

FCI T 9 105

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 29-4-94
ENTRADA NUM. 667

Angel V. Delgado Mora y Juan Salcedo Salcedo, Profesores Titulares de Física Aplicada, Departamento de Física Aplicada, Universidad de Granada,

CERTIFICAN:

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado

ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTROKINÉTICAS Y DE ADSORCIÓN DEL LÁTEX AQUACOAT: EFECTO DE ELECTROLITOS INORGÁNICOS, AMINOÁCIDOS Y FÁRMACOS

ha sido realizado en este Departamento, bajo nuestra Dirección, por el Licenciado D. Pedro Vera Sánchez, y constituye su Tesis Doctoral.

Con esta fecha autorizamos su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Granada.

Granada, dieciocho de Abril de mil novecientos noventa y cuatro.

Fdo.: Angel V Delgado Mora

Fdo.: Juan Salcedo Salcedo

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA GRANADA
N.º Documento 61565245X
N.º Copia 1162/9744

El Doctorando

Pedro Vera Sánchez

Aprovecho este momento especial para expresar mi agradecimiento a los compañeros del Departamento de Física Aplicada, sin cuyo apoyo y dedicación no hubiese sido posible la realización de este trabajo. La investigación es siempre producto de la unión de esfuerzos, a los que se suma, modestamente, el descrito en esta Memoria. De esta forma, debo mostrar mi reconocimiento al Profesor González Caballero que inició en este Departamento una línea de investigación, el estudio de las propiedades superficiales de coloides, que cada día se revela más interesante y fructífera, en la que gran parte del Departamento está inmersa. Además, tanto a él, como al Profesor Pardo Sánchez, debo agradecerles la confianza que depositaron en mí, permitiendo mi estancia en el Departamento de Física Aplicada.

De igual forma, deseo expresar mi agradecimiento muy especial a mis Directores de Tesis, Profesores Angel Delgado Mora y Juan Salcedo Salcedo, por su inestimable ayuda en las tareas de dirección y realización práctica de esta Memoria. Todos los que tenemos la suerte de convivir con el profesor Delgado podemos sentir cómo nos trasmite su cariño e interés por las tareas docentes e investigadoras. El exhaustivo conocimiento informático del profesor Salcedo ha hecho posible la forma, y buena parte del contenido, de esta Memoria.

Quiero igualmente dejar constancia de la ayuda recibida por mis compañeros Profs. Guindo Olalla y García López-Durán, así como del resto de componentes del Grupo de Investigación, en múltiples tareas investigadoras y docentes. Deseo también hacer una mención muy especial a las Profesoras V. Gallardo y A. Ruiz, del Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, con las que he tenido la suerte de colaborar en estos últimos años.

Finalmente, agradezco a la Fundación Ramón Areces, y al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto PB89-0461) la financiación de este trabajo.

A la memoria de mi hermano

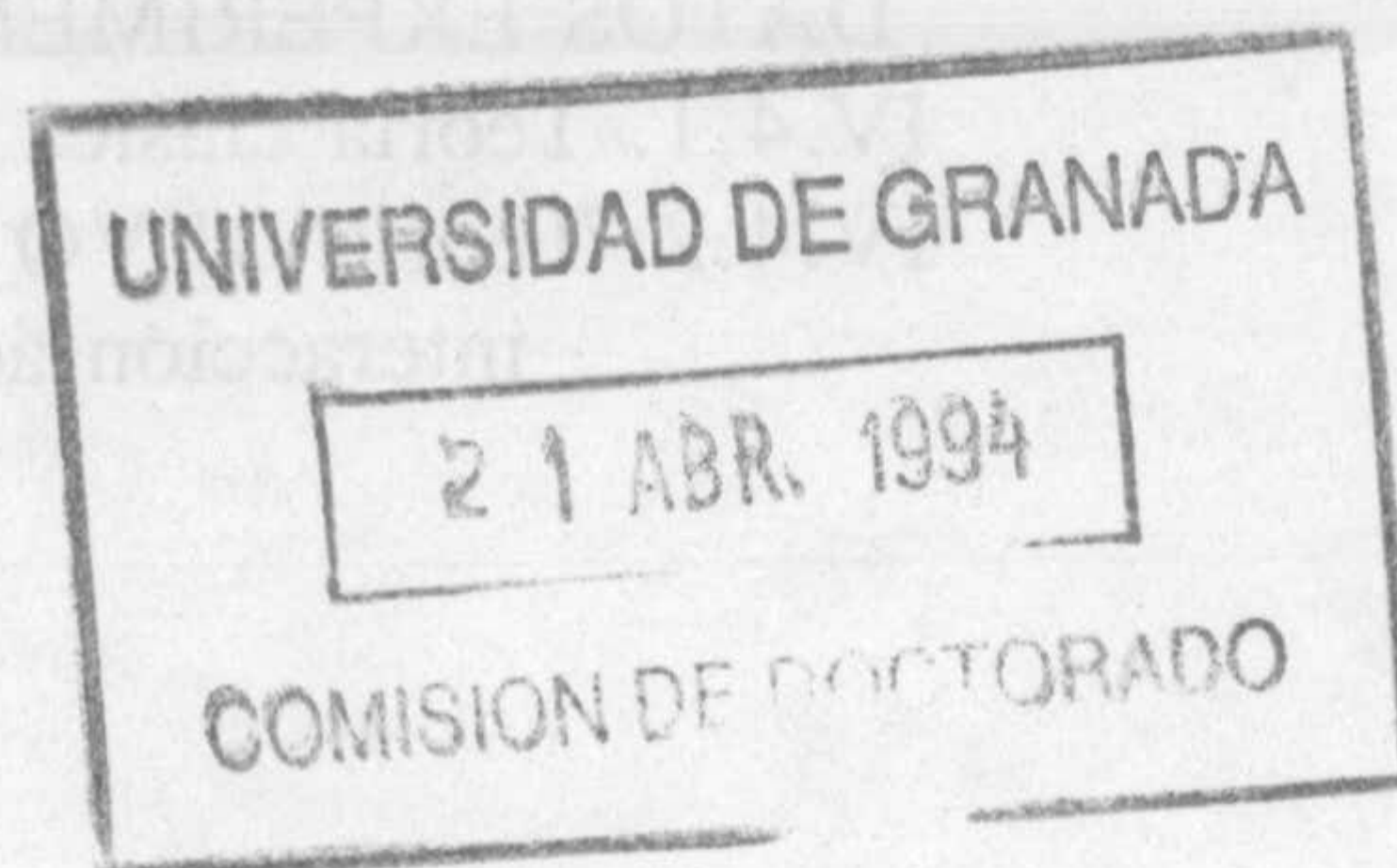
A Carmen

A mis padres y hermanas

ÍNDICE

INDICE

I. INTRODUCCIÓN.	1
I.1. ANTECEDENTES.	3
I.2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.	5
II. DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX	9
II.1. INTRODUCCIÓN.	11
II.2. COMPONENTES Y ESTABILIZACIÓN.	15
II.3. LIMPIEZA.	17
II.4. FORMA Y TAMAÑO.	19
II.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA.	23
II.6. CARGA SUPERFICIAL.	26
II.7. ESPECTROS DE IR.	29



III. CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA.	31
III.1. INTRODUCCIÓN: DOBLE CAPA ELÉCTRICA.	33
III.2. ELECTROFORESIS: DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CÁLCULO DEL POTENCIAL ZETA.	46
III.3. EFECTO DEL pH SOBRE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA Y EL POTENCIAL ZETA DEL LÁTEX.	64
III.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO.	67
III.4.1. Electrolitos 1-1.	67
III.4.2. Electrolitos 2-1 y 2-2.	80
III.4.3. Electrolitos 3-1.	91
III.4.4. Efecto de diferentes coiones.	101
III.5. MOVILIDAD ELECTROFORETICA Y AGENTES TENSIOACTIVOS.	104
III.5.1. Interacción tensioactivo aniónico-polímero.	105
III.5.2. Interacción tensioactivo catiónico-polímero.	111
IV. ESTABILIDAD DEL LÁTEX.	117
IV.1. INTRODUCCIÓN.	119
IV.1.1. Energía potencial de interacción según el modelo DLVO.	120
IV.1.2. Interacción ácido-base: Energía libre superficial.	128
IV.1.3. Teoría DLVO extendida.	134
IV.2. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL DEL LÁTEX.	139
IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTABILIDAD.	145
IV.3.1. Método experimental.	145
IV.3.2. Estabilidad de las suspensiones. Efecto del pH y la concentración de electrolito.	149
IV.3.3. Razón de estabilidad y concentración crítica de coagulación.	157
IV.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS: COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEÓRICAS.	165
IV.4.1. Teoría clásica DLVO. Constante de Hamaker.	165
IV.4.2. Teoría DLVO extendida. Energía de interacción ácido-base.	173

IV.5. APÉNDICE.	179
V. INTERACCIÓN CON AMINOÁCIDOS.	183
V.1. INTRODUCCIÓN: GENERALIDADES SOBRE AMINOÁCIDOS.	185
V.2. ELECTROFORESIS EN PRESENCIA DE AMINOÁCIDOS.	189
V.2.1 Efecto de la concentración de aminoácido.	189
2.1.1 Alanina.	190
2.1.2 Glicina.	192
2.1.3 Treonina.	194
2.1.4 Ácido glutámico.	197
2.1.5 Lisina.	199
V.2.2 Efecto del pH sobre la movilidad electroforética en presencia de aminoácidos.	201
V.2.3 Comparación entre diferentes aminoácidos.	205
V.3. ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS.	208
V.3.1 Efecto de la concentración inicial.	210
V.3.2 Efecto del pH.	212
VI. INTERACCIÓN CON FÁRMACOS: FOSFATO DISÓDICO DE BETAMETASONA.	215
VI.1. INTRODUCCIÓN.	217
VI.2. ELECTROFORESIS EN PRESENCIA DE FOSFATO DE BETAMETASONA.	221
VI.2.1. Efecto de la concentración de fármaco.	221
VI.2.2. Efecto del pH sobre la movilidad electroforética.	223
VI.3. ADSORCIÓN DE FÁRMACO.	228
VI.3.1. Efecto del pH.	231
VI.3.2. Efecto de la concentración.	232
VI.4. ANÁLISIS IR.	234
VII. CONCLUSIONES.	239
VIII. BIBLIOGRAFÍA	247

ΑΙΙΙ ΒΙΒΛΙΟΣΚΑΨΙΑ 571

ΑΙΙ ΣΥΝΓΡΑΜΜΑΤΑ 570

ΑΙΓ ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΚΑΙ 574

ΑΙΓ' Α Εξέταση της συγκέντρωσης 593

ΑΙΓ' Β Εξέταση της pH 591

ΑΙΓ' ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 598

Εξιστορήσεις 599

ΑΙΓ' Γ Εξέταση της pH χωρίς τη χρήση 591

ΑΙΓ' Δ Εξέταση της συγκέντρωσης των ενζύμων 591

ΒΕΛΩΜΕΛΩΣΗ 591

ΑΙΓ' ΕΦΕΚΤΩΡΟΚΕΤΗΣ ΕΠΙ ΨΕΥΔΗΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 591

ΑΙ Γ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑ 511

ΒΕΛΩΜΕΛΩΣΗ 512

ΑΙ ΑΝΤΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ: ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 511

Α' Α Εξέταση της pH 515

Α' Β Εξέταση της συγκέντρωσης των ενζύμων 510

Α' Γ ΑΝΤΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 508

Α' Δ Σύγκριση των χαρακτηριστικών των ενζύμων 502

Εξιστορήσεις στην ανάλυση των ενζύμων 501

Α' Ε Εξέταση της pH χωρίς τη χρήση 500

5' 1.2 Ψηφιακή 188

5' 1.3 Ψηφιακή Ανάλυση 188

5' 1.4 Ψηφιακή 188

5' 1.5 Ψηφιακή 188

5' 1.6 Ψηφιακή 188

Α' Ζ Εξέταση της συγκέντρωσης των ενζύμων 188

Α' Η ΕΦΕΚΤΩΡΟΚΕΤΗΣ ΕΠΙ ΨΕΥΔΗΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 188

Α' Θ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ: ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 188

Α ΑΝΤΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ: ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑ ΤΩΝ ΕΝΖΥΜΩΝ 188

Α' Ι ΨΕΥΔΗΣΙΑ 188

I. INTRODUCCIÓN.

I.1. ANTECEDENTES.

El uso de los sistemas coloidales en la ciencia farmacéutica ha crecido rápidamente en las dos últimas décadas y se espera que este crecimiento se acelere en el futuro. El desarrollo de sistemas coloidales de uso terapéutico ha sido objeto de numerosas investigaciones y está proporcionando nuevas armas al galénico en su interés por mejorar el medicamento. Un área de importancia, la más conocida, donde se pueden encontrar los sistemas coloidales es la presentación del principio activo en forma de suspensión coloidal (cuando éste, en estado sólido muy poco soluble en la fase externa, presenta un tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$). Una segunda área es el uso de sistemas coloidales como sistemas de liberación de fármacos. La mayoría de los estudios se han realizado con liposomas, emulsiones y suspensiones de nanopartículas: el principio activo se incorpora en estos sistemas modificándose su biodisponibilidad. Otro campo importante es el uso de sistemas coloidales como excipientes o como vehículos transportadores de fármacos, definiéndose el concepto de vector de medicamento. La asociación de las moléculas activas a un transportador adecuado capaz de dirigirla específicamente al lugar de acción, consiguiendo de este modo formas farmacéuticas que aseguren una mayor biodisponibilidad, seguridad y eficacia (Banker y col., 1983; Carevic, 1980; Puisieux, 1983). Administrados por vía intravenosa ciertos vectores pueden, en efecto, modificar considerablemente el perfil de distribución tisular de un fármaco, incrementar la penetración intracelular, e incluso facilitar la administración en dosis menores, con la consiguiente reducción de efectos tóxicos colaterales. Con la utilización de estos vectores o sistemas de transporte y liberación de fármacos se quiere conseguir los siguientes objetivos (Puisieux, 1985):

- Aumentar la especificidad de acción. La respuesta terapéutica a un fármaco depende generalmente de su concentración en el sitio de acción, que es sólo una parte del fármaco que hay que suministrar. Así, mediante una concentración del fármaco más selectiva se obtiene una biodisponibilidad similar, pero se reducen los efectos secundarios.
- Mejorar el transporte del fármaco e incrementar su penetrabilidad celular. Por ejemplo, en el caso de infecciones bacterianas, en las que el agente infeccioso se refugia en zonas inaccesibles por simple difusión.
- Protección contra una eventual inactivación prematura del principio activo

I. Introducción

antes de llegar al lugar de acción.

Independientemente de estos tres objetivos precisos, el vector puede modular ciertos parámetros farmacocinéticos evitando una difusión masiva sobre la zona de acción y obteniéndose en consecuencia un efecto de liberación controlada. Por ello, de forma general, los vectores de fármacos deberán seleccionarse en función de su aptitud para establecer un enlace suficientemente estable con el principio activo, que evite una liberación prematura; enlace que, en cualquier caso, deberá ser reversible en el sitio de acción del fármaco.

Los sistemas coloidales más extensamente estudiados con estos fines son los liposomas, aunque el hecho de presentar ciertos inconvenientes por su inestabilidad tanto in vivo como in vitro, así como la dificultad de su preparación industrial ha hecho que otro tipo de sistemas coloidales estén siendo objeto asimismo de numerosos estudios en cuanto a su aplicabilidad en este campo: las suspensiones de nanopartículas constituidas por polímeros naturales o sintéticos (látexes). La mayoría de los látexes comercializados son fabricados por polimerización en emulsión a partir de monómeros, y de ahí que contengan monómeros residuales, restos de iniciador y emulsificantes utilizados en su síntesis. Esto hace que no se hayan aceptado en muchas aplicaciones, sobre todo farmacéuticas. Frente a éstos, se ha desarrollado últimamente una nueva clase de látexes, llamados pseudolátexes, constituidos por polímeros de origen natural. Los pseudolátexes, al estar libres de monómeros, han sido aceptados para usos alimentarios (FAD) y se consideran seguros. Un ejemplo de pseudolátex es "Aquacoat", una dispersión de etilcelulosa en agua. Este sistema ha sido objeto del estudio que presentamos en esta Memoria.

Este trabajo se ha centrado en la caracterización de las propiedades de la interfase polímero-disolución acuosa, con lo que se puede sumar a los trabajos de investigación, en Física de Interfases, de un buen número de investigadores del Departamento de Física Aplicada. En concreto, esta Memoria forma parte de una línea de investigación conjunta desarrollada en los Departamentos de Física Aplicada y Farmacia y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de Granada. El trabajo conjunto de ambos Departamentos ha hecho posible el estudio de sistemas de interés farmacéutico desde el punto de vista fisicoquímico de los fenómenos interfaciales, responsables del comportamiento macroscópico de aquellos sistemas en los que la relación área superficial/volumen es elevada.

I.2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Los estudios realizados con el látex de etilcelulosa (Aquacoat) con objeto de obtener formas de dosificación de acción sostenida se pueden clasificar en dos grupos: su uso para recubrimientos en formas de dosificación sólidas ("coatings") o formación de láminas o películas que contienen el fármaco (Bindschaedler y col., 1983; Bodmeier y Paeratakul, 1990; FMC, 1980), y la obtención de matrices insolubles que contengan el fármaco atrapado en su interior por floculación de un látex en presencia de una disolución de dicho fármaco (Boylan y Banker, 1973; Goodman y Banker, 1970; Gurny y col., 1979; Rhodes y col., 1970 a,b), si bien presenta el problema de que esta matriz se digiere por los fluidos gástricos en menos de una hora (Goodman y Banker, 1970). En cualquier caso, se trata de formas de dosificación sólidas a utilizar por vía oral y que conllevan la destrucción del estado coloidal en el que se presenta el polímero.

Nos planteamos la posibilidad de utilizar este pseudolátex sin producir su desaparición como coloide y para ello es evidente que lo primero que se debería realizar es su caracterización como tal. En un segundo paso se debería estudiar su interacción con distintas moléculas, para finalizar evaluando su posible incorporación en algunas formas de dosificación. En este contexto, nos hemos propuesto realizar el estudio de las propiedades de la interfase pseudolátex/disolución acuosa, y la forma en que éstas afectan a la estabilidad del sistema. Así, estudiaremos las propiedades electrocinéticas, a partir de medidas de movilidad electroforética en diferentes condiciones experimentales (pH, fuerza iónica, distintos electrolitos) y con la ayuda de distintos modelos teóricos se calculará el potencial zeta.

Por otra parte, con objeto de describir más extensamente la interfase látex/disolución acuosa, el estudio de la estabilidad del látex también ha sido objeto de nuestro trabajo. Este se ha realizado desde el punto de vista de las teorías DLVO y DLVO extendida (que incorpora las interacciones polares no electrostáticas de tipo ácido-base de Lewis), discutiéndose sus resultados. En cualquier caso, se ha incorporado el estudio de las propiedades energéticas superficiales del látex, que ya de por sí es otro objetivo. Las contribuciones de Lifshitz-van der Waals y ácido-base de la energía libre superficial del látex se obtienen a partir de medidas de ángulos de contacto de líquidos seleccionados sobre comprimidos del sólido obtenidos por desecación del látex.

I. Introducción

El análisis de la influencia de la adición de aminoácidos sobre las propiedades del látex constituye otro objetivo del trabajo. El estudio de la interacción de moléculas simples como las que presentan los aminoácidos estudiados: glicina, alanina, treonina, ácido glutámico y lisina, nos sirve como paso previo al estudio de moléculas de interés farmacéutico más complejas. De esta forma se ha realizado un estudio electrocinético exhaustivo así como el estudio de la adsorción de los aminoácidos que han mostrado un efecto más notable sobre la movilidad electroforética del látex.

Por último, uno de los objetivos esenciales de este trabajo es el estudio de la interacción del látex con un fármaco de interés: fosfato de betametasona. Los glucocorticoides inhiben las reacciones inflamatoria, alérgica e inmunológica, por lo que son fármacos de amplio uso terapéutico. El estudio básico realizado se ha llevado a cabo a partir de medidas electrocinéticas del sistema látex/disolución acuosa del fármaco, medidas de adsorción del fármaco y análisis IR para determinar la interacción látex-fármaco.

Los objetivos mencionados se describen en esta Memoria y se distribuyen en siete capítulos, estando este primer capítulo dedicado a una introducción general y el séptimo a la exposición de las conclusiones más significativas de este trabajo. La Memoria se cerrará con la bibliografía mencionada en el texto.

En el segundo capítulo, *Descripción y caracterización del látex*, se presenta el estudio de distintas propiedades superficiales, muy importantes en los coloides debido a su alta relación área superficial/volumen, como son la forma y tamaño de las partículas en suspensión, su superficie específica y carga superficial. Se completa este capítulo con la descripción de los componentes, espectros de IR y la limpieza del látex.

La caracterización de las propiedades eléctricas superficiales por métodos electrocinéticos en diferentes condiciones se presenta en el tercer capítulo: *Caracterización electrocinética*. La influencia del pH, fuerza iónica, distintos electrolitos (tanto contraiones como coiones) y agentes tensioactivos son exhaustivamente estudiados. Además, a partir de distintos modelos teóricos se calcula el potencial zeta en distintas condiciones, lo que nos da información de la energía de interacción electrostática.

El capítulo cuarto se dedica al estudio de la *Estabilidad del látex*. Este estudio se aborda tanto desde una perspectiva puramente experimental siguiendo la evolución temporal

de algunos parámetros ópticos que nos dan información de la misma y obteniendo las concentraciones críticas de coagulación, como desde un punto de vista más teórico, comparando los resultados experimentales obtenidos con aquellos que derivan de las predicciones teóricas a partir de las teorías DLVO y DLVO extendida. En este capítulo, y como paso previo a la discusión de los resultados citados anteriormente, se procede a la determinación de las componentes Lifshitz-van der Waals y ácido-base de la energía libre superficial del látex y su componente básico: etilcelulosa.

Una vez terminada la caracterización del látex, procedemos al estudio de la interacción del mismo con distintas moléculas. El capítulo quinto, *Interacción con aminoácidos*, se dedica al estudio de la interfase látex/disolución acuosa de aminoácidos. Este estudio se ha realizado mediante medidas electrocinéticas y de adsorción de varios aminoácidos.

Para finalizar, en el capítulo sexto: *Interacción con fármacos: fosfato disódico de betametasona*, estudiamos, a partir de medidas electrocinéticas, de adsorción de fármaco sobre látex y con la ayuda de espectroscopía IR, la interacción látex-glucocorticoide en la interfase látex/disolución acuosa de fármaco. Esta interacción es muy importante pues, como hemos mencionado anteriormente, debe ser lo suficientemente fuerte como para no provocar una difusión masiva del fármaco incorporado en el medio, pero no tan intensa como para producir enlaces estables que imposibiliten la liberación del mismo.

II. DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL LÁTEX.

II.1. INTRODUCCIÓN.

Como es sabido, el estudio de los coloides como campo de estudio definido comienza a partir de la distinción por T. Graham, en 1860, entre soluciones moleculares y coloidales (Prost y Rondelez, 1991).

Cuando una sustancia (solute) se disuelve en otra (disolvente) se forma una disolución. Si las partículas más pequeñas en las que se divide el soluto tienen dimensiones moleculares, siendo su radio en cualquier caso inferior al nm y usualmente mucho menor, se tiene una solución molecular. Las moléculas de soluto y disolvente tienen tamaños comparables y se supone que las moléculas del primero están distribuidas uniformemente entre las del segundo.

Sin embargo, si una sustancia es insoluble en otra no se obtiene una disolución, aunque generalmente será posible dividir la primera en partículas más pequeñas que puedan ser distribuidas más o menos uniformemente a través de la segunda sustancia. En este caso se habla de dispersión coloidal, denominando fase dispersa a la primera sustancia y medio de dispersión a la segunda. En general, estas sustancias pueden ser sólidos, líquidos o gases. Se conocen ejemplos de todos los casos posibles, aunque los más estudiados son los sistemas sólido/líquido, denominados sol o dispersión, en los que la fase dispersa es un sólido y el medio de dispersión líquido.

En las dispersiones coloidales el tamaño de las partículas que componen la fase dispersa está comprendido entre 10^{-9} y 10^{-6} m, siendo estos límites flexibles, ya que no hay una clara diferencia en el comportamiento de partículas de $1 \mu\text{m}$ y otras partículas mayores encontradas en algunos sistemas dispersos. El límite superior en tamaño de partículas para una dispersión coloidal puede definirse por el punto en el que el movimiento browniano, que tiende a mantener la fase dispersa distribuida uniformemente, se ve superado por la fuerza de la gravedad que tiende a depositar las partículas dispersas (Hunter, 1987; Prost y Rondelez, 1991).

Suelen distinguirse varios tipos de dispersiones coloidales:

a) Un primer grupo está formado por dispersiones obtenidas cuando varias moléculas se asocian para formar agregados de dimensiones coloidales. Un ejemplo son los agregados

II. Descripción y caracterización

de moléculas que se producen cuando en una disolución de tensioactivo se sobrepasa una determinada concentración (concentración micelar crítica-c.m.c.); esta asociación recibe el nombre de micela.

b) Otro tipo de dispersión es el formado cuando la fase dispersa es un mineral. Esta fase dispersa se puede obtener por división del mineral por medios mecánicos y la separación de las partículas obtenidas por tamaños con la ayuda de tamices. Estas dispersiones, aunque de gran interés en la industria de extracción de minerales, presentan algunos problemas para su estudio, fundamentalmente de contaminación y polidispersión. Una segunda forma de obtener dispersiones coloidales inorgánicas es por síntesis de estos coloides inorgánicos haciendo crecer cristales de estas sustancias Fe_2O_3 , SiO_2 , ZnS , CdS , ... en el medio de dispersión, generalmente agua. Controlando las condiciones de síntesis se ha llegado a obtener coloides de distintos tamaños y formas, con gran pureza y de una gran monodispersión (Matijevic, 1985, 1988, 1990; Matijevic y Scheiner, 1978; Overbeek, 1982).

c) Un tercer grupo corresponde a moléculas que individualmente tienen un tamaño superior al nm. Estas macromoléculas pueden distribuirse uniformemente en un medio fluido formando dispersiones coloidales. Proteínas, polisacáridos y polímeros sintéticos dispersos en un medio líquido son representativos de estas dispersiones.

Las dispersiones poliméricas tienen gran utilidad en los preparados farmacéuticos (Gurny, 1985; Vanderhoff y El-Aasser, 1988) y cabe distinguir entre:

-) látexes, esto es, dispersiones coloidales de partículas del polímero, caracterizadas por su baja viscosidad, independiente del peso molecular del polímero, y

-) suspensiones poliméricas, que son las dispersiones de las moléculas del polímero; es característica de ellas su alta viscosidad, que se incrementa notablemente con el peso molecular del polímero.

Los látexes, a su vez, suelen clasificarse en tres categorías según su origen y método de preparación:

-) látexes naturales, que son productos metabólicos de plantas y árboles,

-) látexes sintéticos, preparados por polimerización en emulsión a partir de los correspondientes monómeros e iniciador, y

-) látexes artificiales, también llamados pseudolátexes, preparados por dispersión de un polímero en un medio acuoso. La suspensión que se estudia en este trabajo forma parte de este último tipo (pseudolátexes): es una dispersión de etilcelulosa en agua.

Hasta hace pocos años, los látexes sintéticos eran los más importantes de las tres categorías mencionadas. Las restricciones que se van imponiendo sobre la emisión de disolventes orgánicos a la atmósfera, junto con la presencia de restos de monómero e iniciador utilizados en su síntesis, está haciendo que las investigaciones se dirijan también hacia los otros tipos de látexes. Ya que la polimerización en emulsión está limitada a monómeros inmiscibles en agua, los látexes que no pueden ser preparados por este método, pueden ser preparados dispersando el polímero en medio acuoso, generalmente por emulsión del polímero en agua.

Originalmente, el principal problema de obtención de suspensiones por emulsión era que el tamaño medio de las partículas era superior a $1 \mu\text{m}$, tanto por emulsión directa como inversa. A finales de los años setenta se consigue preparar miniemulsiones, de forma similar a las microemulsiones, con la utilización de mezclas de tensioactivos, generalmente un tensioactivo base de carácter iónico (catiónico o aniónico) junto con otro de tipo no iónico: un alcohol. Para obtener microemulsiones se utiliza junto al tensioactivo iónico un alcohol de cadena corta: pentanol, hexanol o heptanol, representando el conjunto de ambos tensioactivos del 15 al 25% de la suspensión. Para obtener miniemulsiones se utiliza también un tensioactivo de carácter iónico junto a un alcohol de cadena más larga, alcohol cetílico generalmente. Una característica diferenciadora importante de ambos tipos de emulsiones es el orden de adición de los componentes: mientras que en la preparación de microemulsiones no importa el orden, en la preparación de miniemulsiones se requiere un orden específico de adición de los componentes en su preparación.

Las miniemulsiones representan un nuevo e importante avance tecnológico en la preparación de suspensiones. Este procedimiento puede ser aplicado a cualquier polímero fluido o solución de polímero en un disolvente inmiscible en agua de viscosidad inferior a 10^4 cP. Ejemplos de tales polímeros son, además de etilcelulosa, acetato de celulosa, ftalato de celulosa, resinas alquílicas, epoxi resinas, poliéster, siliconas, ... (Vanderhoff y El-

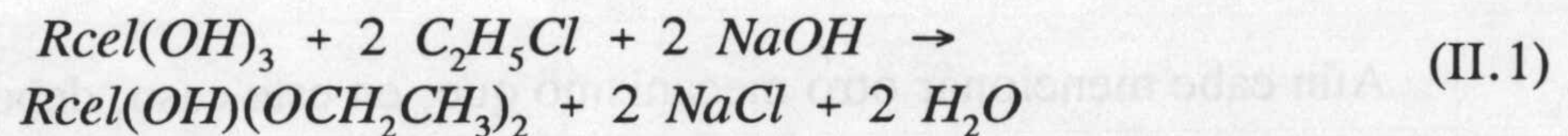
II. Descripción y caracterización

Aasser, 1988).

Una característica muy importante de cualquier sistema coloidal es que presenta una gran superficie de contacto entre las partículas constituyentes de la fase dispersa y el medio de dispersión. Esta gran superficie que presenta la fase dispersa al estar muy dividida requiere que la energía asociada con la creación y el mantenimiento de la interfase sólido/líquido sea importante, de aquí que el estudio de la fisicoquímica de dicha interfase sea una parte muy importante del estudio de los coloides.

II.2. COMPONENTES Y ESTABILIZACIÓN.

La dispersión que se estudia, Aquacoat, es una dispersión acuosa de etilcelulosa, un polímero obtenido a partir de celulosa. La preparación de etilcelulosa se realiza mediante una reacción de sustitución nucleofílica: eterificación de celulosa en medio alcalino con cloruro de etilo:



Esta reacción, en los términos prácticos en los que se realiza, origina un grado de sustitución de aproximadamente 2.5 grupos hidroxilo por anillo de glucosa (FMC, 1980).

La dispersión de este material en medio acuoso origina lo que se llama un coloide liófilo, para el que el estado energético más favorable sería cuando las partículas estén todas condensadas formando un conjunto frente a una situación de división en partículas pequeñas dispersas. Por ello, la dispersión de etilcelulosa en medio acuoso se obtiene por autoemulsión para lo cual se utiliza una mezcla de dos tensioactivos: un tensioactivo convencional de carácter aniónico, SDS, junto a un alcohol de cadena hidrocarbonada larga: alcohol cetílico. Estos tensioactivos se adsorben en la superficie de las partículas de polímero procurando así la estabilidad a la dispersión del polímero etilcelulosa en medio acuoso. La formulación final contiene aproximadamente 1.3% de SDS y 2.5% de alcohol cetílico (FMC, 1980). De esta manera se obtienen suspensiones con partículas de tamaño medio entre 100 y 300 nm, comparables a los látexes obtenidos por polimerización en emulsión (Gurny, 1985).

Para la proporción en la que intervienen los dos componentes (1:2; SDS:alcohol cetílico), se está próximo a un mínimo en la energía libre de exceso de mezcla de ambos tensioactivos (Goodrich, 1957). Los dos están formados por una cadena hidrocarbonada (parte apolar) y un grupo o cabeza polar: sulfato en el caso de SDS y un grupo hidroxilo en el alcohol. La naturaleza de las fuerzas de interacción entre ambas moléculas es de atracción por fuerzas de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, mientras que las fuerzas de repulsión entre los grupos iónicos sulfato son reducidas por el apantallamiento de los grupos hidroxilo de las moléculas del alcohol que se sitúan entre las moléculas de SDS. Así la estabilización de la dispersión polimérica se obtiene fundamentalmente por un mecanismo: repulsión eléctrica entre las superficies de las partículas del polímero.

II. Descripción y caracterización

La carga eléctrica superficial de las partículas dependerá del pH. En Aquacoat, a la vista de las constantes de equilibrio del grupo ionizable sulfato ($K_2 = 1.04 \times 10^{-2}$; Handbook of Chemistry and Physics, 1981), habría que esperar que la ionización fuese prácticamente completa a pH superior a 3. De aquí se puede deducir que la carga superficial de las partículas del polímero no debería cambiar de forma importante (Stone-Masui y Watillon, 1975).

Aún cabe mencionar otro mecanismo que, en este caso, debe jugar un pequeño papel: es la estabilización estérica. Al existir moléculas de tensioactivo adsorbidas sobre las partículas, éstas ven dificultada su aproximación entre sí y la consiguiente coagulación. Este fenómeno facilita además la redispersión de las partículas en el caso que se haya producido una agregación. Además, la existencia de esta capa adsorbida con capacidad para retener cierta cantidad de agua impide la unión íntima de las partículas y su posible fusión (coalescencia) que haría inviable la redispersión del polímero.

II.3. LIMPIEZA.

Con objeto de simplificar el análisis de los resultados, es necesario aproximarse al máximo al ideal de dispersión coloidal, es decir, partículas de sólido suspendidas en un medio líquido controlado. Por ello, la dispersión obtenida comercialmente es sometida a un proceso de limpieza para eliminar todos los iones y moléculas que existen en el medio al llevar a cabo su síntesis.

La limpieza se basa en el hecho de que las impurezas adsorbidas sobre la superficie de las partículas están normalmente en equilibrio con el resto de impurezas que queda en disolución. Los procedimientos de limpieza se pueden agrupar en:

-) Procedimientos basados en sucesivas diluciones en el medio de dispersión libre de impurezas (agua destilada).

-) Procedimientos por adsorción competitiva de las impurezas sobre otras superficies.

Dentro del primer grupo tenemos procedimientos como centrifugación y redispersión, diálisis, filtración y ultrafiltración. En cualquiera de ellos las partículas en suspensión se ponen en contacto con un volumen adecuado de líquido; una vez alcanzado el equilibrio, se elimina este líquido y se sustituye de nuevo por otro volumen del mismo sin impurezas. El proceso se repite varias veces. El cambio del medio de dispersión se puede realizar de una forma continua en un dispositivo de filtración adaptado para añadir líquido de forma constante (serum replacement) (Ahmed y col., 1980).

El problema de la limpieza de las suspensiones ha sido analizado previamente por un buen número de autores (Ahmed y col., 1980; Everett y col., 1979; van den Hul y Vanderhoff, 1968, 1972). La conclusión más generalizada es que los procedimientos de limpieza más eficaces son la centrifugación y redispersión junto con el anteriormente mencionado de desplazamiento del medio de dispersión o suero.

En este trabajo se ha optado por utilizar en la limpieza el procedimiento de centrifugación. Se somete la dispersión a ciclos de centrifugación y redispersión de las partículas del polímero en agua bidestilada (Milli-Q Reagent Water System, Millipore). El grado de limpieza se controla por medidas de la conductividad de la suspensión y del

II. Descripción y caracterización

sobrenadante obtenido al centrifugar, hasta conseguir que la conductividad sea del orden de $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para ello, dependiendo de las distintas muestras utilizadas, se requiere una media de diez ciclos de centrifugación y redispersión. La dispersión se centrifugó a $27.000\times g$ en una centrífuga Kontron T 124 y se redispersó en agua bidestilada en un baño de ultrasonidos, dando por finalizada la limpieza cuando la conductividad del sobrenadante era menor de $3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Este material limpio, con una fracción de volumen de sólidos cercana al 10%, fué el punto de partida para la preparación de las suspensiones a estudiar.

II.4. FORMA Y TAMAÑO.

La determinación del tamaño de las partículas de la suspensión se ha realizado por dos métodos independientes: microscopía electrónica y espectroscopía de correlación de fotones (PCS).

La microscopía electrónica, tanto de transmisión (TEM) como de barrido (SEM), nos permite la observación directa de las partículas de la suspensión. Las Figuras II.1 y II.2 corresponden a la aplicación de ambas técnicas aplicadas al polímero estudiado. En las microfotografías se observa cómo las partículas de la suspensión son de geometría esférica. Como se puede observar, sobre todo en la Figura II.3, la suspensión presenta una moderada polidispersión. La apariencia de partículas fusionadas que se observa con la evaporación del medio de dispersión es característico de este polímero (FMC, 1980).

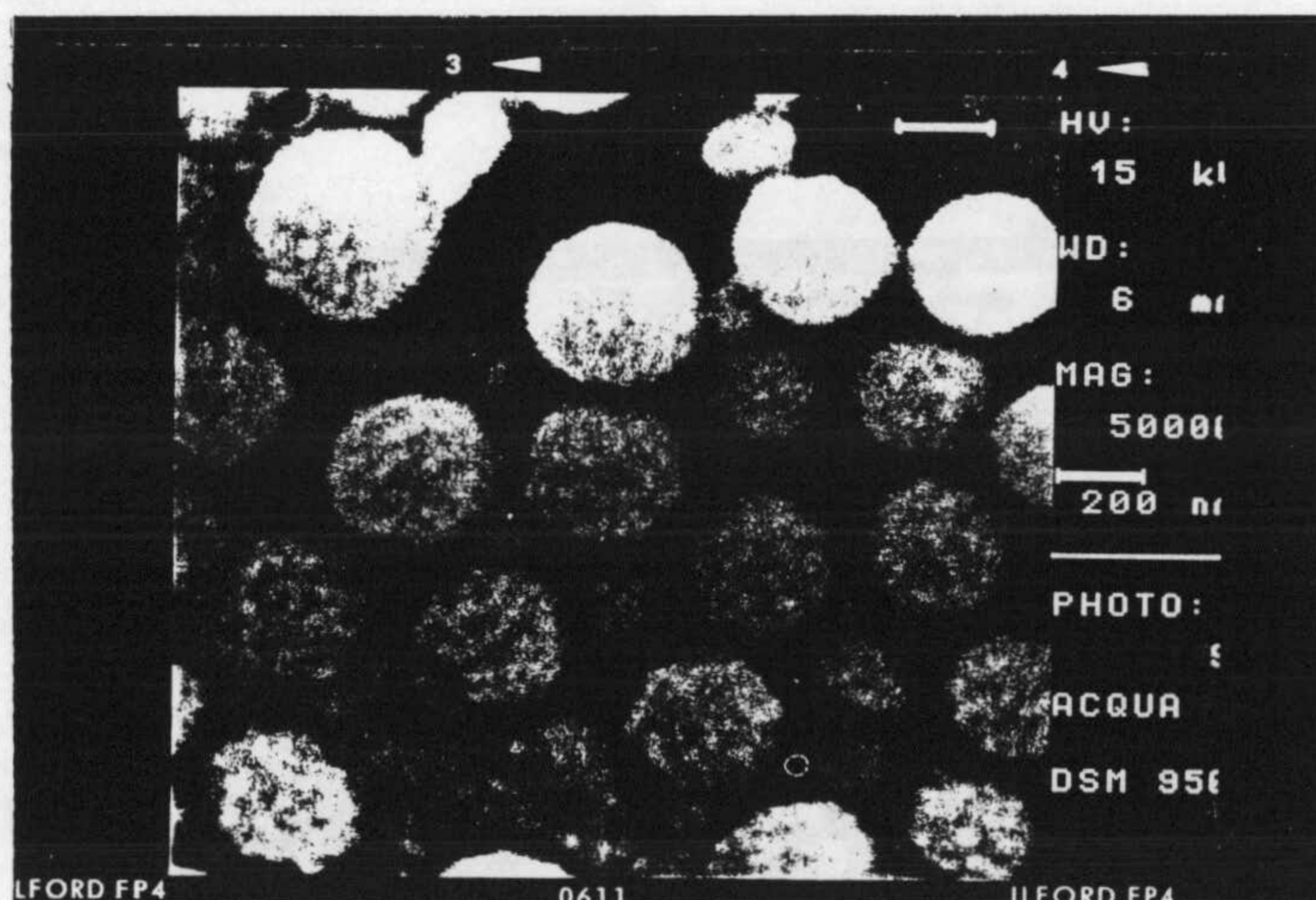


Figura II.1. Microfotografía SEM del látex.

II. Descripción y caracterización

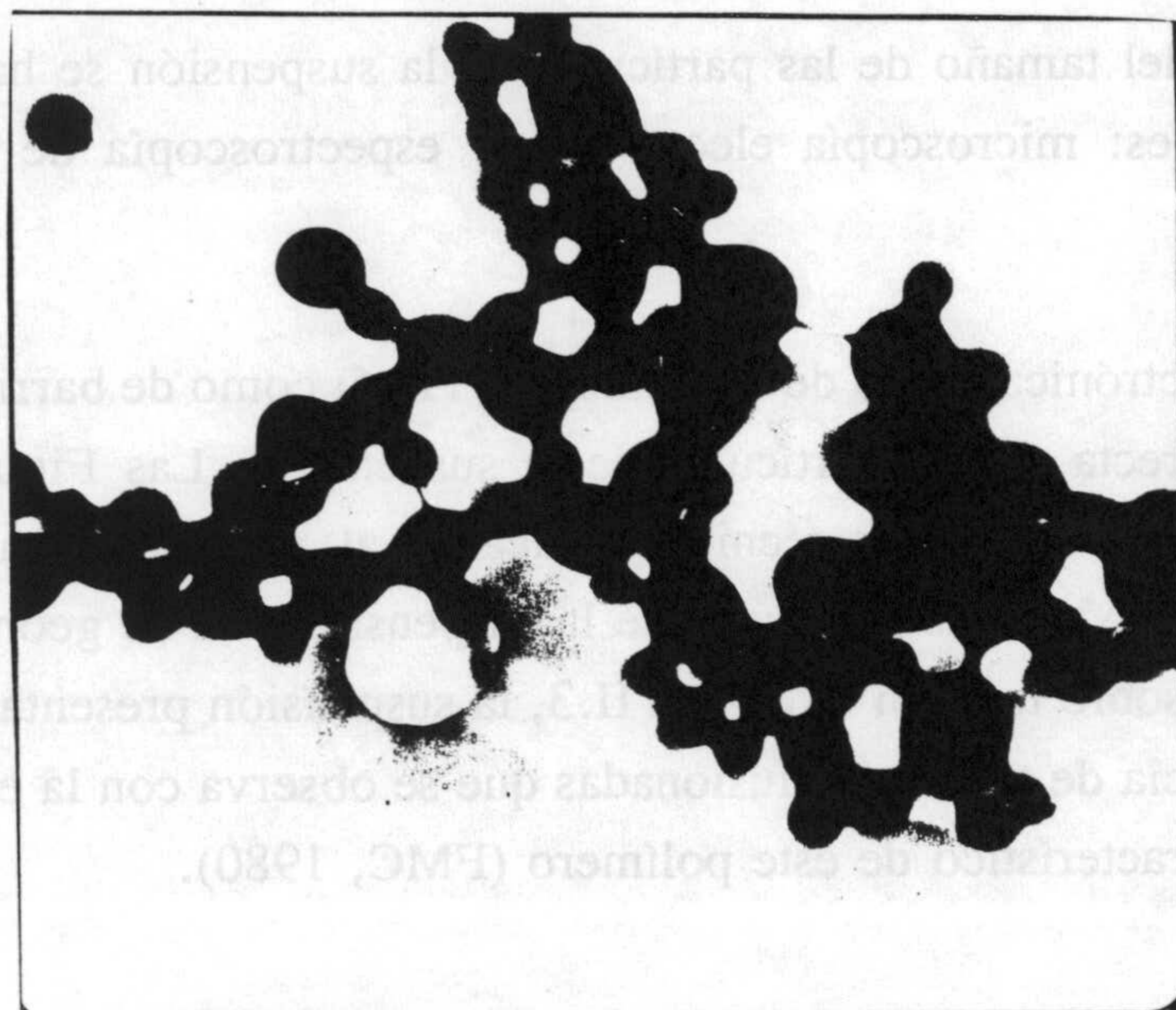


Figura II.2. Microfotografía de transmisión del látex.

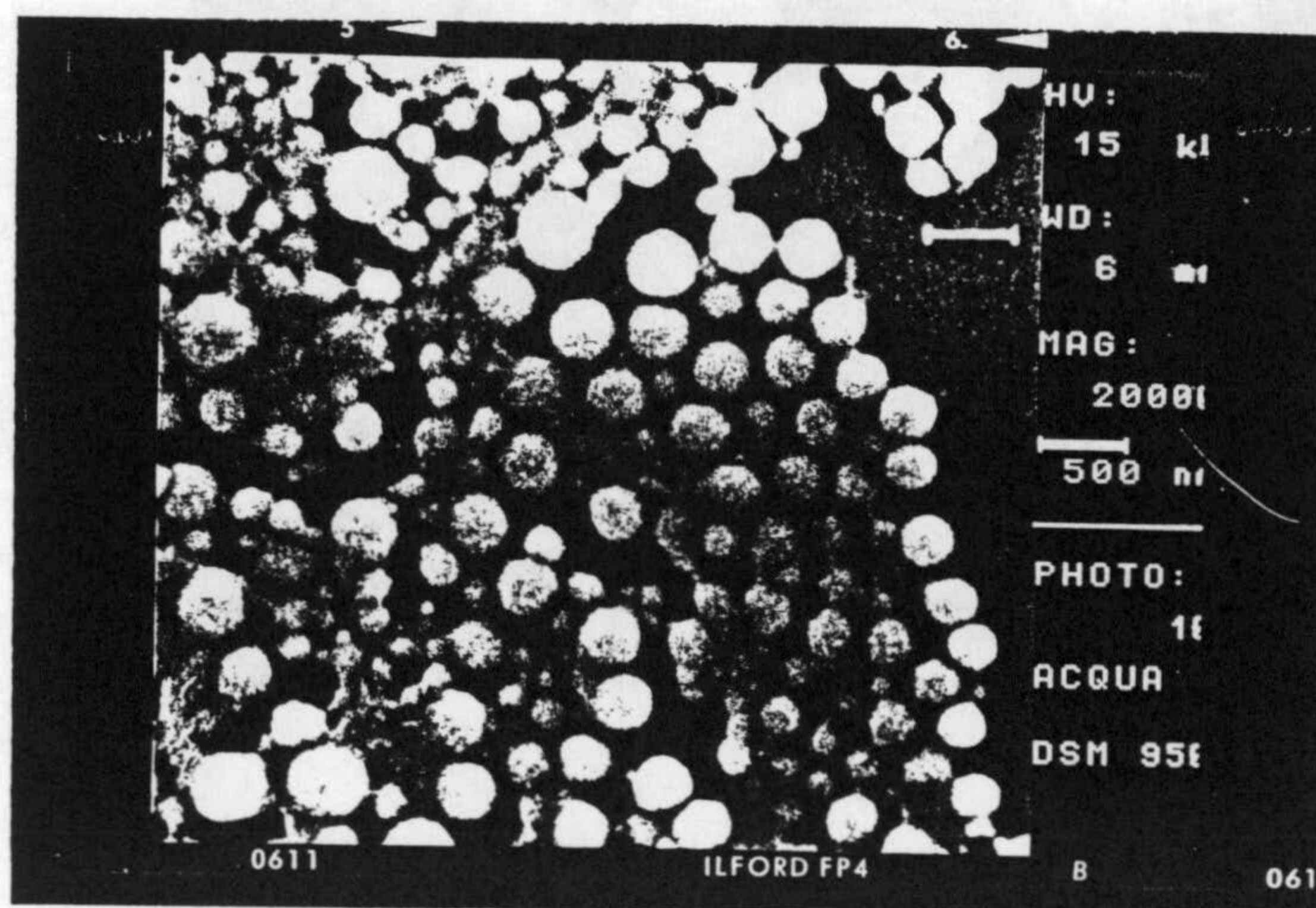


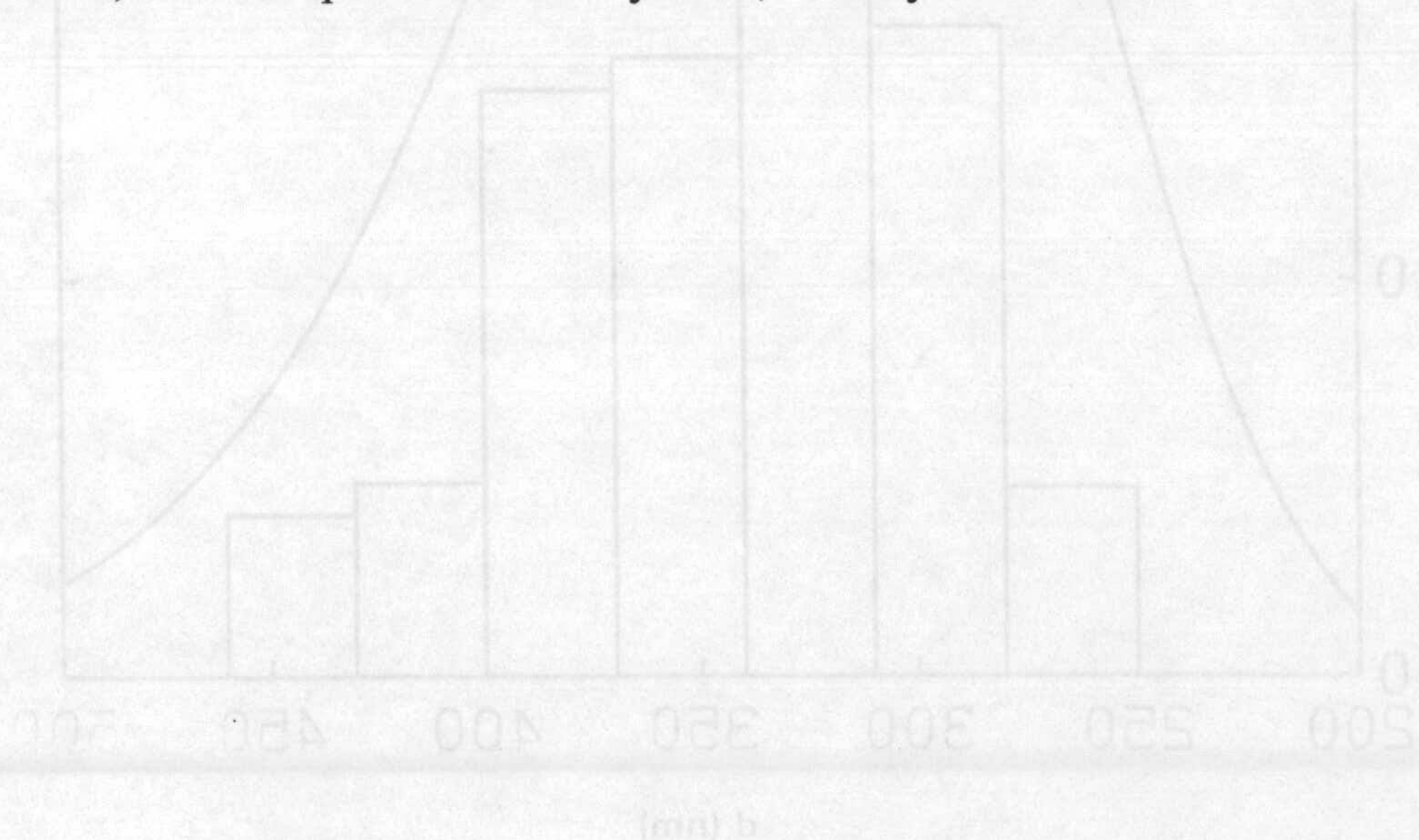
Figura II.3. Microfotografía del látex con menor número de aumentos donde se puede observar la moderada polidispersión.

A partir de varias de estas microfotografías, se puede obtener la distribución de tamaños de partícula. En nuestro caso se obtiene un diámetro medio de 340 ± 40 nm. La Figura II.4 muestra el histograma de diámetros de partícula, en el que se puede apreciar la moderada polidispersión que presenta la suspensión estudiada.

Aunque las microfotografías típicas del látex, Aquacoat, nos revelan el aspecto de las partículas tras la evaporación del medio de dispersión, es de interés el uso de un método de determinación del tamaño de partícula que no requiera secar la suspensión. La técnica usada en este trabajo ha sido la difusión cuasielástica de luz (QELS) o espectroscopía de correlación de fotones (PCS: Malvern 4700c Submicron Particle Size Analyzer).

Con la utilización de esta técnica se obtiene una distribución de intensidad que se convierte en una distribución de número de partículas suponiendo el valor de 1.5935 para el índice de refracción del polímero a la longitud de onda del láser He-Ne (633 nm). Admitiendo una distribución logarítmica de diámetros, los experimentos llevados a cabo con la suspensión de polímero arrojan un diámetro modal de 321 nm y un parámetro de anchura de 0.19. Para estos datos se obtiene un diámetro medio de 339 nm con una desviación estándar de 61 nm.

La distribución de tamaños se ha representado sobre el histograma de frecuencias de tamaño como se puede ver en la Figura II.4. Se observa que la concordancia entre ambas técnicas usadas, microscopía electrónica y PCS, es muy satisfactoria.



II. Descripción y caracterización

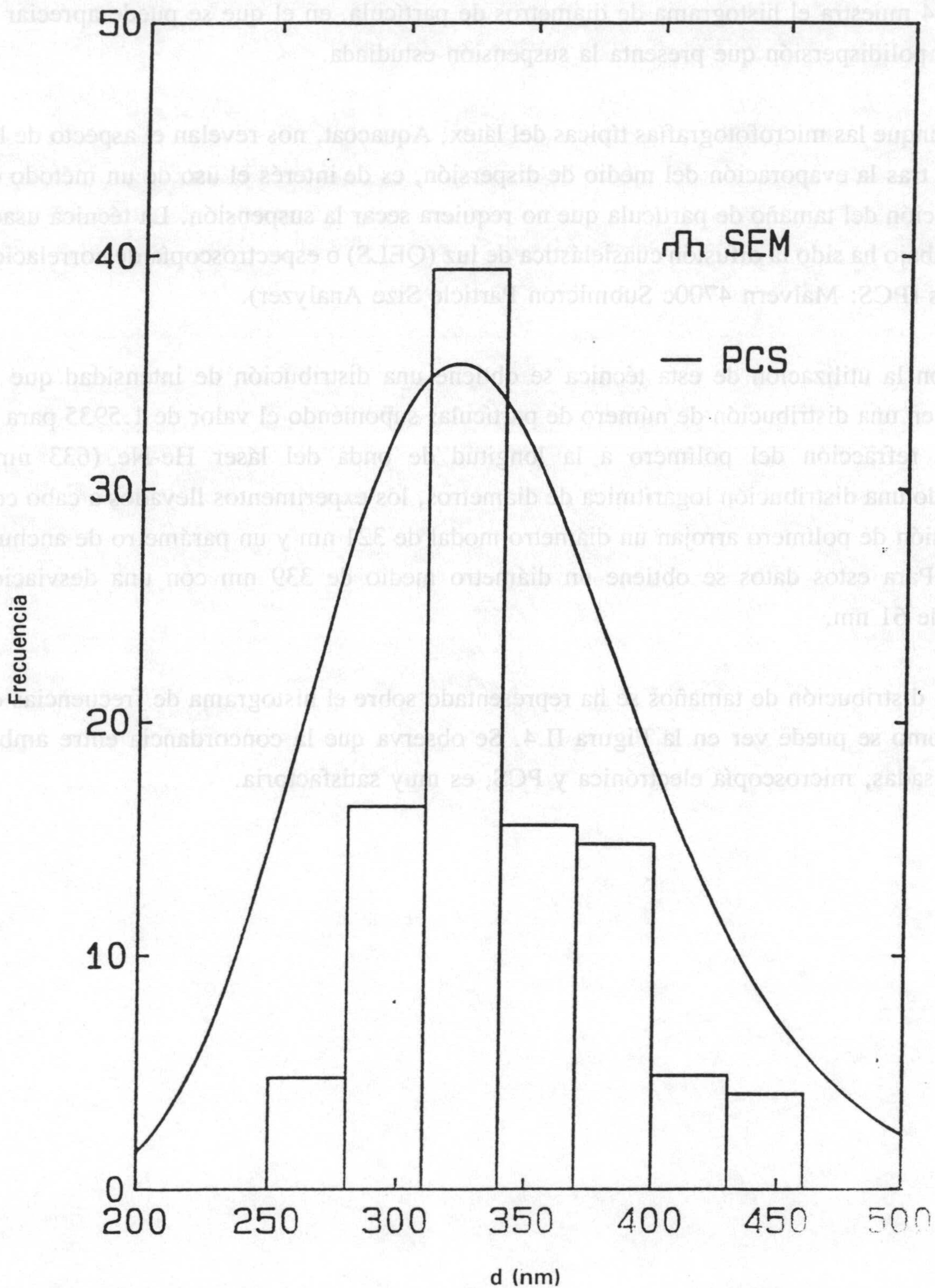


Figura II.4. Histograma de diámetros de partícula y distribución de tamaños obtenida en PCS.

II.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA.

La superficie específica es un parámetro de gran interés para los experimentos de adsorción planificados. La medida de la superficie específica realizada en un dispositivo experimental Quantasorb Jr. (Quantachrome, USA) se basa en la adsorción por la muestra a estudiar de N_2 , a tres concentraciones distintas (10, 20 y 30% en peso) utilizándose como gas eluyente He.

Esta adsorción responde a una isoterma B.E.T. (Brunauer, Enmett y Teller) de ecuación (Adamson, 1982):

$$\frac{1}{X \left[\frac{P_o}{P} - 1 \right]} = \frac{\alpha - 1}{X_m \alpha} \frac{P}{P_o} + \frac{1}{X_m \alpha} \quad (\text{II.2})$$

donde P es la presión parcial del N_2 , P_o la presión de vapor del gas, X_m el número de moléculas de adsorbato que forman la monocapa completa por gramo de adsorbente, X el número total de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente y α una constante del equilibrio de adsorción. Esta ecuación se obtiene en base a dos hipótesis: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa; y las moléculas del gas adsorbato se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas de gas.

La ecuación anterior se puede utilizar para determinar experimentalmente X_m si representamos gráficamente $P/X(P_o - P)$ frente a P/P_o . La pendiente de la recta S y la ordenada en el origen I serán:

$$S = \frac{\alpha - 1}{X_m \alpha} \quad I = \frac{1}{X_m \alpha} \quad (\text{II.3})$$

con lo que se calcula la capacidad de la monocapa

$$X_m = \frac{1}{S + I} \quad (\text{II.4})$$

II. Descripción y caracterización

Sabiendo la capacidad de la monocapa se obtiene la superficie específica multiplicando aquella por el área que ocupa cada molécula adsorbida, A_m , según:

$$S = \frac{X_m N_{av} A_m 10^{-20}}{M} \quad (\text{II.5})$$

donde M es el peso molecular del adsorbato y N_{av} el número de Avogadro. S se expresa en m^2/g si X_m se expresa en gramos de adsorbato por gramos de adsorbente y A_m en \AA^2 .

El área que ocupa una molécula de adsorbato, A_m , es una magnitud difícil de determinar. Por ello se utiliza N_2 como adsorbato ya que sus parámetros se consideran bien determinados (Diaz Peña, 1975). De esta forma la ecuación se puede expresar:

$$S = X_m (3.483 \times 10^3) \quad (\text{II.6})$$

La determinación de la superficie específica de Aquacoat usando el dispositivo Quantasorb vino precedida de la determinación de esta misma propiedad en muestras de sílice y de carbón de valores conocidos.

Para la realización de la medida se procede de la siguiente forma: la muestra seca, 0.2 gramos aproximadamente, se calienta durante varias horas a 60°C a la vez que se le somete a una corriente de N_2 con objeto de eliminar posibles impurezas adsorbidas en su superficie. A continuación se determina la cantidad de gas que se adsorbe y desorbe mediante enfriamiento y calentamiento del conjunto muestra- N_2 . El enfriamiento se realiza sumergiendo el conjunto en un recipiente que contiene N_2 líquido con lo que la muestra adsorbe N_2 , gas que se hace pasar diluido en He. Una vez conseguido el equilibrio, se retira el recipiente con el N_2 líquido y se sumerge la muestra en otro recipiente con agua a la temperatura del laboratorio, consiguiéndose la desorción del gas.

La variación en la composición del gas, que se obtiene tras su paso por la muestra en estudio, respecto a una concentración fija del mismo se recoge con la ayuda de un registro gráfico o en un contador que integra la señal correspondiente, y se compara con el efecto que se observa para un volumen conocido de gas en las mismas condiciones. El parámetro medido para determinar la concentración de N_2 en la mezcla N_2/He es la conductividad térmica.

La determinación de la superficie específica realizada se hace utilizando tres concentraciones distintas de N_2 , de la forma antes indicada. Con estos datos, junto con los de presión y temperatura del laboratorio, se obtiene la superficie específica de la muestra. Para Aquacoat se obtiene el valor de $18.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Este dato es próximo al obtenido por consideraciones puramente geométricas ($16 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto demuestra que se trata de un sólido no poroso de poca superficie específica.

II. Descripción y caracterización

II.6. CARGA SUPERFICIAL.

Como se indicó en la introducción, la carga superficial es un parámetro muy importante para explicar la estabilidad de los sistemas coloidales, ya que su existencia es en definitiva la responsable de la interacción eléctrica entre las partículas. La determinación de densidad de carga superficial se puede realizar por determinaciones potenciométricas o conductimétricas. El látex limpio se valora con hidróxido sódico, proceso que se sigue por medidas de pH y conductividad de la suspensión. El proceso se realiza con la ayuda de un dosificador automático para la adición del reactivo valorante junto con el pHmetro y conductímetro, todos ellos unidos por una interfase a un ordenador en el que se ha introducido un programa para el gobierno del sistema y toma simultánea de datos. El punto final de la valoración se detecta por la distinta pendiente que se obtiene al representar gráficamente los datos recogidos.

La valoración conductimétrica de suspensiones es distinta de la de ácidos libres, aún teniendo los mismos grupos ácidos en la superficie de las partículas. En la valoración de suspensiones se encuentran pendientes más pequeñas, y a veces no se ajustan perfectamente a rectas, principalmente en el punto final de la valoración. Para mejorar estas valoraciones se puede añadir un electrolito indiferente o ácidos fuertes como HCl (Labib y Robertson, 1980). En la Figura II.5 se presenta el resultado de una valoración conductimétrica típica de las realizadas con el polímero que estudiamos. Para aumentar la pendiente inicial se añadió 0.2 ml de HCl (10^{-2} M). En este caso, al obtener el punto final de la valoración de ácido fuerte, la cantidad de NaOH necesaria engloba tanto el HCl añadido como los grupos ácido fuerte de la superficie de la suspensión a valorar.

Como se puede ver en la Figura II.5, el punto final de la valoración no está claro. Este hecho ha sido discutido ampliamente en la bibliografía en base a la existencia o no de grupos superficiales ácidos débil, sobre todo en la valoración de poliestirenos (Everett y col., 1979; Stone-Masui y Watillon, 1975). Hemos asumido la existencia de sólo ácido fuerte, por lo que hemos trazado sólo dos rectas: la correspondiente a la valoración de ácido fuerte, cuya pendiente es $-280 \text{ cm}^2 \text{ S equiv}^{-1}$, y la de exceso de NaOH añadido, para la que la pendiente es $+229 \text{ cm}^2 \text{ S equiv}^{-1}$.

De las determinaciones realizadas, tanto si no se añade ningún electrolito como en el caso de la adición de HCl, se obtiene un valor medio de carga superficial de $3.6 \pm 0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

El origen de los grupos ácido fuerte se identifica con la parte polar de las moléculas de lauril sulfato sódico utilizado en la obtención de la suspensión.

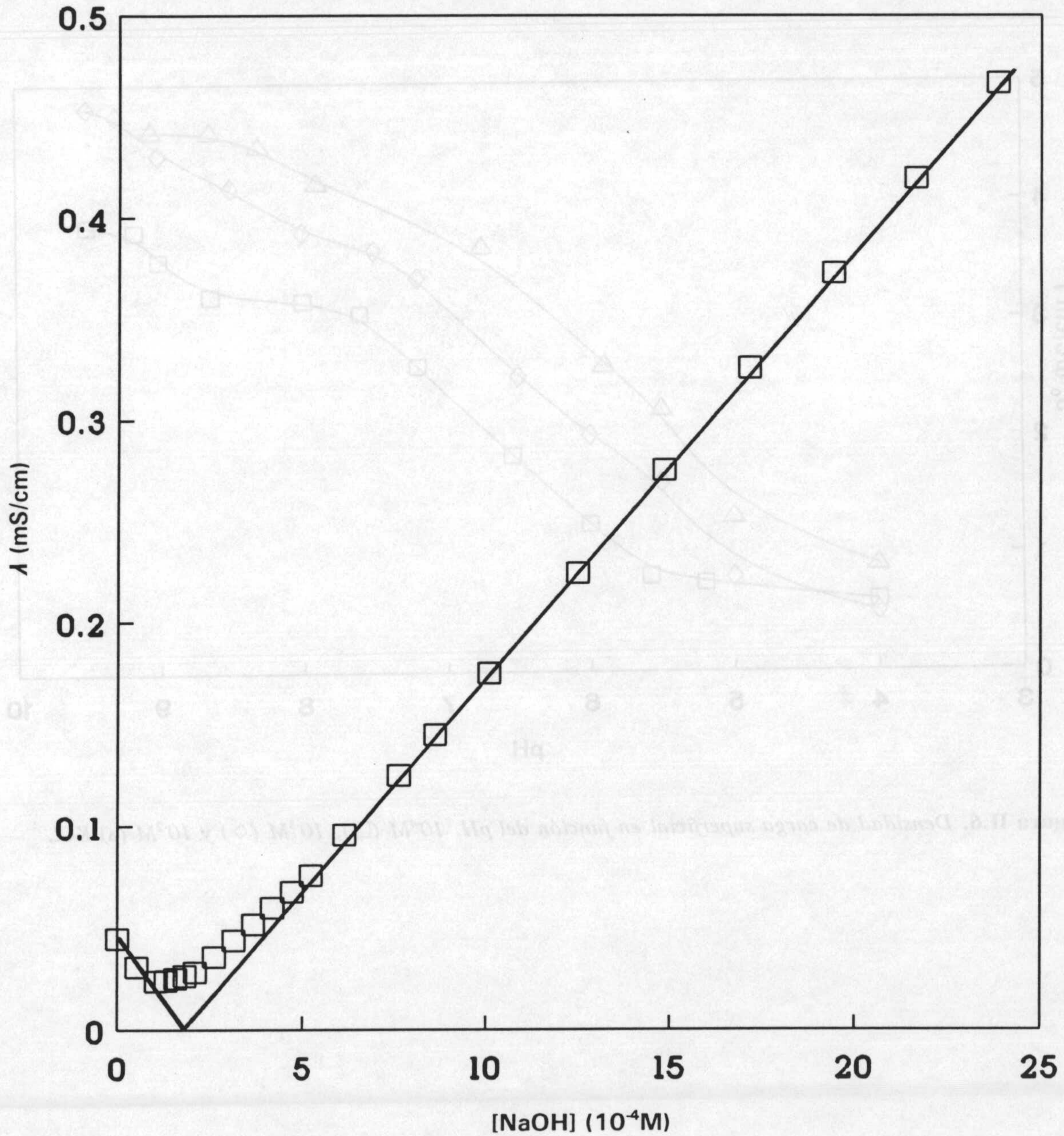


Figura II.5. Valoración conductimétrica del látex.

II. Descripción y caracterización

A partir de las medidas potenciométricas en la valoración del látex en presencia de diferentes concentraciones de electrolito indiferente (10^{-4} M, 10^{-3} M y 10^{-2} M de KCl) se obtiene la densidad de carga superficial en función del pH como se puede ver en la Figura II.6.

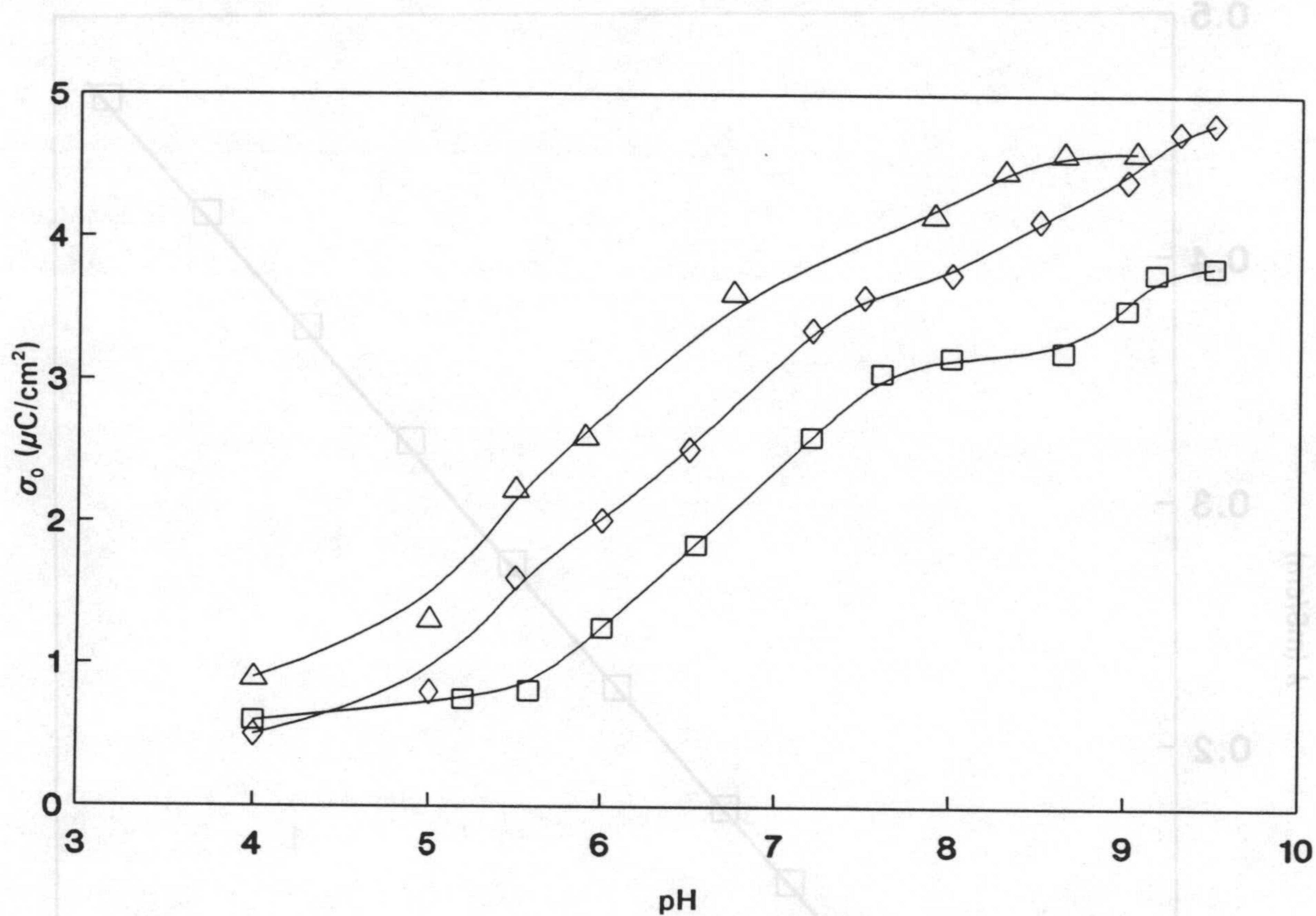


Figura II.6. Densidad de carga superficial en función del pH. 10^{-4} M (\square), 10^{-3} M (\diamond) y 10^{-2} M (\triangle) KCl.

II.7. ESPECTROS DE IR.

De la valoración conductimétrica cabría pensar en la existencia de un segundo grupo ácido, en este caso un ácido débil, ver Figura II.5. Hemos realizado espectros de IR, a distintos valores de pH de la suspensión, para detectar la presencia del grupo carbonilo de ácido carboxílico, identificable como tal ácido débil. Del estudio de los distintos espectros de IR parece deducirse la inexistencia de tal grupo químico, ya que no se encuentra ninguna banda significativa entre 1700 y 1750 cm^{-1} .

En la Figura II.7 se presenta el espectro de IR de la suspensión en medio ácido y en la Figura II.8 cuando el medio es fuertemente básico. En ésta última se superponen dos espectros correspondientes al mismo pH pero en el caso (b) se ha cuidado el procedimiento para que la presencia de anhídrido carbónico adsorbido en la muestra sea mínimo, con lo que se observa la disminución de las bandas a 1544 y 880 cm^{-1} .

Se presenta, asimismo, en la Figura II.9 el espectro de IR del polímero base de la suspensión: etilcelulosa. Al comparar los distintos espectros se observa la coincidencia del espectro de la suspensión con el de etilcelulosa.

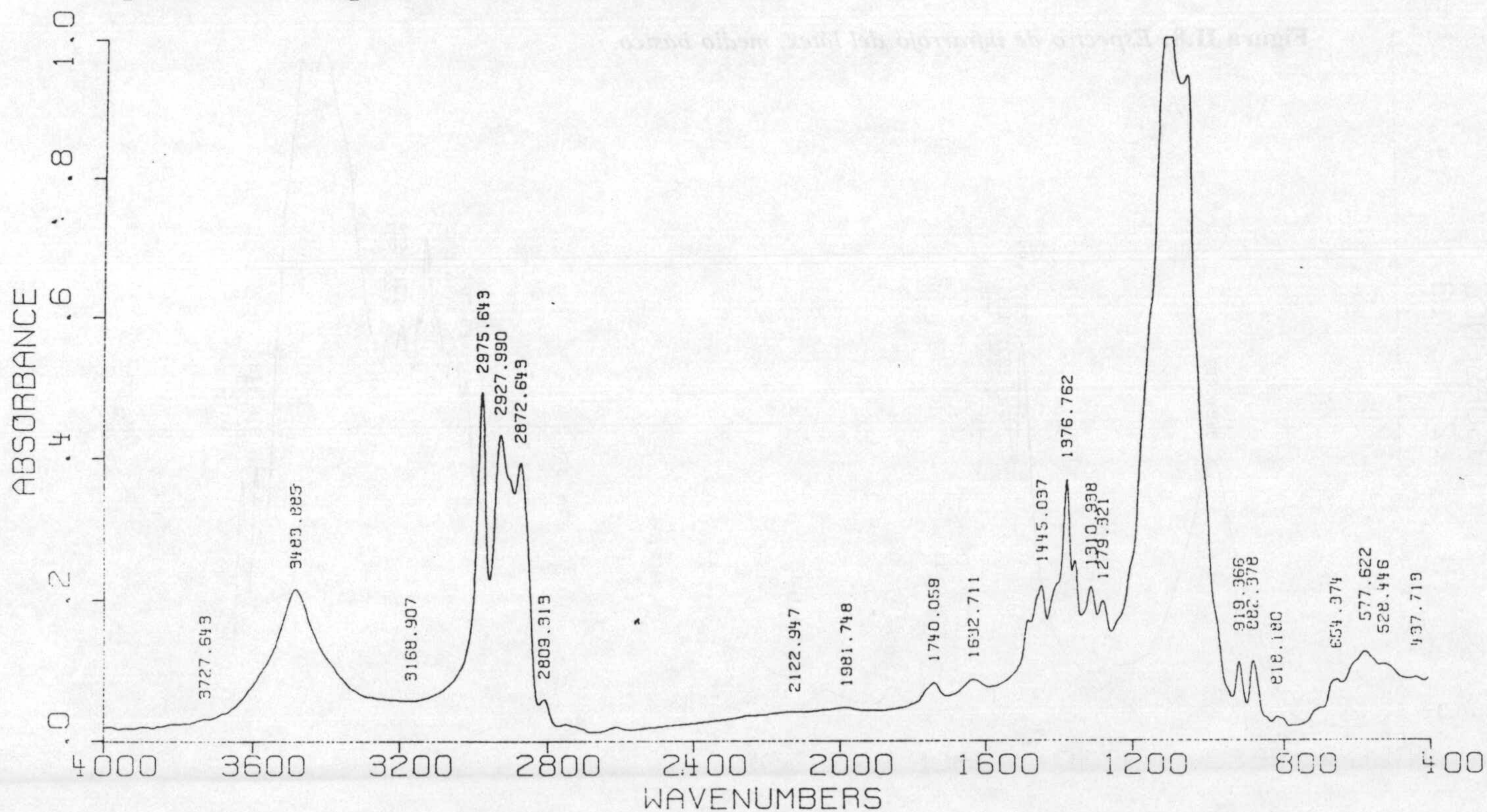


Figura II.7. Espectro de infrarrojo del látex, medio ácido.

II. Descripción y caracterización

De la variación conductimétrica cabe pasar en la existencia de un segundo grupo ácido, en este caso un ácido débil, ver Figura II.5. Hemos realizado espectros de IR, a distintos valores de pH de la suspensión, para detectar la presencia del grupo carbonilo de ácido carboxílico, idéntico al que se encuentra en el ácido débil. Del estudio de los distintos espectros de IR parece deducirse la mayoría de las bandas de tal grupo, que no se encuentran en ninguna banda significativa entre 3000 y 1700 cm⁻¹. En la Figura II.8 se muestra el espectro de IR de la suspensión en medio básico y en la Figura II.8 cuando el medio es fuertemente básico. En esta última se superponen dos espectros correspondientes a un mismo pH pero en el caso (b) se ha cuidado el procedimiento para que la presencia de amoníaco adsorbido en la muestra sea mínimo con lo que se observa la desaparición de las bandas a 1544 y 880 cm⁻¹. Al comparar los espectros se observa la coincidencia del espectro de la suspensión con el de etilcelulosa.

Figura II.8. Espectro de infrarrojo del látex, medio básico.

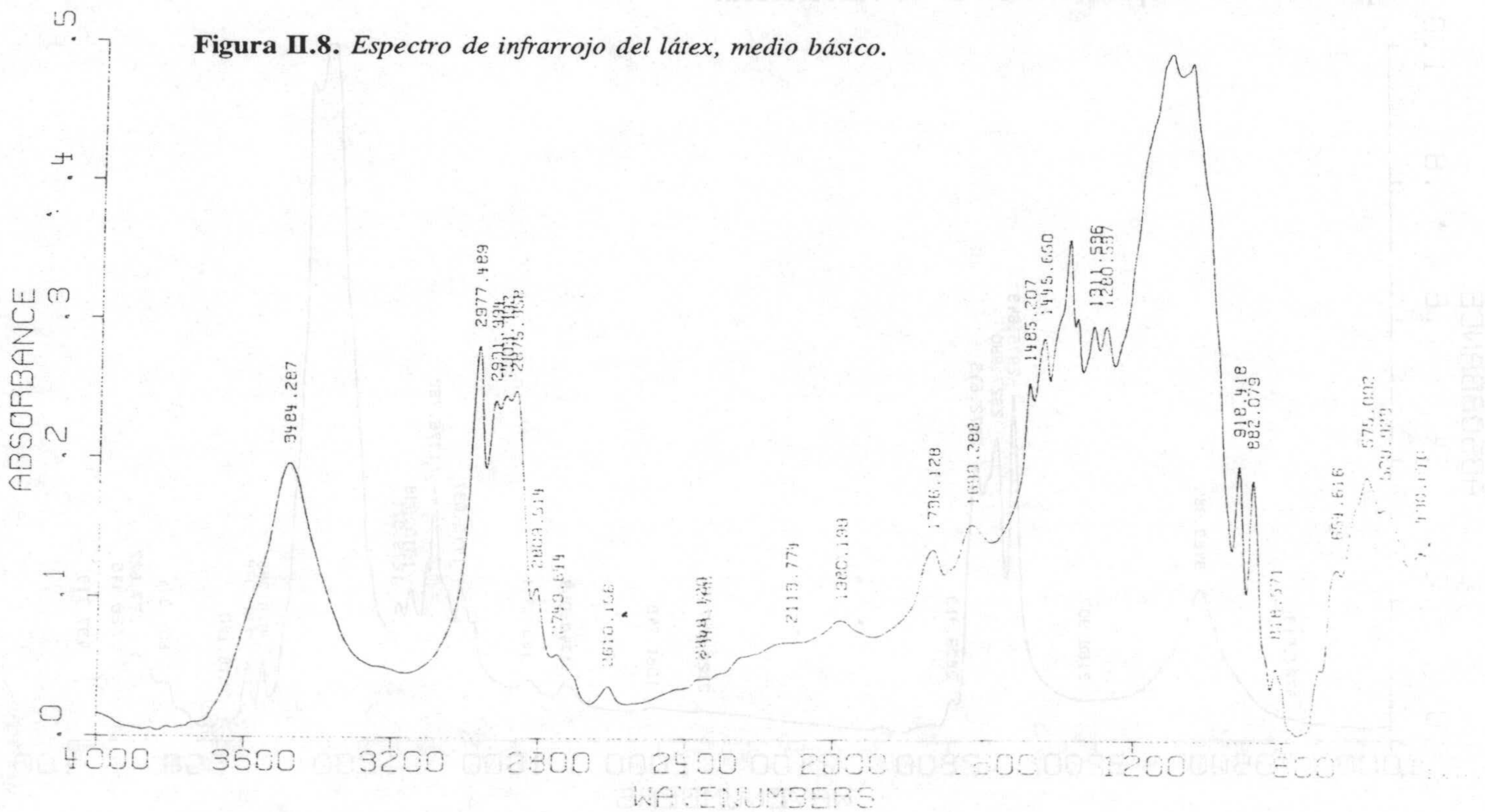


Figura II.9. Espectro de IR de etilcelulosa.

III. CARACTERIZACIÓN ELECTROKINÉTICA.

III.1. INTRODUCCIÓN: DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

Cuando dos fases están en contacto se crea, en general, una diferencia de potencial eléctrico entre ellas. Así, cuando se produce la dispersión de un sólido en un medio líquido polar, generalmente agua, el sólido adquiere una carga eléctrica superficial. La interfase estará caracterizada por una distribución desigual de carga de tal forma que, en la superficie de una de las fases hay un exceso de carga eléctrica de un signo, distribuyéndose la carga necesaria para neutralizarla a lo largo de la zona adyacente en la otra fase. Así pues, una partícula sólida, que se encuentra en el seno de un líquido, estará rodeada por una doble capa eléctrica (d.c.e.).

Una capa es la formada por la carga en la superficie de la partícula, que se supone repartida uniformemente sobre ella, caracterizándose la partícula por una densidad de carga superficial. Posiblemente la suposición de la carga repartida uniformemente no sea muy correcta, debido a la existencia de huecos, sitios de adsorción preferentes, grupos químicos ionizables ... Sin embargo, como en general la distancia media entre grupos cargados sobre la superficie es pequeña, la aproximación es válida.

La d.c.e. está compuesta de una segunda capa formada por el exceso de contraiones (y déficit de coiones) en el medio de dispersión distribuidos de forma que neutralicen el exceso de carga eléctrica de la superficie. Debido a la energía térmica, esta capa de iones se extiende desde la superficie de la partícula hacia el seno del medio de dispersión.

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

1. La ionización de grupos ionogénicos superficiales, que originen una carga neta sobre la superficie de la partícula.
2. La desigual adsorción de iones del medio sobre la superficie de las partículas.
3. La distinta tendencia a disolverse de los iones que forman la red cristalina.
4. La adsorción y orientación de moléculas dipolares en la superficie de la partícula.

III. Caracterización electrocinética

La doble capa eléctrica se considera generalmente compuesta por dos regiones: una interna, que puede incluir los iones adsorbidos y una región difusa en la cual los iones se distribuyen bajo la influencia de las fuerzas eléctricas y movimiento browniano. Vamos a analizar ambas partes y caracterizar las distribuciones de potencial eléctrico existentes en ellas.

Parte difusa de la doble capa eléctrica.

Una primera aproximación teórica a la d.c.e. se debe a Gouy y Chapman, (Hunter, 1981), tratamiento que se basa en las siguientes suposiciones:

1. La superficie se supone plana, de extensión infinita y uniformemente cargada.
2. Los iones en la parte difusa de la d.c.e. se suponen cargas puntuales que están distribuidas de acuerdo con la distribución de Boltzmann.
3. El disolvente se supone que no influye en la d.c.e. al considerar la constante dieléctrica de ésta de igual valor que la del disolvente (vease, sin embargo, la discusión al respecto en Hunter (1966) y James (1979)).

Sea ψ_0 el potencial eléctrico en la superficie plana y ψ el potencial a una distancia x desde la superficie hacia el medio de dispersión. Tomando la superficie como cargada positivamente se obtiene una distribución de iones en la que aparece un exceso de aniones (respecto del medio de dispersión), debido a la atracción eléctrica de la superficie cargada, frente a un defecto de cationes (Figura III.1).

La fuerza eléctrica entre los iones debe competir con la fuerza difusiva, de forma que en el equilibrio, el potencial electroquímico de los iones debe ser constante en cualquier punto, es decir $\nabla\mu_i = -z_i e \nabla\psi$, donde z_i es la valencia del ión i . Utilizando la aproximación del potencial químico para disoluciones diluidas: $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i$ donde n_i es el número de iones del tipo i por unidad de volumen, tenemos que:

$$\ln n_i = - \frac{z_i e}{kT} \psi \quad (\text{III.1})$$

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

$$n_i = n_i^0 \exp \left[- \frac{z_i e \psi}{kT} \right] \quad (\text{III.2})$$

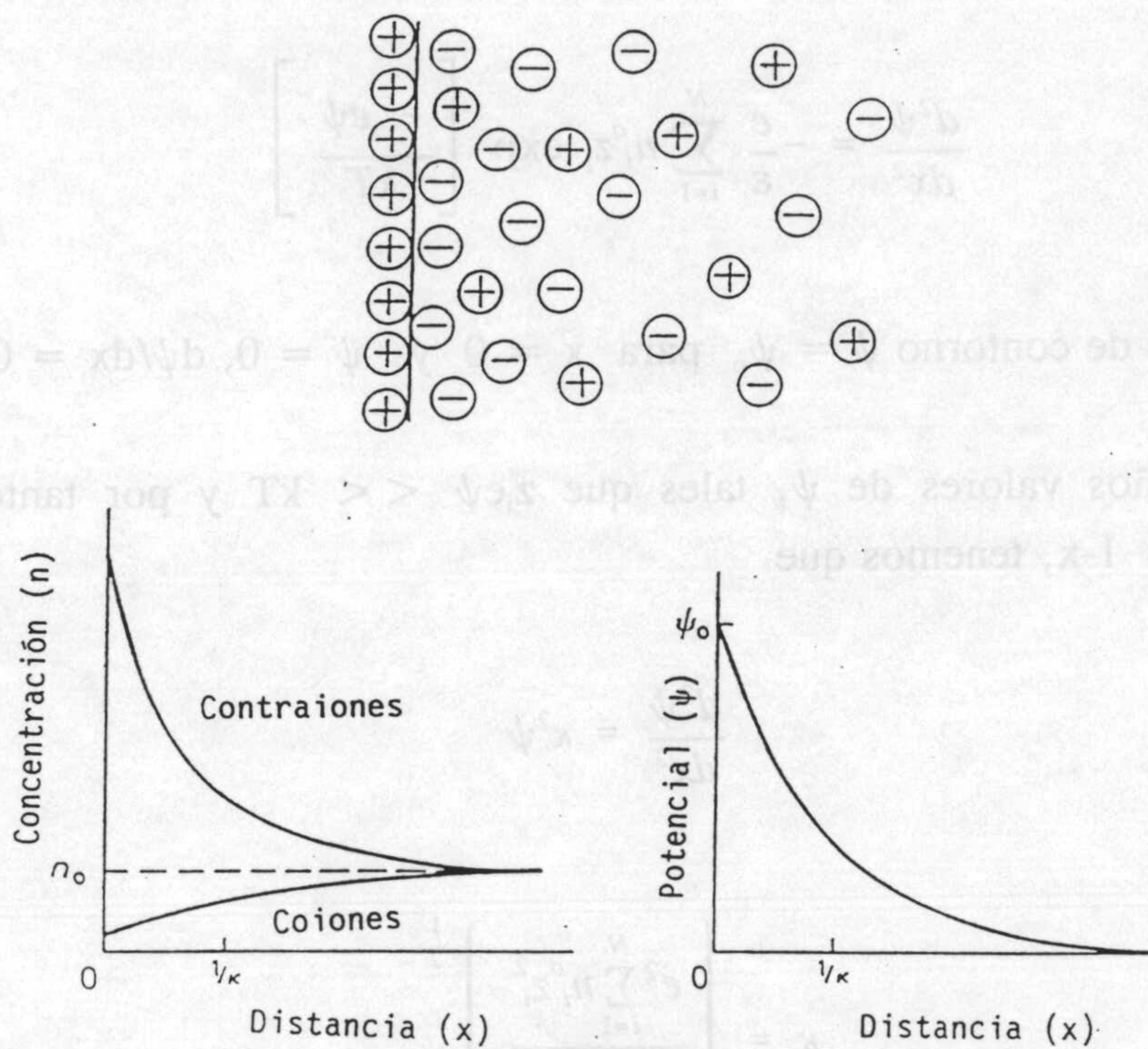


Figura III.1. Representación de una doble capa eléctrica difusa. Concentraciones iónicas y distribución de potencial.

La densidad de carga por unidad de volumen, ρ , en los puntos donde el potencial es ψ viene dada por

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i z_i e \quad (\text{III.3})$$

siendo N el número de especies iónicas.

III. Caracterización electrocinética

Por otro lado existe una relación entre ψ y ρ a través de la ecuación de Poisson, que para una doble capa plana toma la forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{III.4})$$

donde ϵ es la permitividad del medio.

Combinando las expresiones (III.2)-(III.4) se obtiene

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon} \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i \exp\left[\frac{-z_i e \psi}{kT}\right] \quad (\text{III.5})$$

con las condiciones de contorno $\psi = \psi_0$ para $x = 0$ y $\psi = 0, d\psi/dx = 0$ para $x \rightarrow \infty$.

Para pequeños valores de ψ , tales que $z_i e \psi \ll kT$ y por tanto es válida la aproximación $e^{-x} \approx 1-x$, tenemos que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (\text{III.6})$$

donde

$$\kappa = \left[\frac{e^2 \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i^2}{\epsilon kT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.7})$$

y se ha tenido en cuenta la condición de electroneutralidad en el medio líquido $\sum_{i=1}^N n_i^0 z_i = 0$.

Esta aproximación debida a Debye y Hückel proporciona la siguiente solución

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (\text{III.8})$$

En el caso de un electrolito simétrico la ecuación diferencial se puede expresar:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2n^{\circ}ze}{\varepsilon} \sinh \left[\frac{ze\psi}{kT} \right] \quad (\text{III.9})$$

donde $n^{\circ} = n_+^{\circ} = n_-^{\circ}$ y $z = z_+ = -z_-$, siendo la solución

$$\tanh \left[\frac{ze\psi}{4kT} \right] = \tanh \left[\frac{ze\psi_0}{4kT} \right] \exp(-\kappa x) \quad (\text{III.10})$$

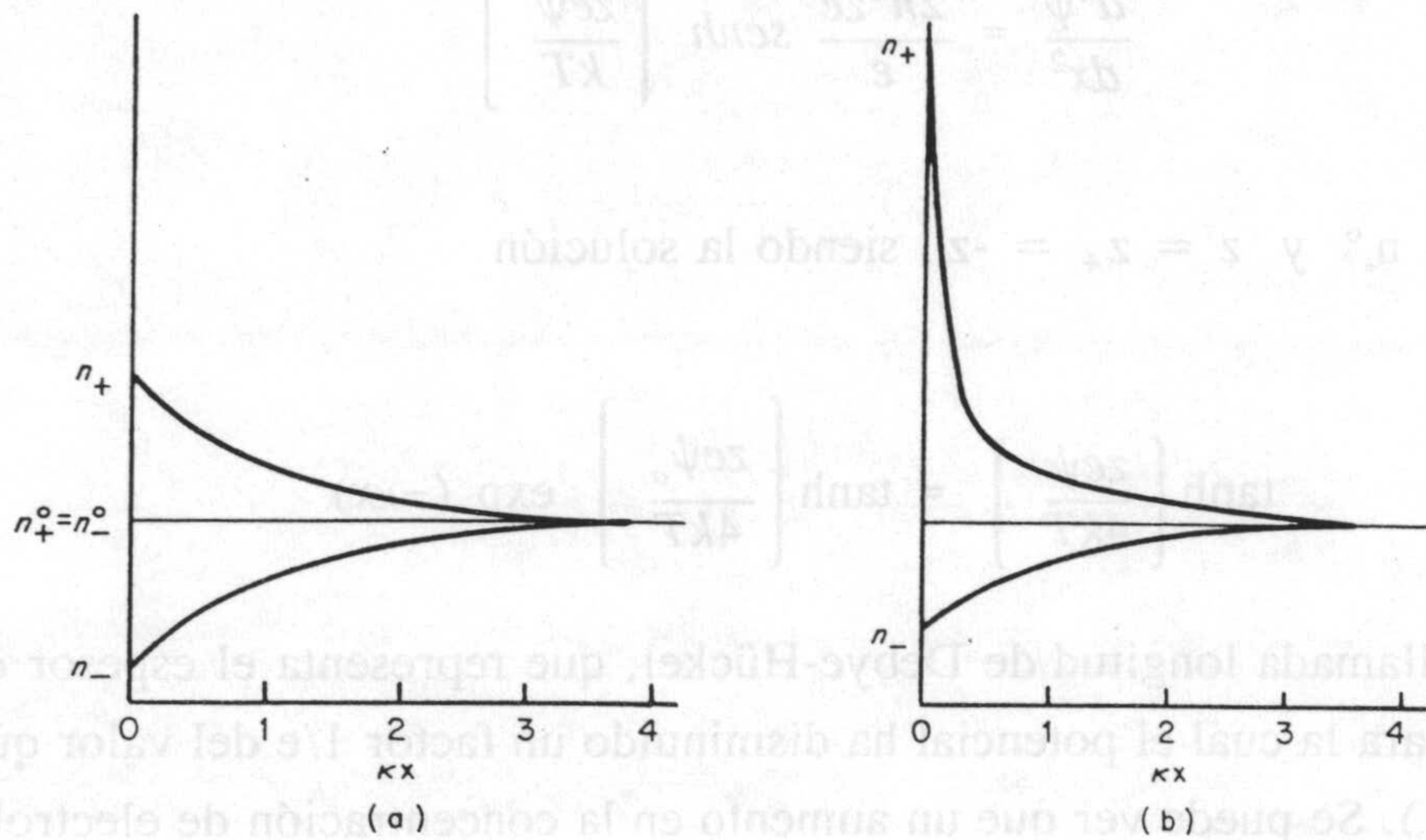
y donde κ^{-1} , es la llamada longitud de Debye-Hückel, que representa el espesor de la doble capa, o distancia para la cual el potencial ha disminuido un factor $1/e$ del valor que presenta en la superficie (ψ_0). Se puede ver que un aumento en la concentración de electrolito origina una disminución de κ^{-1} , es decir una *compresión de la d.c.e.*

Una vez obtenida la distribución de potencial se puede conocer la distribución de iones con la expresión (III.2). Si se considera la aproximación de Debye-Hückel anterior se obtiene una distribución de iones positivos y negativos según

$$n_+ = n^{\circ} \left[1 - \frac{ze\psi}{kT} \right] \quad n_- = n^{\circ} \left[1 + \frac{ze\psi}{kT} \right] \quad (\text{III.11})$$

donde los dos tipos de iones adquieren la misma importancia a bajos potenciales. Sin embargo, a potenciales altos se produce acumulación de contraiones y expulsión de coiones en la d.c.e.. Los contraiones juegan un papel más importante que los coiones y éste es el motivo por el que es posible tratar un electrolito asimétrico como si fuera simétrico, con valencia igual a la de los contraiones, sin incurrir en demasiado error (Verwey y Overbeek, 1948). Ver Figura III.2.

III. Caracterización electrocinética



Figuras III.2. Acumulación de contraiones y expulsión de coiones junto a una superficie cargada negativamente. (a) Modelo de Debye-Hückel (b) Modelo de Gouy-Chapman.

Una magnitud que nos proporciona una idea sobre el valor de expulsión o acumulación de iones en la doble capa eléctrica es la densidad de iones de tipo i , por unidad de área, que se puede obtener mediante la expresión:

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} (n_i - n_i^o) dx = - \frac{2n^o}{\kappa} \left[1 - \exp \left(- \frac{z_i e \psi_o}{2kT} \right) \right] \quad (\text{III.12})$$

válida para el caso de un electrolito simétrico.

