteína adsorbida. Este mismo comportamiento se observa a pH 5, a medida que aumenta el grado de recubrimiento la carga del látex se apantalla y por tanto la movilidad disminuye aunque no tanto como para el pH 4 ya que estamos en el i.e.p. de la albúmina. Los resultados obtenidos a pH 6 y 7, sin embargo no se pueden explicar en base al grado de recubrimiento de la superficie de las partículas, ya que la proteína está cargada negativamente y por tanto se esperaría que la movilidad decreciera continuamente a medida que se incrementa el recubrimiento, pero a pH 6 la movilidad aumenta respecto del látex sin nada de recubrimiento y a pH 7 se mantiene prácticamente constante en todo el intervalo independientemente de la proteína adsorbida. Peula y de las Nieves (29) obtienen estas mismas tendencias cuando miden la movilidad a pH 5 y 7 para dos látex sulfonatos y comprueban que este comportamiento es independiente de la cantidad adsorbida sobre el látex y depende de las condiciones de la redispersión, es decir, del estado eléctrico de la proteína.

Se midió a continuación la movilidad de los complejos látex-proteína en función del pH en el máximo grado de recubrimiento cuando la adsorción se realizó a pH 6. En las Figuras 6.27-30 aparecen los resultados obtenidos, y también se muestran las movilidades de los látex originales. En este caso los resultados también son difícilmente explicables para los pH por encima del i.e.p., puesto que aunque el complejo látex- proteína tenga una carga mayor que el látex solo, las movilidades que presentan son menores para el primero.