Por otra parte, la densidad de carga sobre la superficie, σ_o , deberá ser igual y de signo contrario a la almacenada en la d.c.e., para que se cumpla la condición de electroneutralidad del sistema completo:

$$\sigma_o + \sigma_d = 0$$

En el caso de una superficie plana, existe una expresión analítica para σ_o

$$\sigma_o = - \int_0^{\infty} \rho dx = - \varepsilon \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0} \quad (\text{III.13})$$

Para electrolitos simétricos la expresión se reduce:

$$\sigma_o = (8n^o \varepsilon kT)^{1/2} \operatorname{senh} \left[\frac{ze\psi_o}{2kT} \right] \quad (\text{III.14})$$

y para pequeños potenciales se obtiene

$$\sigma_o = \varepsilon \kappa \psi_o \quad (\text{III.15})$$

es decir, en estas condiciones una d.c.e. tiene una capacidad igual a la de un condensador de placas planoparalelas con separación κ^{-1} entre las mismas.

Parte interna de la doble capa.

La teoría de Gouy-Chapman presenta algunas limitaciones debido fundamentalmente a que considera los iones del medio como cargas puntuales. El tamaño finito de los iones limita necesariamente la distancia de máxima aproximación a la superficie, que puede ser del orden de un radio iónico hidratado si no hay adsorción específica de iones en la superficie, o de un radio iónico parcialmente deshidratado en la dirección de la superficie si se contempla adsorción específica. En disoluciones diluidas, donde la extensión de la d.c.e. es considerable, el no tener en cuenta el tamaño de los iones no introduce demasiado error; pero a concentraciones más elevadas las expresiones nos llevan a resultados incorrectos.

Stern (1924), propuso un modelo en el cual considera adsorción específica de iones y una d.c.e. dividida en dos partes separadas por un plano, plano de Stern, localizado a una distancia de aproximadamente un radio de ión hidratado de la superficie. La parte interna de

III. Caracterización electrocinética

la d.c.e. está formada por una capa de iones adsorbidos sobre la superficie cargada y se representa en la teoría por una carga superficial concentrada en un plano a pequeña distancia de la superficie, δ , aproximadamente 10^{-8} cm, que coincide con los centros de los iones adsorbidos específicamente. La parte externa al plano de Stern constituye la parte difusa de la doble capa, que se extiende desde $x = \delta$ hasta ∞ . Por tanto, el tratamiento anterior de Gouy-Chapman es válido con sólo reemplazar ψ_0 (potencial superficial) por ψ_δ (potencial de Stern).

El decrecimiento del potencial eléctrico en la doble capa de acuerdo con este modelo se presenta en la figura III.3.

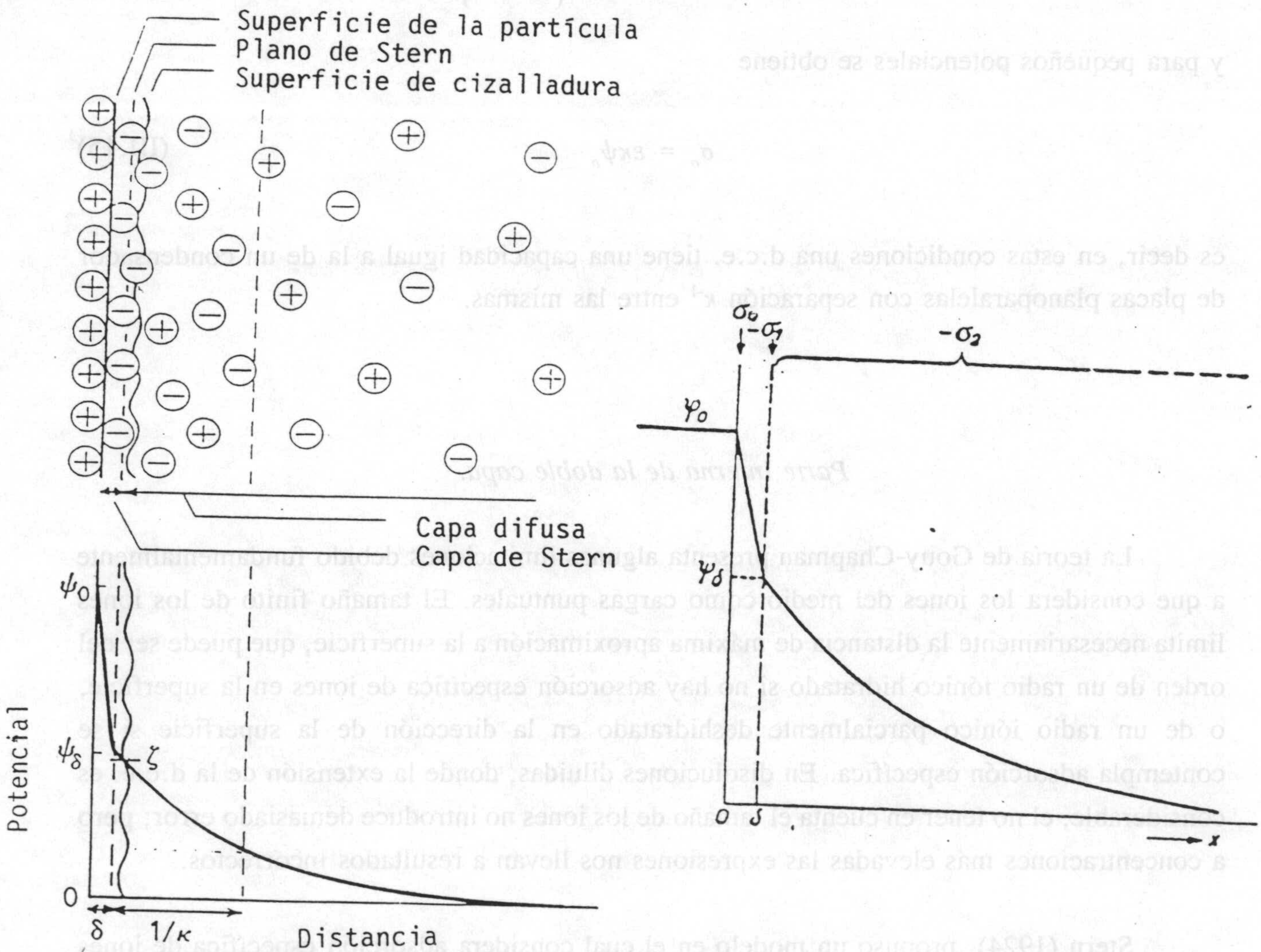


Figura III.3. Representación esquemática de la doble capa eléctrica según la teoría de Stern.

Entre $x = 0$ y $x = \delta$ el potencial eléctrico decae linealmente, pudiéndose tratar la capa de Stern como un condensador molecular de espesor δ , con permitividad ϵ' donde

$$\sigma_o = \frac{\epsilon'}{\delta} (\psi_o - \psi_\delta) \quad (\text{III.16})$$

Para describir el equilibrio entre los iones adsorbidos en la capa de Stern y los de la parte difusa de la d.c.e., Stern usa una isoterma de tipo Langmuir. Considerando solamente la adsorción de contraiones, la densidad de carga superficial σ_δ , responde a la expresión:

$$\sigma_\delta = \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n^o v_m} \exp \left[\frac{ze\psi_\delta + \phi}{kT} \right]} \quad (\text{III.17})$$

siendo σ_m la densidad de carga superficial en el plano de Stern correspondiente a una monocapa de contraiones y v_m el volumen molar del disolvente. La energía de adsorción está dividida en dos terminos, uno eléctrico ($ze\psi_\delta$) y otro de van der Waals (ϕ).

Al aplicar la condición de electroneutralidad se tendría

$$\sigma_o + \sigma_\delta + \sigma_d = 0 \quad (\text{III.18})$$

donde σ_d es la densidad de carga de la parte difusa de la d.c.e. y está dada por la ecuación (III.14) reemplazando ψ_o por ψ_δ .

En una versión más moderna de la teoría de Stern propuesta por Grahame (1947), la parte difusa de la d.c.e. comienza a una distancia δ_2 desde la superficie, donde se sitúa el llamado plano exterior de Helmholtz (OHP), definido por los centros de los iones hidratados en contacto con la superficie. Para distancias $x > \delta_2$ las fuerzas de interacción específicas se consideran despreciables. La distancia mínima de acercamiento de un ión a la superficie será δ_1 , definiendo los iones situados a esa distancia un plano llamado plano interior de Helmholtz (IHP), donde los iones estarían específicamente unidos a la superficie por enlaces covalentes o de van der Waals. Estos iones adsorbidos específicamente están probablemente deshidratados al menos en la dirección de la superficie lo cual les permitiría un mayor

III. Caracterización electrocinética

acercamiento a ésta que en el modelo de Stern clásico.

En la figura III.4 podemos ver un esquema de la doble capa según esta versión modificada de la teoría de Stern.

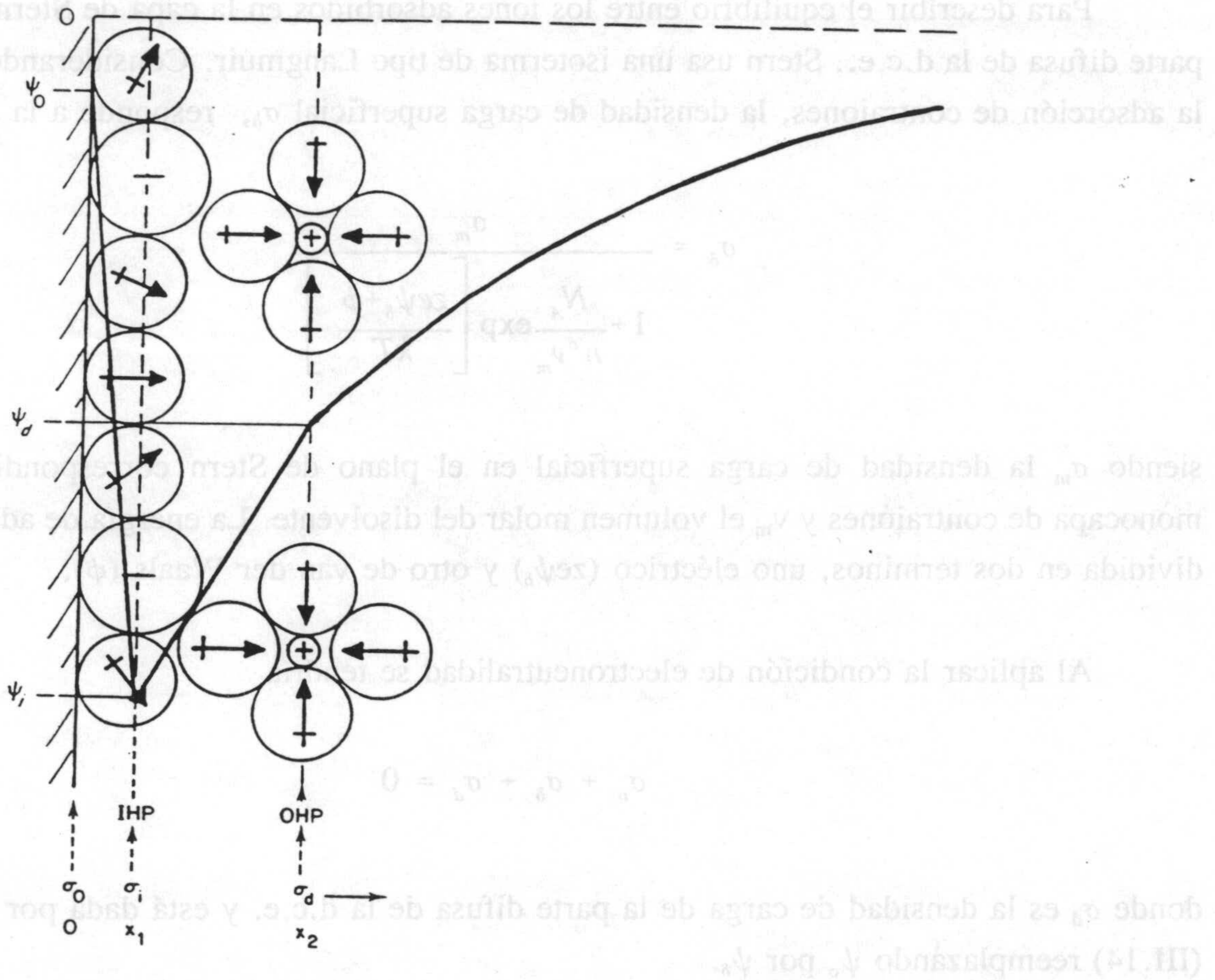


Figura III.4. Doble capa eléctrica según el modelo de Stern en la que se representa el plano interior de Helmholtz (IHP) y el plano exterior de Helmholtz (OHP).

La doble capa eléctrica con simetría esférica.

Para este tipo de simetría el potencial eléctrico es función únicamente de la coordenada radial r , distancia al centro de la partícula. La ecuación de Poisson-Boltzmann para este caso toma la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = -\frac{e}{\epsilon} \sum_{i=1}^N n_i^0 z_i \exp \left[-\frac{z_i e \psi}{kT} \right] \quad (\text{III.19})$$

En la aproximación de Debye-Hückel para potenciales pequeños, la ecuación (III.19) se reduce a

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = \kappa^2 \psi \quad (\text{III.20})$$

que con las condiciones de contorno $\psi = \psi_0$ (en $r=a$, radio de la partícula) y $\psi = 0$, $d\psi/dr = 0$ para $r \rightarrow \infty$, se puede integrar para dar:

$$\psi = \psi_0 a r^{-1} \exp [\kappa(a-r)] \quad (\text{III.21})$$

La carga Q sobre la partícula será igual y de signo contrario a la situada en la doble capa

$$Q = - \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = - 4\pi a^2 \epsilon \left[\frac{d\psi}{dr} \right]_{r=a} \quad (\text{III.22})$$

que en la aproximación de Debye-Hückel puede escribirse:

$$Q = 4\pi \epsilon a (1 + \kappa a) \psi_0 \quad (\text{III.23})$$

Para partículas tales que el espesor de su doble capa sea pequeño en comparación con el radio de la partícula, estas ecuaciones deben aproximarse a las obtenidas para pequeños potenciales en dobles capas planas. Notese que si a es muy grande frente al espesor de la

III. Caracterización electrocinética

capa difusa, a/r tenderá a 1 en dicha capa y $\kappa a \gg 1$; por tanto

$$Q = 4\pi\epsilon\kappa a^2\psi_0 \quad (III.24)$$

de donde $\sigma_0 = \kappa\epsilon\psi_0$, expresión coincidente con la ecuación (III.15) para dobles capas planas.

Para potenciales eléctricos elevados, la aproximación de Debye-Hückel no es válida. Müller (Hunter, 1981) resolvió numericamente la ecuación de Poisson-Boltzmann para simetría esférica y sus resultados se encuentran tabulados en la bibliografía (Verwey y Overbeek, 1948). En la figura III.5, podemos ver una imagen de la distribución de potenciales para una doble capa esférica.

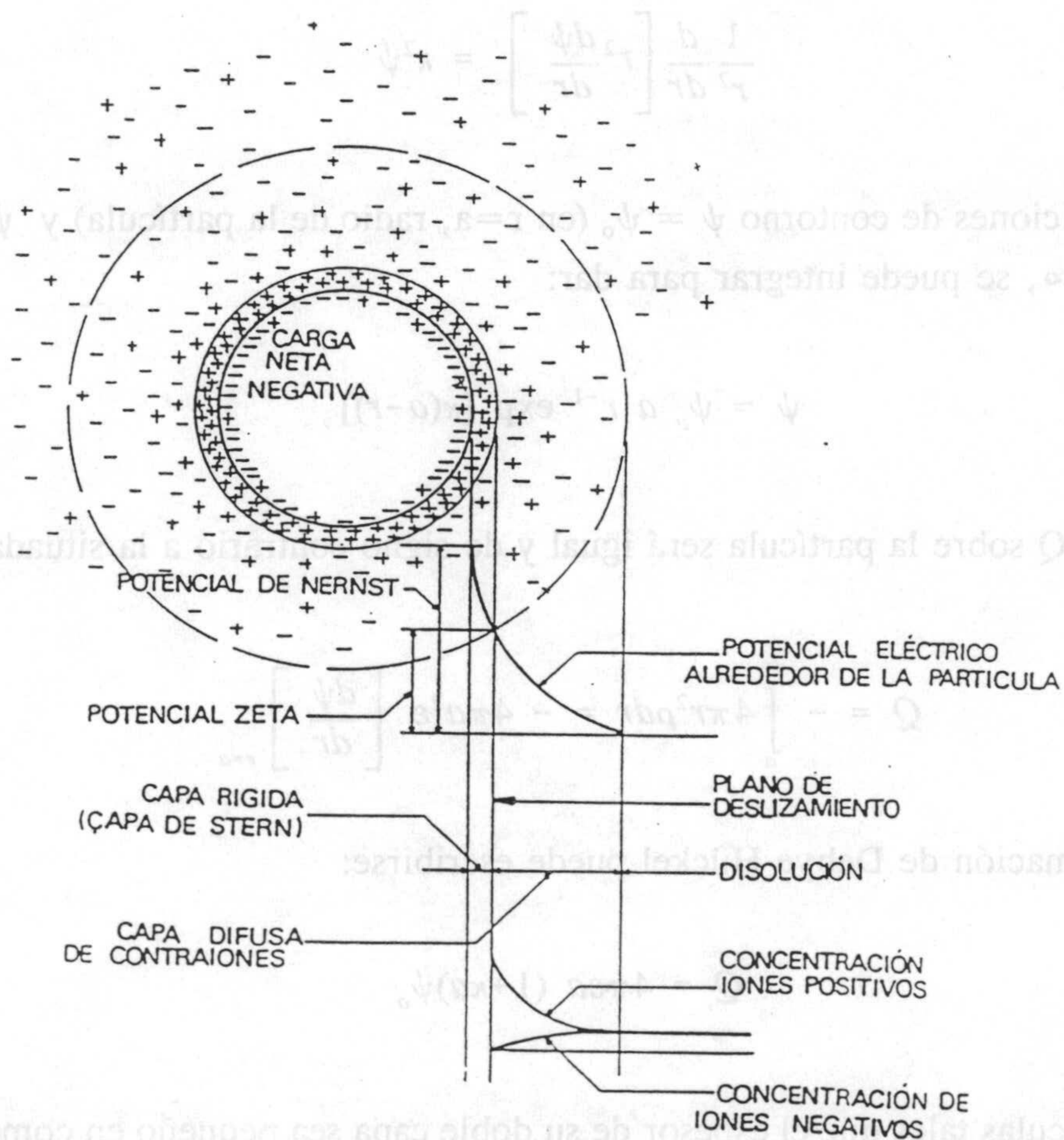


Figura III.5. Distribución de potenciales y concentración de iones para una doble capa esférica.

El potencial zeta.

El comportamiento electrocinético depende del potencial en la superficie de separación entre la parte de la doble capa rígidamente unida a la partícula y la parte móvil o capa difusa. Este potencial se denomina potencial electrocinético o potencial zeta (ζ). La localización del plano de deslizamiento no se conoce con exactitud. Además de los iones de la capa de Stern, una cierta cantidad de disolvente estará solidaria con la superficie cargada y formará parte de una unidad electrocinética compacta. Es razonable suponer que el plano de deslizamiento pueda localizarse a una distancia algo mayor de la superficie que el plano de Stern, y que el potencial ζ sea en general más pequeño en valor absoluto que ψ_δ .

En experimentos de la teoría de la doble capa es corriente suponer la identidad de ψ_δ y ζ . Cualquier diferencia entre ambos potenciales será más pronunciada a altos valores de potencial y a alta concentración de electrolito: compresión de la parte difusa de la d.c.e. que provocaría que tuviese lugar en el plano de deslizamiento una mayor caída de potencial de ψ_δ a cero.

El potencial no se puede determinar por medidas directas, sino que debe ser calculado a partir de medidas electrocinéticas: potencial de flujo, potencial de sedimentación, electroosmosis o electroforesis. En general los fenómenos electrocinéticos implican el desplazamiento relativo entre las fases sólido/líquido. En este trabajo se ha realizado la caracterización electrocinética de una suspensión en base a medidas de movilidad electroforética (μ_e), como se describirá en el siguiente apartado.

III. Caracterización electrocinética

III.2. ELECTROFORESIS: DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y CÁLCULO DE POTENCIAL ZETA.

Experimentalmente se observa que cuando se aplica un campo eléctrico a una suspensión coloidal, se produce una migración de las partículas coloidales hacia uno de los electrodos. Este fenómeno se conoce con el nombre de electroforesis.

En general, todos los fenómenos electrocinéticos, entre los que destacamos la electroforesis, están directamente relacionados con la naturaleza de la parte móvil de la doble capa y, por tanto, pueden ser interpretados consistentemente en términos del potencial zeta o de la densidad de carga en la superficie o plano de deslizamiento (límite entre las partes fija y móvil de la d.c.e.) ya que estas magnitudes caracterizan de forma conveniente a la unidad electrocinética.

Como hemos dicho, dado que el potencial zeta y la densidad de carga en el plano de deslizamiento no son accesibles experimentalmente mediante medidas directas, han de calcularse de forma indirecta a partir de medidas de magnitudes medibles en el laboratorio. En nuestro caso la magnitud es la movilidad electroforética, μ_e , (velocidad de la partícula por unidad de campo eléctrico aplicado), que se puede determinar experimentalmente y que, a través de distintos modelos teóricos, se relaciona con el potencial ζ .

Para una partícula esférica y campos eléctricos débiles, si v es la velocidad de la partícula y E el campo aplicado, la relación entre ambas magnitudes es lineal y toma la forma

$$v = \mu_e E \quad (\text{III.25})$$

donde μ_e es la movilidad electroforética. Para partículas no esféricas la relación lineal no tiene por qué mantenerse ya que la velocidad puede depender de la orientación de la partícula respecto al campo aplicado E .

Se han descrito diversos modelos que relacionan μ_e con el potencial ζ dada la importancia de éste último en la comprensión del comportamiento dinámico de las partículas en presencia de campos eléctricos, así como de la naturaleza de la interacción de dobles capas en cuanto a la estabilidad. Por ello pasamos a exponer, de forma breve, las teorías más importantes que nos muestran la dependencia entre μ_e y el potencial ζ .

*Cálculo de potenciales zeta.**Ecuación de HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. Caracterización electrocinética

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

$$\mu = \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta \quad (\text{III.26})$$

Ecuación de DEBYE-HÜCKEL.

Debye y Hückel propusieron una ecuación de la forma:

$$\mu = c \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta \quad (\text{III.27})$$

en la cuál la constante c varía con la forma de la partícula, necesiándose de un detallado análisis hidrodinámico del sistema para su cálculo. Hückel realizó tal análisis para una partícula esférica encontrando un valor de $c=2/3$. El modelo basado en la ecuación anterior, aún asumiendo las hipótesis del modelo de Smoluchowski, no necesita sin embargo la restricción (3) de dicho modelo. De hecho, sólo es válida si la partícula es muy pequeña, $\kappa a \ll 1$.

Ecuación de HENRY.

Henry en 1931 (Hunter, 1981), demostró que las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel son las formas límite de una ecuación más compleja, que tiene en cuenta valores intermedios de κa . Este modelo, que asume las hipótesis (5) a (8) del de Smoluchowski, incorpora el tratamiento de Stern de la doble capa eléctrica, por lo cual, básicamente la innovación es considerar en el tratamiento de la dinámica de las partículas, las dos componentes del rozamiento viscoso:

- (a) La que existiría si el líquido que rodea la partícula no tuviera carga.
- (b) La fuerza que se ejerce sobre la partícula debida a la acción del campo eléctrico sobre las cargas de la parte difusa de la doble capa eléctrica. Esta fuerza se denomina "retardo electroforético" y supone un frenado por el hecho de que esta carga es de signo

contrario a la superficial de la partícula.

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

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta F(\kappa a, K') \quad (\text{III.28})$$

donde

$$F(\kappa a, K') = 1 + 2\lambda(f_1(\kappa a) - 1) \quad (\text{III.29})$$

y

$$\lambda = \frac{1 - K'}{2 + K'} \quad \text{con} \quad K' = \frac{\lambda_p}{\lambda_o} \quad (\text{III.30})$$

siendo λ_p la conductividad eléctrica de la partícula y λ_o la de la disolución.

Para $\kappa a < 1$ es

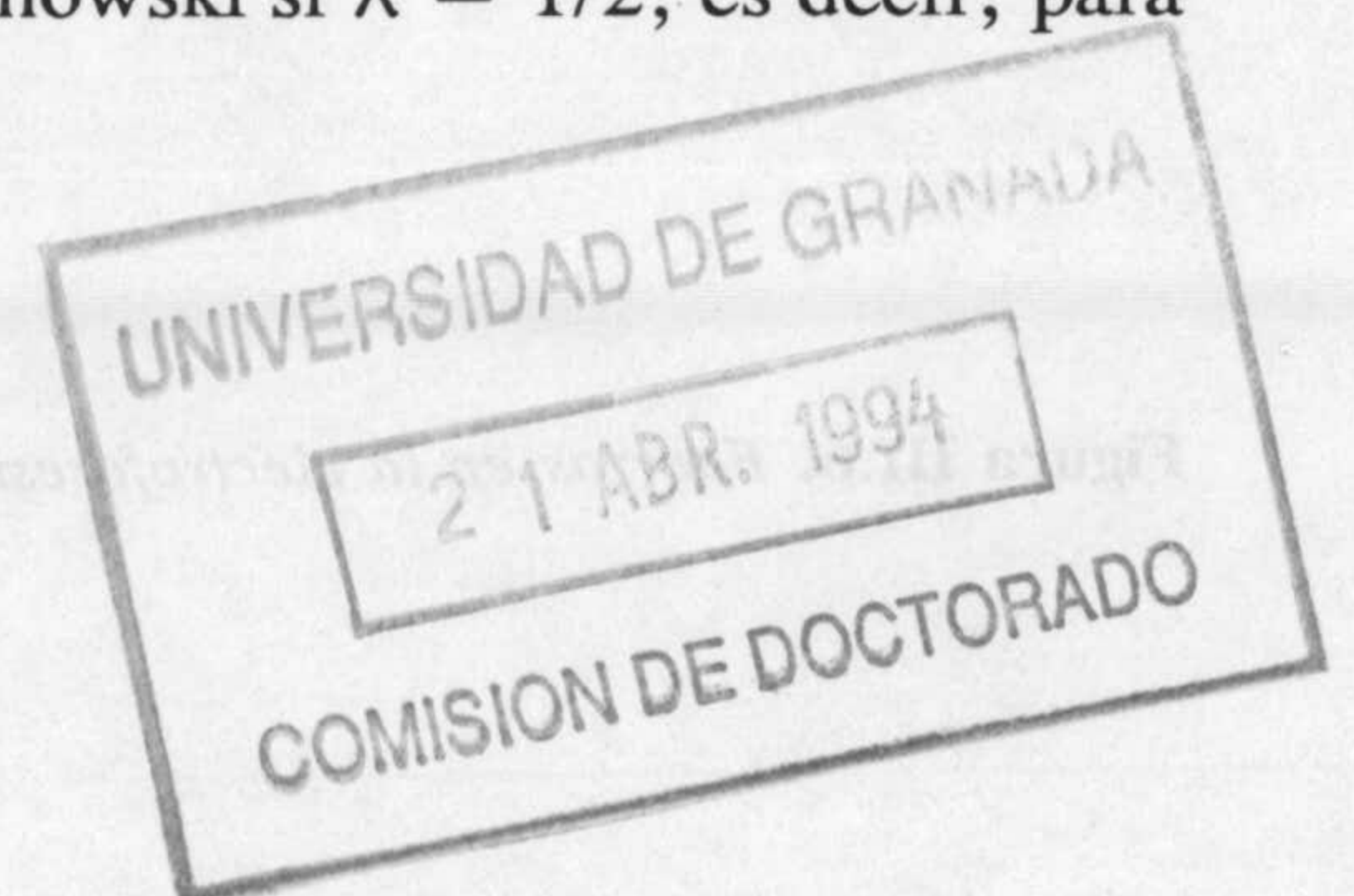
$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right] e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (\text{III.31})$$

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

Para $\kappa a > 1$ es

$$f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3} + \dots \quad (\text{III.32})$$

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



III. Caracterización electrocinética

Introducción del efecto de relajación: teorías de OVERBEEK-BOOTH, WIERSEMA y col. y O'BRIEN-WHITE.

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

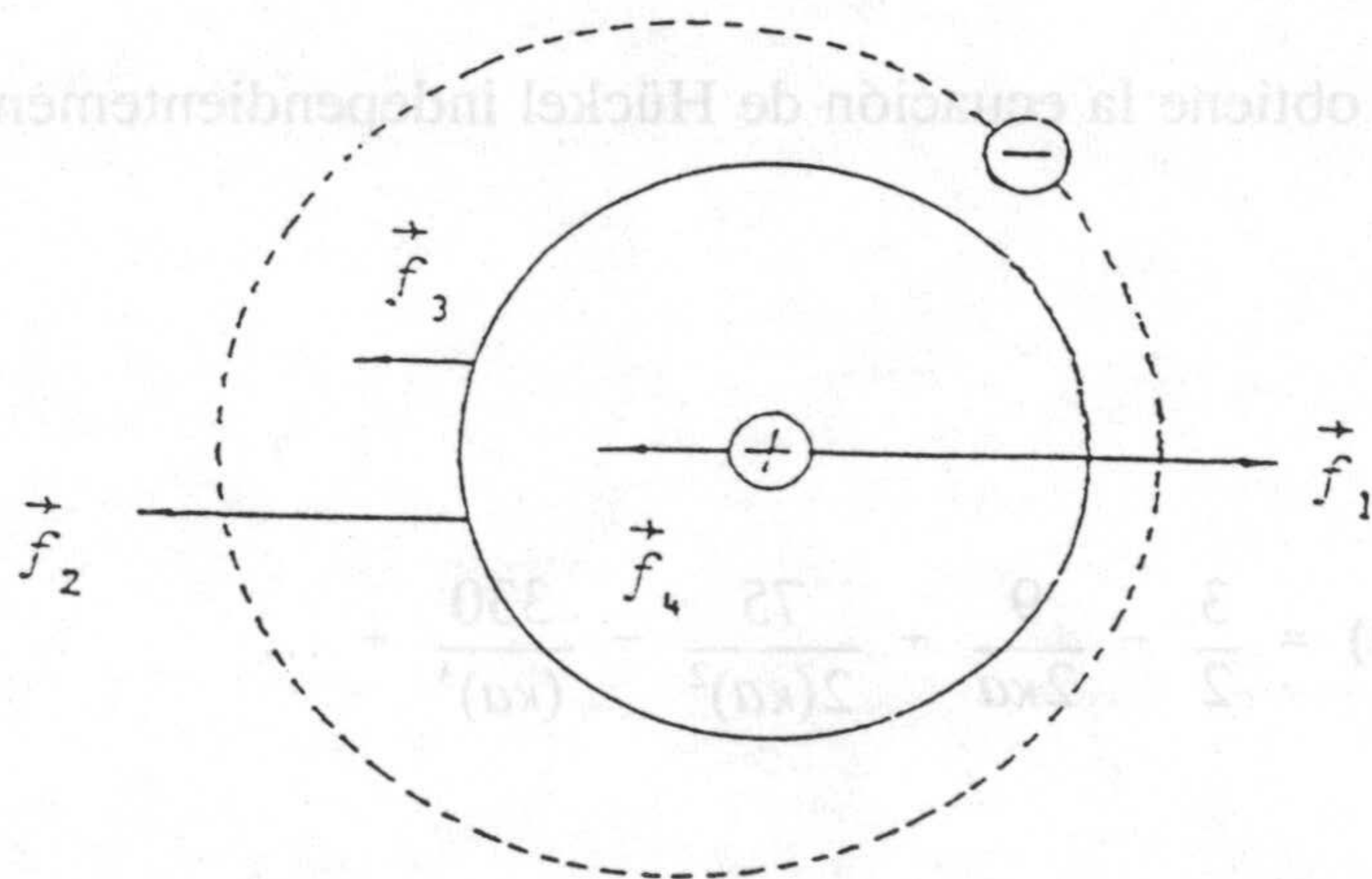


Figura III.6. Fuerzas en la electroforesis (Wiersema y col., 1966).

Si se considera una partícula esférica con carga superficial positiva colocada en el seno de una disolución y sometida a la acción de un campo eléctrico externo, las fuerzas que actúan sobre ella serán (Figura III.6)

$$f_1 = Q E \quad (III.33)$$

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

$$f_2 = -6\pi\eta a v_e \quad (III.34)$$

es el arrastre de Stokes.

Las otras dos fuerzas se deben a la existencia de una atmósfera iónica. El campo ejerce sobre los iones una fuerza que se transfiere a las moléculas del disolvente. El flujo de líquido resultante da lugar a la fuerza de retardo electroforético, f_3 . Por otro lado, en el estado estacionario, que aparece tras la anulación de los efectos transitorios que siguen a la aplicación del campo, el centro de la atmósfera iónica se queda detrás del centro de la partícula y da lugar a la fuerza de retardo del efecto de relajación, f_4 . f_3 se debe calcular para una atmósfera no simétrica y para calcular f_4 hay que tener en cuenta explícitamente la distribución de velocidades en el líquido.

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

$$v_e = \frac{1}{6\pi\eta a} (QE + f_3 + f_4) \quad (III.35)$$

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

$$f_1 + f_4 = \int \int \sigma (-\nabla\psi) dS \quad (III.36)$$

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

III. Caracterización electrocinética

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

$$f_2 + f_3 = \int \int \tau dS \quad (\text{III.37})$$

donde τ es el vector esfuerzo sobre un elemento de la superficie de deslizamiento en la dirección del campo. Este esfuerzo es función de la distribución de velocidades y presiones en el líquido.

No hay método analítico general de resolución de dicho sistema. El primero que abordó con éxito su resolución numérica fue Overbeek (1943). Sus resultados fueron confirmados más tarde por Booth (1950). Ambos autores siguen un método de aproximaciones sucesivas en el que v_e se expresa como un desarrollo en serie de potencias de Q ó ζ . La complicación matemática que aparece es tal que no es posible llegar a potencias superiores a ζ^4 (Booth, para electrolito simétrico) o ζ^3 (Overbeek). Los cálculos de estos autores ponen de relieve la importancia del efecto de relajación en la región de $\kappa a \sim 1$, especialmente para electrolitos de valencia superior a la unidad (Figuras III.7 y III.8, tomadas de Overbeek, 1950). Los resultados que se indican en ambas figuras corresponden a una conductancia límite equivalente de los iones positivos y negativos igual a $70 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{equiv.}$ y una temperatura de 25°C .

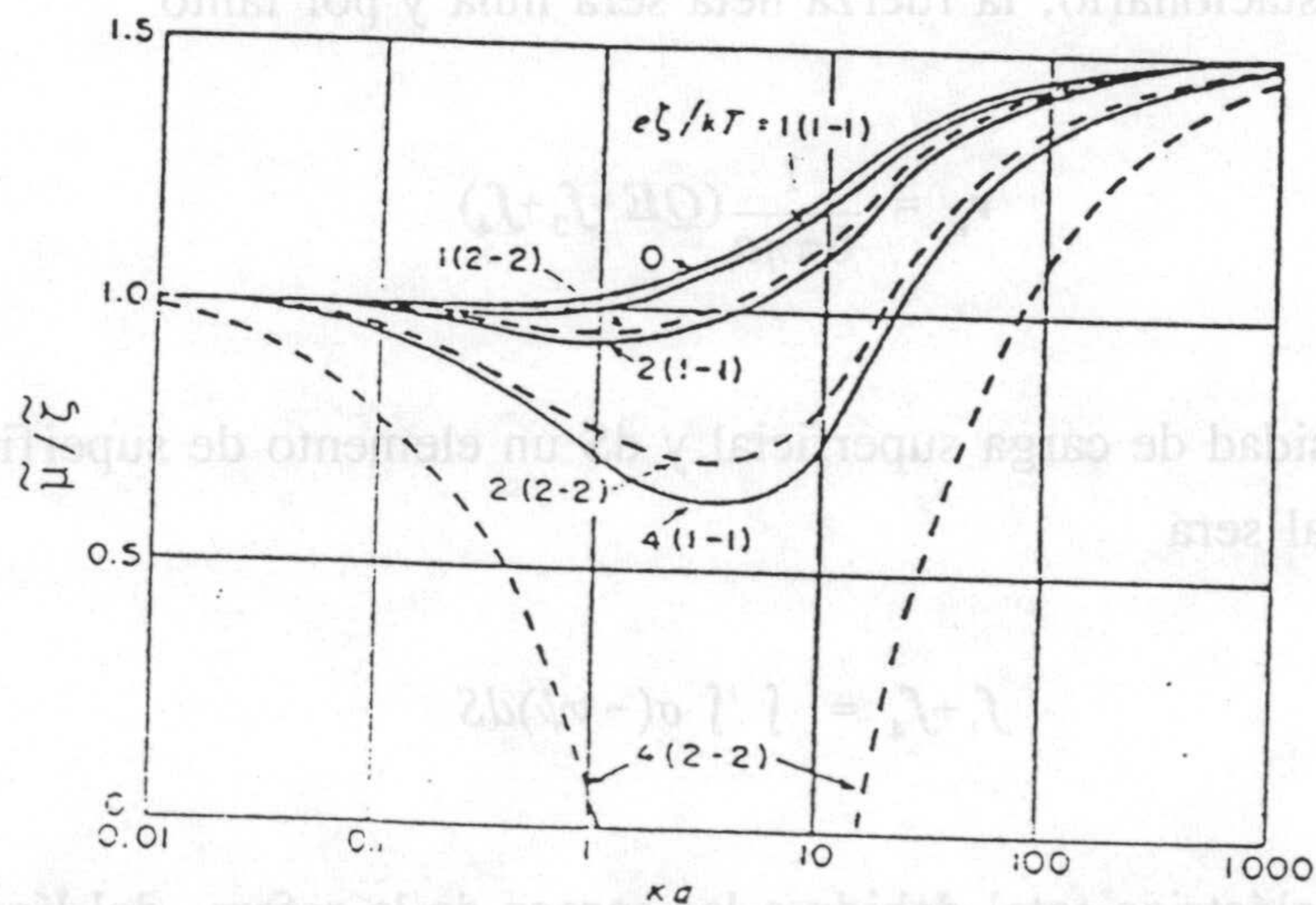


Figura III.7. Movilidad electroforética adimensional dividida por el potencial zeta adimensional para electrolitos simétricos.

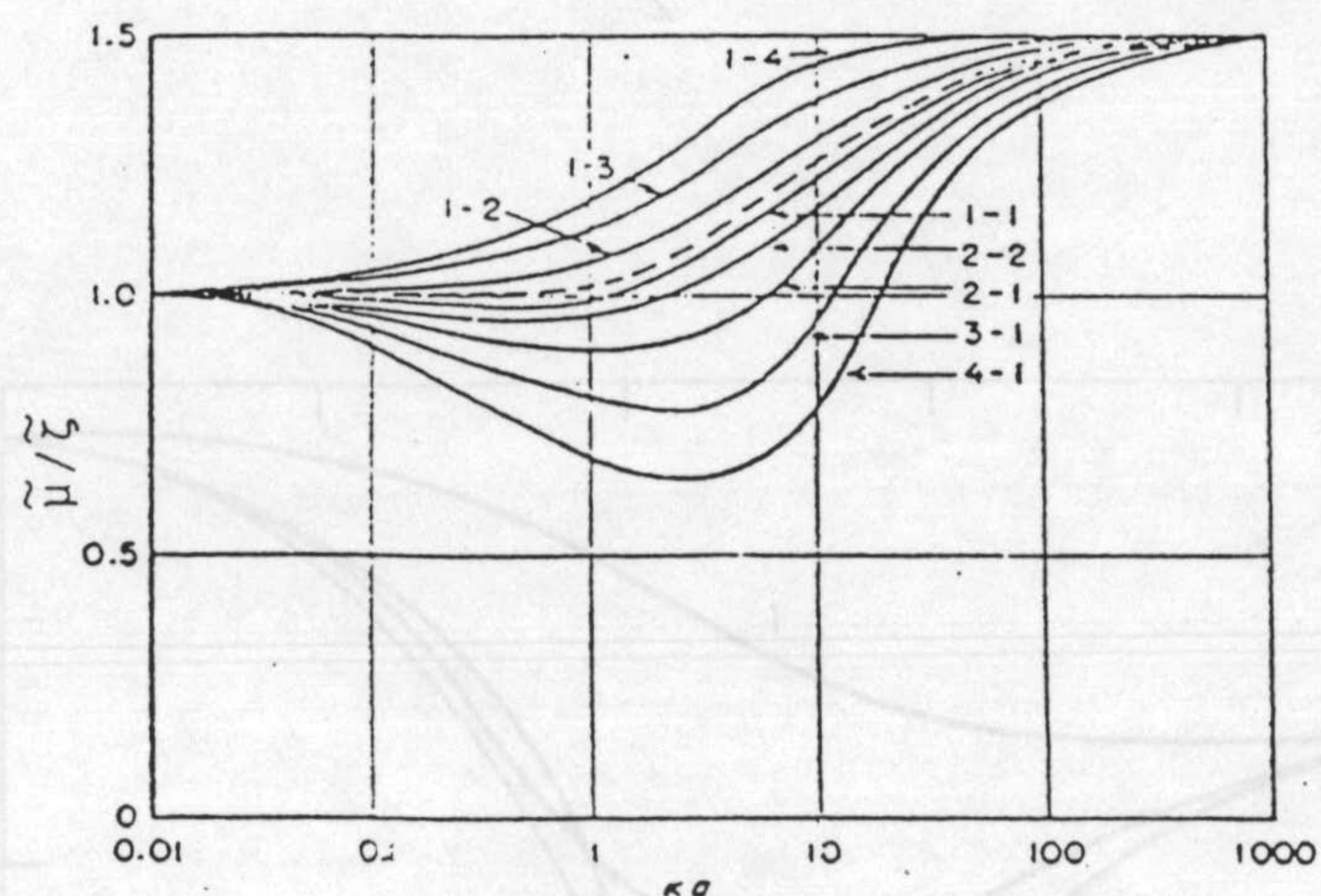


Figura III.8. Movilidad electroforética adimensional dividida por el potencial zeta adimensional para electrolitos asimétricos. Potencial zeta adimensional de 2 (≈ 50 mV).

Para electrolito monovalente y potenciales zeta menores de 25 mV, el efecto de relajación es pequeño para todo valor de κa y las correcciones a la ecuación de Henry nunca exceden del 3%. La Figura III.8 muestra que, para electrolitos asimétricos, el efecto de relajación puede ser acelerador en vez de retardador si el ión polivalente es el que lleva el mismo tipo de carga que la partícula.

Más recientemente, Wiersema y col. (1966) obtuvieron una solución numérica para un amplio intervalo de potenciales zeta. En la Figura III.9 se muestra una comparación de sus resultados con los de los anteriores autores. En la Figura se representa la movilidad adimensional $\tilde{\mu}$ definida por

$$\tilde{\mu} = \frac{3\eta e}{2\epsilon kT} \mu \tag{III.38}$$

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

$$\tilde{\mu} = \tilde{\zeta} = \frac{e\zeta}{kT} \tag{III.39}$$

siendo $\tilde{\zeta}$ el potencial zeta adimensional; y la ecuación de Smoluchowski se reduce a

III. Caracterización electrocinética

$$\tilde{\mu} = \frac{3}{2} \tilde{\zeta} \quad (\text{III.40})$$

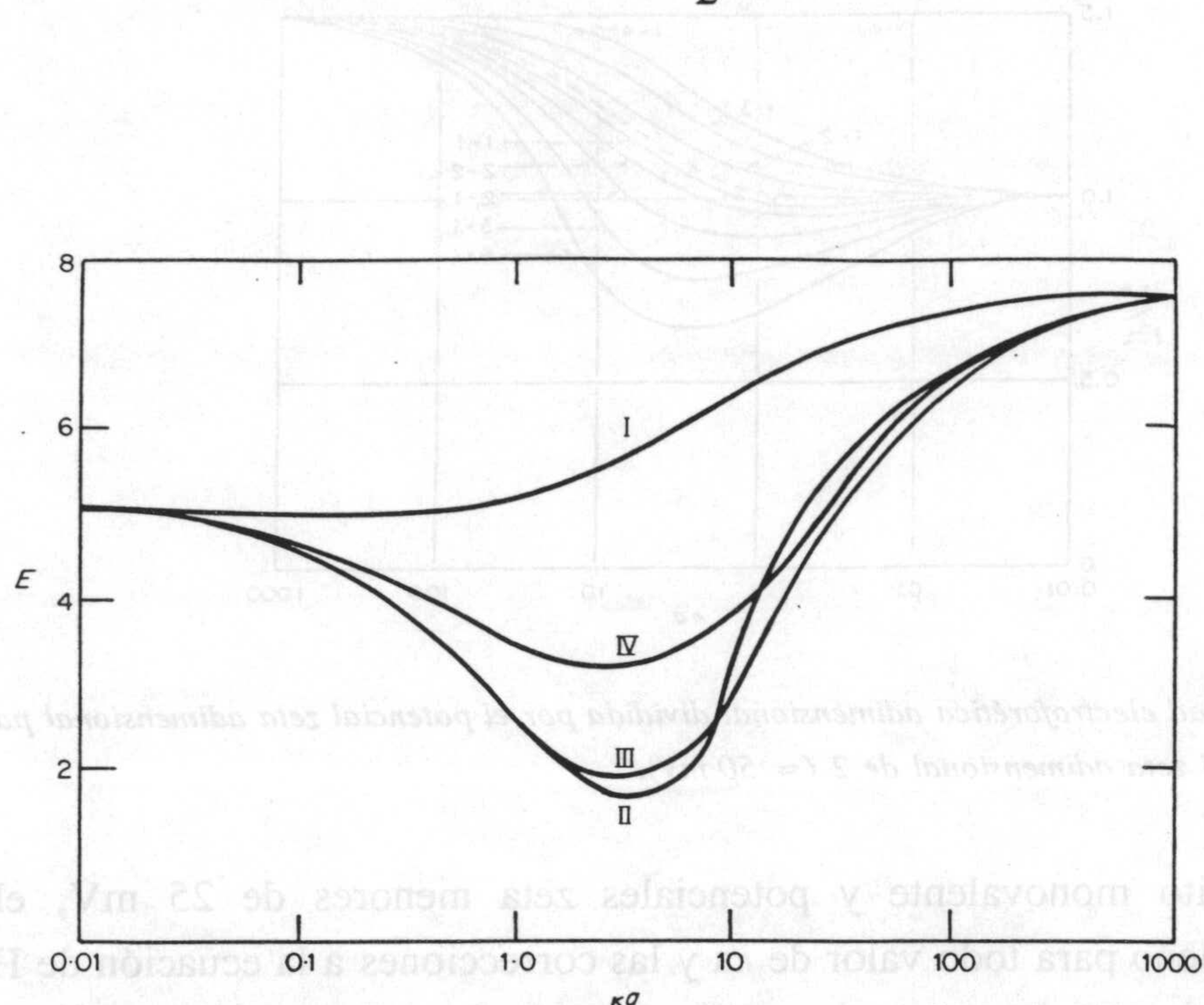


Figura III.9. Movilidad electroforética adimensional en función de κa para un potencial zeta adimensional de 5 y $m_{\pm} = 0.184$, según las teorías de: (I) Henry (1931); (II) Overbeek (1943); (III) Booth (1950) y (IV) Wiersema y col. (1966).

De la Figura III.9 se puede ver que las soluciones analíticas aproximadas están en buen acuerdo, pero sobreestiman la magnitud de la corrección por relajación para valores intermedios de κa , al menos para el valor de $\tilde{\zeta} (=5)$ indicado en dicha figura. Para valores más pequeños de $\tilde{\zeta}$, la corrección por relajación disminuye significativamente y las curvas II, III y IV se aproximan a la curva de Henry, I, que es válida para todo κa , si $\tilde{\zeta} < 1$. La magnitud de la corrección por relajación depende del parámetro m_{\pm} , que representa la movilidad adimensional de los coiones (+) y los contraiones (-):

$$m_{\pm} = \frac{2\varepsilon RT}{3\eta\Lambda_{\pm}^0} z_{\pm}^2 \quad (\text{III.41})$$

donde R es la constante universal de los gases y Λ_{\pm}^0 es la conductividad límite equivalente de los distintos iones.

El cálculo del potencial zeta a partir de la movilidad electroforética usando el procedimiento de Wiersema no es una tarea fácil: se han de preparar una serie de gráficas con el fin de interpolar los valores de las funciones necesitadas, especialmente si se parte de los sistemas electrolíticos más simples. También presenta limitaciones sobre el valor máximo de $\tilde{\zeta}$ que se puede calcular, especialmente para $z_i > 1$. El comportamiento general de la solución se puede observar en la Figura III.10 para un valor de $m_{\pm} = 0.184$ (correspondiente a un electrolito 1:1 con conductividades iónicas límites de $70 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{equiv.}$, por ejemplo KCl). Se puede ver que:

- (i) $\tilde{\mu}$ se aproxima a $\tilde{\zeta}$ para valores bajos de κa (ecuación de Hückel),
- (ii) $\tilde{\mu}$ se aproxima al resultado de Smoluchowski para altos valores de κa ,
- (iii) la corrección por relajación es más importante para valores de κa en la región 1 a 10 y
- (iv) no es posible una única asignación de $\tilde{\zeta}$ para una movilidad particular.

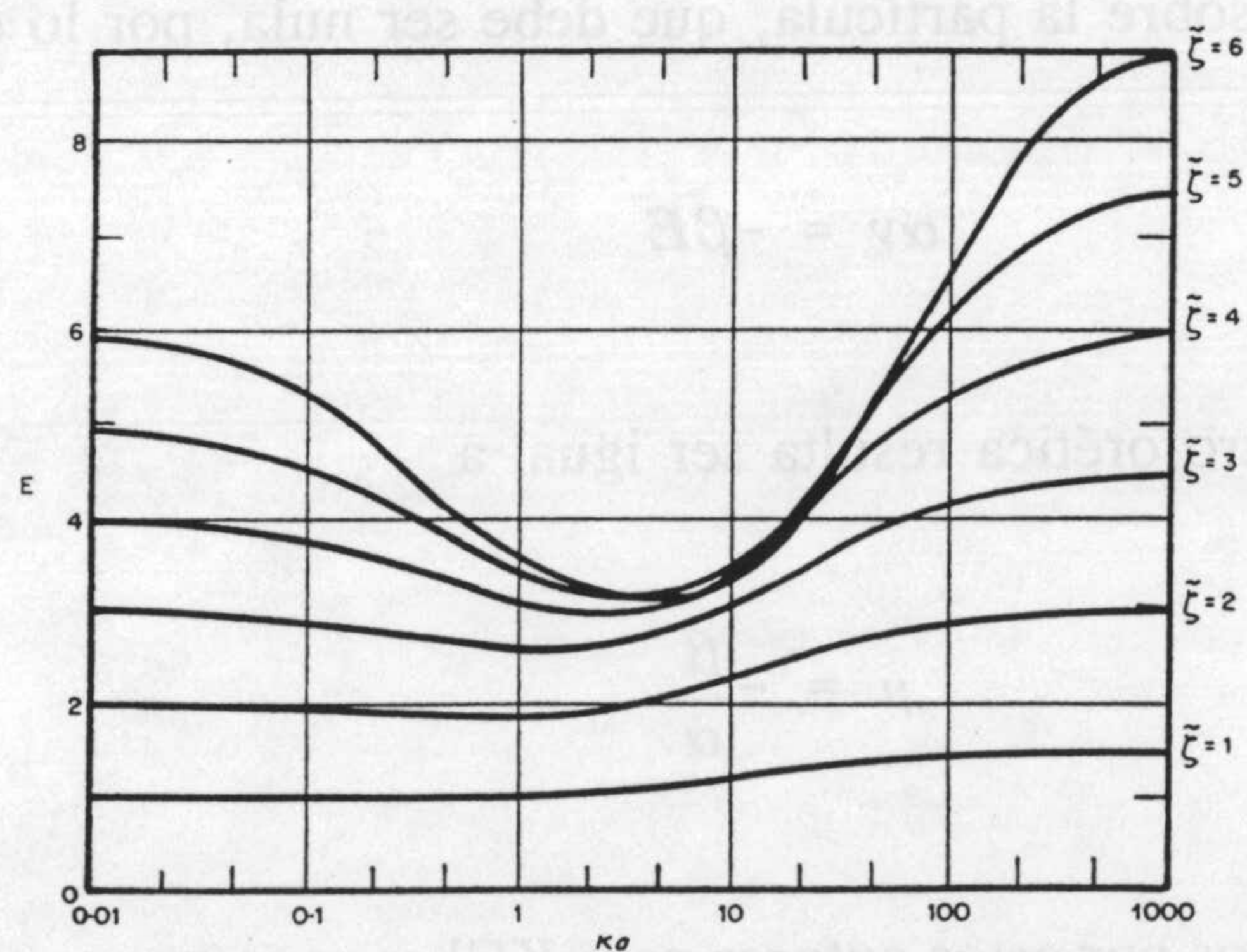


Figura III.10. Movilidad reducida en función de κa para distintos valores de $\tilde{\zeta}$, para $z_+ = -z_- = 1$, $m_+ = m_- = 0.184$. Tomada de Wiersema y col., 1966.

III. Caracterización electrocinética

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

Una solución numérica más rigurosa del problema de la electroforesis para una esfera la proporcionaron O'Brien y White (1978). Partiendo del mismo conjunto de ecuaciones que los anteriores autores, muestran cómo su solución se puede obtener mediante la resolución de dos problemas más simples: (a) el cálculo de la fuerza F_1 requerida para mover la partícula a una velocidad v sin campo eléctrico aplicado y (b) cálculo de la fuerza F_2 necesaria para mantener la partícula en reposo en presencia de un campo eléctrico E aplicado.

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

$$F_1 = \alpha v \quad \text{y} \quad F_2 = \beta E \quad (\text{III.42})$$

donde los parámetros α y β son independientes de v y E . La suma de estas dos fuerzas corresponde a la fuerza neta sobre la partícula, que debe ser nula, por lo que

$$\alpha v = -\beta E \quad (\text{III.43})$$

y por tanto la movilidad electroforética resulta ser igual a

$$\mu = -\frac{\beta}{\alpha} \quad (\text{III.44})$$

Los resultados obtenidos por estos autores para KCl se muestran en las Figuras III.11 y III.12, y concuerdan con los de Wiersema en la región en la que ambos coinciden, $\tilde{\zeta} < 5$.

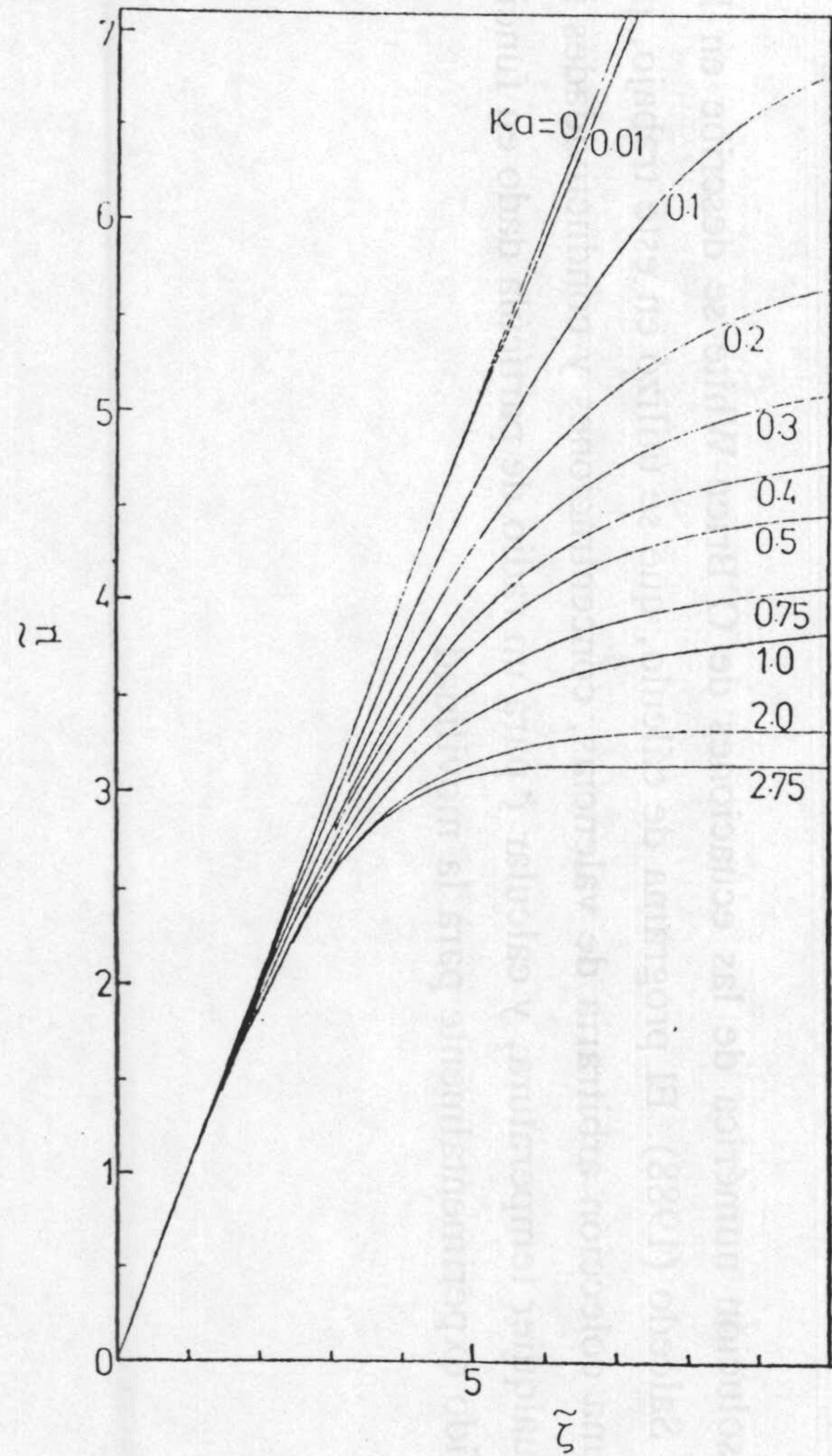


Figura III.11. Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White.

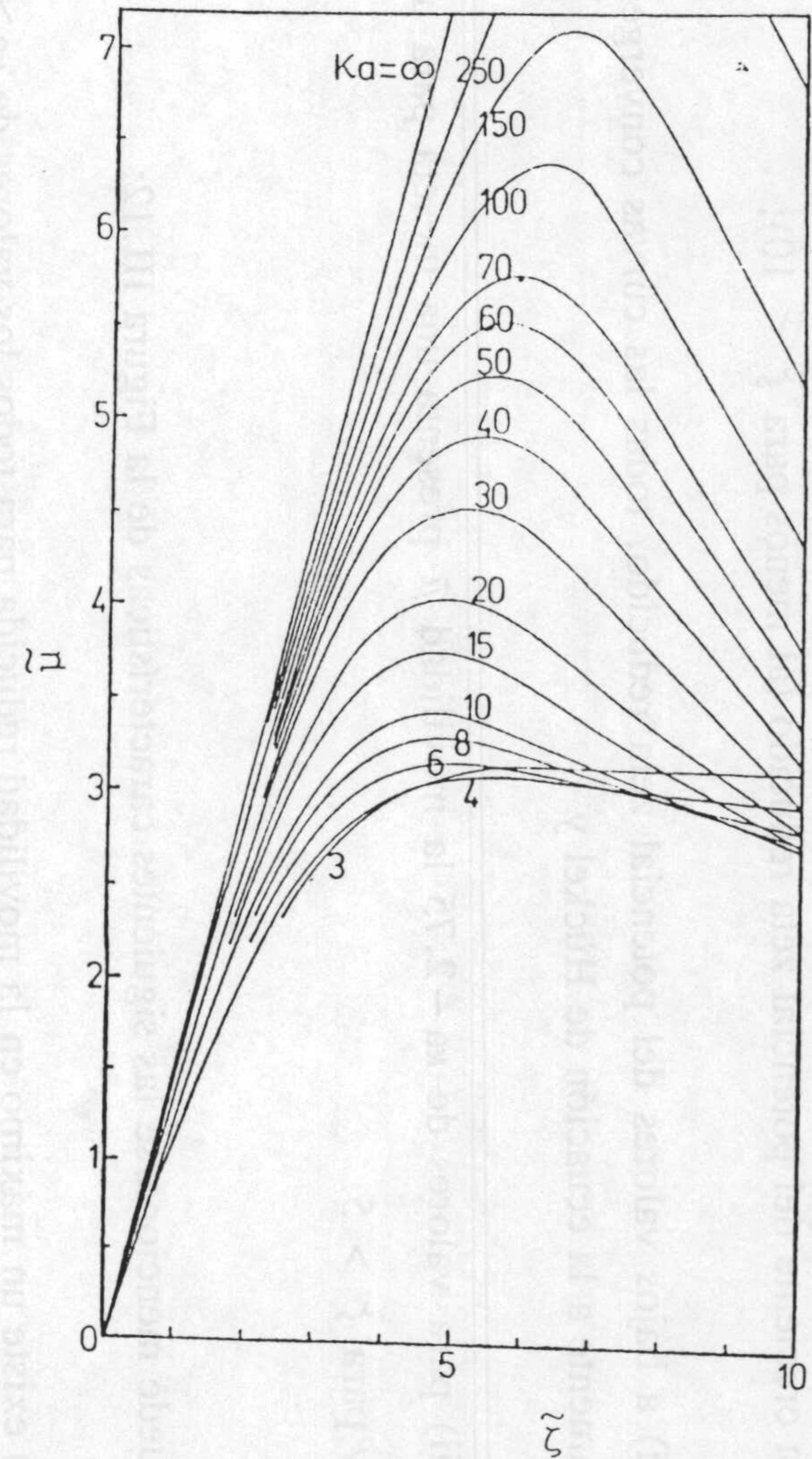


Figura III.12. Movilidad electroforética adimensional para una partícula esférica en una disolución de KCl en función del potencial zeta reducido según la teoría de O'Brien y White.

III. Caracterización electrocinética

En la Figura III.11 se puede ver cómo:

(i) para todos los valores de $\kappa a < 2.75$ la movilidad reducida es una función monótona creciente del potencial zeta reducido (al menos para $\tilde{\zeta} < 10$);

(ii) a bajos valores del potencial zeta reducido, todas las curvas convergen asintóticamente a la ecuación de Hückel y

(iii) para valores de $\kappa a \sim 2.75$ la movilidad $\tilde{\mu}$ presenta una meseta para un valor ~ 3.17 y para $\tilde{\zeta} > 5$.

Puede mencionarse las siguientes características de la Figura III.12:

(i) existe un máximo en la movilidad reducida para todos los valores de $\kappa a > 3$

(ii) el valor máximo aumenta con κa para $\kappa a > 4$,

(iii) el potencial zeta reducido correspondiente al máximo de movilidad es del orden de 5 y aumenta muy poco al aumentar κa ,

(iv) las curvas tienden a la ecuación de Smoluchowski al aumentar κa .

La solución numérica de las ecuaciones de O'Brien-White se describe en la tesis doctoral de Salcedo (1988). El programa de cálculo, que se utilizó en este trabajo, permite introducir una colección arbitraria de valencias, concentraciones y conductividades iónicas límites, a cualquier temperatura, y calcular ζ para un radio de partícula dado en función del valor obtenido experimentalmente para la movilidad.

Electroforesis en presencia de conducción en la parte interna de la doble capa.

En los modelos descritos anteriormente se supone que sólo los iones situados fuera del plano de cizalladura son capaces de responder a los campos eléctricos y de velocidades existentes en las proximidades de una partícula coloidal con movimiento electroforético. Los situados en el interior de la capa de Stern están rígidamente situados en sus posiciones de equilibrio. Sin embargo, datos experimentales referentes sobre todo a conductividad eléctrica (tanto DC como AC) de suspensiones coloidales sugieren que esta descripción podría no ser totalmente correcta, y han surgido distintos modelos que podrían denominarse D. S. L. (Dynamic Stern Layer). Derjaguin y Dukhin (1974) propusieron por primera vez que en la parte interna de la doble capa se podrían dar procesos de difusión y electromigración.

Para una doble capa delgada, la expresión de la movilidad electroforética adimensional

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \frac{\eta e \mu_e}{\epsilon k_B T} \quad (\text{III.45})$$

en función del potencial $\tilde{\zeta}$ adimensional y del potencial ψ_s (potencial en el plano de Stern) es la siguiente:

$$\tilde{\mu}_e = \frac{3}{2} \tilde{\zeta} - \frac{3}{2} \frac{\tilde{\zeta} \left[4 (1 + 3m) \operatorname{senh}^2 \left(\frac{\tilde{\zeta}}{4} \right) + 2g_1 \right] + \left[2 (1 + 3m) \operatorname{senh} \left(\frac{\tilde{\zeta}}{2} \right) - 3m\tilde{\zeta} + 2g_2 \right] 4 \ln \left(\cosh \frac{\tilde{\zeta}}{4} \right)}{\kappa a + 8 (1 + 3m) \operatorname{senh}^2 \left(\frac{\tilde{\zeta}}{4} \right) - 24m \ln \left[\cosh \left(\frac{\tilde{\zeta}}{4} \right) \right] + 4g_1} \quad (\text{III.46})$$

donde

$$g_1 = p \left[\cosh \left(\frac{\psi_s}{2} \right) - \cosh \left(\frac{\tilde{\zeta}}{2} \right) \right] \quad (\text{III.47})$$

$$g_2 = p \left[\operatorname{senh} \left(\frac{\psi_s}{2} \right) - \cosh \left(\frac{\tilde{\zeta}}{2} \right) \right]$$

y p es el cociente entre el coeficiente de difusión de los iones (todos iguales: $D^+ = D^- = D$) en la capa de Stern y en el seno de la disolución. La movilidad iónica adimensional depende

III. Caracterización electrocinética

de D según:

$$m = \frac{2}{3} \frac{\epsilon}{\eta D} \left[\frac{kT}{e} \right]^2 \quad (\text{III.48})$$

Zukoski y Saville (1986 a,b) trataron el problema sin hacer ninguna suposición acerca del espesor de la doble capa, es decir, como una generalización de la teoría de O'Brien y White, y consiguieron encontrar un buen acuerdo entre los datos de movilidad electroforética y conductividad DC de suspensiones de látexes de poliestireno. Por otro lado, posteriormente Rosen y Saville (1990, 1991 y 1992) generalizaron igualmente las teorías previas sobre conductividad en corriente alterna, incluyendo efectos dinámicos en la doble capa, y demostraron que los datos experimentales de conductividad y ϵ de las suspensiones se acercaban mucho a los predichos teóricamente para valores razonables de los parámetros del modelo D. S. L..

Otros autores (Martín, 1993) justifican la necesidad de introducir teorías D. S. L. para eliminar el máximo en las curvas potencial zeta-concentración de electrolito indiferente para suspensiones de coloides poliméricos, encontrando que dicho máximo desaparece en la práctica totalidad de los casos suponiendo que ψ_δ puede igualarse con el potencial superficial ψ_o . Éste puede a su vez calcularse a partir de la densidad de carga superficial obtenida por valoración potenciométrica del látex (v. capítulo II) mediante:

$$\sigma_o = \frac{\epsilon}{a} (1 + \kappa a) \psi_o F \quad (\text{III.49})$$

donde F es un factor dado por:

$$F = 1 + \left[\left[\frac{2}{\psi_o} \right] \sinh \left[\frac{\psi_o}{2} \right] - 1 \right] \sum_{k=0}^7 \sum_{l=0}^6 B_{kl} (\ln \kappa a)^k \left[\frac{\psi_o}{4} - 1 \right]^l \quad (\text{III.50})$$

expresión para la cual los coeficientes B_{kl} vienen tabulados en Stigter (1972). Con objeto de utilizar el modelo D.S.L. de Dukhin-Semenikhin, hemos calculado ψ_o para el látex Aquacoat a partir del valor de $\sigma_o = 0.02 \text{ C m}^{-2}$ (pH 6) estimado por valoración conductimétrica según se describió en el capítulo II. Se obtienen los valores indicados en la Tabla III.1, para electrolitos 1-1 a pH 6.

Tabla III.1. Valores del potencial superficial según ecuación (III.49).

[KCl]	κa	ψ_0
5E-6	1.9	235
1E-5	2.3	225
5E-5	4.2	194
1E-4	5.8	178
5E-4	12.6	138
1E-3	17.7	121
5E-3	39.5	81.8
1E-2	55.9	65.9
3E-2	96.6	44.5

III. Caracterización electrocinética

Determinación experimental de la movilidad electroforética.

El dispositivo utilizado para la medida de la movilidad electroforética, μ_e , ha sido el Zeta-Sizer IIc, de Malvern Instruments (Inglaterra). Está compuesto de varias subunidades como se muestra en la figura III.13: una fuente de potencia, un regulador de temperatura, el espectrómetro PC 14, el correlacionador y un ordenador.

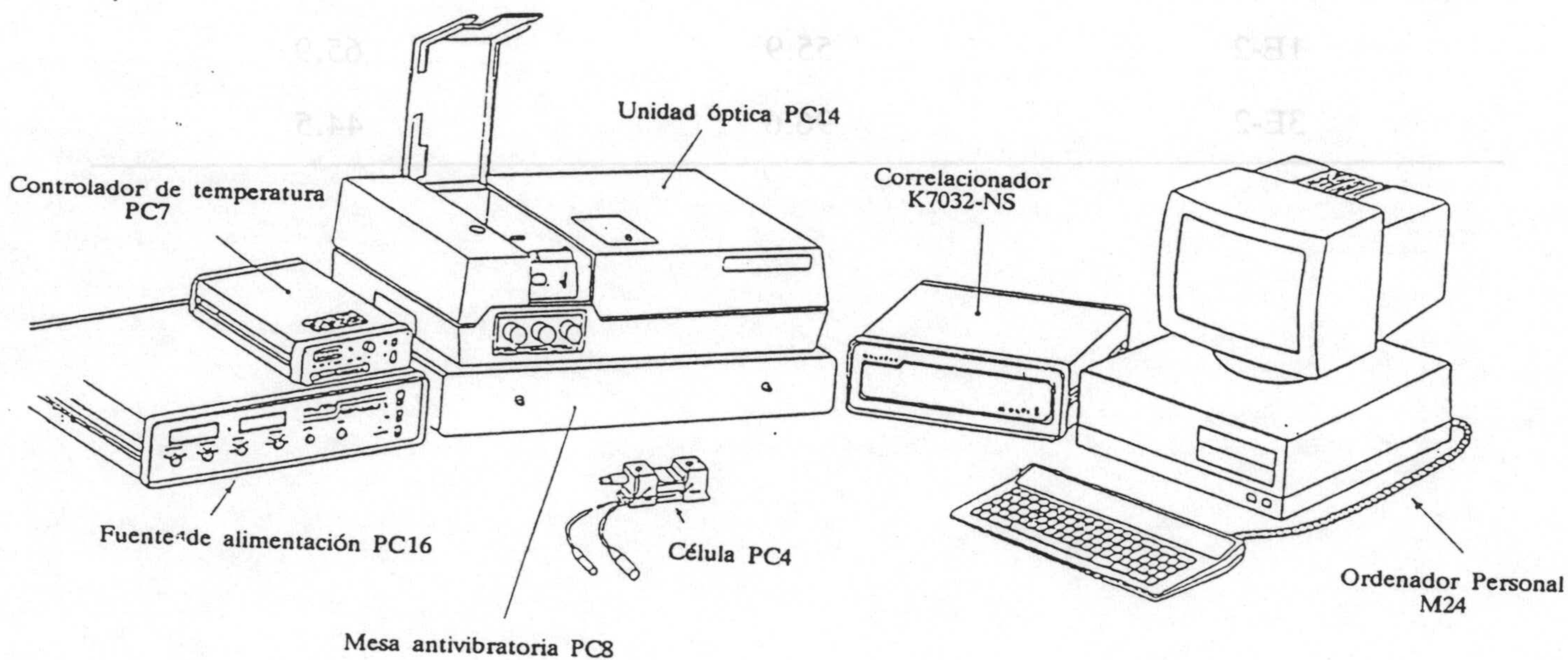
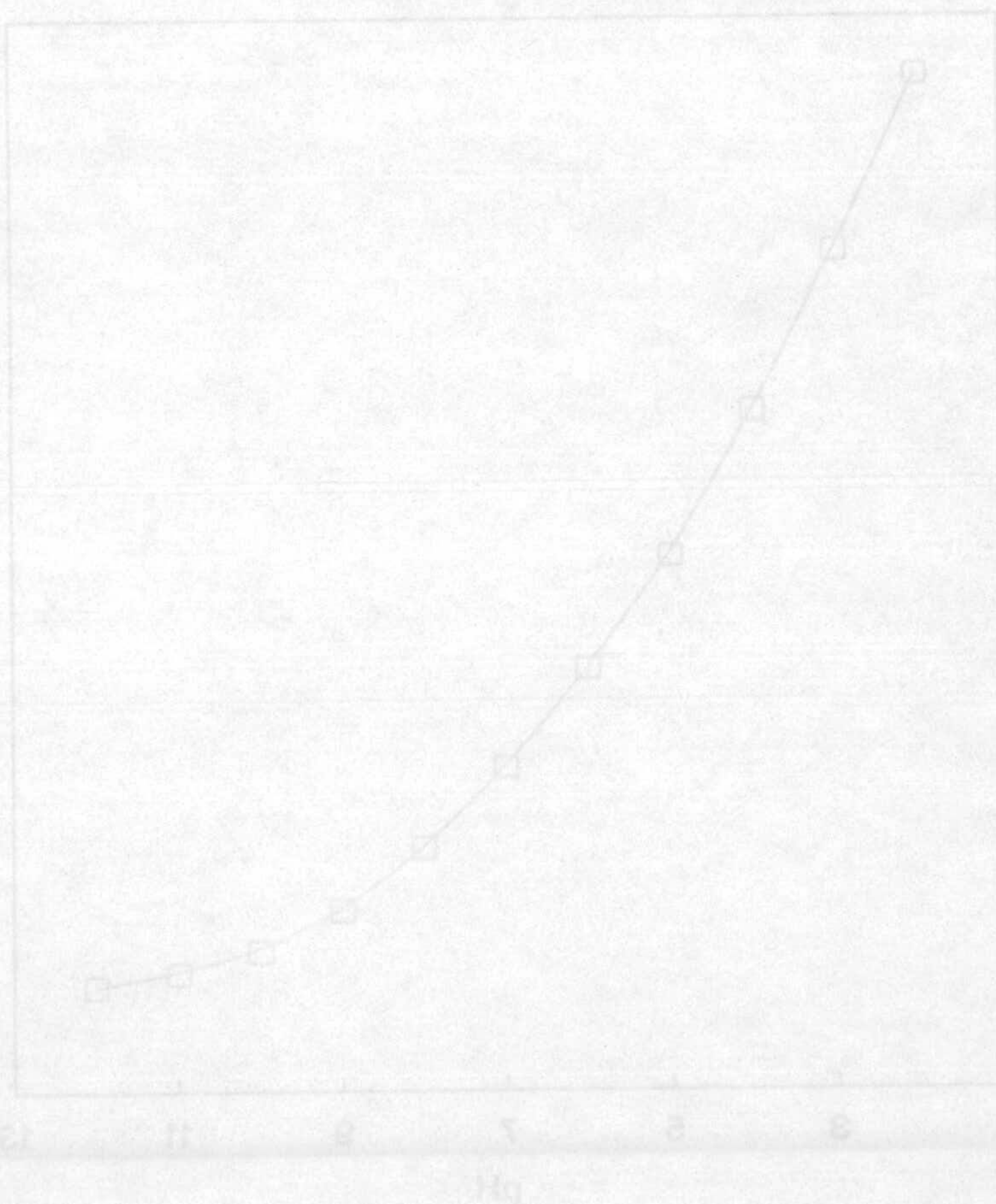


Figura III.13. Dispositivo de medida de movilidad electroforética.

Preparación de las suspensiones.

Las suspensiones del polímero se obtienen a partir del pseudolátex comercial (Aquacoat), que previamente hemos limpiado, diluyendo adecuadamente hasta obtener fracciones de volumen idóneas para la medida de μ_e . El agua utilizada fue bidestilada y desionizada en un lecho mixto de intercambio iónico en cuya salida existe un filtro de $0.2 \mu\text{m}$ (Milli-Q Reagent Water System, Millipore, USA).

Mediante la adición, a un volumen adecuado de suspensión diluida, del volumen de agua y disolución de electrolitos necesario se prepararon finalmente las suspensiones a estudiar con la concentración iónica deseada y con un contenido en partículas de 5×10^4 p/v. A las suspensiones se le ajustó el pH mediante la adición de ácido clorhídrico o hidróxido sódico, de tal manera que ni la concentración de partículas ni la del electrolito se modificaran apreciablemente. Finalmente las suspensiones se dejaron equilibrar durante 24 horas antes de proceder a las medidas de movilidad electroforética.



III. Caracterización electrocinética

III.3. EFECTO DEL pH SOBRE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA Y EL POTENCIAL ZETA DEL LATEX.

Estudiamos en primer lugar, con vistas a caracterizar eléctricamente la superficie del latex, el efecto que el pH tiene sobre μ_e , a fuerza iónica constante (10^{-2} M).

Como se observa en la Figura III.14 la suspensión siempre presenta valores de μ_e negativos sin observarse punto isoeléctrico en el intervalo de pH estudiado: desde 2 a 12. También se puede observar que el incremento en los valores de pH origina un incremento continuo de $|\mu_e|$ en todo el intervalo estudiado. Esta tendencia de variación se puede conectar con el mecanismo de generación de carga en las partículas de la suspensión. Teniendo en cuenta la estructura de éstas (etilcelulosa con moléculas de SDS y alcohol cetílico en su superficie, v. apartado II.2), la carga negativa se deberá a la ionización del tensioactivo aniónico presente sobre la superficie.

Incluso a pH 2 $|\mu_e|$ es alta ($-1.2 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$) como consecuencia de la existencia de una densidad de carga negativa asociada a estos grupos ácido (sulfato), que estarían disociados a pH 2 en alguna extensión. Ya que, aunque se encuentra en la bibliografía distintos sistemas donde la K_a del grupo superficial es menor que la que presenta este mismo grupo en disolución (Hunter, 1981; Stone-Masui, 1975), el $\text{p}K_a$ del grupo sulfato ($K_2 = 1.04 \times 10^{-2}$, Handbook of Chemistry and Physics, 1981) es suficientemente grande para

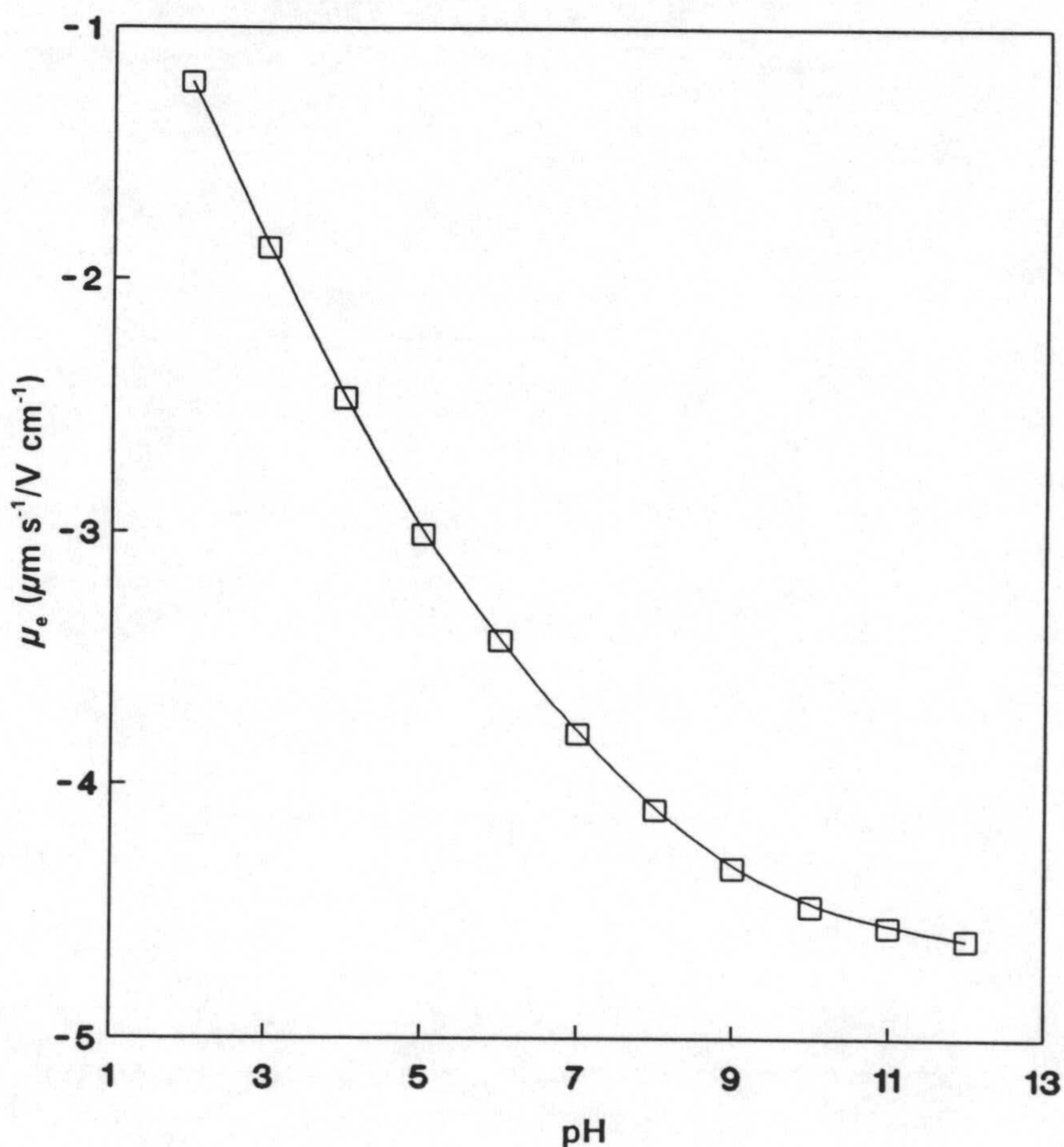


Figura III.14. Movilidad electroforética del pseudolatex en función del pH. Fuerza iónica 10^{-2} M NaCl.

que se produzca la disociación en algún grado (Suponiendo que el pK_a del grupo ionizable en la superficie de las partículas es igual al pK_a que presenta dicho grupo en disolución el grado de disociación sería 0.5).

La variación de μ_e en la zona de pH básico en la Figura III.14 es algo más difícil de explicar. En la literatura se presenta una exhaustiva colección de comportamientos electrocinéticos frente al pH, explicados en base a las propiedades químicas de los grupos presentes en la superficie; estos comportamientos se pueden resumir en un conjunto de casos tipo (James, 1979). El caso que nos interesa es el de un grupo químico superficial ácido, que presentaría un plateau en los valores de μ_e medidos a valores de pH superiores a 6, a fuerza iónica constante.

La ausencia de este plateau claramente definido en la dependencia de la movilidad de Aquacoat con el pH, a fuerza iónica constante, para los valores de pH superiores ($pH > 6$) nos lleva a pensar en la existencia de algún otro mecanismo de carga. Como posibles explicaciones de este efecto nos hemos planteado la existencia de algún tipo de grupo químico ácido débil en la superficie, o bien la adsorción, en cantidad importante, de grupos hidroxilo sobre la superficie de las partículas.

La primera ha sido discutida y rechazada en el capítulo anterior, con lo que proponemos que debe ocurrir una importante adsorción de OH^- sobre la superficie de las partículas que, aunque cargadas negativamente, presentan una densidad de adsorción baja. Ver Figura III.15 en la que se presenta la densidad de adsorción de los iones OH^- para distintos valores de pH.

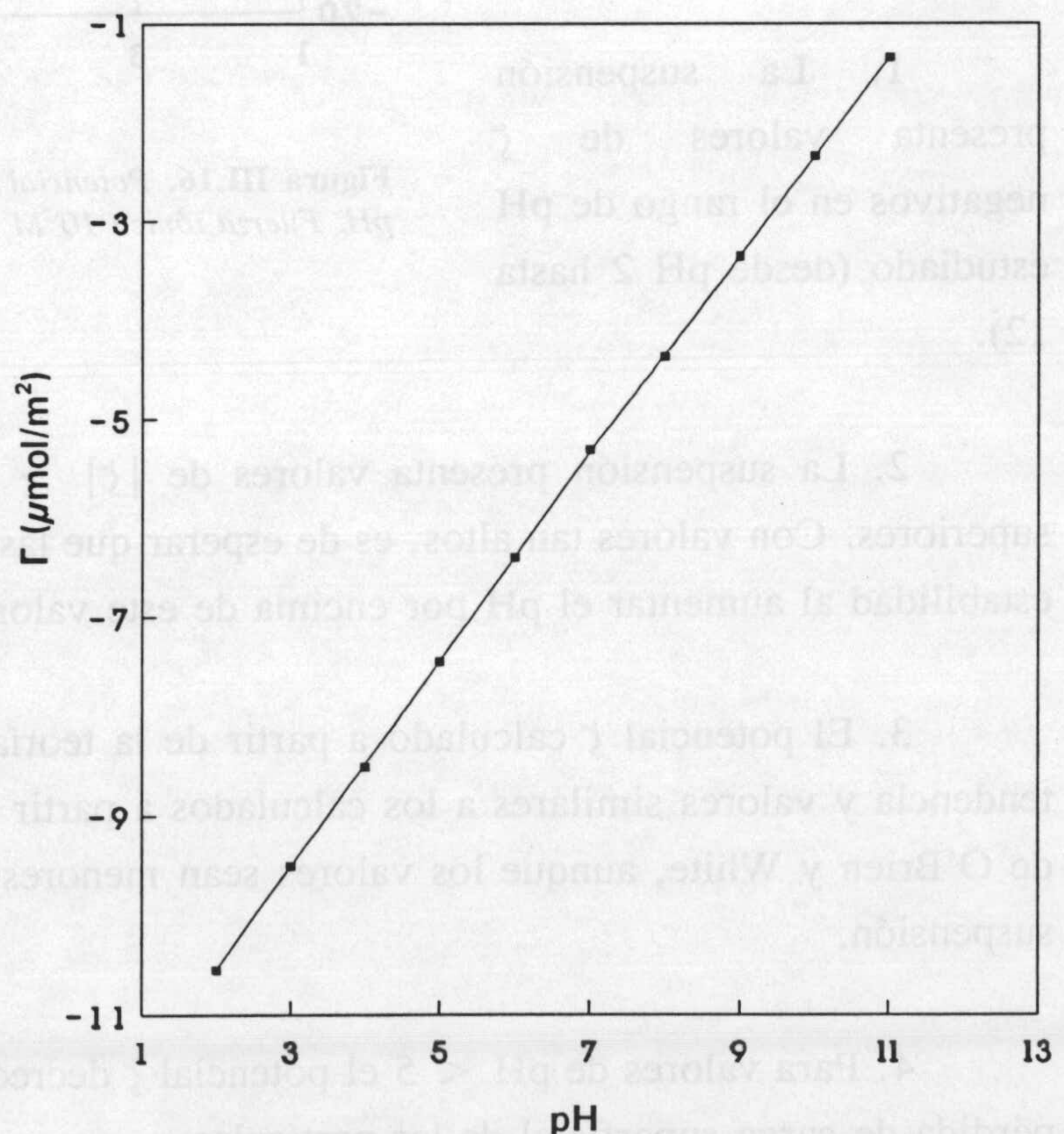


Figura III.15. Densidad de adsorción de iones OH^- en función del pH. Fuerza iónica $10^{-2}M$ NaCl.

III. Caracterización electrocinética

A partir de los datos experimentales de movilidad electroforética hemos procedido a calcular los valores de potencial zeta (ζ) para la suspensión, en base a las teorías de Smoluchowski y O'Brien y White, con la ayuda de una versión del programa de O'Brien y White realizada por Salcedo (1988-Tesis).

Los valores de potencial ζ obtenidos se presentan en la figura III.16. Como aspectos más significativos podemos resaltar:

1. La suspensión presenta valores de ζ negativos en el rango de pH estudiado (desde pH 2 hasta 12).

2. La suspensión presenta valores de $|\zeta| > 40$ mV para valores de pH de 5 ó superiores. Con valores tan altos, es de esperar que las suspensiones muestren una creciente estabilidad al aumentar el pH por encima de este valor.

3. El potencial ζ calculado a partir de la teoría de Smoluchowski nos da la misma tendencia y valores similares a los calculados a partir de una teoría más compleja como la de O'Brien y White, aunque los valores sean menores, debido a la alta fuerza iónica de la suspensión.

4. Para valores de pH < 5 el potencial ζ decrece pronunciadamente por efecto de la pérdida de carga superficial de las partículas.

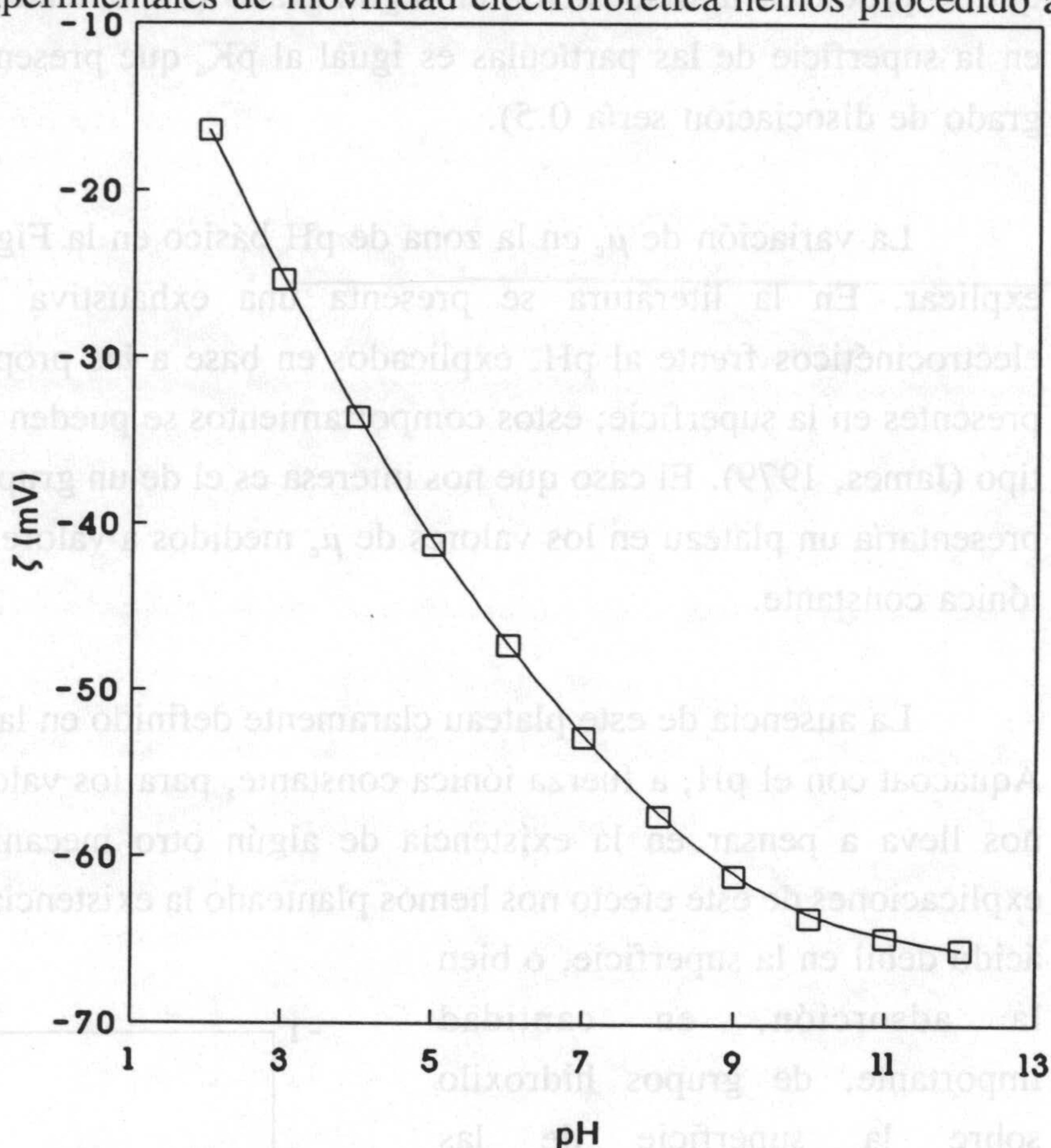


Figura III.16. Potencial zeta (O'Brien-White) del látex en función del pH. Fuerza iónica $10^{-2}M$ NaCl.

III.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO.

III.4.1. Electrolitos 1-1.

Se dedica este apartado a la caracterización electrocinética del látex en presencia de distintas concentraciones de los electrolitos más simples, LiCl, NaCl y KCl, a tres valores de pH (4, 6 y 10). Los resultados se muestran en las Figuras III.17-19. La similitud en el comportamiento electroforético de Aquacoat en presencia de estas tres sales es clara. Por otro lado, dado que el anión es el mismo en los tres casos (Cl^-), las diferencias cuantitativas entre los datos correspondientes a cada electrolito para un pH dado deben provenir de la naturaleza de los contraiones (cationes).

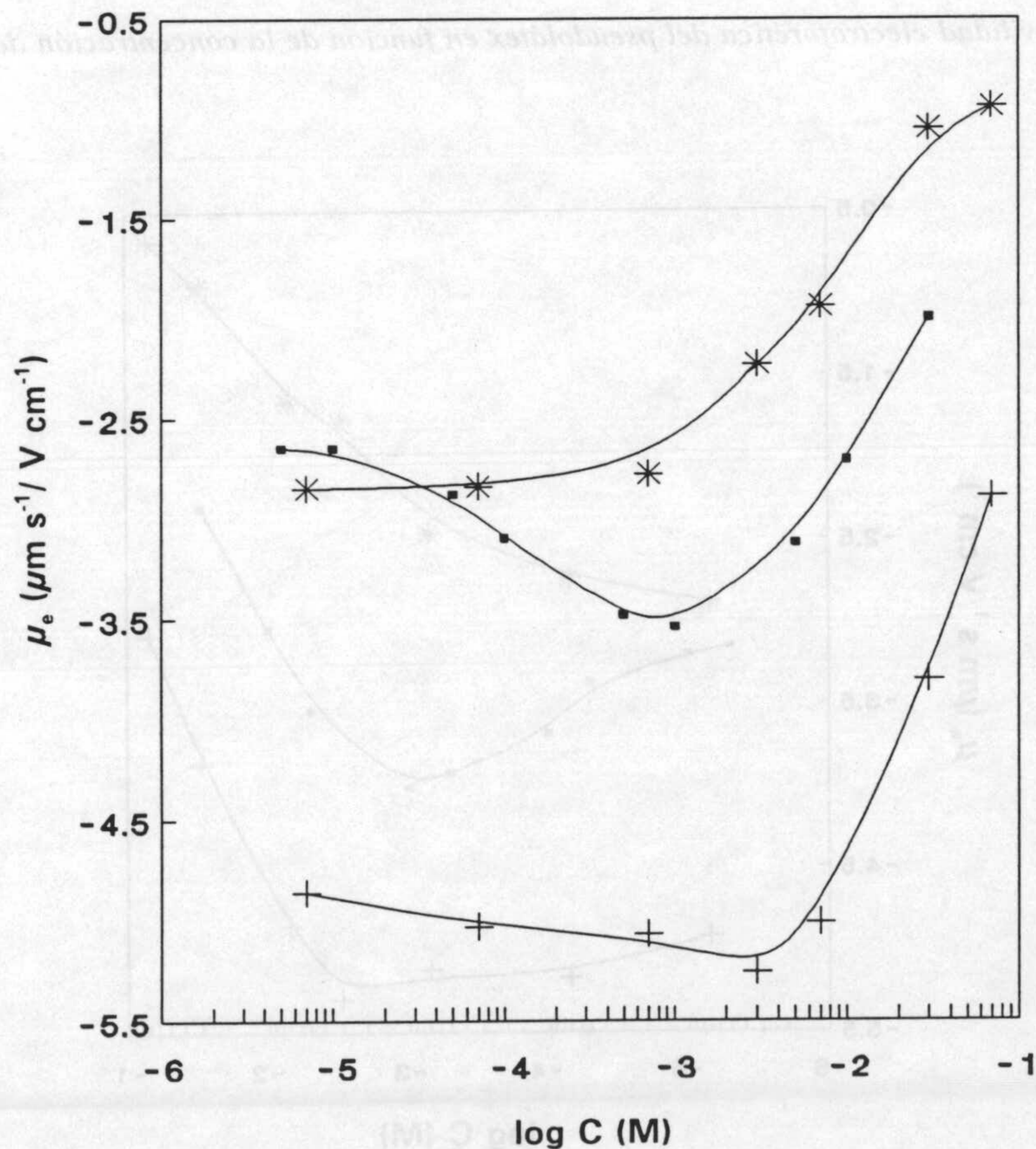


Figura III.17. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de LiCl. pH: 4 (*), 6 (•) y 10 (+).

III. Caracterización electrocinética

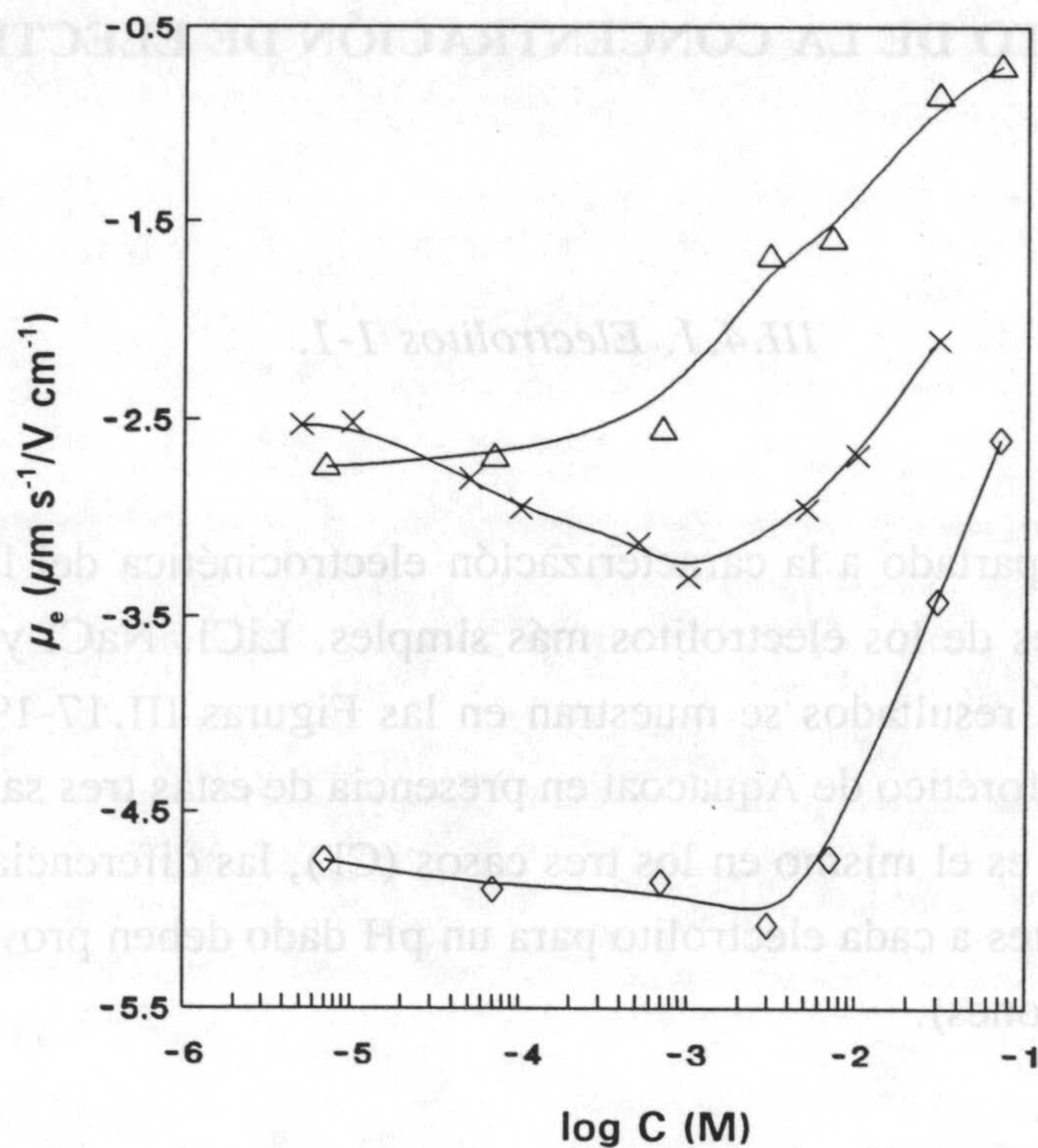


Figura III.18. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de NaCl. pH: 4 (Δ), 6 (\times) y 10 (\diamond).

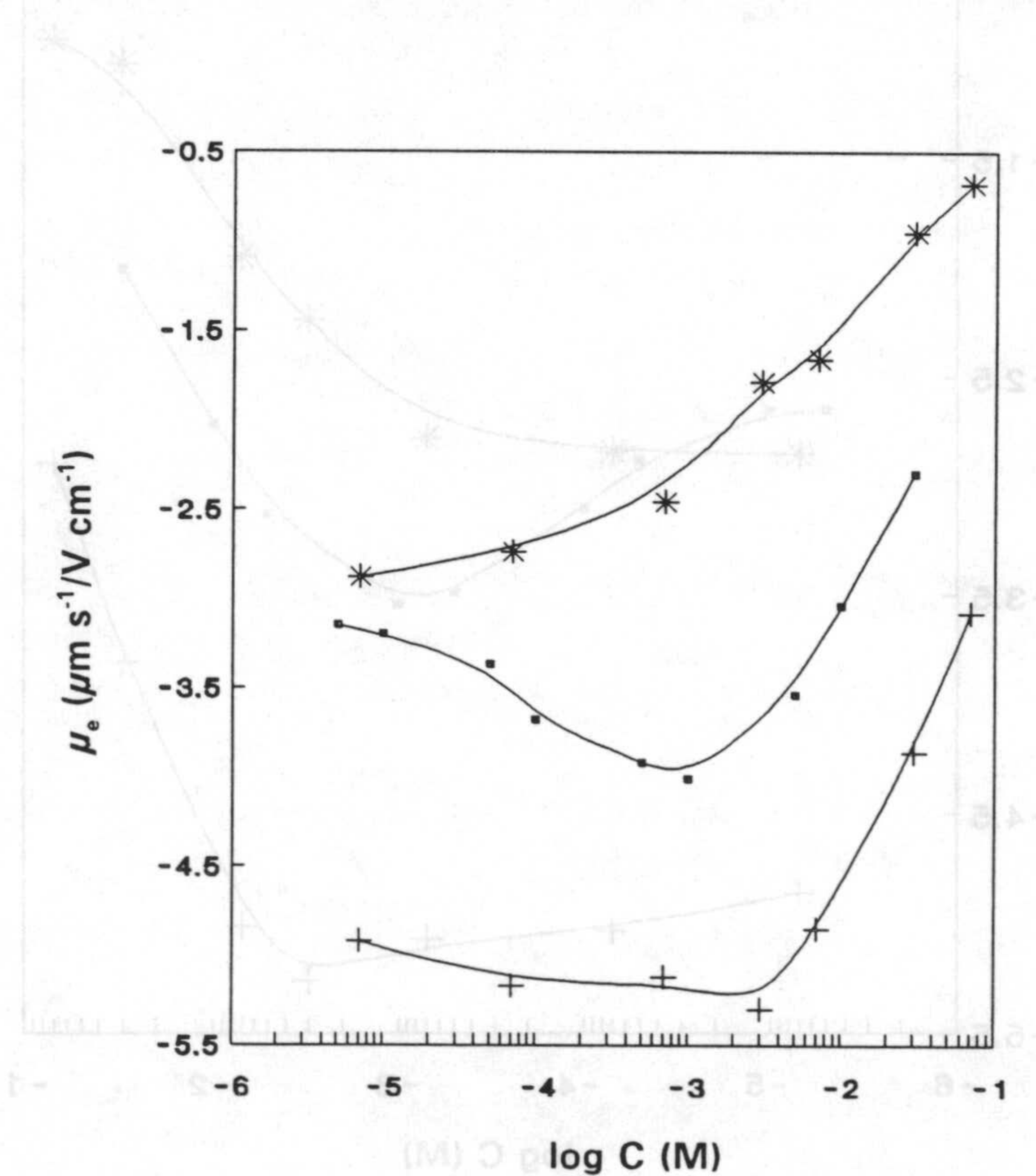


Figura III.19. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de KCl. pH: 4 ($*$), 6 (\bullet) y 10 ($+$).

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

A pH 4 se observa una disminución progresiva de μ_e al aumentar la concentración de electrolito en los tres casos, aunque, para cada concentración el orden de variación de la movilidad es $|\mu_e|_{\text{LiCl}} > |\mu_e|_{\text{NaCl}} \sim |\mu_e|_{\text{KCl}}$, Figura III.20. Esta secuencia de variación se corresponde bien con la encontrada experimentalmente en otros polímeros coloidales naturales con grupos sulfato en su superficie (Overbeek y Bungenberg de Jong, 1948), y está relacionada con el orden de afinidad de dichos grupos con distintos cationes en disolución. En efecto, el grupo químico que domina el comportamiento de la

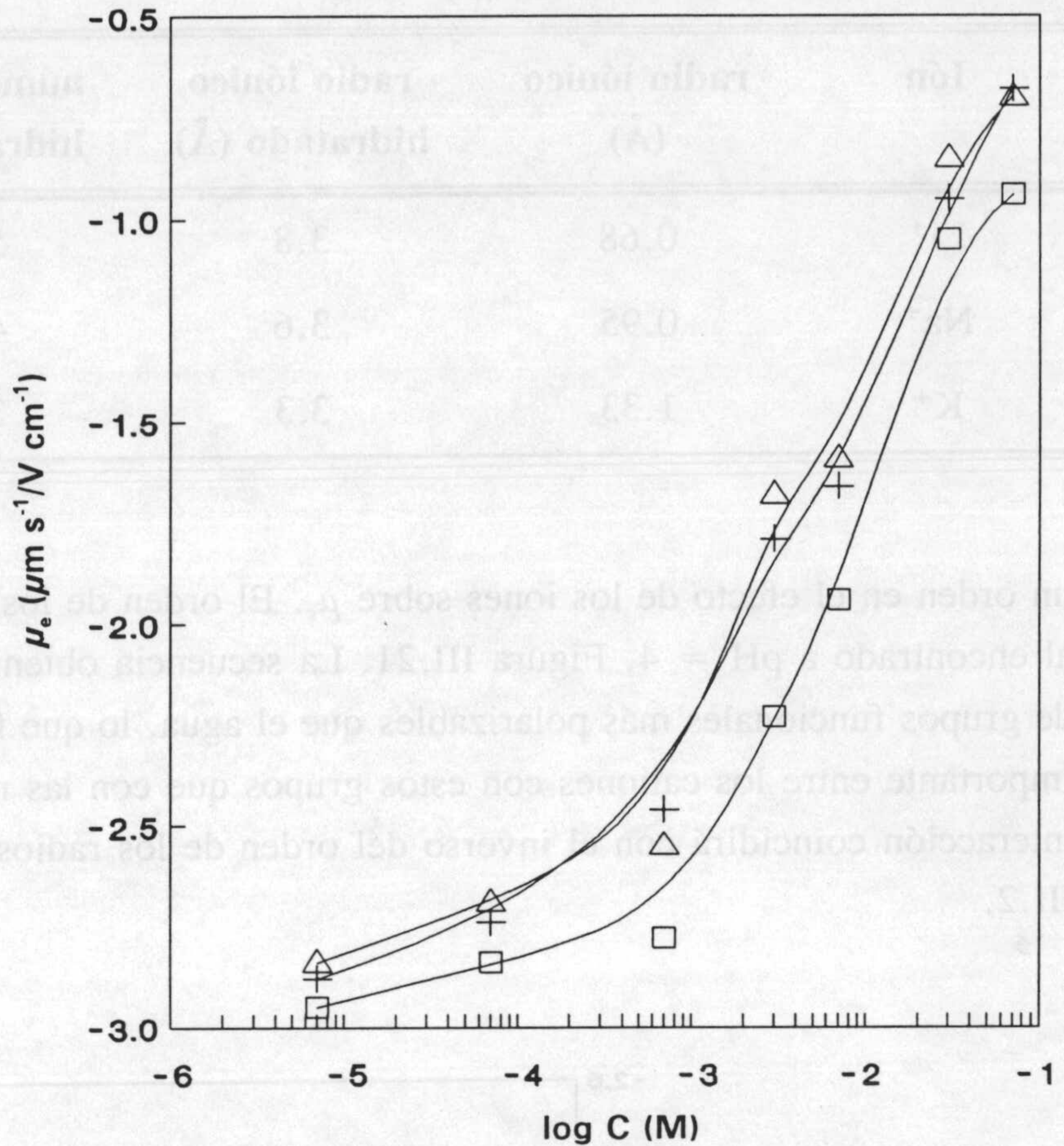


Figura III.20. Movilidad electroforética del látex a pH 4 en función de la concentración. LiCl (□), NaCl (+) y KCl (Δ).

superficie de las partículas, el grupo sulfato, tiene una menor polarizabilidad que las moléculas de agua presentes en el medio, lo que conlleva que los iones estén hidratados. La interacción entre las distintas especies iónicas será más difícil cuanto mayor sea la hidratación, con lo que el orden de afinidad de los distintos cationes M^+ será inverso al orden de variación de los radios iónicos hidratados, mostrados en la Tabla III.2.

El comportamiento electrocinético a pH 10 es idéntico para los tres electrolitos, y cabe distinguir una primera zona de concentraciones inferiores a $5 \times 10^{-3} M$, en la que μ_e prácticamente permanece constante. Para concentraciones de electrolito superiores, se observa un importante descenso de la movilidad que se puede explicar, como en el caso de pH 4, por efecto de la compresión de la doble capa a altas concentraciones de electrolito. A pesar de que las diferencias observadas en μ_e son muy pequeñas, se puede apreciar la existencia de

III. Caracterización electrocinética

Tabla III.2. Radios de iones monovalentes.

Ión	radio iónico (Å)	radio iónico hidratado (Å)	número de hidratación
Li ⁺	0.68	3.8	5-6
Na ⁺	0.95	3.6	4-5
K ⁺	1.33	3.3	3-4

un orden en el efecto de los iones sobre μ_e . El orden de los iones, en este caso, es inverso al encontrado a pH = 4, Figura III.21. La secuencia obtenida a pH 10 es la característica de grupos funcionales más polarizables que el agua, lo que favorecería una interacción más importante entre los cationes con estos grupos que con las moléculas de agua. El orden de interacción coincidirá con el inverso del orden de los radios iónicos mostrados en la Tabla III.2.

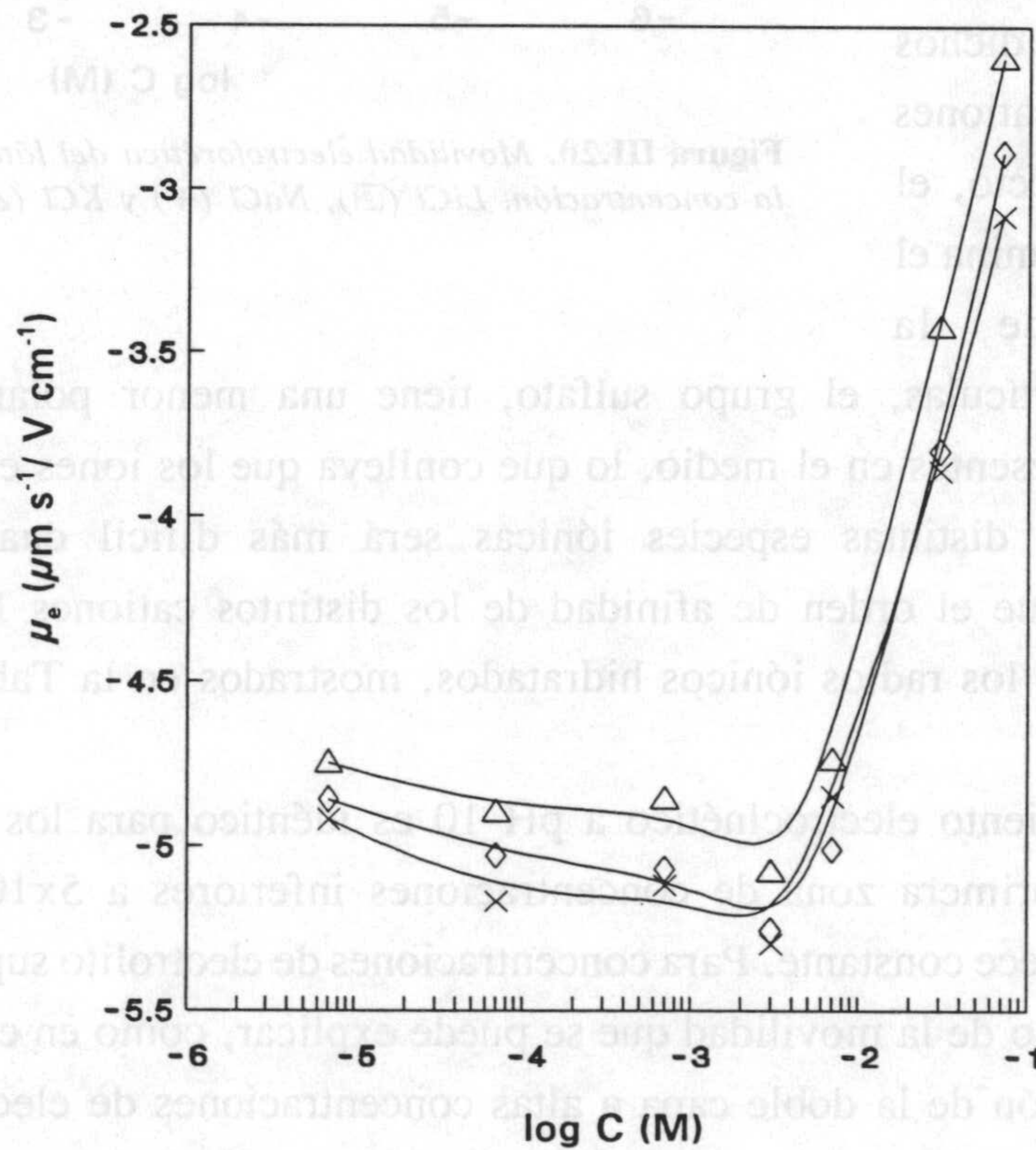


Figura III.21. Movilidad electroforética del pseudolátex a pH 10 en función de la concentración. LiCl (Δ), NaCl (\diamond) y KCl (X).

La característica superficie de las partículas de la suspensión (Aquacoat) donde se encuentran grupos sulfato junto a grupos hidroxilo y el sustrato carbohidrato eterificado, hace que no siempre se pueda obtener una explicación sencilla de las medidas experimentales obtenidas. Lo que podemos decir es que la existencia de estos grupos químicos, que se demuestran más importantes a medida que aumenta el pH, conlleva una superficie con grupos químicos más polarizables que si sólo existieran los grupos sulfato en ella. Esto nos permite suponer la existencia de cationes

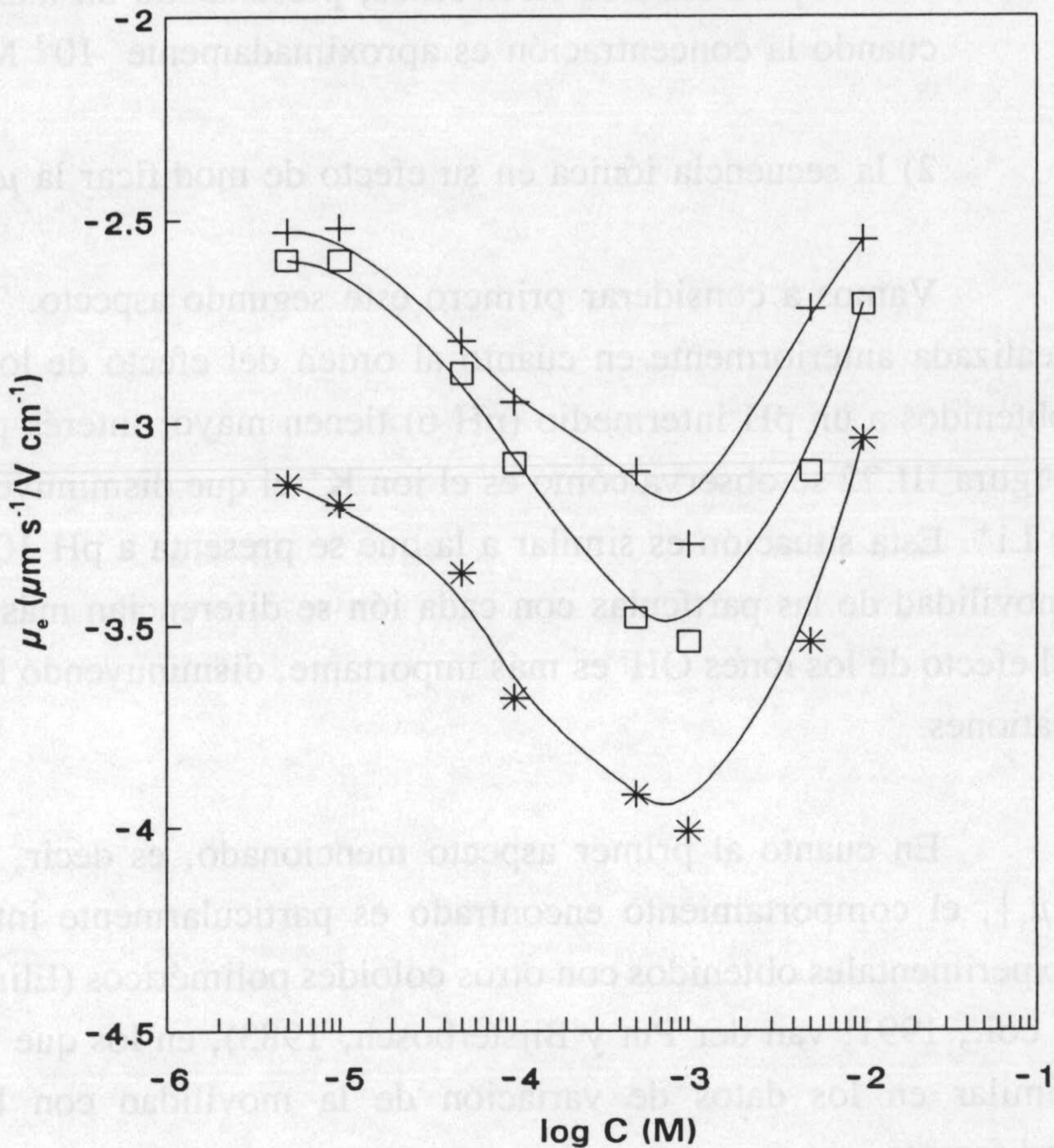


Figura III.22. Movilidad electroforética del pseudolátex a pH 6 en función de la concentración. LiCl (□), NaCl (+) y KCl (*).

deshidratados, o al menos parcialmente deshidratados, en la parte interna de la doble capa.

La aproximación de los iones a la superficie de las partículas será más difícil cuanto mayor sea el radio iónico del catión, con lo que una menor fracción de la carga superficial negativa será apantallada, y se observará una mayor movilidad, como se encuentra experimentalmente.

Particularmente interesantes son los resultados obtenidos a pH 6, pH natural de las suspensiones preparadas. Estos resultados se presentan en la Figura III.22. Dos aspectos son de interés en este caso:

- 1) la tendencia de variación de la μ_e con la concentración de electrolito,

III. Caracterización electrocinética

común para los tres electrolitos, presentando un máximo en el valor de $|\mu_e|$ cuando la concentración es aproximadamente 10^{-3} M;

2) la secuencia iónica en su efecto de modificar la μ_e de las partículas.

Vamos a considerar primero este segundo aspecto. Teniendo en cuenta la discusión realizada anteriormente en cuanto al orden del efecto de los iones sobre μ_e , los resultados obtenidos a un pH intermedio (pH 6) tienen mayor interés para afianzar lo discutido. En la Figura III.22 se observa cómo es el ion K^+ el que disminuye más la μ_e , comparado con Na^+ y Li^+ . Esta situación es similar a la que se presenta a pH 10, aunque aquí los valores de la movilidad de las partículas con cada ión se diferencian más entre sí, debido a que a pH 10 el efecto de los iones OH^- es más importante, disminuyendo las diferencias entre los distintos cationes.

En cuanto al primer aspecto mencionado, es decir, la existencia de un máximo en $|\mu_e|$, el comportamiento encontrado es particularmente interesante, y confirma los datos experimentales obtenidos con otros coloides poliméricos (Elimelech y O'Melia, 1990; Nieves y col., 1991; van der Put y Bijsterbosch, 1983), en los que también se presenta un máximo similar en los datos de variación de la movilidad con la concentración de electrolito indiferente.

Este comportamiento contradice las predicciones de los modelos teóricos de d.c.e., ya que se debería obtener un continuo decrecimiento en dichos valores. Las explicaciones que se han dado para este comportamiento incluyen la adsorción preferente de coiones en la d.c.e. o la existencia de rugosidades en la superficie de las partículas, aunque más recientemente se han presentado modelos que explican el aumento de $|\mu_e|$ con la concentración de electrolito indiferente por la alta conductancia superficial de las partículas (Brower y Zsom, 1987; Midmore y Hunter, 1988).

Así, para Meijer y col. (1978) la explicación pasa por la adsorción preferente de coiones en la parte interna de la d.c.e.. Esta opinión es compartida también por Kamel y col. (1981), así como por Zukoski y Saville (1986 a,b).

Otro intento de explicar este comportamiento es aceptar la existencia de cadenas de polielectrolitos sobre la superficie de las partículas de látexes poliméricos, lo que ha sido

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

denominado "hairy layer", que se supone formada por cadenas poliméricas terminadas en los grupos que proporcionan la carga superficial, originadas como consecuencia del proceso de polimerización (van der Put y Bijsterbosch, 1983; van den Hoven y Bijsterbosch, 1987). Según esta hipótesis, cuando la fuerza iónica es pequeña, la repulsión eléctrica entre los grupos terminales cargados aumenta, y las cadenas poliméricas se extienden. El plano de deslizamiento, como consecuencia del desplazamiento de las cadenas del polímero, se mueve hacia el seno de la disolución, incorporándose por tanto una mayor carga iónica que apantalla la carga superficial. Como resultado de este proceso se obtendría un descenso en el valor absoluto de μ_e , mayor cuanto menor fuese la fuerza iónica.

Aunque esta hipótesis pueda explicar cualitativamente la tendencia de variación en la μ_e o el potencial zeta, sin embargo este modelo está lejos de poder explicar los importantes cambios observados. Otros autores consideran también la existencia de modificaciones físicas en las propiedades superficiales de las partículas, (Chow y Takamura, 1988).

El desplazamiento del plano de deslizamiento conlleva una disminución del potencial ζ y por tanto de μ_e , que puede ser muy importante si se tiene en cuenta el fenómeno de conductancia superficial, o conducción iónica entre la superficie del sólido y el plano de deslizamiento. Teniendo en cuenta las características de la suspensión que estudiamos, creemos que puede ser ésta la explicación.

Una de las maneras de afrontar la problemática de las tendencias de variación de μ_e con la concentración de electrolito es calcular el potencial zeta a partir de μ_e utilizando distintos modelos, y verificar si dichas tendencias (anómalas, en su caso) se manifiestan igualmente en una magnitud independientemente del método de medida utilizado, como es ζ . Como ya se discutió en el apartado III.2, es razonable considerar tres tipos de modelos con condiciones de partida físicamente diferentes: i) el modelo sencillo de Helmholtz-Smoluchowski, ii) el modelo electrocinético standar de O'Brien y White, que incluye los efectos de relajación y retardo electroforético, y iii) un modelo DSL, como el de Dukhin-Semenikhin, en el que se consideran procesos dinámicos en la parte interna de la doble capa.

Las Figuras III.23-25 muestran los resultados correspondientes a estos cálculos para los electrolitos LiCl, NaCl y KCl, respectivamente. Puede observarse en estas Figuras que el máximo de $|\mu_e|$ no desaparece cuando se usan los modelos de Smoluchowski y O'Brien-White. En el caso de la teoría de Dukhin-Semenikhin, algunos valores experimentales de

III. Caracterización electrocinética

movilidad eran tan altos en estas condiciones que superaban el máximo teórico de este modelo, de modo que es imposible estimar ζ con este modelo para concentraciones de electrolito inferiores a 5×10^{-4} M. Como en esta zona de concentración es donde se presentan los máximos de $|\mu_e|$, el problema de su aparición queda aún abierto. Nótese, además, que la presencia de efectos dinámicos en la capa de Stern produce un frenado adicional en el movimiento electroforético de las partículas, de modo que se necesitan valores de potencial zeta muy elevado (en comparación con los deducidos a partir de otros modelos) para explicar un valor dado de μ_e . Sólo a concentraciones de electrolito muy elevadas ($> 10^{-2}$ M; $\kappa a > 100$) se produce una aproximación entre las predicciones de los tres modelos.

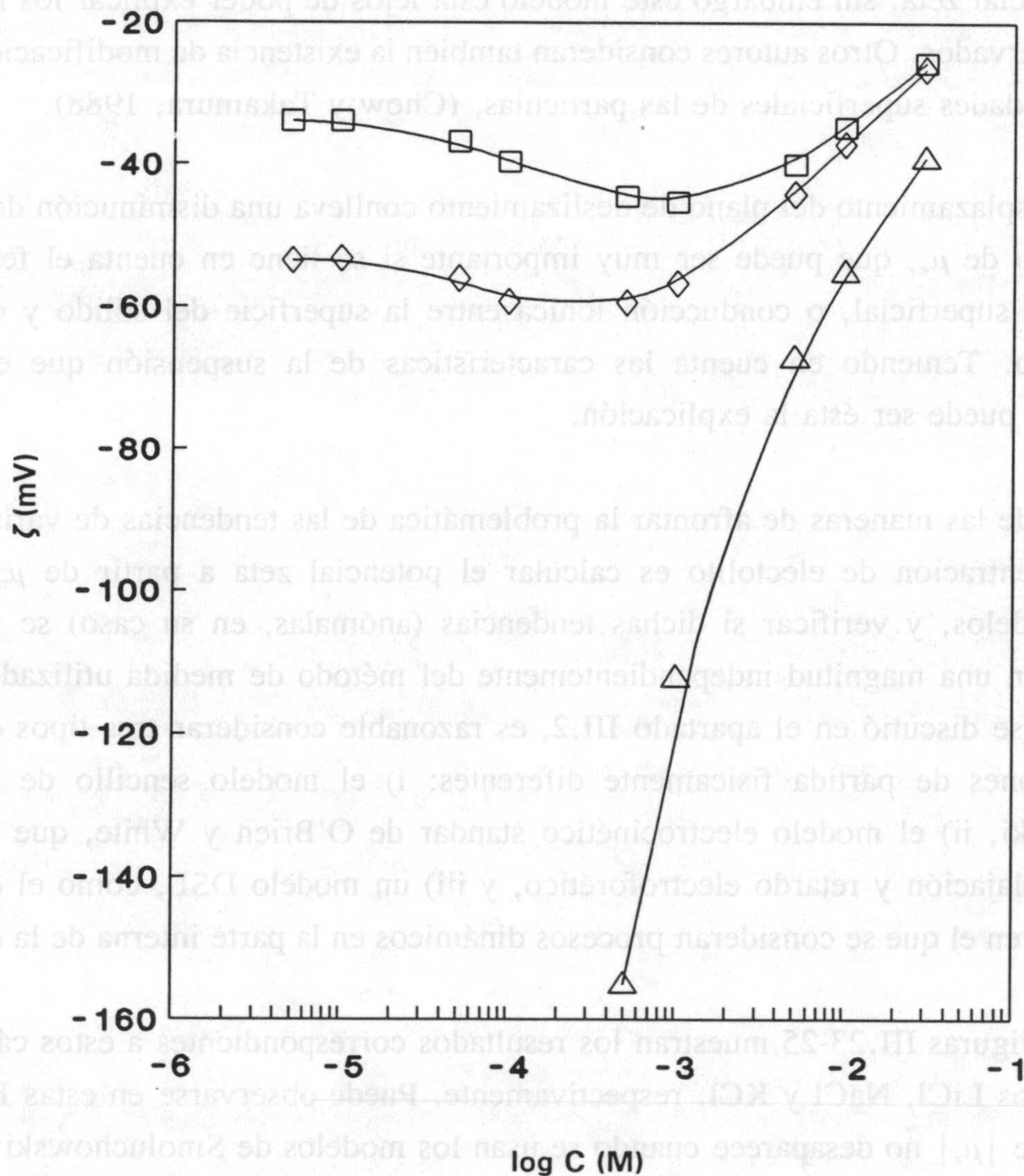


Figura III.23. Potencial zeta del látex en función de la concentración de LiCl a pH 6. Smoluchowski (□), O'Brien-White (◇) y Dukhin-Semenikhin (Δ).

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

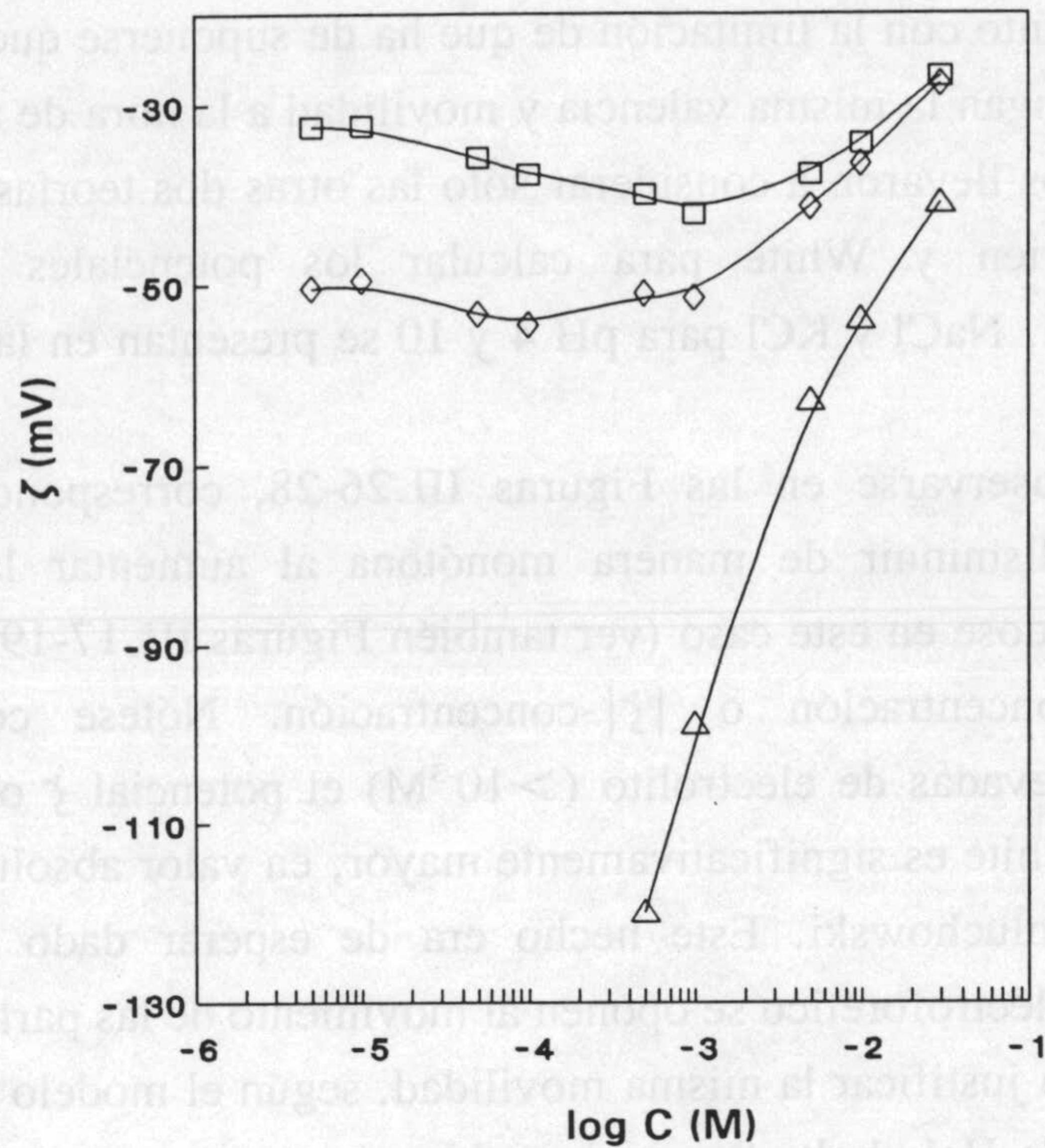


Figura III.24. Potencial zeta del látex en función de la concentración de NaCl a pH 6. Smoluchowski (□), O'Brien-White (◇) y Dukhin-Semenekhin (Δ).

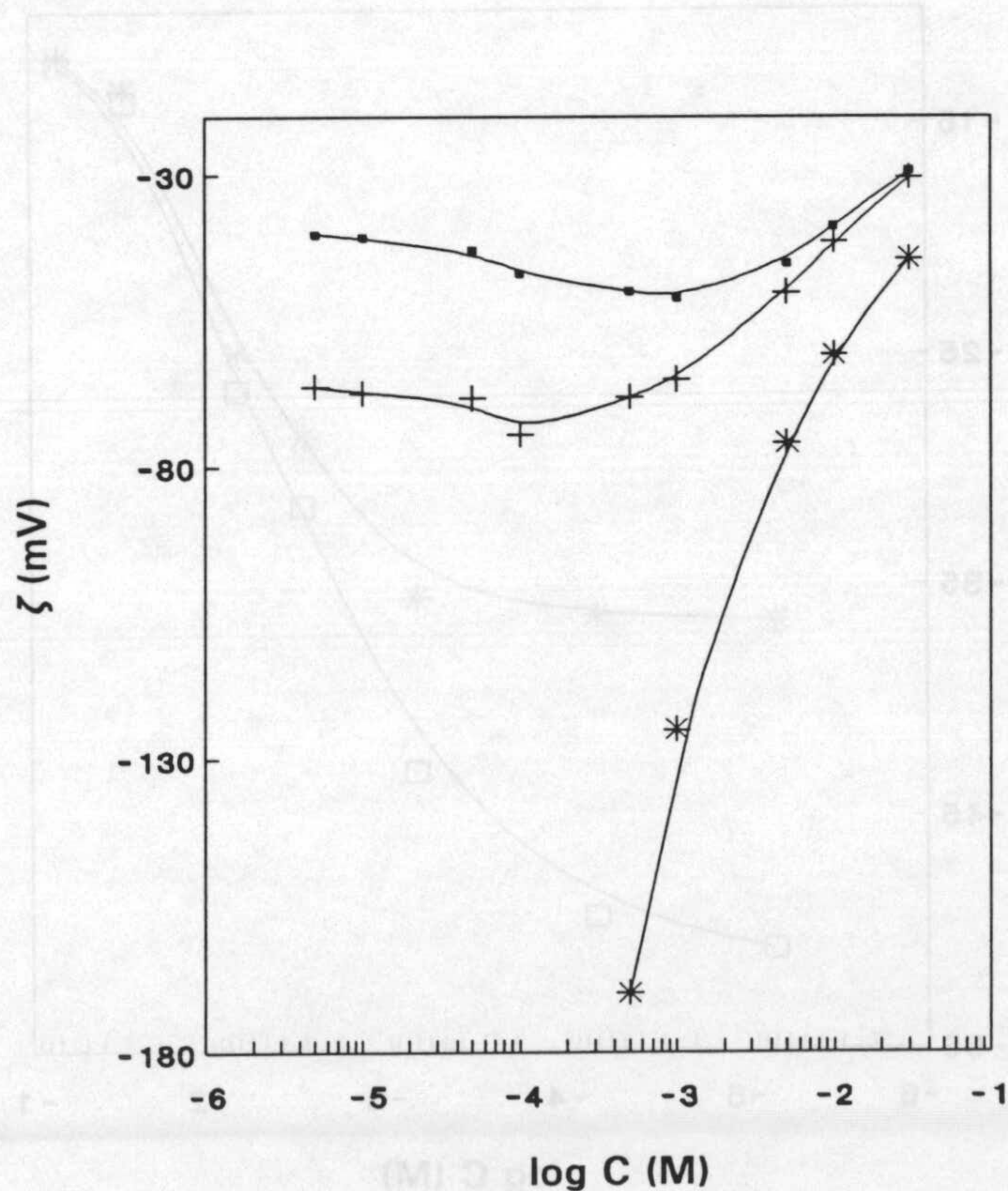


Figura III.25. Potencial zeta del látex en función de la concentración de KCl a pH 6. Smoluchowski (●), O'Brien-White (+) y Dukhin-Semenekhin (*).

III. Caracterización electrocinética

Estos hechos, junto con la limitación de que ha de suponerse que todos los iones del medio de suspensión tengan la misma valencia y movilidad a la hora de aplicar el modelo de Dukhin-Semenikhin, nos llevaron a considerar sólo las otras dos teorías y, en particular, la más general de O'Brien y White para calcular los potenciales ζ . Así, los datos correspondientes a LiCl, NaCl y KCl para pH 4 y 10 se presentan en las Figuras III.26-31.

Como puede observarse en las Figuras III.26-28, correspondientes a pH 4, el potencial ζ tiende a disminuir de manera monótona al aumentar la concentración de electrolito, no observándose en este caso (ver también Figuras III.17-19) máximo alguno en las relaciones $|\mu_e|$ -concentración o $|\zeta|$ -concentración. Nótese como, salvo a las concentraciones más elevadas de electrolito ($> 10^{-3}M$) el potencial ζ obtenido a partir del modelo de O'Brien y White es significativamente mayor, en valor absoluto, que el deducido de la ecuación de Smoluchowski. Este hecho era de esperar dado que los efectos de relajación y de retardo electroforético se oponen al movimiento de las partículas: se necesitará mayor valor de $|\zeta|$ para justificar la misma movilidad, según el modelo de O'Brien y White que según la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.

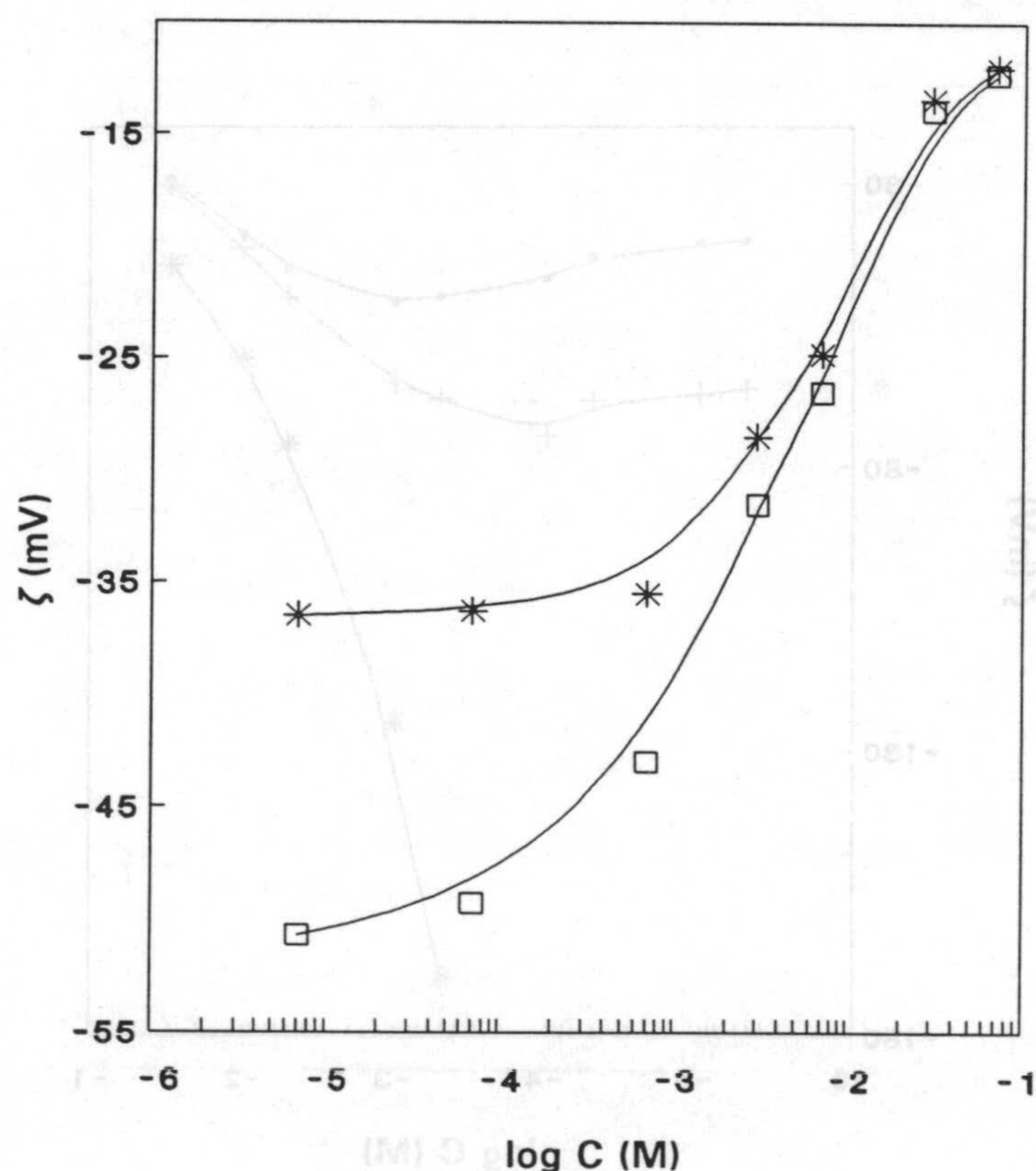


Figura III.26. Potencial zeta del pseudolátex en función de la concentración de LiCl a pH 4. Smoluchowski (*) y O'Brien-White (□).

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

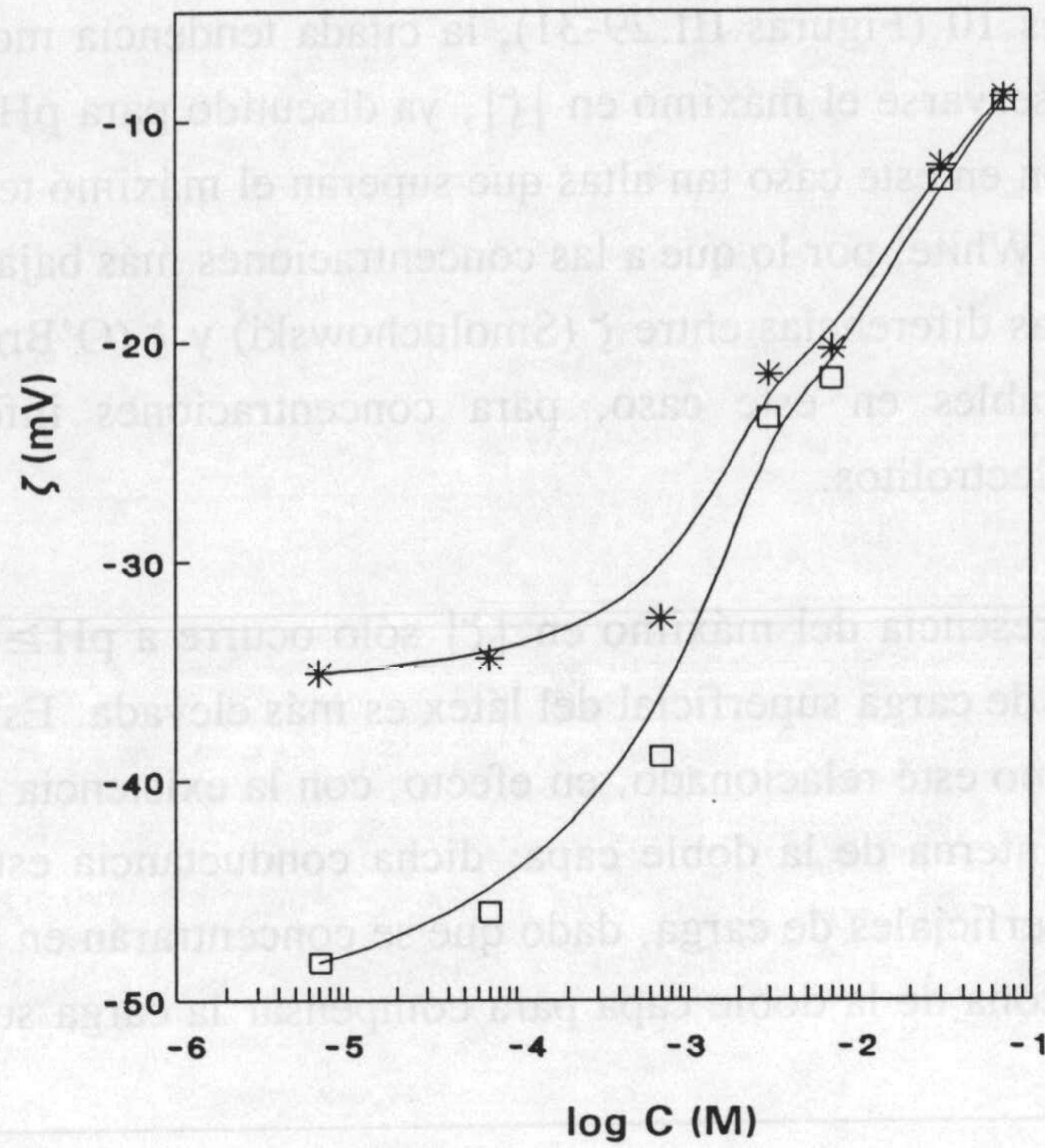


Figura III.27. Potencial zeta del pseudolátex en función de la concentración de NaCl a pH 4. Smoluchowski (*) y O'Brien-White (\square).

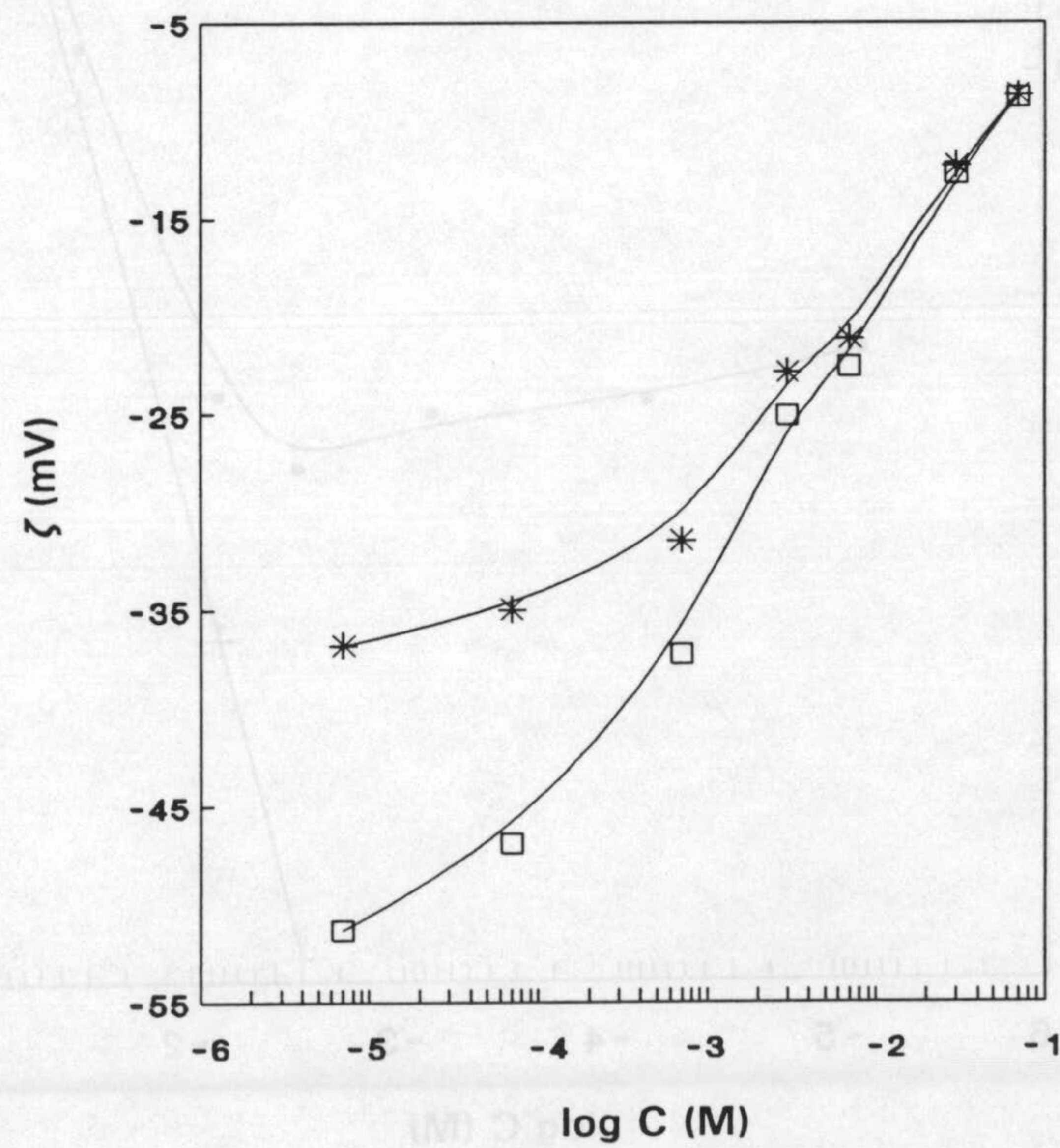


Figura III.28. Potencial zeta del pseudolátex en función de la concentración de KCl a pH 4. Smoluchowski (*) y O'Brien-White (\square).

III. Caracterización electrocinética

Cuando el pH es 10 (Figuras III.29-31), la citada tendencia monótona de variación se pierde y vuelve a observarse el máximo en $|\zeta|$, ya discutido para pH 6. Sin embargo, las movilidades medidas son en este caso tan altas que superan el máximo teórico permitido para el modelo de O'Brien y White, por lo que a las concentraciones más bajas no pudo calcularse ζ según este modelo. Las diferencias entre ζ (Smoluchowski) y ζ (O'Brien-White) se hacen, además, muy considerables en este caso, para concentraciones inferiores a 10^{-3}M de cualquiera de los tres electrolitos.

Nótese que la presencia del máximo en $|\zeta|$ sólo ocurre a $\text{pH} \geq 6$, cuando, según la Figura II.6, la densidad de carga superficial del látex es más elevada. Este hecho sugiere que la explicación del máximo esté relacionado, en efecto, con la existencia de una conductancia superficial en la parte interna de la doble capa; dicha conductancia estará favorecida para mayores densidades superficiales de carga, dado que se concentrarán en este caso un número mayor de iones en esa zona de la doble capa para compensar la carga superficial del sólido.

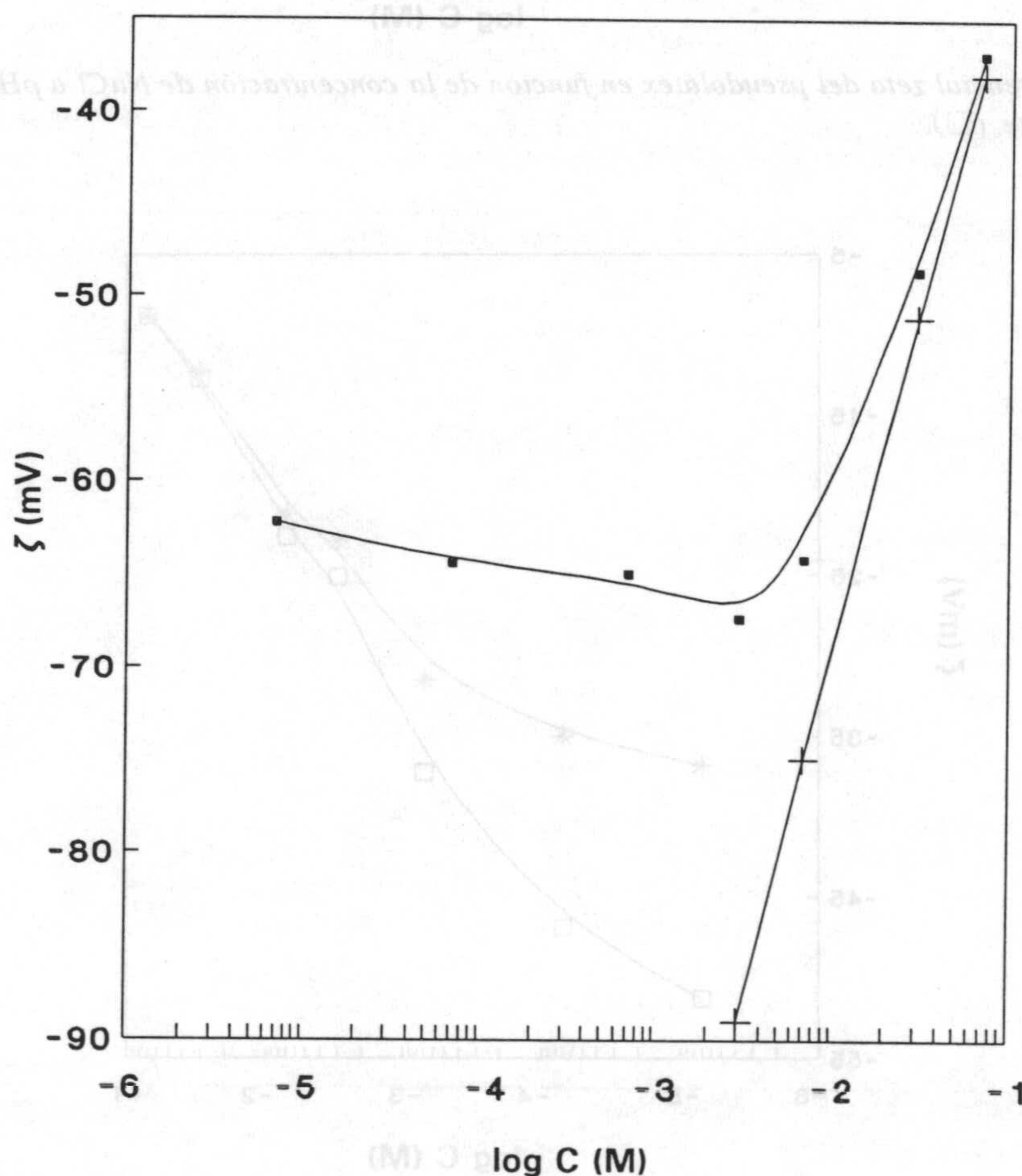


Figura III.29. Potencial zeta del pseudolátex en función de la concentración de LiCl a pH 10. Smoluchowski (•) y O'Brien-White (+).

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

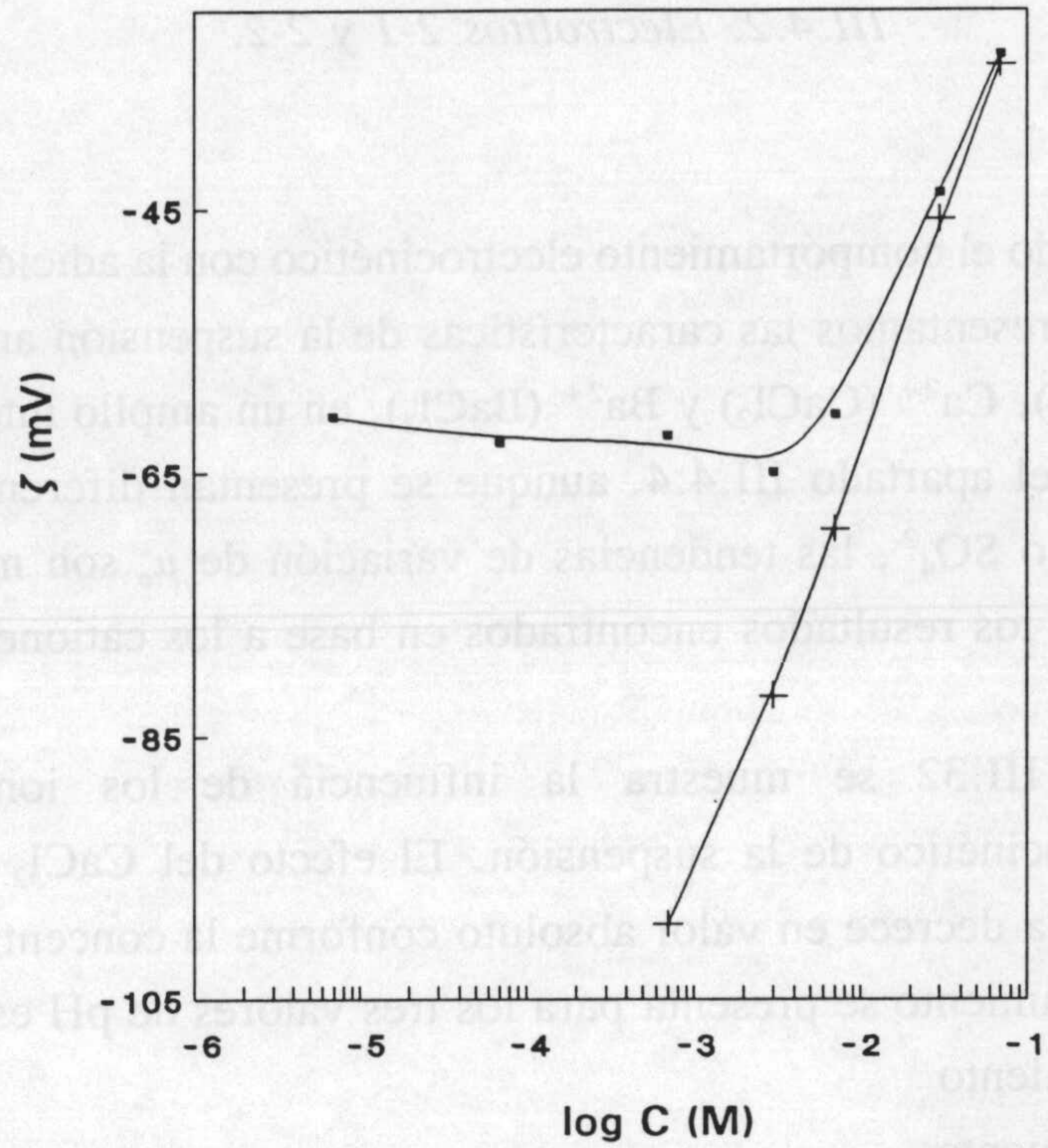


Figura III.30. Potencial zeta del pseudolátex en función de la concentración de NaCl a pH 10. Smoluchowski (•) y O'Brien-White (+).

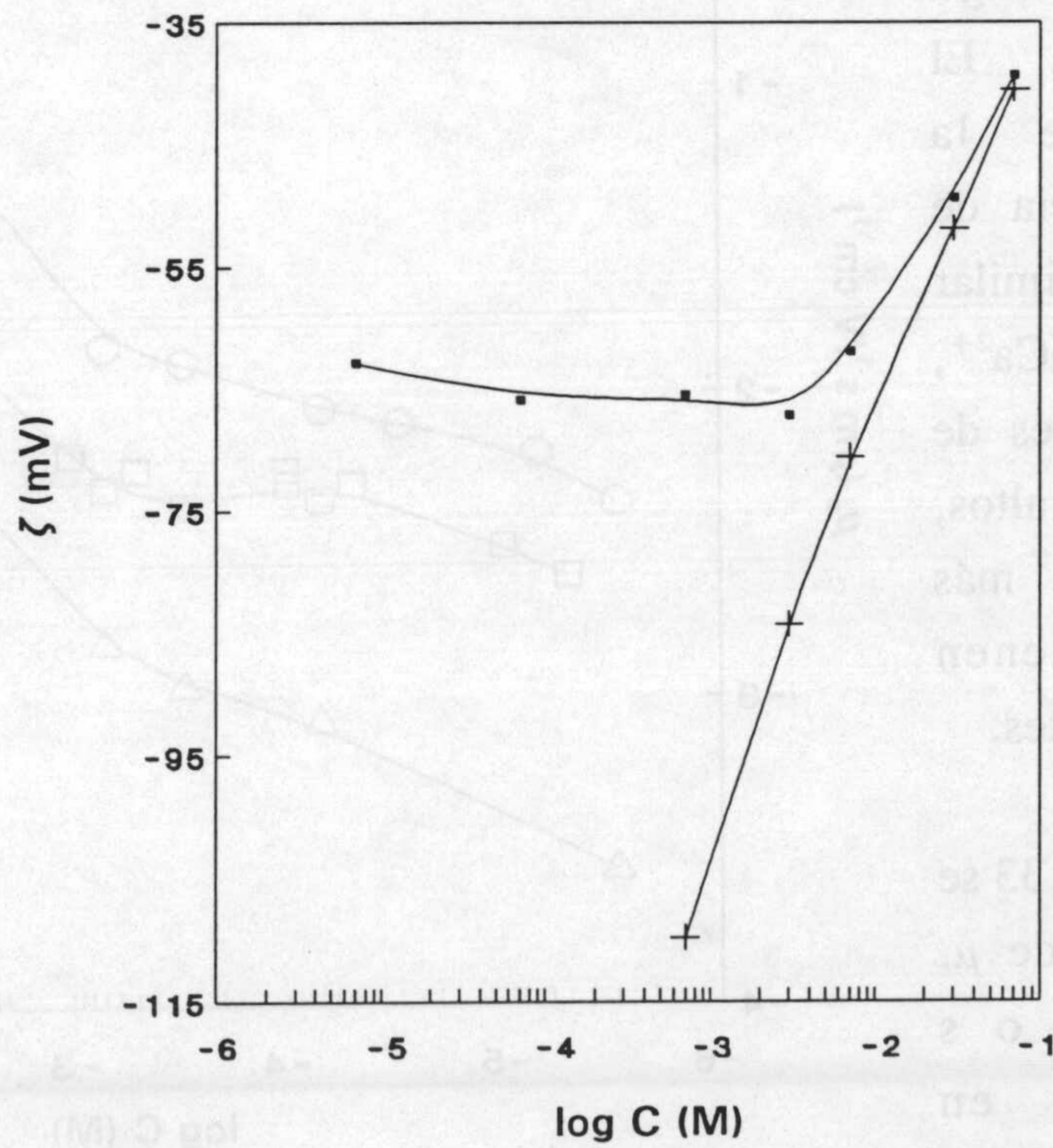


Figura III.31. Potencial zeta del pseudolátex en función de la concentración de KCl a pH 10. Smoluchowski (•) y O'Brien-White (+).

III. Caracterización electrocinética

III.4.2. Electrolitos 2-1 y 2-2.

Una vez estudiado el comportamiento electrocinético con la adición de electrolitos que aportan cationes M^+ , presentamos las características de la suspensión ante cationes M^{2+} , en concreto Mg^{2+} ($MgSO_4$), Ca^{2+} ($CaCl_2$) y Ba^{2+} ($BaCl_2$), en un amplio intervalo de valores de pH. Como se verá en el apartado III.4.4, aunque se presentan diferencias cuantitativas al utilizar los aniones Cl^- o SO_4^{2-} , las tendencias de variación de μ_e son muy similares con lo cual podremos explicar los resultados encontrados en base a los cationes M^{2+} .

En la Figura III.32 se muestra la influencia de los iones Ca^{2+} sobre el comportamiento electrocinético de la suspensión. El efecto del $CaCl_2$ fue el esperado: la movilidad electroforética decrece en valor absoluto conforme la concentración de electrolito aumenta. Este comportamiento se presenta para los tres valores de pH estudiados: 4, natural (6) y 10. Este decrecimiento de $|\mu_e|$ se debe lógicamente a la presencia de iones Ca^{2+} en el interior de la d.c.e. que apantallan la carga superficial negativa. El comportamiento de la suspensión en presencia de otros cationes M^{2+} es similar al presentado para el Ca^{2+} , siempre que los valores de pH no sean muy altos, donde, como se verá más adelante, se obtienen resultados muy diferentes.

En la Figura III.33 se presentan los valores de μ_e encontrados experimentalmente en función de la concentración

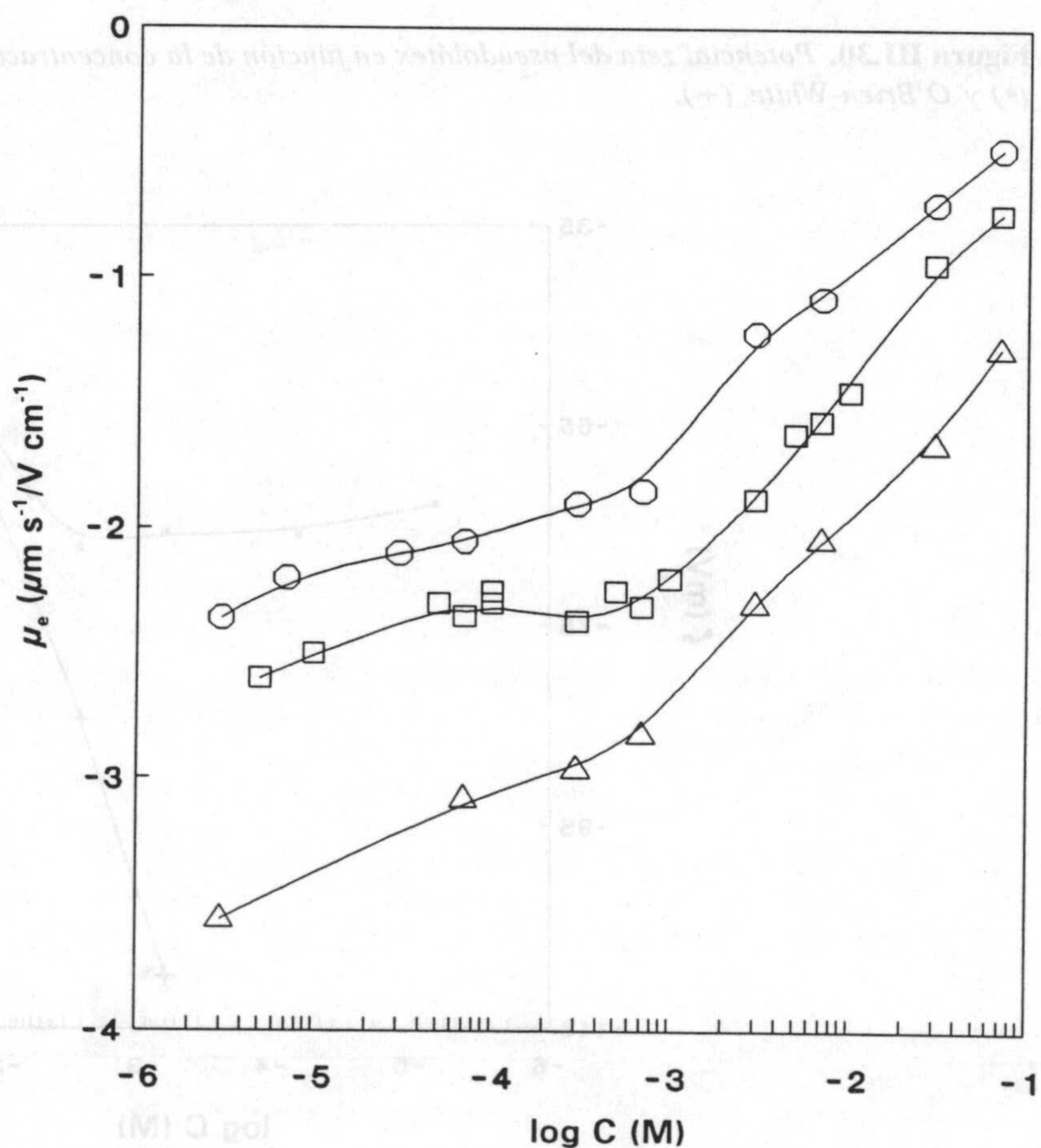


Figura III.32. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de $CaCl_2$. pH: 4 (O), 6 (□) y 10 (Δ).

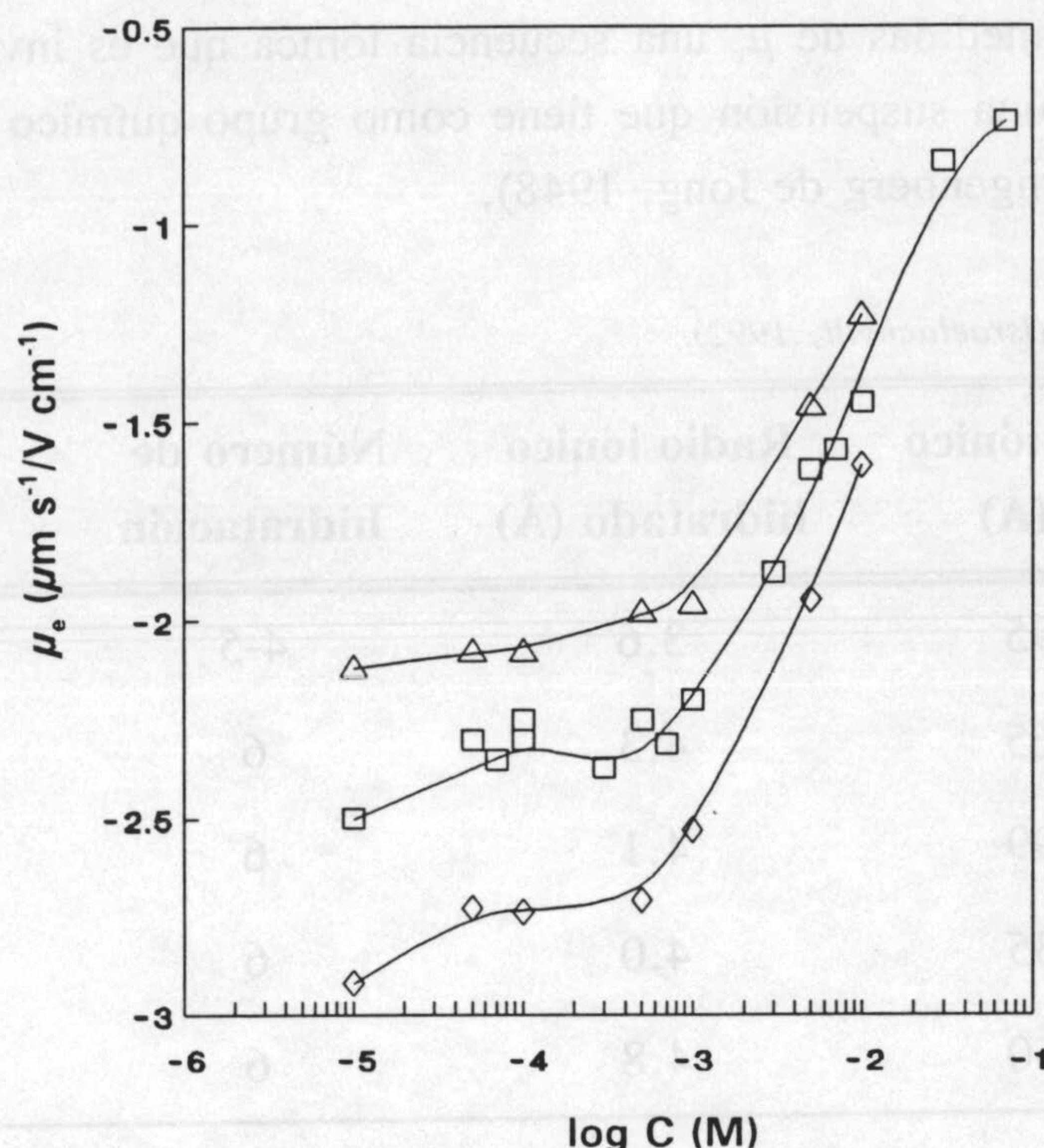


Figura III.33. Movilidad electroforética del pseudolátex a pH 6 en función de la concentración de: $MgSO_4$ (Δ), $CaCl_2$ (\square) y $BaCl_2$ (\diamond).

de distintos cationes divalentes a pH natural (pH 6). Tres son los aspectos a resaltar de dicha gráfica:

1. La existencia de una tendencia común de variación de μ_e al aumentar la concentración de electrolito,
2. La existencia de un orden en la capacidad de disminuir μ_e para una misma concentración de electrolito: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$,
3. El decrecimiento de los valores de μ_e es constante, no presentándose máximo de $|\mu_e|$ a una concentración intermedia.

En cuanto al segundo aspecto, se observa claramente que los valores de movilidad electroforética de la suspensión, en las mismas condiciones de pH y concentración de electrolitos, son menores cuando el catión presente es Mg^{2+} que Ca^{2+} y los valores más negativos se presentan cuando el catión es Ba^{2+} . Este orden encontrado para los cationes M^{2+} es inverso al orden en el que dichos cationes interaccionan más fuertemente con el ión sulfato en medio acuoso, ver Tabla III.3. Nos encontramos, como en el caso de electrolitos 1-1, con

III. Caracterización electrocinética

que obtenemos en las medidas de μ_e una secuencia iónica que es inversa a la que cabría esperar en el caso de una suspensión que tiene como grupo químico superficial al grupo sulfato (Overbeek y Bungenberg de Jong, 1948).

Tabla III.3. Radios iónicos (Israelachvili, 1992).

Ión	Radio iónico (Å)	Radio iónico hidratado (Å)	Número de hidratación	Vida media (s)
Na ⁺	0.95	3.6	4-5	10 ⁻⁹
Mg ²⁺	0.65	4.3	6	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵
Ca ²⁺	0.99	4.1	6	10 ⁻⁸
Ba ²⁺	1.35	4.0	6	-
Al ³⁺	0.50	4.8	6	10 ⁻¹ -1

Resta comentar el tercer aspecto mencionado de la Figura III.33. Como se puede ver, el decrecimiento de los valores de μ_e es monotono, no presentandose máximo en $|\mu_e|$ para una concentración de electrolito intermedia como ocurría en el caso de electrolitos 1-1. La alta fuerza iónica que se obtiene en presencia de estos electrolitos comparada con los electrolitos 1-1 puede explicar la ausencia del máximo en los valores de $|\mu_e|$, ya que un posible mecanismo que aumente la μ_e hasta el máximo será eliminado por la alta conductividad del medio de dispersión.

Una vez estudiado el efecto de los tres cationes M²⁺ a pH natural, así como distintas concentraciones de Ca²⁺ a distintos valores de pH, nos queda estudiar el efecto de los cationes Ba²⁺ y Mg²⁺ a otros valores de pH. Mientras que el catión Ba²⁺ provoca un comportamiento de la suspensión similar al Ca²⁺, el efecto del catión Mg²⁺ sobre el comportamiento electrocinético de la suspensión es diferente a altos valores de pH.

En la Figura III.34 se presenta la variación de μ_e para distintas concentraciones de MgSO₄ a pH 4, 6 y 10. Si comparamos estos resultados con los que se encuentran para el Ca²⁺ (Figura III.32) destacan dos aspectos:

1. Tanto a pH natural (pH 6) como a pH ácido (pH 4) el comportamiento de los cationes divalentes es el mismo,

2. A pH 10 el catión Mg^{2+} se diferencia al reducir notablemente los valores de μ_e de la suspensión.

Se puede ver que a medida que aumenta la concentración de Mg^{2+} la reducción de μ_e es más importante y para una concentración de 10^{-2} M, a pH 10, se alcanzan valores de μ_e similares a los encontrados, a la misma concentración, a pH 4. Sin duda estamos ante un mecanismo de interacción electrolito-partículas distinto al exhibido para este electrolito a valores de pH inferiores; en estas condiciones, el comportamiento difiere del resto de cationes divalentes estudiados.

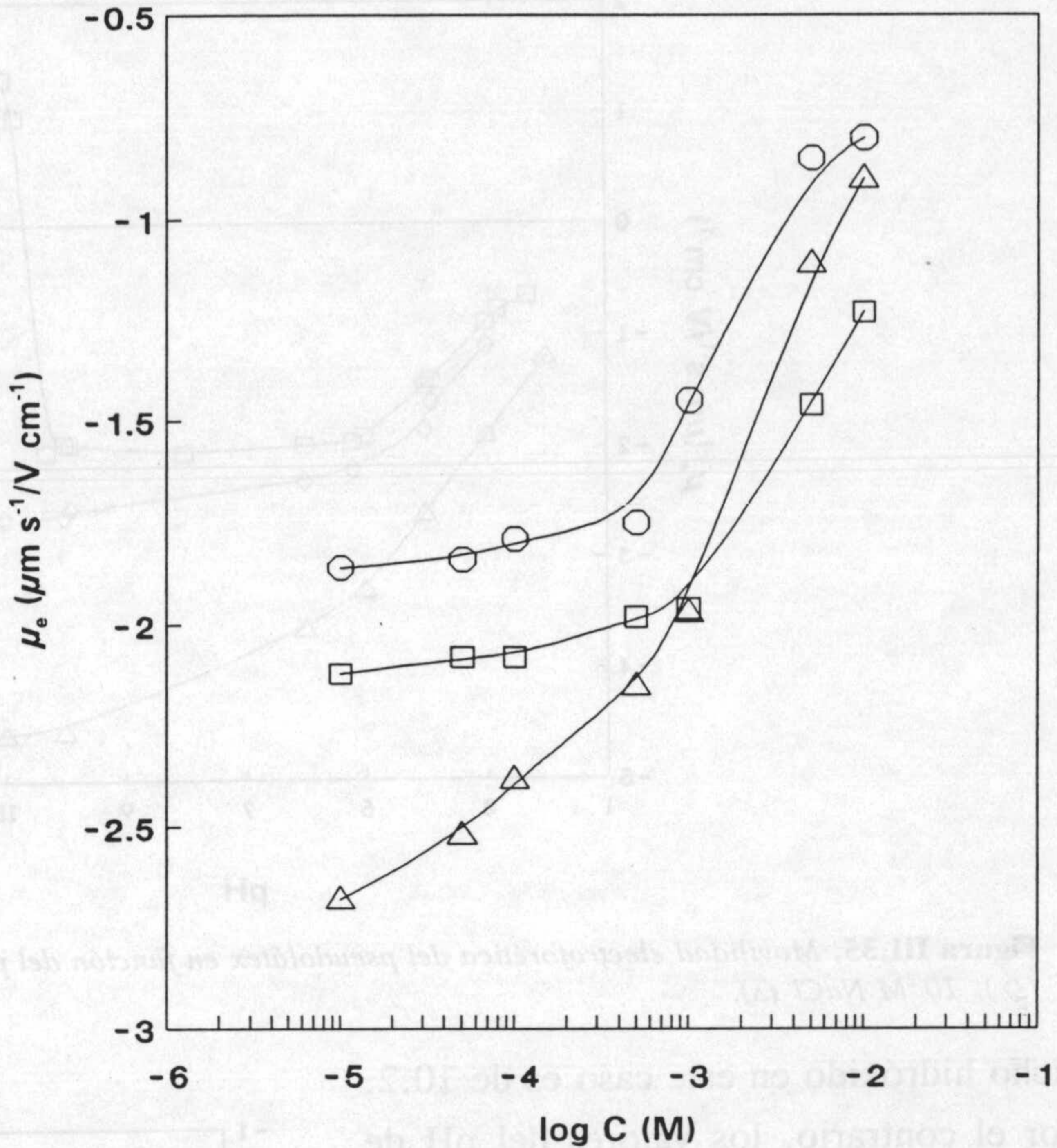


Figura III.34. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de $MgSO_4$. Los valores de pH estudiados son: 4 (○), 6 (□) y 10 (Δ).

Para estudiar con mayor extensión este comportamiento anómalo nos planteamos seguir la variación de la μ_e para distintos valores de pH, fijada una concentración de electrolito. En la Figura III.35 se muestra la variación de la movilidad de la suspensión con el pH cuando se añade una concentración 10^{-3} M de Ca^{2+} , cuando se añade Mg^{2+} en igual concentración molar y como referencia el valor de μ_e a distintos valores de pH con 10^{-2} M de NaCl. Al comparar el comportamiento electrocinético de la suspensión en las tres condiciones que se presentan en esta gráfica se observa claramente que las diferencias en el comportamiento de la suspensión con Mg^{2+} frente a otros cationes M^+ y M^{2+} comienzan a partir de valores de pH ≈ 10 , valor de pH próximo al pH de precipitación del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, para una concentración de Mg^{2+} de 10^{-3} M: el pH de precipitación de

III. Caracterización electrocinética

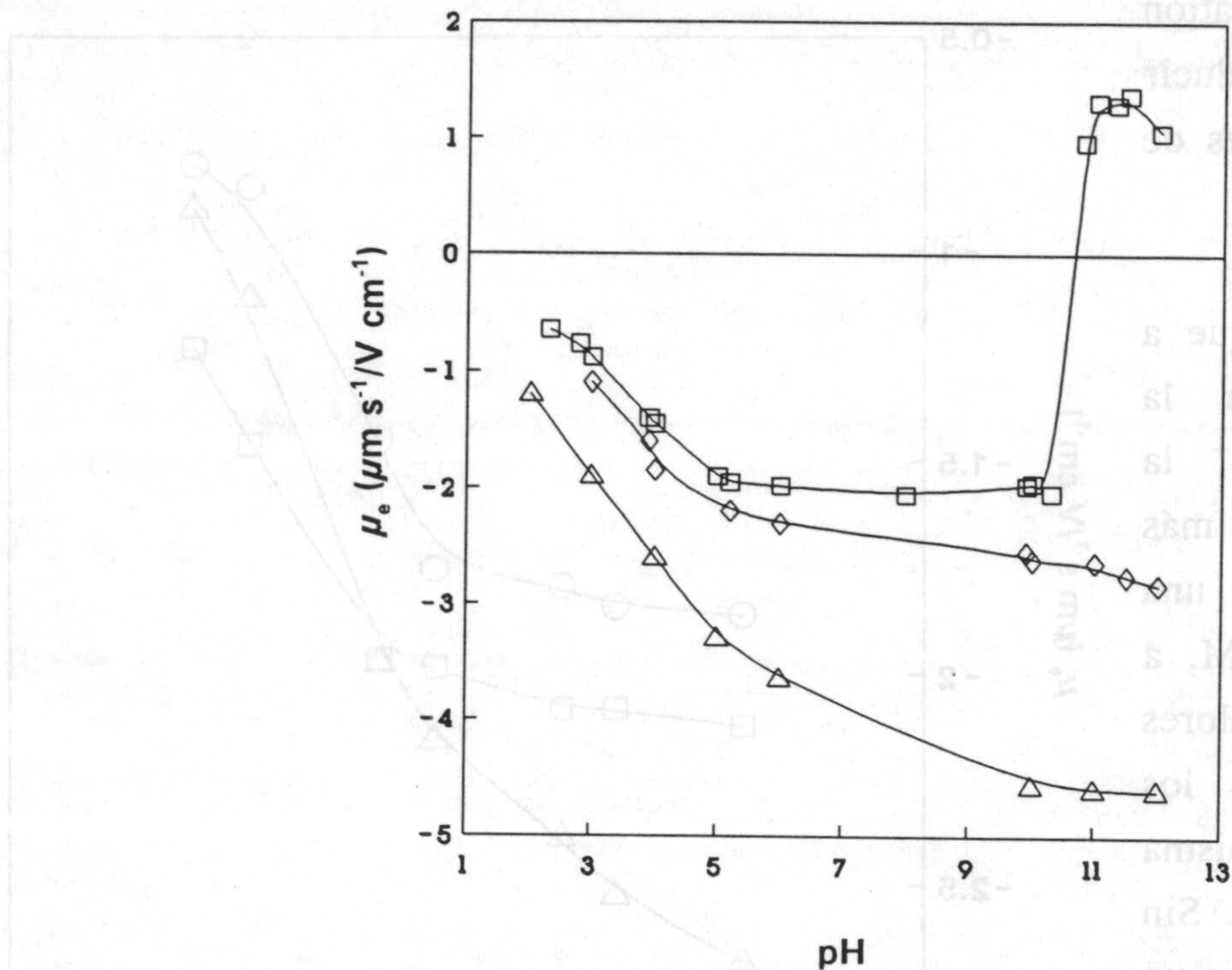


Figura III.35. Movilidad electroforética del pseudolátex en función del pH a 10^{-3}M de: MgSO_4 (\square) y CaCl_2 (\diamond). 10^{-2}M NaCl (Δ).

dicho hidróxido en este caso es de 10.2. Por el contrario, los valores del pH de precipitación de Ca(OH)_2 y Ba(OH)_2 a estas concentraciones son superiores a 12.5 (Butler, 1964) por lo que nada reseñable se aprecia para estos electrolitos en el intervalo de pH estudiado (desde pH 2 a 12). Ver Figura III.36 donde se presenta la concentración de las distintas especies en equilibrio de los iones Ca^{2+} (10^{-2}M) en función del pH, y comparar con las Figuras III.38 a y b, para el Mg^{2+} .

Centrándonos en el interesante comportamiento de la suspensión con el catión Mg^{2+} a altos valores de pH y con el ánimo de estudiar este fenómeno con

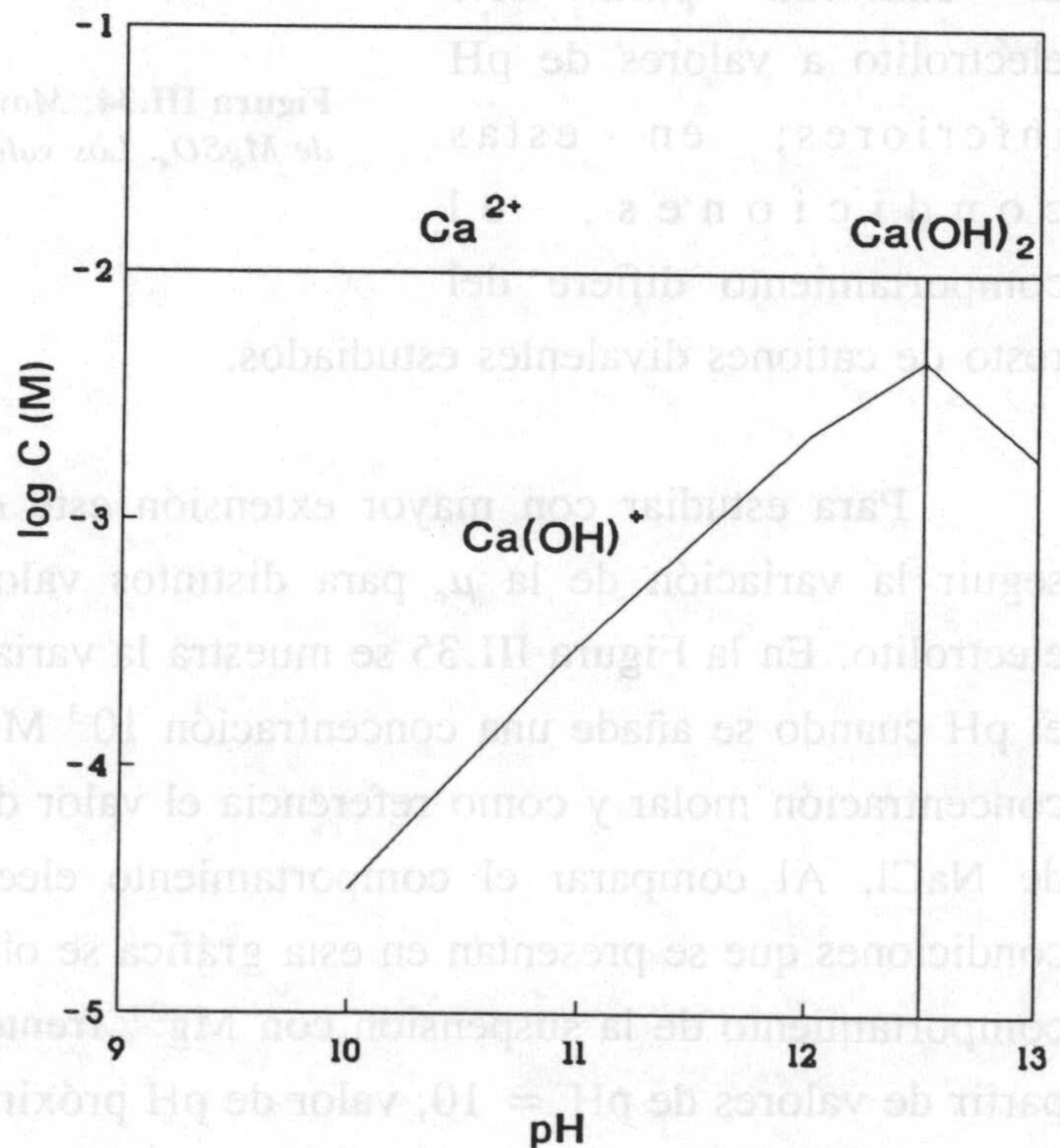


Figura III.36. Concentración de las distintas especies existentes en disolución 10^{-2}M de Ca^{2+} , en función del pH.

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

más atención, nos planteamos estudiar la movilidad de la suspensión en presencia de otras concentraciones de Mg^{2+} en el rango de pH 2-12. Así, en la Figura III.37 se muestra la variación de μ_e con el pH para dos concentraciones de Mg^{2+} : 10^{-2} y 10^{-3} M. Para ambas concentraciones el comportamiento es similar y la tendencia general observada es la descrita por James y Healy (1972 a,b,c), con la salvedad de que nuestra suspensión no presenta el llamado CR.1 (Charge Reversal.1), ya que la suspensión presenta μ_e negativa en el intervalo de pH estudiado. Como característica más importante debe mencionarse el brusco aumento de la μ_e a $pH \approx 10$, dependiendo de la concentración de electrolito, donde la movilidad electroforética pasa de valores negativos a positivos en un pequeño intervalo de pH. Este cambio o inversión del signo de la carga, que fue llamado CR.2 por los investigadores antes mencionados, se explica por la formación del precipitado $Mg(OH)_2$ sobre la superficie de las partículas de la suspensión. El cambio de signo de la carga (CR.2) se produce a un valor de pH distinto según la concentración de electrolito (ver Figura III.37), puesto que es distinto el pH de precipitación del hidróxido dependiendo de la concentración de electrolito según se puede ver en las Figuras III.38a y III.38b en las que se presenta la concentración de las distintas especies en equilibrio de los iones Mg^{2+} , a dos concentraciones distintas, para distintos valores de pH.

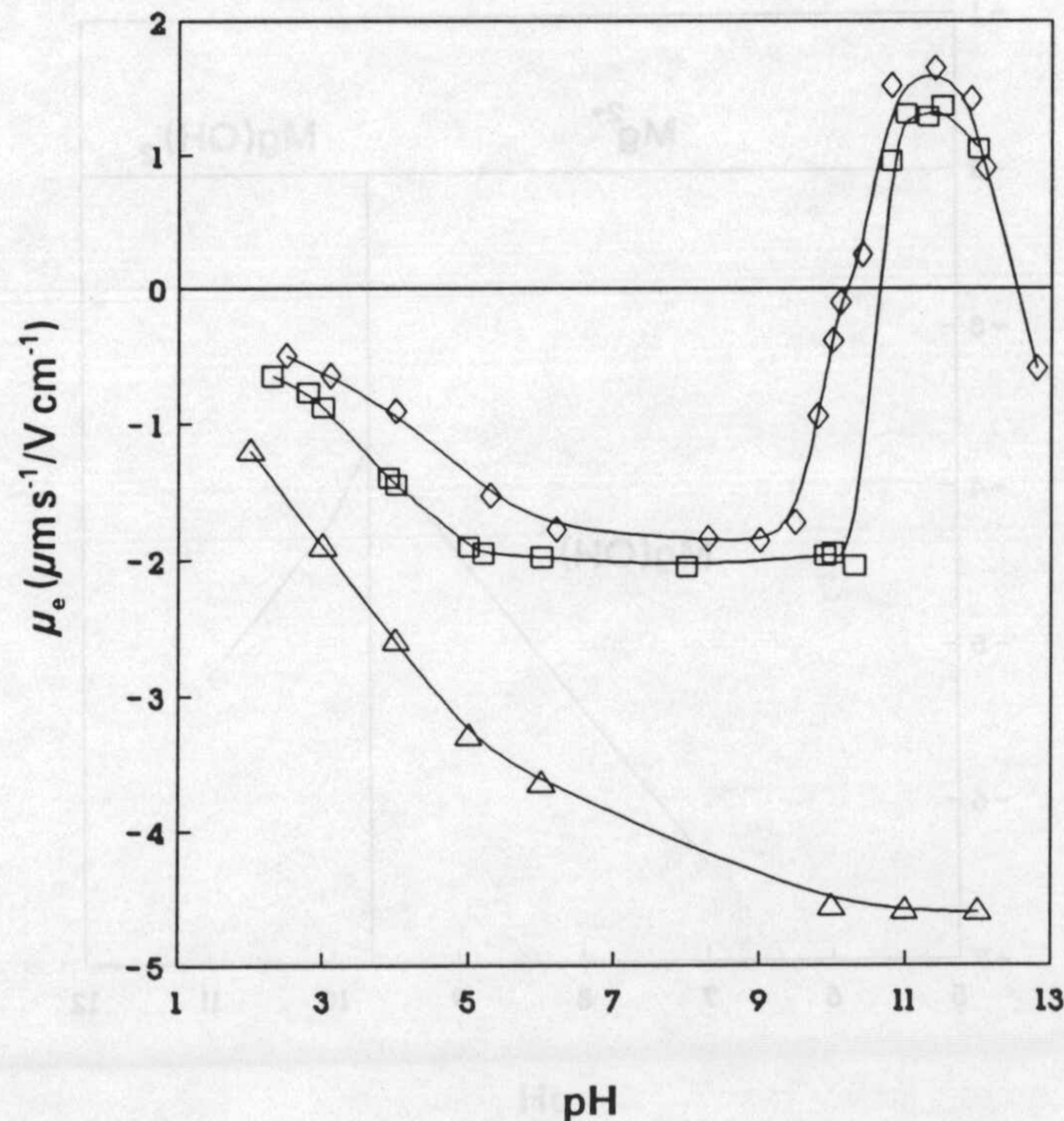


Figura III.37. Movilidad electroforética del pseudolátex en función del pH en presencia de: $10^{-3}M MgSO_4$ (\square) y $10^{-2}M MgSO_4$ (\diamond). $10^{-2}M NaCl$ (\triangle).