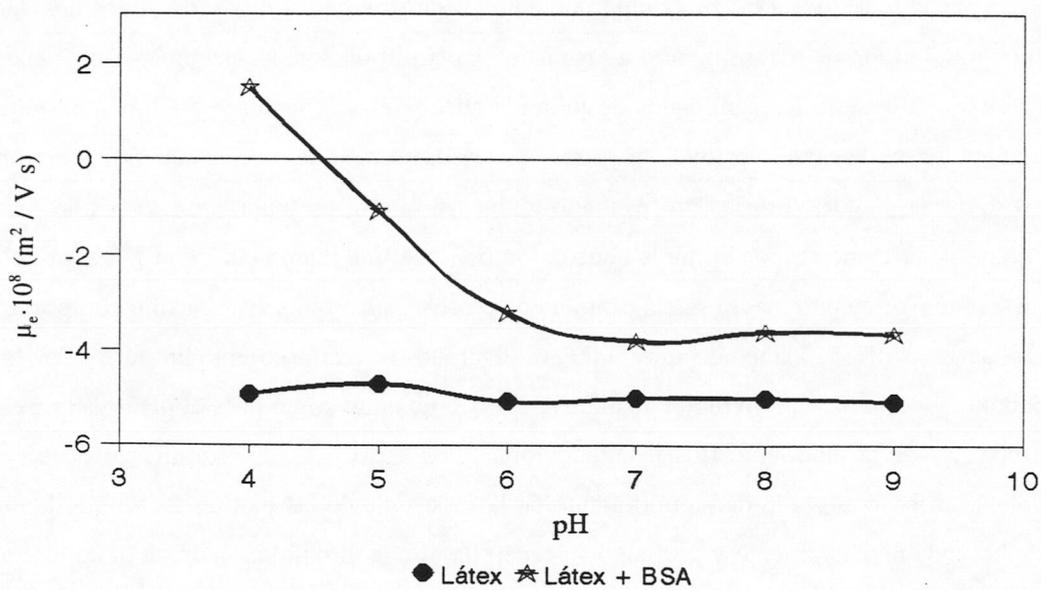


Fig.6.27 μ_e del complejo AD-1/BSA-m en función del pH

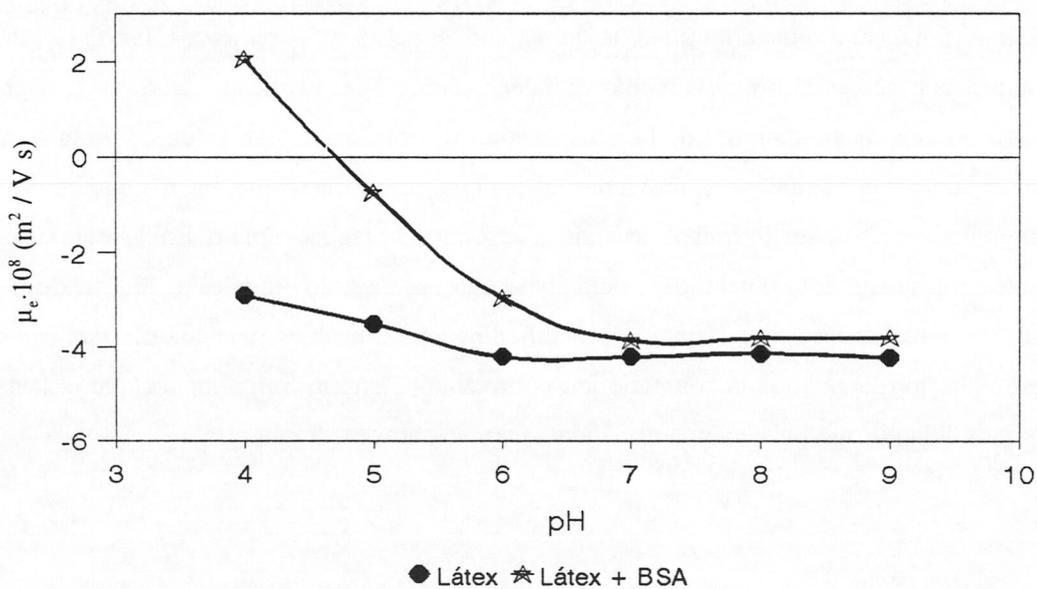


Fig.6.28 μ_e del complejo AD-1TT/BSA-m en función del pH

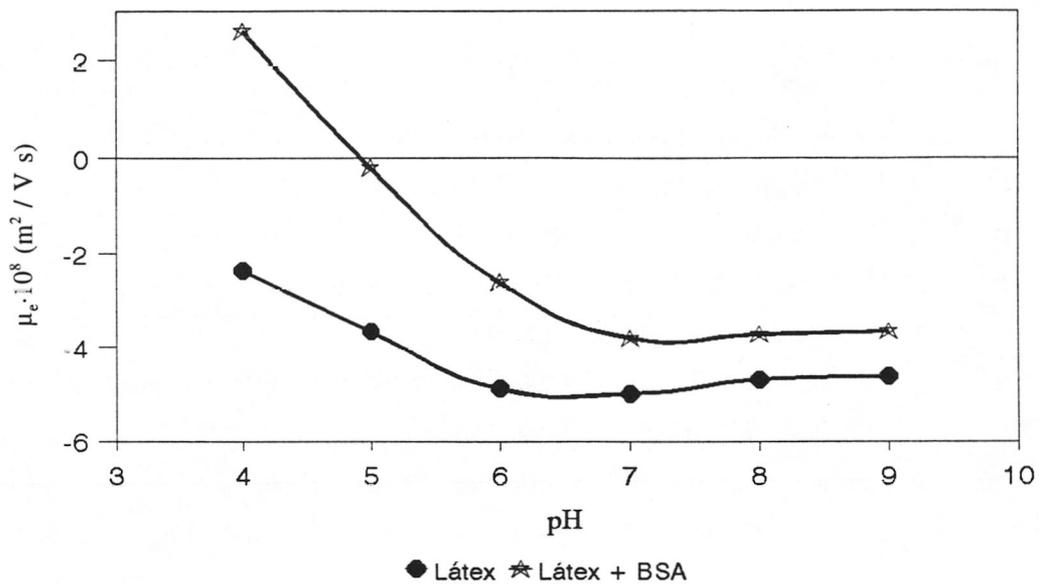


Fig.6.29 μ_e del complejo DJL-5/BSA-m en función del pH

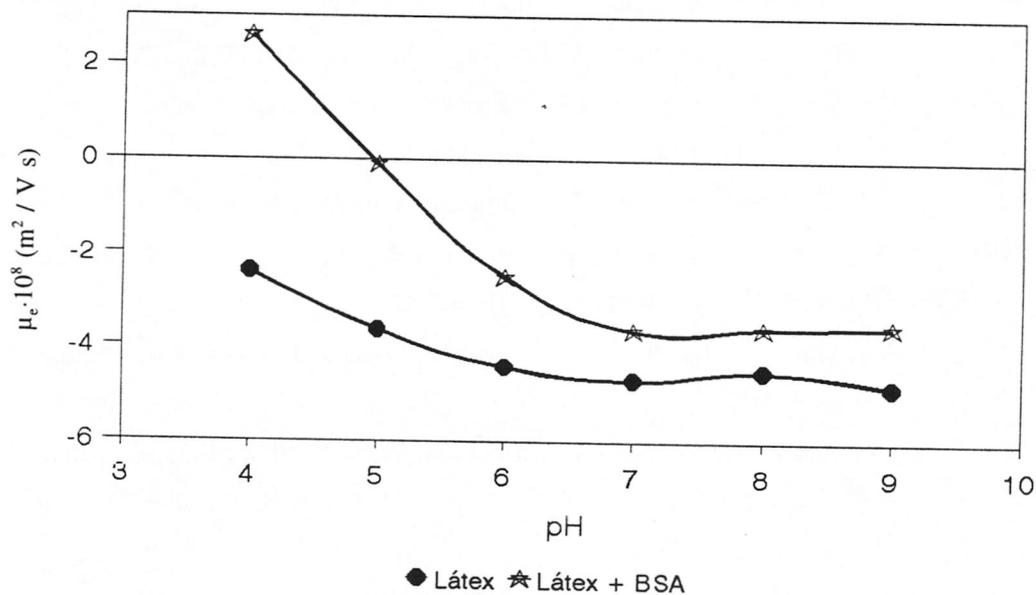


Fig.6.30 μ_e del complejo DJL-6/BSA-m en función del pH

VI.7 BIBLIOGRAFÍA

- (1) J.D. Andrade, "Surfaces and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers", V.2, Plenum Press, Nueva York (1985)
- (2) J.M. Singer y C.M. Plotz, *Am. J. Med.*, 21, 888 (1956)
- (3) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect", Wiley, Nueva York (1981)
- (4) P.G. Squire, P. Moser y C.T. O'Konski, *Biochem.*, 7, 4261 (1968)
- (5) R.L. Baldwin, *J. Biochem.*, 65, 503 (1957)
- (6) T. Peters, *Adv. in Protein Chem.*, Academic Press, 37, 161 (1985)
- (7) V. Bloomfield, *Biochem.*, 5, 684 (1966)
- (8) S.R. Anderson y G. Weber, *Biochem.*, 8, 371 (1969)
- (9) S. Miller, J. Janin, A.M. Lesk y C. Cothia, *J. Mol. Biol.*, 196, 641 (1987)
- (10) W. Norde y J. Lyklema, *J. Biomater. Sci. Polymer. End.*, 2, 183 (1991)
- (11) M. Nakamura, H. Ohshima y T. Kondo, *J. Colloid Interface Sci.*, 149 (1), 241 (1992)
- (12) W. Norde y J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, 71, 353 (1979)
- (13) D. Horsley, J. Herron, V. Hlady y J.D. Andrade, *ACS Symp. Ser.*, 343, 290 (1987)
- (14) D.R. Lu, S.L. Lee y K. Park, *J. Biomater. Sci.*, 3, 115 (1991)