III. Caracterización electrocinética

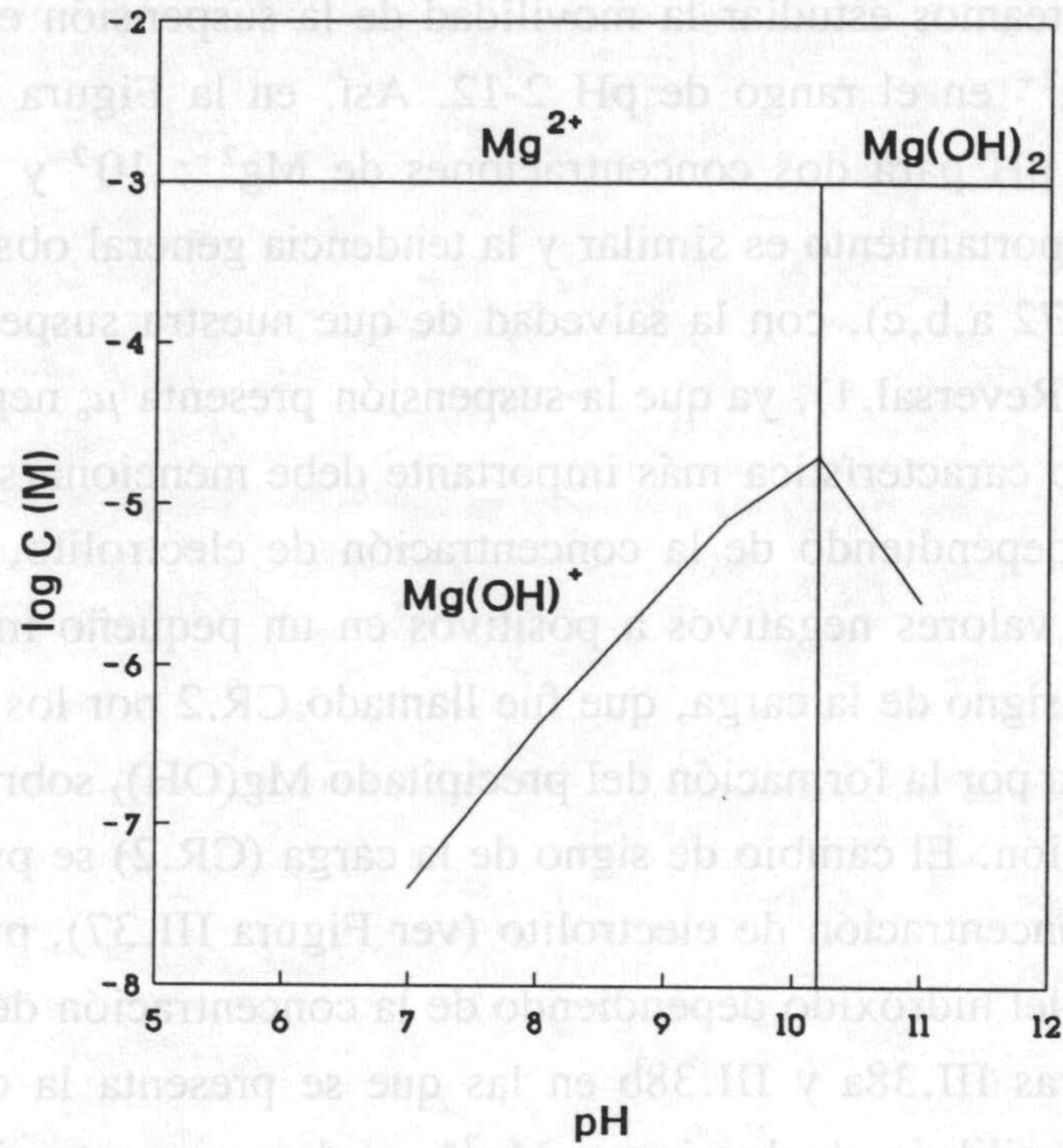


Figura III.38a. Concentración de las distintas especies existentes en disolución $10^3 M$ de Mg^{2+} , en función del pH.

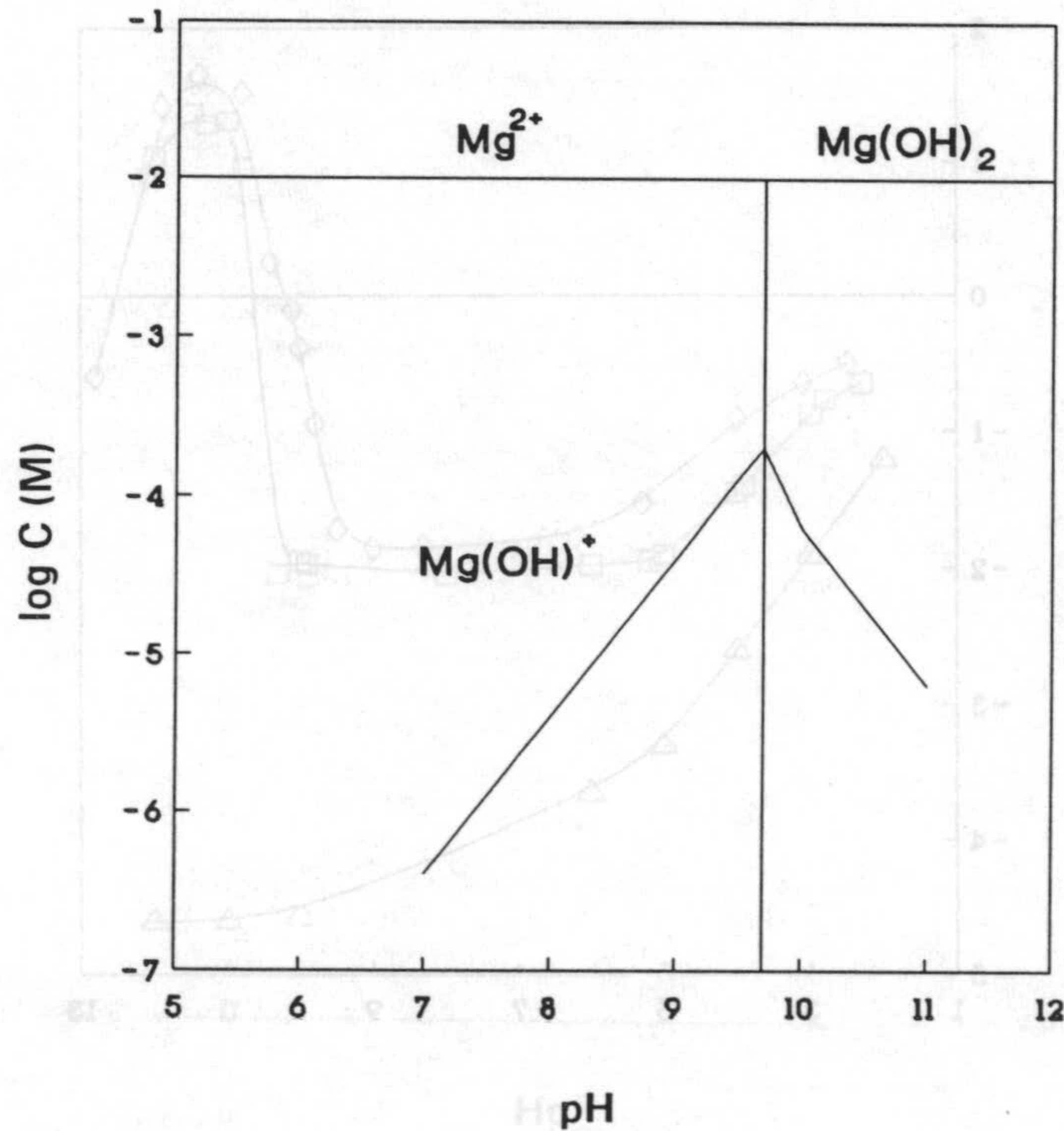


Figura III.38b. Concentración de las distintas especies existentes en disolución $10^2 M$ de Mg^{2+} , en función del pH.

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

Para valores de pH superiores ($\text{pH} > 10$) el comportamiento observado puede ser explicado suponiendo el recubrimiento, al menos parcial, de las partículas por el hidróxido formado. Según James y Healy (1972c), cuanto más completo es el recubrimiento de las partículas por el hidróxido precipitado, más se acercará la curva de μ_e a la del propio hidróxido; de ahí que para distintas concentraciones de electrolito las curvas no coincidan y se aparten de la que corresponde al hidróxido a medida que la concentración de electrolito disminuye.

A valores de pH superiores se observa un nuevo cambio de signo de la carga (CR.3) que coincidirá con el punto de carga nula (p.z.c.) del óxido metálico hidratado: pH 12 (Nicolau y Menard, 1992).

Por último, cabe señalar que se obtiene el punto CR.2 no sólo más próximo sino incluso mayor al pH de precipitación del hidróxido en el seno de la disolución de lo que se presenta en otros trabajos publicados (James y Healy, 1972 a,b,c; Nicolau y Menard, 1992). Se encuentra que cuando la concentración de Mg^{2+} es 10^{-2} M el CR.2 es 10.0 frente al valor del pH de precipitación del hidróxido, 9.7. En el caso de 10^{-3} M de Mg^{2+} el valor de pH al que ocurre el CR.2 es 10.5 frente a 10.2 del valor de precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Estos hechos junto con los obtenidos en el caso de La^{3+} que presentaremos más adelante, no están de acuerdo con el modelo de CR (Charge Reversal) de James y Healy (1972 a,b,c).

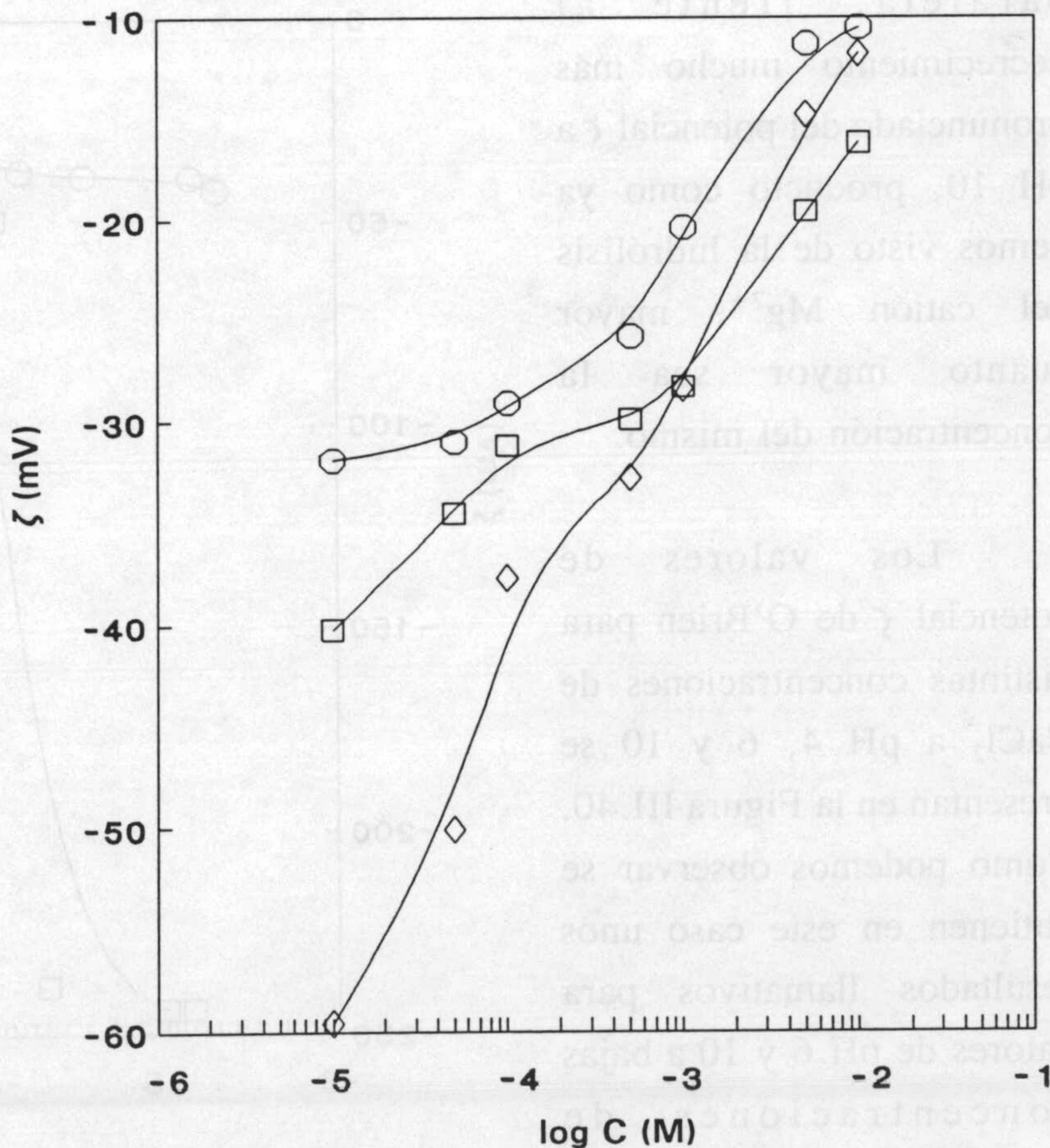


Figura III.39. Potencial zeta (O'Brien-White) en función de la concentración de MgSO_4 a pH: 4 (○), 6 (□) y 10 (◇).

III. Caracterización electrocinética

En nuestro caso no parece válida la hipótesis de que el campo eléctrico de la superficie induce la precipitación en la interfase a valores de pH inferiores a los de precipitación en el seno de la disolución. La base de esta discrepancia con otros trabajos existentes en la bibliografía, a la que sí parece ajustarse este modelo, puede ser la superficie de las partículas utilizadas, generalmente partículas inorgánicas, frente a nuestra suspensión de partículas poliméricas.

Presentamos ahora los datos de potencial zeta (ζ) obtenidos. En la Figura III.39 se muestra el potencial ζ de O'Brien de la suspensión con distintas concentraciones de electrolito MgSO_4 a los valores de pH estudiados. No introducimos en la figura los valores obtenidos de potencial ζ Smoluchowski para no complicar la figura, sabiendo que dichos valores reflejan la misma tendencia de variación que la μ_e .

Tanto a pH 4 como 6, el potencial ζ decrece con el aumento de la concentración de electrolito de una forma paralela, frente al decrecimiento mucho más pronunciado del potencial ζ a pH 10, producto como ya hemos visto de la hidrólisis del catión Mg^{2+} , mayor cuanto mayor sea la concentración del mismo.

Los valores de potencial ζ de O'Brien para distintas concentraciones de CaCl_2 a pH 4, 6 y 10 se presentan en la Figura III.40. Como podemos observar se obtienen en este caso unos resultados llamativos para valores de pH 6 y 10 a bajas concentraciones de electrolito. A pH 6 para

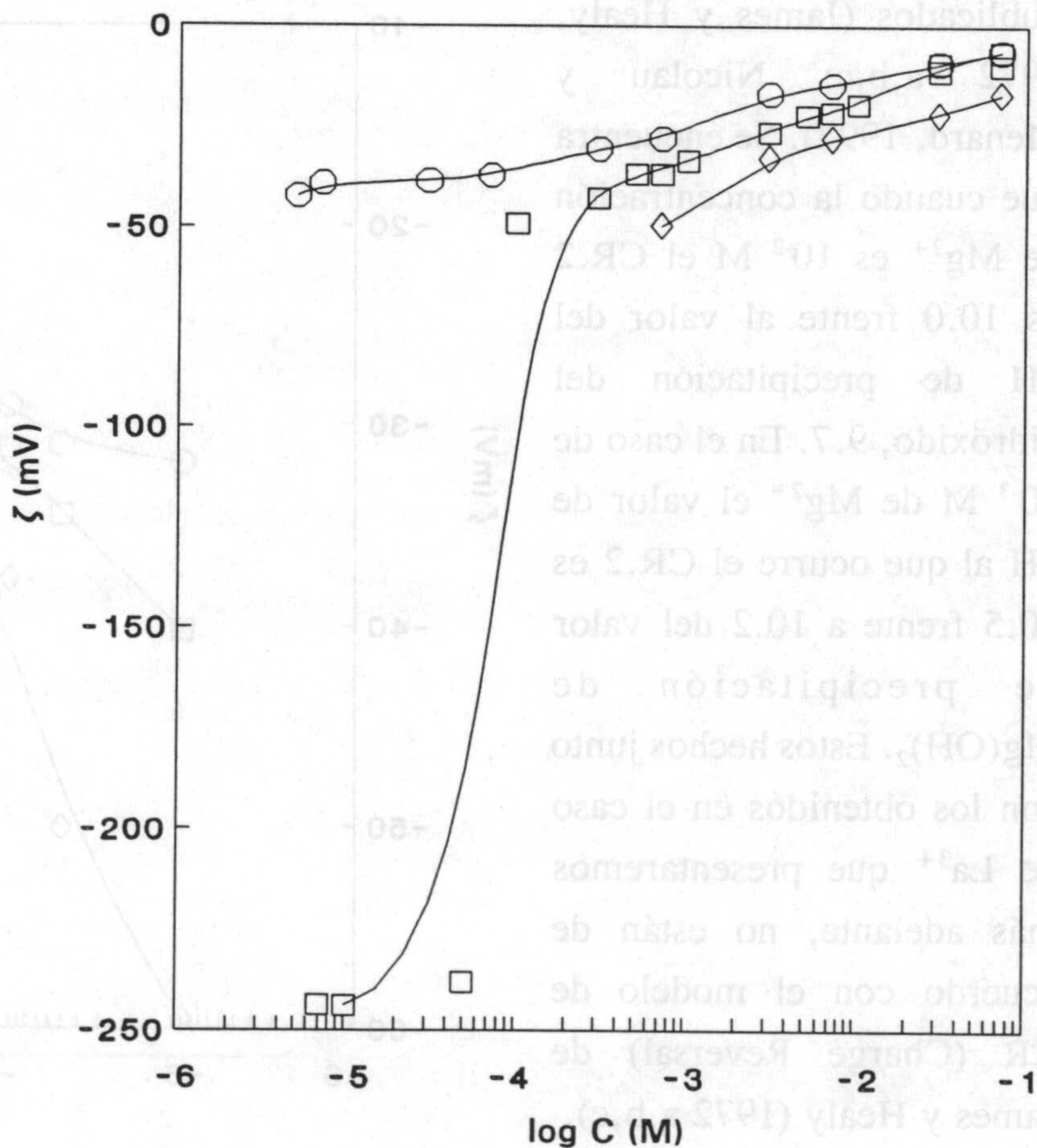


Figura III.40. Potencial zeta (O'Brien-White) en función de la concentración de CaCl_2 a pH: 4 (○), 6 (□) y 10 (◇).

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

concentraciones inferiores a 10^{-4} M se observa un salto brusco en los valores de potencial ζ calculados con la teoría de O'Brien desde -50 mV hasta -250 mV, manteniéndose aproximadamente constante para concentraciones inferiores. Para concentraciones superiores la tendencia de variación del potencial ζ es la de decrecimiento constante. Este decrecimiento es similar al encontrado en todo el rango de concentraciones estudiadas a pH 4. A pH 10, al igual que a pH 6, obtenemos un conjunto de valores (para concentraciones superiores a 5×10^{-4} M) donde se observa un decrecimiento constante de los valores de potencial ζ con el aumento de la concentración de electrolito. Para concentraciones inferiores a 5×10^{-4} M no obtenemos datos con el programa anteriormente mencionado, suponiéndose que también se obtiene un brusco salto en los valores de potencial hasta valores superiores a -250 mV en valor absoluto.

Una comparación entre los valores de potencial ζ obtenidos para la suspensión ante los tres cationes divalentes estudiados se presenta en la Figura III.41. Se muestra tanto el potencial ζ obtenido por Smoluchowski como el obtenido por la teoría de O'Brien, para la suspensión al añadir distintas concentraciones de Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} , a pH natural. Como ya hemos mencionado anteriormente, los valores de potencial ζ Smoluchowski presentan la misma tendencia de variación que los valores de μ_e y esto es razonable que sea así porque en la transformación de los valores de μ_e en valores de potencial ζ con esta teoría sólo se multiplica por constantes propias del medio de dispersión (ϵ , η) que se suponen las mismas en el interior de la d.c.e..

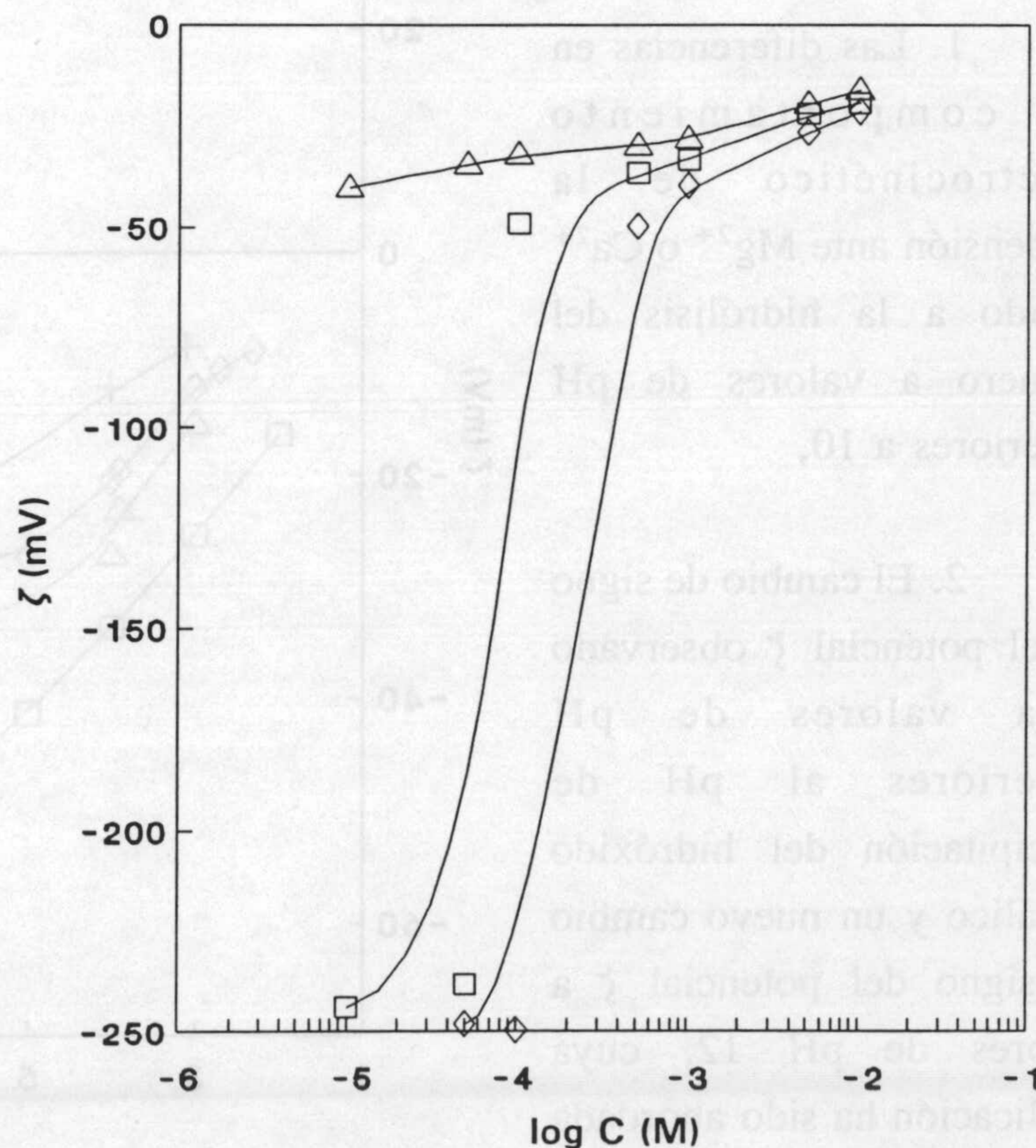


Figura III.41. Potencial zeta (O'Brien-White) en función de la concentración de: $MgSO_4$ (Δ), $CaCl_2$ (\square) y $BaCl_2$ (\diamond). pH 6.

III. Caracterización electrocinética

Por el contrario, al aplicar la teoría de O'Brien y White para el cálculo de potencial ζ a partir de los datos de μ_e obtenemos que la concordancia en la variación de los datos del potencial con los de la μ_e sólo se obtiene a altas concentraciones de electrolito. Como se puede ver en la Figura III.41 a bajas concentraciones de electrolito se produce, en el caso de los cationes Ca^{2+} y Ba^{2+} , un brusco aumento en valor absoluto del potencial ζ : en el caso del Ca^{2+} para concentraciones inferiores a 10^{-4}M el potencial pasa de -50 mV a -250 mV , mientras que para el Ba^{2+} es a concentraciones inferiores a $5 \times 10^{-4}\text{M}$ cuando se produce un salto de características similares.

Por último, presentamos en la Figura III.42 la variación de los valores de potencial ζ de O'Brien correspondientes a la suspensión con concentraciones constantes (10^{-3} M) de los electrolitos: MgSO_4 y CaCl_2 , a distintos valores de pH entre 2 y 12. En estos casos los valores de potencial ζ calculados por ambas teorías son prácticamente coincidentes.

De esta figura cabe destacar dos aspectos:

1. Las diferencias en el comportamiento electrocinético de la suspensión ante Mg^{2+} o Ca^{2+} debido a la hidrólisis del primero a valores de pH superiores a 10,

2. El cambio de signo en el potencial ζ observado para valores de pH superiores al pH de precipitación del hidróxido metálico y un nuevo cambio de signo del potencial ζ a valores de pH 12, cuya explicación ha sido abordada anteriormente.

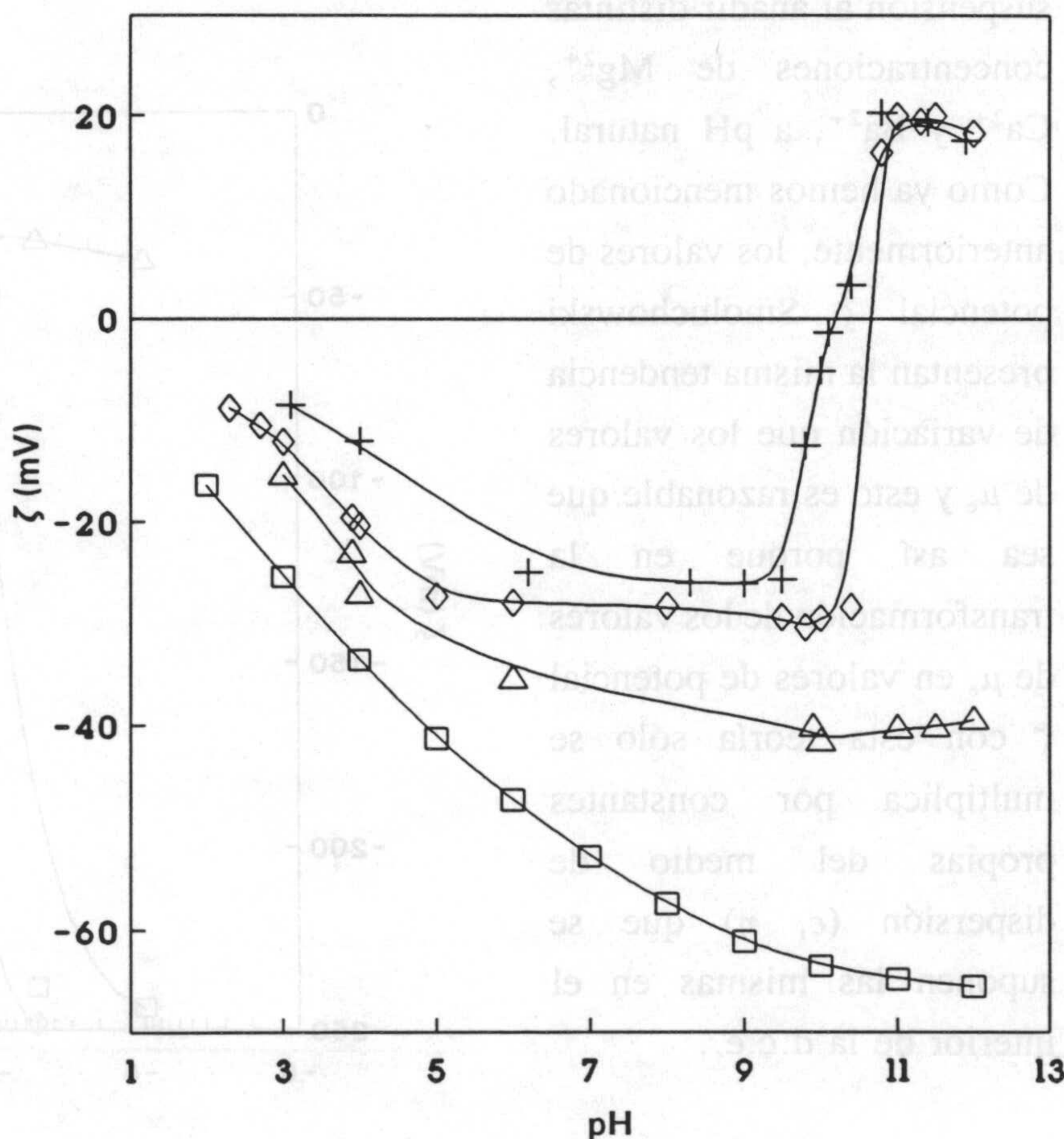


Figura III.42. Potencial zeta (O'Brien-White) en función del pH. 10^3M CaCl_2 (Δ), 10^3M (\diamond) y 10^2M MgSO_4 (+). 10^2M NaCl (\square).

III.4.3. Electrolitos 3-1.

Dado el importante efecto que, como se sabe, tienen los cationes altamente cargados sobre la carga superficial de las partículas coloidales, parece de interés considerar aquí este problema para el caso del polímero que es nuestro objeto de estudio. En este apartado consideraremos el efecto de la concentración de LaCl_3 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, en un amplio intervalo de pH, así como de AlCl_3 al pH natural de las suspensiones.

Comenzaremos nuestro estudio haciendo varias consideraciones sobre la Figura III.43 en la que se muestra la movilidad electroforética de la suspensión en función de la concentración de La^{3+} , con dos aniones distintos: Cl^- y NO_3^- , así como la de Al^{3+} , cuyo anión es Cl^- . De esta forma, al comparar el efecto de los electrolitos LaCl_3 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ las diferencias, en el caso de que existan, se deberán a la distinta interacción de los aniones. Cuando se comparen los resultados de los electrolitos AlCl_3 y LaCl_3 , la explicación deberá basarse en la naturaleza de los cationes presentes en el medio.

Los datos de la Figura III.43 muestran, en primer lugar, que la interacción de los aniones Cl^- y NO_3^- con la superficie del polímero no es significativamente distinta, dada la escasa diferencia entre el comportamiento electrocinético observado en presencia de LaCl_3 y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Nótese, sin embargo, cómo el efecto de las sales de Al y La es claramente diferente: a bajas concentraciones, el catión Al^{3+} disminuye menos la

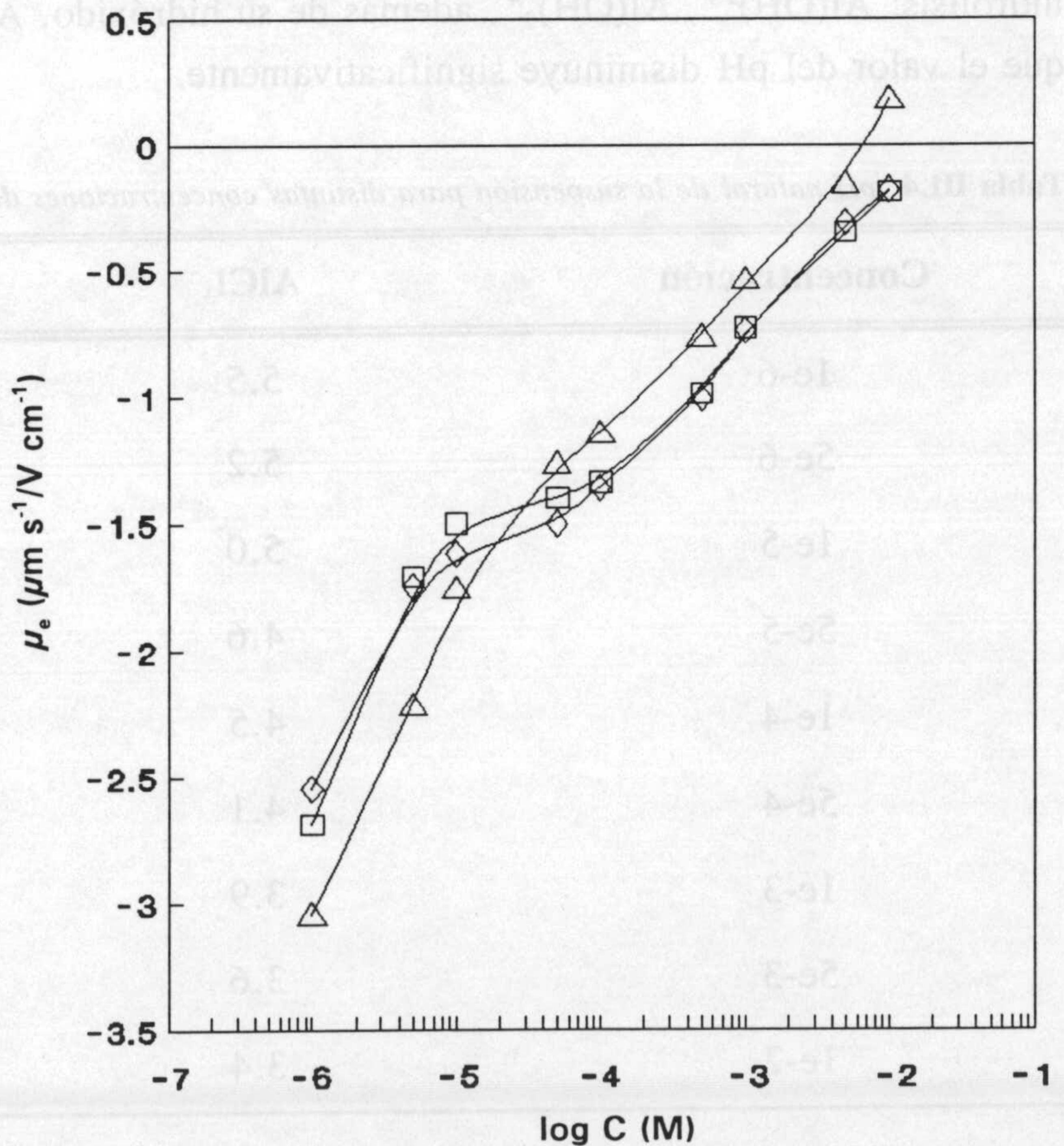


Figura III.43. Movilidad electroforética del látex en función de la concentración de: AlCl_3 (Δ), LaCl_3 (\diamond) y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (\square). pH natural.

III. Caracterización electrocinética

movilidad que el La^{3+} . Los valores de los radios iónicos hidratados mostrados en la Tabla III.3, pueden explicar este hecho: el lantano podría aproximarse más fácilmente a la superficie de la partícula, apantallando más eficazmente la carga superficial y por tanto reduciendo más la movilidad.

Sin embargo, al comparar los valores de μ_e para concentraciones superiores a 5×10^{-5} M, se observa que es el Al^{3+} el catión que reduce en mayor medida la movilidad, llegando incluso a cambiar el signo de la carga para concentraciones de electrolito $\approx 10^{-2}$ M. Este comportamiento puede entenderse al observar los valores del pH natural de la suspensión con las distintas concentraciones de electrolito, ver Tabla III.4. Las diferencias de pH para concentraciones de 10^{-5} M o inferiores son muy poco significativas, pero para concentraciones superiores se encuentra que las suspensiones con AlCl_3 presentan valores de pH inferiores a los correspondientes al LaCl_3 , debido al diferente carácter ácido-base de ambos cationes. El catión Al^{3+} es más ácido que el La^{3+} con lo que reacciona con el agua al pH de trabajo ($\text{pH} \approx 6$ inicialmente), apareciendo distintas especies producto de su hidrólisis: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, además de su hidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_3$, y protones, H^+ , con lo que el valor del pH disminuye significativamente.

Tabla III.4. pH natural de la suspensión para distintas concentraciones de electrolito.

Concentración	AlCl_3	LaCl_3
1e-6	5.5	5.8
5e-6	5.2	5.6
1e-5	5.0	5.3
5e-5	4.6	5.1
1e-4	4.5	5.1
5e-4	4.1	5.0
1e-3	3.9	4.9
5e-3	3.6	4.7
1e-2	3.4	4.5

Aunque el catión La^{3+} también se hidroliza, la diferencia está en que el pH al que esto ocurre es mayor, o de otro modo, para un mismo valor de pH la extensión de la hidrólisis es menor. Todo esto se muestra en las Figuras III.44 y III.45, (los datos de las constantes utilizadas en los cálculos de las concentraciones de las distintas especies en equilibrio se han tomado de Butler (1964)).

De esta forma podemos explicar los menores valores de $|\mu_c|$ observados experimentalmente con Al^{3+} como debidos a dos hechos que se superponen: la aparición de precipitado de hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, y la disminución del pH del medio que conlleva una disminución de μ_c .

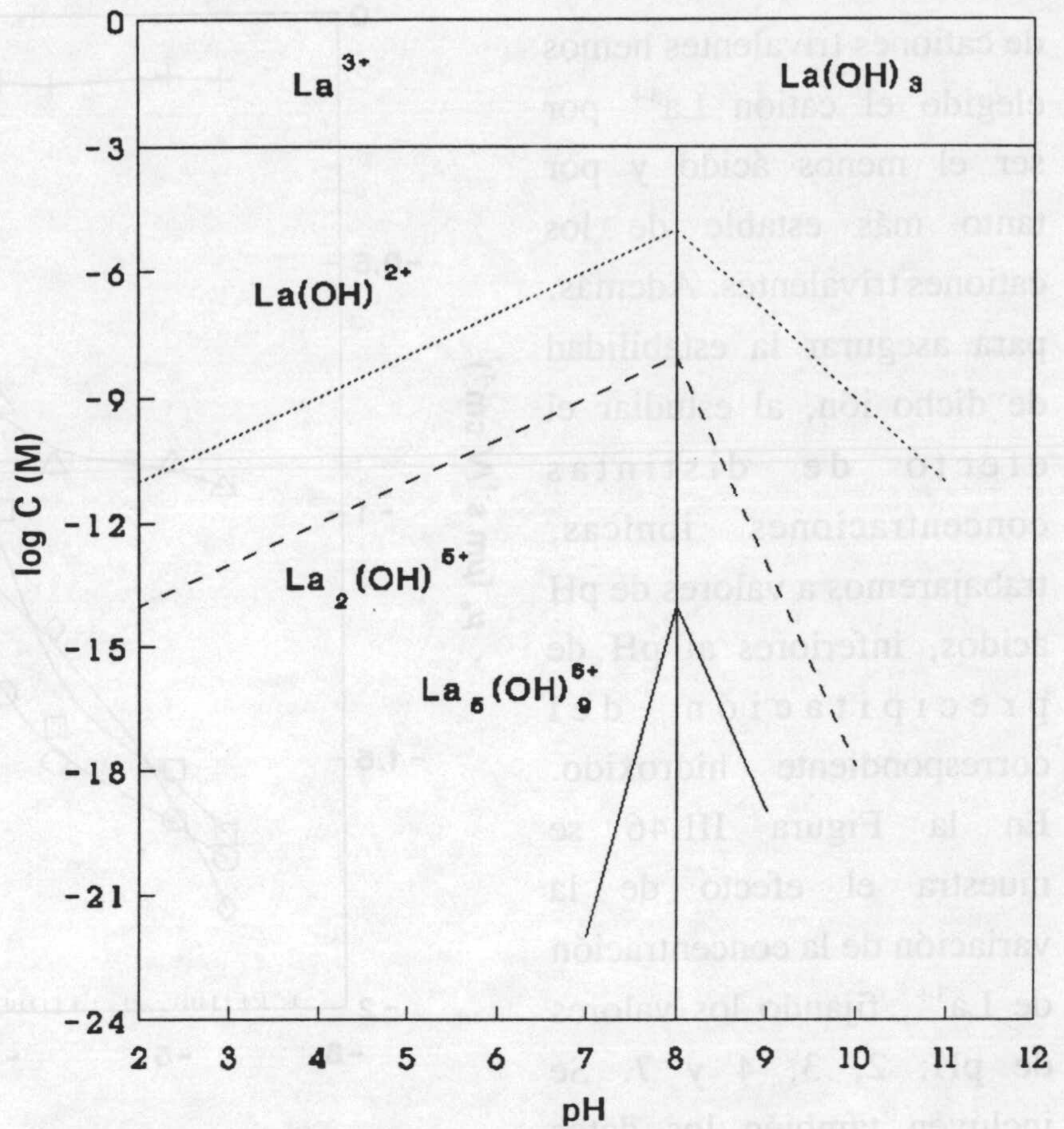


Figura III.44. Concentración de las distintas especies existentes en disolución 10^{-3}M de La^{3+} , en función del pH.

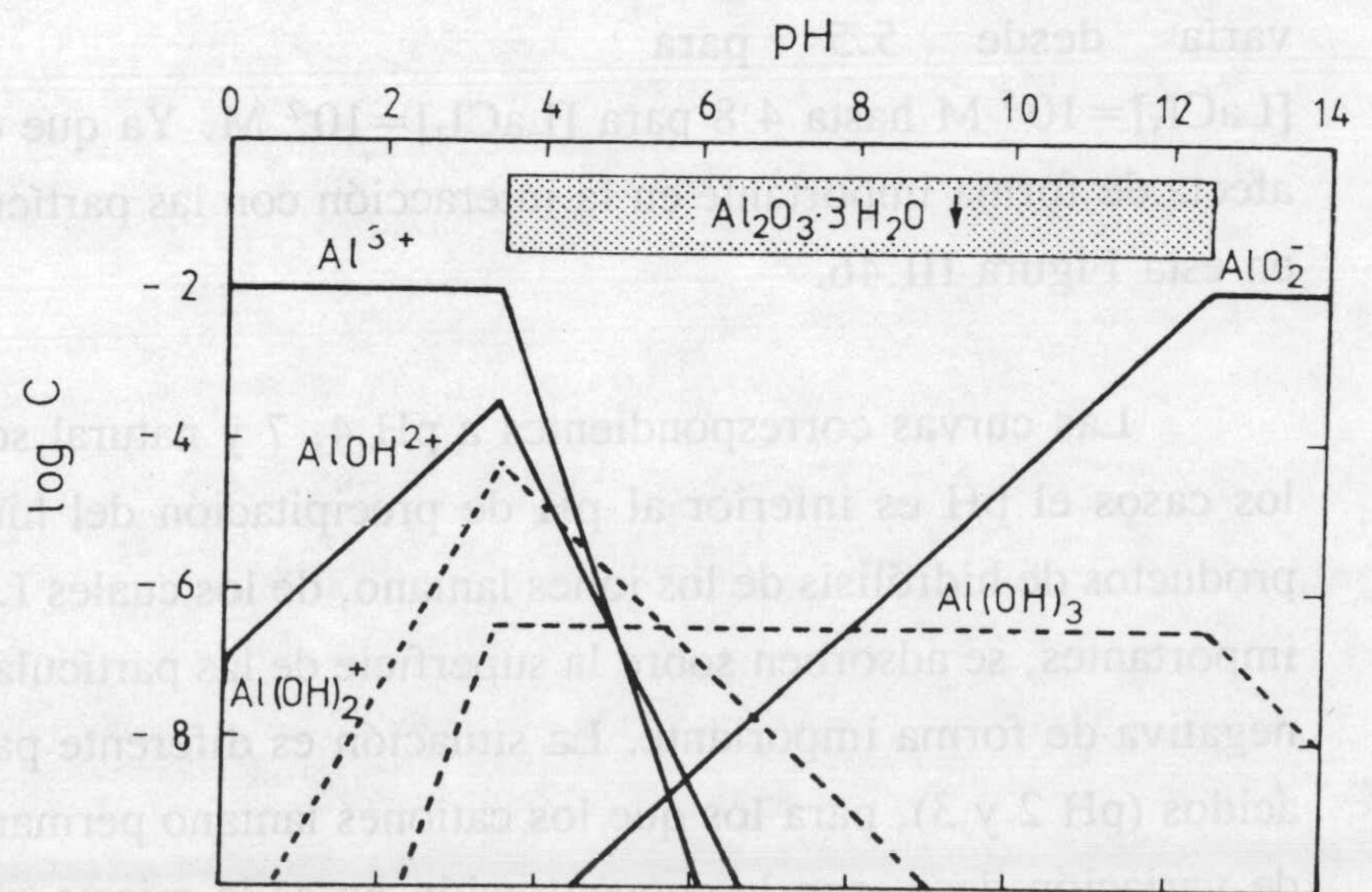


Figura III.45. Concentración de las distintas especies existentes en disolución 10^{-2}M de Al^{3+} , en función del pH (Buriel y col. 1983).

III. Caracterización electrocinética

Para estudiar el efecto de cationes trivalentes hemos elegido el catión La^{3+} por ser el menos ácido y por tanto más estable de los cationes trivalentes. Además, para asegurar la estabilidad de dicho ión, al estudiar el efecto de distintas concentraciones iónicas, trabajaremos a valores de pH ácidos, inferiores al pH de precipitación del correspondiente hidróxido. En la Figura III.46 se muestra el efecto de la variación de la concentración de La^{3+} , fijando los valores de pH: 2, 3, 4 y 7. Se incluyen también los datos correspondientes al pH natural de la suspensión, que varía desde 5.5 para

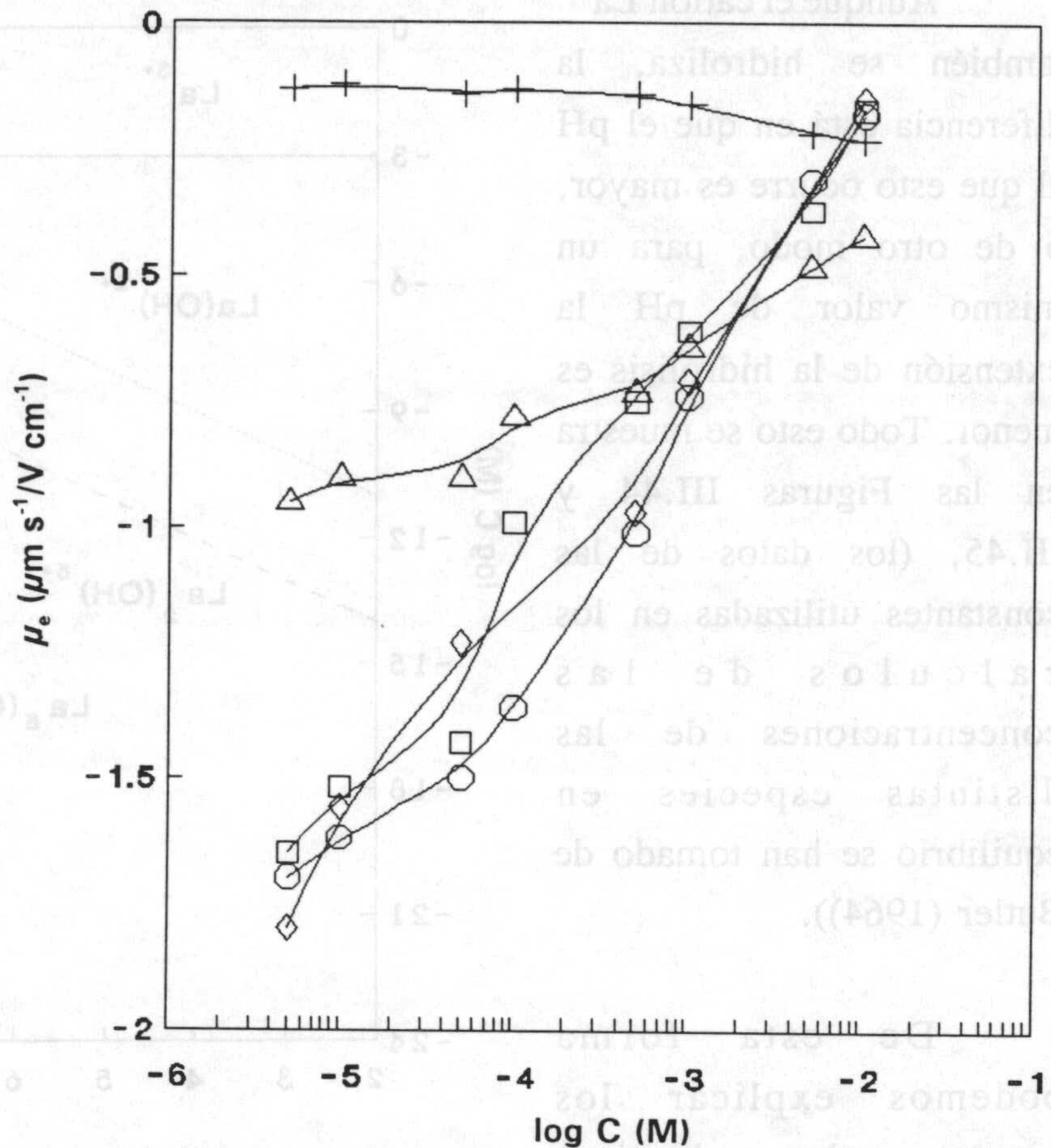


Figura III.46. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de LaCl_3 . pH: 2 (+), 3 (Δ), 4 (\square), 7 (\diamond) y natural (\circ).

[LaCl_3]= 10^{-5} M hasta 4.8 para [LaCl_3]= 10^{-2} M. Ya que éste es un ión hidrolizable, el pH afecta de forma importante en la interacción con las partículas coloidales, como puede verse en esta Figura III.46.

Las curvas correspondientes a pH 4, 7 y natural son muy similares. Como en todos los casos el pH es inferior al pH de precipitación del hidróxido, debemos pensar que los productos de hidrólisis de los iones lantano, de los cuales $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{La}_2(\text{OH})^{5+}$ son los más importantes, se adsorben sobre la superficie de las partículas, reduciendo su carga superficial negativa de forma importante. La situación es diferente para valores de pH suficientemente ácidos (pH 2 y 3), para los que los cationes lantano permanecen sin hidrolizar. La tendencia de variación de μ_e con la concentración no es la misma que la que exhibe a valores de pH superiores, sino que se encuentra que los iones La^{3+} pueden reducir la carga negativa de las

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

partículas de forma menos importante. La alta carga negativa sobre las partículas a pH 5-7, comparada con la que presenta a pH 3, puede favorecer electrostáticamente la interacción entre los iones lantano (La^{3+} o sus productos de hidrólisis) y las partículas. Cuando el pH es 3 la mayor concentración de protones del medio disminuye la carga negativa sobre las partículas de la suspensión, con lo que las variaciones en μ_e serán menores.

Esto se confirma cuando el pH se fija a 2. El aumento en la concentración de iones lantano no afecta a los valores de la movilidad en forma apreciable, como se puede ver en la Figura III.46. En este caso, aunque se parte de valores de μ_e muy pequeños (μ_e a pH 2 es $-1 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$), el aumento en la concentración de cationes La^{3+} presentes en el medio no es capaz de producir un cambio en el signo de la carga. Esto nos lleva a pensar en una interacción fundamentalmente electrostática.

En la Figura III.47 se presentan las variaciones de los valores de μ_e con la adición de distintas concentraciones de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ fijando el pH a 3, 7 y también al pH natural. Al comparar estos resultados con los obtenidos cuando el electrolito es LaCl_3 presentados en la Figura III.46, se observa que los resultados obtenidos son idénticos, como cabría esperar a partir de la discusión de la Figura III.43.

Por último, nos interesamos por el comportamiento electrocinético de la suspensión con cationes La^{3+} cuando se produce la hidrólisis de los mismos a valores de pH básicos, donde

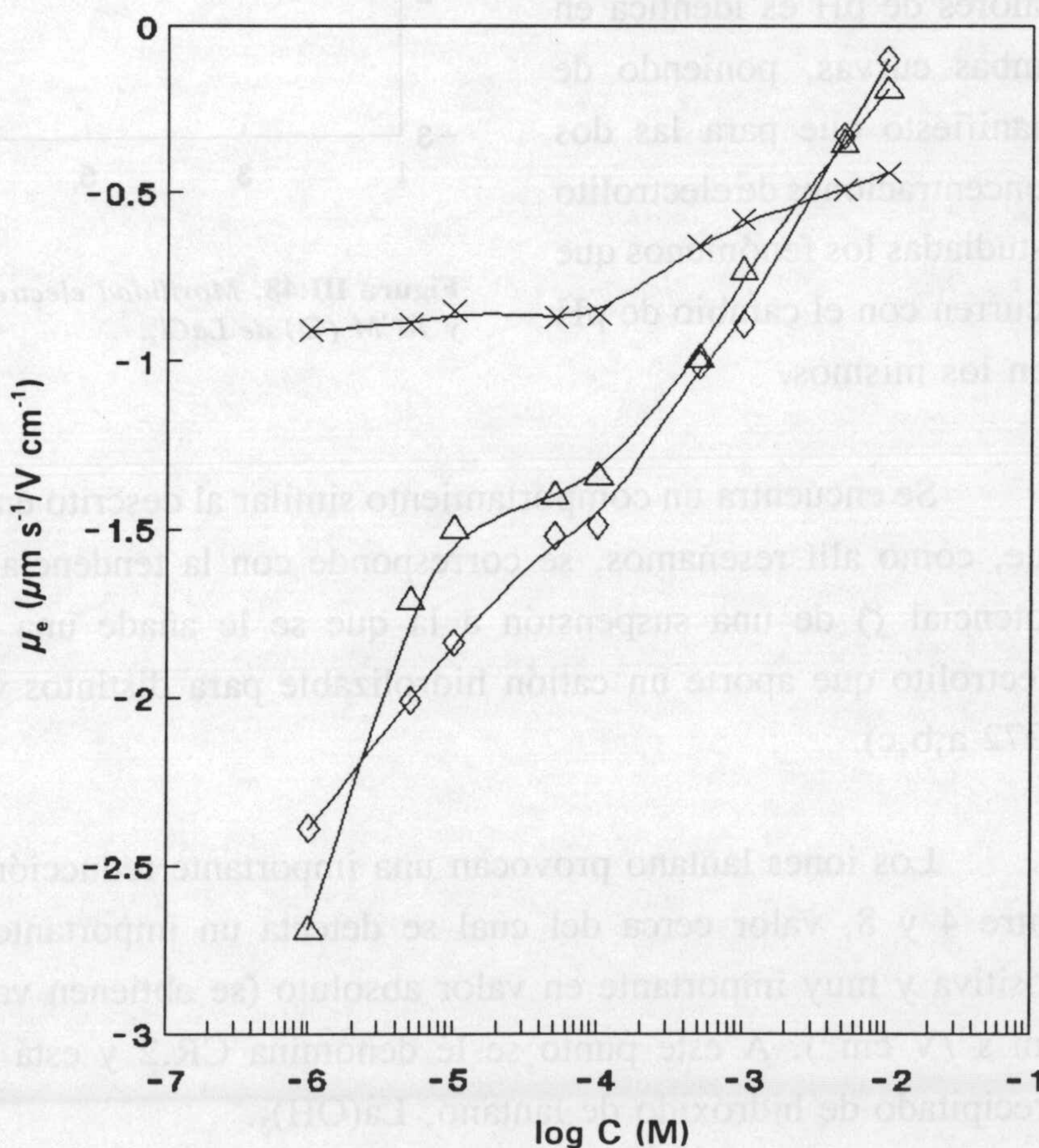


Figura III.47. Movilidad electroforética del látex en función de la concentración de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. pH: 3 (X), 7 (\diamond) y natural (Δ).

III. Caracterización electrocinética

además de las especies mencionadas anteriormente ($\text{La}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{La}_2(\text{OH})^{5+}$) se obtiene como producto principal de dicha hidrólisis el hidróxido de lantano, $\text{La}(\text{OH})_3$. Estos resultados se presentan en la Figura III.48. Se incluyen los valores de μ_e de la suspensión con un par de concentraciones de La^{3+} , 10^{-3} y 10^{-4} M, en un intervalo de pH entre 2 y 12. La tendencia de variación de μ_e en todo el intervalo de valores de pH es idéntica en ambas curvas, poniendo de manifiesto que para las dos concentraciones de electrolito estudiadas los fenómenos que ocurren con el cambio de pH son los mismos.

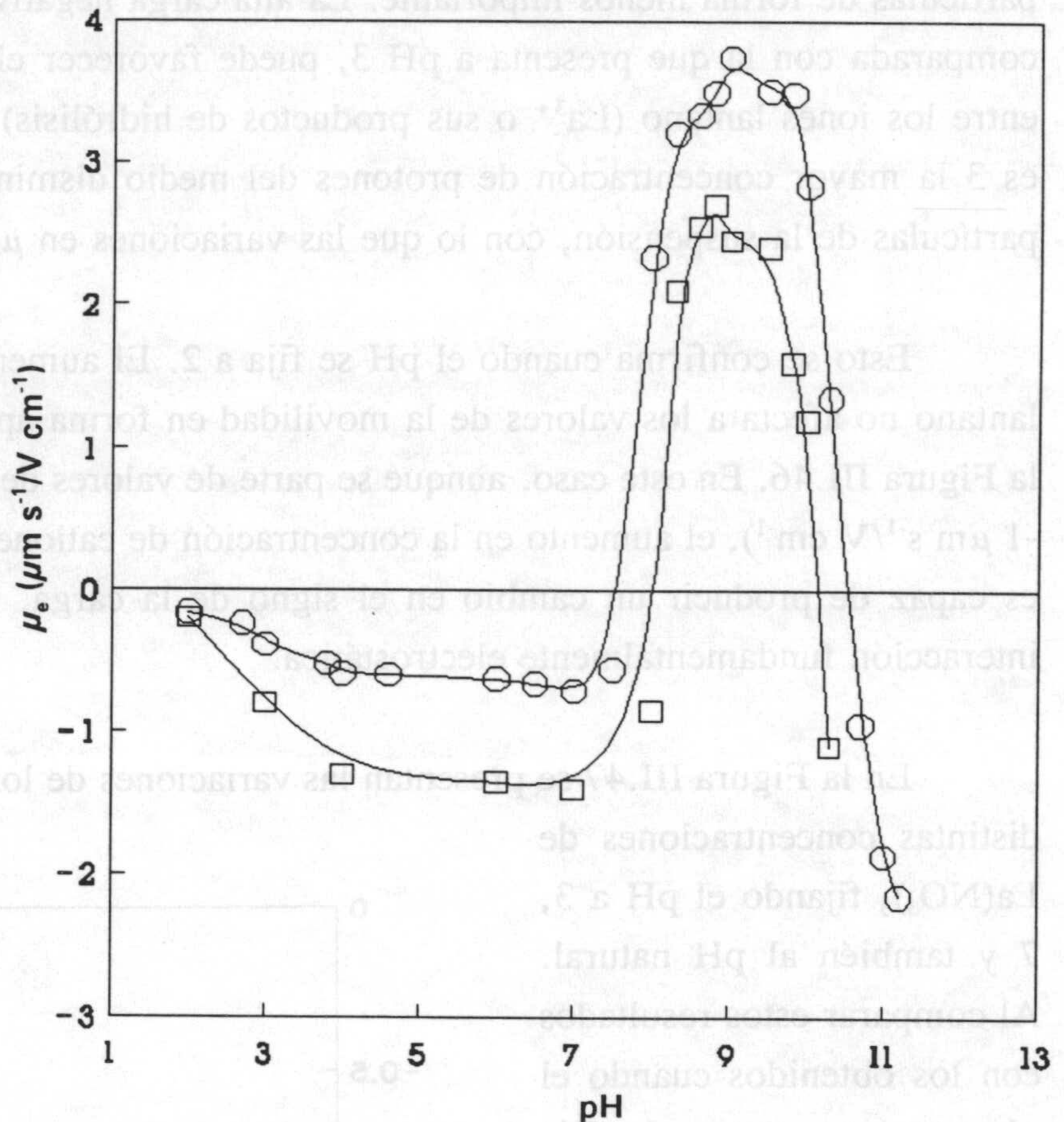


Figura III.48. Movilidad electroforética en función del pH. 10^{-4} M (\square) y 10^{-3} M (\circ) de LaCl_3 .

Se encuentra un comportamiento similar al descrito en el caso de Mg^{2+} (Figura III.36) que, como allí reseñamos, se corresponde con la tendencia general de las curvas de μ_e (o potencial ζ) de una suspensión a la que se le añade una concentración constante de un electrolito que aporte un catión hidrolizable para distintos valores de pH (James y Healy, 1972 a,b,c).

Los iones lantano provocan una importante reducción de $|\mu_e|$ en el intervalo de pH entre 4 y 8, valor cerca del cual se detecta un importante cambio de μ_e que pasa a ser positiva y muy importante en valor absoluto (se obtienen valores de μ_e cercanos a $+4 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$). A este punto se le denomina CR.2 y está producido por la aparición del precipitado de hidróxido de lantano, $\text{La}(\text{OH})_3$.

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

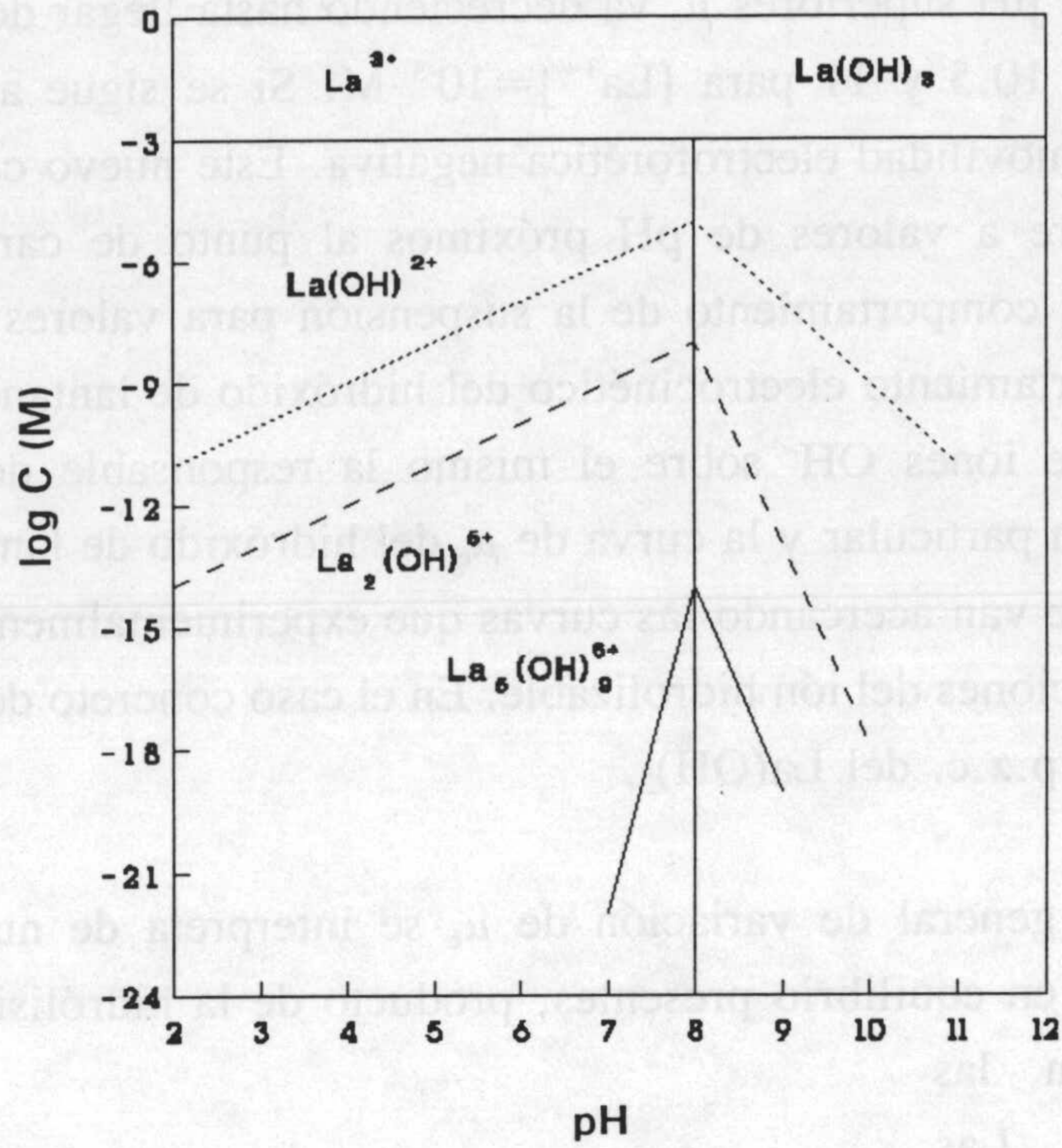


Figura III.49a. Concentración de las distintas especies existentes en disolución 10³M de La³⁺, en función del pH.

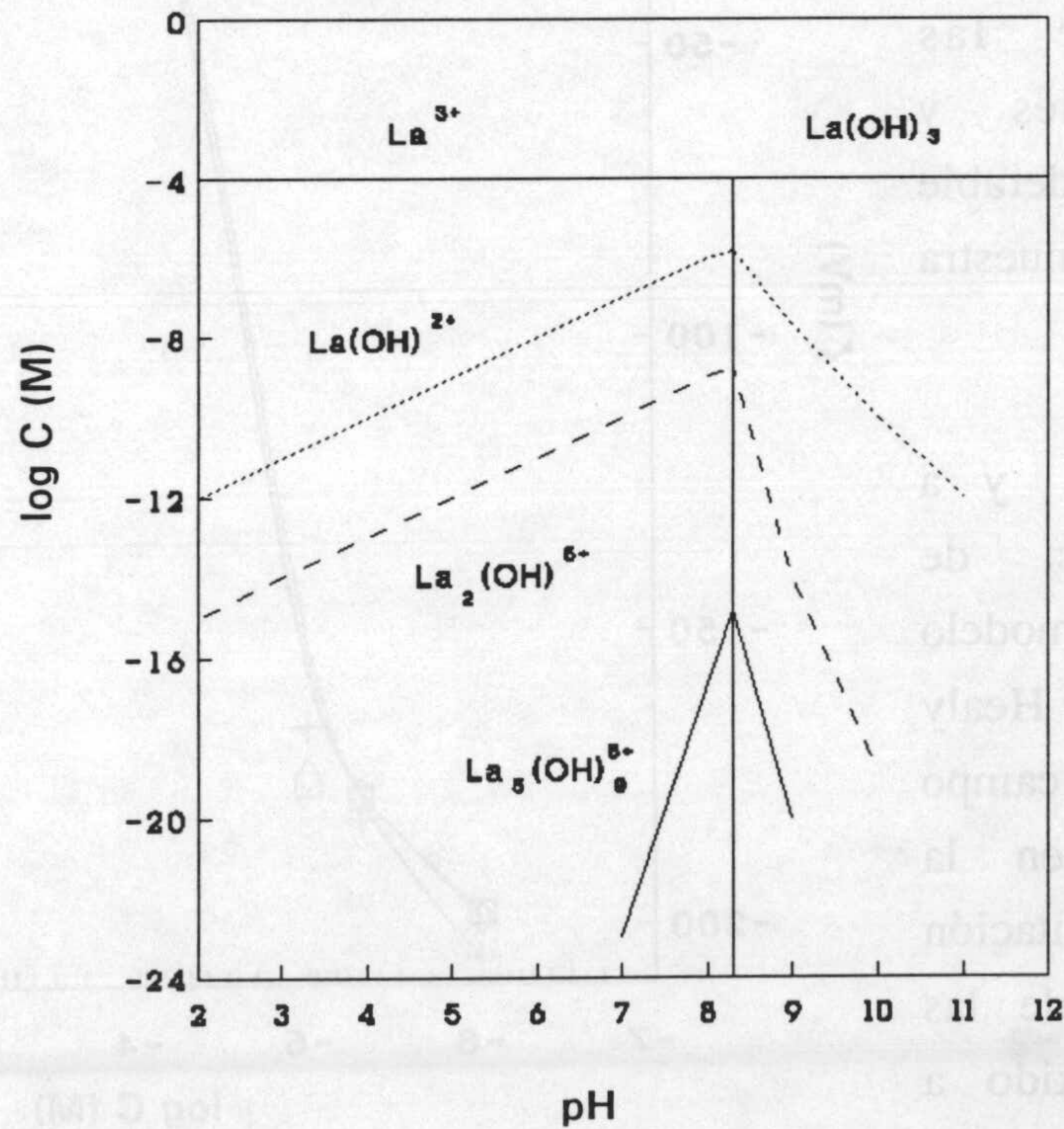


Figura III.49b. Concentración de las distintas especies existentes en disolución 10⁴ M de La³⁺, en función del pH.

III. Caracterización electrocinética

Para valores de pH superiores μ_e va decreciendo hasta llegar de nuevo a anularse, a un valor de pH entre 10.5 y 11 para $[La^{3+}] = 10^{-3}$ M. Si se sigue aumentando el pH se consigue obtener una movilidad electroforética negativa. Este nuevo cambio en el signo de la carga (CR.3) ocurre a valores de pH próximos al punto de carga nula (p.z.c.) del hidróxido metálico. El comportamiento de la suspensión para valores de pH superiores al CR.2 refleja el comportamiento electrocinético del hidróxido de lantano en función del pH, siendo la adsorción de iones OH^- sobre el mismo la responsable de la variación de μ_e observada. El p.z.c. en particular y la curva de μ_e del hidróxido de lantano en general sería el valor límite al que se van acercando las curvas que experimentalmente se pueden obtener con distintas concentraciones del ión hidrolizable. En el caso concreto de los valores de CR.3 el valor límite sería el p.z.c. del $La(OH)_3$.

Esta tendencia general de variación de μ_e se interpreta de nuevo a la luz de los diagramas de especies en equilibrio presentes, producto de la hidrólisis de los iones La^{3+} , que se muestran en las Figuras III.49a y b. Las especies con alta carga positiva presentes a valores de pH próximos a 8 pueden adsorberse sobre las partículas coloidales y originar la considerable carga positiva que se muestra en la Figura III.48.

Como ya mencionamos antes, de acuerdo con el modelo propuesto por James y Healy (1972 a,b,c), el alto campo eléctrico existente en la d.c.e. induce la precipitación sobre la superficie de las partículas del hidróxido a valores de pH inferiores al

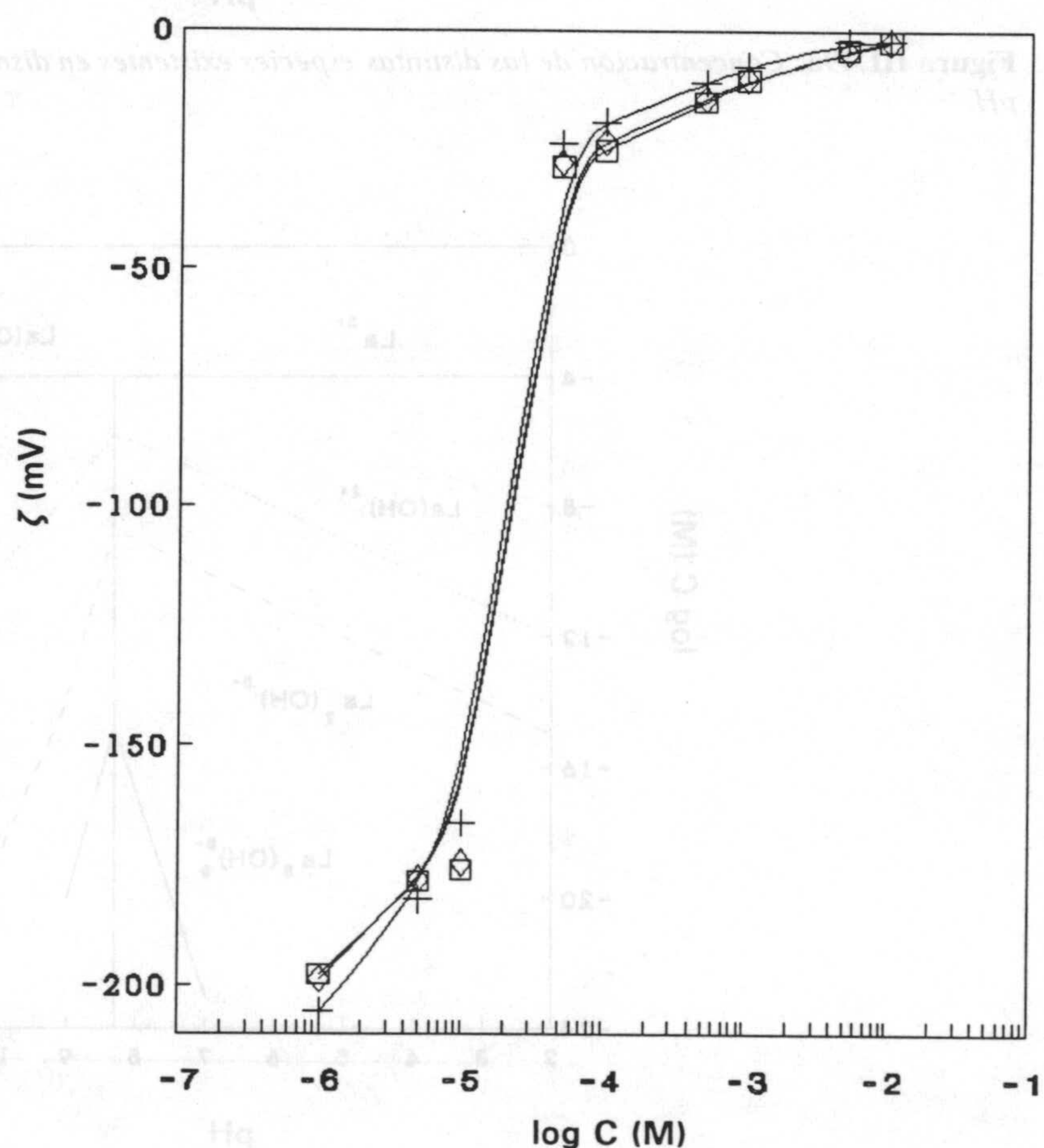


Figura III.50. Potencial zeta (O'Brien-White) en función de la concentración a pH natural. $AlCl_3$ (+), $LaCl_3$ (□) y $La(NO_3)_3$ (◇).

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

de precipitación en el seno de la disolución. Igual que ocurría con los datos obtenidos en presencia de $MgCl_2$ (Figura III.36), este mecanismo no actúa en nuestras suspensiones, pues en este caso, el pH de precipitación de $La(OH)_3$ sobre la superficie de las partículas de Aquacoat coincide con el de precipitación en disolución (en ambos casos).

Los datos de potencial ζ calculados para los tres electrolitos $AlCl_3$, $LaCl_3$ y $La(NO_3)_3$ a pH natural nos muestran como se puede ver en el Figura III.50, una disminución constante de potencial ζ a medida que aumenta la concentración de electrolito. Particularmente interesante es el notable incremento que experimenta el potencial ζ para concentraciones de electrolito inferiores a 5×10^{-5} M.

En la Figura III.51 y III.52 se presentan los valores de potencial ζ para distintas concentraciones de electrolito ($LaCl_3$ y $La(NO_3)_3$) a distintos valores de pH. En ambas figuras se puede observar que cuando se fija un pH de 4 o inferior, con lo que la fuerza iónica es mayor a 10^{-4} M, no se obtiene una diferencia importante entre los valores de potencial ζ calculados por ambas teorías.

En la Figura III.53 se muestra la variación de los valores de potencial ζ para dos concentraciones fijas de electrolito ($LaCl_3$) en función del pH. La tendencia general de estas curvas coincide con las de μ_e anteriormente comentadas.

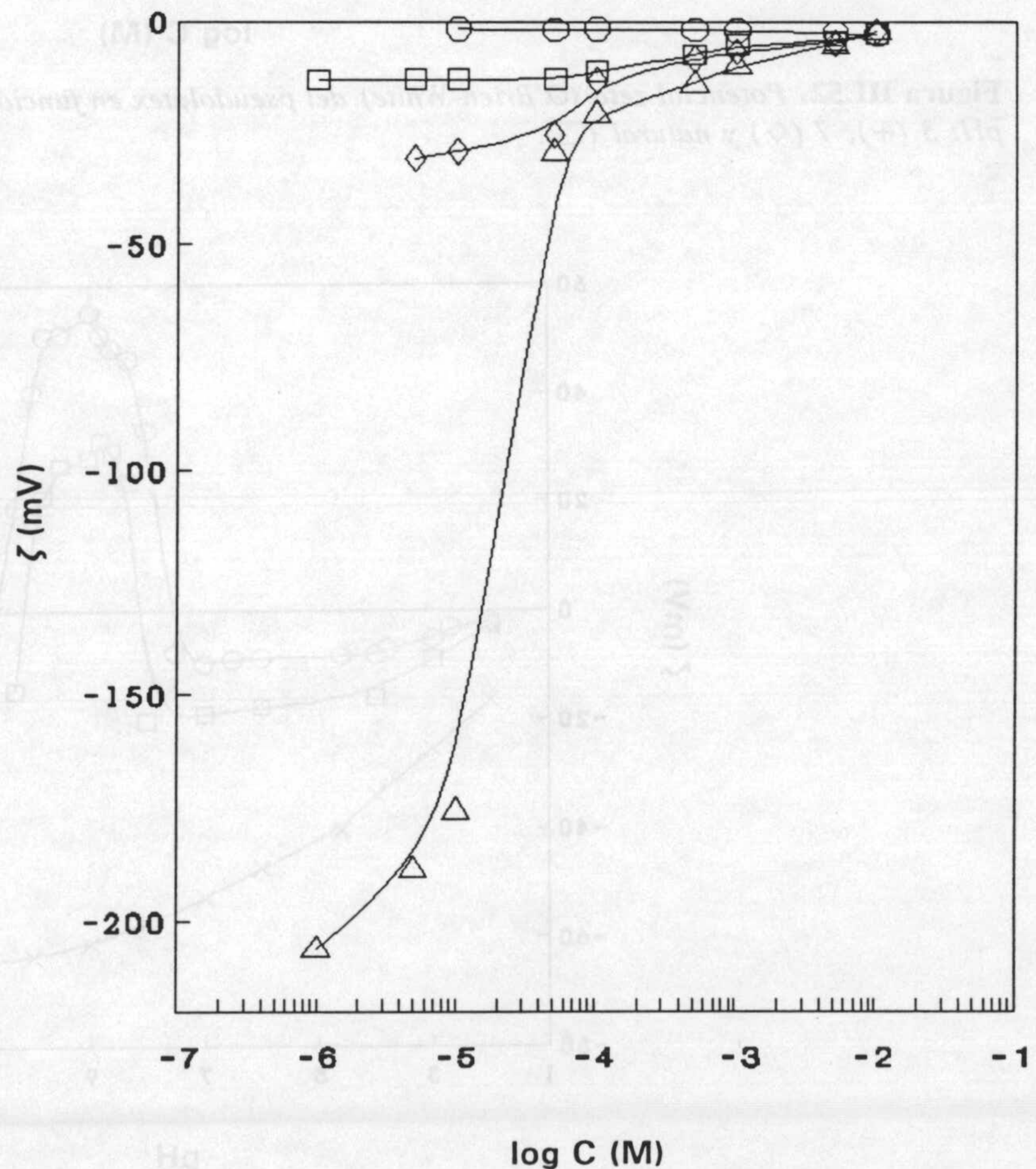


Figura III.51. Potencial zeta (O'Brien-White) del pseudolátex en función de la concentración de $LaCl_3$ a pH: 2 (○), 3 (□), 4 (◇) y 7 (Δ).

III. Caracterización electrocinética

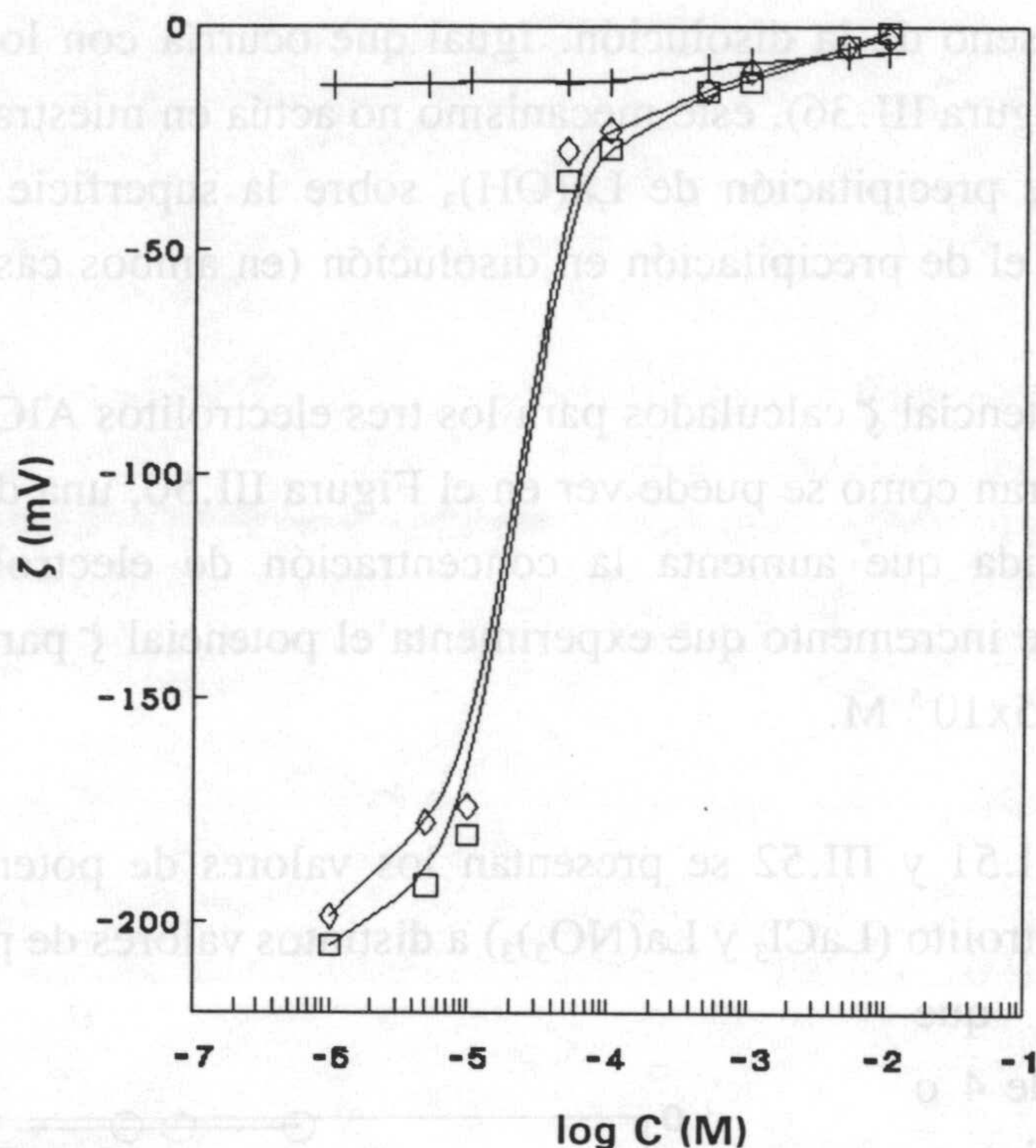


Figura III.52. Potencial zeta (O'Brien-White) del pseudolátex en función de la concentración de $La(NO_3)_3$, a pH: 3 (+), 7 (◇) y natural (□).

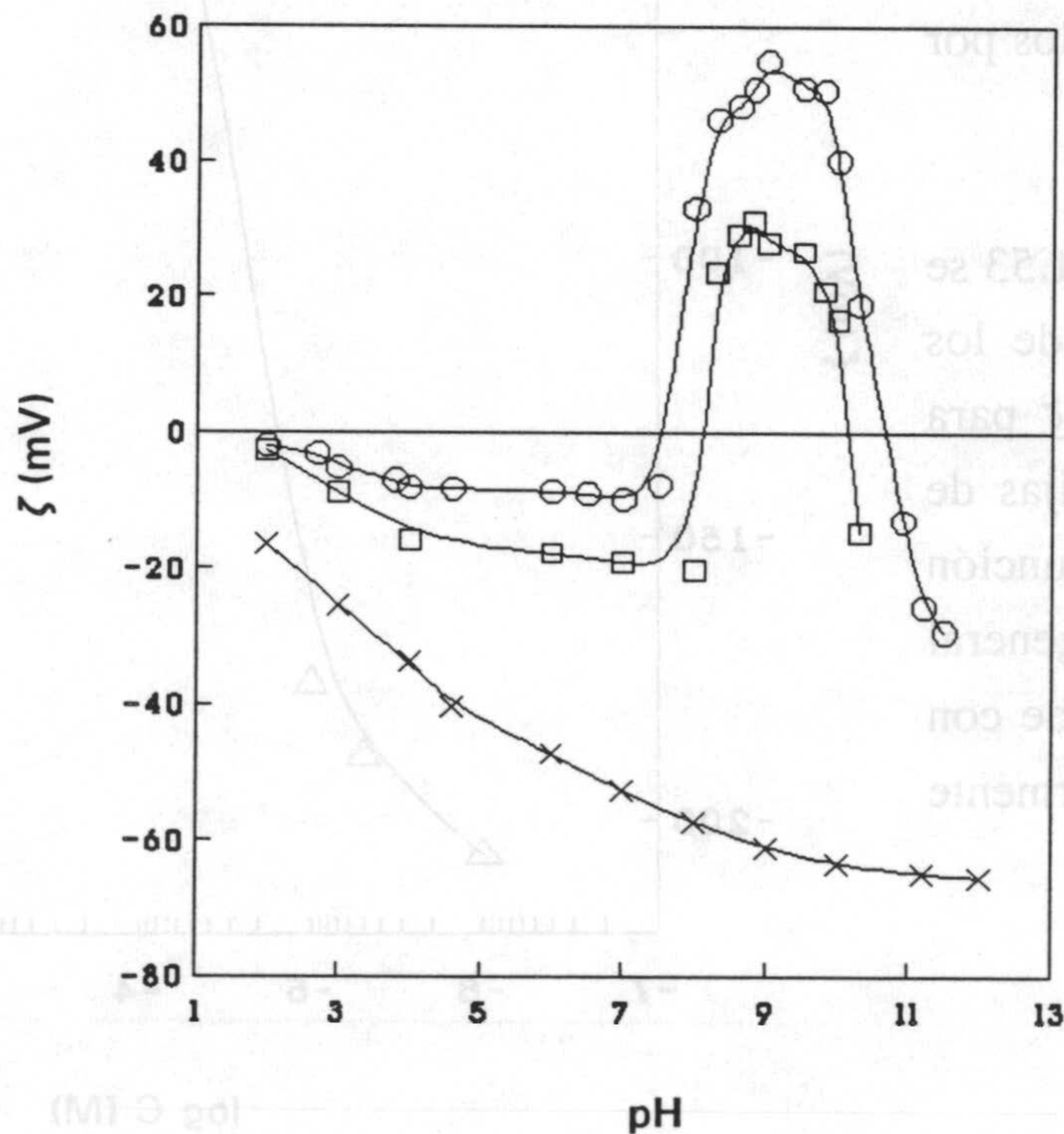


Figura III.53. Potencial zeta (O'Brien-White) del pseudolátex en función del pH. 10^3M (○) y 10^4M (□) de $LaCl_3$, 10^2M NaCl (X).

III.4.4. Efecto de diferentes coiones.

Aunque en apartados anteriores hemos considerado algunos aspectos relacionados con la interacción entre distintos coiones y la superficie del látex, dedicaremos este apartado a un estudio más sistemático. Utilizaremos para ello datos sobre variación de la movilidad de las suspensiones en presencia de distintas concentraciones de NaCl, NaNO₃, SDS, Na₂SO₄, Na₂SO₃ y Na₂C₂O₄. En todos los casos el pH será el natural de las suspensiones.

En la Figura III.54 se presentan los valores de μ_e de las suspensiones a distintas concentraciones de los electrolitos antes mencionados. Dos son los aspectos más significativos:

1. Independientemente del anión considerado, se presenta un máximo en los valores de $|\mu_e|$ frente a la concentración de electrolito, este máximo de movilidad electroforética ocurre siempre para una concentración de electrolito $\approx 10^{-3}$ M,

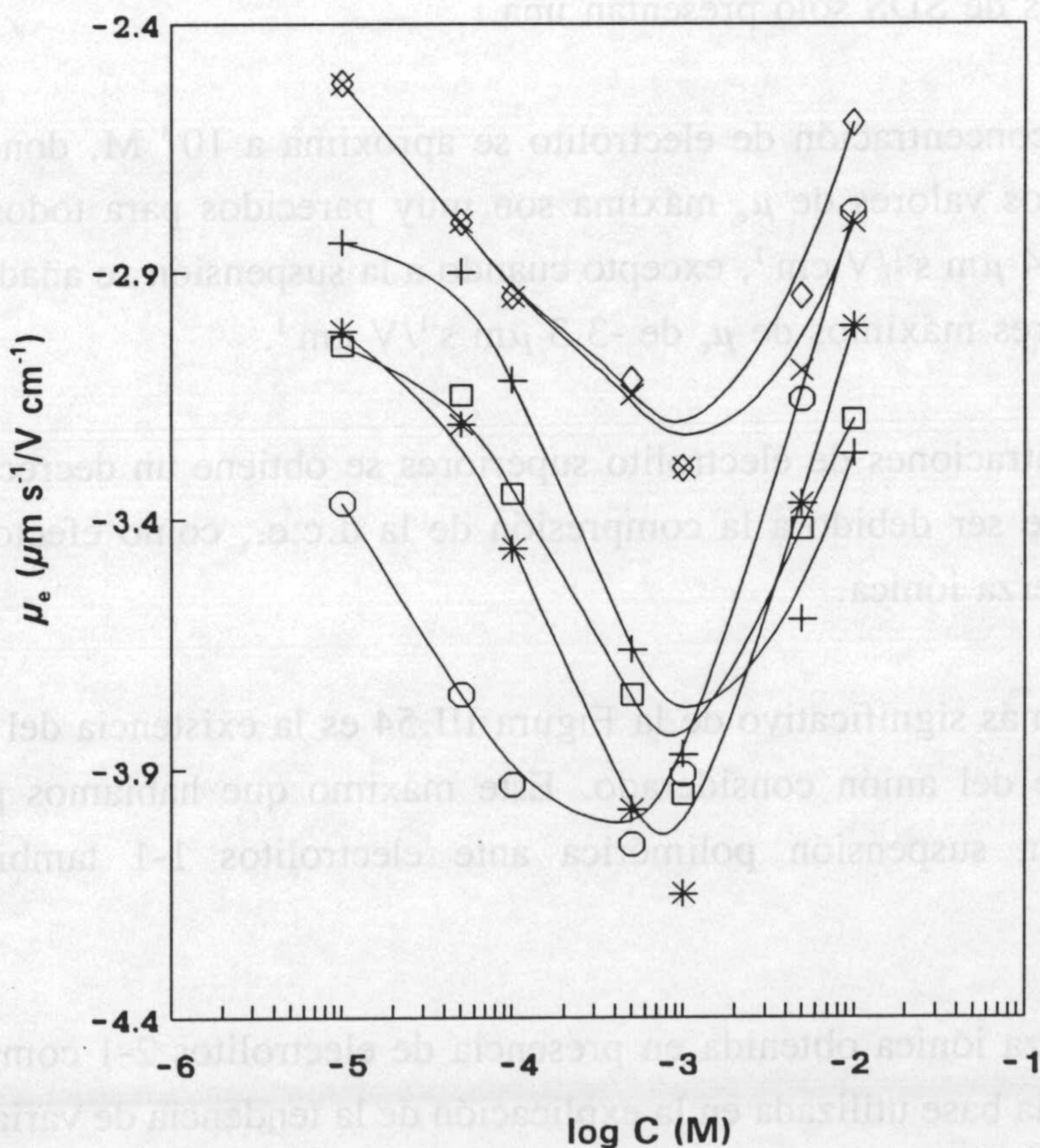


Figura III.54. Movilidad en función de la concentración de: NaCl (X), NaNO₃ (◇), Na₂SO₃ (+), Na₂SO₄ (*), NaSDS (□) y Na₂C₂O₄ (○).

III. Caracterización electrocinética

2. Aunque la tendencia de variación de la μ_e es idéntica en todos los casos, los valores encontrados para concentraciones inferiores son diferentes.

Para concentraciones de electrolito inferiores a 10^{-3} M podemos diferenciar el comportamiento electrocinético de la suspensión ante los electrolitos estudiados: el oxalato sódico produce un aumento considerable de los valores de μ_e observada, en casi una unidad, si se compara con los datos obtenidos para NaCl y NaNO₃. En una zona intermedia se sitúan los valores observados con Na₂SO₃, Na₂SO₄ y NaSDS, produciendo éstos un efecto prácticamente idéntico.

El hecho de que iones de la misma naturaleza que los presentes en la superficie de las partículas pueda adsorberse fuertemente sobre las mismas, cambiando así las propiedades superficiales, está bien documentado en la bibliografía (Hunter, 1987). Así, sobre las partículas poliméricas con moléculas de SDS, se puede ver como es este un electrolito que se adsorbe preferentemente. El hecho de que produzca una μ_e similar a la de sulfatos y sulfitos se debe a que mientras estos dos últimos aniones presentan dos cargas negativas netas, las moléculas de SDS sólo presentan una.

Cuando la concentración de electrolito se aproxima a 10^{-3} M, donde se presenta el máximo en $|\mu_e|$, los valores de μ_e máxima son muy parecidos para todos los electrolitos, aproximadamente $-4 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$, excepto cuando a la suspensión se añade NaCl y NaNO₃ que presentan valores máximos de μ_e de $-3.3 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$.

Para concentraciones de electrolito superiores se obtiene un decrecimiento en todos los casos que puede ser debido a la compresión de la d.c.e., como efecto predominante a altos valores de fuerza iónica.

El aspecto más significativo de la Figura III.54 es la existencia del máximo en $|\mu_e|$ independientemente del anión considerado. Este máximo que habíamos presentado como característico de la suspensión polimérica ante electrolitos 1-1 también aparece con electrolitos 1-2.

La alta fuerza iónica obtenida en presencia de electrolitos 2-1 comparada con la de electrolitos 1-1 era la base utilizada en la explicación de la tendencia de variación de μ_e frente a distintas concentraciones de electrolitos que aportan cationes divalentes, donde no se

III.4 Efecto de la concentración de electrolito

observaba el máximo en $|\mu_e|$ (Figura III.33). Suponiendo válida esta hipótesis en el caso de electrolitos 1-2 no cabría esperar un máximo en $|\mu_e|$, sin embargo las medidas experimentales que presentamos así lo demuestran: Figura III.55. En base a los hechos anteriormente mencionados debemos pensar en la existencia, como proponíamos al explicar el máximo en $|\mu_e|$ con electrolitos 1-1, de una superficie no rígida debido a la existencia de moléculas sobre la superficie de las partículas que provoca la traslación del plano de deslizamiento hacia el seno de la disolución apareciendo fenómenos de conductancia superficial que originan una disminución de los valores de μ_e observados experimentalmente.

La no presencia del máximo en $|\mu_e|$ ante electrolitos que aportan cationes divalentes o trivalentes se debe al mayor efecto de apantallamiento de la carga superficial de los cationes con más de una carga, lo que enmascara otros posibles efectos.