- (15) W. Norde y J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, 66 (2), 285 (1978)
- (16) M.H. Abraham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 69, 1375 (1973)
- (17) M.H. Abraham, E. Ah-Sing, A.F. Danil de Namor, T. Hill, A. Nasehzadeh y R.A. Schultz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 74, 359 (1978)
- (18) A.F. Danil de Namer, E. Contreras y E. Sigsted, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 79, 1001 (1983)
- (19) J. Henkeshoven y R. Dernick, *Electrophoresis*, 6, 103 (1985)
- (20) A.V. Elgersma, R.L.J. Zsom, W. Norde y J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, 138, 145 (1990)
- (21) W. Norde y P. van Dulm, *J. Colloid Interface Sci.*, 91(1), 248 (1987)
- (22) A. Martín Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1993)

-
- (23) F. Galisteo-González, A. Martín-Rodríguez y R. Hidalgo-Álvarez, *Colloid Polym. Sci.*, 271 (1993)
- (24) J.M. Peula y F.J. de las Nieves, *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 77, 199 (1993)
- (25) A.V. Elgersma, R.L.J. Zsom, W. Norde y J. Lyklema, *Colloids and Surfaces.*, 54, 89 (1991)
- (26) P. Baschi y S.M. Birnbaum, *J. Colloid Interface Sci.*, 83, 460 (1981)
- (27) Juan Luís Ortega Vinuesa, Tesis Doctoral, Universidad de Granada
- (28) A. Martín, J. Puig, F. Galisteo, J. Serra y R. Hidalgo, *J. Disper. Sci. Tech.*, 13, 399 (1992)
- (29) J.M. Peula y F.J. de las Nieves, *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, aceptado para su publicación