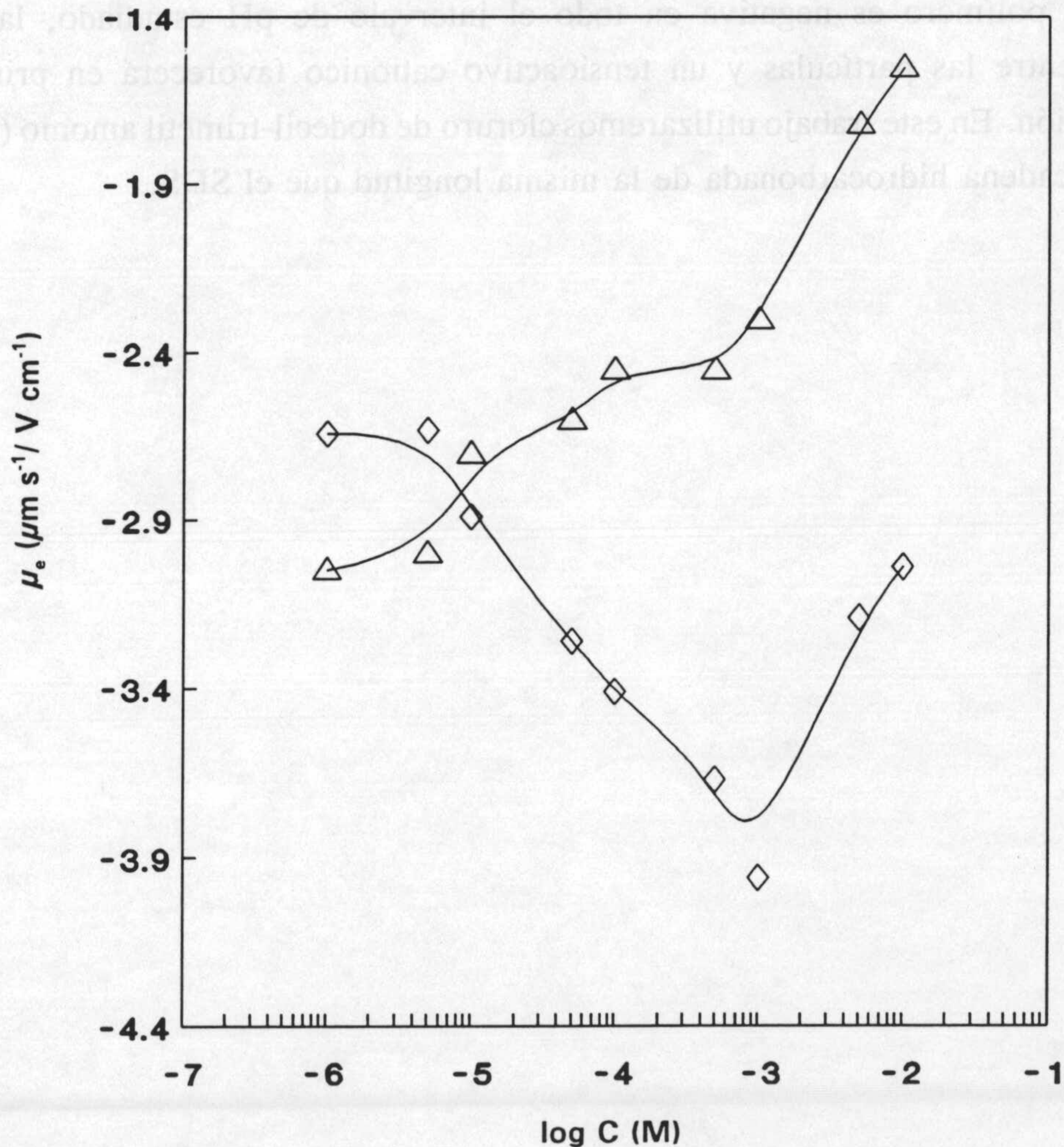


Figura III.55. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de: CaCl_2 (Δ) y Na_2SO_4 (\diamond). pH natural.

III. Caracterización electrocinética

III.5. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y AGENTES TENSIOACTIVOS.

Tanto en formulaciones farmacéuticas como en muchos otros tipos de suspensiones de interés tecnológico, es frecuente incorporar agentes tensioactivos, como adsorbatos en la interfase sólido/líquido. Su fuerte interacción con la superficie de las partículas coloidales los hace muy útiles para controlar las propiedades superficiales (en particular, eléctricas) y de estabilidad de suspensiones.

Además, en el caso del polímero Aquacoat, el hecho de que alguna cantidad de dodecil sulfato sódico (SDS) permanezca adsorbida sobre las partículas incluso después de un riguroso proceso de limpieza de las suspensiones (ver capítulo II) sugiere que el efecto de éste y otros tensioactivos sobre la interfase polímero/disolución pueda ser aún más notable. Nuestro estudio no se restringirá a tensioactivos aniónicos; dado que la carga superficial del polímero es negativa en todo el intervalo de pH estudiado, la atracción electrostática entre las partículas y un tensioactivo catiónico favorecerá en principio una mayor interacción. En este trabajo utilizaremos cloruro de dodecil-trimetil amonio ($C_{12}TACl$), que tiene una cadena hidrocarbonada de la misma longitud que el SDS.

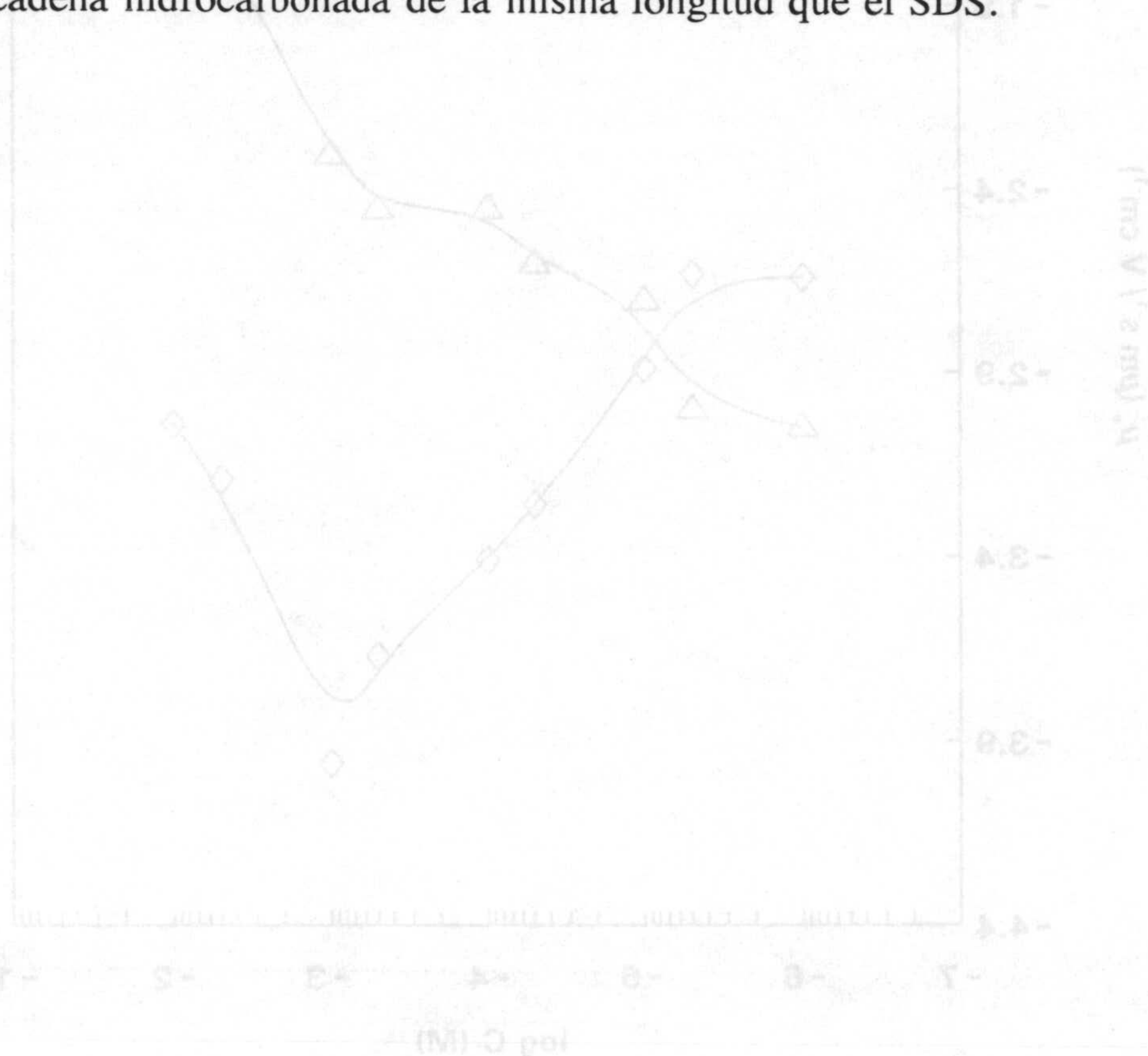


Figura III.55. Movilidad electroforética del pseudóxido en función de la concentración de CaCl_2 (a) y pH 2.0 (b).

III.5.1. Interacción tensioactivo aniónico-polímero.

Se ha realizado un estudio de la movilidad electroforética de Aquacoat para distintas concentraciones de tensioactivo aniónico: dodecil sulfato sódico (SDS), desde 10^{-6} M hasta 5×10^{-3} M, en el intervalo de pH entre 2 y 12. Estos datos se presentan en las Figuras III.56 y III.57, aunque para una mayor claridad en la presentación de los datos a discutir elegimos los valores encontrados a pH 3, 6 y 9 que presentamos en la Figura III.58.

La carga inicial es negativa para todos los valores de pH estudiados. Al comparar los valores de μ_e para bajas concentraciones de tensioactivo (10^{-6} M) con las de las suspensiones a los distintos valores de pH estudiados se puede comprobar que el acuerdo es satisfactorio. Como se observa en las Figuras III.56-58, cualquiera que sea la carga superficial negativa inicial de las partículas, que es función del pH, el incremento en la concentración de SDS (hasta 5×10^{-4} M) produce una μ_e más negativa, producto de la adsorción de moléculas de

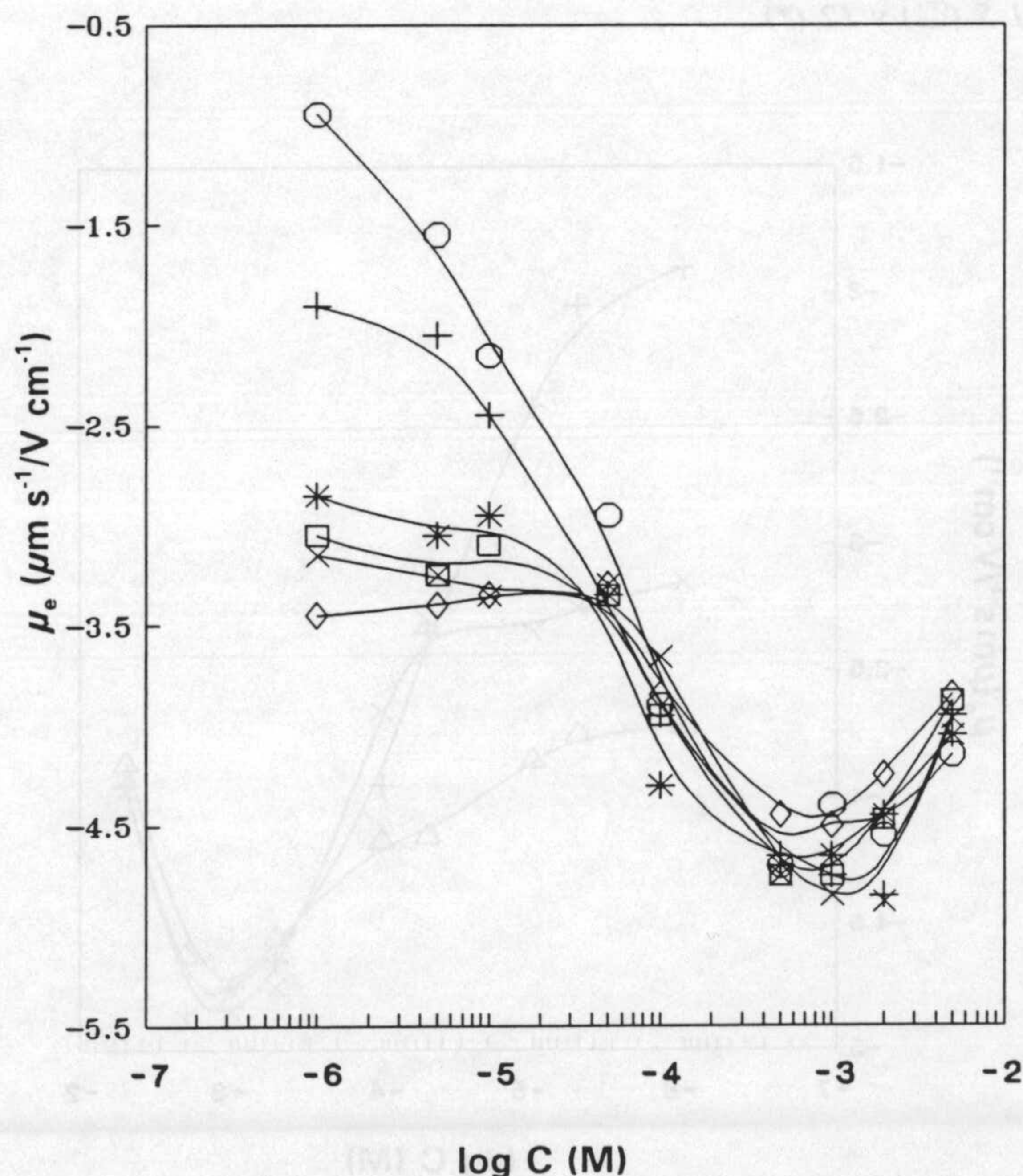


Figura III.56. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de SDS. pH: 2 (○), 3 (+), 4 (*), 5 (□), 6 (X) y 7 (◇).

III. Caracterización electrocinética

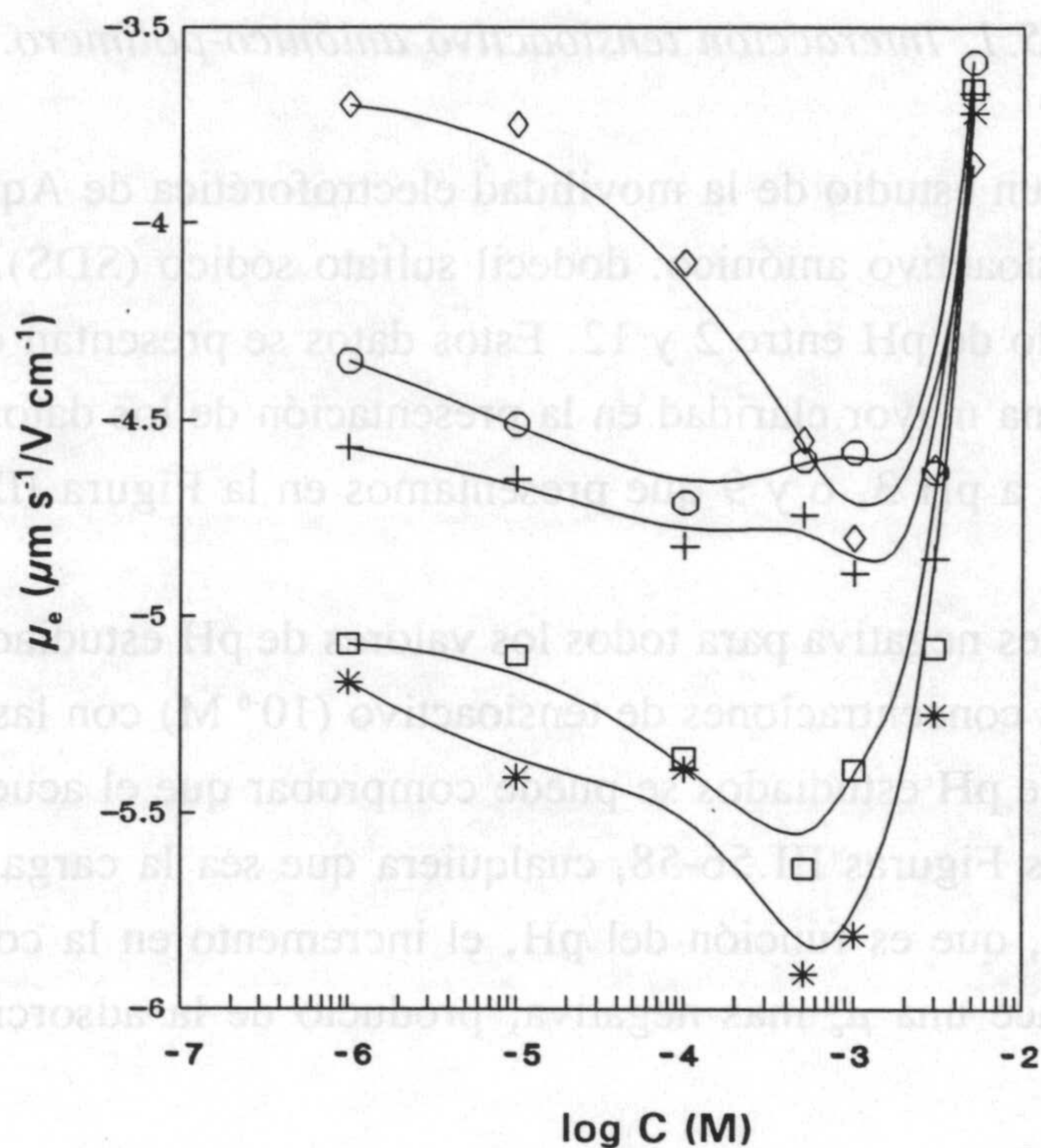


Figura III.57. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de SDS. pH: 9 (\diamond), 10.5 (\circ), 11 (+), 11.5 (\square) y 12 (*).

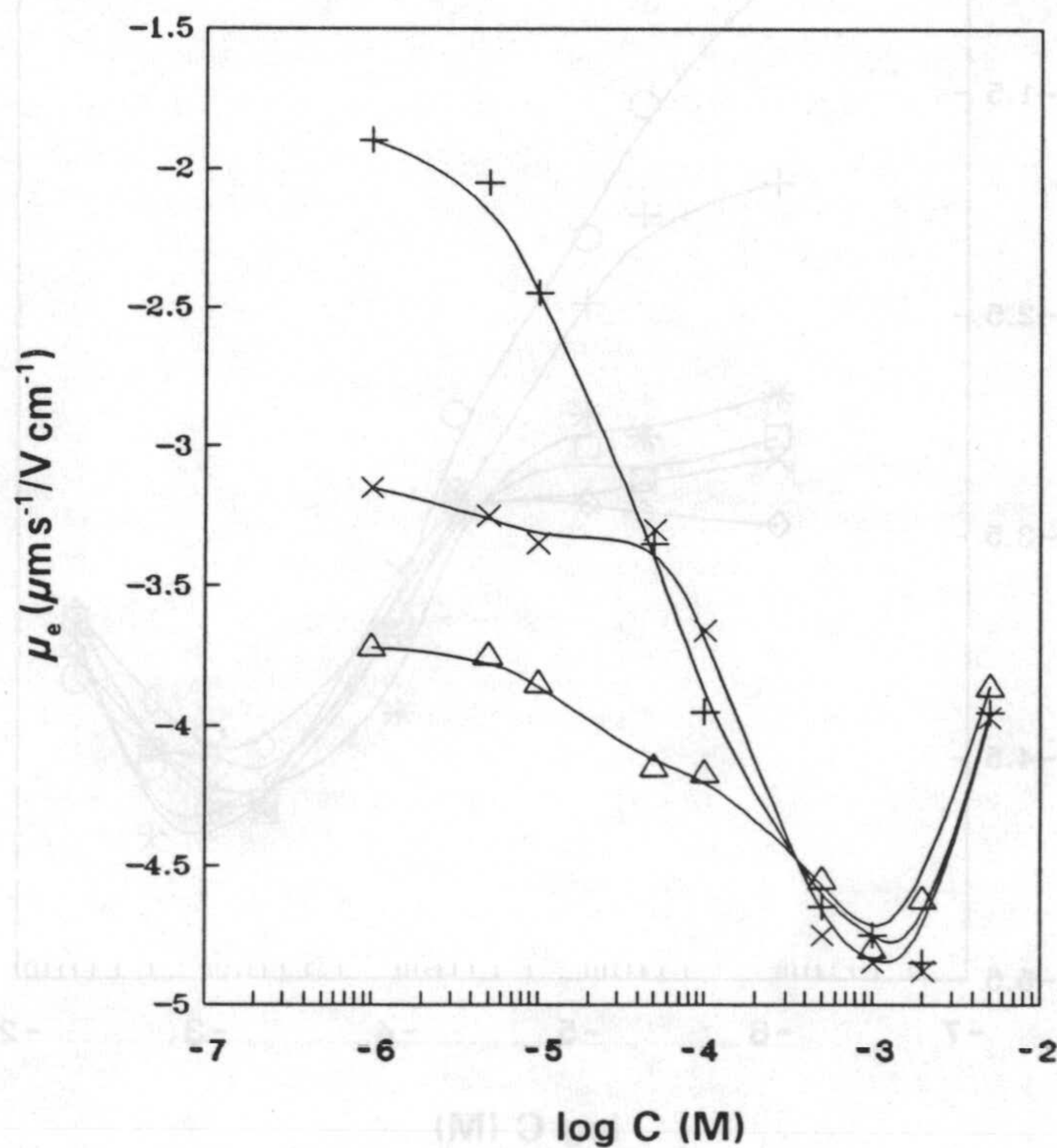


Figura III.58. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de SDS. pH: 3 (+), 6 (X) y 9 (Δ).

tensioactivo. El crecimiento en $|\mu_e|$ es más significativo a valores bajos de pH y en todos los casos el hecho más interesante es la existencia de un valor máximo de $|\mu_e|$ para una concentración de tensioactivo $\approx 10^{-3}$ M. Para concentraciones superiores los valores de $|\mu_e|$ vuelven a disminuir.

La adsorción de tensioactivo aniónico sobre las partículas de polímero cargadas negativamente se debe a interacciones hidrofóbicas entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de SDS y la superficie hidrofóbica del polímero, orientándose el tensioactivo de forma que los grupos polares de las moléculas adsorbidas esten hacia el seno de la disolución.

Junto a las interacciones hidrofóbicas, las repulsiones electrostáticas entre los grupos sulfato de las moléculas de tensioactivo dificultará su adsorción. La combinación de estos dos efectos opuestos produce, para una determinada concentración de tensioactivo, la saturación de la superficie de las partículas de la suspensión. Esto se observa experimentalmente para una concentración $\approx 10^{-3}$ M de SDS (ver Figuras III.59-61, en las que se presenta el potencial ζ en función de la concentración de SDS, a distintos valores de pH).

El posterior decrecimiento de $|\zeta|$ para concentraciones superiores, en lugar de mantener un valor constante de potencial, ha sido explicado por efecto del aumento de la fuerza iónica junto a la adsorción de cationes Na^+ que acompañan al tensioactivo anionico.

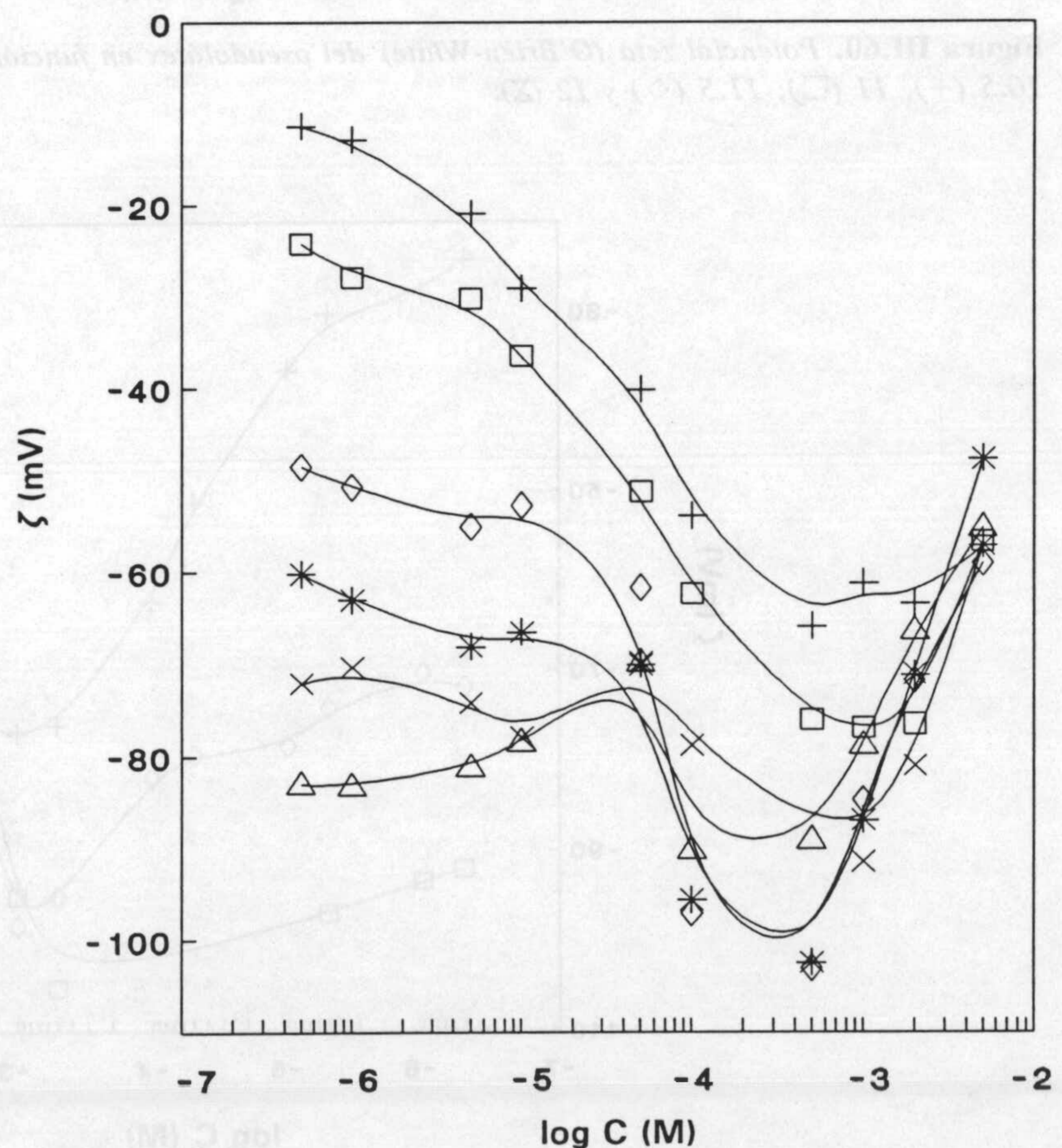


Figura III.59. Potencial zeta (O'Brien-White) en función de la concentración de SDS. pH: 2 (+), 3 (□), 4 (◇), 5 (*), 6 (X) y 7 (Δ).

III. Caracterización electrocinética

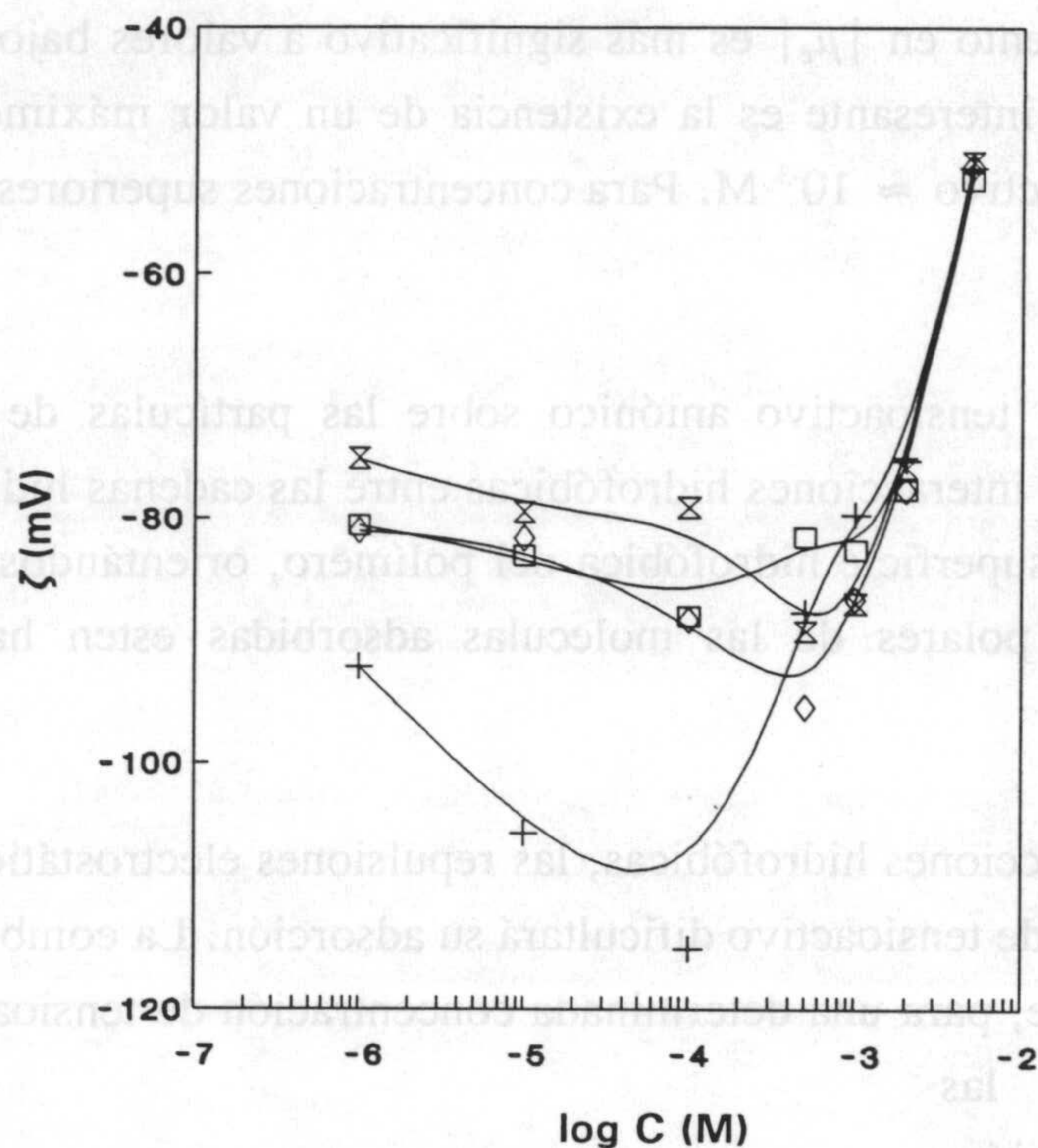


Figura III.60. Potencial zeta (O'Brien-White) del pseudolátex en función de la concentración de SDS. pH: 10.5 (+), 11 (□), 11.5 (◇) y 12 (⊗).

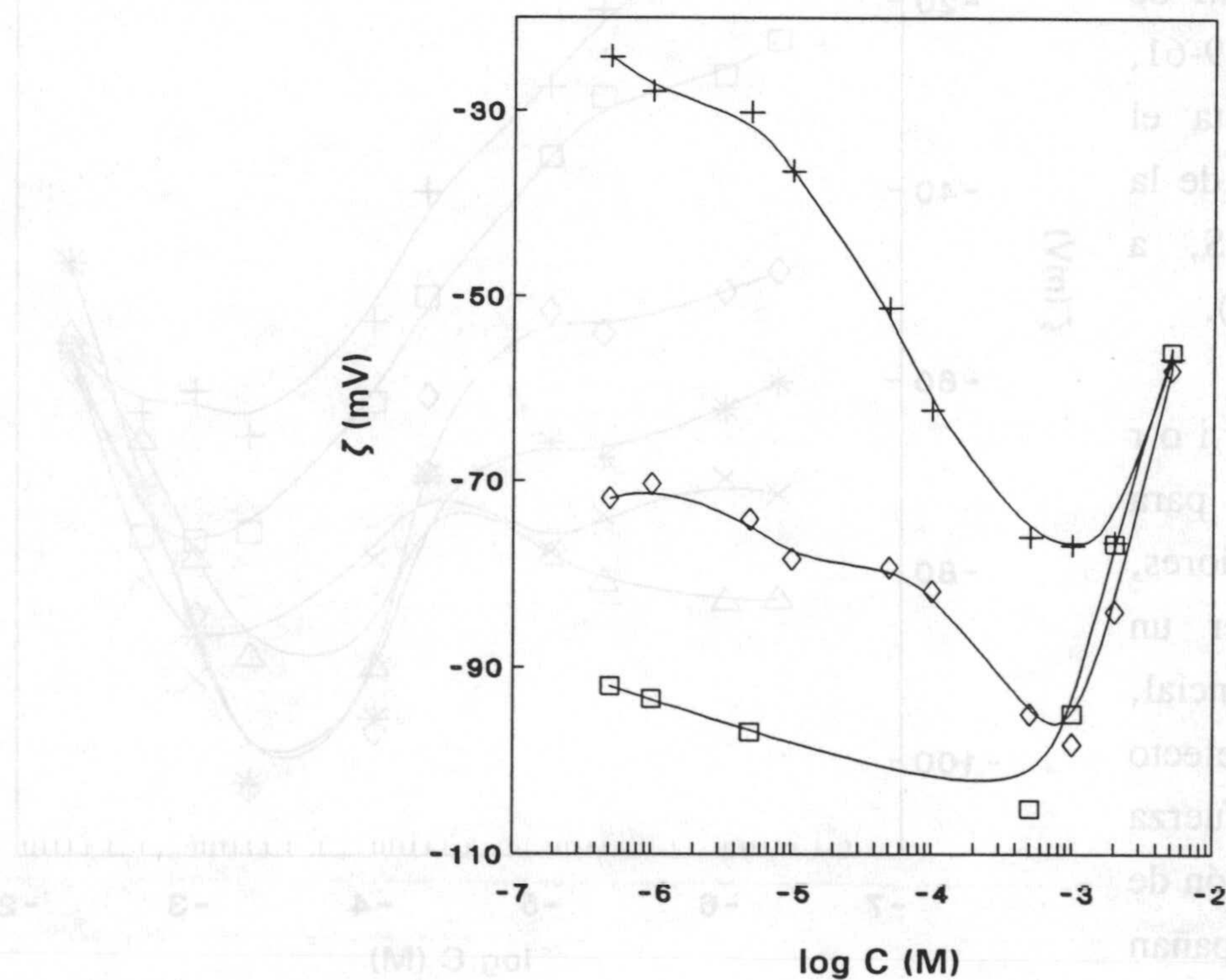


Figura III.61. Potencial zeta (O'Brien-White) del pseudolátex en función de la concentración de SDS. pH: 3 (+), 6 (◇) y 9 (□).

Para obtener los parámetros característicos de la adsorción de tensioactivos como son el número de sitios de adsorción (N_1), la constante de adsorción (k_2) y la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}), hemos utilizado la relación entre el potencial de Stern y la concentración de tensioactivo desarrollada por Ottewill y col. (1960) y posteriormente modificada por Chen (Kayes, 1975).

El número de sitios de adsorción, N_1 , se puede obtener de la expresión:

$$\left(\frac{d\zeta}{d \log C} \right) = \frac{4.606kT}{Ze} \left[\frac{\sinh(Ze\zeta_1/2kT) - \sinh(Ze\zeta_2/2kT)}{\cosh(Ze\zeta_2/2kT)} \right] x \quad (III.45)$$

$$x \left[\frac{(8n_o \epsilon kT)^{1/2} [\sinh(Ze\zeta_1/2kT) - \sinh(Ze\zeta_2/2kT)]}{ZeN_1} - 1 \right]$$

La constante de adsorción, k_2 , se calcula teniendo en cuenta la expresión:

$$\frac{1}{C} = k_2 \left[\frac{ZeN_1}{(8n_o \epsilon kT)^{1/2} [\sinh(Ze\zeta_1/2kT) - \sinh(Ze\zeta_2/2kT)]} - 1 \right] \quad (III.46)$$

y una vez obtenida k_2 , la energía libre de adsorción se obtiene a partir de la relación entre ambas:

$$k_2 = \frac{\exp [-\Delta G/kT]}{55.6 \times 10^3} \quad (III.47)$$

donde ζ_1 y ζ_2 son dos valores de potencial ζ sobre la curva que corresponden a la parte de la curva potencial ζ -log C en la que ζ empieza a cambiar rápidamente, donde la adsorción es debida e efectos hidrofóbicos (Kayes, 1975).

El primer miembro de la ecuación (III.45) corresponde a la pendiente de la curva potencial ζ -log C que se obtiene de la Figura III.61 donde se presenta el potencial ζ frente al log [SDS]. Se han calculado los parámetros indicados para tres valores de pH que presentamos en la Tabla III.5.

III. Caracterización electrocinética

Tabla III.5. Valores de los parámetros del modelo de adsorción.

pH	N_1 (m^{-2})	k_2 ($m^3 mol^{-1}$)	$-\Delta G$ ($kJ mol^{-1}$)
3	5.1×10^{15}	21.4	31
6	8.3×10^{15}	10.1	28
9	8.1×10^{15}	2.3	24

La energía libre de adsorción se compone de una parte debida a interacciones hidrofóbicas ($\Delta\Phi$) y otra a interacciones electrostáticas ($Ze\psi$):

$$\Delta G = \Delta \Phi + Ze\psi \quad (III.48)$$

donde $\Delta\Phi$ es la energía libre de adsorción específicamente química (cuando $\psi=0$, $\Delta G = \Delta\Phi$).

La contribución electrostática a la energía libre de adsorción en este caso es desfavorable ya que se trata de interacción entre partículas cargadas negativamente con moléculas con carga neta negativa.

Como hecho más significativo se observa que la energía libre en todos los casos es negativa, por lo que el proceso de adsorción está favorecido, pero conforme aumenta el valor de pH los valores de ΔG decrecen (en valor absoluto), es decir, la adsorción estará menos favorecida al aumentar el pH.

Los valores obtenidos de ΔG estan en buen acuerdo con los encontrados por otros autores para la adsorción de SDS sobre sistemas similares: SDS-poliestireno $\Delta G = -34 kJ mol^{-1}$, según Kayes (1975) o SDS-AgI $\Delta G = -36 kJ mol^{-1}$, Ottewill y Watanabe (1960).

III.5.2. Interacción tensioactivo catiónico-polímero.

Como nos demuestra el estudio de interacción de Aquacoat con el tensioactivo aniónico SDS, a pesar de la dificultad de tipo eléctrico que supone la interacción de moléculas con carga negativa sobre la superficie también cargada negativamente, las partículas de polímero interaccionan de forma importante con el tensioactivo. Así, cabe suponer que en el caso de la interacción de estas partículas con tensioactivos catiónicos, la interacción se verá favorecida, pues además de la componente hidrofóbica que domina el proceso se deberá tener en cuenta que las fuerzas electrostáticas favorecerán el proceso de adsorción, al menos inicialmente, cuando las cargas netas de polímero y tensioactivo son opuestas.

En la Figura III.62 se presenta la variación de μ_e que experimenta la suspensión al añadir distintas concentraciones de tensioactivo catiónico, a cuatro valores de pH: 3, 7, 11 y el pH obtenido al preparar la suspensión (pH natural \approx 6). Notemos como la adición de pequeñas concentraciones de tensioactivo catiónico disminuye la movilidad negativa de las partículas, siendo mayor la variación cuanto menor es la carga negativa de la suspensión antes de añadir el tensioactivo. Baste comparar la μ_e de la suspensión a pH 3, $\mu_e = -1.2 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$, con la encontrada al añadir una concentración de tensioactivo de 10^{-6} M, $\mu_e = -0.6 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$, a este mismo pH, frente a la variación experimentada a pH 11 con y sin tensioactivo

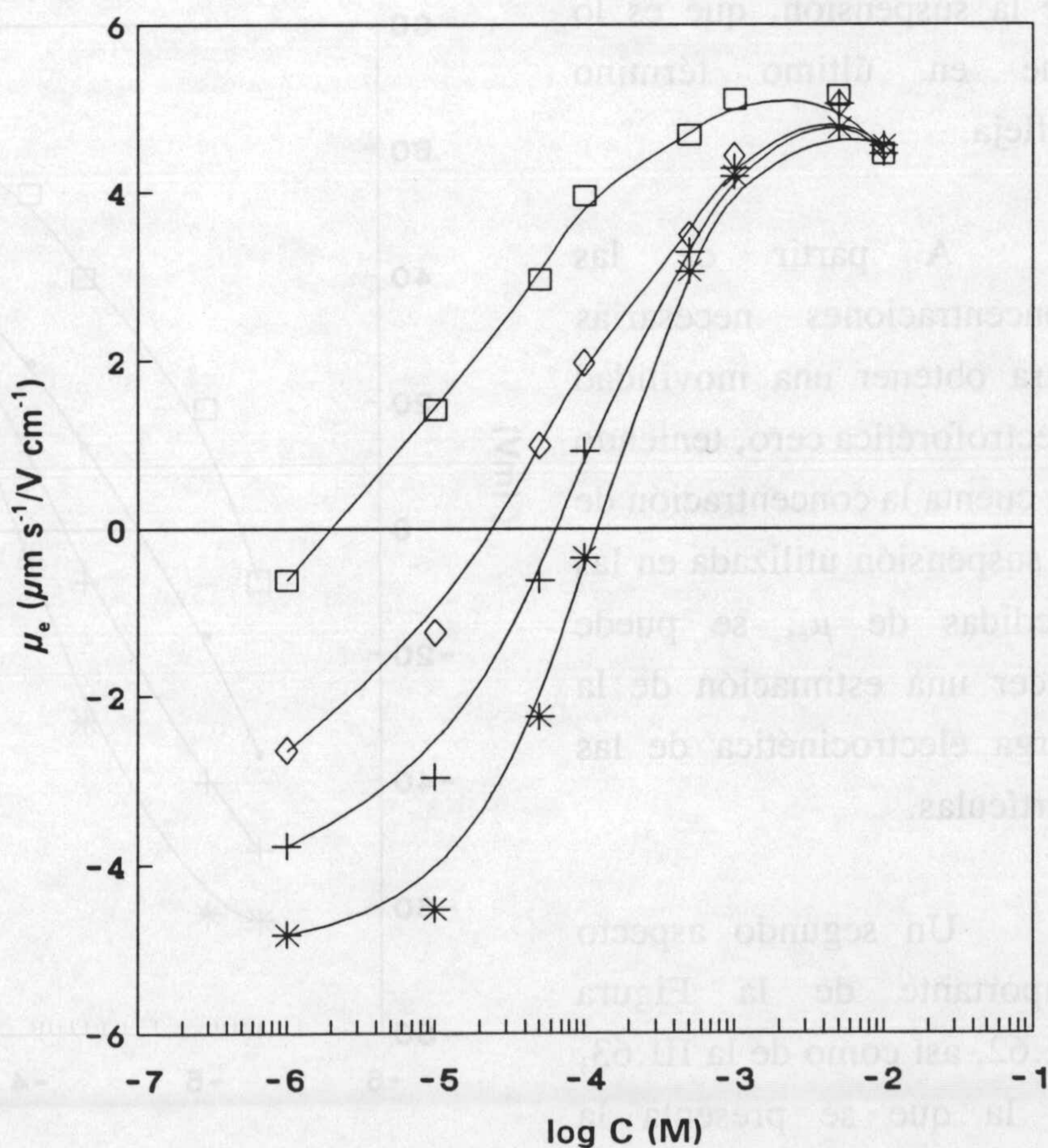


Figura III.62. Movilidad electroforética del pseudolátex en función de la concentración de $C_{12}TACl$. pH: 3 (□), natural (◇), 7 (+) y 11 (*).

III. Caracterización electrocinética

cationico: -4.7 y $-4.8 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$ respectivamente.

Este hecho se debe a que para una misma cantidad, pequeña, de tensioactivo catiónico, el número de cargas superficiales apantalladas respecto de las inicialmente existentes es más importante cuanto menor es el valor de pH. A medida que aumenta el pH, la carga negativa sobre las partículas de la suspensión aumenta, con lo que el apantallamiento producido por un número constante de moléculas de tensioactivo catiónico es menos importante y su efecto sobre los valores de μ_e serán menos apreciables.

En relación con este hecho, podemos observar que la concentración de tensioactivo catiónico necesaria para alcanzar un potencial ζ nulo aumenta con el incremento en los valores de pH (ver Figura III.63). Este crecimiento no es constante sino que es mayor a valores de pH bajos y al aumentar el pH la concentración necesaria para obtener un potencial ζ cero tiende a hacerse constante. Este crecimiento es similar al crecimiento de la carga superficial de las partículas de la suspensión, que es lo que en último término refleja.

A partir de las concentraciones necesarias para obtener una movilidad electroforética cero, teniendo en cuenta la concentración de la suspensión utilizada en las medidas de μ_e , se puede hacer una estimación de la carga electrocinética de las partículas.

Un segundo aspecto importante de la Figura III.62, así como de la III.63, en la que se presenta la variación de los valores de

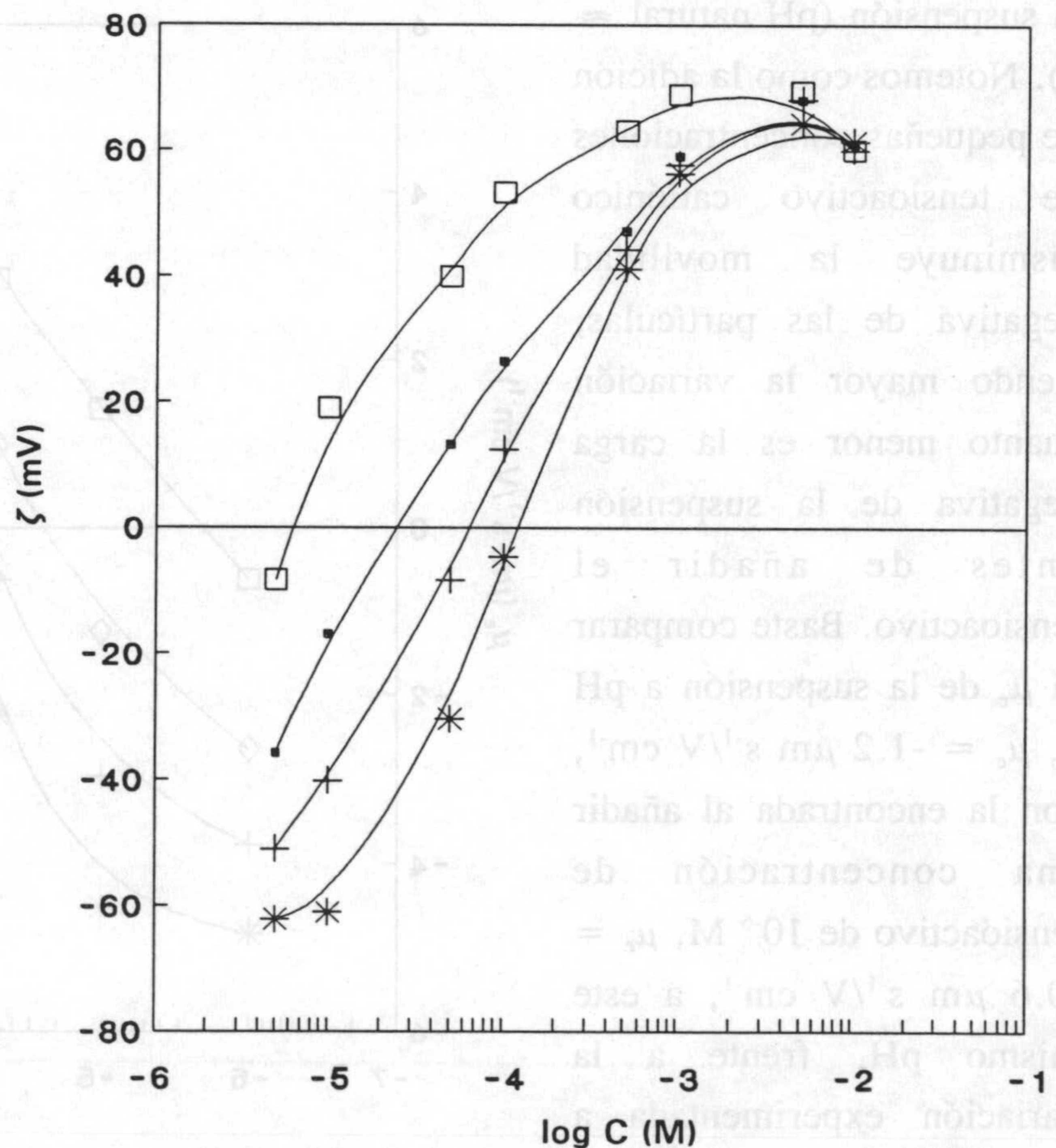


Figura III.63. Potencial zeta (O'Brien-White) del pseudolátex en función de la concentración de $C_{12}TACl$. pH: 3 (\square), natural (\bullet), 7 (+) y 11 (*).

potencial ζ con la concentración de tensioactivo catiónico a varios valores de pH, es el importante cambio experimentado en los valores de μ_e obtenidos al añadir tensioactivo catiónico. Es interesante destacar el rápido decrecimiento en los valores de potencial ζ negativo hasta anularse; el incremento en la cantidad de tensioactivo añadido origina el cambio en el signo de la carga de las partículas y posteriormente el aumento del potencial ζ , ahora positivo.

Connor y Ottewill (1971) muestran que el proceso de adsorción en la zona donde el potencial ζ tiende a anularse implica la interacción iónica entre la parte polar de tipo catiónico de las moléculas del tensioactivo y los grupos iónicos presentes en la superficie de las partículas. Estudios con espectroscopía de IR (Kayes, 1975) demuestran que la asociación es puramente electrostática y que no existe la formación de enlaces químicos.

El incremento en el potencial ζ positivo con el aumento de la concentración del tensioactivo catiónico se observa hasta una concentración $\approx 5 \times 10^{-3}$ M, concentración a la que se presenta un valor máximo en μ_e . Para concentraciones superiores de tensioactivo catiónico se debería obtener un potencial ζ constante.

Para que puedan ocurrir los cambios de potencial ζ presentados, los iones $C_{12}TA^+$ deberán adsorberse, en un primer estadio, orientados paralelamente a la superficie de las partículas gracias a las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas hidrocarbonadas y el sustrato polimérico. Sus grupos catiónicos se dirigirán hacia las cargas negativas de la superficie, apantallándolas y llegando a hacer cero el potencial ζ . Para concentraciones superiores, capaces de cambiar el signo del potencial ζ , hay que pensar en una adsorción de iones $C_{12}TA^+$ con una orientación inversa, con sus grupos polares hacia la parte difusa de la d.c.e., gracias a la interacción hidrofóbica entre cadenas hidrocarbonadas de las distintas moléculas de tensioactivo.

El máximo que presentan estas curvas podría indicar la saturación de la superficie de las partículas: aunque aumente la concentración de tensioactivo en el medio, el potencial ζ debería permanecer constante. Sin embargo, experimentalmente se observa que el potencial ζ vuelve a decrecer con posteriores aumentos en la concentración de tensioactivo. Debemos pensar en el hecho de que junto a los iones $C_{12}TA^+$ se añaden iones Cl^- , que se adsorben sobre las partículas ahora cargadas positivamente reduciendo el potencial ζ . Por otra parte, el incremento de la fuerza iónica también puede contribuir a que los valores de potencial ζ

III. Caracterización electrocinética

sean menores que los esperados.

Como en el caso del tensioactivo aniónico, podemos obtener los parámetros característicos de la adsorción de tensioactivos utilizando las expresiones obtenidas por Chen (v. Kayes, 1975). Para calcular el número de sitios de adsorción, N_1 , utilizamos la expresión:

$$\left[\frac{d\zeta}{d \log C} \right]_{\zeta=0} = \frac{4.606kT}{Ze} \sinh \left[\frac{Ze\zeta_0}{2kT} \right] x \quad (III.49)$$

$$x \left[\frac{(8n_o \epsilon kT)^{1/2} \sinh(Ze\zeta_0/2kT)}{ZN_1 e} - 1 \right]$$

que junto con la expresión:

$$\frac{1}{C} = k_2 \left[\frac{ZeN_1}{(8n_o \epsilon kT)^{1/2} [\sinh(Ze\zeta_0/2kT) + \sinh(Ze\zeta/2kT)]} - 1 \right] \quad (III.50)$$

nos permite el cálculo de la constante de adsorción.

Obtenemos así una estimación de la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) a partir de:

$$k_2 = \frac{\exp(-\Delta G/kT)}{55.6 \times 10^3} \quad (III.51)$$

expresiones en las que se identifica el potencial de Stern con el potencial ζ y en las que ζ_0 representa el potencial ζ de la suspensión sin tensioactivo. La pendiente de la línea que representa la variación del potencial ζ con la concentración de tensioactivo a la concentración C , en que el potencial ζ se anula se utiliza para calcular ΔG . Esta pendiente se puede obtener de la Figura III.63 donde se presenta la variación de ζ con el logaritmo de la concentración de tensioactivo ($C_{12}TACl$).

Los resultados obtenidos para los tres valores de pH estudiados se presentan en la Tabla III.6. Estos resultados están en buen acuerdo con los presentados por otros autores como Kayes (1975), al estudiar la adsorción de C_nTABr sobre látexes de poliestireno.

Tabla III.6. Valores de los parámetros del modelo de adsorción.

pH	N_1 (m^{-2})	k_2 (m^3mol^{-1})	$-\Delta G$ ($kJ mol^{-1}$)
3	10^{15}	110.9	41
7	1.5×10^{16}	6.1	36
11	1.7×10^{16}	7.5	37

En esta adsorción de un tensioactivo catiónico sobre las partículas inicialmente con carga negativa, en un primer momento la interacción electrostática ($ze\psi$) es favorable, pasando posteriormente a ser desfavorable cuando cambia el signo de la carga superficial presente sobre las partículas. Por ello se puede concluir que la interacción que posibilita la adsorción de tensioactivos es la de tipo hidrofóbico, hecho puesto especialmente de manifiesto en el caso de la adsorción de tensioactivos aniónicos sobre las partículas de la suspensión cargadas negativamente. Nótese finalmente cómo al comparar los datos obtenidos a distintos valores de pH se observa como la adsorción está más favorecida a valores bajos de pH (pH ácido), manteniéndose en valores constantes en el intervalo de pH básico.

Los resultados obtenidos para los tres valores de pH estudiados se presentan en la Tabla III.6. Estos resultados están en buen acuerdo con los presentados por otros autores como Kayes (1975), al estudiar la adsorción de CTAB sobre látex de poliestireno.

Tabla III.6. Valores de los parámetros del modelo de adsorción.

pH	N_s (m ²)	k_2 (m ² mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (L mol ⁻¹)
3	10^5	110.9	41
7	1.5×10^6	0.1	36
11	1.7×10^6	7.2	37

En esta adsorción de un tensioactivo catiónico sobre las partículas inicialmente con carga negativa, en un primer momento la interacción electrostática ($\psi\psi$) es favorable, pasando posteriormente a ser desfavorable cuando cambia el signo de la carga superficial presente sobre las partículas. Por ello se puede concluir que la interacción que posibilita la adsorción de tensioactivos es la de tipo hidrofóbico, hecho puesto especialmente de manifiesto en el caso de la adsorción de tensioactivos aniónicos sobre las partículas de la suspensión cargadas negativamente. Nótese finalmente cómo al comparar los datos obtenidos a distintos valores de pH se observa como la adsorción está más favorecida a valores bajos de pH (pH ácido), manteniéndose en valores constantes en el intervalo de pH básico.

IV. ESTABILIDAD DEL LÁTEX.

IV.1. INTRODUCCIÓN.

De entre las distintas formas en que los productos farmacéuticos pueden prepararse para su administración, las suspensiones son las que presentan mayor dificultad en cuanto al control de su estabilidad. En efecto, las formas homogéneas, como disoluciones, están en equilibrio termodinámico, y el único aspecto a controlar será el de la composición química; cuando se trata de productos sólidos, tales como cápsulas y tabletas, los problemas de estabilidad son también de poca importancia, a pesar de que no son sistemas en equilibrio termodinámico, dado que la ausencia de ambiente acuoso le confiere gran estabilidad química.

La propia medida de la estabilidad de sistemas farmacéuticos dispersos es uno de los problemas más difíciles que encuentran los diseñadores de estos productos: es necesario predecir la vida útil del sistema durante su almacenamiento o especificar las condiciones de preparación sobre la base de la estabilidad que se pretende. A veces ni se sabe a ciencia cierta qué tipo de estabilidad es la deseada, ni se tienen métodos estandar de comprobación.

Estas razones de índole práctico se unen a las de tipo puramente fundamental para demostrar la necesidad de una comprensión conceptual profunda de la termodinámica y las propiedades interfaciales de estos sistemas. En capítulos anteriores de esta Memoria se ha presentado una caracterización detallada de la interfase polímero/disolución. En este capítulo se determinarán las características de estabilidad del látex en distintas condiciones y se compararán los resultados experimentales con las predicciones de diferentes modelos teóricos que, atendiendo a las propiedades interfaciales de dos partículas que se aproximan y a los tipos de interacciones que pueden existir entre ellas en el medio de suspensión, permiten calcular la energía potencial neta de interacción entre dichas partículas.

IV. Estabilidad del látex

IV.1.1. Energía potencial de interacción según el modelo DLVO.

Es bien conocido el hecho de que cuando dos partículas coloidales se aproximan hasta el solapamiento de sus dobles capas experimentan una interacción repulsiva de tipo electrostática; al mismo tiempo, existe entre ellas una interacción atractiva para cualquier distancia entre partículas, cuyo origen son las fuerzas de London-van der Waals: es la teoría DLVO de la estabilidad de coloides (Derjaguin y Landau, 1941, Verwey y Overbeek, 1948). La energía total de interacción se obtendría como suma de las contribuciones atractivas y repulsivas. Una suspensión será estable si para cualquier distancia de separación intermedia predomina la repulsión sobre la atracción, de forma que la anchura y altura de la barrera de energía potencial que se forme sea tal que impida que las partículas puedan sobrepasarla y agregarse. Para Parfitt (1981), una dispersión será estable si la altura de la barrera de energía potencial formada supera a la energía térmica de las partículas (kT) en varios órdenes. Para otros autores (Verwey y Overbeek, 1948; Hunter, 1987), cuando la barrera es de altura cero, estamos en el límite a partir del cual las cinéticas de floculación serán rápidas. Si existe barrera de energía potencial igual o superior a kT , la cinética de floculación será más lenta pues ahora no todos los choques entre partículas conducirán a la formación de agregados; cuanto mayor sea la barrera de energía potencial más lento será el proceso de floculación.

En los apartados siguientes consideraremos brevemente la descripción de las contribuciones repulsivas de tipo eléctrico y las atractivas de London-van der Waals.

Energía potencial electrostática (V_{EL})

La interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas coloidales conduce a un término repulsivo de tipo eléctrico en el balance energético total. Ya que las partículas con sus dobles capas son eléctricamente neutras, podemos decir que no existen interacciones coulombianas netas entre ellas a grandes distancias de separación entre las partículas. A medida que las partículas se aproximan, las partes difusas de las dobles capas comienzan a interpenetrarse, dando lugar a una fuerza repulsiva que aumenta al disminuir la distancia de separación. Puede estimarse que la distancia a la cual se hace significativa aumenta con el espesor de la doble capa (κ^{-1}), y que aumenta a su vez con el potencial de Stern (que igualaremos al potencial zeta).

Cuando dos superficies se aproximan, pueden darse diferentes situaciones. El acercamiento puede ser lento, dando tiempo a que se establezca el equilibrio entre los iones próximos a las superficies y los situados en el seno de la disolución. En esas condiciones, sería de esperar que el potencial fuese constante durante la aproximación, mientras que si la carga de la partícula se debe a, por ejemplo, defectos o sustituciones de la red cristalina, parece más correcto considerar que es la carga la que se mantiene constante en la interfase. Hay incluso casos en que ninguna de las dos situaciones se da (Hunter, 1981; Overbeek, 1977; Parfitt, 1981). El caso de potencial constante, el más estudiado por los primeros investigadores, constituye la base de la teoría DLVO, y es aún el más utilizado en la práctica. De acuerdo con este modelo, para el caso de partículas esféricas la energía potencial de repulsión electrostática puede escribirse:

$$V_{EL} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a \zeta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \quad (\text{IV.1})$$

expresión válida para bajos potenciales y κa grande ($\kappa a > 10$), (Verwey y Overbeek, 1948). En esta ecuación, κ es el inverso de la longitud de Debye, ϵ_r es la constante dieléctrica del medio, y el potencial ψ lo tomaremos como el potencial zeta (aproximación que aparece frecuentemente desde los años sesenta: Schenkel y Kitchener, 1960; Overbeek, 1977; Hunter, 1981; Molina y col., 1989).

IV. Estabilidad del látex

Ohshima y Kondo (1988) han obtenido una expresión analítica aproximada para la interacción de dobles capas planas para potenciales moderados y posteriormente, han calculado la interacción para dobles capas de simetría esférica de partículas idénticas mediante la expresión:

$$\begin{aligned}
 V_R = \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 & \left\{ \left[1 + \frac{2}{3}\gamma^2 + \frac{23}{45}\gamma^4 \right] \ln(1 + e^{-\kappa H}) - \right. \\
 & - \frac{1}{3}\gamma^4 \left[1 + \frac{22}{15}\gamma^2 \right] \left[\frac{\kappa H}{2} \right] \left\{ 1 - \tanh\left[\frac{\kappa H}{2} \right] + \frac{\tanh\left[\frac{\kappa H}{2} \right]}{2\cosh^2\left[\frac{\kappa H}{2} \right]} \right\} - \\
 & - \frac{1}{6}\gamma^4 \left[1 + \frac{23}{30}\gamma^2 \right] \frac{1}{\cosh^2\left[\frac{\kappa H}{2} \right]} - \\
 & \left. - \frac{1}{60}\gamma^6 \left\{ \frac{1 - 11\left[\frac{\kappa H}{2} \right] \tanh\left[\frac{\kappa H}{2} \right]}{\cosh^4\left[\frac{\kappa H}{2} \right]} \right\} + \frac{1}{6}\gamma^6 \frac{\left[\frac{\kappa H}{2} \right]^2}{\cosh^6\left[\frac{\kappa H}{2} \right]} \right\} \quad (IV.2)
 \end{aligned}$$

donde γ es $\tanh[Y_s/4]$, siendo $Y_s = v\psi/kT$. ψ será el potencial zeta (ζ), v es la valencia del contraión del electrolito añadido y n la concentración iónica del electrolito. Esta expresión será usada como término repulsivo en el cálculo de la energía potencial de interacción.

Energía potencial de interacción de London-van der Waals (V_{LW})

En las primeras décadas de este siglo se sospechaba ya que las fuerzas que actuaban sobre las partículas coloidales debido a la interacción de sus dobles capas no eran las únicas a la hora de interpretar el aspecto físico de las suspensiones. Diversos fenómenos sugerían la presencia de fuerzas atractivas de largo alcance. London (1930) dió una explicación mecanocuántica de las fuerzas atractivas de van der Waals entre parejas de átomos y moléculas no polares, demostrando que estas fuerzas atractivas de carácter universal actúan entre átomos como resultado de la influencia mutua de fluctuaciones de carga electrónica de un átomo (dipolos instantáneos) sobre el otro. Según London, la energía atractiva entre dos átomos toma la forma:

$$V = - \frac{B}{r^6} \quad (\text{IV.3})$$

donde B (constante de London) depende de la polarizabilidad de los átomos y r es la distancia de separación entre ellos.

Hamaker (1936) usó un método de aproximación microscópico para calcular la energía atractiva entre dos cuerpos macroscópicos compuestos de muchos átomos. Este método consistía en sumar la energía atractiva entre parejas de átomos individuales, cada uno de ellos perteneciente a un cuerpo, a todo el conjunto de parejas. Este método ha sido criticado en muchas ocasiones (Hunter, 1987; Ninham y Parsegian, 1970), puesto que la aditividad puede ser apropiada para gases diluidos pero no es demasiado razonable para materia condensada, en la que los efectos de muchos cuerpos llegan a ser significativos.

Hamaker encontró para la energía atractiva entre dos partículas esféricas idénticas de radio a, la siguiente expresión:

$$V_A = - \frac{A}{6} \left[\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right] \quad (\text{IV.4})$$

donde $S = R/a$, siendo R la distancia entre los centros de las partículas. Si hacemos el cambio $R = 2a + H$, donde H es la distancia mínima entre las superficies de las partículas (línea que une sus centros) tenemos (Gregory, 1981):

IV. Estabilidad del látex

$$V_{LW} = - \frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{H(4a + H)} + \frac{2a^2}{(2a + H)^2} + \ln \frac{H(4a + H)}{(2a + H)^2} \right] \quad (IV.5)$$

y si suponemos ahora que $H \ll a$, se puede aproximar por:

$$V_{LW} = - \frac{Aa}{12H} \quad (IV.6)$$

La constante A que aparece en estas expresiones recibe el nombre de constante de Hamaker, y depende de las propiedades de las partículas y del medio de dispersión. Los métodos de obtención de valores de esta constante proporcionan una amplia variedad de éstos, en torno a los 10^{-20} - 10^{-21} J para un gran número de sustancias. De hecho, la estimación del valor correcto de A en las ecuaciones anteriores es uno de los problemas más delicados a la hora de utilizar la teoría DLVO en el estudio de suspensiones coloidales concretas. La teoría microscópica rigurosa establece el origen de las fuerzas dispersivas, como ya hemos dicho, en la existencia de dipolos fluctuantes inducidos en las moléculas no polares por la absorción de fotones del campo de radiación circundante. Estos dipolos generan campos transitorios, que polarizan el material que rodea a las moléculas; desde este punto de vista, los objetos interaccionan a través del campo electromagnético fluctuante que existe en el medio, y los materiales se caracterizan entonces por sus permitividades dieléctricas.

Así, la constante de Hamaker se relaciona con la dispersión de la constante dieléctrica de los materiales que interaccionan (Russel, Saville y Schowalter, 1989):

$$A = \frac{3}{8} k_B T \sum_{n=0}^{\infty} ' [\epsilon_p(i\xi_n) - \epsilon_m(i\xi_n)]^2 \quad (IV.7)$$

siendo $\xi_n = 2\pi n k_B T / \hbar$, e indicando la prima sobre la sumatoria que el término $n = 0$ ha de multiplicarse por 1/2; ϵ_p y ϵ_m se refieren a las permitividades dieléctricas de las partículas y del medio. Las funciones $\epsilon(i\xi)$ vienen dadas por:

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega \quad (IV.8)$$

donde ϵ'' es la parte imaginaria de la permitividad.

La obtención del espectro de valores de $\epsilon(\omega)$ en un intervalo de frecuencias suficientemente amplio no es fácil, y la obtención de la constante de Hamaker por estos métodos sólo se ha llevado a cabo para algunos materiales, tal como se ilustra en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Constante de Hamaker ($10^{-20}J$) para distintas sustancias.

	Vacío	Agua	
Parsegian y Weiss (1981)	Poliestireno	7.9	1.3
	Hexadecano	5.4	-
	Oro	40	30
	Plata	50	40
	Cobre	40	30
	Agua	4.0	-
Hough y White (1980)	Pentano	3.8	0.34
	Decano	4.8	0.46
	Hexadecano	5.2	0.54
	Agua	3.7	-
	Cuarzo	6.5	0.83
	Sílice	6.6	0.85
	Calcita	10.1	2.23
	Fluoruro cálcico	7.2	1.04
	Zafiro	15.6	5.32
	Poli(metil metacrilato)	7.1	1.05
	Cloruro de polivinilo	7.8	1.30
Poliisopreno	6.0	0.74	
Poli(tetrafluoroetileno)	3.8	0.33	

Naturalmente, un procedimiento alternativo, más empírico, es el basado en la determinación experimental de las propiedades de la estabilidad de las suspensiones, estimando el valor de la concentración crítica de coagulación (c.c.c., ver más adelante en este

IV. Estabilidad del látex

capítulo), y comparandolo con el deducido en la teoría DLVO. El valor de A se ajusta entonces hasta que se dé la identidad de las dos determinaciones de la c.c.c.

En este trabajo propondremos una tercera posibilidad, basada en determinaciones independientes de la energía libre superficial de las partículas coloidales y, en particular, de la componente dispersiva de dicha energía superficial. Estas ideas se desarrollan en el siguiente apartado de esta Memoria.

Continuando con el análisis de la componente van der Waals de interacción entre partículas, debe mencionarse que Cassimir y Polder (1948) mostraron que para distancias comparativamente largas, la energía atractiva de London era sustancialmente más pequeña que la dada por la expresión (IV.3) a causa del tiempo finito empleado para la propagación de los campos electromagnéticos emitidos como consecuencia de las fluctuaciones de carga electrónica de átomos y moléculas. Este efecto de retardo (Hunter, 1987), supone una reducción importante en la energía de interacción atractiva entre partículas coloidales, si dichas partículas están separadas más de 50 nm. De cualquier manera, el efecto es importante para distancias de separación entre superficies del orden de 20 nm (Schenkel y Kitchener, 1960).

Aunque está demostrado que el método seguido por Hamaker para obtener la interacción atractiva (basado en la suma de interacciones atractivas entre parejas de átomos o moléculas constituyentes de las partículas coloidales) presenta fallos debido precisamente a la hipótesis de sumación, no muy consistente en medios condensados, utilizaremos las expresiones resultantes de esta teoría de Hamaker corregidas por el efecto de retardo. El método de Hamaker continúa siendo ampliamente utilizado debido al hecho de que para muchos sistemas los resultados son aceptables.

Gregory (1981) ha obtenido un conjunto de expresiones útiles para la interacción atractiva retardada, válida para todas las distancias de separación, que en el caso de esferas iguales toma la forma:

$$V_A = - \frac{Aa}{12H} \left[1 - \frac{bH}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda}{bH} \right] \right] \quad (\text{IV.9})$$

válida para $H \ll a$. El término entre corchetes es un factor corrector de la expresión (IV.6) de la energía no retardada de Hamaker, y tiende a la unidad cuando H/λ tiende a cero, zona en la que podemos considerar despreciable el efecto de retardo. La constante λ es una longitud de onda característica de la interacción, y a menudo se le supone un valor de 100 nm (Schenkel y Kitchener, 1960; Gregory, 1981). Por último, b es una constante que toma el valor de 5.32. Esta expresión (IV.9) será utilizada como término atractivo en el cálculo de la energía potencial de interacción.

IV. Estabilidad del látex

IV.1.2. Interacciones ácido-base: Energía libre superficial.

Historicamente, fué van der Waals quién, en 1873, propuso por primera vez la posibilidad de la existencia de una interacción atractiva universal entre moléculas y átomos, para interpretar algunas propiedades de los gases y líquidos no ideales. London demostró que el origen de esta atracción neta son las interacciones dispersivas. La comprobación experimental de la existencia de dichas fuerzas de largo alcance hizo posible la aparición de las primeras teorías sobre estabilidad de coloides hidrófobos, que culminaron en la bien conocida teoría DLVO (Derjaguin-Landau, 1941; Verwey-Overbeek, 1948). Sin embargo, este modelo sólo tiene en cuenta dos tipos de interacción entre partículas coloidales: las atractivas de London-van der Waals, y las repulsivas entre dobles capas eléctricas, del mismo signo, de las partículas en suspensión. Durante muchos años no se ha tenido en cuenta que podrían existir otras fuerzas de distinta naturaleza cuyo papel puede ser determinante a la hora de explicar la estabilidad de sistemas dispersos. Estas fuerzas adicionales pueden ser repulsivas, atractivas o incluso oscilantes, y pueden ser más intensas que cualquiera de las dos fuerzas tipo DLVO para pequeñas separaciones entre partículas (Israelachvili, 1991, 1992). Trabajos recientes tanto experimentales como teóricos (Israelachvili, 1992; Skvarla y Kmet, 1991; van Oss y col., 1988) demuestran que el esquema DLVO es incompleto y que ocurren interacciones polares del tipo enlace de hidrógeno.

No entraremos en detalles acerca de las diferentes hipótesis que se han propuesto para explicar y describir esas fuerzas; baste decir que, según un modelo reciente (van Oss y col., 1986, 1987a,b), las fuerzas en cuestión (polares, no electrostáticas) son básicamente interacciones ácido-base de Lewis (receptor-donante de electrones).

Componentes de la energía libre superficial.

Imaginemos la superficie de separación entre un líquido y un gas: las moléculas de líquido próximas a dicha superficie tienden a desplazarse hacia el interior del mismo, lo que aumenta la distancia intermolecular y provoca la aparición de un exceso energético en la interfase. Este exceso energético es el origen de la tensión interfacial. Termodinámicamente, la tensión interfacial, γ , es una energía libre por unidad de superficie y tiene las dimensiones de fuerza por unidad de longitud:

$$\gamma = \left[\frac{\partial G^s}{\partial A} \right]_T = \left[\frac{\partial F^s}{\partial A} \right]_T \quad (\text{IV.10})$$

donde G^s y F^s son, respectivamente, la energía libre de Gibbs y de Helmholtz, y A es el área de la interfase (Good, 1977).

Una de las ecuaciones de partida importantes para estudiar los sistemas interfaciales es la ecuación de Dupré, que relaciona las tensiones superficiales de dos fases 1 y 2, con la tensión interfacial, γ_{12} , de estas fases cuando están en contacto:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \Delta W_{A,12} = \gamma_1 + \gamma_2 + \Delta G_{A,12} \quad (\text{IV.11})$$

siendo $\Delta W_{A,12}$ y $\Delta G_{A,12}$, respectivamente, el trabajo de adhesión y la energía libre de adhesión de las fases 1 y 2. $\Delta W_{A,12}$ representa el trabajo reversible necesario que hay que suministrar al sistema para separar las dos fases.

En el modelo de van Oss (van Oss y col., 1986, 1987a,b), se demuestra que puede hacerse una clara distinción, en el estado condensado, entre interacciones electrodinámicas de Lifshitz-van der Waals (LW) por una parte, e interacciones polares, del tipo enlace de hidrógeno, por otra. Estas últimas se consideran en el sentido más amplio interacciones ácido-base (AB) de Lewis, es decir, receptor-donante de electrones. Así, para dos sustancias polares, 1 y 2, la energía libre total de adhesión se puede expresar como:

$$\Delta G_{A,12}^{TOT} = \Delta G_{A,12}^{LW} + \Delta G_{A,12}^{AB} \quad (\text{IV.12})$$

siendo

IV. Estabilidad del látex

$$\Delta G_{A,12}^{LW} = - 2 \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \quad (IV.13)$$

donde γ_i^{LW} es la componente Lifshitz-van der Waals de la energía libre superficial.

De manera similar, la energía de cohesión de cualquier material es:

$$\Delta G_c^{TOT} = \Delta G_c^{LW} + \Delta G_c^{AB} \quad (IV.14)$$

Good (1977) demostró que la energía libre superficial de una fase, γ_i , se puede obtener en función de la energía de cohesión:

$$\gamma^{TOT} = - \frac{1}{2} \Delta G_c^{TOT} \quad (IV.15)$$

con lo cual, de la ecuación (IV.14):

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (IV.16)$$

y ambas componentes de la energía libre superficial se superponen aditivamente.

La contribución principal del modelo de van Oss es la expresión de $\Delta G_{A,12}^{AB}$ en función de dos parámetros, γ^+ y γ^- , característicos, respectivamente, de la capacidad de cada sustancia para ser receptora de electrones (ácido de Lewis) o donante de electrones (base de Lewis):

$$\Delta G_{A,12}^{AB} = - 2 \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2 \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (IV.17)$$

Ambas contribuciones son intrínsecamente asimétricas y, por tanto, no aditivas.

Explícitamente:

$$\Delta G_c^{AB} = - 4 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (IV.18)$$

y, de modo similar:

$$\gamma^{AB} = 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (IV.19)$$

con lo que queda:

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (IV.20)$$

Finalmente, haciendo uso de la ecuación de Dupré:

$$\gamma_{12}^{TOT} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (IV.21)$$

Sobre la base de este modelo, una sustancia será apolar si la componente AB de su energía libre de cohesión, ΔG_c^{AB} , o de su energía libre de adhesión con cualquier otra sustancia, ΔG_A^{AB} , son nulas. De otro modo, las moléculas de una sustancia apolar no tienen (o, en su caso son despreciables) interacciones ácido-base de Lewis entre sus moléculas o con otras moléculas del entorno. Por el contrario, las sustancias polares deben tener sitios ácidos y básicos en su superficie; en el caso de líquidos son fácilmente identificables por su insolubilidad en los alcanos superiores. Los materiales que son ácidos o bases (en el sentido de Lewis), pero no poseen ambas cualidades se llaman monopolares: son bases de Lewis, pero muy débiles como ácidos o, más raramente, lo contrario.



IV. Estabilidad del látex

Estimación de las componentes de la energía libre superficial de un sólido. Medidas de ángulos de contacto.

Consideremos el sistema ilustrado en la Figura IV.1, constituido por un sólido, un líquido y un gas en contacto. La interfase líquido-gas, en su intersección con la superficie del sólido, determina una línea recta. Una sección vertical de este sistema permite visualizar la existencia de dos ángulos suplementarios, característicos del sistema de tres fases considerado. Se conoce como ángulo de contacto, θ , el ángulo medido, convencionalmente del lado del líquido, como se indica en la Figura IV.1. El ángulo de contacto es una magnitud macroscópica, accesible experimentalmente. Esta magnitud está definida, y tiene significado físico, únicamente en el caso de que la superficie del sólido pueda representarse mediante un único plano (superficie plana, homogénea y rígida).

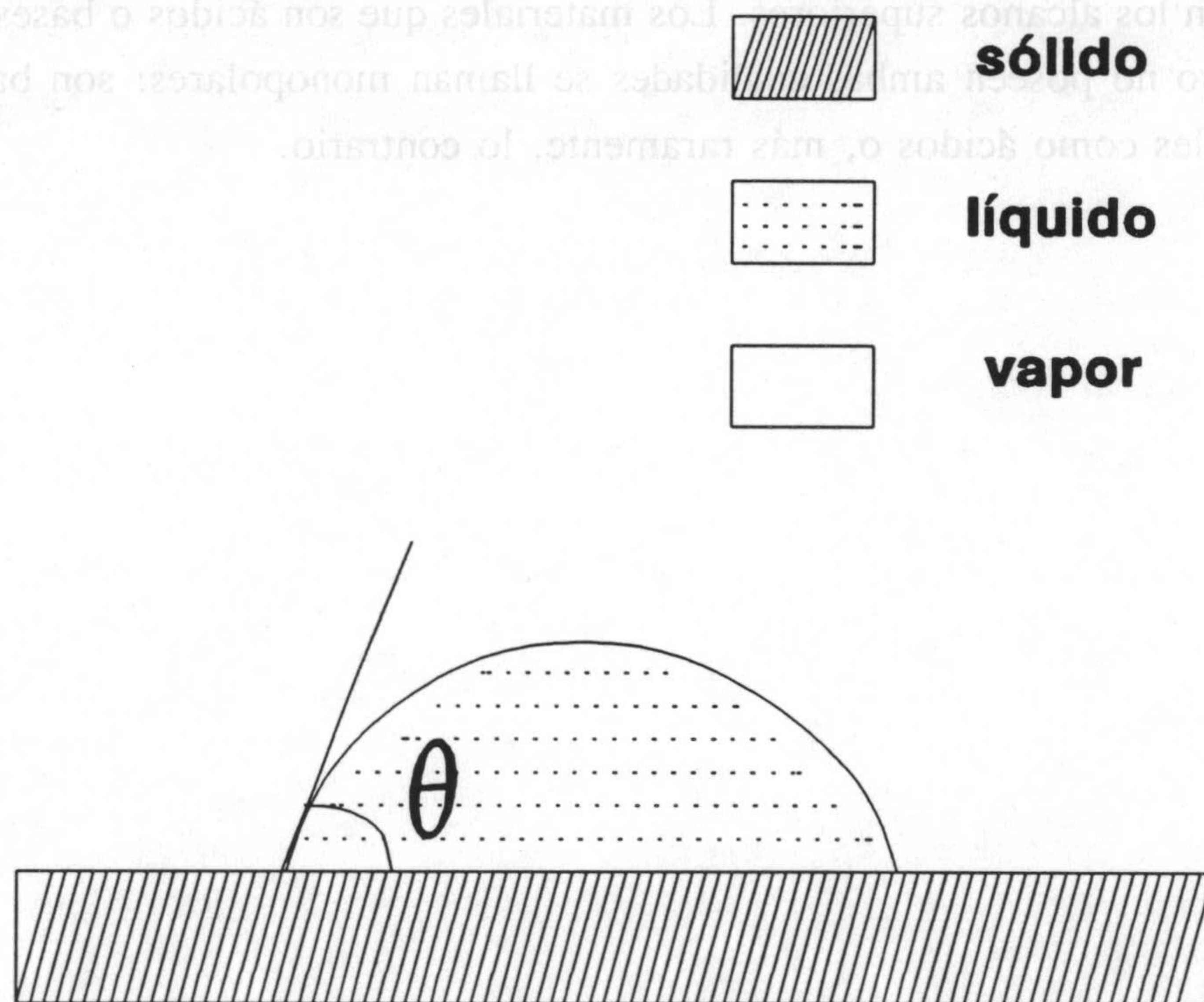


Figura IV.1. Representación esquemática del ángulo de contacto.

La definición termodinámica del ángulo de contacto viene dada por la ecuación de Young (Adamson, 1982). Para una superficie sólida de las características antes mencionadas, sobre la cual se deposita una gota de un líquido puro, el ángulo de contacto de equilibrio es una cantidad única (Neumann y Good, 1972), y obedece a la ecuación de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (IV.22)$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_L son, respectivamente, la energía libre interfacial sólido-vapor y sólido-líquido, y la tensión superficial del líquido. La ecuación (IV.22) se puede escribir de otra forma, haciendo intervenir la energía libre superficial del sólido, γ_s :

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta + \pi_e \quad \pi_e = \gamma_s - \gamma_{SV} \quad (IV.23)$$

donde π_e es la presión de esparcimiento ("spreading pressure"), es decir la presión bidimensional que se ejerce por el vapor adsorbido sobre la superficie sólida. En el caso de que γ_s sea superior a γ_l , esta adsorción provoca una disminución de la energía libre superficial del líquido (Janczuk y col., 1984, 1987). En estas condiciones $\pi_e = \gamma_s - \gamma_L$ (Janczuk y col., 1989a). En el caso contrario, que corresponde a sólidos de poca energía superficial, π_e es despreciable y la ecuación de Young se escribe entonces:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (IV.24)$$

Consideremos la ecuación (IV.21), base del modelo que estamos utilizando, escrita para el caso de una interfase sólido-líquido, junto con la ecuación (IV.24), ecuación para un sólido de baja energía superficial; de la combinación de ambas, obtenemos:

$$2 \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + 2 \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} = \gamma_L (1 - \cos \theta) \quad (IV.25)$$

La aplicación de esta ecuación requiere de tres líquidos seleccionados de componentes LW y AB conocidas, dos de los cuales han de ser polares. El método experimental será por tanto la determinación de los ángulos de contacto de dichos líquidos sobre la superficie del sólido, convenientemente preparada.

IV. Estabilidad del látex

IV.1.3. Teoría DLVO extendida.

Para el cálculo de la energía potencial total de interacción entre partículas coloidales, se tiene en cuenta en esta teoría además de la contribución repulsiva de tipo eléctrico y la contribución atractiva de London-van der Waals una componente debida a interacciones ácido-base de Lewis. La presencia de interacciones ácido-base de Lewis entre partículas inmersas en una fase acuosa puede modificar significativamente la curva de energía potencial de interacción DLVO, principalmente porque es posible que dichas interacciones den lugar a la generación de una capa estructurada de agua sobre la superficie del látex. Dicha capa, y su efecto sobre la interacción entre partículas no se contempla en la teoría DLVO. Así, la energía potencial total de interacción entre parejas de partículas se describirá como:

$$V = V_{LW} + V_{EL} + V_{AB} \quad (\text{IV.26})$$

La combinación de estas funciones para dar la energía total de interacción es la esencia de la teoría de la estabilidad de suspensiones coloidales.

Otra importante contribución de esta teoría es la posibilidad de calcular la constante de Hamaker, A , de forma experimental por un método independiente, a partir de las componentes de la energía libre superficial. Es aquí donde el estudio de las componentes de la energía libre superficial del látex se manifiesta más útil desde el punto de vista aplicado del estudio de la estabilidad de las suspensiones. Se ha demostrado incluso experimentalmente (Christenson y col., 1989; Yaminsky y col., 1983; Yuschenko y col., 1983) que son las interacciones interfaciales de tipo London-van der Waals las responsables de la existencia de la energía de interacción atractiva entre partículas coloidales. En concreto, se demuestra que, para esferas:

$$A = 24\pi H_0^2 \gamma_{12}^{LW} \quad (\text{IV.27})$$

siendo H_0 una distancia crítica de contacto entre interfases, cuyo mejor valor empírico es $1.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (van Oss y col., 1988). En esta ecuación las fases 1 y 2 corresponden, respectivamente, a la partícula sólida y al medio de dispersión. Nuestros datos de γ^{LW} del látex nos servirán para calcular la componente LW de la energía potencial de interacción.

Energía potencial de interacción ácido-base (V_{AB}).

Prácticamente todos los autores admiten que la energía potencial debida a interacciones ácido-base varía exponencialmente con la distancia (Israelachvili, 1992; Skvarla y Kmet, 1991; Skvarla, 1993), según la expresión:

$$V_{AB} = Cte \cdot \exp \left[\frac{H_o - H}{\lambda} \right] \quad (IV.28)$$

donde λ es una distancia correspondiente a la longitud de correlación de las moléculas del líquido. Su valor se obtiene esencialmente de modo empírico, aunque en el caso de disoluciones iónicas es razonable usar $\lambda = 12 \text{ \AA}$ (van Oss y col., 1988). La constante que aparece en la ecuación anterior se relaciona con la componente ácido-base de la energía libre superficial γ_{12} , con lo cual tenemos también acceso a su valor a partir de los datos experimentales de las componentes ácido-base de la energía libre superficial del látex:

$$V_{AB} = -4 \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-} \right) \pi a \lambda e^{\frac{H_o - H}{\lambda}} \quad (IV.29)$$

Los resultados típicos de esta teoría se muestran en las Figuras IV.2, 3, 4 y 5. La Figura IV.2 muestra los valores de las componentes V_{LW} , V_{AB} y V_{EL} en función de la distancia H entre las superficies de las partículas; éstas se suponen esferas de radio 170 nm (tamaño medio de las partículas utilizadas en este trabajo), y los parámetros empleados en el cálculo (γ^+ , γ^- , γ^{LW} , κ , ζ , ...) corresponden a una suspensión 10^{-4} M de KCl. La energía potencial de interacción ácido-base, V_{AB} , es fuertemente repulsiva y

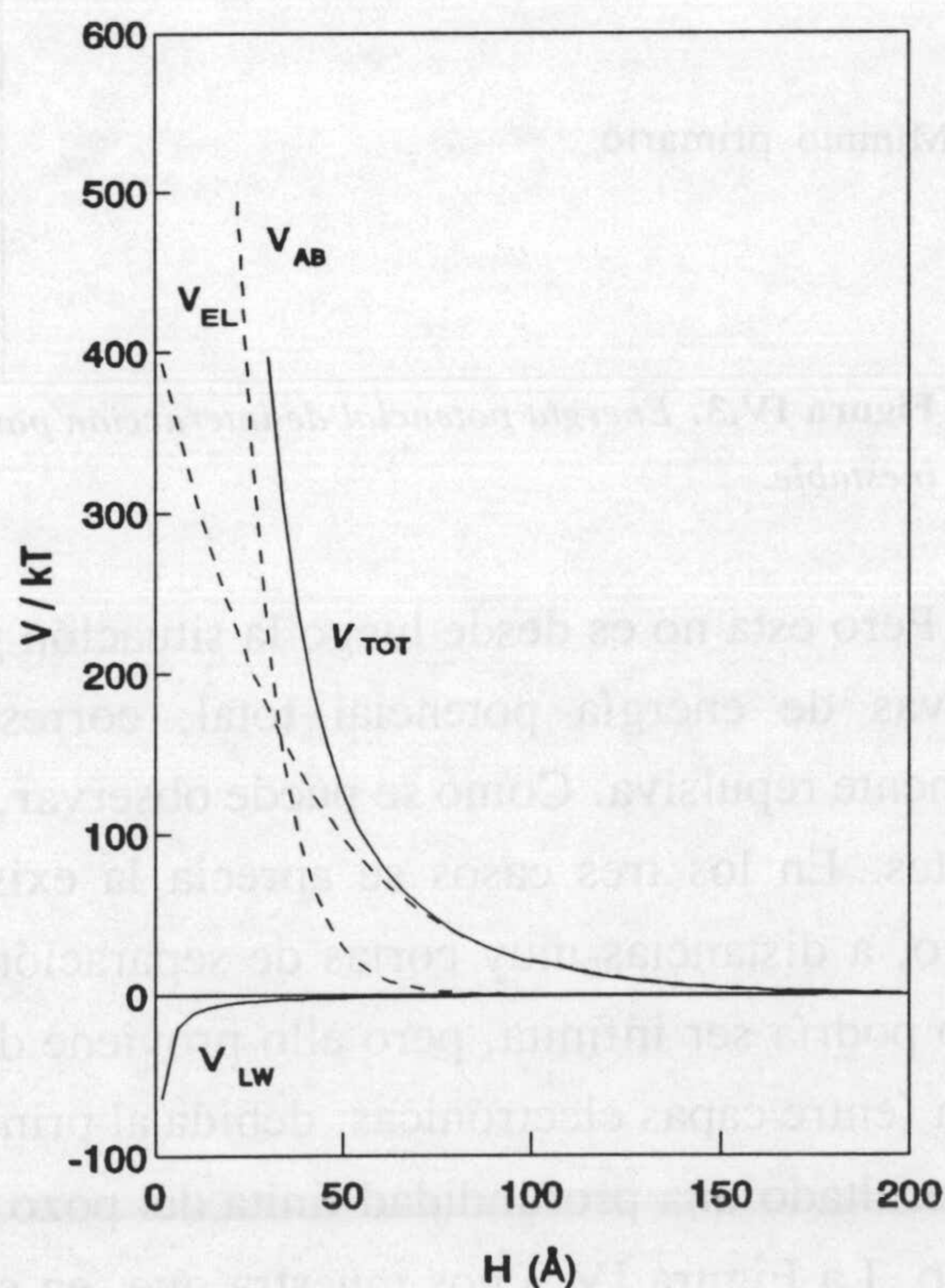


Figura IV.2. Contribuciones V_{LW} , V_{AB} y V_{EL} a la energía potencial de interacción entre esferas.

IV. Estabilidad del látex

de corto alcance: es esencialmente nula para separaciones mayores a 100 Å; siendo la responsable de la barrera de energía potencial para distancias menores a 100 Å. Para distancias superiores, podemos ver como la energía total de interacción prácticamente coincide con la electrostática. V_{LW} es, por supuesto, atractiva, pero la intensidad no es, en este sistema, muy intensa en comparación con las otras componentes. A la vista de las curvas de la Figura IV.2, se puede deducir que la suspensión en estas condiciones es estable.

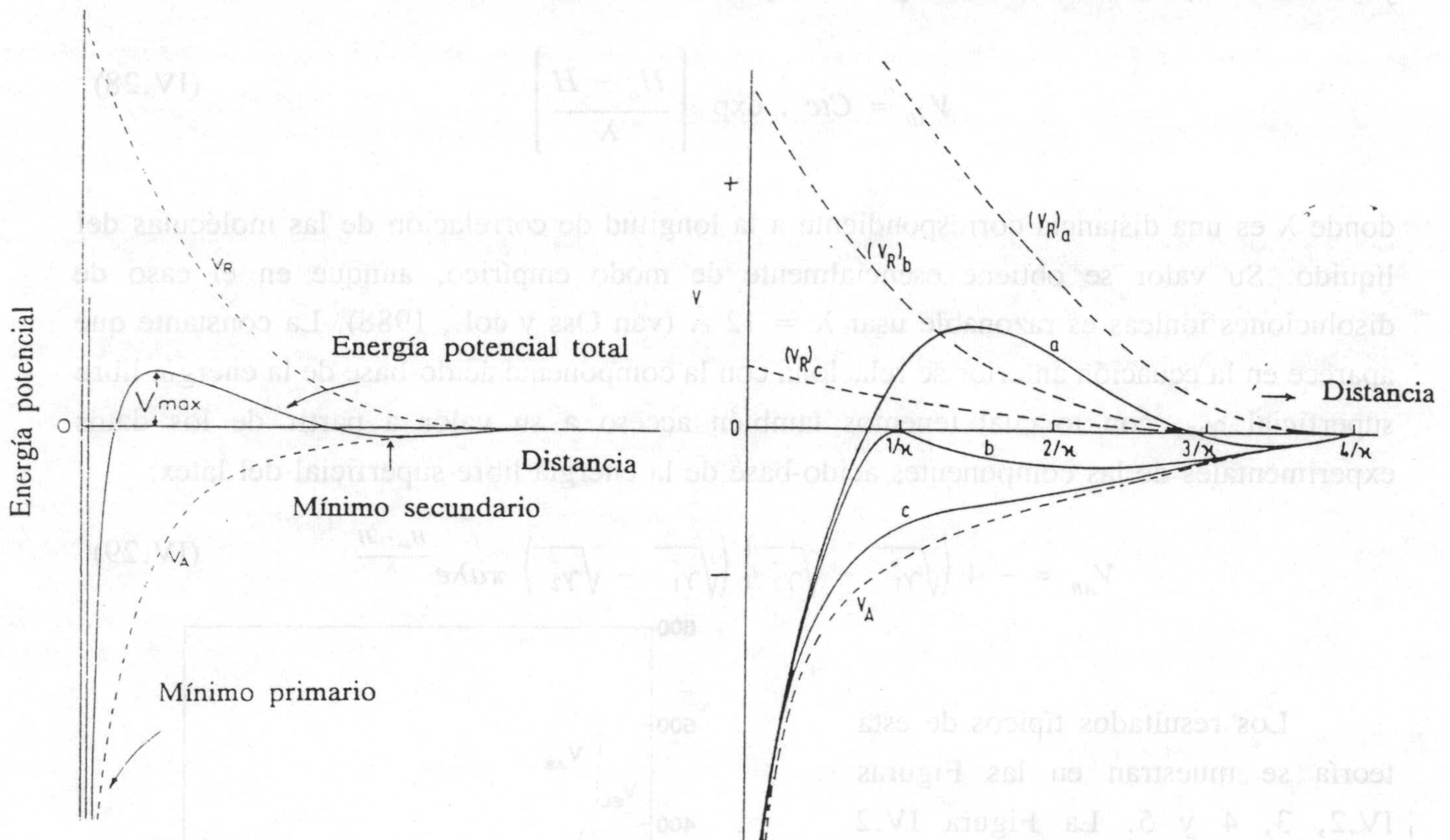


Figura IV.3. Energía potencial de interacción para una suspensión: (a) estable, (b) crítica y (c) inestable.

Pero esta no es desde luego la situación general. La Figura IV.3 muestra un conjunto de curvas de energía potencial total, correspondiente a distintas características de la componente repulsiva. Como se puede observar, las tres situaciones ilustradas son claramente diferentes. En los tres casos se aprecia la existencia de un mínimo, denominado mínimo primario, a distancias muy cortas de separación. La teoría nos dice que la profundidad del mínimo podría ser infinita, pero ello proviene del hecho de que no se considera la repulsión de Born (entre capas electrónicas, debida al principio de exclusión de Pauli), que introduciría como resultado una profundidad finita del pozo de energía potencial asociado a este mínimo primario. La Figura IV.3 nos muestra que, en el caso (a) existe una barrera de energía cuya altura depende de la magnitud de las interacciones repulsivas (en definitiva, de γ_{12}^{AB} , ζ y κ).

Un sistema como el de la curva (a) sería estable desde el punto de vista físico. En la curva (b) se observa la existencia de otro mínimo, mínimo secundario, a distancias relativamente grandes de separación entre partículas. Si este mínimo es moderadamente profundo comparado con kT , se podría producir la floculación del sistema, que sería fácilmente redispersable. Sin embargo, si la agregación ocurre en el mínimo primario, la unión entre las partículas será irreversible. Algunos autores distinguen entre los términos floculación, asociada al mínimo secundario, y coagulación, en el caso de agregación irreversible asociada al mínimo primario (Shaw, 1970). A lo largo de este trabajo los usaremos, sin embargo, indistintamente. La curva (b) a distancias cortas y la (c) nos permiten ver situaciones claras de inestabilidad esencialmente irreversible del sistema.

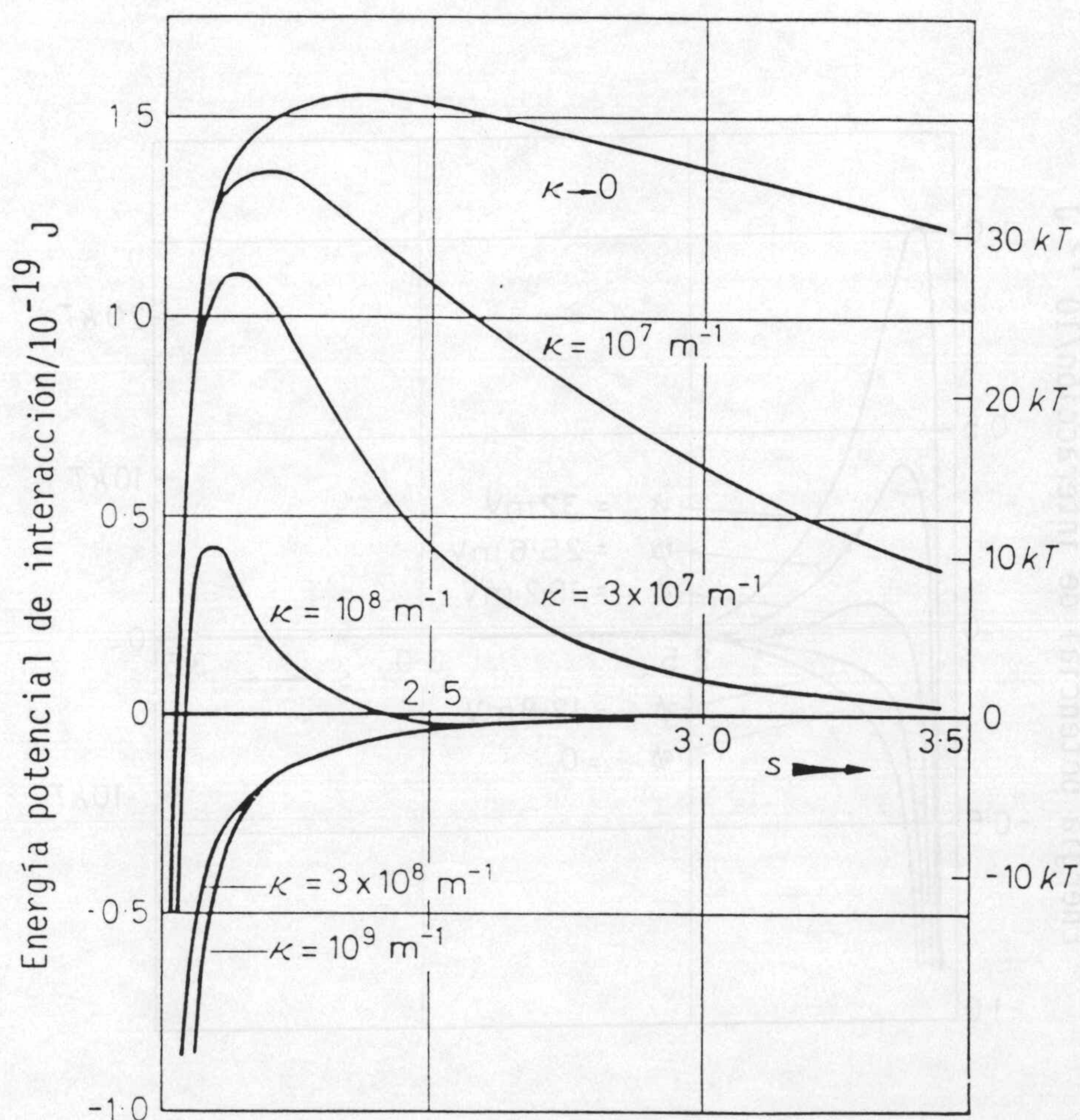


Figura IV.4. Influencia de la concentración de electrolito (κ) sobre la energía total de interacción entre dos partículas esféricas ($s=H/a$).

IV. Estabilidad del látex

El efecto de la concentración de electrolito (a ζ constante) y de potencial zeta, (a concentración de electrolito dada) sobre las características generales de las curvas V-H se ilustra en las Figuras IV.4 y IV.5. El aumento de la concentración de electrolito indiferente, o lo que es lo mismo de κ , aproxima la suspensión a la situación de inestabilidad (Figura IV.4), debido a que la compresión de la doble capa que tiene lugar permite que las partículas se acerquen hasta distancias suficientemente pequeñas como para que la atracción sea significativa. Por otra parte, la disminución del potencial zeta en valor absoluto provoca una importante caída en la repulsión (V_{EL}), dependiente de ζ^2 , favoreciéndose por tanto la agregación de las partículas.

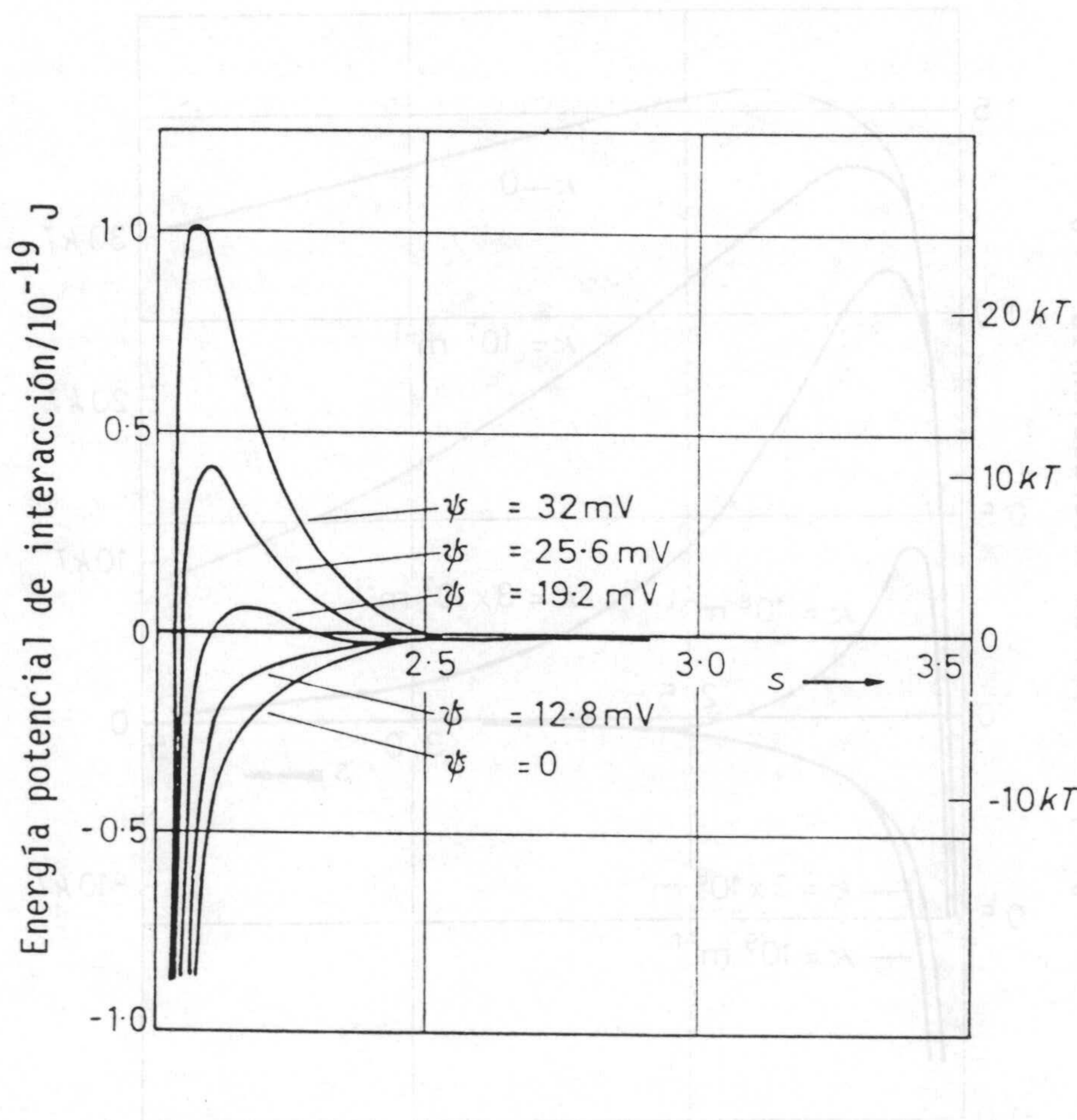


Figura IV.5. Influencia del potencial ψ sobre la energía potencial total de interacción entre dos partículas esféricas.

IV.2. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL DEL LÁTEX.

Pretendemos en este apartado describir la caracterización de las componentes de la energía libre superficial del látex usando medidas de ángulos de contacto. Estas componentes las usaremos en el apartado IV.4 para calcular la energía potencial de interacción ácido-base (V_{AB}), así como para calcular la constante de Hamaker del látex, que utilizaremos en el cálculo de la energía potencial de interacción London-van der Waals (V_{LW}). De esta forma, podremos estudiar la estabilidad del látex desde el punto de vista de la teoría DLVO (interacciones electrostáticas y atractivas de London-van der Waals) así como sobre la base de otra teoría más amplia que incluye también interacciones ácido-base, y que a veces se denomina teoría DLVO extendida o generalizada.

Intentamos caracterizar el sólido y su interacción con el medio de dispersión realizando estimaciones, razonablemente fundamentadas desde el punto de vista teórico, de las componentes de la energía libre superficial del látex. De acuerdo con la ecuación (IV.25), bastará con medir el ángulo de contacto θ de tres líquidos seleccionados, cuyas componentes London-van der Waals (γ_L^{LW}), donante de electrones (γ_L^-) y receptor de electrones (γ_L^+) sean conocidas para, resolviendo tres ecuaciones como la (IV.25) simultáneamente, obtener los parámetros correspondientes al látex, γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- . En la práctica se usa primero un líquido no polar como un n-alcano de cadena larga, diiodometano, α -bromonaftaleno o tetrabromoetilo para determinar la componente γ_s^{LW} , ya que se considera que estos líquidos tienen valor nulo de componentes γ_L^+ y γ_L^- . Sin embargo, esto no es rigurosamente cierto, excepto en el caso de los n-alcanos, cuyas interacciones son exclusivamente de tipo London-van der Waals, pero que no se utilizan para este tipo de experimentos por su baja tensión superficial. En cualquier caso, el uso de estos líquidos hace que los últimos sumandos de la ecuación (IV.25) se anulen, pudiéndose obtener así el valor de γ_s^{LW} . El experimento se repite usando otros dos líquidos polares con γ_L^+ y γ_L^- no nulos y conocidos, y se resuelven las ecuaciones del tipo (IV.25) para obtener γ_s^+ y γ_s^- . Los líquidos más útiles para este propósito son agua, formamida y glicerol (Chibowski y col., 1993).

Las características de los líquidos mencionados se muestran en la Tabla IV.2, para nuestros experimentos hemos utilizado agua, formamida y diiodometano. Los ángulos de contacto se midieron sobre comprimidos obtenidos a partir de polvo de látex desecado a 100°C durante 24 horas. El valor del ángulo de contacto va a depender del estado de la superficie. Para obtener una superficie plana y lisa de este sólido, el polvo fue comprimido

IV. Estabilidad del látex

con la ayuda de una prensa hidráulica. Se deposita una pequeña cantidad de sólido en el hueco central del pastillero entre dos pequeños pistones, siendo la superficie del pistón que está en contacto con el sólido perfectamente lisa y habiéndose limpiado minuciosamente antes de realizar la compresión. La presión a la que se sometió el material fue 10^3 Kp/cm² durante 10 minutos hasta obtener comprimidos que presentaran escasa rugosidad, porosidad y ninguna fisura en la superficie.

Tabla IV.2. Componentes de la tensión superficial de diferentes líquidos.

Líquido	γ_L^{TOT}	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-
Agua (Milli-Q)	72.8	21.8	25.5	25.5
Diiodometano (Merck, > 99%)	50.8	50.8	0	0
α -bromonftaleno (C. Erba, 99.99%)	44.4	43.6	0	0
Tetrabromoetano (C. Erba, 98%)	49.7	49.7	0	0
Formamida (C. Erba, > 99%)	58	39	2.28	39.6
Glicerol (Montplet, 98%)	64	34	3.92	57.4

La medida del ángulo de contacto sobre la superficie se realiza por el método de la gota depositada, que es el más utilizado para hacer determinaciones directas de ángulos de contacto, y posee varias ventajas:

- sólo necesita una pequeña cantidad de líquido para realizar una serie de medidas de ángulos de contacto sobre la superficie del sólido,
- permite rapidez de las medidas,
- se puede tener una buena precisión de los valores obtenidos.

IV.2 Determinación de la energía libre superficial

Los ángulos de contacto se midieron usando un aparato Ramé-Hart (modelo 100-07) a una temperatura de 20-23°C. El dispositivo consta de una microjeringa Hamilton (Ramé-Hart, modelo 100-10) y de un sistema de observación constituido por un telegoniómetro. La microjeringa es de gran precisión permitiendo la rápida formación de una gota de un volumen determinado: su capacidad es de 0.2 ml, y cada división corresponde a 0.0002 ml, lo que nos permite tener un escaso margen de error. El telegoniómetro consta de tres partes (Figura IV.6): un soporte sobre el que se pone la superficie objeto de estudio y que puede ser movida horizontal o verticalmente gracias a unos tornillos micrométricos graduados con una precisión de 0.02 mm; un telescopio para observar la gota y un sistema de iluminación de intensidad controlada dotado de un filtro verde. El telescopio dispone de dos cuadrantes circulares situados delante del ocular. El primero de estos cuadrantes es fijo, y en cada cuadrante hay situadas dos barras rectilíneas: una horizontal y otra vertical. El segundo de los cuadrantes es móvil. Para realizar las medidas se desplaza verticalmente la cámara hasta que la superficie del sólido coincida con la barra horizontal del cuadrante fijo. Se deposita la gota del líquido sobre la superficie del sólido, y a continuación se mueve horizontalmente hasta

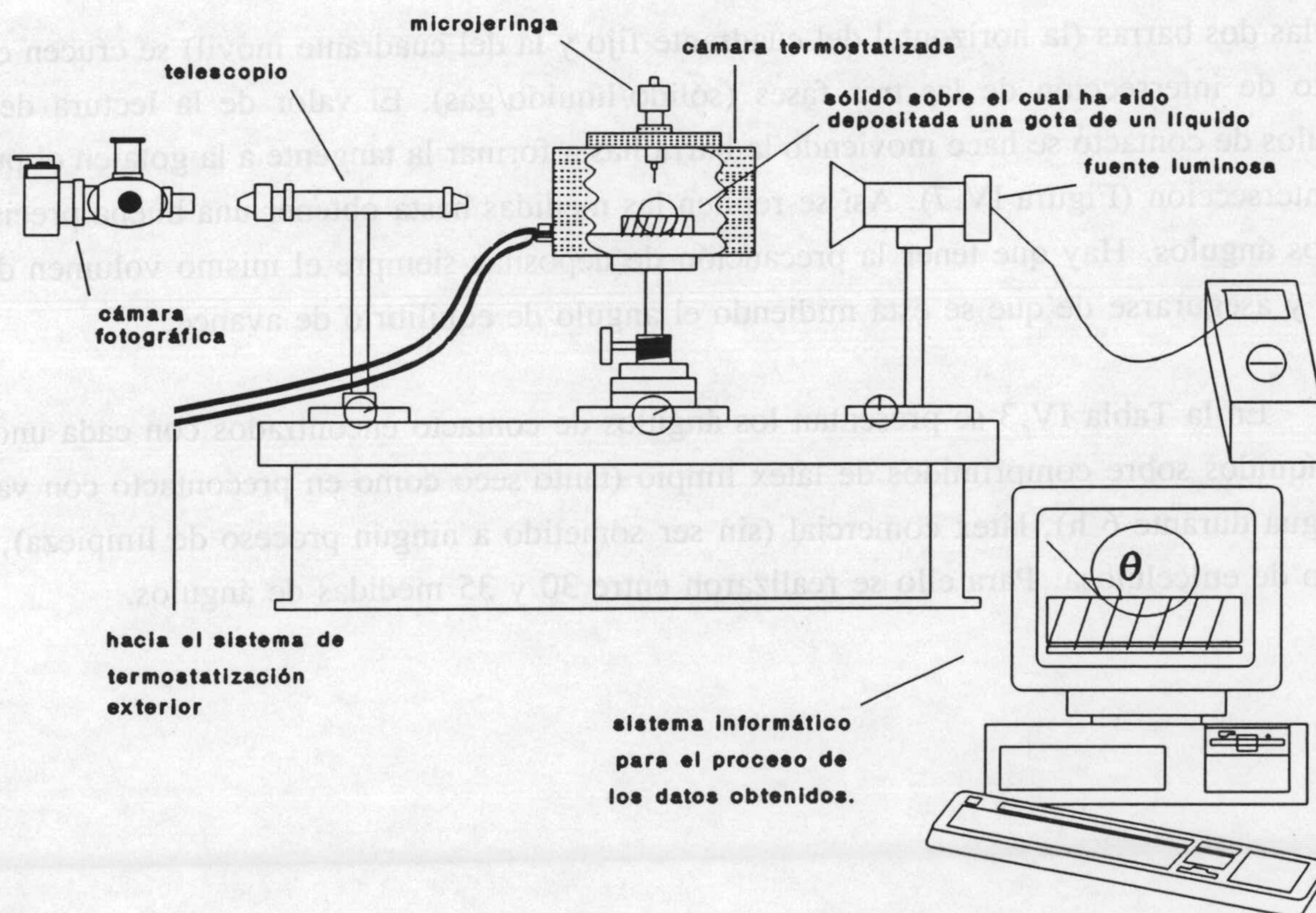


Figura IV.6. Telegoniómetro Ramé-Hart 100-07-00.

IV. Estabilidad del látex

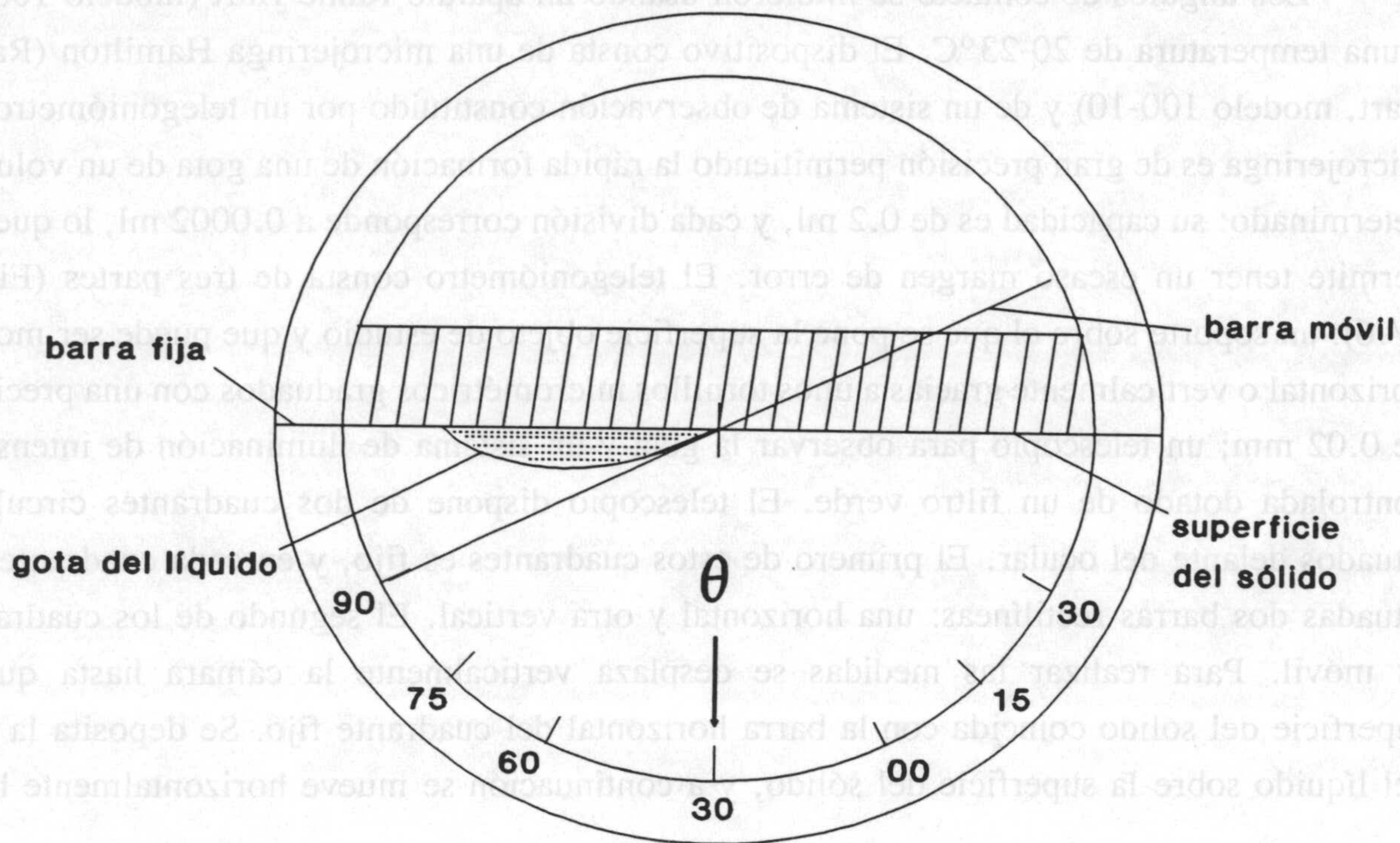


Figura IV.7. Representación de la medida del ángulo de contacto vista a través del telescopio.

que las dos barras (la horizontal del cuadrante fijo y la del cuadrante móvil) se crucen en el punto de intersección de las tres fases (sólido/líquido/gas). El valor de la lectura de los ángulos de contacto se hace moviendo la barra hasta formar la tangente a la gota en el punto de intersección (Figura IV.7). Así se repiten las medidas hasta obtener una buena precisión en los ángulos. Hay que tener la precaución de depositar siempre el mismo volumen de la gota y asegurarse de que se está midiendo el ángulo de equilibrio de avance.

En la Tabla IV.3 se presentan los ángulos de contacto encontrados con cada uno de los líquidos sobre comprimidos de látex limpio (tanto seco como en precontacto con vapor de agua durante 6 h), látex comercial (sin ser sometido a ningún proceso de limpieza), así como de etilcelulosa. Para ello se realizaron entre 30 y 35 medidas de ángulos.

IV.2 Determinación de la energía libre superficial

Tabla IV.3. *Angulos de contacto en grados. Desviación estandar 1-2°.*

	Agua	Formamida	Diiodometano
Aquacoat (limpio)	80	71	55
Etilcelulosa	77	75	67
Aquacoat (precont. H ₂ O)	71	70	65
Aquacoat (comercial)	55	42	64

A partir de estos valores se obtuvieron como componentes de la energía libre superficial del látex, los valores que presentamos en la Tabla IV.4. Los valores encontrados para el látex limpio son propios de un sólido de baja energía libre superficial. La componente London-van der Waals toma valores muy parecidos a los que se consideran característicos de muchas sustancias poliméricas (Berger, 1991; Briscoe y Willians, 1991; Good y van Oss, 1992; Mihm, 1992; van Oss y Good, 1989). En cuanto a los valores de las componentes γ^+ y γ^- , podemos observar, como la componente γ^- es mucho más importante que la γ^+ (prácticamente nula), valores característicos del material base del polímero: etilcelulosa. Estos valores son similares a los encontrados para otros derivados de celulosa en los que se sustituyen los grupos hidroxilo libres como, por ejemplo, acetato de celulosa (van Oss y Good, 1989).

Tabla IV.4. *Componentes de la energía libre superficial determinados a partir de los datos de las tablas IV.2 y IV.3. Valores en mJ/m².*

	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{TOT}
Aquacoat (limpio)	31.2	0.07	12.4	33
Etilcelulosa	24.6	0.03	19.6	26
Aquacoat (precont. H ₂ O)	25.4	0	24.7	25.4
Aquacoat (comercial)	26.5	3.1	23.2	43

Una posible explicación de este comportamiento como monopolio es la hidratación de la superficie. Las moléculas de agua fuertemente adsorbidas sobre la superficie no se desorben fácilmente, con lo que el carácter ácido de Lewis de los grupos subyacentes puede no manifestarse (Good y van Oss, 1992). Esta idea parece confirmarse cuando calculamos

IV. Estabilidad del látex

las componentes ácido-base de la energía libre superficial a partir de medidas de ángulos de contacto sobre comprimidos mantenidos en un ambiente saturado de vapor de agua durante 6 h, vease Tablas IV.3 y 4. En estas condiciones se observa como la componente γ^+ termina anulándose, creciendo el carácter monopolar γ^- . Esta componente llega a ser similar a la del agua, lo que nos indica la capacidad de la superficie del látex para rodearse de moléculas de agua con una determinada orientación.

Por otra parte, hemos realizado medidas de ángulos de contacto sobre comprimidos obtenidos a partir de látex comercial sin haberlo sometido previamente a ningún proceso de limpieza. En estas circunstancias, el látex presenta en su superficie dos tensioactivos: alcohol cetílico y SDS utilizados en su preparación, hecho que se ve reflejado en las componentes electrón-aceptor y electrón-donor de su energía libre superficial. Como dato más significativo encontramos el aumento de la componente γ^+ ($3,1 \text{ mJ/m}^2$) debido a la presencia de los grupos hidroxilo del alcohol cetílico.

En conclusión, estos resultados parecen confirmar que el método expuesto permite caracterizar de manera completa y coherente la superficie del látex Aquacoat, y obtener información útil para la posterior evaluación de las características de estabilidad de sus suspensiones.

Ángulo de contacto (grados)	γ^+ (mJ/m^2)	γ^- (mJ/m^2)	γ^0 (mJ/m^2)	Superficie
33	12.4	0.07	31.2	Aquacoat (impido)
26	19.6	0.03	24.6	Etilcelulosa
25.4	24.7	0	27.4	Aquacoat (precort. H ₂ O)
43	28.2	3.1	26.2	Aquacoat (comercial)

IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTABILIDAD.

IV.3.1. Método experimental.

Este apartado del capítulo IV se dedica a la determinación experimental de la estabilidad de las suspensiones. La técnica utilizada ha sido el seguimiento de la evolución temporal de la absorbancia óptica de las suspensiones, definida por:

$$A = - \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{IV.30})$$

siendo I_0 la intensidad de luz incidente sobre la cubeta que contiene la muestra (1 cm de lado) e I la intensidad emergente después de que el haz atraviese la suspensión. El dispositivo empleado fué un espectrofotómetro Spectronic 601 (Milton Roy, USA) y las determinaciones se realizaron utilizando una longitud de onda de 550 nm siguiendo el siguiente método: se colocan 3 cm³ de suspensión en la célula de medida y se conecta el espectrofotómetro a un ordenador que almacena las lecturas de absorbancia en función del tiempo a la velocidad deseada. Se añade a continuación un volumen dado de la disolución que se desea ensayar utilizando el dispositivo de adición y mezcla rápidas de la Figura IV.8, y que en un tiempo inferior a 1 segundo añade el volumen deseado y mezcla la disolución con la suspensión de forma homogénea.

La base del método estriba en el modo en que la turbidez de la suspensión

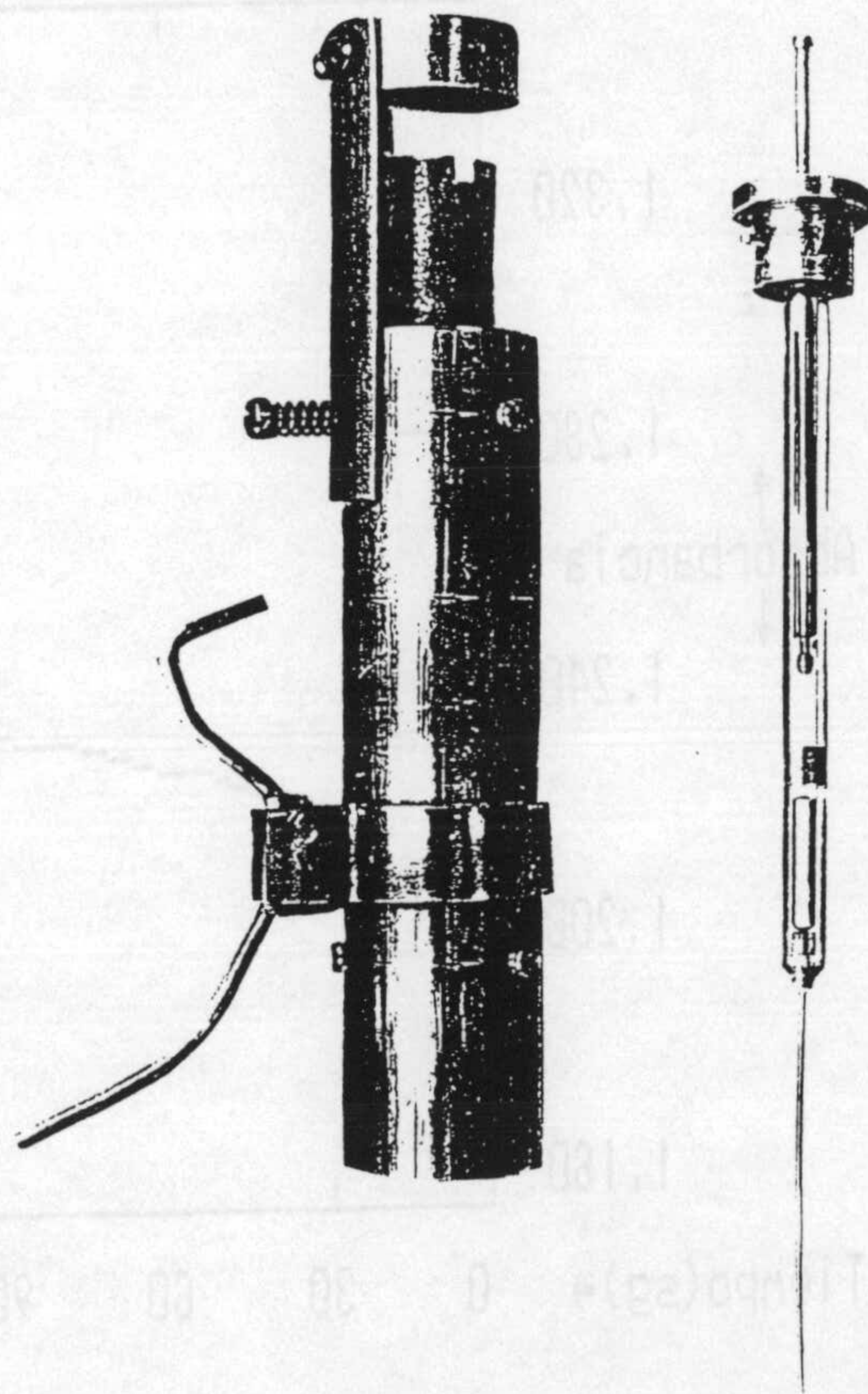


Figura IV.8. Dispositivo experimental para la adición y mezcla de electrolito a las suspensiones.

IV. Estabilidad del látex

varía al aumentar el tamaño medio de partícula por formación de agregados, y al disminuir la concentración de partículas al sedimentar esos agregados, dejando un sobrenadante cada vez más claro.

Así, las Figuras IV.9, IV.10 y IV.11 muestran la evolución temporal de la absorbancia al añadir concentraciones de 10^{-2} , 5×10^{-2} y 2×10^{-1} M de KCl. Nótese como la pendiente inicial (pocos segundos después de iniciado el proceso de agregación) de las curvas absorbancia-tiempo varía ostensiblemente con la concentración de electrolito añadido, indicando velocidades distintas de formación de agregados.

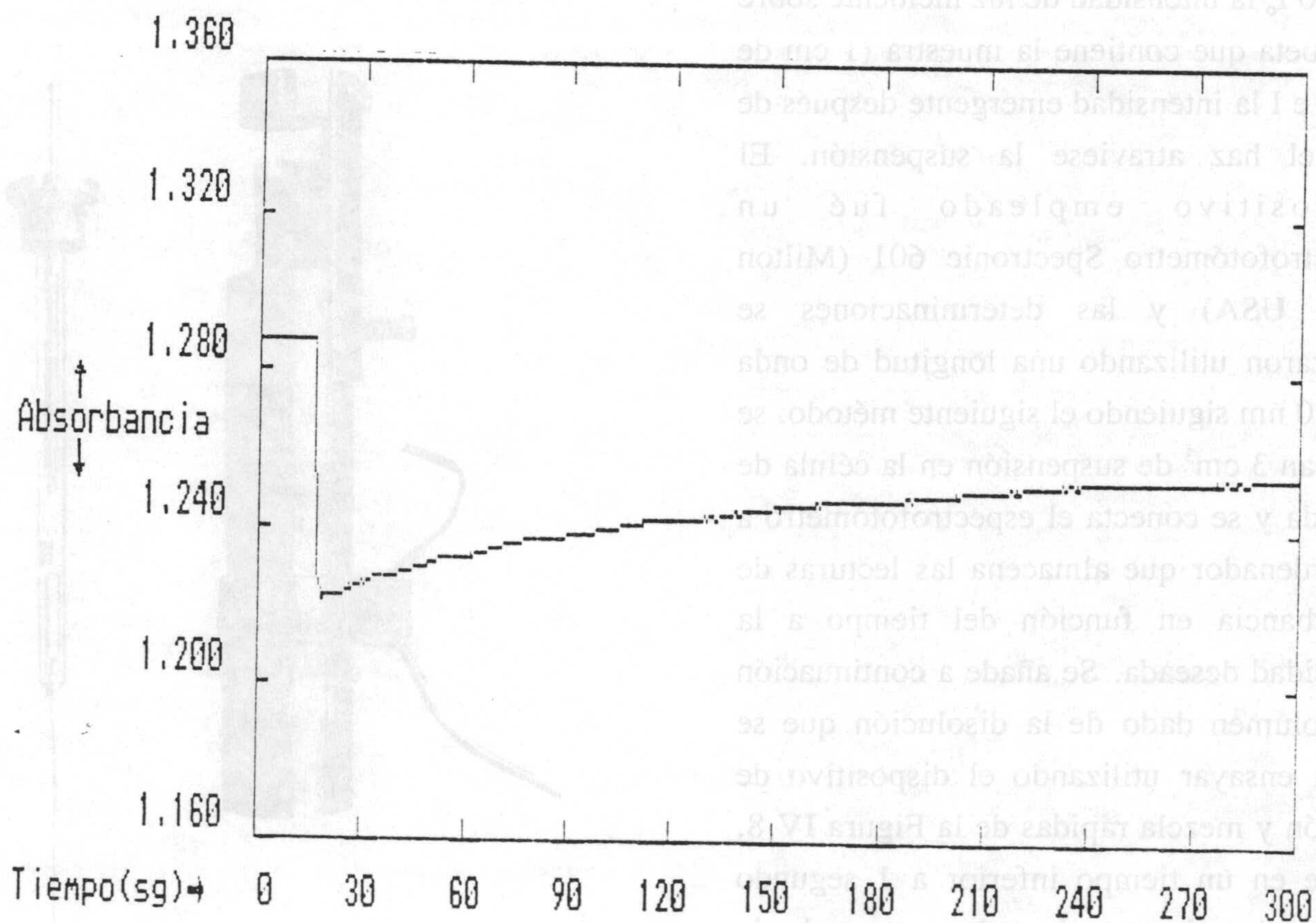


Figura IV.9. Curva experimental de absorbancia del látex en función del tiempo en presencia de 10^{-2} M KCl.

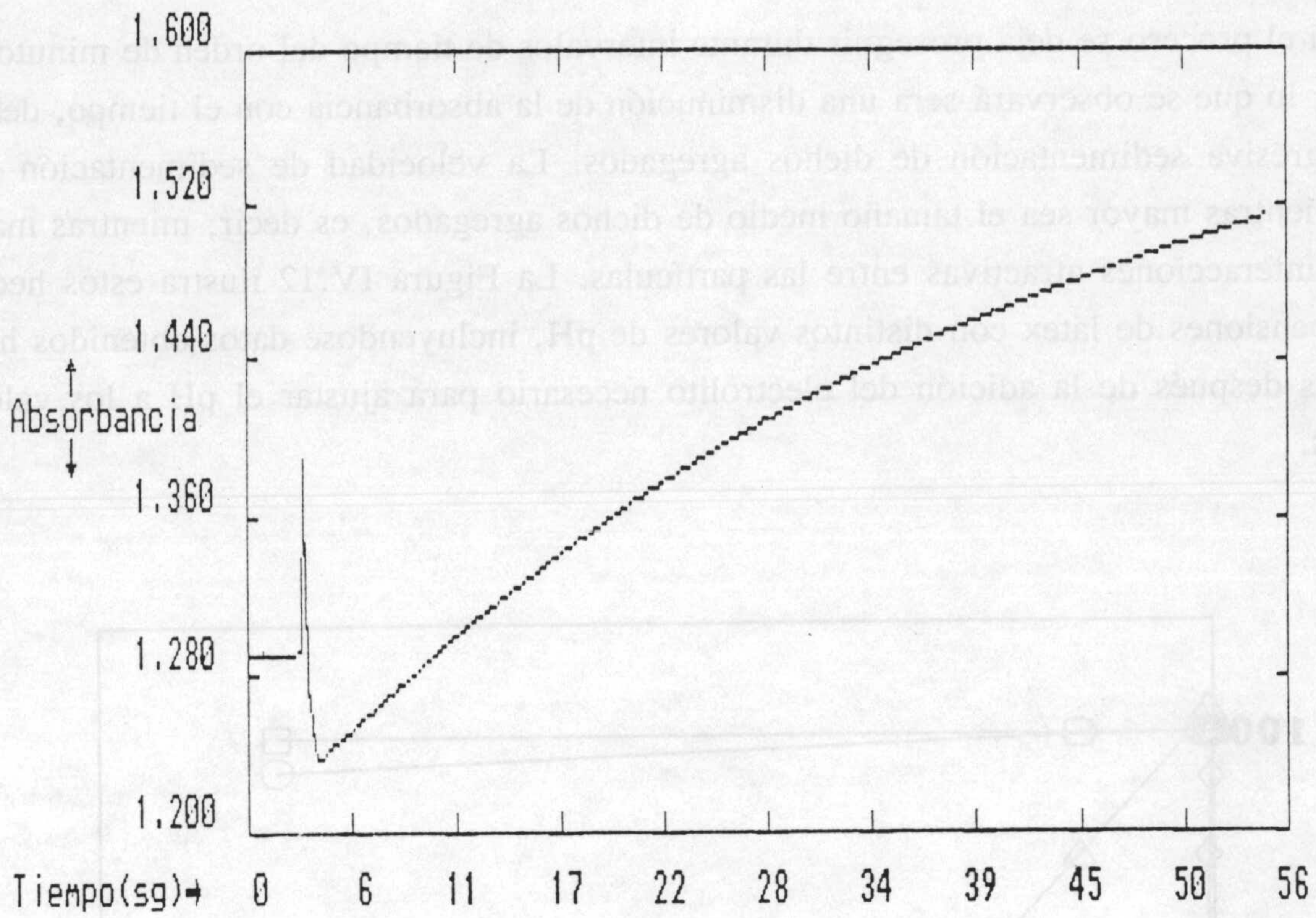


Figura IV.10. Curva experimental de absorbancia del látex en función del tiempo en presencia de $5 \times 10^{-2} M$ KCl.

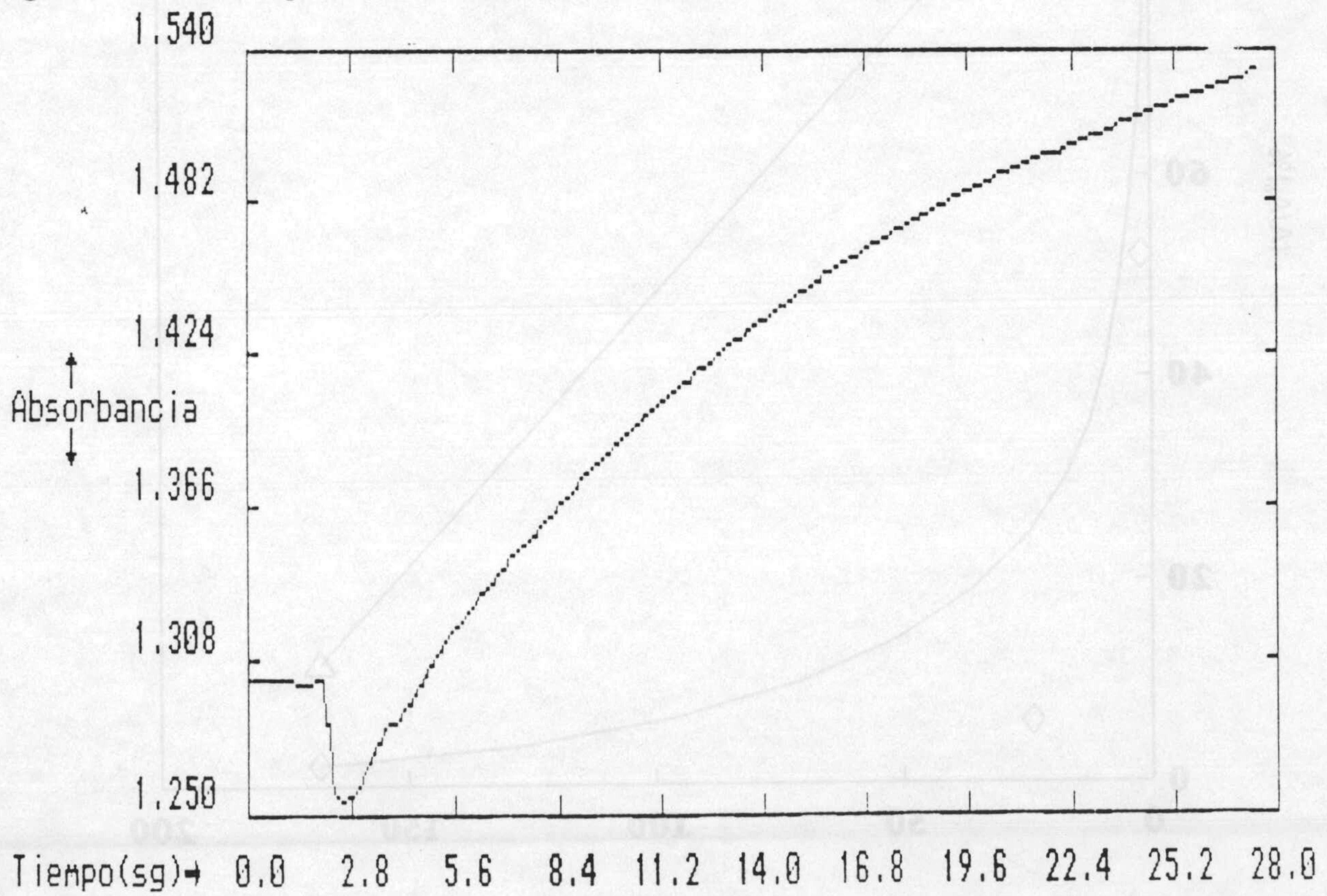


Figura IV.11. Curva experimental de absorbancia del látex en función del tiempo en presencia de $2 \times 10^{-1} M$ KCl.

IV. Estabilidad del látex

Si el proceso se deja proseguir durante intervalos de tiempo del orden de minutos, o de horas, lo que se observará será una disminución de la absorbancia con el tiempo, debida a la progresiva sedimentación de dichos agregados. La velocidad de sedimentación será mayor mientras mayor sea el tamaño medio de dichos agregados, es decir, mientras mayor sean las interacciones atractivas entre las partículas. La Figura IV.12 ilustra estos hechos para suspensiones de látex con distintos valores de pH, incluyéndose datos obtenidos hasta 200 horas después de la adición del electrolito necesario para ajustar el pH a los valores indicados.

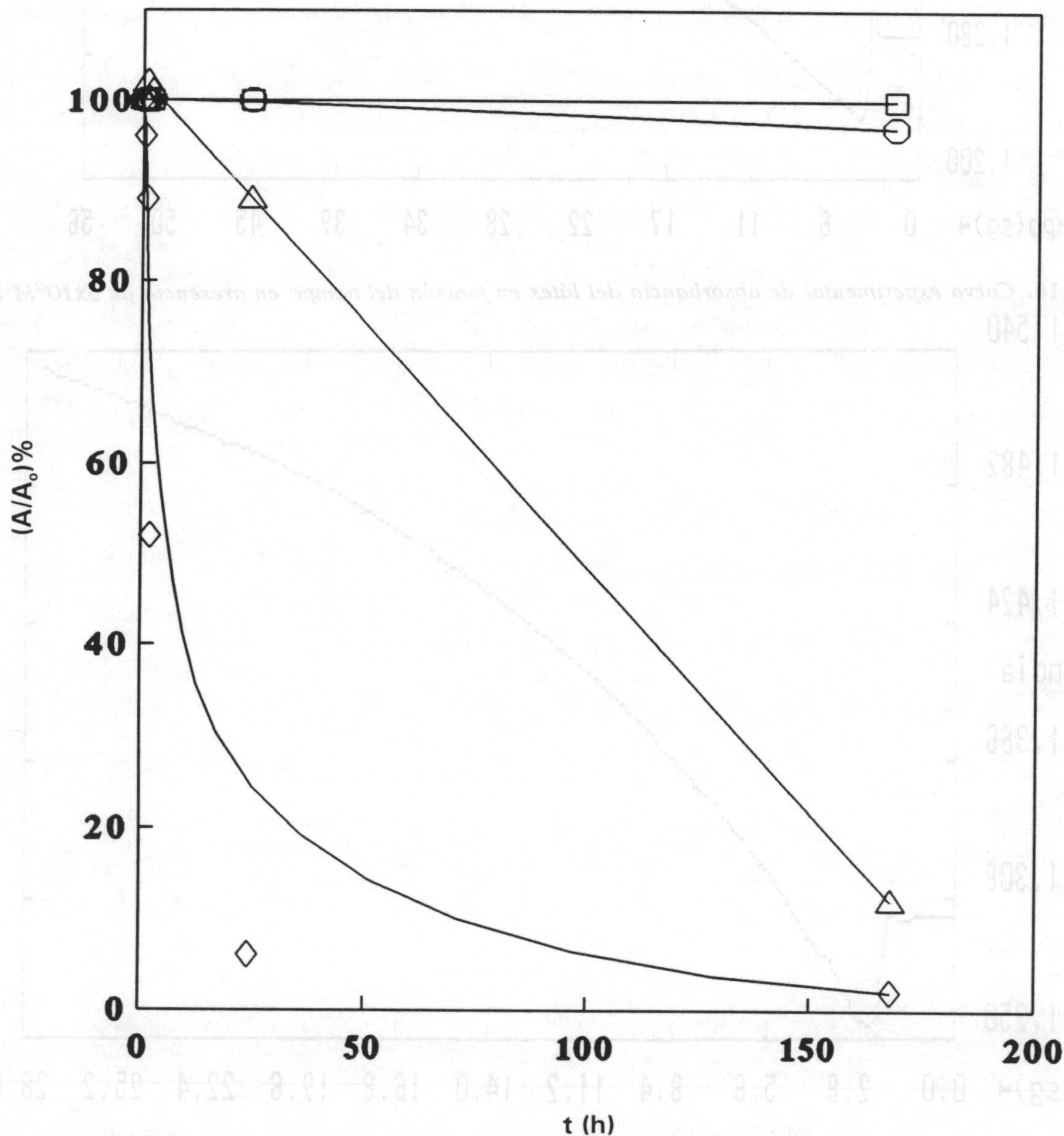


Figura IV.12. Absorbancia relativa en función del tiempo. pH: 2 (◇), 3 (Δ), 4 (○), 6-12 (□).

IV.3.2. Estabilidad de las suspensiones. Efecto del pH y la concentración de electrolito.

Como se vió en capítulos anteriores, los valores de movilidad electroforética y potencial zeta demuestran que el pH del medio tiene un efecto muy importante sobre las características eléctricas de la superficie de las partículas del látex. Este efecto deberá manifestarse de igual forma en la estabilidad de las suspensiones, y, en efecto, los datos de las Figuras IV.12 y IV.13 lo demuestran. En la Figura IV.12 se muestra la absorbancia relativa en función del tiempo para distintos valores de pH a fuerza iónica constante (10^{-2} M de NaCl). En ella se puede observar cómo la suspensión es estable para cualquier valor de pH superior a 3, como cabría esperar de los valores de potencial zeta encontrados para valores de pH 4 o superiores, ya que el potencial zeta a pH 4 es de -35 mV y para valores de pH superiores éste aumenta en valor absoluto. En la Figura IV.13 se presenta la absorbancia relativa para distintos valores de pH al cabo de siete días (a 10^{-2} M de NaCl). Se pone de nuevo de manifiesto el intervalo de pH para el que la suspensión es estable: para $\text{pH} \geq 5$, la absorbancia es prácticamente igual a la inicial, incluso después de transcurridos siete días.

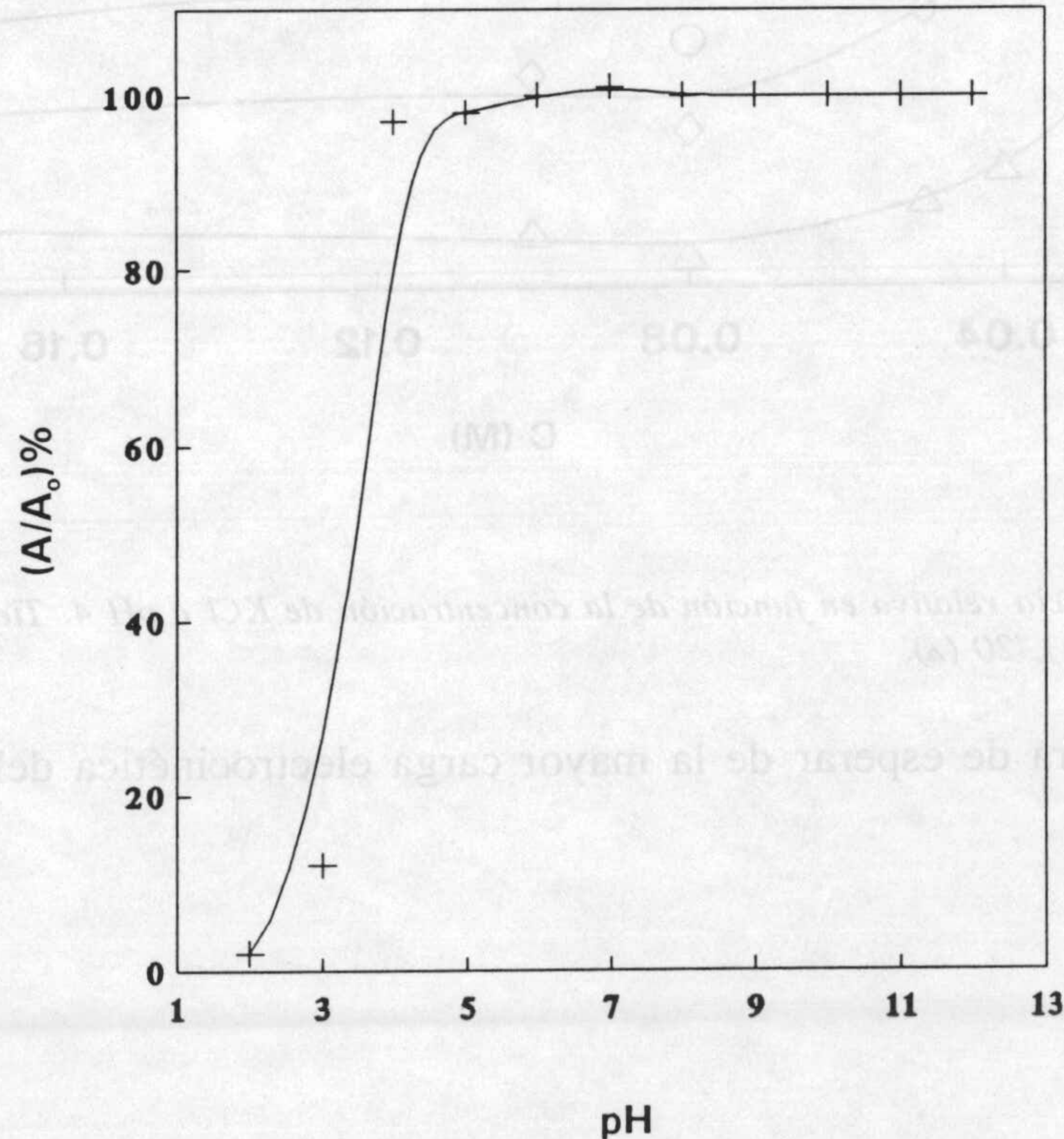


Figura IV.13. Absorbancia relativa en función del pH al cabo de 7 días (10^{-2} M NaCl).

IV. Estabilidad del látex

El efecto de la concentración de NaCl para distintos valores de pH y después de distinto tiempo de coagulación (entre 2 y 20 horas) se muestra en las Figuras IV.14-IV.16. Experiencias similares llevadas a cabo con los electrolitos LiCl y KCl arrojaron resultados prácticamente idénticos, por lo que no se exponen en este trabajo. Notemos como al aumentar el pH se requieren concentraciones cada vez más elevadas para inestabilizar la suspensión (10^{-2} M NaCl a pH 4, 5×10^{-2} M NaCl a pH 6 y 10^{-1} M NaCl a pH 10),

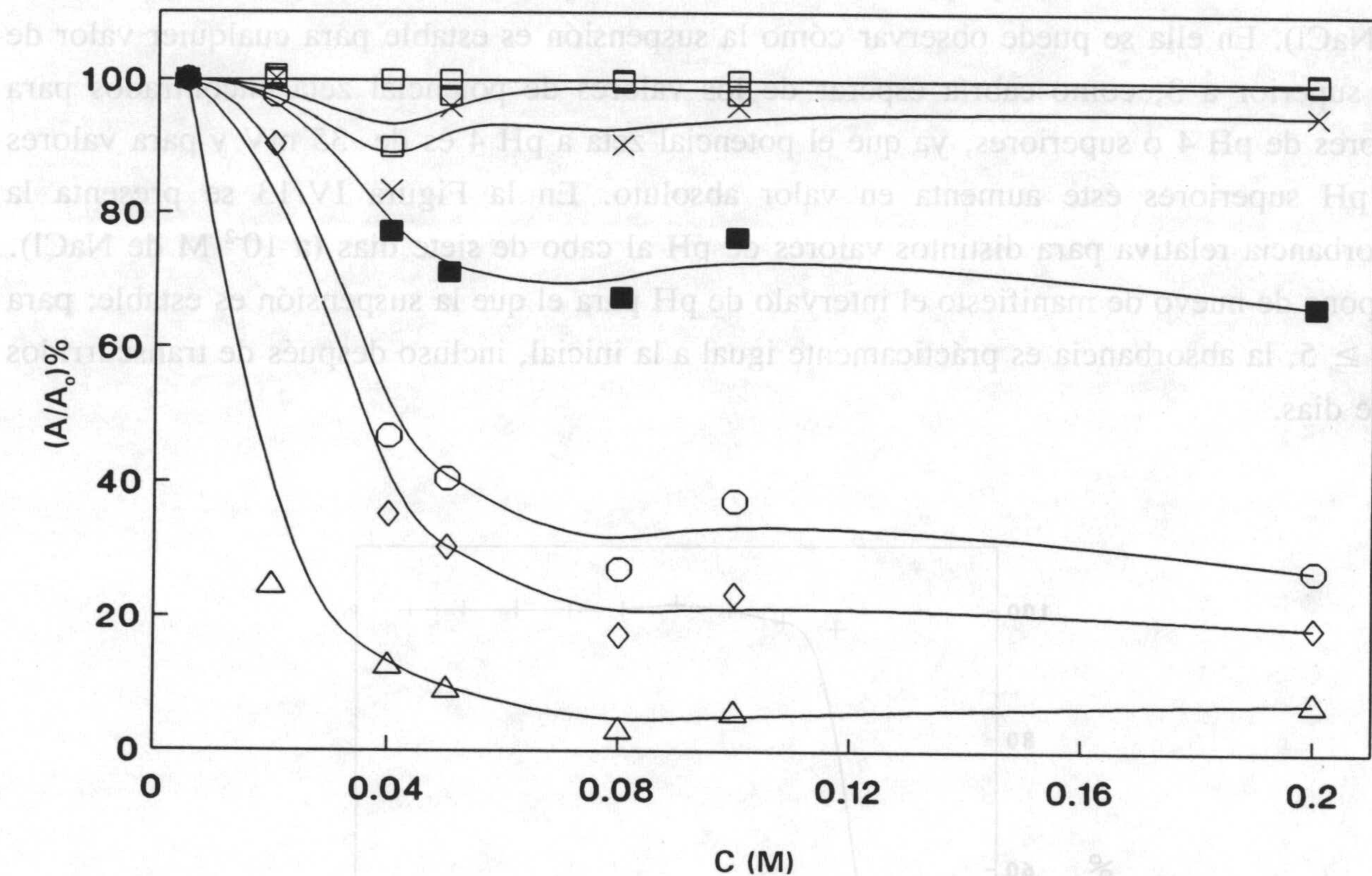


Figura IV.14. Absorbancia relativa en función de la concentración de KCl a pH 4. Tiempo (h): 0-2.5 (□), 3 (X), 4 (■), 5 (○), 20 (△).

consecuencia, como era de esperar de la mayor carga electrocinética del látex al crecer el pH.

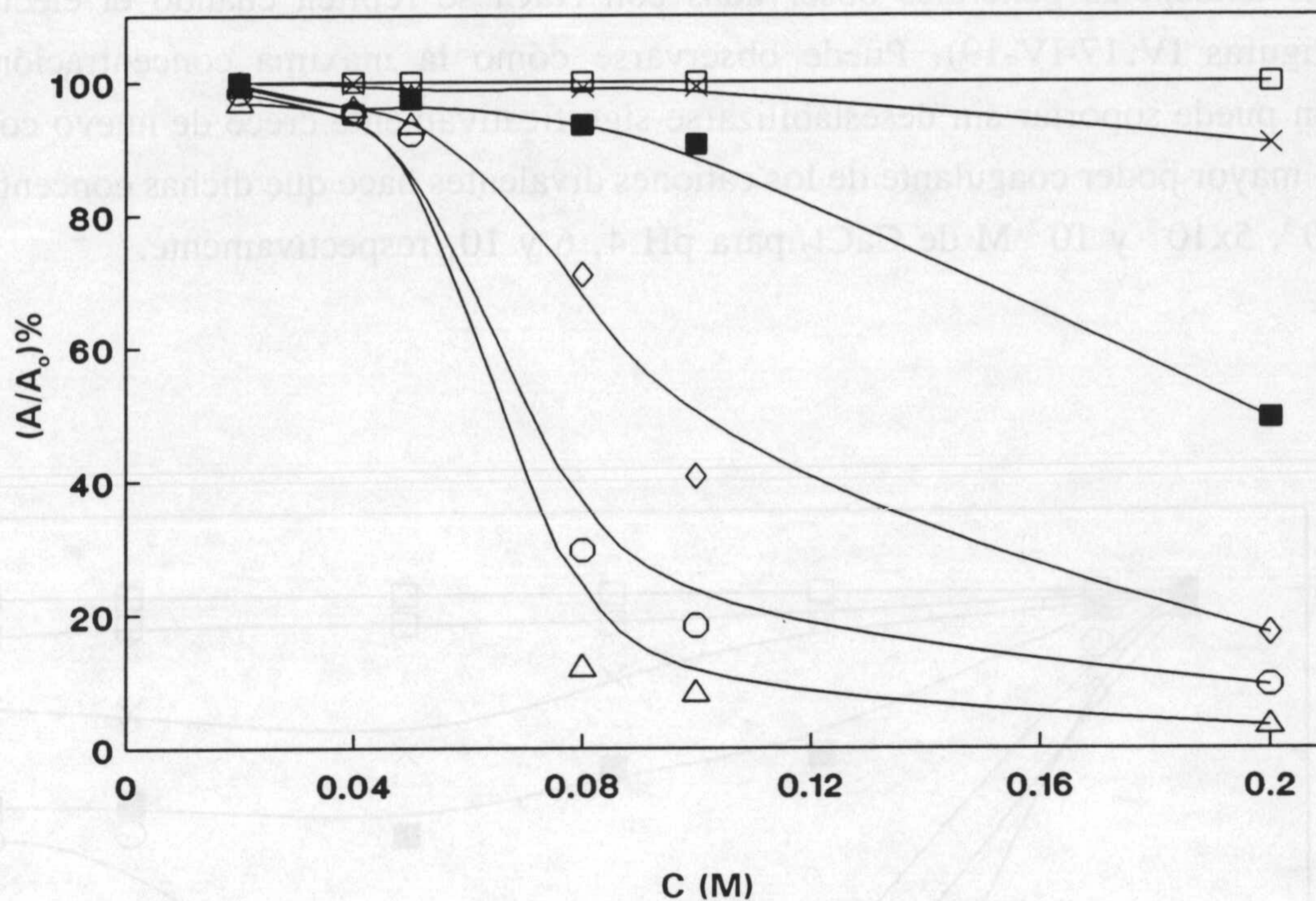


Figura IV.15. Absorbancia relativa en función de la concentración de KCl a pH 6. Tiempo (h): 0 (□), 3 (X), 4 (■), 6 (◇), 10 (○), 24 (△).

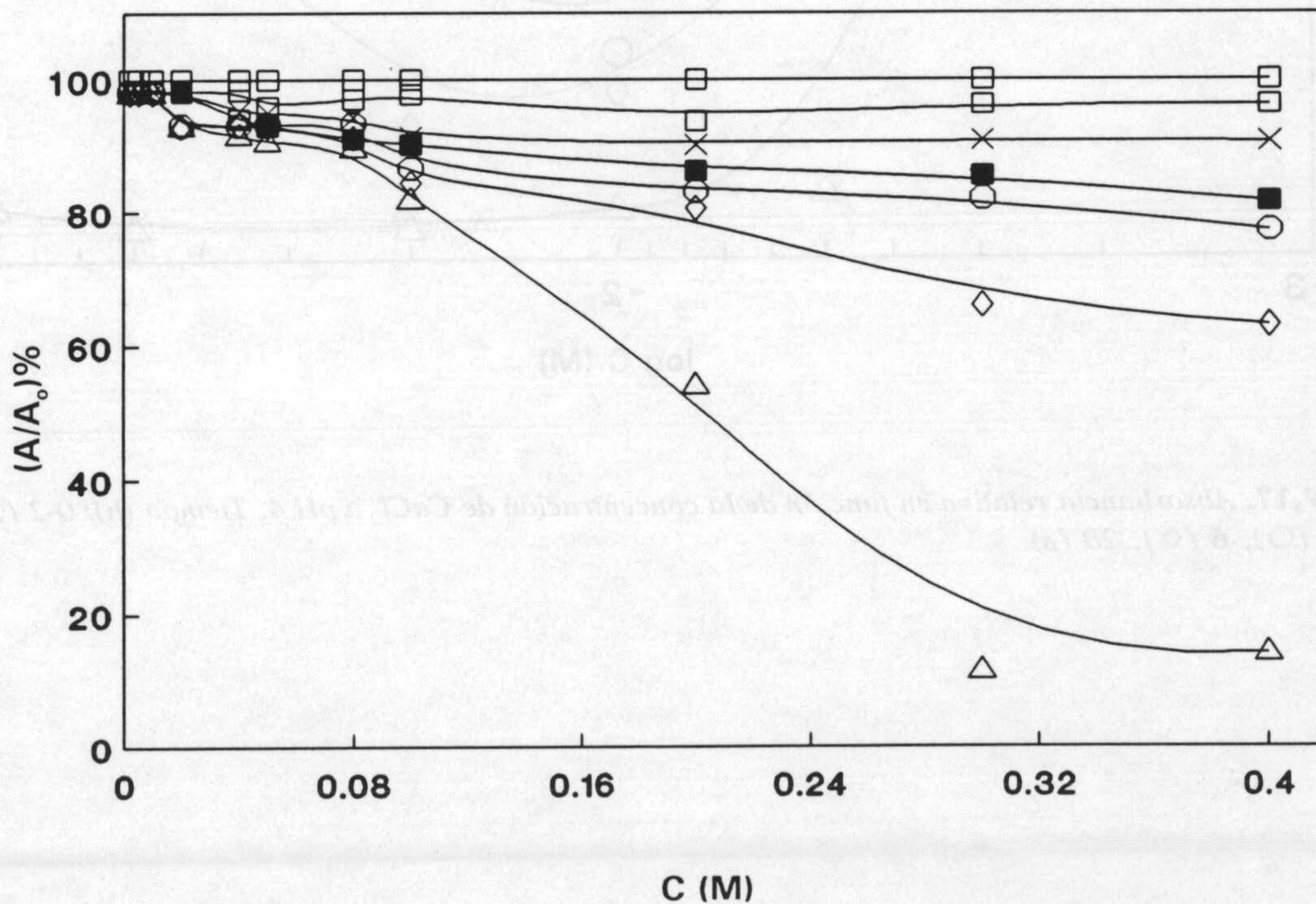


Figura IV.16. Absorbancia relativa en función de la concentración de KCl a pH 10. Tiempo (h): 0-1 (□), 3 (X), 4 (■), 5 (○), 6 (◇), 20 (△).

IV. Estabilidad del látex

Las tendencias generales observadas con NaCl se repiten cuando el electrolito es CaCl_2 (Figuras IV.17-IV-19). Puede observarse cómo la máxima concentración que la suspensión puede soportar sin desestabilizarse significativamente crece de nuevo con el pH, aunque el mayor poder coagulante de los cationes divalentes hace que dichas concentraciones sean 2×10^{-3} , 5×10^{-3} y 10^{-2} M de CaCl_2 para pH 4, 6 y 10, respectivamente.

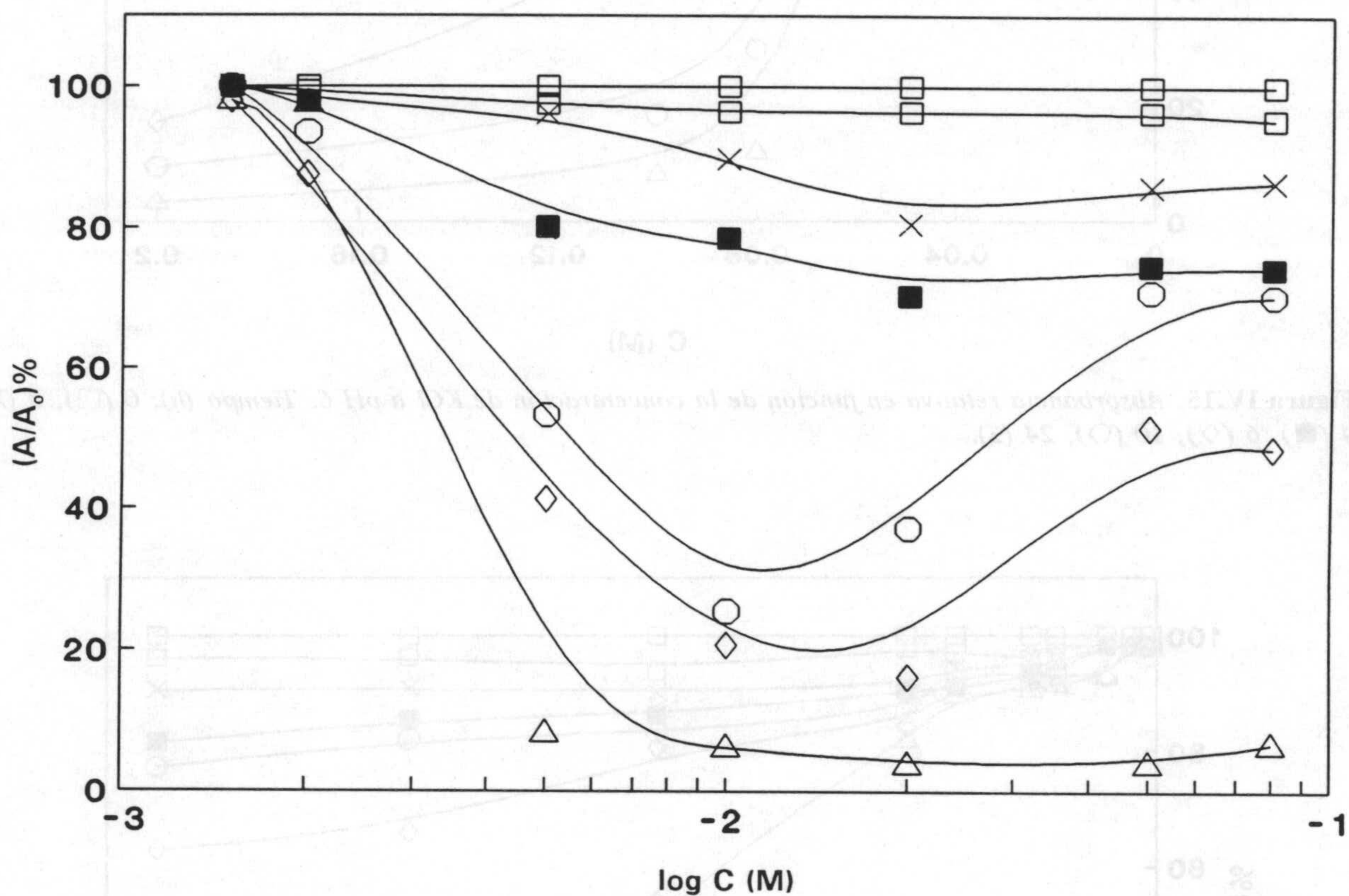


Figura IV.17. Absorbancia relativa en función de la concentración de CaCl_2 a pH 4. Tiempo (h): 0-2 (□), 3 (X), 4 (■), 5 (○), 6 (◇), 20 (△).

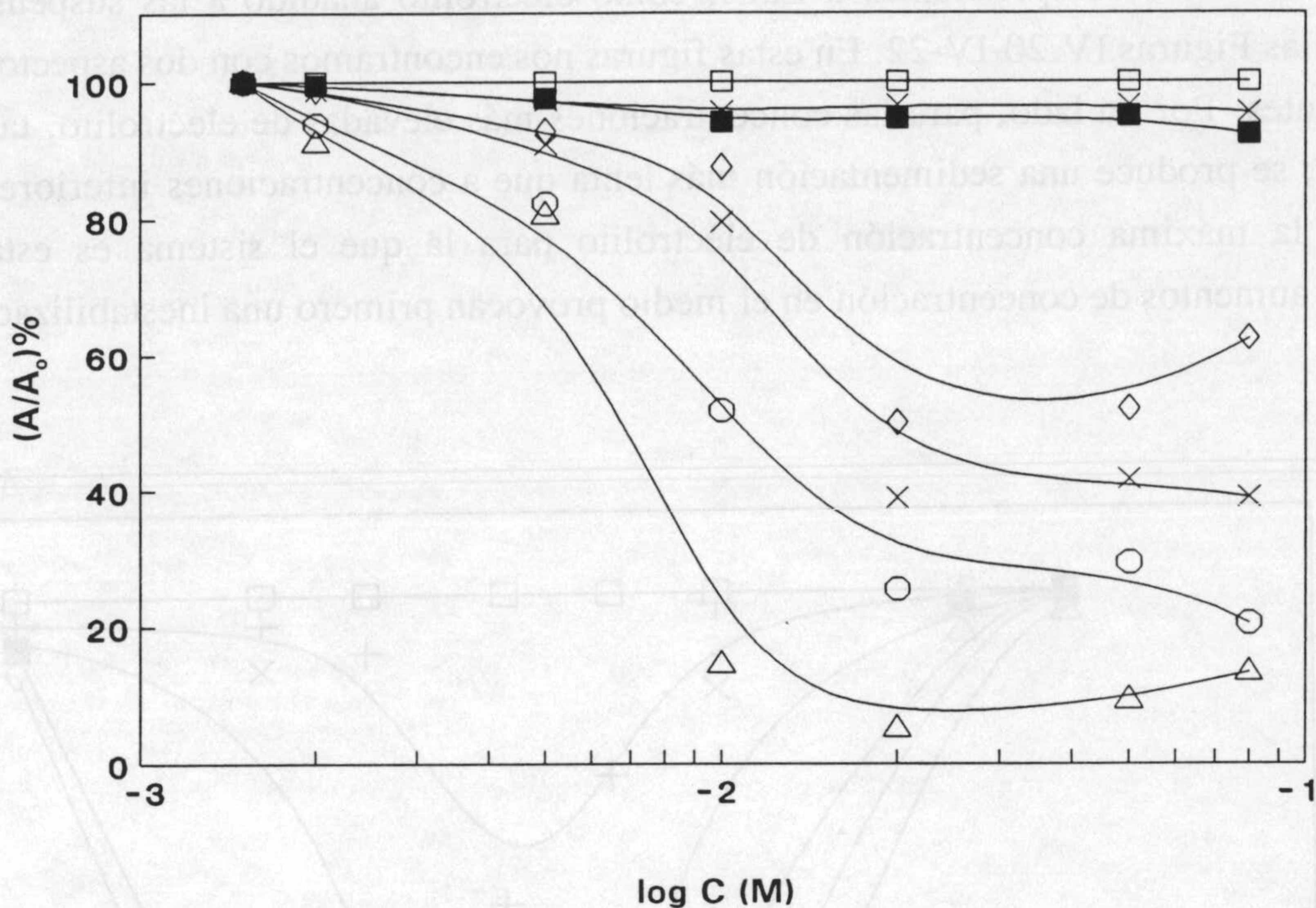


Figura IV.18. Absorbancia relativa en función de la concentración de CaCl_2 a pH 6. Tiempo (h): 0 (□), 3 (X), 4 (■), 6 (◇), 7 (X), 10 (○), 24 (Δ).

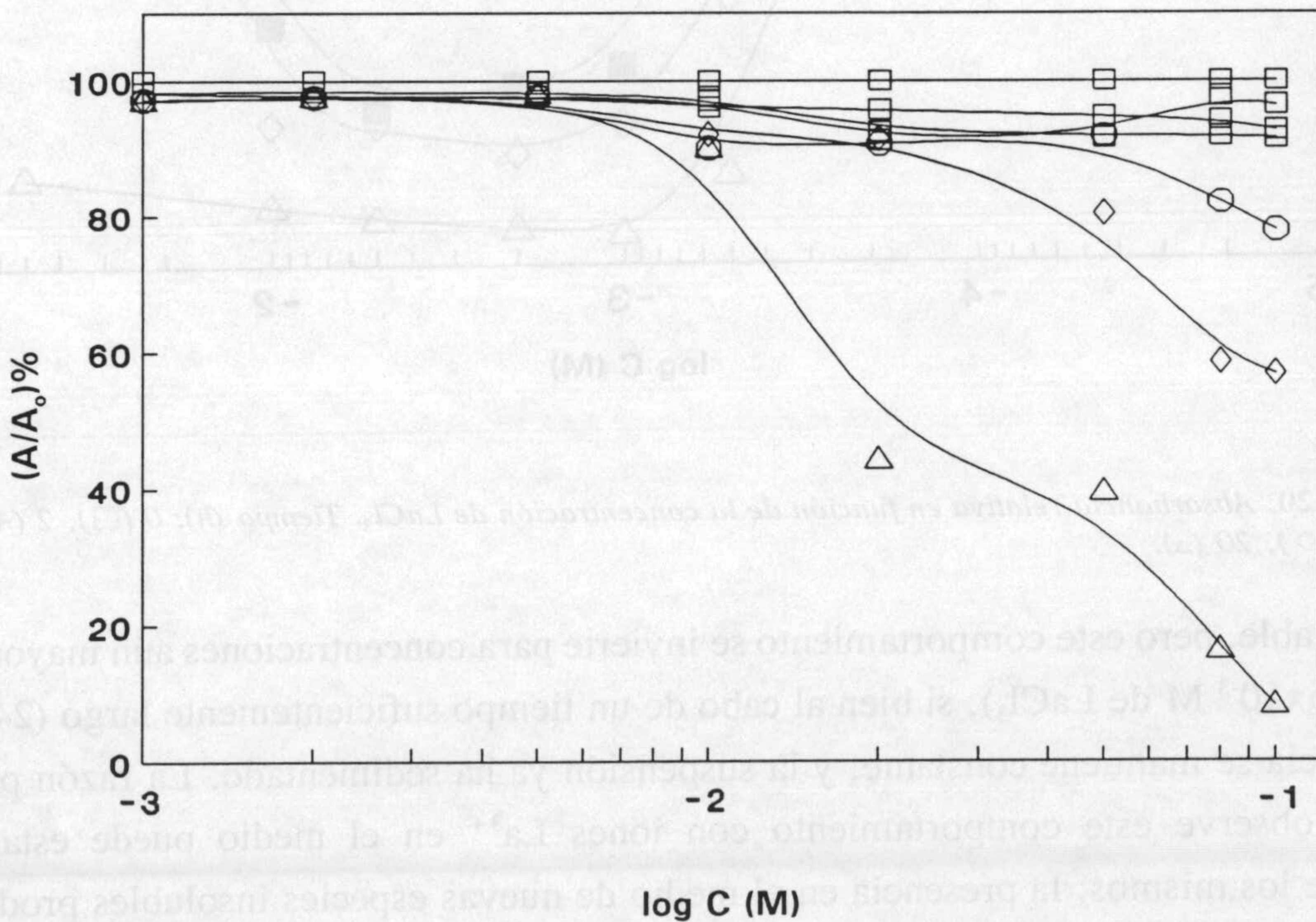


Figura IV.19. Absorbancia relativa en función de la concentración de CaCl_2 a pH 10. Tiempo (h): 0-4 (□), 5 (○), 6 (◇), 20 (Δ).

IV. Estabilidad del látex

Los datos correspondientes a LaCl_3 como electrolito añadido a las suspensiones se ilustra en las Figuras IV.20-IV-22. En estas figuras nos encontramos con dos aspectos nuevos e interesantes. Por un lado, para las concentraciones más elevadas de electrolito, tanto a pH 4 como 6, se produce una sedimentación más lenta que a concentraciones inferiores. Así, a partir de la máxima concentración de electrolito para la que el sistema es estable, los ulteriores aumentos de concentración en el medio provocan primero una inestabilización cada

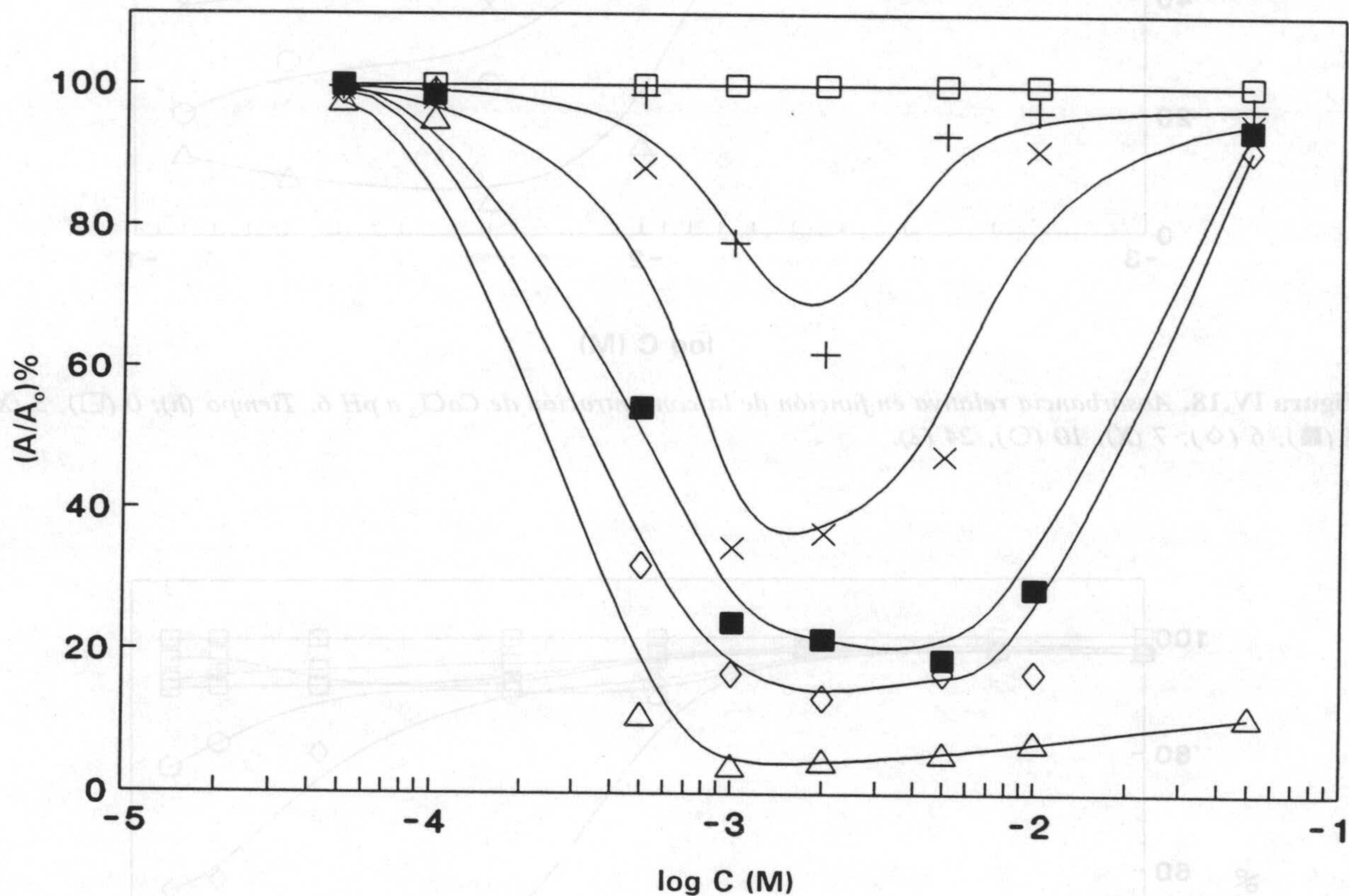


Figura IV.20. Absorbancia relativa en función de la concentración de LaCl_3 . Tiempo (h): 0 (\square), 2 (+), 3 (x), 4 (\blacksquare), 6 (\diamond), 20 (\triangle).

vez más notable, pero este comportamiento se invierte para concentraciones aún mayores (por encima de 5×10^{-3} M de LaCl_3), si bien al cabo de un tiempo suficientemente largo (24 horas) la absorción se mantiene constante, y la suspensión ya ha sedimentado. La razón principal de que se observe este comportamiento con iones La^{3+} en el medio puede estar en la hidrólisis de los mismos: la presencia en el medio de nuevas especies insolubles producto de la hidrólisis de los iones lantano que pueden depositarse sobre la superficie de las partículas.

IV.3 Caracterización de la estabilidad

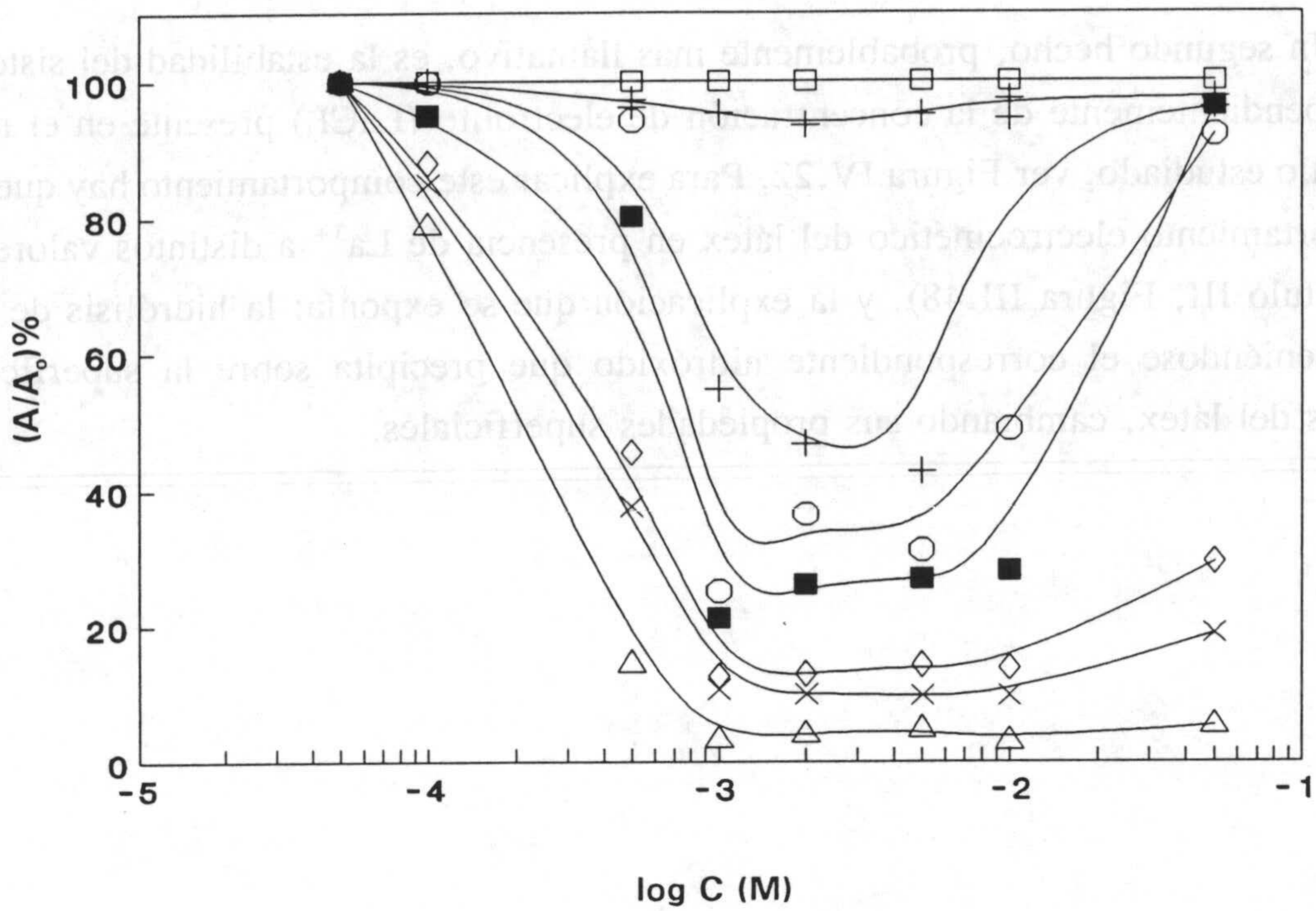


Figura IV.21. Absorbancia relativa en función de la concentración de LaCl_3 a pH 6. Tiempo (h): 0-1 (□), 2 (+), 3 (○), 4 (■), 6 (◇), 8 (X), 24 (△).

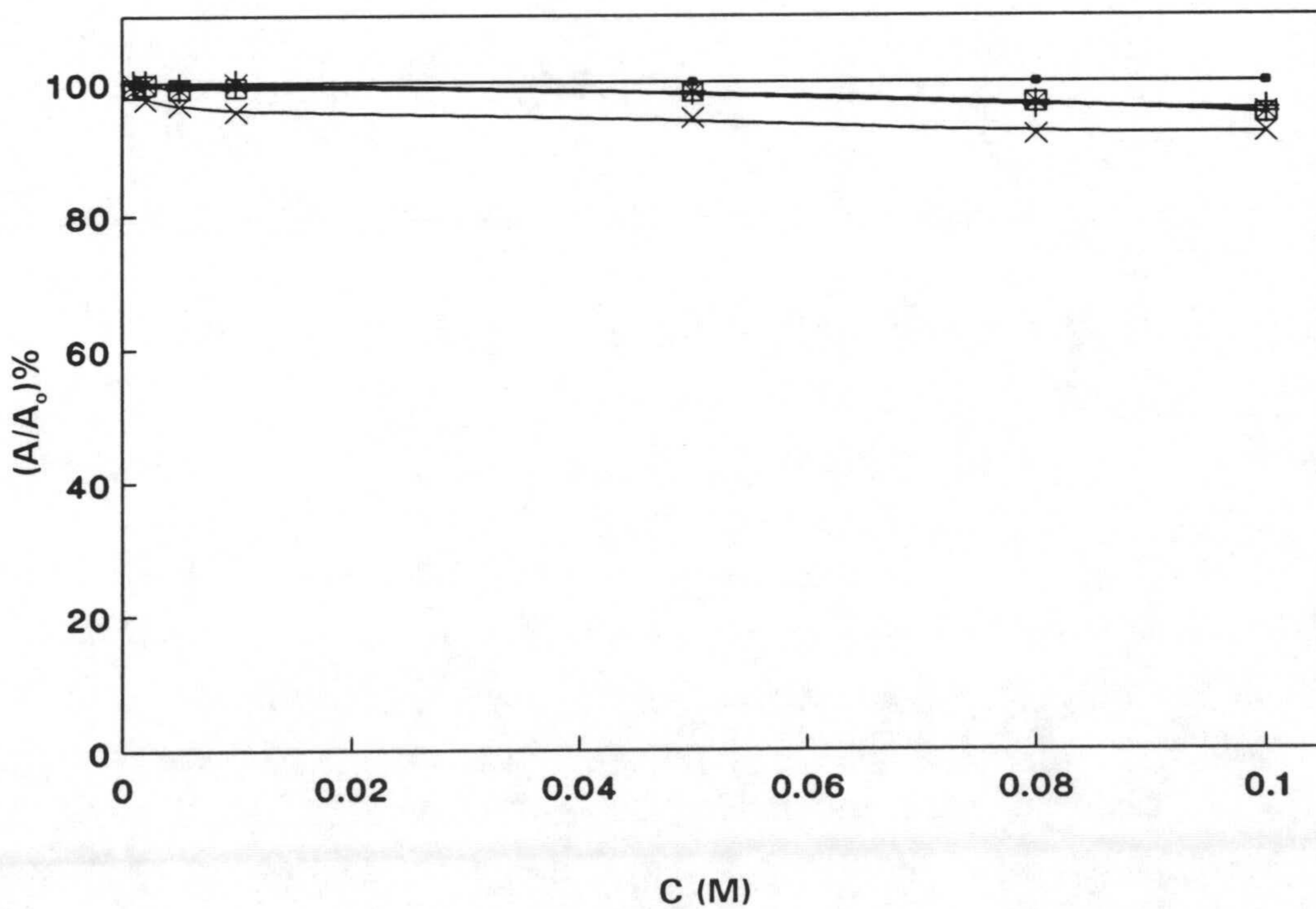
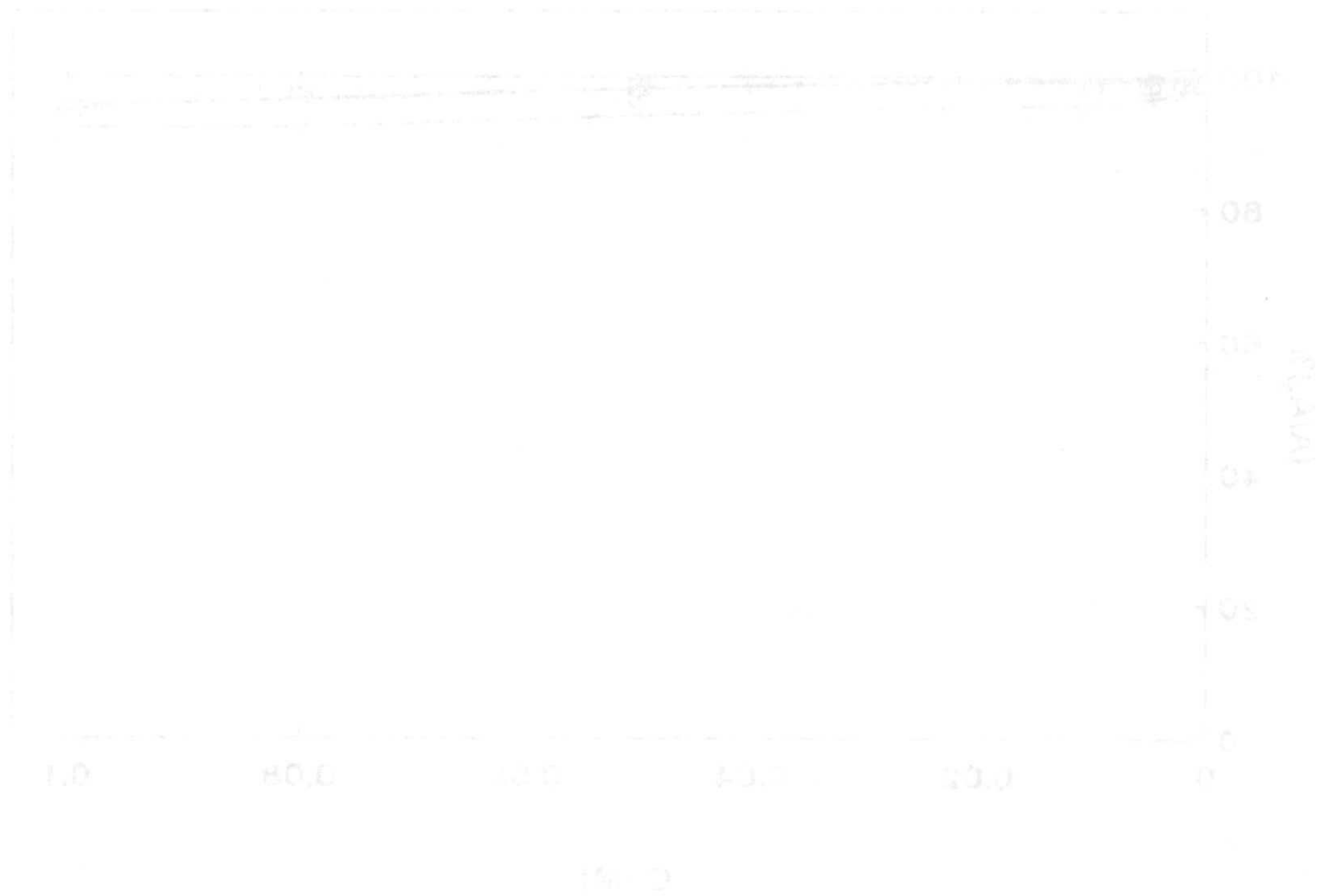


Figura IV.22. Absorbancia relativa en función de la concentración de LaCl_3 a pH 10. Tiempo (h): 0-2 (●), 4 (□), 20 (△).

IV. Estabilidad del látex

Un segundo hecho, probablemente más llamativo, es la estabilidad del sistema a pH 10, independientemente de la concentración de electrolito (LaCl_3) presente en el medio, en el intervalo estudiado, ver Figura IV.22. Para explicar este comportamiento hay que recordar el comportamiento electrocinético del látex en presencia de La^{3+} a distintos valores de pH, (ver capítulo III, Figura III.48), y la explicación que se exponía: la hidrólisis de los iones La^{3+} obteniéndose el correspondiente hidróxido que precipita sobre la superficie de las partículas del látex, cambiando sus propiedades superficiales.



IV.3.3. Razón de estabilidad y concentración crítica de coagulación (c.c.c.).

Hemos analizado en el apartado anterior cómo la estabilidad o inestabilidad de un sistema disperso puede analizarse siguiendo la evolución temporal de su turbidez o absorbancia óptica, durante escalas de tiempo del orden de minutos u horas. Sin embargo, dicho análisis no ha pasado de ser cualitativo; el estudio puede hacerse cuantitativamente y más fundamentado físicamente si se analiza el comportamiento de la turbidez en los segundos iniciales del proceso de agregación: durante esos primeros estadios se parte, idealmente, de partículas individuales, cuya concentración decrece en favor de la formación de dímeros, o agregados de dos partículas. Dado que, cuanto llevamos dicho acerca del comportamiento del potencial de interacción entre partículas, se refiere a interacciones entre pares de partículas, es lógico que un estudio experimental llevado a cabo en los instantes iniciales responda mejor a lo que el análisis de las curvas V-H permite predecir.

El concepto central de este estudio es la razón de estabilidad, W , definida como:

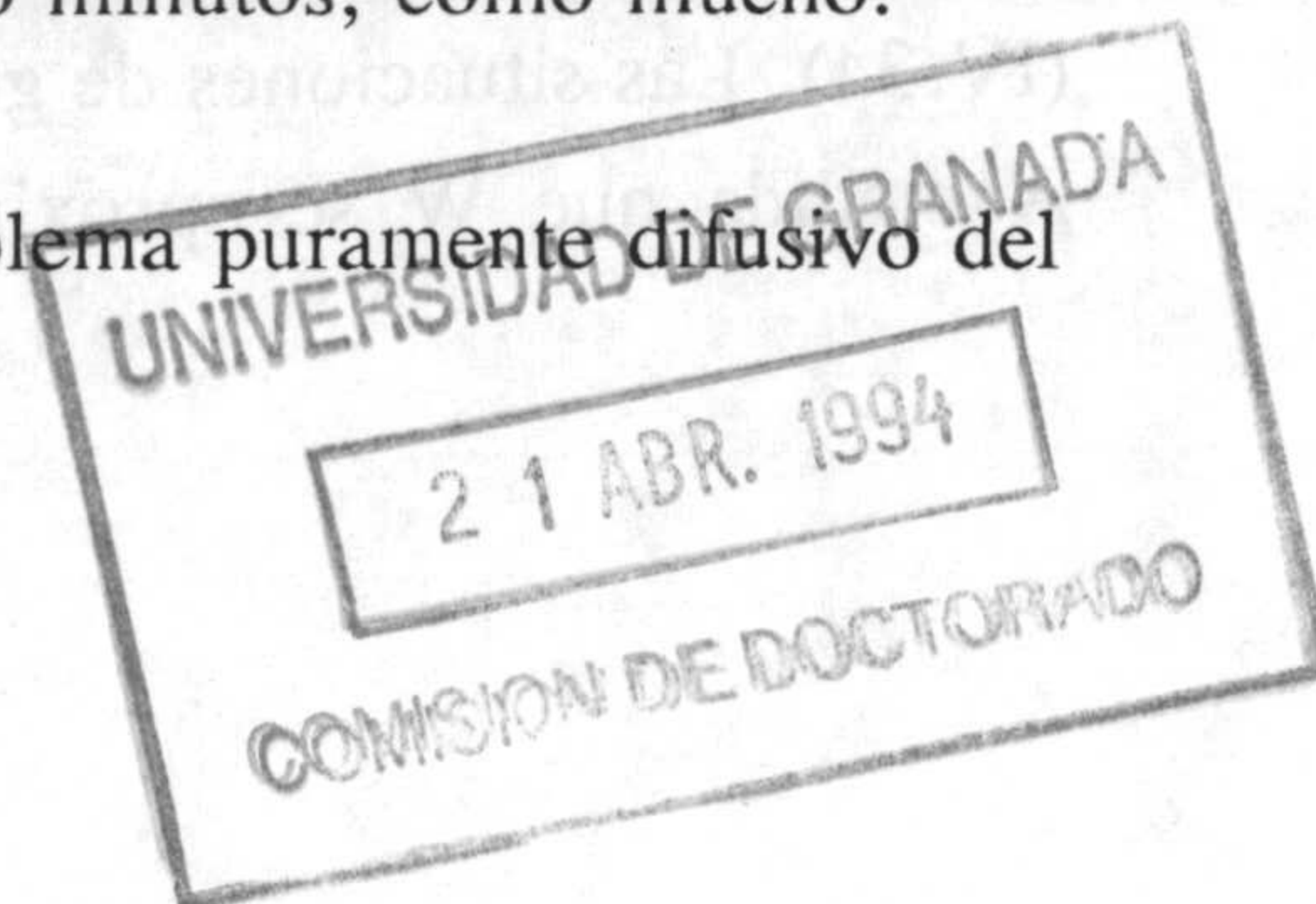
$$W = \frac{\text{núm. de colisiones entre partículas}}{\text{núm. de éstas que terminan en agregación}} = \frac{R_f \text{ (vel. de floculación rápida)}}{R_s \text{ (vel. de floculación lenta)}} \quad (\text{IV.31})$$

W puede ser muy elevado, fácilmente del orden de 10^3 o superior si existe una barrera de potencial (que no necesita ser muy alta, basta con ~ 15 kT) que se oponga a la agregación. Si no existe barrera de potencial, hablaremos de coagulación rápida; la velocidad a la que ocurre la coagulación depende exclusivamente del tamaño de la partícula, su coeficiente de difusión y la concentración de partículas (Hunter, 1987); sin entrar en detalles sobre el desarrollo detallado, baste decir que el tiempo necesario para que, debido a los procesos de agregación, el número de partículas en suspensión se reduzca a la mitad es (para esferas en medio acuoso a temperatura ambiente):

$$t_{1/2} = \frac{2 \times 10^{11}}{N_o} \quad (\text{IV.32})$$

expresado en segundos cuando la concentración de partículas se da en cm^{-3} . Para un sistema moderadamente diluido, $t_{1/2}$ puede ser del orden de segundos o minutos, como mucho.

Cuando hay una barrera de potencial presente, el problema puramente difusivo del



IV. Estabilidad del látex

caso de coagulación rápida se complica un poco puesto que ahora se trata de un problema de difusión en presencia de un campo de fuerzas, asociado al potencial de interacción entre partículas. El valor de W viene dado por:

$$W = 2a \int_0^{\infty} e^{\frac{V(H)}{k_b T}} \frac{dH}{(H+2a)^2} \quad (\text{IV.33})$$

siendo a el radio de las partículas, supuestas esféricas. La expresión anterior nos establece un nexo de unión entre la razón de estabilidad y la forma de la dependencia de la energía potencial de interacción con la distancia entre partículas. Dado que las condiciones en las que se deriva la ecuación (IV.33) suponen, de nuevo, que las interacciones tienen lugar entre partículas individuales, la evaluación experimental de W habrá de realizarse en los primeros estadios del proceso de desestabilización del sistema.

La pregunta inmediata se refiere, lógicamente, al modo en que W debe estimarse experimentalmente, en términos cuantitativos. Jayasuriya y col. (1985) demostró que:

$$W = \frac{\left[\frac{d\tau}{dt} \right]_{\text{rápida}}}{\left[\frac{d\tau}{dt} \right]_{\text{lenta}}} \quad (\text{IV.34})$$

de modo que W será la razón entre la pendiente inicial de la curva de τ frente al tiempo para una suspensión que se halle en la zona de floculación rápida, y la pendiente inicial de la curva para una concentración de electrolito que permita considerar que la suspensión está en condiciones de floculación lenta. El numerador será aproximadamente una constante para un electrolito y suspensión dadas, y el denominador variará con la concentración de electrolito, hasta que esta sea tal que los valores numéricos obtenidos del denominador en las cinéticas, sean similares a los del numerador. En este momento habriamos pasado de la zona de floculación lenta a la rápida. Este paso viene marcado por la concentración de electrolito a la que se produce, concentración que se denomina concentración crítica de coagulación (c.c.c.).

La razón de estabilidad se ha determinado pues, experimentalmente, según la ecuación (IV.34). Las situaciones de gran estabilidad se caracterizan por un alto valor de W ($\geq 10^2$). A medida que W se aproxima a 1, la suspensión pierde estabilidad al incrementarse el

número de choques efectivos que conducen a agregados; siendo la situación de máxima inestabilidad la caracterizada por $W = 1$, situación en la que, como decíamos, se supone una barrera de energía potencial prácticamente nula.

Las Figuras IV.9, IV.10 y IV.11 son ejemplos ya mencionados, correspondientes a la variación de la absorbancia de las suspensiones en presencia de distintas concentraciones de electrolito: 10^{-2} , 5×10^{-2} y 2×10^{-1} M de KCl. En todas las curvas se observa la presencia de distintas zonas: la zona inicial plana que nos da la absorbancia inicial de la suspensión; una segunda zona donde se observa un descenso notable de absorbancia como consecuencia del efecto de dilución de la suspensión al añadir rápidamente el electrolito; la tercera zona presenta un aumento de la absorbancia, más rápido cuanto mayor es la concentración de electrolito añadido. Como se puede ver comparando las Figuras IV.9, IV.10 y IV.11, la pendiente inicial de las curvas en esta tercera zona aumenta con la concentración de electrolito, pasando de la zona de floculación lenta a la de floculación rápida al aumentar la concentración de electrolito. Un estudio de este tipo, extendido a un amplio intervalo de concentraciones y dos valores de pH (4 y 6) para electrolitos monovalentes (Li^+ , Na^+ y K^+), divalentes (Ca^{2+}) y trivalentes (La^{3+}), permite obtener un conjunto de valores de la variación inicial de turbidez que presentamos en las Figuras IV.23 y IV.24.

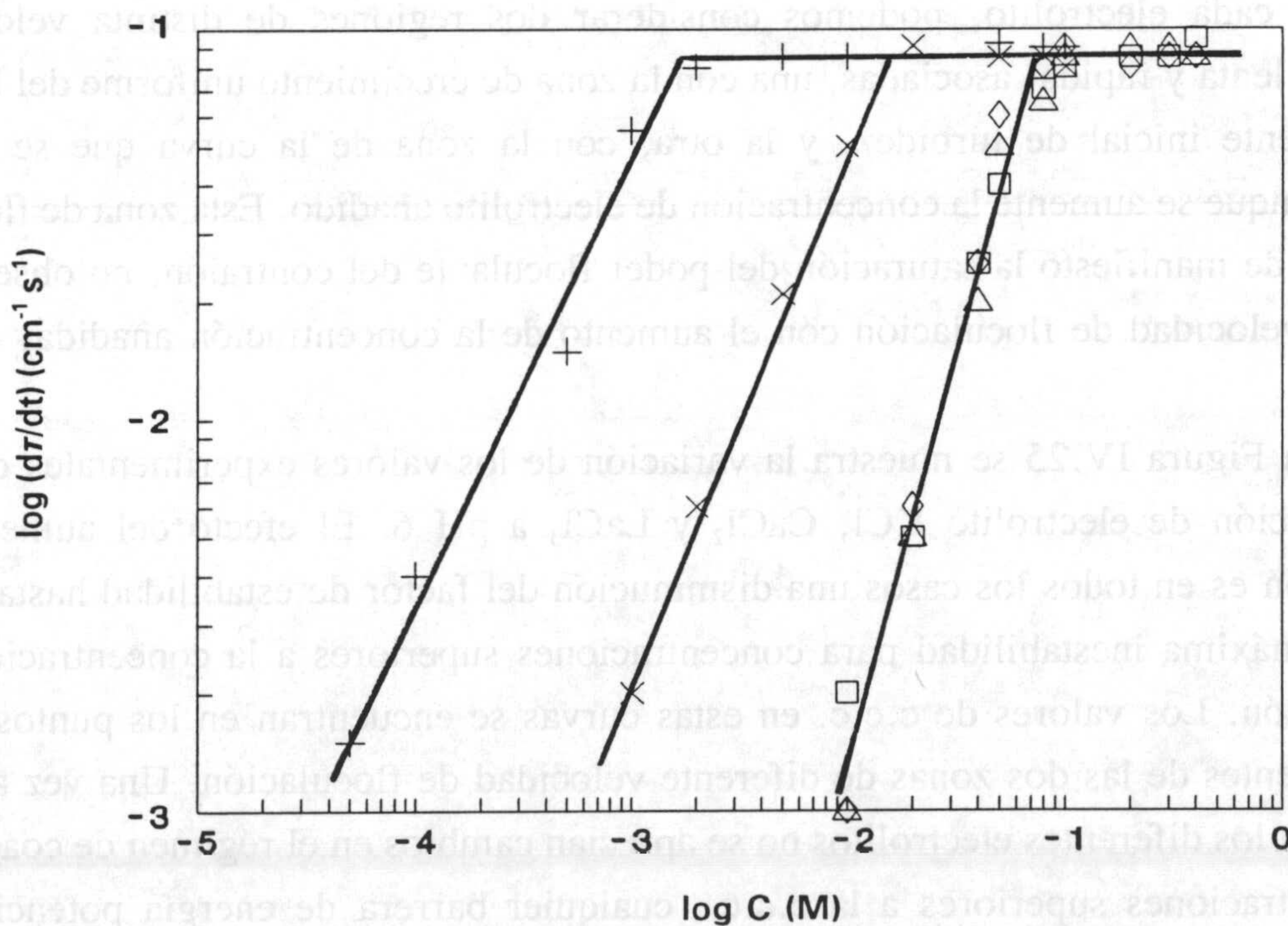


Figura IV.23. Pendiente inicial de las curvas turbidez del látex en función del tiempo a pH 4. Electrolitos: LiCl (\square), NaCl (\diamond), KCl (Δ), CaCl_2 (X), LaCl_3 (+).

IV. Estabilidad del látex

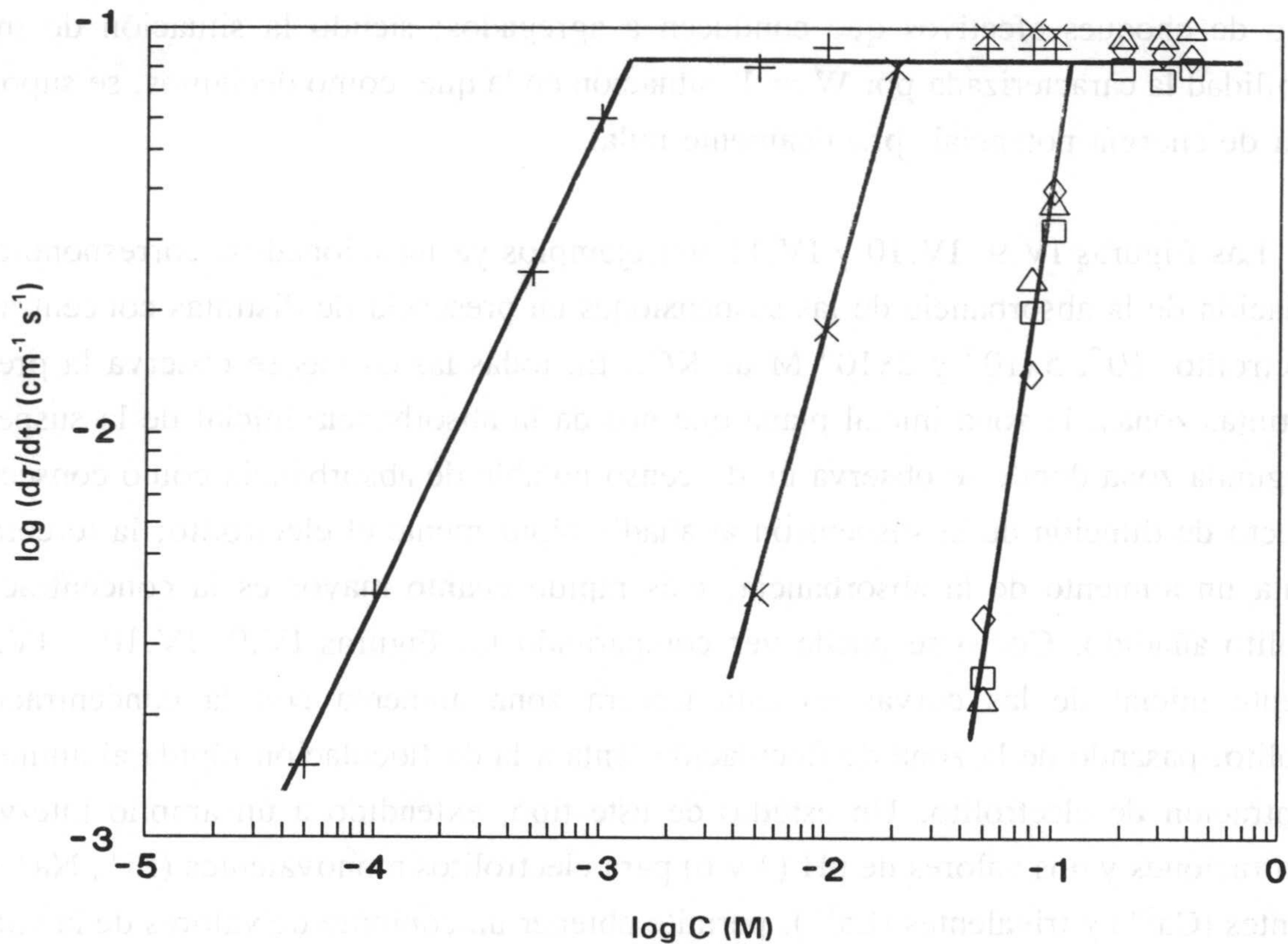


Figura IV.24. Pendiente inicial de las curvas turbidez del látex en función del tiempo a pH 6. Electrolitos: LiCl (\square), NaCl (\diamond), KCl (Δ), CaCl_2 (X), LaCl_3 (+).

Para cada electrolito, podemos considerar dos regiones de distinta velocidad de floculación: lenta y rápida, asociadas, una con la zona de crecimiento uniforme del logaritmo de la pendiente inicial de turbidez, y la otra, con la zona de la curva que se mantiene constante aunque se aumente la concentración de electrolito añadido. Esta zona de floculación rápida pone de manifiesto la saturación del poder floculante del contraión, no observándose una mayor velocidad de floculación con el aumento de la concentración añadida.

En la Figura IV.25 se muestra la variación de los valores experimentales de W con la concentración de electrolito KCl, CaCl_2 y LaCl_3 a pH 6. El efecto del aumento de la concentración es en todos los casos una disminución del factor de estabilidad hasta alcanzar la zona de máxima inestabilidad para concentraciones superiores a la concentración crítica de coagulación. Los valores de c.c.c. en estas curvas se encuentran en los puntos de corte de las pendientes de las dos zonas de diferente velocidad de floculación. Una vez alcanzada la c.c.c. para los diferentes electrolitos no se aprecian cambios en el régimen de coagulación. Para concentraciones superiores a la c.c.c., cualquier barrera de energía potencial en las curvas de energía de interacción entre parejas de partículas ha desaparecido completamente.

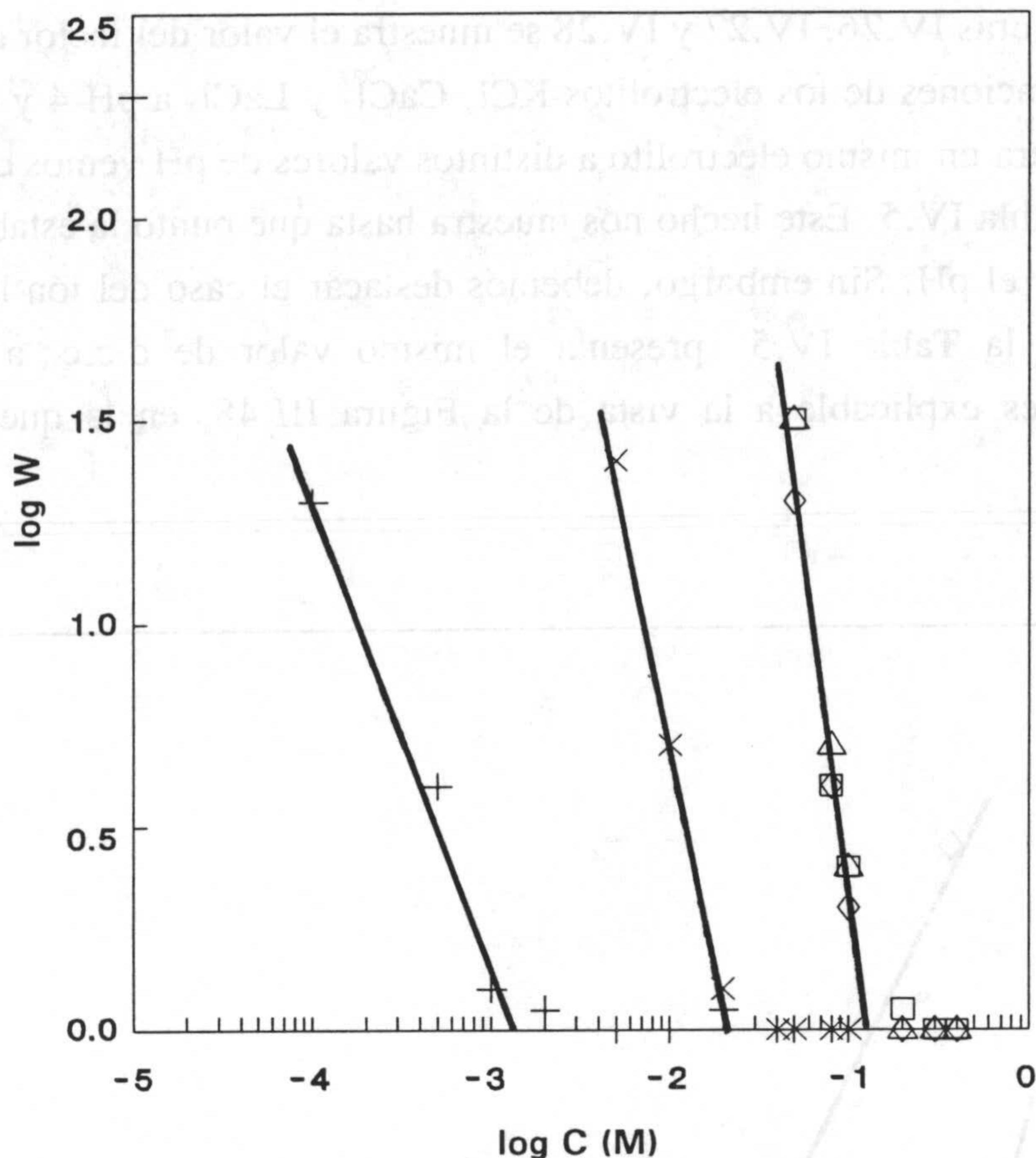


Figura IV.25. Razón de estabilidad en función de la concentración de electrolito a pH 6: LiCl (\square), NaCl (\diamond), KCl (Δ), CaCl_2 (X), LaCl_3 (+).

El poder floculante de cada contraión queda de manifiesto si analizamos los valores de c.c.c. obtenidos para cada electrolito. A pH 6 estos son: 15×10^{-2} M KCl, 22×10^{-3} M CaCl_2 y 1.5×10^{-3} M LaCl_3 . La relación entre estas concentraciones críticas para los diferentes electrolitos usados en este trabajo son 100:15:1, que está en buen acuerdo con la relación 100:10:1 obtenida por otros autores (Carrique, 1989; Jayasuriya y col., 1985; Molina y col., 1989; Ottewill y Shaw, 1966). Este comportamiento está relacionado con la mayor compresión de las dobles capas de las partículas que tiene lugar a una concentración de electrolito dada, al aumentar la valencia del contraión. La superior fuerza iónica a una concentración constante en el caso del electrolito de valencia de contraión superior justificaría la disminución del potencial zeta en valor absoluto. El efecto neto resultante es una disminución de la altura de la barrera que generalmente conducirá a la formación de agregados tras los choques de las partículas. Esto explica que para una concentración fija, el valor de W crezca rápidamente cuando disminuye la valencia del contraión, como se puede ver claramente en la Figura IV.25.

IV. Estabilidad del látex

En las Figuras IV.26, IV.27 y IV.28 se muestra el valor del factor de estabilidad para distintas concentraciones de los electrolitos KCl, CaCl₂ y LaCl₃ a pH 4 y 6. Al comparar la c.c.c. obtenida para un mismo electrolito a distintos valores de pH vemos como ésta aumenta con el pH, ver Tabla IV.5. Este hecho nos muestra hasta que punto la estabilidad del sistema se ve influida por el pH. Sin embargo, debemos destacar el caso del ión lantano, que como se puede ver en la Tabla IV.5 presenta el mismo valor de c.c.c. a pH 4 y 6. Este comportamiento es explicable a la vista de la Figura III.48, en la que se presentaba el

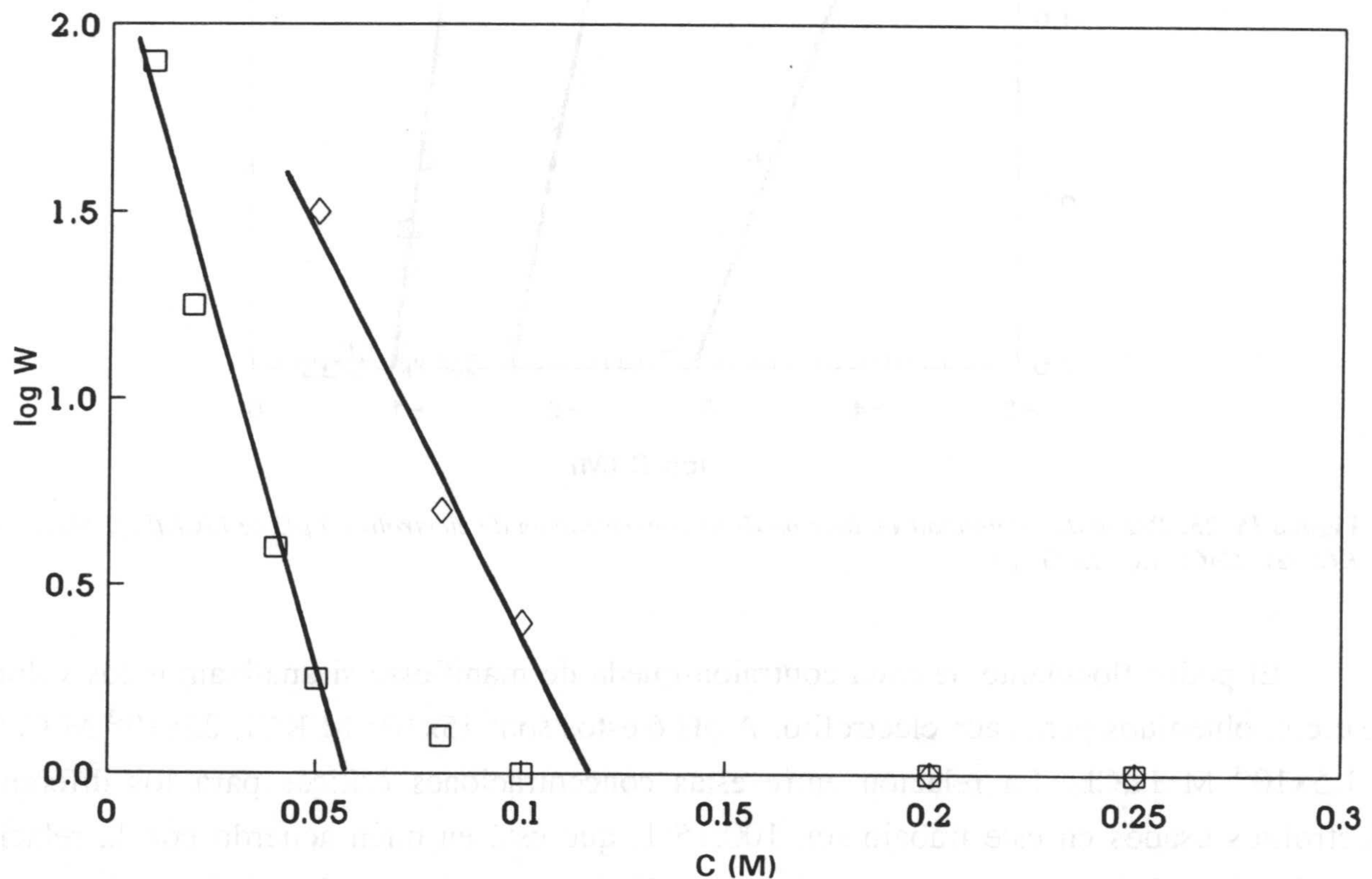


Figura IV.26. Razón de estabilidad en función de la concentración de KCl a pH 4 (□) y pH 6 (◇).

comportamiento electrocinético del látex en presencia de concentraciones constantes de este ión para distintos valores de pH. Los valores de potencial zeta a pH 4 y 6 son prácticamente coincidentes mientras que el valor a pH 10 es mucho mayor, por lo que habría que esperar un gran incremento en la c.c.c a pH 10. Como vemos, aunque la energía potencial de interacción se deba a distintos componentes, la energía de interacción electrostática se demuestra muy importante en este sistema. En el siguiente apartado se llevará a cabo un estudio más riguroso de este problema.

IV.3 Caracterización de la estabilidad

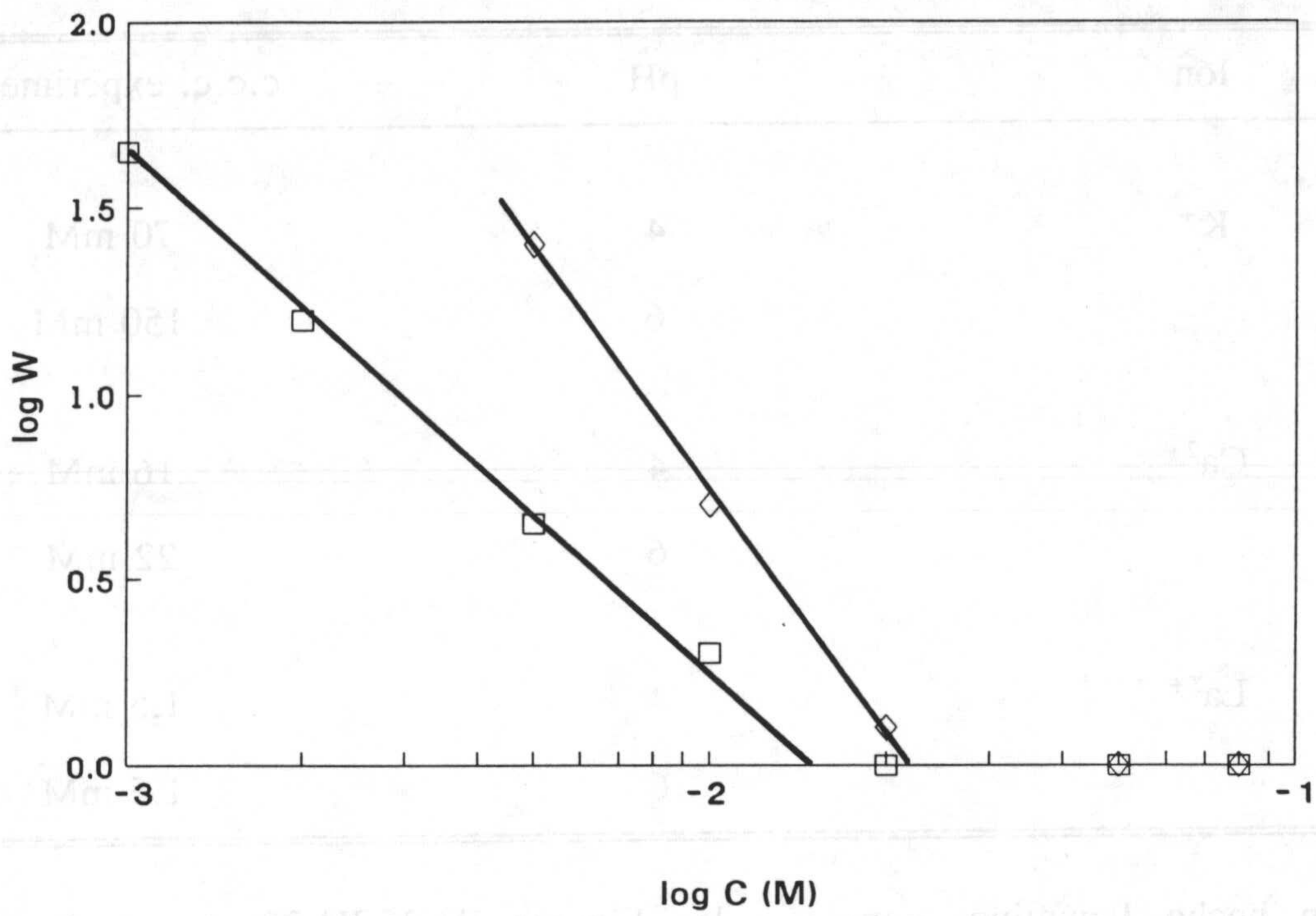


Figura IV.27. Razón de estabilidad en función de la concentración de CaCl_2 a pH 4 (□) y pH 6 (◇).

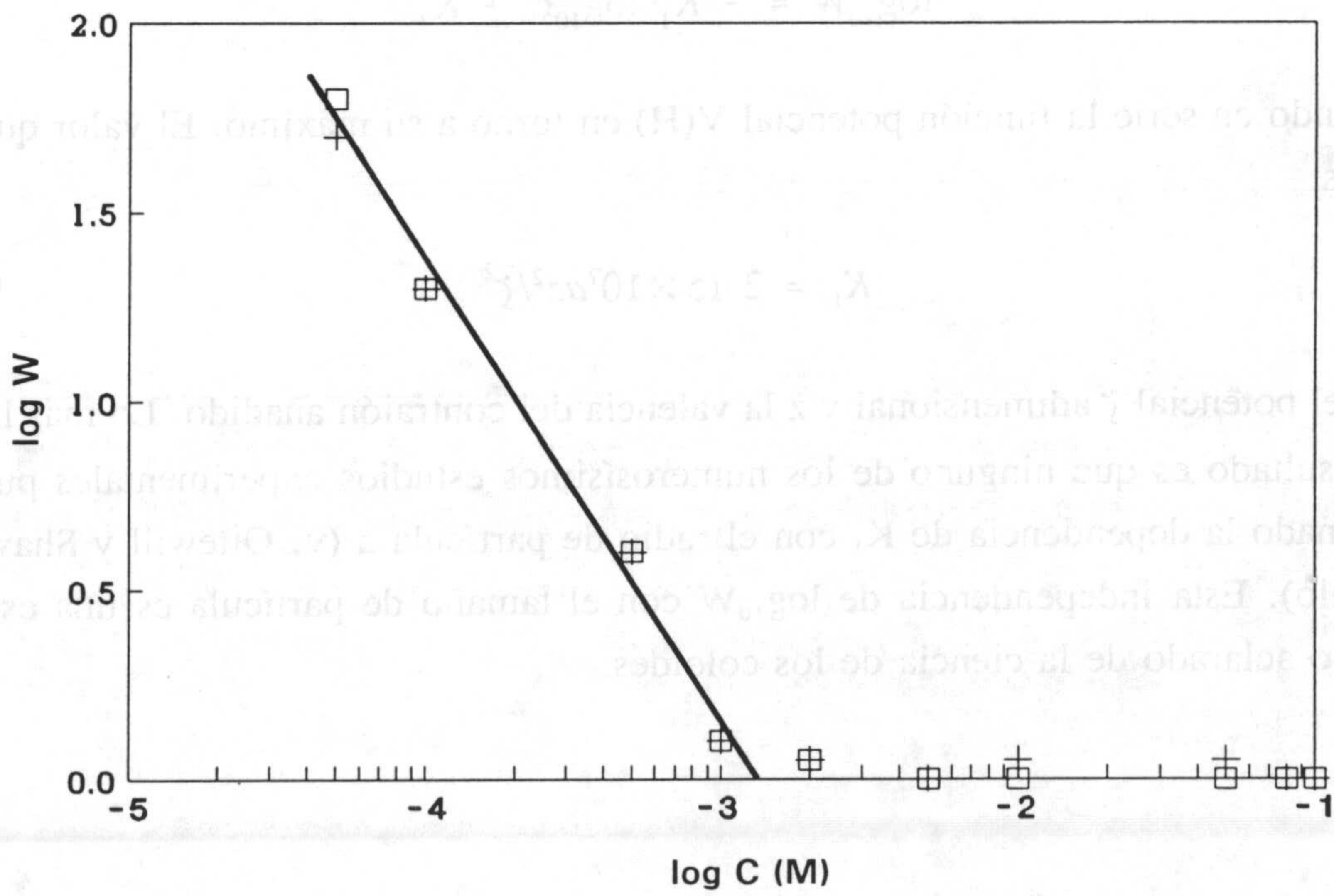


Figura IV.28. Razón de estabilidad en función de la concentración de LaCl_3 a pH 4 (□) y pH 6 (+).

IV. Estabilidad del látex

Tabla IV.5. Concentraciones críticas de coagulación.

Ión	pH	c.c.c. experimental
K ⁺	4	70 mM
	6	150 mM
Ca ²⁺	4	16 mM
	6	22 mM
La ³⁺	4	1.5 mM
	6	1.5 mM

Un hecho llamativo, común a las Figuras IV.25-IV.28, es el decrecimiento prácticamente lineal de $\log_{10}W$ con el logaritmo de la concentración de electrolito en un amplio intervalo de valores de W ; este es un hecho experimental general: Reerink y Overbeek (1954) dieron una justificación teórica para la relación:

$$\log_{10}W = -K_1 \log_{10}C + K_2 \quad (\text{IV.35})$$

desarrollando en serie la función potencial $V(H)$ en torno a su máximo. El valor que dieron para K_1 es:

$$K_1 = 2.15 \times 10^7 az^2 / \tilde{\zeta}^2 \quad (\text{IV.36})$$

siendo $\tilde{\zeta}$ el potencial ζ adimensional y z la valencia del contraión añadido. Lo más llamativo de este resultado es que ninguno de los numerosísimos estudios experimentales publicados ha confirmado la dependencia de K_1 con el radio de partícula a (v. Ottewill y Shaw, 1966, por ejemplo). Esta independencia de $\log_{10}W$ con el tamaño de partícula es una especie de misterio no aclarado de la ciencia de los coloides.

IV.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS: COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEÓRICAS.

IV.4.1. Teoría clásica DLVO. Constante de Hamaker.

A la vista de todo lo expuesto, la explicación rigurosa del comportamiento de la estabilidad de las suspensiones y, en particular, de los valores de $\log_{10} W$ mostrados en las Figuras IV.25-IV.28 y en la Tabla IV.5, ha de basarse en el comportamiento de las curvas de energía potencial entre partículas calculada según se describió en el apartado IV.1.

De las ecuaciones (IV.2) y (IV.9), es claro que todo lo que necesitamos conocer para calcular $V(H)$ es:

- La concentración total de electrolito.
- El tamaño de partícula.
- El potencial ζ de la interfase partícula/disolución en cada caso.
- La constante de Hamaker característica de la interacción LW entre partículas de látex en medio acuoso.

Como ya mencionamos, el problema crucial estriba en el conocimiento razonable de la constante de Hamaker A . Que sepamos, no hay datos del efecto dieléctrico del Aquacoat, con lo cual debe descartarse la posibilidad de calcular A teóricamente a partir de la ecuación (IV.7). Pero parte de este capítulo se ha dedicado a la caracterización experimental de las componentes de la energía libre superficial del látex que estamos estudiando; en particular, la ecuación (IV.27) que recordamos aquí:

$$A = 24\pi H_o^2 \gamma_{12}^{LW} = 24\pi H_o^2 (\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}})^2 \quad (\text{IV.37})$$

nos relaciona directamente A con una magnitud que ya determinamos experimentalmente, la componente LW de la energía libre superficial del Aquacoat limpio (ver Tabla IV.4), γ_1^{LW} , con H_o y γ_2^{LW} , magnitudes que se encuentran en la bibliografía. Respecto de H_o , ya mencionamos que, para la mayoría de los materiales se encuentra entre 1.58 y 1.76 Å, por lo que el valor 1.65 Å es muy razonable (Israelachvili, 1991). En cuanto a γ_2^{LW} , la componente LW de γ en el caso del agua, los datos de índice de refracción o de constante

IV. Estabilidad del látex

dieléctrica para distintas frecuencias (Hough y White, 1980) predicen que el valor de A para el sistema agua-aire-agua es 3.70×10^{-20} J. De aquí, $\gamma_2^{LW} = 18.0 \times 10^{-3}$ J/m². Por otro lado, medidas de tensión interfacial del agua con líquidos no polares ($\gamma^+ = \gamma^- = 0$), indican que $\gamma_2^{LW} = 21.8 \times 10^{-3}$ J/m². De la ecuación (IV.37) los valores de A para el sistema Aquacoat-agua-Aquacoat serían 0.17×10^{-20} J en el primer caso, y 0.39×10^{-20} J en el segundo. Ambos son valores muy razonables, encontrados para otros polímeros en medio acuoso (Hough y

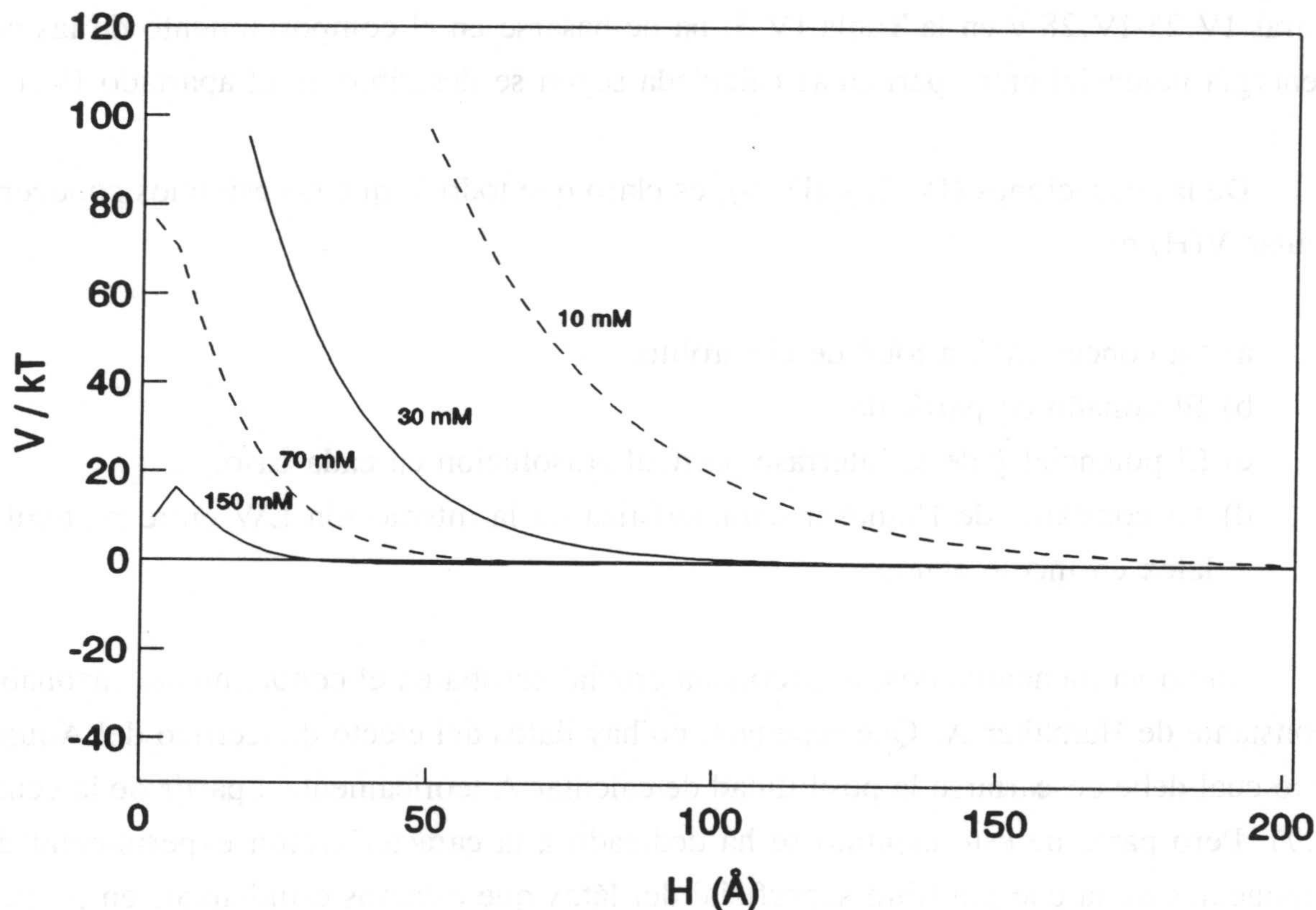


Figura IV.29. Curvas de energía potencial de interacción entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de KCl. $A=0.17 \times 10^{-20}$ J.

White, 1980; Hunter, 1987; Martin, 1993; Russel y col., 1989; Visser, 1972); parece pues de interés calcular las curvas de energía de interacción con cualquiera de ellos. Los resultados obtenidos para los electrolitos KCl, CaCl₂ y LaCl₃ a pH 6 se muestran en las Figuras IV.29-31 para $A=0.17 \times 10^{-20}$ J, y en las Figuras IV.32-IV.34 para $A=0.39 \times 10^{-20}$ J.

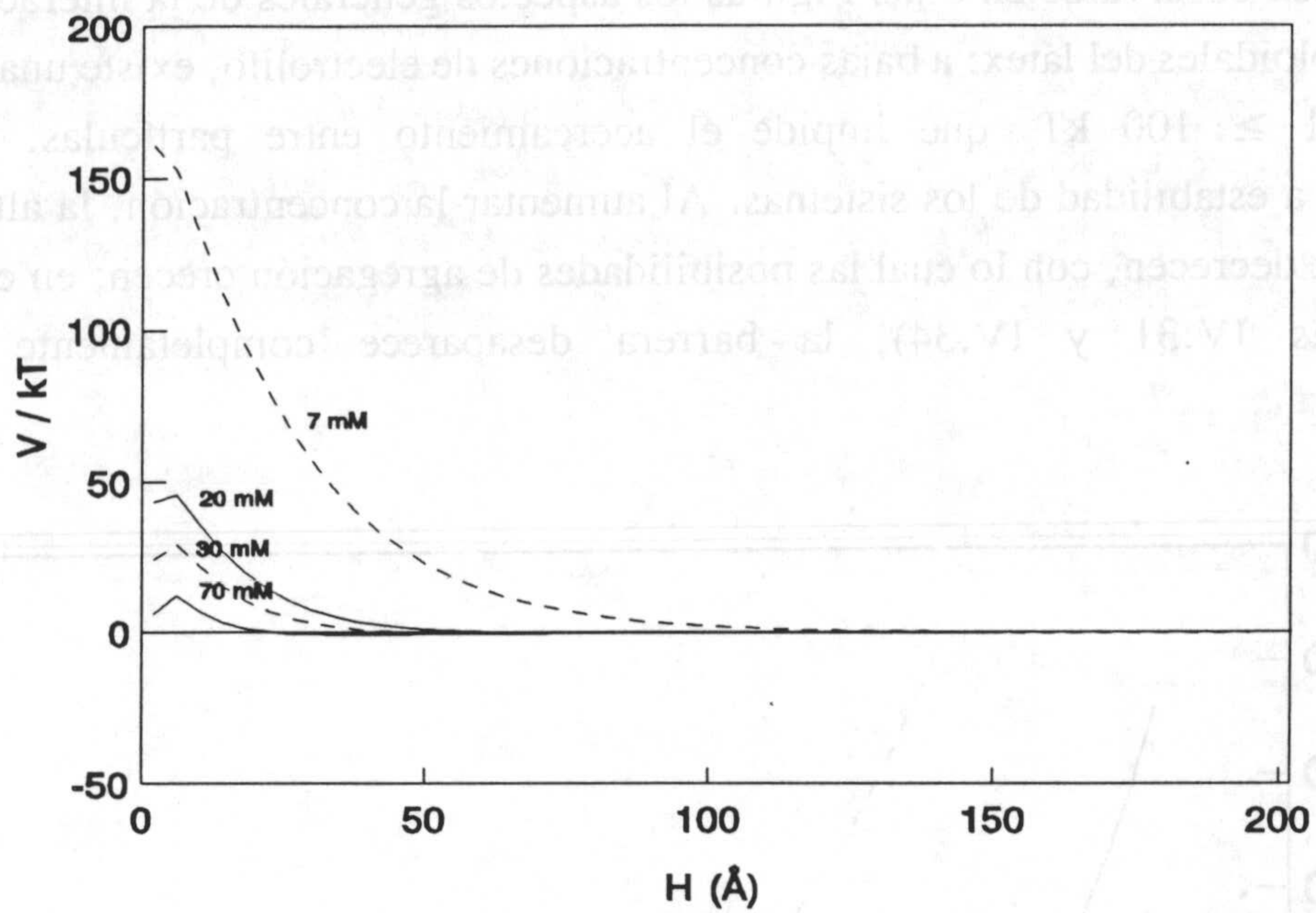


Figura IV.30. Curvas de energía potencial de interacción entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de CaCl_2 . $A=0.17 \times 10^{-20} \text{ J}$.

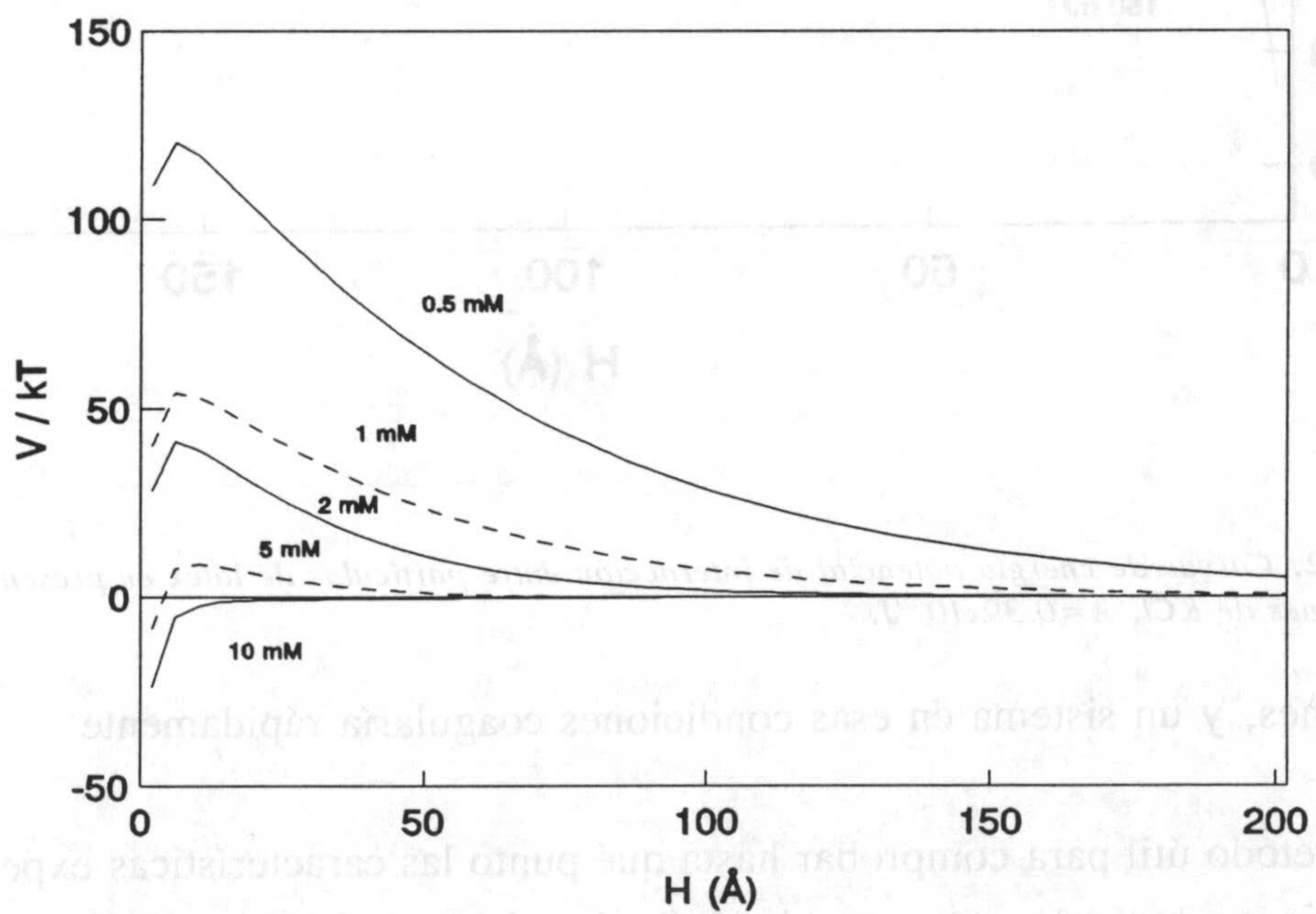


Figura IV.31. Curvas de energía potencial de interacción entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de LaCl_3 . $A=0.17 \times 10^{-20} \text{ J}$.

IV. Estabilidad del látex

Pueden observarse en estas Figuras los aspectos generales de la interacción entre dos partículas coloidales del látex: a bajas concentraciones de electrolito, existe una fuerte barrera de potencial ≥ 100 kT, que impide el acercamiento entre partículas. Esa situación corresponde a estabilidad de los sistemas. Al aumentar la concentración, la altura y anchura de la barrera decrecen, con lo cual las posibilidades de agregación crecen; en casos extremos (ver Figuras IV.31 y IV.34), la barrera desaparece completamente para ciertas

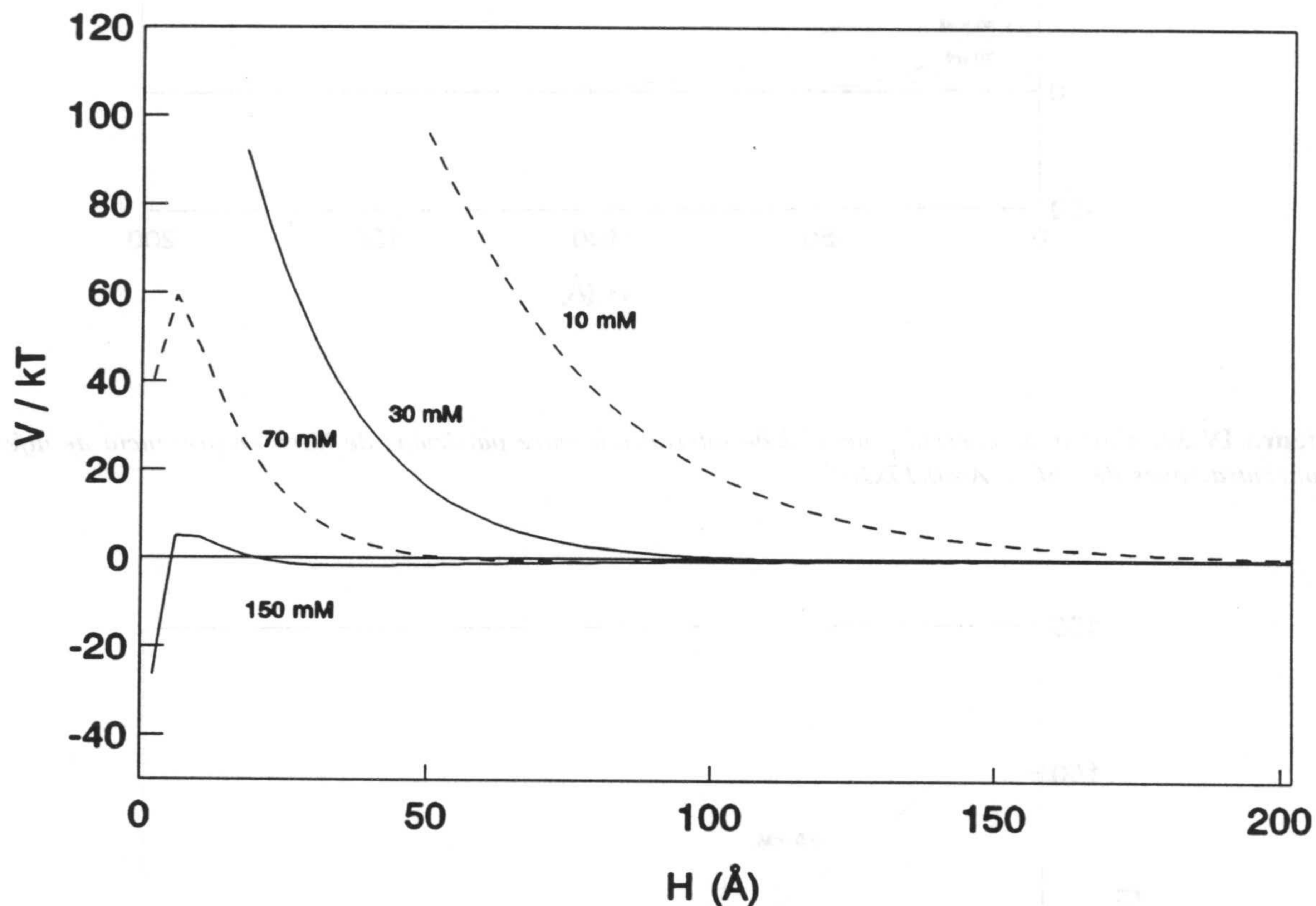


Figura IV.32. Curvas de energía potencial de interacción entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de KCl. $A=0.39 \times 10^{-20} J$.

concentraciones, y un sistema en esas condiciones coagularía rápidamente

Un método útil para comprobar hasta qué punto las características experimentales de estabilidad vienen bien descritas por los cálculos de energía potencial de interacción es estimar la concentración crítica de coagulación, c.c.c., y compararla con los datos experimentales en cada caso. Los resultados se resumen en la Tabla IV.6, donde se incluyen

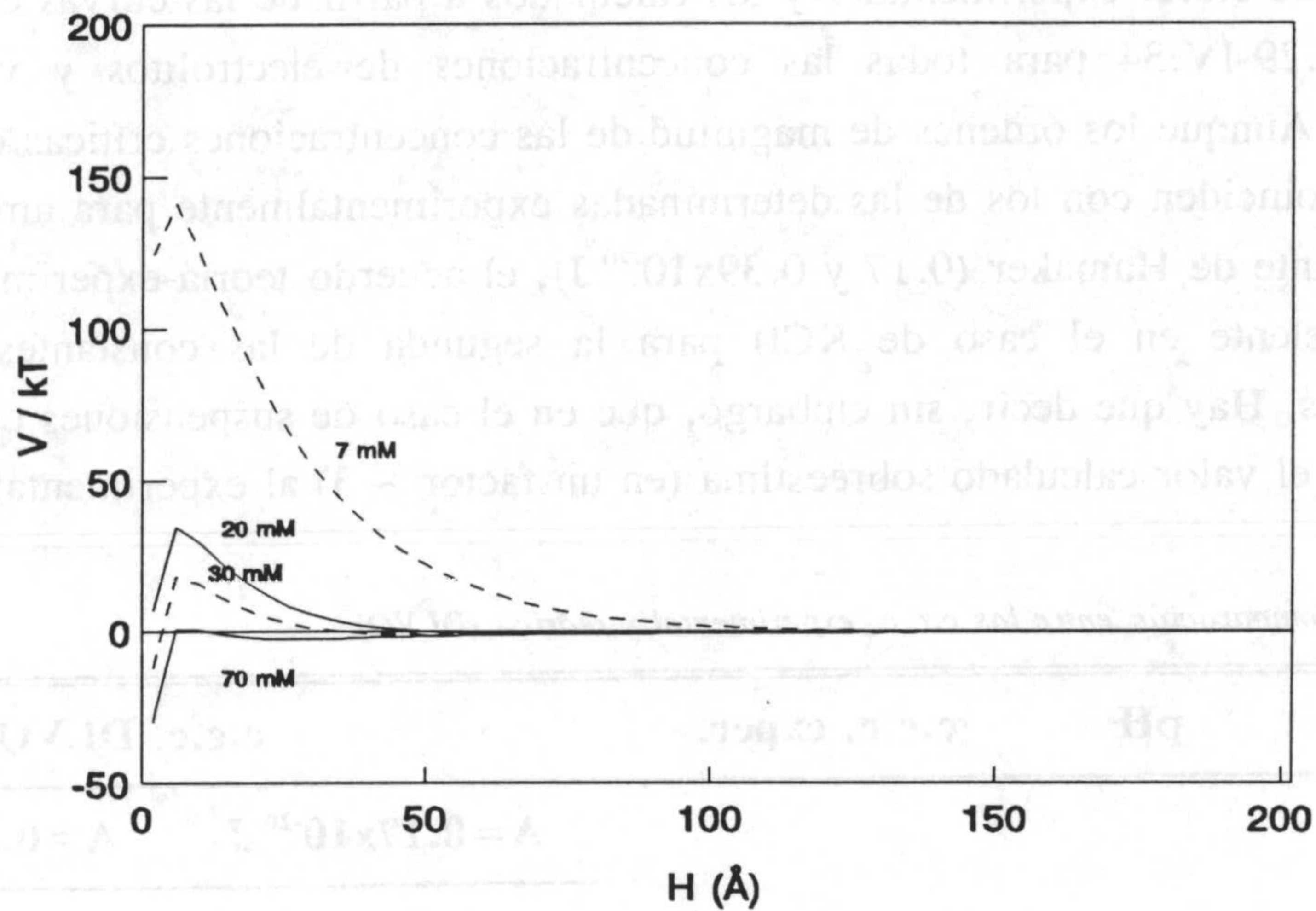


Figura IV.33. Curvas de energía potencial de interacción entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de CaCl_2 , $A=0.39 \times 10^{-20} \text{J}$.

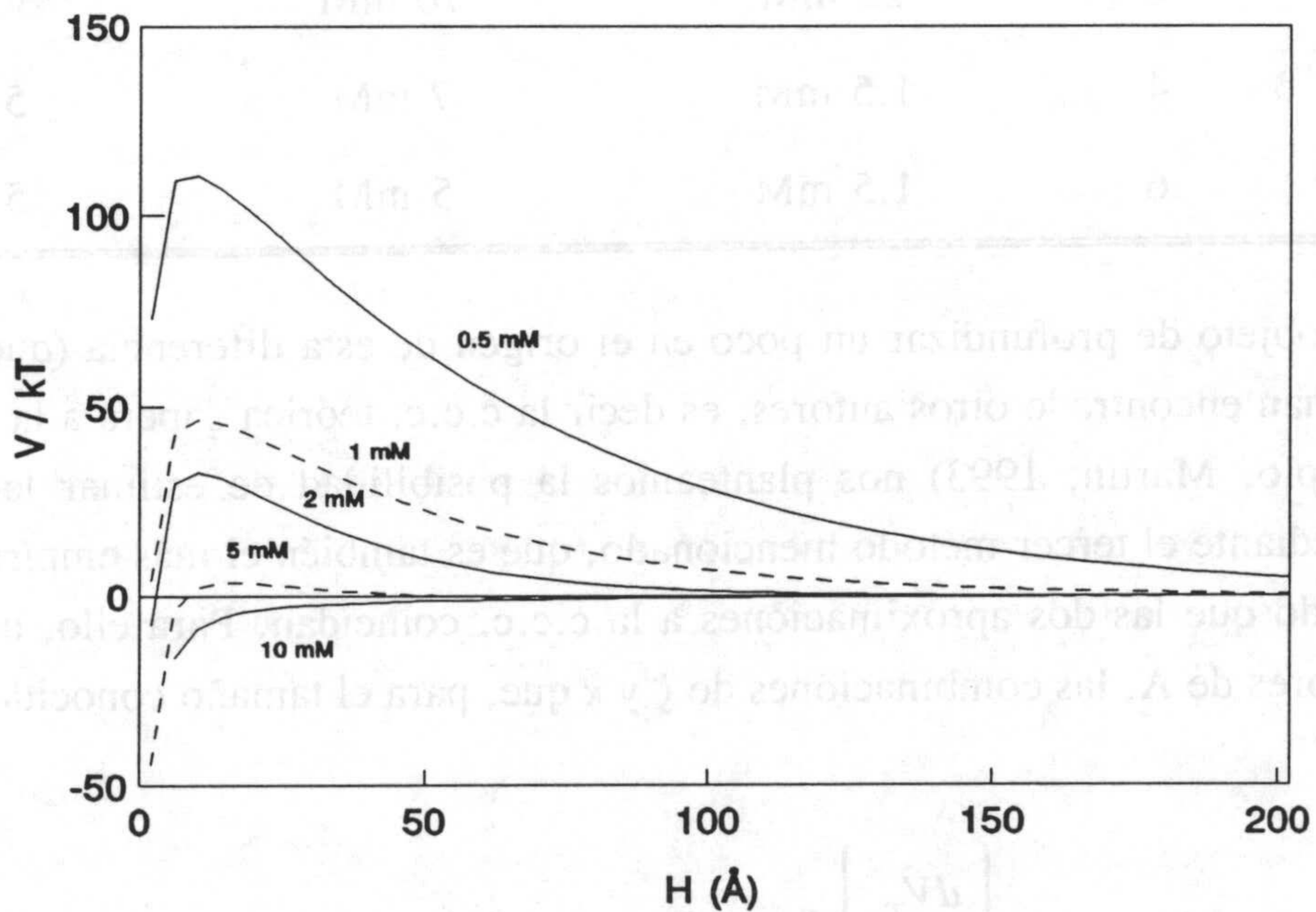


Figura IV.34. Curvas de energía potencial de interacción entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de LaCl_3 , $A=0.39 \times 10^{-20} \text{J}$.

IV. Estabilidad del látex

los valores de c.c.c. experimentales y los calculados a partir de las curvas como las de las Figuras IV.29-IV.34 para todas las concentraciones de electrolitos y valores de pH estudiados. Aunque los órdenes de magnitud de las concentraciones críticas de coagulación estimadas coinciden con los de las determinadas experimentalmente para ambas elecciones de la constante de Hamaker (0.17 y 0.39×10^{-20} J), el acuerdo teoría-experimento es mucho mejor (excelente en el caso de KCl) para la segunda de las constantes de Hamaker mencionadas. Hay que decir, sin embargo, que en el caso de suspensiones en presencia de iones La^{3+} , el valor calculado sobreestima (en un factor ~ 3) al experimental.

Tabla IV.6. Comparación entre las c.c.c. experimental y teórica (DLVO).

Ión	pH	c.c.c. exper.	c.c.c. DLVO	
			$A=0.17 \times 10^{-20}$ J	$A=0.39 \times 10^{-20}$ J
K^+	4	70 mM	100 mM	70 mM
	6	150 mM	> 150 mM	150 mM
Ca^{2+}	4	16 mM	50 mM	20 mM
	6	22 mM	70 mM	30 mM
La^{3+}	4	1.5 mM	7 mM	5 mM
	6	1.5 mM	5 mM	5 mM

Con objeto de profundizar un poco en el origen de esta diferencia (que ocurre en el sentido que han encontrado otros autores, es decir la c.c.c. teórica supera a la experimental, v. por ejemplo, Martín, 1993) nos planteamos la posibilidad de estimar la constante de Hamaker mediante el tercer método mencionado, que es también el más empírico: ajustar su valor de modo que las dos aproximaciones a la c.c.c. coincidan. Para ello, buscamos para distintos valores de A, las combinaciones de ζ y κ que, para el tamaño conocido de partícula, cumplen:

$$\left[\frac{dV_T}{dH} \right]_{\zeta, \kappa} = 0, \quad (V_T)_{\zeta, \kappa} = 0 \quad (\text{IV.38})$$

condiciones que serían estrictamente las requeridas para coagulación rápida.

El problema se ha resuelto numéricamente (v. Programa en Fortran-77 para VAX-VMS en el Apéndice de este capítulo), y los resultados se muestran en las Figuras IV.35-IV.37 para los electrolitos KCl, CaCl₂ y LaCl₃, respectivamente. En estas Figuras se han superpuesto los datos experimentales para que la comparación sea más fácil. Nótese cómo en efecto el valor de $A = 0.39 \times 10^{-20}$ J puede considerarse intermedio entre los obtenidos para explicar la coagulación en presencia de KCl (0.19 y 0.28×10^{-20} J, Fig. IV.35) y CaCl₂

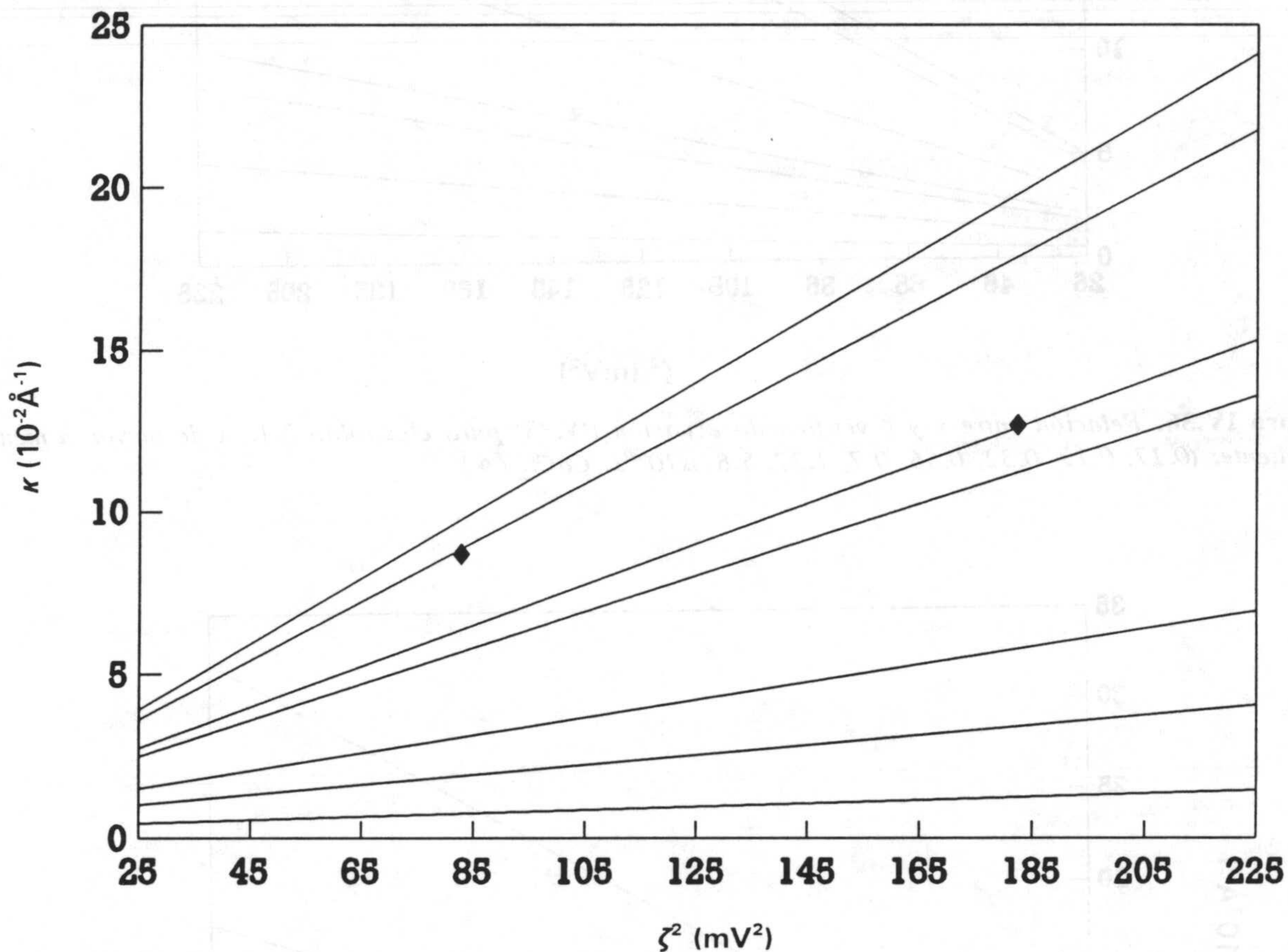


Figura IV.35. Relación entre κ y ζ verificando ecuación (IV.38) para electrolito 1:1. A de mayor a menor pendiente: $(0.17, 0.19, 0.28, 0.32, 0.7, 1.37, 5.87) \times 10^{-20}$ J. KCl (\blacklozenge).

(0.56×10^{-20} J, Figura IV.36), pero está más lejos de 1.37×10^{-20} J, valor necesario en teoría para que la coagulación en presencia de LaCl₃ tenga lugar en las condiciones descritas en la Tabla IV.6. Las razones para este comportamiento no están claras, pues no parece razonable suponer que A crezca con la fuerza iónica (más bien al contrario, por el apantallamiento de la interacción dispersiva por los iones del medio, v. Russell y col. 1989).

IV. Estabilidad del látex

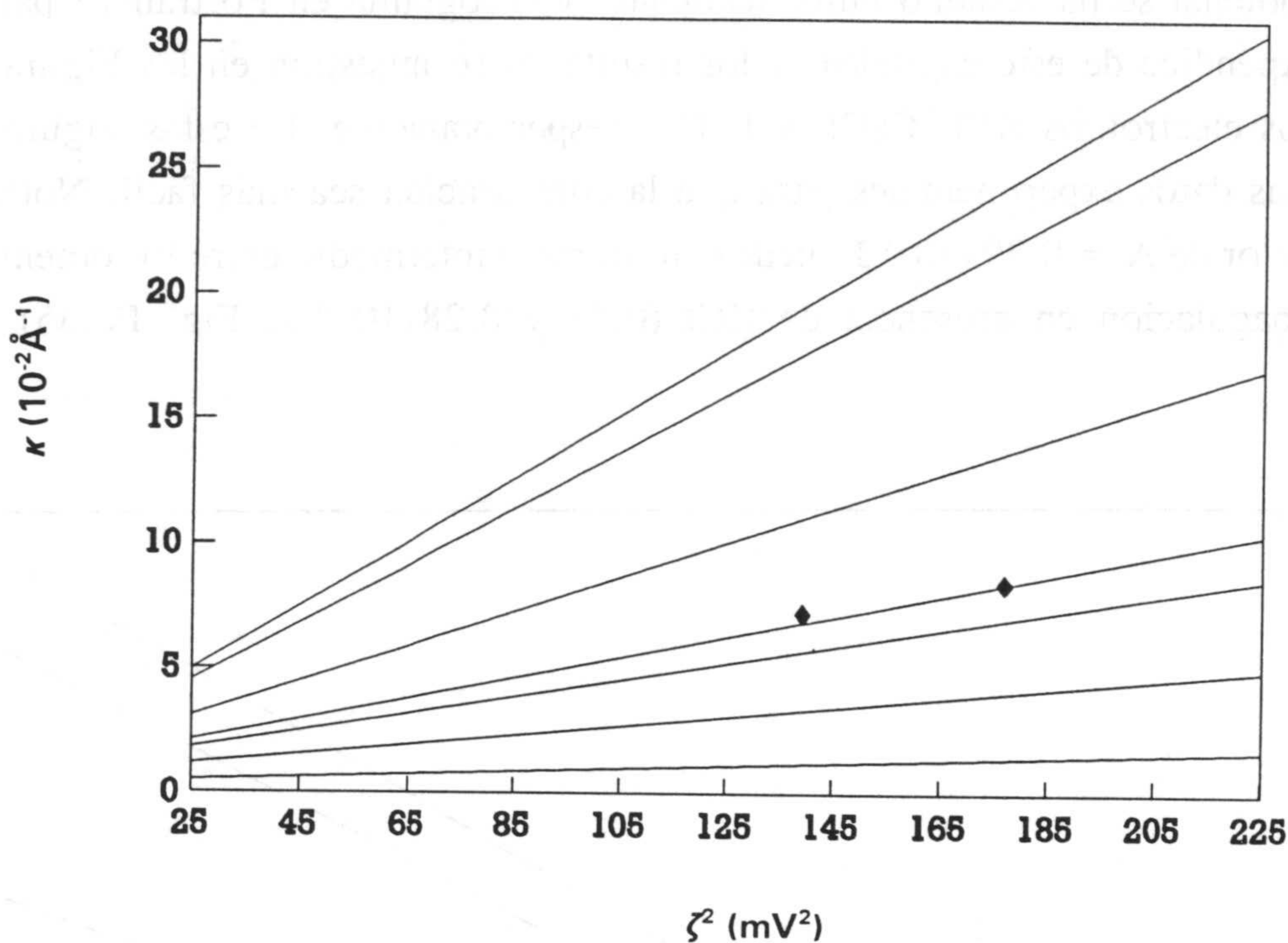


Figura IV.36. Relación entre κ y ζ verificando ecuación (IV.38) para electrolito 2:1. A de mayor a menor pendiente: $(0.17, 0.19, 0.32, 0.56, 0.7, 1.37, 5.87) \times 10^{-20} \text{J}$. CaCl_2 (\blacklozenge).

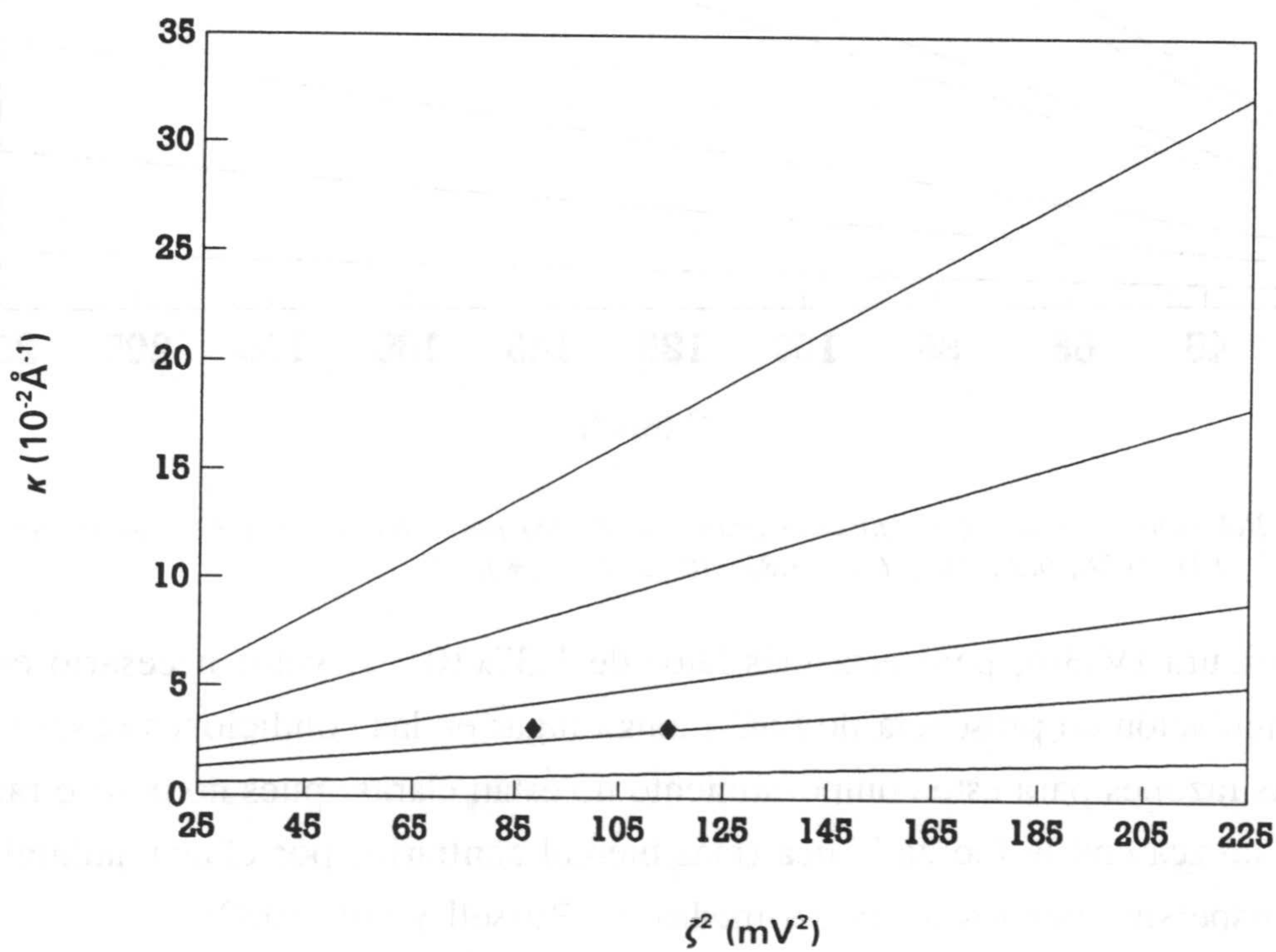


Figura IV.37. Relación entre κ y ζ verificando ecuación (IV.38) para electrolito 3:1. A de mayor a menor pendiente: $(0.17, 0.32, 0.7, 1.37, 5.87) \times 10^{-20} \text{J}$. LaCl_3 (\blacklozenge).

Cabe finalmente la posibilidad de que, particularmente en presencia de LaCl_3 , la teoría clásica DLVO haya de completarse para describir la interacción entre partículas del látex Aquacoat, introduciendo la componente ácido-base en el cálculo de la energía potencial total. Consideremos este enfoque en el apartado siguiente.

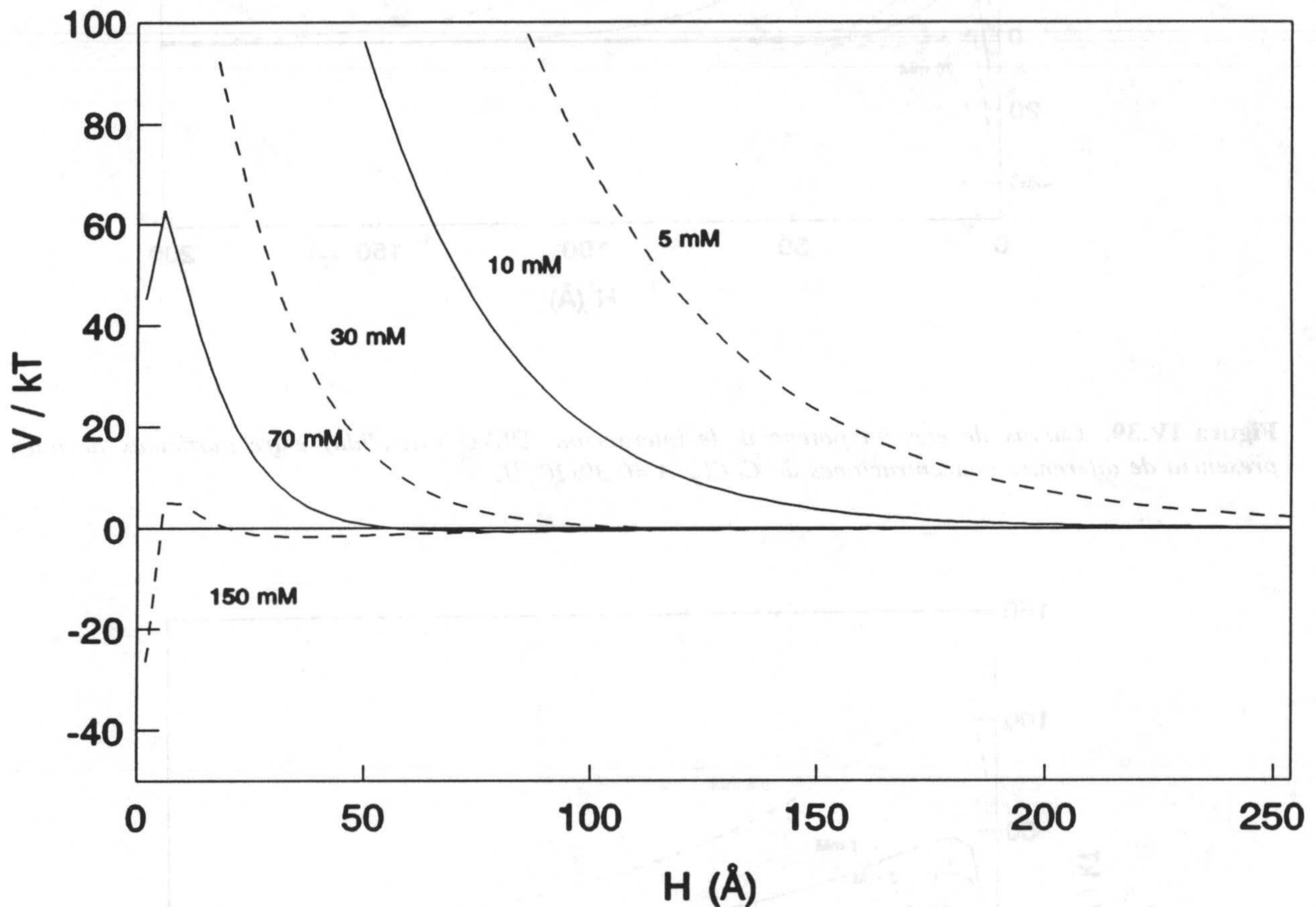


Figura IV.38. Curvas de energía potencial de interacción (DLVO extendida) entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de KCl . $A=0.39 \times 10^{-20} \text{ J}$.

IV.4.2. Teoría DLVO extendida. Energía de interacción ácido-base.

Ya vimos que es un hecho experimental que cuando las superficies de dos partículas se aproximan por debajo de unos pocos nm, puede ocurrir que la teoría DLVO falle por la presencia de otras interacciones. En nuestro enfoque, esas interacciones vendrán representadas por la energía ácido-base, V_{AB} , (ecuación IV.29). Los datos necesarios para

IV. Estabilidad del látex

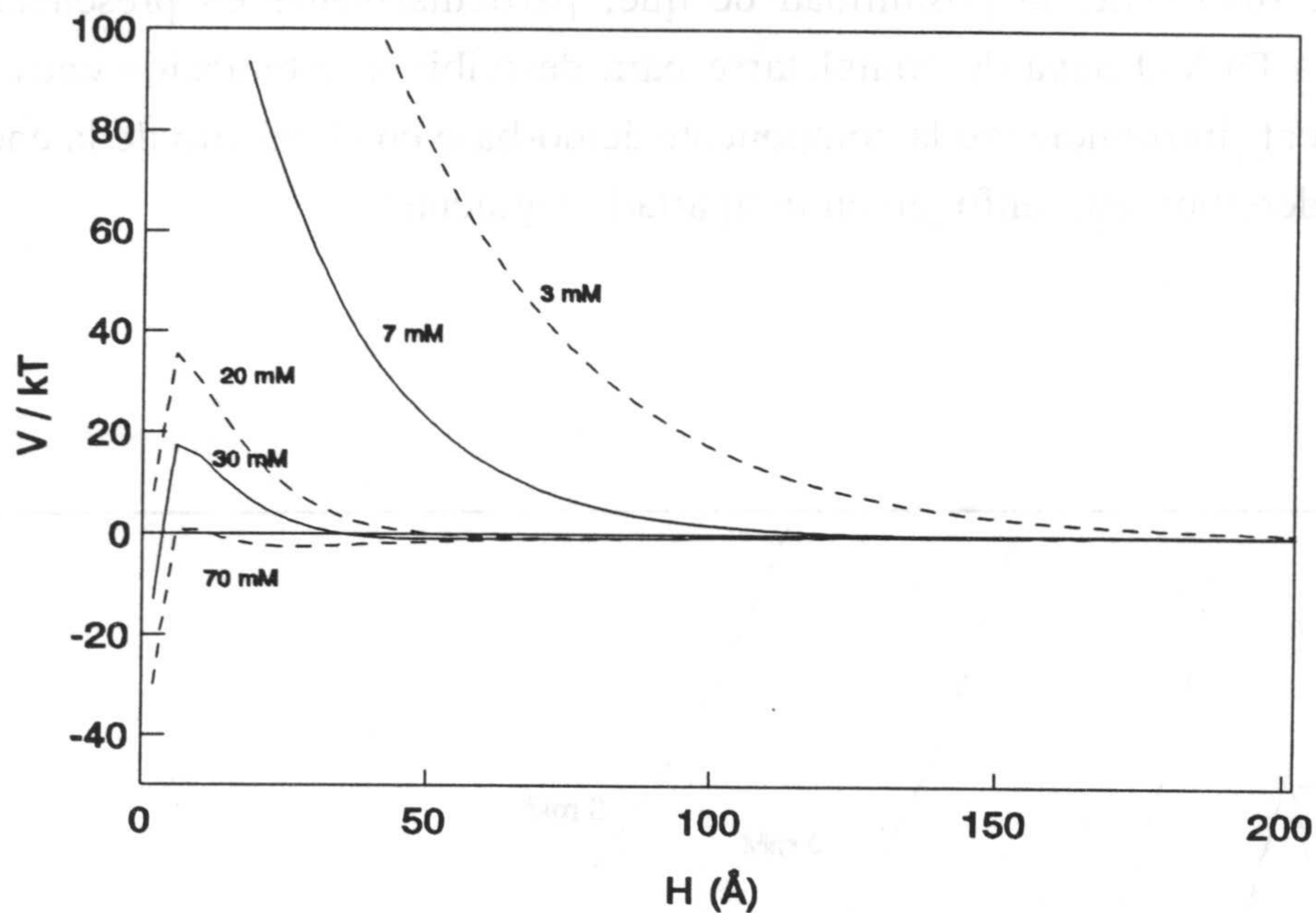


Figura IV.39. Curvas de energía potencial de interacción (DLVO extendida) entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de CaCl_2 , $A=0.39 \times 10^{-20} \text{J}$.

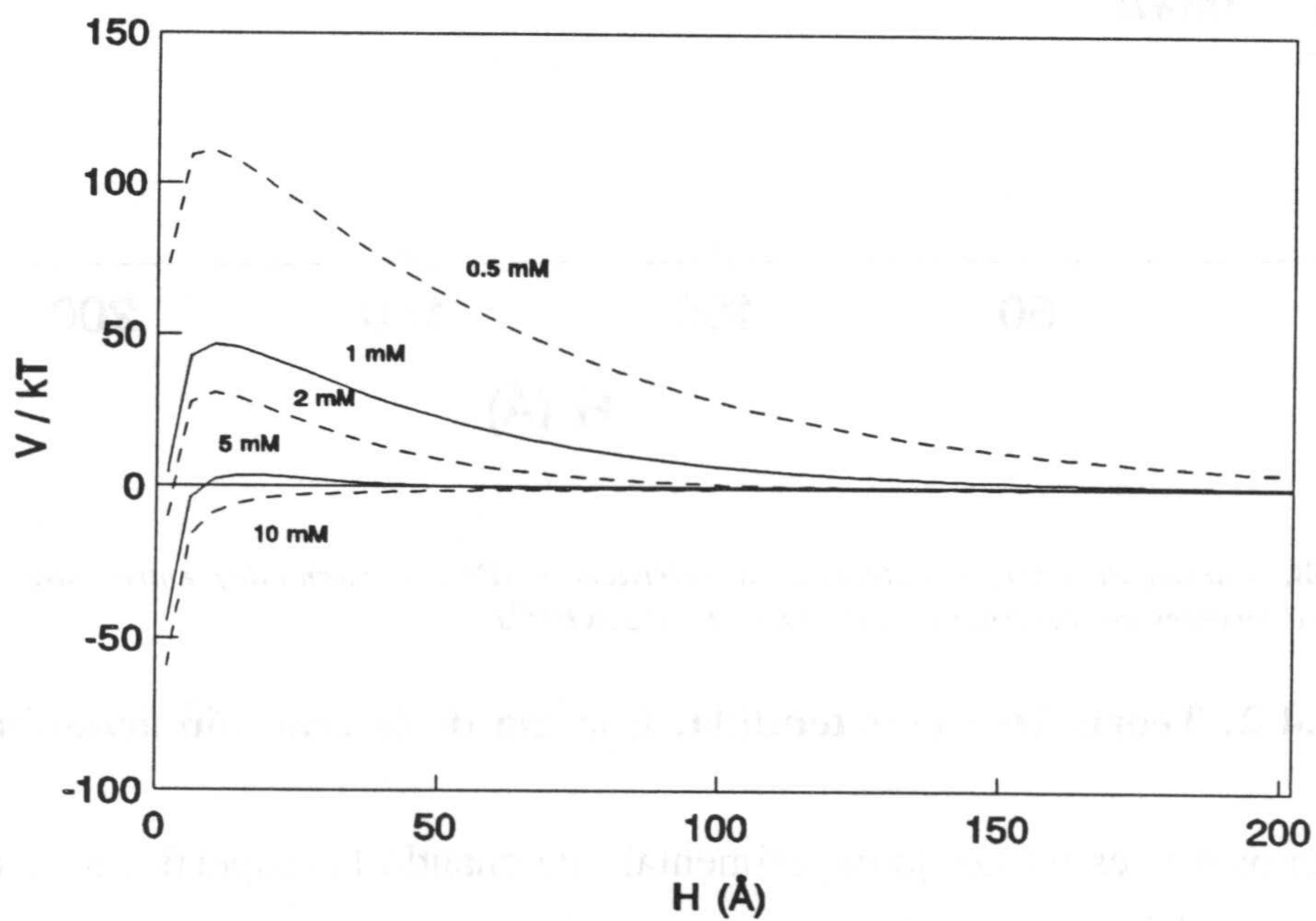


Figura IV.40. Curvas de energía potencial de interacción (DLVO extendida) entre partículas de látex en presencia de diferentes concentraciones de LaCl_3 , $A=0.39 \times 10^{-20} \text{J}$.

calcular esta contribución fueron ya expuestos en el apartado IV.1, si bien la determinación de γ^+ y γ^- sólo se pudo realizar para el caso del agua como medio en la interfase. La variación de γ^+ y γ^- con la concentración de electrolito ha sido poco estudiada, encontrándose ejemplos en los que estas magnitudes no varían con la presencia de iones en el medio (van Oss y col., 1990) y otros, en los que, por el contrario, dicha presencia reduce el valor de γ^- a altas concentraciones (Chibowski y col., 1993; Durán y col., 1993).

Admitiendo pues que los valores de γ^+ y γ^- obtenidos con agua siguen siendo válidos para las disoluciones empleadas, puede calcularse sin dificultad la energía total según la teoría extendida usando las ecuaciones (IV.2), (IV.9) y (IV.29). Los datos obtenidos para los tres electrolitos a pH 6 se muestran, a título de ejemplo, en las Figuras IV.38, IV.39 y IV.40, que deben compararse con las Figuras IV.32, IV.33 y IV.34, respectivamente, obtenidas sin tener en cuenta la posibilidad de interacción ácido-base.

Como vemos, la forma de las curvas representadas en las Figuras IV.38-IV.40 es muy parecida a sus homólogas obtenidas en ausencia de interacción ácido-base. Sin embargo, la fuerte repulsión que provoca este tipo de interacción a cortas distancias eleva la altura de los máximos de V en varias unidades de kT; esta elevación no es suficiente para alterar de modo muy significativo las concentraciones críticas de coagulación de los distintos sistemas. La Tabla IV.7 muestra los resultados (los datos sin contribución AB se encuentran en la Tabla IV.6). Estos datos indican que, al menos en el intervalo de concentraciones estudiado, la interacción ácido-base no es significativamente importante para el sistema Aquacoat-disolución-Aquacoat, dadas las distancias relativamente pequeños (10 Å) a las cuales se dan los máximos en las curvas V-H según el modelo DLVO.

Tabla IV.7. Comparación entre las c.c.c. experimental y teórica (DLVO extendida).

Ión	pH	c.c.c. exper.	c.c.c. DLVO extendida
K ⁺	4	70 mM	80 mM
	6	150 mM	150 mM
Ca ²⁺	4	16 mM	20 mM
	6	22 mM	30 mM
La ³⁺	4	1.5 mM	5 mM
	6	1.5 mM	5 mM

IV. Estabilidad del látex

Puede concluirse por tanto, que la estabilidad de látexes de Aquacoat viene bien descrita por las teorías de estabilidad de suspensiones coloidales; tanto la teoría clásica DLVO como la extendida, considerando interacciones ácido-base, explican cuantitativamente (en disoluciones de KCl y CaCl₂) o aproximadamente (caso de disoluciones de LaCl₃) las tendencias observadas en la estabilidad del látex estudiado. El único punto que no hemos podido aclarar en este trabajo es el que se refiere a la constante de Hamaker correcta (o, si se quiere, la predicción adecuada de las concentraciones críticas de coagulación) para los sistemas que contienen LaCl₃. El análisis detallado de las interacciones interfaciales en presencia de altas concentraciones de LaCl₃ podría dar una respuesta al problema, pues puede ponerse en duda, como ya mencionamos, que los valores de las magnitudes γ^+ y γ^- obtenidos en agua sigan siendo válidos en presencia de disoluciones de La³⁺.

Con todo, aún cabe mencionar otras correcciones a la teoría clásica DLVO. Hay que tener en cuenta el gran número de aproximaciones empleadas:

1. Interacción entre partículas a potencial constante.
2. Superficie esférica uniforme de las partículas.
3. Influencia despreciable del alcohol cetílico y SDS del látex comercial utilizado.
4. Uso del potencial ζ como relevante de la interacción repulsiva.
5. Efectos hidrodinámicos despreciables en la coagulación.
6. No se ha considerado ningún papel del tamaño de los iones en los procesos de agregación.

Consideremos brevemente algunas de estas aproximaciones. Ya hemos mencionado que la elección de interacción a potencial constante no es quizá la correcta, que tampoco lo sea la de carga constante, y deba hablarse de una situación experimental. De cualquier manera, los resultados no difieren significativamente, por lo que quizá no sea éste el punto esencial (Hunter, 1987; Parfitt, 1981).

La superficie esférica es en principio una hipótesis que el látex verifica adecuadamente (ver Figuras II.1-2). No obstante, las superficies pueden presentar rugosidades, y quizá sea el radio de curvatura de esas rugosidades el que deba intervenir en las ecuaciones de interacción y no el radio "medio" de las partículas (Reerink y Overbeek,

1954). En nuestro caso, esta situación parece irrelevante, dada la geometría bien definida y el considerable tamaño de las partículas de Aquacoat.

En cuanto a la poca importancia que hemos dado en este capítulo a la existencia de alcohol cetílico y SDS sobre las partículas (dichos compuestos no han sido completamente eliminados a pesar del exhaustivo proceso de limpieza), debe tenerse en cuenta que, por supuesto, su presencia sobre la superficie contribuye a estabilizar estéricamente la suspensión. Se requerirán cantidades mayores de electrolito que las predichas teóricamente para provocar la agregación. Tampoco este efecto puede ser importante puesto que el comportamiento observado es contrario: la c.c.c. experimental es menor que la teórica.

Por lo que se refiere al uso del potencial zeta como característico de la interacción electrostática repulsiva en el modelo DLVO, es un hecho frecuente en el estudio de la estabilidad de coloides, en los que se considera una buena aproximación; además, existen también justificaciones de tipo teórico que avalan el uso del potencial ζ en los cálculos (Hunter, 1987; Watillon y Joseph-Petit, 1966).

Una modificación importante a la teoría clásica que hemos utilizado es la introducción de la corrección hidrodinámica, introducida por Derjaguin (1966). Esta modificación intenta tener en cuenta que en los últimos estadios del proceso de aproximación entre partículas, su velocidad decrece porque es difícil eliminar completamente la capa de líquido situada entre ambas. El problema se ha tratado en términos de variación del coeficiente de difusión de las partículas con la distancia H entre ellas (Honig y col, 1971); el efecto ha sido comprobado experimentalmente y, en todo caso, se manifestaría como una disminución de la velocidad de coagulación y, por tanto una mayor c.c.c., de nuevo contrario a lo obtenido por nosotros en el caso de LaCl_3 .

Por último, es posible que la consideración en las teorías del tamaño finito de los iones afecte a los resultados de los parámetros de coagulación de las suspensiones coloidales. Según van de Ven (1988), el efecto ocurre en el sentido de aumentar la c.c.c. al aumentar el tamaño de los iones, como consecuencia de la disminución del coeficiente de difusión y el aumento del de fricción. Desde el punto de vista de nuestros datos experimentales, si se tiene en cuenta que los radios hidratados de los cationes K^+ , Ca^{2+} y La^{3+} son respectivamente 3.3, 4.1 y 4.8 Å (Israelachvili, 1992), respectivamente, la coagulación debería ser más lenta (mayor c.c.c.) en el último caso, de nuevo contrario a lo encontrado

IV. Estabilidad del látex

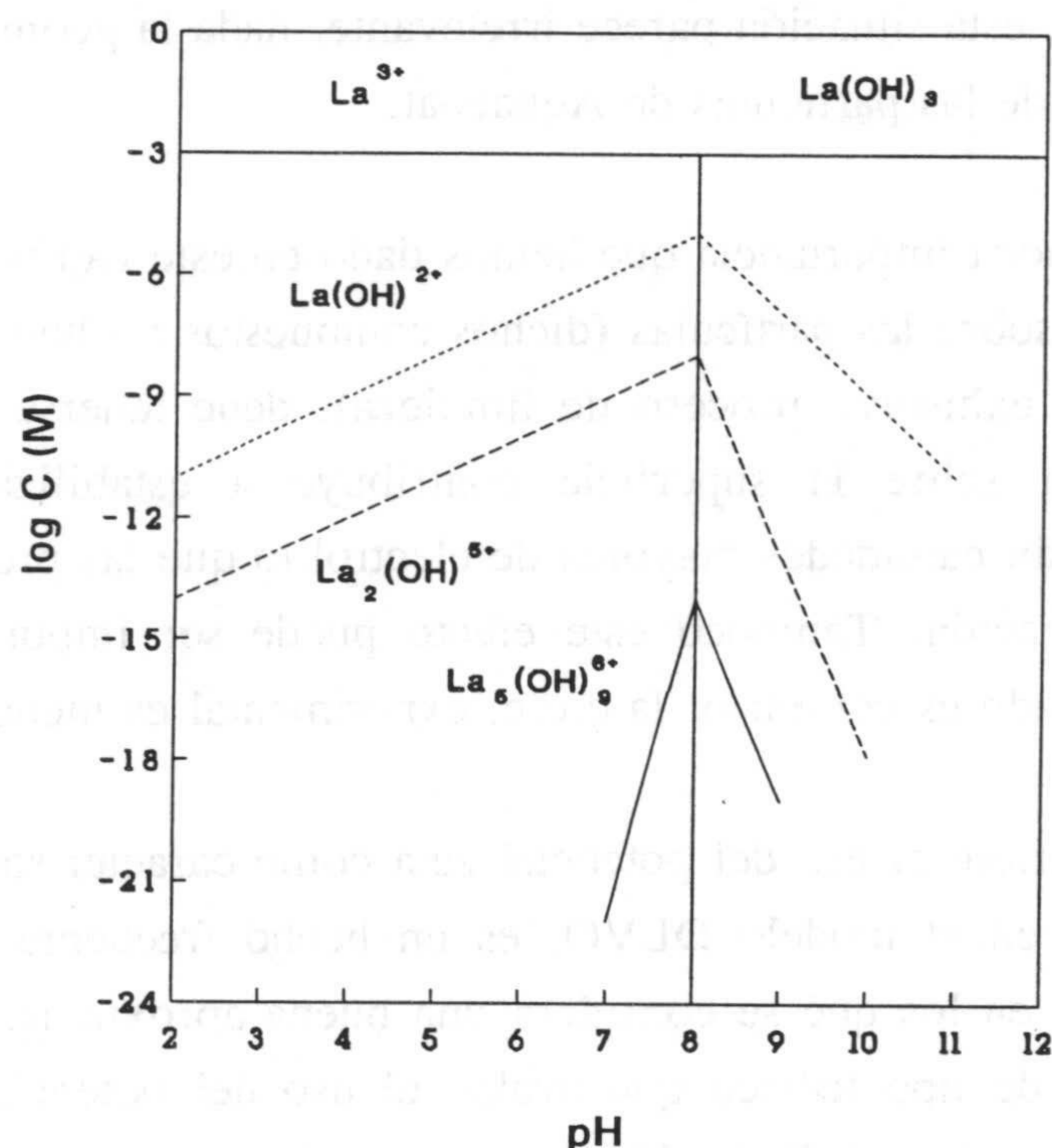


Figura IV.41. Concentración de las distintas especies existentes en disolución 10^{-3}M de La^{3+} , en función del pH.

experimentalmente.

Hay un aspecto que no hemos considerado: el La^{3+} es un catión muy hidrolizable. Para hacernos una idea de las especies que aparecen para distintos valores de pH, la Figura IV.41 muestra la concentración de especies en disolución en función del pH para una concentración total de 10^{-3}M en lantano. Como se ve, a pH 4 y 6 la especie predominante es La^{3+} , aunque a estos valores de pH empiezan a aparecer otras especies que pueden interferir en el proceso de agregación y cuyo efecto no ha sido tenido en cuenta. A pH 10, la situación es aún más complicada, pues ya ha precipitado el hidróxido. En estas condiciones, cualquier comparación entre datos experimentales y teóricos viene limitada por la incertidumbre en la composición iónica del sistema y en las características de la propia superficie de las partículas.

En definitiva, nuestros resultados permiten sugerir que, con todas sus limitaciones, la teoría DLVO (tanto clásica como extendida) describe adecuadamente la estabilidad del látex en la mayoría de las situaciones prácticas, y puede usarse para predecir el comportamiento coloidal de estos sistemas, posibilitando así en gran medida una formulación más rigurosa de las preparaciones de interés farmacéutico en las que intervenga este látex.

IV.5. APÉNDICE

```

00001      double precision vtot0
00002
00003      integer nout, maxfn
00004      double precision a1, b1, vtot, zetae, x2, dvtotx2, a0, b0, dtanh
00005      double precision x1, pi, r, eps, kb, t, emks, gamma, a, cb, la
00006      integer z
00007      common/uno/x1,pi,r,eps,kb,t,emks,gamma,a,cb,la,z
00008      common/dos/x2,a0,b0
00009      external vtot, dzbren, umach, dvtotx2, dtanh, vtot0
00010
00011      pi=3.14159
00012      r=170d-9
00013      eps=78.54*8.8542d-12
00014      kb=1.3807d-23
00015      t=298
00016      emks=1.6022d-19
00017      a=0.32d-20
00018      cb=5.32d0
00019      la=1000d0
00020
00021      write(*,*) 'valor inicial de kappa en angstrom^1'
00022      read(*,*) a1
00023      b0=2/a1
00024      write(*,*) 'valor final de kappa en angstrom^1'
00025      read(*,*) b1
00026      a0=1
00027
00028      write(*,*) 'potencial zeta en voltios'
00029      read(*,*) zetae
00030      write(*,*) 'valencia del contraion'
00031      read(*,*) z
00032
00033      gamma=dtanh(z*emks*zetae/(4*kb*t))
00034
00035      x2=1/a1
00036      x1=a1
00037      write(*,*) 'potencial y derivada en a, 1/a', vtot(x2),dvtotx2(x2)
00038      x1=b1
00039      write(*,*) 'potencial y derivada en b, 1/a', vtot(x2),dvtotx2(x2)
00040
00041      call umach(2,nout)
00042
00043      maxfn=200
00044
00045      call dzbren(vtot0, 0.0d0, 1.0d-6, a1, b1, maxfn)
00046      x1=b1
00047
00048      write(nout,99999) b1, maxfn
00049 99999  format(' The best solution is X= ',e10.3,
00050      &      /,' with maxfn=',i5,/)
00051      write(*,*) 'potencial= ', vtot(x2)

```

IV. Estabilidad del látex

```

00052      write(*,*) 'derivada=', dvtotx2(x2)
00053      end

00001
00002      double precision function vtot0(x)
00003      double precision x, x2, a0, b0, vtot, dvtotx2, a2, b2
00004      double precision x1, pi, r, eps, kb, t, emks, gamma, a, cb, la
00005      integer z, maxfn
00006      common/uno/x1,pi,r,eps,kb,t,emks,gamma,a,cb,la,z
00007      common/dos/x2,a0,b0
00008      external dzbren, vtot, dvtotx2
00009
00010      a2=a0
00011      b2=b0
00012      maxfn=200
00013
00014      x1=x
00015
00016      vtot0=vtot(x2)
00017
00018      if (vtot0.le.0.0d0) return
00019
00020      call dzbren(dvtotx2, 0.0d0, 1.0d-6, a2, b2, maxfn)
00021
00022      x2=b2
00023
00024      vtot0=vtot(x2)
00025
00026      return
00027      end

00001
00002      double precision function dvtotx2(x)
00003      double precision x
00004      double precision x1, pi, r, eps, kb, t, emks, gamma, a, cb, la
00005      integer z
00006      common/uno/x1,pi,r,eps,kb,t,emks,gamma,a,cb,la,z
00007      external dderiv, vtot
00008
00009      dvtotx2=dderiv(vtot,1,x,0.2d0,1.0d-6)
00010
00011      return
00012      end

00001
00002      double precision function vtot(x2)
00003      double precision x2, kappah2, x1, vel, pi, r, eps, kb, t, emks
00004      double precision aa, gamma, dlog, dexp, bb, dtanh, dcosh, cc, dd
00005      double precision ee, vvdw, a, cb, la
00006      integer z
00007      common/uno/x1,pi,r,eps,kb,t,emks,gamma,a,cb,la,z
00008      external dlog, dexp, dtanh, dcosh
00009

```

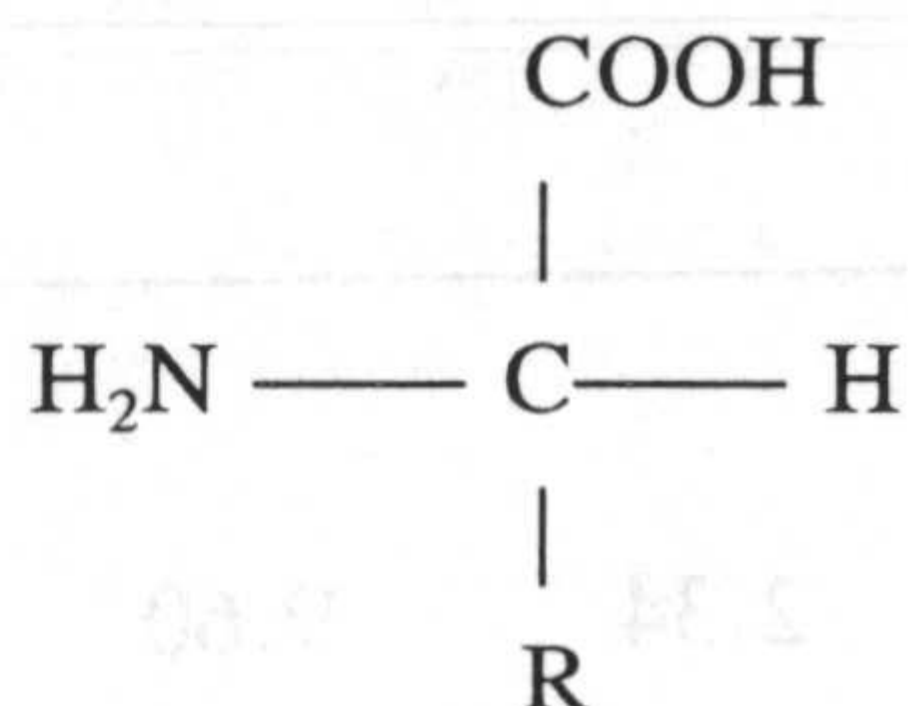


```
00010    kappah2 = x1*x2/2
00011    vel = 64*pi*r*eps*(kb*T/emks)**2/(1+z**3)
00012    aa = gamma**2*(1+2*gamma**2/3+23*gamma**4/45)*dlog(1+dexp(-2*kappah2))
00013    bb = -(gamma**4/3)*(1+22*gamma**2/15)*kappah2
00014    bb = bb*(1-dtanh(kappah2)-dtanh(kappah2)/(2*dcosh(kappah2)**2))
00015    cc = -(gamma**4/6)*(1+23*gamma**2/30)/dcosh(kappah2)**2
00016    dd = -(gamma**6/60)*(1-11*kappah2*dtanh(kappah2))/dcosh(kappah2)**4
00017    ee = (gamma**6/6)*kappah2**2/dcosh(kappah2)**6
00018    ee = aa + bb + cc + dd + ee
00019    vel = vel*ee
00020    vel = vel/(kb*t)
00021
00022    vvdw = -a*r*1e10/(12*x2)
00023    vvdw = vvdw*(1-(cb*x2/la)*dlog(1+la/(cb*x2)))
00024    vvdw = vvdw/(kb*t)
00025
00026    vtot = vel + vvdw
00027
00028    return
00029    end
```


V. INTERACCIÓN CON AMINOÁCIDOS.

V.1. INTRODUCCIÓN: GENERALIDADES SOBRE AMINOÁCIDOS.

Pocos productos de origen natural son tan versátiles en su comportamiento y propiedades como los aminoácidos, y ello se debe a la peculiar estructura de su molécula. Los aminoácidos se caracterizan por contener en su estructura un grupo amino y otro carboxilo. Su fórmula general es (Lehninger, 1984):



El átomo de carbono α de los aminoácidos (excepto para glicina) es quiral y aparece en sus dos formas: dextrógira (D-) y levógira (L-), siendo los L-estereoisómeros los aminoácidos que se encuentran en las proteínas, de los que se obtienen por hidrólisis.

Los aminoácidos se clasifican según las propiedades del grupo R, en particular su polaridad, en cuatro grupos: aminoácidos no polares (L-alanina), aminoácidos polares sin carga (glicina y L-treonina), aminoácidos ácidos (que presentan carga negativa en un gran intervalo de pH, como el ácido L-glutámico) y aminoácidos básicos (cargados positivamente en un amplio intervalo de valores de pH, como por ejemplo L-lisina). Hemos añadido entre parentesis los aminoácidos utilizados, cuyas características se presentan en la Tabla V.1.

Los aminoácidos en disolución acuosa están disociados y pueden actuar como ácidos y bases, dando lugar según el valor de pH a distintas especies iónicas junto a la forma dipolar o zwitterion (eléctricamente neutra), en la que tanto el grupo carboxilo como el amino están ionizados. Los aminoácidos con grupo R ionizable pueden existir en más formas iónicas dependiendo del pH, por lo que hay que tener en cuenta el pK del grupo carboxilo o amino adicional para hallar el punto isoeléctrico (pH al cual la especie es eléctricamente neutra).

V. Interacción con aminoácidos

Tabla V.1. Estructura química y valores de las constantes de ionización de los aminoácidos utilizados en este trabajo.

AMINOACIDO	ESTRUCTURA	pK ₁	pK ₂	pK _R	IEP
ALANINA	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.34	9.69	--	6.02
GLICINA	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2.34	9.60	--	5.97
TREONINA	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.63	10.43	--	6.53
LISINA	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3 \end{array}$	2.18	8.95	10.53	9.74
ACIDO GLUTAMICO	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	2.19	9.67	4.25	3.22

Como se puede observar, los aminoácidos presentan un conjunto de características que nos permiten explicar la variedad de funciones biológicas que cumplen y la cada vez mayor utilización industrial, especialmente farmacéutica. Las aplicaciones, fundamentalmente en la industria farmacéutica y cosmética, incrementan a medida que se profundiza en su estudio. En la industria farmacéutica los aminoácidos se usan, por ejemplo, en el control de la estabilidad de suspensiones y emulsiones (Gallardo y col., 1991; Kumano y col., 1977). En cosmética su utilización se basa en su capacidad como agentes humectantes, acondicionadores, neutralizantes y tamponadores, tensioactivos, etc. (Sakamoto, 1992). Las últimas investigaciones se centran en derivados de aminoácidos obtenidos aprovechando la reactividad química de sus radicales amino o carboxilo, o bien de algún grupo químico reactivo adicional.

Nuestro objetivo no se centra tanto en la investigación de nuevas formulaciones farmacéuticas basadas en la presencia de distintos aminoácidos junto a la suspensión de polímero (Aquacoat) (Ruiz y col., 1994), (para lo cual se utilizarían concentraciones de aminoácido más elevadas), como en el estudio de la interacción de las moléculas de los distintos aminoácidos con la superficie de las partículas de polímero, considerando en primer lugar la modificación de sus propiedades eléctricas y, posteriormente, datos directos de adsorción sobre las partículas.

Por esto, en el presente capítulo se presentan los datos de movilidad electroforética de la suspensión en distintas condiciones que nos permitirán determinar cómo afectan a las propiedades eléctricas las características del medio de dispersión: pH y concentración de aminoácidos. Por otra parte, como los resultados electrocinéticos sugieren algún tipo de interacción entre los aminoácidos y las partículas de polímero, para tener más elementos de juicio en la discusión sobre la adsorción de aminoácidos se han realizado medidas experimentales de adsorción.

Aunque la interacción de aminoácidos con polímeros biológicos no ha sido estudiada, sí hay diversos estudios en la bibliografía sobre la adsorción de aminoácidos en partículas sólidas en suspensión, destacando el hecho de que la mayoría de ellos se han realizado utilizando suspensiones de óxidos o hidróxidos inorgánicos: α -Fe₂O₃, γ -FeOOH, TiO₂ y Cr(OH)₃. Como resultados más interesantes se encuentra que el pH influye de forma notable en la adsorción de aminoácidos pues afecta tanto al potencial zeta de las partículas como a la forma en que se encuentran las moléculas de aminoácido (Ben-Taleb y col., 1994;

V. Interacción con aminoácidos

Ishikawa y col., 1993; Kallay y col., 1985; Pope y col., 1981). Por otra parte, aunque la interacción electrostática facilita la aproximación de los aminoácidos a las partículas de la suspensión, la adsorción de los mismos no solo puede ser explicada por este tipo de interacción (Tentorio y Canova, 1989). En los casos donde la estructura del aminoácido contiene dos o más grupos carboxilo la interacción se produce por la formación de quelatos con los cationes M^{n+} de la superficie de los coloides inorgánicos (Kallay y col., 1985; Ishikawa, 1993).

V.2. ELECTROFORESIS EN PRESENCIA DE AMINOÁCIDOS.

En este apartado se analizan los datos experimentales de movilidad electroforética obtenidos cuando el medio de dispersión presenta distintas condiciones tanto de pH como de concentración de aminoácidos. Este análisis lo dividimos en tres partes. En una primera, nos dedicamos a estudiar las variaciones observadas cuando el polímero se pone en contacto con distintas concentraciones de aminoácido, a tres valores de pH, previamente fijados, y para los cinco aminoácidos elegidos en función de la distinta polaridad de su grupo R. En una segunda parte, estudiaremos el comportamiento electrocinético de la suspensión en presencia de una concentración constante de cada aminoácido, para un amplio intervalo de pH (2-12). Como se ha visto en el capítulo anterior, el comportamiento electrocinético de la suspensión está fuertemente influenciado por el valor del pH del medio. Nuestro estudio nos permitirá analizar cómo afecta a la interacción aminoácido-polímero la acción del pH sobre la carga superficial de las partículas del polímero. Por último, nos centraremos en poner de manifiesto las diferencias más importantes observadas en las medidas de movilidad electroforética, explicadas en base a la naturaleza de las interacciones de cada aminoácido con el Aquacoat.

V.2.1. Efecto de la concentración de aminoácidos.

El estudio completo de la interacción entre aminoácidos y la carga superficial en suspensiones de Aquacoat requiere el análisis de la movilidad electroforética en función de la concentración de los aminoácidos usados: L-alanina, glicina, L-treonina, L-glutámico y L-lisina.

V. Interacción con aminoácidos

2.1.1 Alanina.

En la Figura V.1 se muestra la movilidad electroforética de la suspensión en función de distintas concentraciones del aminoácido alanina para cuatro valores de pH: 3, 4, 6 (natural), y 10. La tendencia general de variación de μ_e a cada pH considerado es muy similar, prácticamente constante hasta una concentración de $\approx 10^{-3}$ M y decreciente en valor absoluto para concentraciones superiores.

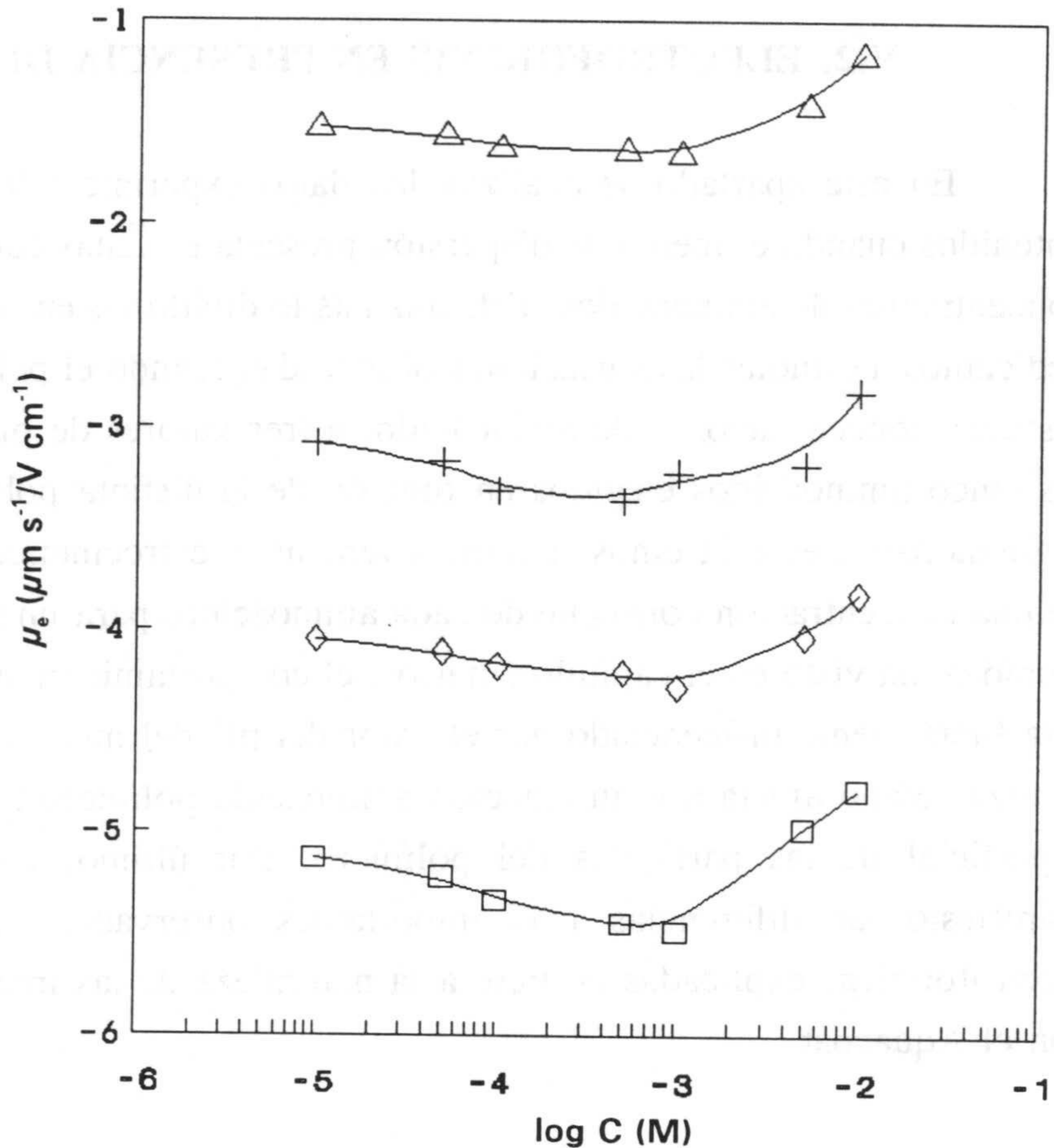


Figura V.1. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de alanina. Los valores de pH estudiados son: 3 (Δ), 4 (+), 6 (natural) (\diamond) y 10 (\square).

Si comparamos los valores de movilidad electroforética encontrados con los obtenidos en ausencia de aminoácido, vemos que la movilidad electroforética no cambia de forma notable entre pH 3, 4 y 6 con la presencia de aminoácido, y las variaciones entre los valores de μ_e encontradas a estos valores de pH es debida fundamentalmente al efecto de los iones H^+ . Por el contrario, al comparar los valores de μ_e encontrados a pH 6 y 10, la variación de μ_e no se puede explicar sólo por la variación de pH experimentada sin tener en cuenta cierta interacción del aminoácido.

A pesar de ello se puede reseñar que los valores de $|\mu_e|$ encontrados a pH 3 son inferiores a los de las suspensiones en ausencia de aminoácido. Frente a esto, los valores de la $|\mu_e|$ a pH 6, aunque muy próximos a los valores de la suspensión en ausencia de aminoácido, son algo superiores.

Para facilitar el análisis de los resultados será necesario saber la fracción de alanina que en disolución está en forma positiva, negativa o dipolar. A partir de las correspondientes constantes de disociación de sus grupos amino y carboxilo se puede calcular la fracción que corresponde a cada valor de pH, lo que se presenta en la Figura V.2. En esta figura se puede ver cómo el

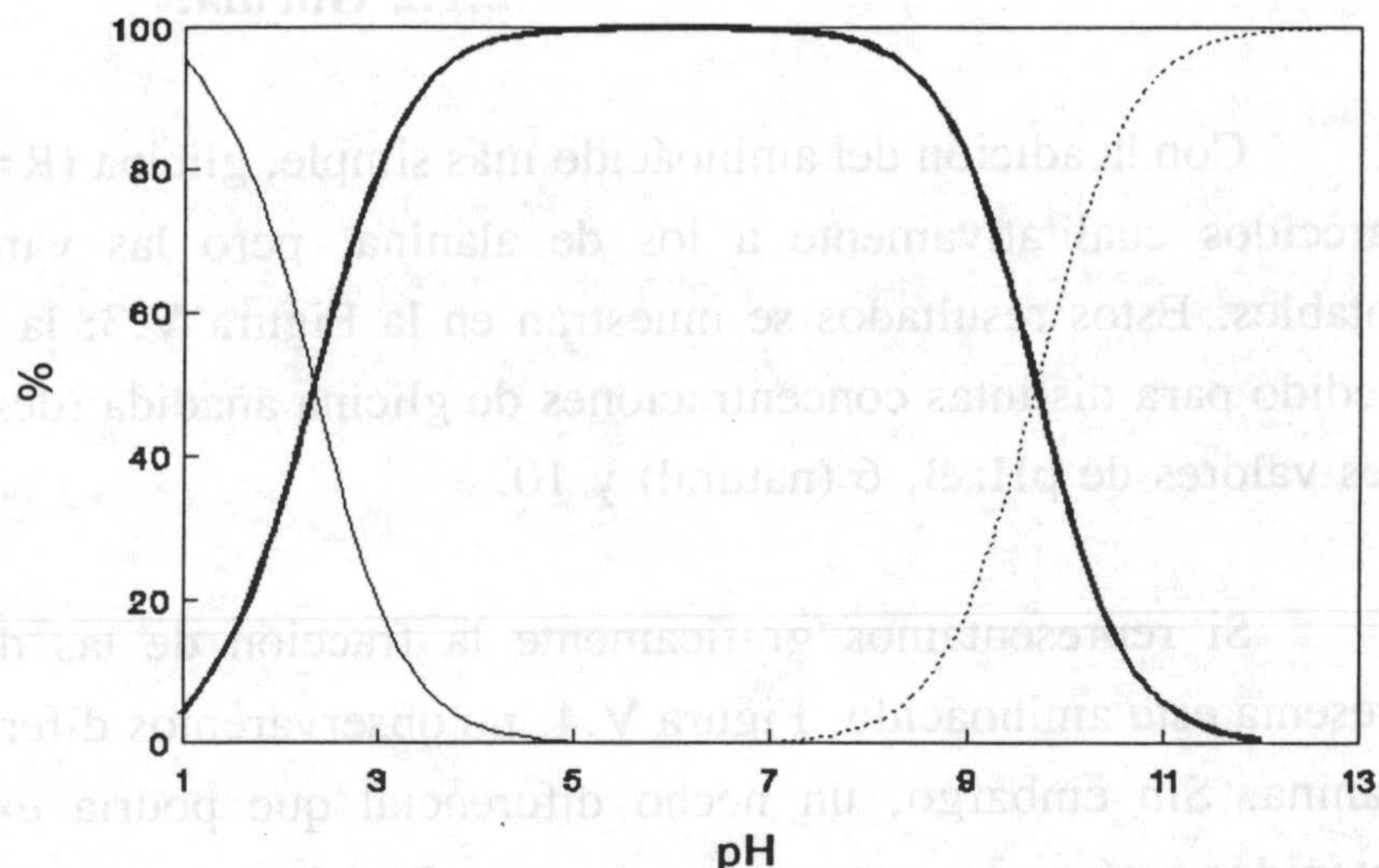


Figura V.2. Concentraciones relativas de las especies existentes en disolución de alanina, en función del pH. AH_2^+ (—·—), AH (—) y A^- (···).

aminoácido alanina está en forma totalmente protonada (con una carga neta positiva) en un 20% de las moléculas presentes a pH 3, mientras que el 80% de las moléculas estará en forma dipolar. De igual forma a pH 4 y 6 el tanto por ciento de aminoácido en forma dipolar es del 98 y 100% respectivamente. El comportamiento electrocinético observado nos indica que la interacción aminoácido-polímero no es muy importante, al menos a estos valores de pH, pudiéndose explicar las variaciones de movilidad electroforética observadas entre las curvas correspondientes a distintos valores de pH como debidas fundamentalmente a las variaciones del pH del medio, de cuyos iones el polímero es fuertemente dependiente.

A pH 10 la especie predominante (en un 70%) es la de carga neta negativa. A pesar de que tanto el aminoácido como las partículas de la suspensión presentan carga negativa, con lo que la interacción electrostática será desfavorable, se debe admitir algún tipo de interacción entre ambos para poder explicar la variación de movilidad electroforética observada en la suspensión en presencia de aminoácido: $-5 \mu\text{m s}^{-1} / \text{V cm}^{-1}$ frente a la μ_e a pH 10 en ausencia de aminoácido: $-4.5 \mu\text{m s}^{-1} / \text{V cm}^{-1}$.

V. Interacción con aminoácidos

2.1.2 Glicina.

Con la adición del aminoácido más simple, glicina ($R=H$), se han obtenido resultados parecidos cualitativamente a los de alanina, pero las variaciones encontradas son más notables. Estos resultados se muestran en la Figura V.3: la movilidad electroforética se ha medido para distintas concentraciones de glicina añadida (desde 10^{-5} M hasta 10^{-2} M) y para tres valores de pH: 3, 6 (natural) y 10.

Si representamos gráficamente la fracción de las distintas especies cargadas que presenta este aminoácido, Figura V.4, no observaremos diferencia alguna con el aminoácido alanina. Sin embargo, un hecho diferencial que podría explicar los distintos resultados obtenidos está en su estructura: el grupo R polar aunque sin carga, que le permite formar enlaces de hidrogeno, además de ser menos voluminoso.

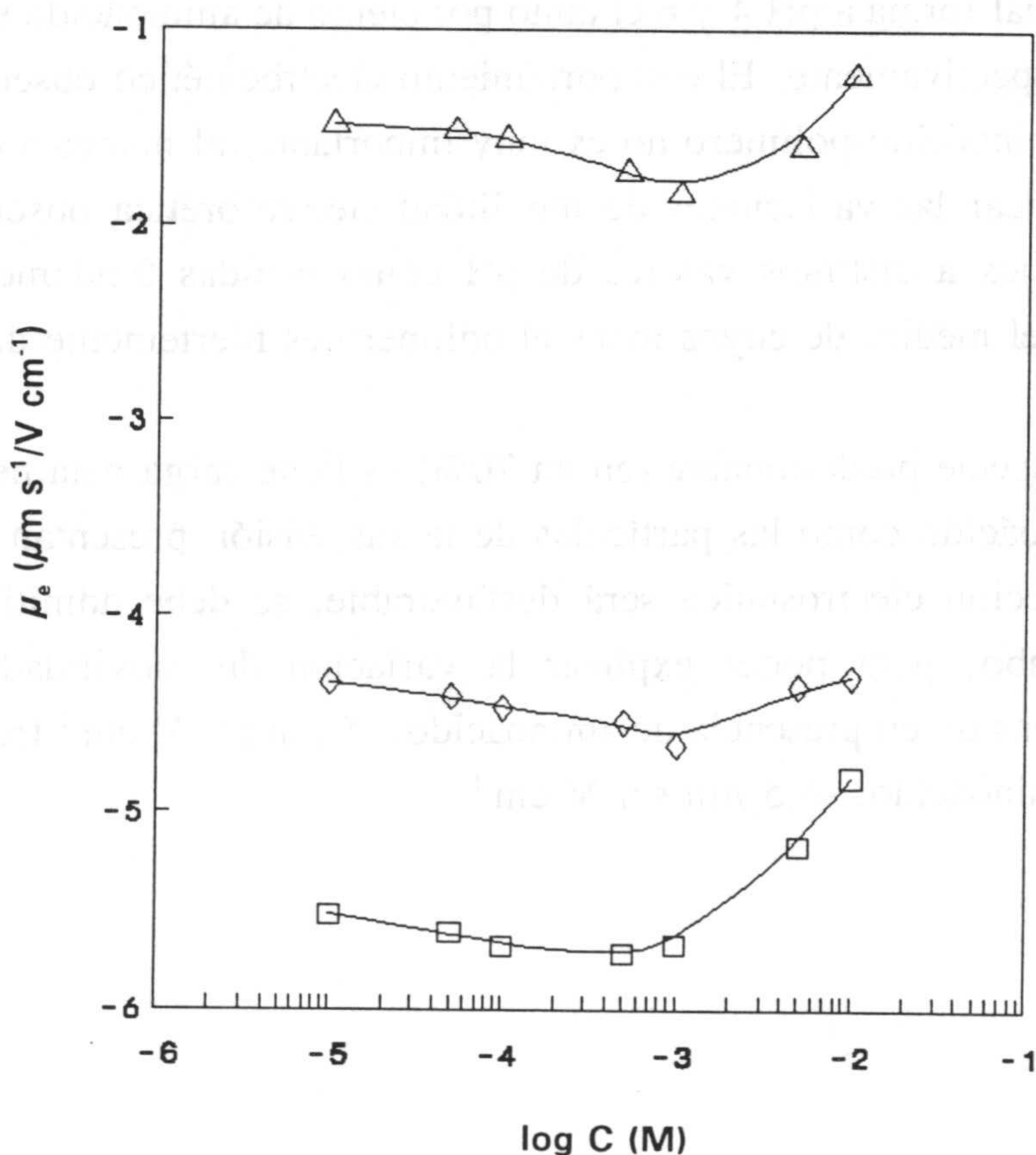


Figura V.3. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de glicina. Los valores de pH estudiados son: 3 (Δ), 6 (natural) (\diamond) y 10 (\square).

A pH 3, con el 20% de las moléculas de aminoácido con carga neta positiva, la disminución de μ_e observada podría indicar que la forma positiva de glicina es capaz de adsorberse sobre las partículas de látex disminuyendo así su carga negativa. A pH 10, cuando la carga neta de glicina es predominantemente negativa, la movilidad electroforética tiende a hacerse más negativa a medida que aumenta la concentración de glicina añadida hasta una concentración de $\approx 10^{-3}$ M. Esta variación de μ_e a pH 10 sugiere una adsorción específica de la especie de aminoácido cargada negativamente sobre las partículas de látex. Estos datos están de acuerdo con los de la determinación experimental de la densidad de adsorción realizados y que se expondrán en el apartado V.3.

Para concentraciones superiores a 10^{-3} M tanto a pH 10 como para el resto de valores de pH estudiados se observa un decrecimiento en $|\mu_e|$ probablemente como consecuencia de la compresión de la doble capa. Aunque se produzca adsorción, sus efectos deben ser superados por los de la compresión de la doble capa cuando la concentración de glicina es $\geq 10^{-3}$ M. Como resultado se observa el decrecimiento de $|\mu_e|$, similar para todos los valores de pH estudiados.

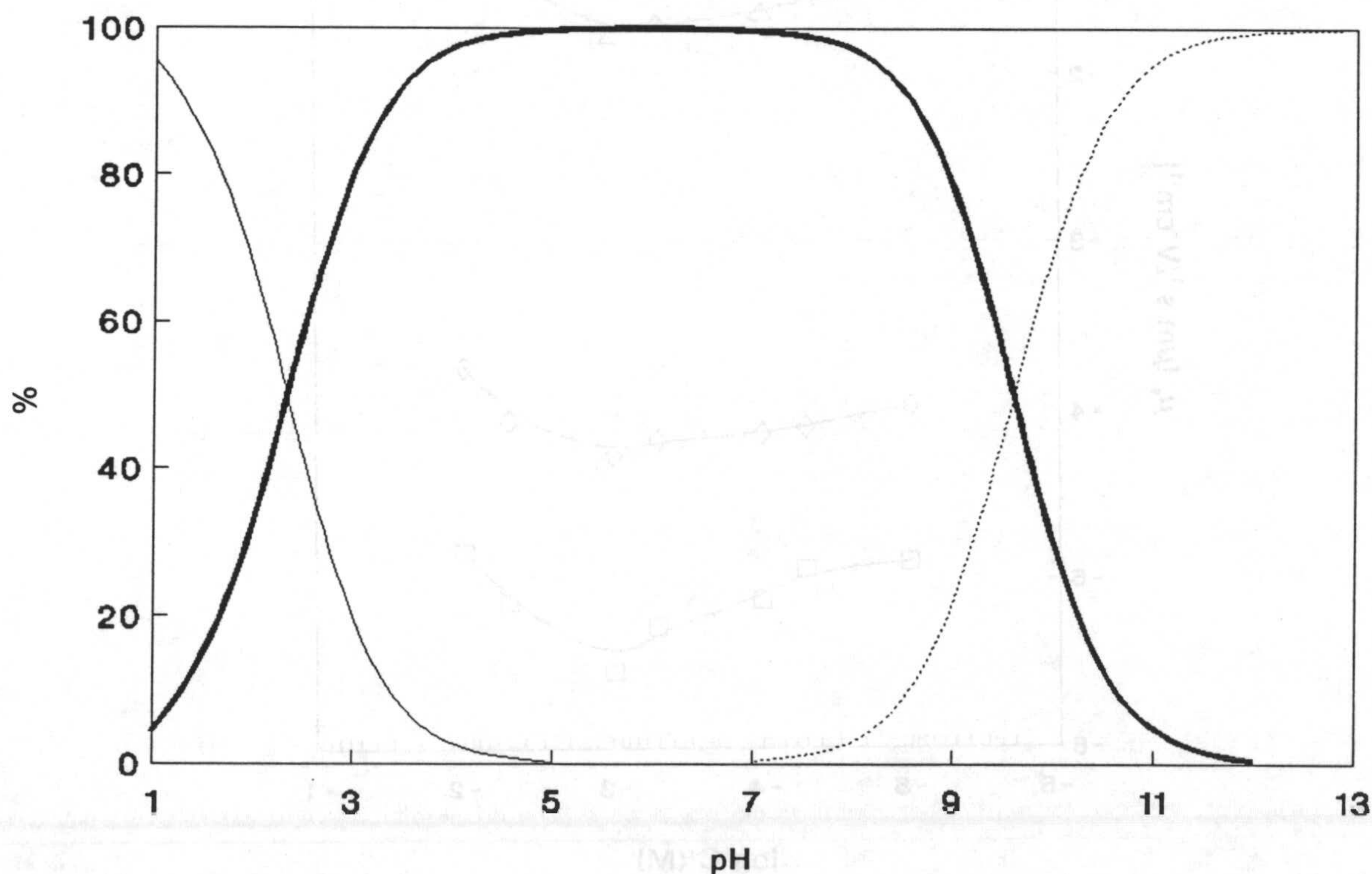


Figura V.4. Concentraciones relativas de las especies existentes en disolución de glicina, en función del pH. AH_2^+ (—), AH (—) y A^- (···).

V. Interacción con aminoácidos

2.1.3. Treonina.

Treonina junto con glicina son los aminoácidos elegidos como representantes del conjunto de aminoácidos que contienen un grupo R adicional polar aunque sin carga. Este aminoácido conjuga en su estructura el grupo polar hidroxilo con un grupo apolar metilo, de lo que se desprende que pueda presentar un comportamiento intermedio al presentado por los dos aminoácidos anteriormente estudiados: alanina y glicina. Los valores de movilidad electroforética encontrados experimentalmente pudieran interpretarse en este sentido.

En la Figura V.5 se presenta el comportamiento electrocinético de la suspensión en presencia de distintas concentraciones de treonina a valores de pH 3, 6 (natural) y 10. El comportamiento general es muy similar al presentado previamente para alanina y glicina, encontrándose que las variaciones en μ_e observadas son intermedias entre las encontradas para estos dos aminoácidos y por tanto caben las mismas explicaciones.

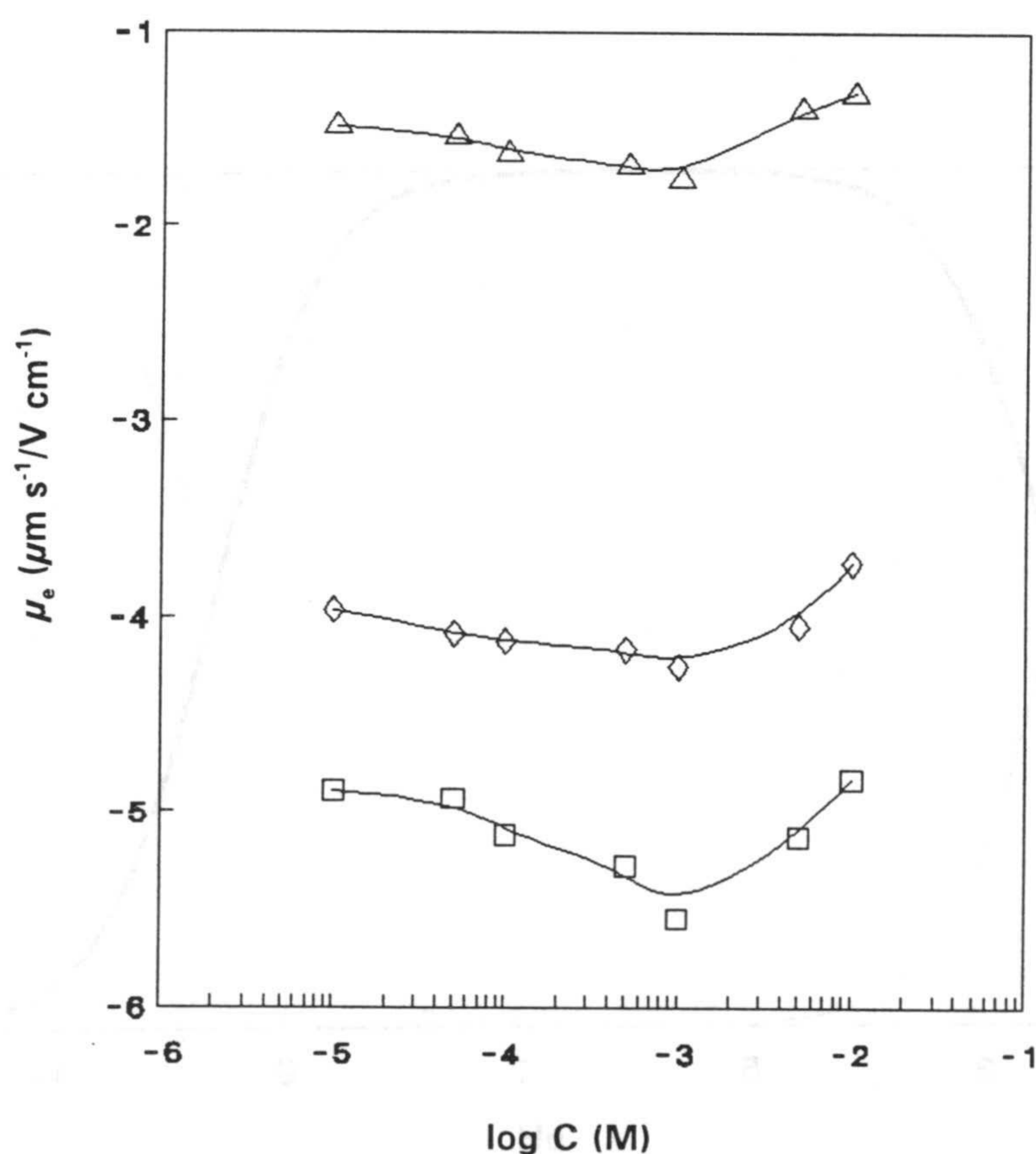


Figura V.5. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de treonina. Los valores de pH estudiados son: 3 (Δ), 6 (natural) (\diamond) y 10 (\square).

Aunque en los experimentos mencionados hasta aquí el pH se ajustó mediante la adición de ácido o base, nos planteamos analizar el comportamiento del sistema látex-aminoácido cuando el pH se ajustaba con disoluciones tampón, con fuerza iónica 2 mM: acetato (pH 4-5), fosfato (pH 6-7) y borato (pH 8-10). Estos experimentos se realizaron no sólo con treonina, sino también con alanina y glicina, encontrándose resultados prácticamente coincidentes a los que se exponen aquí. Así se presenta en la Figura V.6 la movilidad electroforética de la suspensión para distintas concentraciones de treonina a pH 3, 6 y 10 obtenidos bien adicionando HCl y NaOH en cantidades adecuadas o bien utilizando disoluciones tampón. En esta figura se observa que mientras que a pH 3 no se encuentran apreciables diferencias, a pH 6 $|\mu_e|$ es mayor cuando se usa la disolución tampón, y a pH 10 la variación es menor, pero disminuyendo en este caso $|\mu_e|$ cuando el pH se ajusta mediante tampones. Los iones componentes de la disolución tampón probablemente apantallen en alguna medida la superficie de las partículas impidiendo así la adsorción del aminoácido a pH 10, ya que se observa una sola tendencia siempre decreciente de $|\mu_e|$ conforme aumenta la concentración de aminoácido en el medio en estas condiciones.

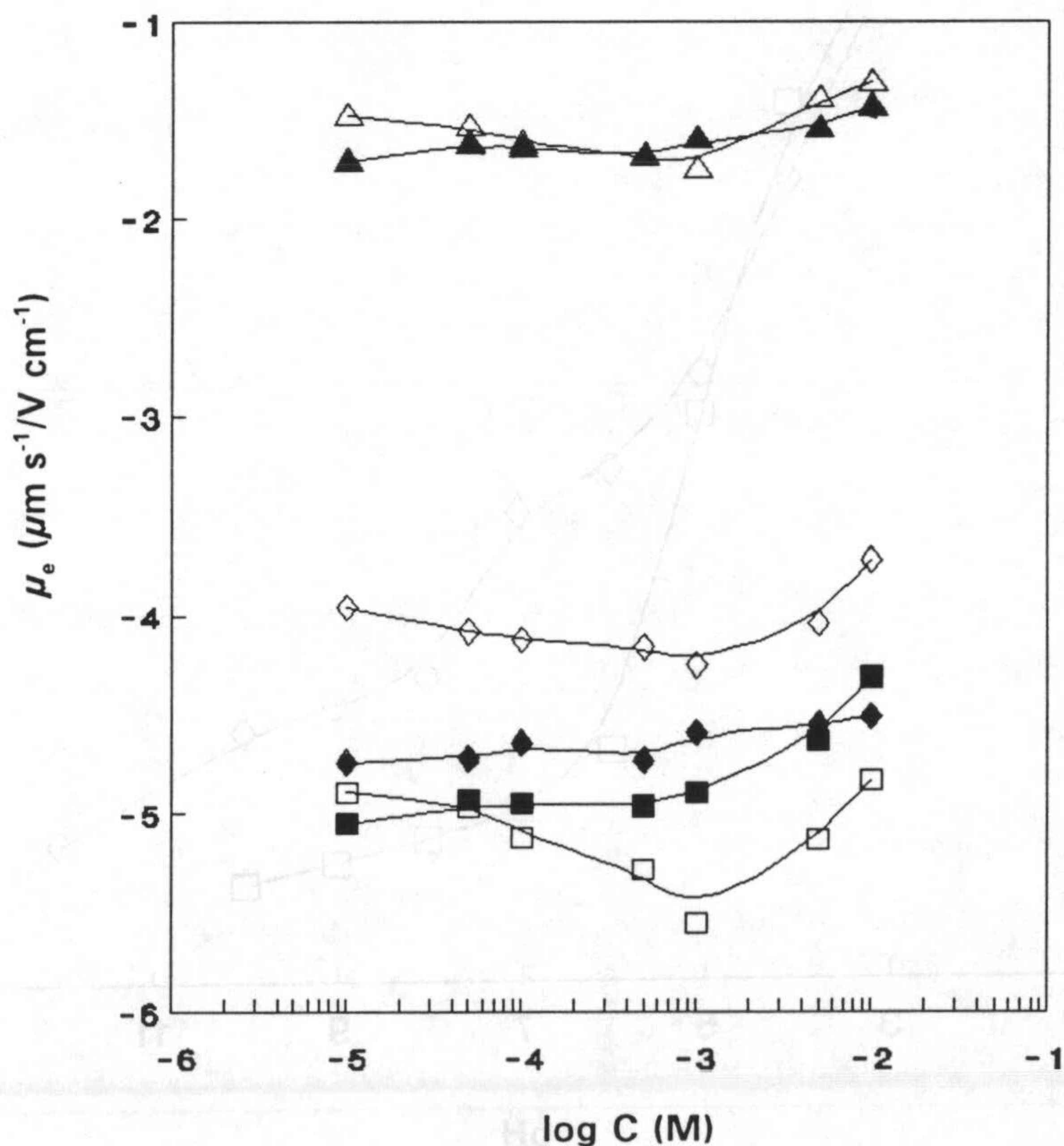


Figura V.6. Movilidad electroforética en función de la concentración de treonina. pH: 3 (Δ), 6 (natural) (\diamond) y 10 (\square), con NaOH/HCl (vacío) y con tampones (lleno).

V. Interacción con aminoácidos

Con objeto de dilucidar en qué medida puede explicarse este fenómeno sobre la base de las variaciones de pH, se presenta en la Figura V.7 los cambios de μ_e con el pH cuando éste se ajusta con disoluciones tampón y con HCl y NaOH. Como se observa, la μ_e a pH 3 es la misma en ambos casos, lo que coincide con los datos en presencia de treonina (ver Figura V.6). Por el contrario, a pH 6 se encuentran las mayores diferencias, y $|\mu_e|$ es mayor cuando se usan las disoluciones tampón. A pH 10 la diferencia decrece de nuevo. La fuerza iónica del medio de dispersión, incluida la correspondiente a la disolución tampón y la de la cantidad de aminoácido adicionada, provoca que la tendencia de la movilidad electroforética en la Figura V.6 a pH 10 esté completamente dominada por la compresión de la doble capa, por lo que se explicaría la desaparición del máximo de μ_e además de la obtención de valores de movilidad menores en valor absoluto en presencia de la disolución tampón.

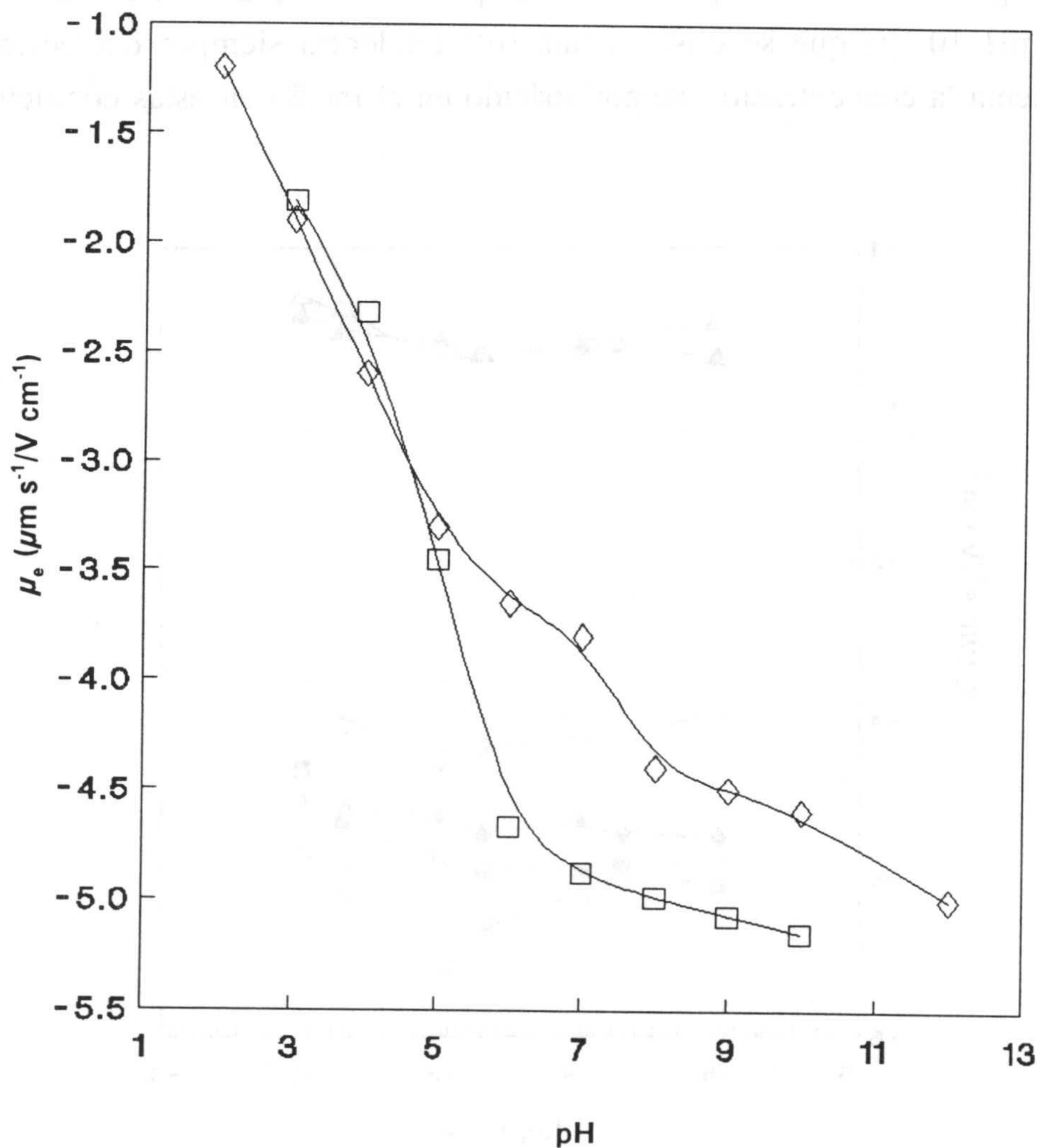


Figura V.7. Movilidad electroforética del látex ajustado el pH con NaOH/HCl (◇) y con disoluciones tampón (□). Fuerza iónica constante 10^{-2}M .

2.1.4. Ácido glutámico.

Como ya se mencionó, el ácido glutámico se escogió como ejemplo de los aminoácidos con grupo R polar ácido, ver Figura V.8.

La interacción de este aminoácido con la superficie de las partículas del látex se estudiará igualmente a partir de determinaciones de μ_e de las suspensiones preparadas para distintas concentraciones

de aminoácido, a tres valores de pH: 3, natural y 10. El pH que llamamos natural (no ajustado) en el caso de los aminoácidos con grupo R no ionizable se mantenía constante, pero no es el caso para el ácido glutámico. Los valores de pH de las suspensiones preparadas con distintas concentraciones de este aminoácido se presenta en la Tabla V.2.

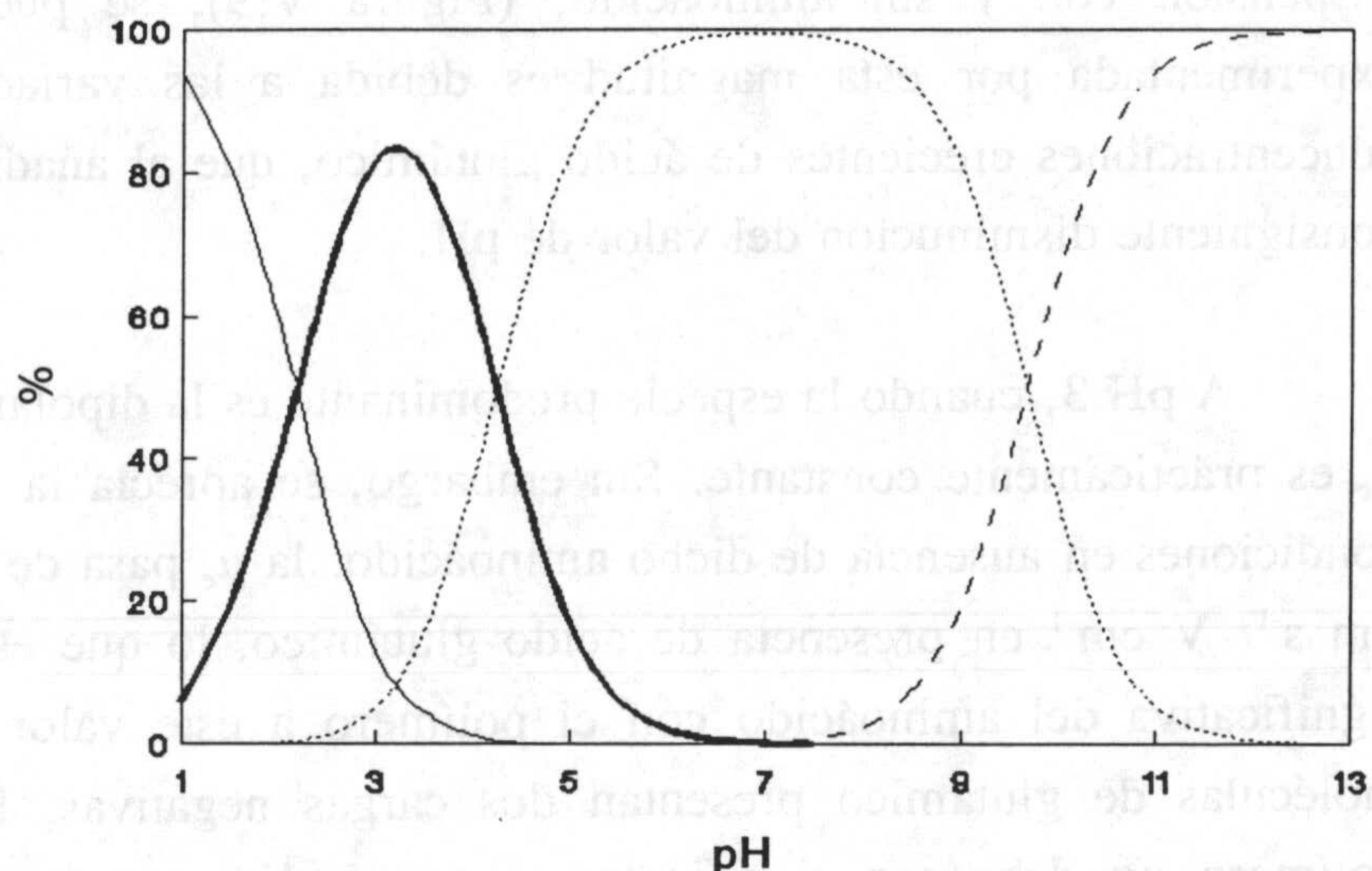


Figura V.8. Concentraciones relativas de las especies en disolución de glutámico, en función del pH. AH_3^+ (—), AH_2 (— · —), AH (····) y A^{2-} (---).

Tabla V.2. Valores de pH de la suspensión en presencia de distintas concentraciones de ácido glutámico.

Concentración ácido glutámico	pH
10^{-6}	5.0
10^{-5}	4.9
5×10^{-5}	4.5
10^{-4}	4.3
5×10^{-4}	3.8
10^{-3}	3.6
5×10^{-3}	3.4
10^{-2}	3.2

El efecto de la variación de la concentración de ácido glutámico a los tres valores de pH mencionados se presenta en la Figura V.9. Además, en esta figura se añade la μ_e de la suspensión para los distintos valores de pH encontrados en las suspensiones a pH natural para diferenciar el efecto que pueda tener la presencia de aminoácido y el debido a la variación de pH que conlleva el aumento de concentración de ácido glutámico.

Cuando se compara la movilidad electroforética de la

V. Interacción con aminoácidos

suspensión con y sin aminoácido, (Figura V.9), se puede concluir que la variación experimentada por esta magnitud es debida a las variaciones de pH provocadas por concentraciones crecientes de ácido glutámico, que al añadirse al medio se disocia con la consiguiente disminución del valor de pH.

A pH 3, cuando la especie predominante es la dipolar o zwitterion, se encuentra que μ_e es prácticamente constante. Sin embargo, se aprecia la reducción de $|\mu_e|$ en idénticas condiciones en ausencia de dicho aminoácido: la μ_e pasa de $-1.8 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$ a $-1.4 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$ en presencia de ácido glutámico, lo que es indicativo de una interacción significativa del aminoácido con el polímero a este valor de pH. Aunque a pH 10 las moléculas de glutámico presentan dos cargas negativas, la interacción de éstas con el polímero no debe ser significativa ya que el incremento de movilidad electroforética producido cuando su concentración aumenta es comparable al que producen otros aminoácidos como alanina (ver Figura V.1). Estos datos serán posteriormente corroborados al estudiar la adsorción de ácido glutámico sobre las partículas en suspensión a distintos valores de pH.

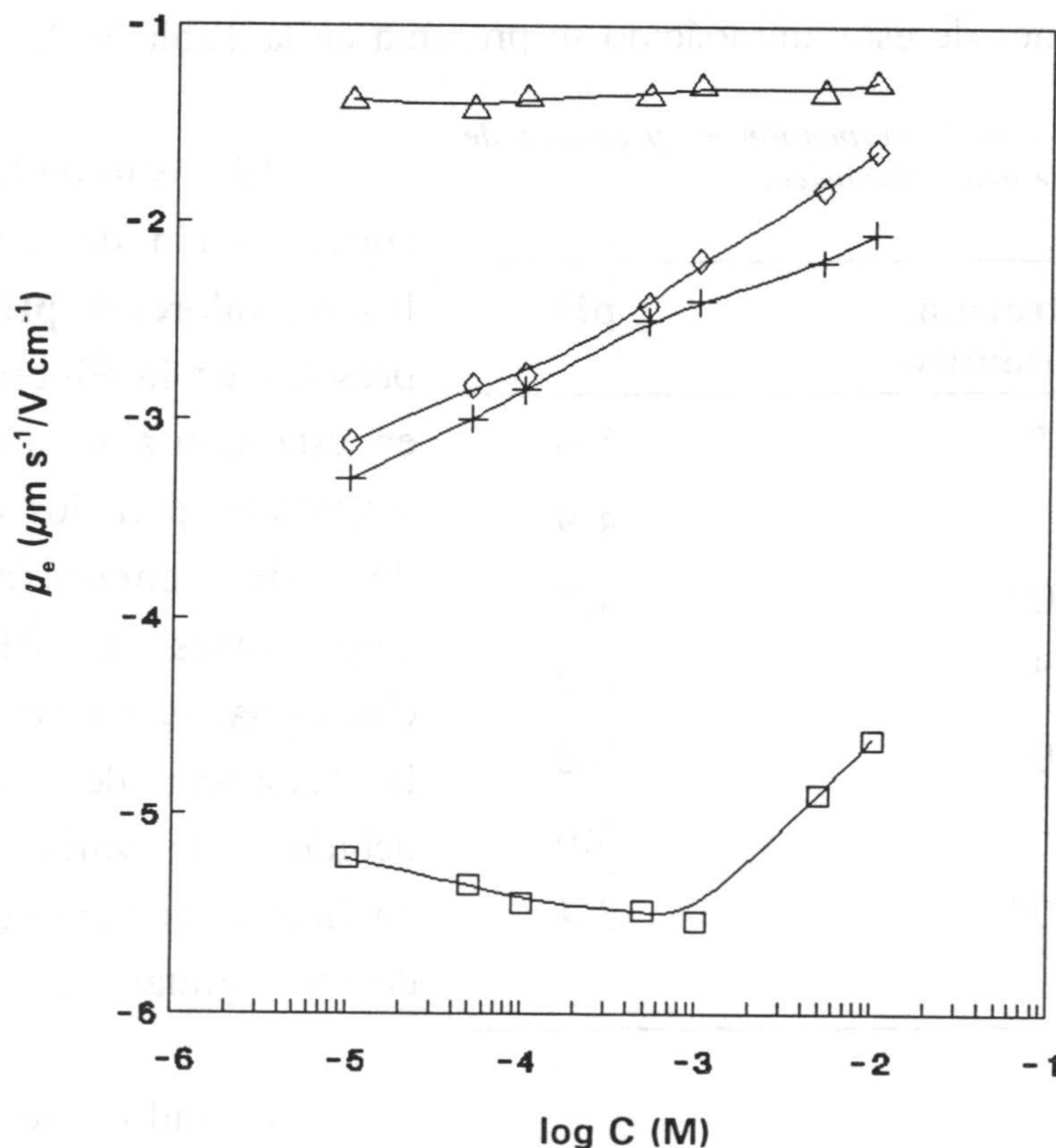


Figura V.9. Movilidad electroforética en función de la concentración de glutámico a pH: 3 (Δ), natural (\diamond) y 10 (\square). (+) sin aminoácido para los valores de pH de la Tabla V.2.

2.1.5. Lisina.

Para completar el estudio de las interacciones entre aminoácidos y polímero se ha elegido el aminoácido L-lisina como ejemplo de aminoácido con grupo R polar básico, que en un amplio intervalo de pH exhibirá carga neta positiva (para valores de $\text{pH} < 9$), como se puede ver en la Figura V.10.

En la Figura V.11 se presenta la movilidad de la suspensión para concentraciones crecientes de lisina (desde 10^{-5} M hasta 10^{-2} M) a los tres valores de pH sistemáticamente estudiados: 3, natural y 10. Aquí el aumento en la cantidad de aminoácido en el medio conlleva un aumento en el pH, aunque éste es poco significativo; los valores de pH fueron siempre próximos a 6.

El aminoácido lisina disminuye claramente el valor de la movilidad de la suspensión que pasa de -1.8 a $-1 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$ incluso a pequeñas concentraciones del mismo; este resultado debe ser indicativo de la interacción entre lisina y las partículas en suspensión. Debe tenerse en cuenta que la mayoría de las moléculas del aminoácido lisina se encuentran a este valor de pH con una carga neta positiva, y el resto, un 20% aproximadamente, con dos cargas negativas.

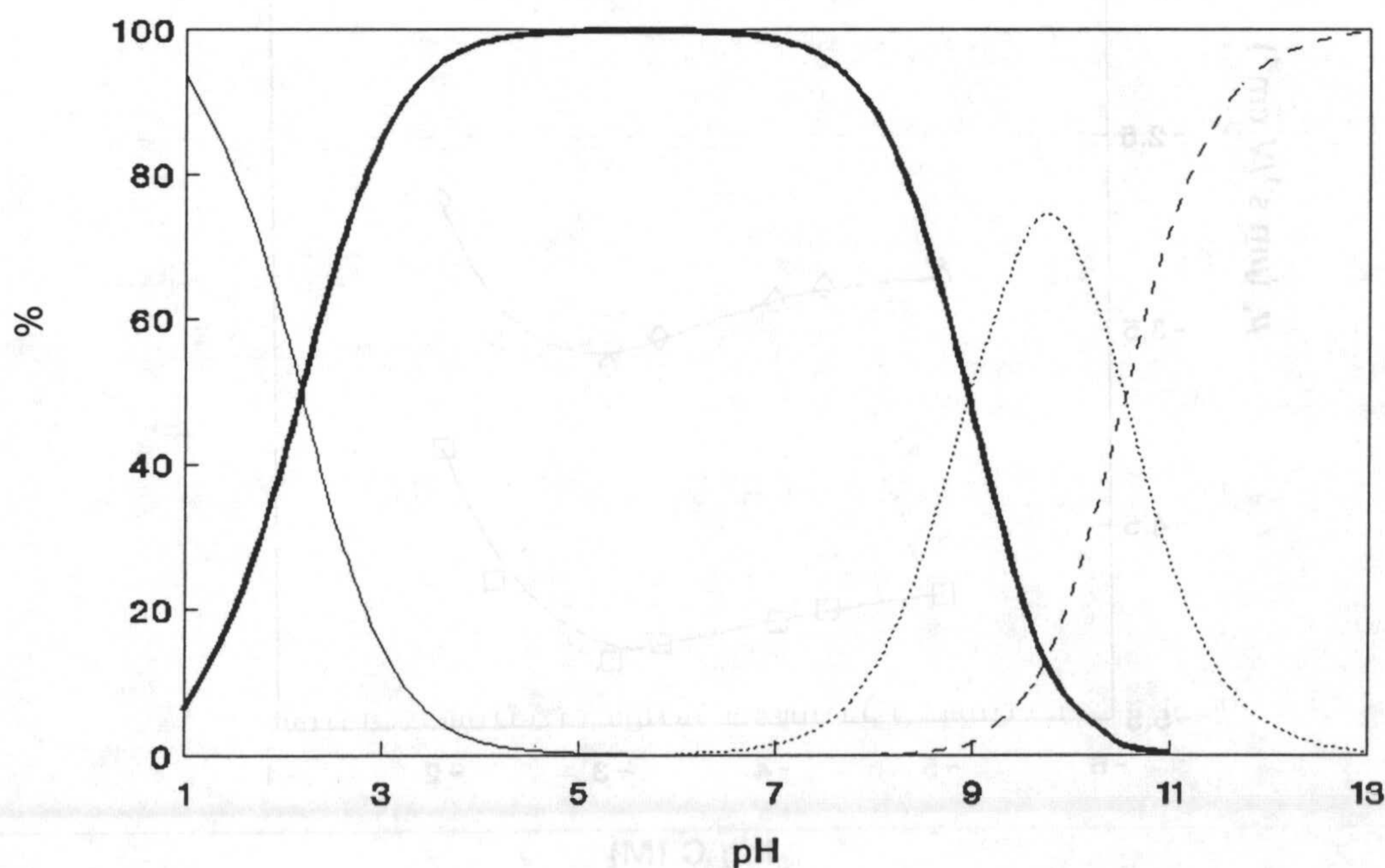


Figura V.10. Concentraciones relativas de las especies en disolución de lisina, en función del pH. AH_3^{2+} (—), AH_2^+ (—), AH (···) y A^- (---).

V. Interacción con aminoácidos

El mismo efecto se presenta a pH 6, aunque la variación en movilidad electroforética no sea tan importante. A este valor de pH todas las moléculas de lisina presentan una carga positiva neta. En estas condiciones, además, con el aumento de concentración de aminoácido en el medio, hasta 10^{-3} M, se produce un incremento en $|\mu_e|$, que sería explicable admitiendo que la adsorción de lisina (con una carga neta positiva) conlleva la desorción de H^+ del medio con un balance neto de aumento de carga negativa sobre las partículas de la suspensión. El posterior aumento en la concentración de aminoácido desde 10^{-3} hasta 10^{-2} M origina un descenso importante de $|\mu_e|$ explicable por el efecto de la compresión de la doble capa. Este fenómeno se produce en la curva que nos muestra el comportamiento del sistema a pH 10. Para un valor de pH 10, el aminoácido lisina se encuentra predominantemente en su forma dipolar, con lo que cabe esperar que el efecto que produzca a este pH no sea muy notable. Experimentalmente comprobamos que efectivamente el aminoácido lisina presente en el medio provoca sólo pequeñas variaciones en la movilidad electroforética de la suspensión (Figura V.11).

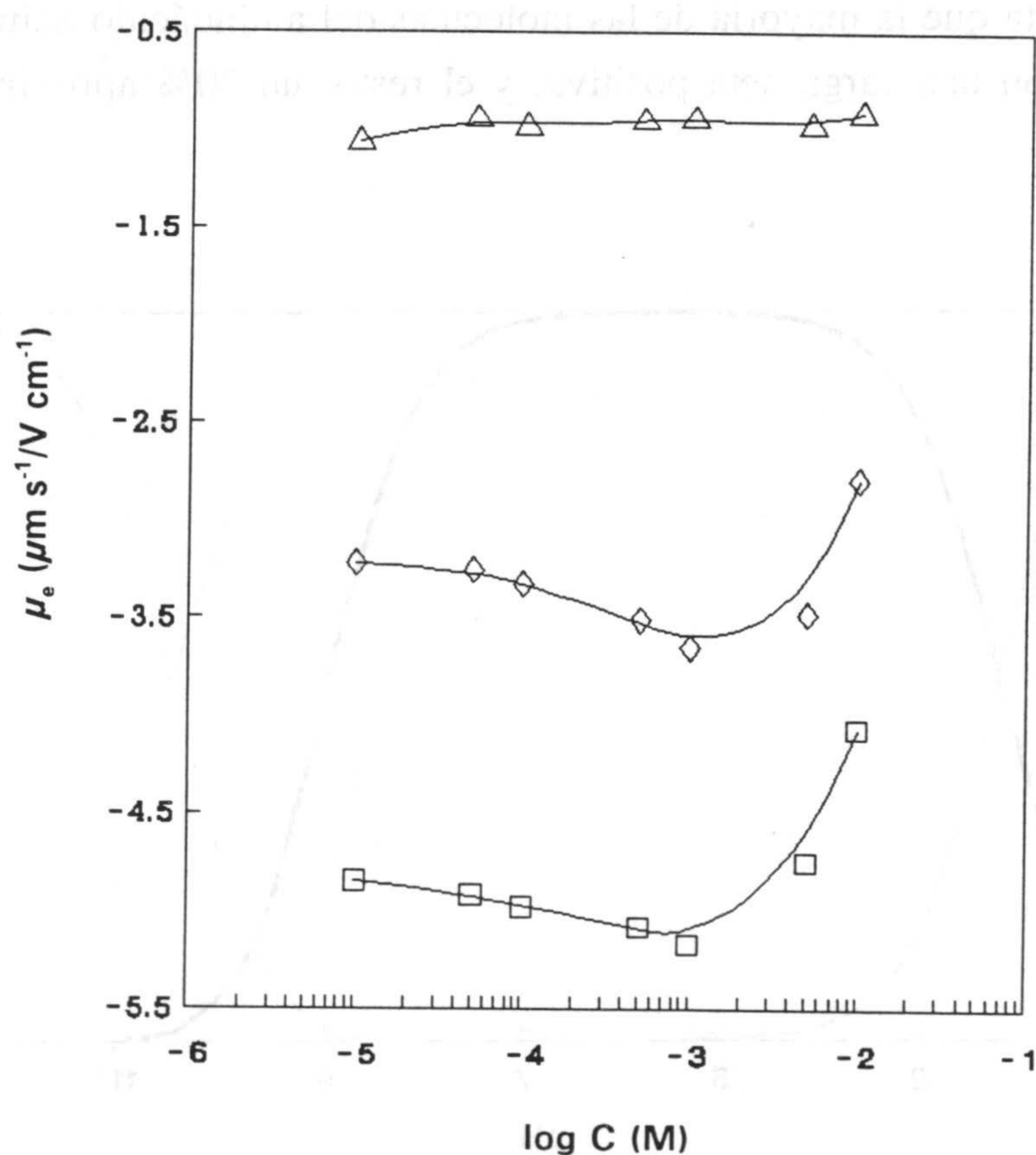


Figura V.11. Movilidad electroforética para distintas concentraciones de lisina. Los valores de pH estudiados son: 3 (Δ), natural (\diamond) y 10 (\square).

V.2.2. Efecto del pH sobre la movilidad electroforética en presencia de aminoácidos.

El pH del medio de dispersión es una de las variables más importantes en el control de las propiedades superficiales de las partículas en suspensión, como se vió en el capítulo anterior. Además, las moléculas de aminoácido presentan una carga neta dependiente de esta misma variable como se pone de manifiesto en la Figura V.14. Por todo ello, cabe predecir la importancia del pH en la interacción de la suspensión con las moléculas de aminoácido presentes en el medio, así como sobre las propiedades de ésta en presencia de aminoácidos como resultado de dicha interacción.

En las Figuras V.12 y V.13 se presenta el comportamiento electrocinético de la suspensión en presencia de una concentración constante (5×10^{-3} M) de cada aminoácido, para un intervalo de pH desde 2 hasta 12. En la Figura V.12 se encuentran los datos de movilidad electroforética en presencia de alanina y glicina, recogiendo en la Figura V.13 los datos de la μ_e de la suspensión cuando se añaden concentraciones constantes de lisina y ácido glutámico. La variación de la movilidad electroforética en función del valor del pH sin la presencia de aminoácido se añade en ambas figuras para facilitar el análisis de los resultados.

El primer aspecto destacable que presentan estas dos figuras es que el modo de variación de μ_e con el pH no se ve afectado por la adición de aminoácidos al medio. Este resultado indica que el mecanismo de generación de carga en la doble capa es dominado

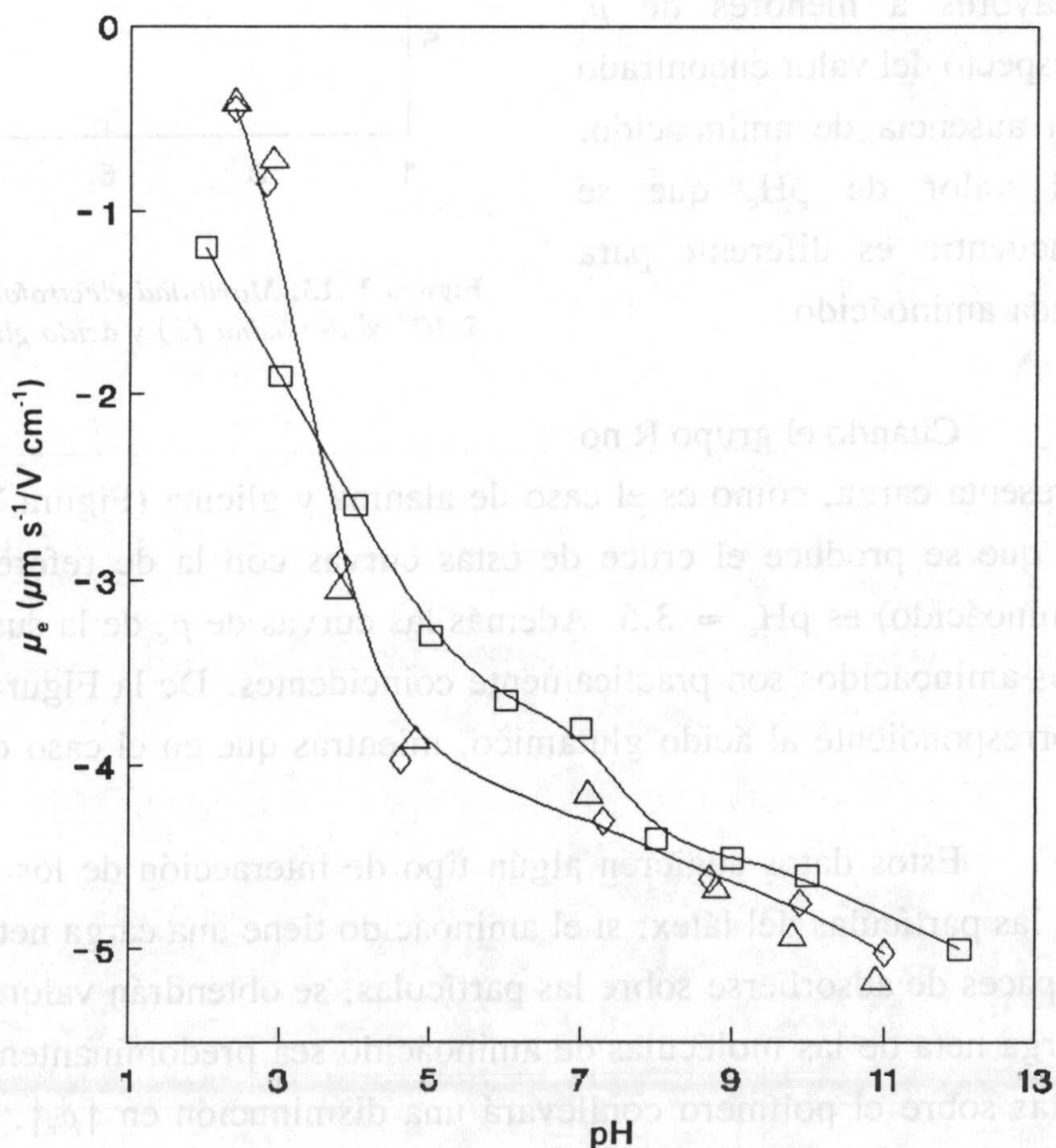


Figura V.12. Movilidad electroforética del látex en función del pH con 5×10^{-3} M de: alanina (∇) y glicina (\triangle). (\square) sin aminoácido.

V. Interacción con aminoácidos

principalmente por la concentración de iones H^+ en el medio de dispersión.

Sin embargo, una segunda característica observada rompe la uniforme respuesta anterior: las curvas correspondientes a los distintos aminoácidos muestran un pH característico, que llamaremos pH_c , en el que la movilidad electroforética cambia desde valores mayores a menores de μ_e respecto del valor encontrado en ausencia de aminoácido. El valor de pH_c que se encuentra es diferente para cada aminoácido.

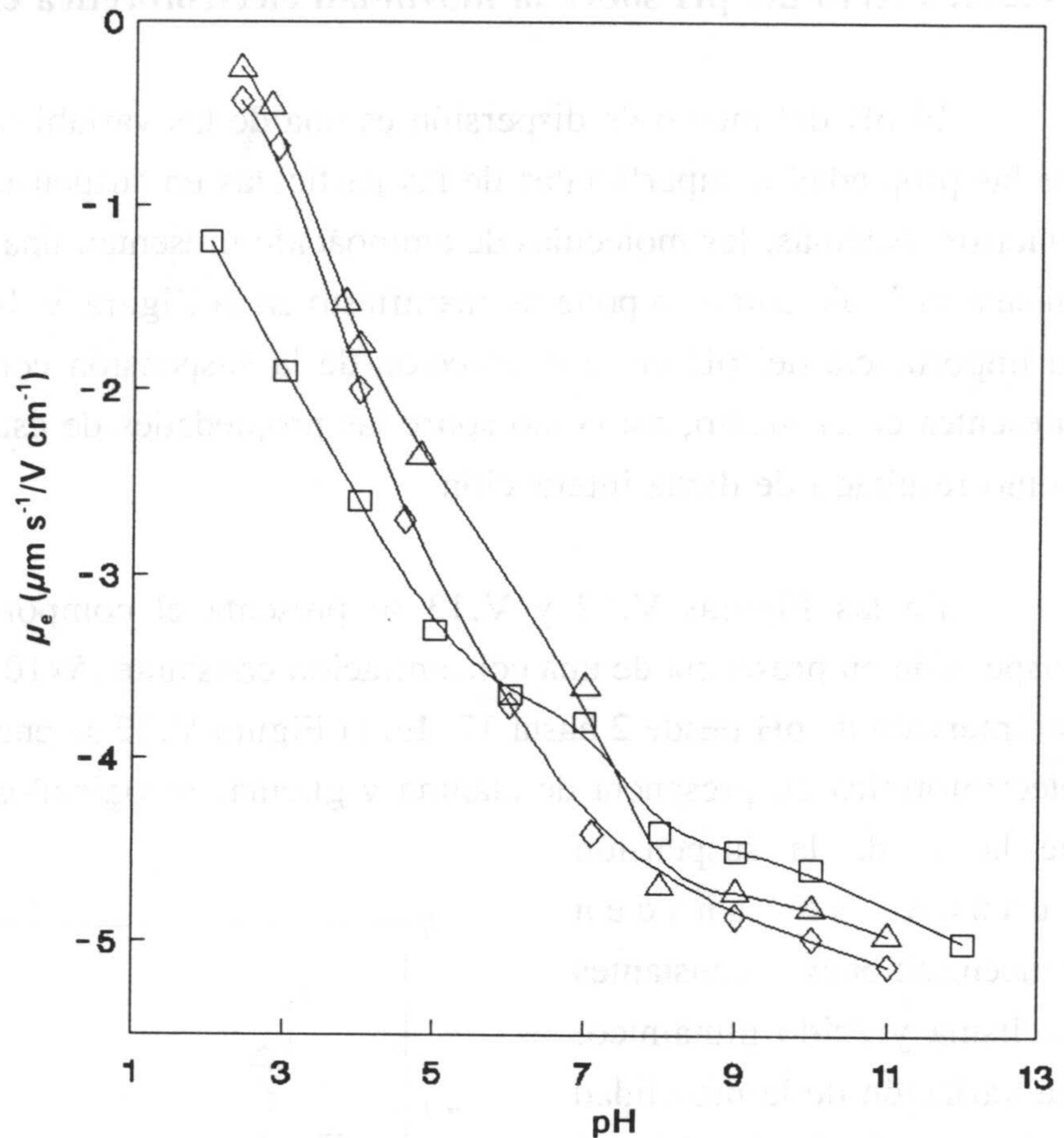


Figura V.13. Movilidad electroforética del látex en función del pH con $5 \times 10^{-3} M$ de: lisina (Δ) y ácido glutámico (\diamond). (\square) sin aminoácido.

Cuando el grupo R no presenta carga, como es el caso de alanina y glicina (Figura V.12), se encuentra que el pH al que se produce el cruce de estas curvas con la de referencia (μ_e de la suspensión sin aminoácido) es $pH_c \approx 3.5$. Además las curvas de μ_e de la suspensión en presencia de estos dos aminoácidos son prácticamente coincidentes. De la Figura V.13 se deduce un $pH_c \approx 6$ correspondiente al ácido glutámico, mientras que en el caso de lisina es $pH_c \approx 7.5$.

Estos datos sugieren algún tipo de interacción de los aminoácidos con la superficie de las partículas del látex: si el aminoácido tiene una carga neta negativa y las moléculas son capaces de adsorberse sobre las partículas, se obtendrán valores mayores de $|\mu_e|$; cuando la carga neta de las moléculas de aminoácido sea predominantemente positiva, la adsorción de éstas sobre el polímero conllevará una disminución en $|\mu_e|$. El hecho de que la adsorción de un aminoácido pueda cambiar el valor de la movilidad electroforética de una suspensión

en un doble sentido ha sido presentado, aunque de forma muy somera, por Tentorio y Canova (1989).

El cálculo de la fracción de las diferentes especies en disolución de las moléculas de aminoácido en función del pH nos permite relacionar las variaciones de movilidad electroforética encontradas con la carga neta de éstas. De la Figura V.14 se deducen las especies predominantes en el medio para los valores de pH inferiores y superiores al pH_c característico de cada aminoácido. En el caso de alanina y glicina, cuyo $pH_c \approx 3.5$, para valores de pH inferiores a dicho pH_c la especie predominante es la de carga neta positiva, mientras que la forma zwitterion y la cargada negativamente predominan a valores de $pH > 4$. Cuando el aminoácido es lisina, para valores de $pH < 8$ la mayoría de las moléculas de éste aminoácido están presentes en forma positiva, con una o dos cargas positivas, de forma que los valores de $|\mu_e|$ decrecen notablemente. La forma dipolar y la especie con carga neta negativa aparecen para valores de pH superiores, obteniéndose como resultado de su interacción con las partículas de polímero un aumento de $|\mu_e|$. Por último, para el ácido glutámico, su $pH_c \approx 6$ separa el intervalo de valores de pH en los que predomina la especie cargada positivamente o la forma dipolar de los valores en los que las especies que predominan son las cargadas negativamente (con una o dos cargas negativas). De esta forma, el comportamiento electrocinético observado en las Figuras V.12 y V.13 se justifica en base a estos datos. Sin embargo, la interacción eléctrica no será la única responsable de la adsorción, en mayor o menor medida, de los aminoácidos a cualquier valor de pH, pues si bien favorece la interacción entre las partículas cargadas negativamente y las especies de aminoácido con carga positiva ($pH < pH_c$), no se puede decir sino lo contrario en el caso de valores de pH superiores donde las especies predominantes se presentan con carga neta negativa. Para aclarar este punto se planteó la medida experimental de la cantidad de aminoácido adsorbida, que analizamos en el apartado V.3 de este capítulo, donde retomaremos la discusión de la adsorción de aminoácidos.

Por último, un tercer aspecto a mencionar de las Figuras V.12 y V.13 es que parece deducirse de ellas un cambio en el punto isoeléctrico (iep) de la suspensión. Aunque en ningún caso la determinación del punto isoeléctrico ha sido nuestro objetivo, éste puede deducirse por extrapolación de la curva de variación de la movilidad electroforética con el pH. Se puede suponer que el iep del látex corresponde a un valor de pH entre 1 y 1.5; en presencia de aminoácidos, la pendiente de la curva de variación de la movilidad electroforética con el pH se hace mayor a bajos valores de pH, o dicho de otro modo la μ_e

V. Interacción con aminoácidos

decrece más rápidamente, con lo que el punto isoelectrico podría ser algo mayor, pudiendose estimar en ≈ 2 . Aunque estos datos son estimados, de hecho son de gran importancia, pues estos cambios nos dan de nuevo una indicación de la existencia de interacciones específicas entre las moléculas de aminoácido y la superficie de las partículas, al menos a la concentración considerada: 5×10^{-3} M en todos los casos.

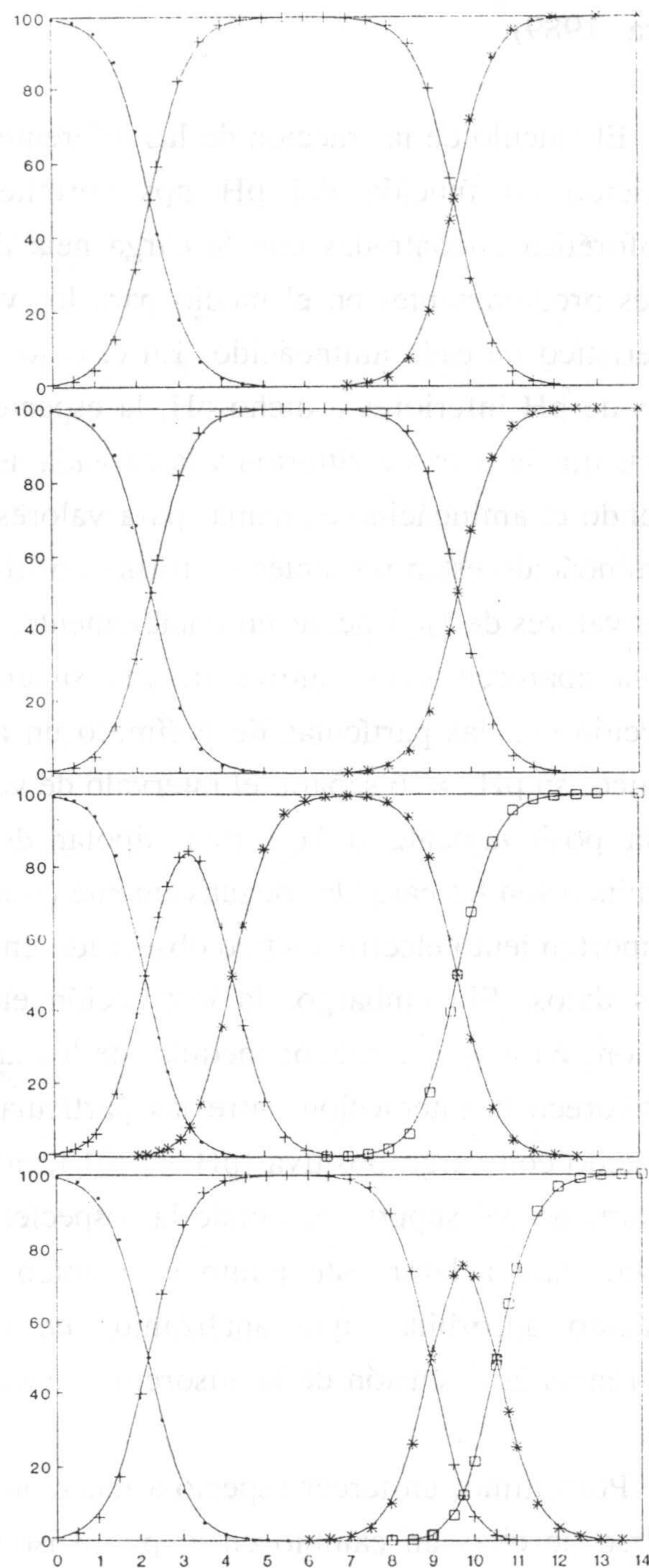


Figura V.14. Concentraciones relativas de las distintas especies existentes en disolución de alanina (a), treonina (b), ácido glutámico (c) y lisina (d), en función del pH.

V.2.3. Comparación entre diferentes aminoácidos.

Para comparar el efecto de los distintos aminoácidos usados recogemos en las Figuras V.15, V.16 y V.17, que corresponden a los valores de pH 3, natural (≈ 6) y 10, la movilidad electroforética del látex en presencia de los cinco aminoácidos estudiados.

A pH 3 (Figura V.15) todas las suspensiones que contienen aminoácido presentan valores de $|\mu_e|$ menores que los encontrados para este látex, en las mismas condiciones, pero en ausencia de aminoácidos. La situación es diferente a pH 6 (Figura V.16), donde treonina y alanina incrementan ligeramente los valores de $|\mu_e|$; glicina provoca el incremento más notable, y las especies de lisina cargadas positivamente provocan un descenso en $|\mu_e|$. Recordemos que los puntos isoeléctricos de alanina, glicina y treonina están muy próximos a 6, con lo que estos aminoácidos en el medio de dispersión se encuentran en su totalidad en forma dipolar. Sin embargo, los tres aminoácidos originan un incremento en los valores de $|\mu_e|$ cuando su concentración en el medio crece hasta 10^{-3} M. No hay una explicación clara para este hecho, pero se puede deber a que la adsorción de moléculas de aminoácido conlleva la desorción de iones H^+ de la doble capa, y dado que el tamaño de las moléculas de aminoácido es mayor que el de los iones H^+ , es posible que el número de iones desorbidos sea mayor que el número de moléculas de aminoácido adsorbidas. De

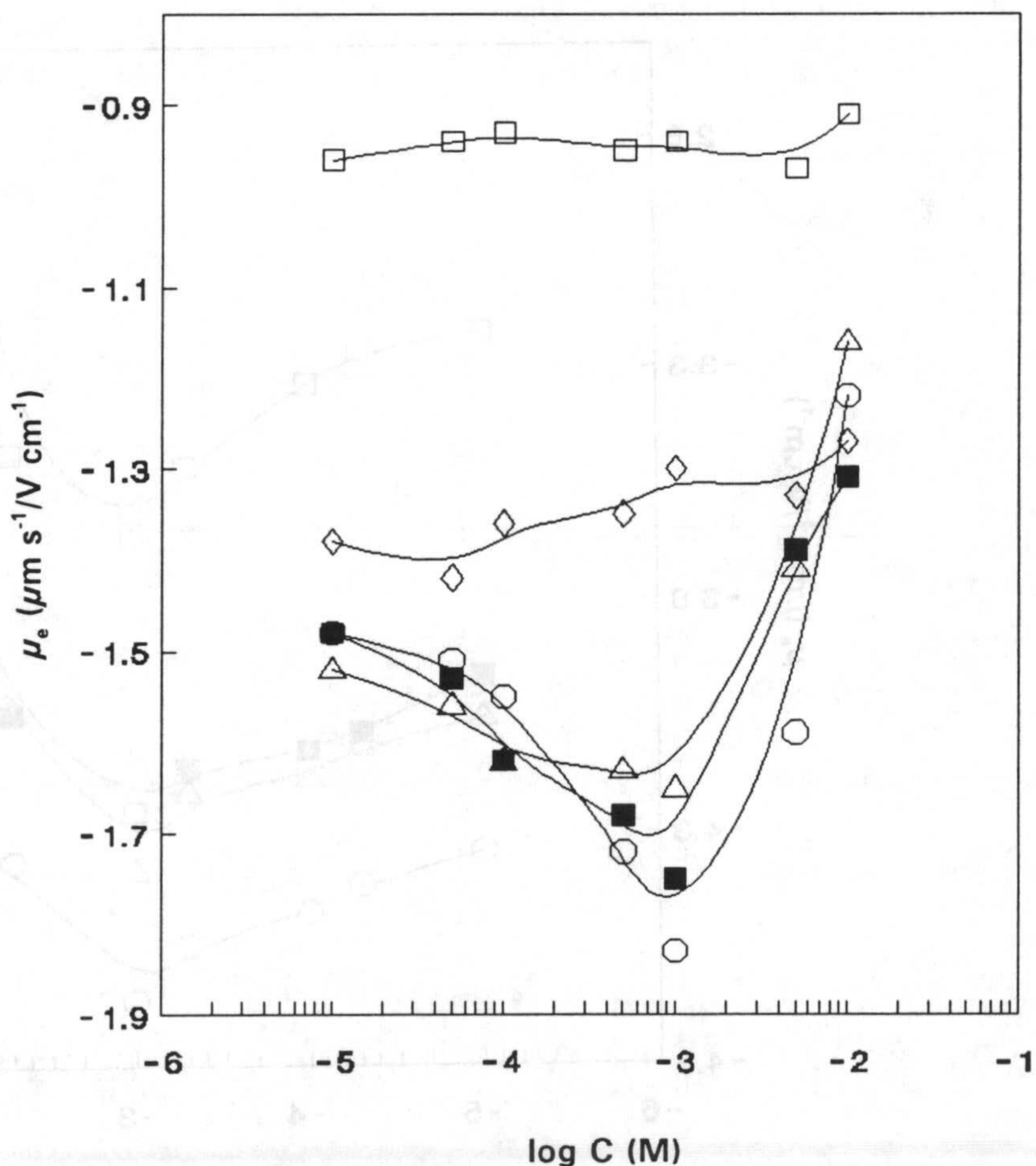


Figura V.15. Movilidad electroforética en función de la concentración de: alanina (Δ), glicina (\circ), treonina (\blacksquare), lisina (\square) y ácido glutámico (\diamond). pH: 3.

V. Interacción con aminoácidos

cualquier forma, el efecto neto es un decrecimiento en el número de especies cargadas positivamente en la superficie de las partículas, y por consiguiente un aumento de la movilidad negativa. Este mismo mecanismo puede ser adscrito a la interacción de lisina con el polímero a pH 10 (Figura V.17), aunque el efecto de este aminoácido sea menos importante en estas condiciones.

A pH 6 y 10 (Figuras V.16 y V.17 respectivamente), la tendencia general de variación es muy similar en todos los casos, siendo el hecho más significativo que lisina es el aminoácido que provoca un mayor decrecimiento en $|\mu_e|$ comparado con los valores obtenidos en ausencia de aminoácidos. La alta adsorción de lisina a estos valores de pH, como se verá en el apartado V.3, comparada con la adsorción del resto de aminoácidos, y la carga neta que exhibe, explican estas diferencias.

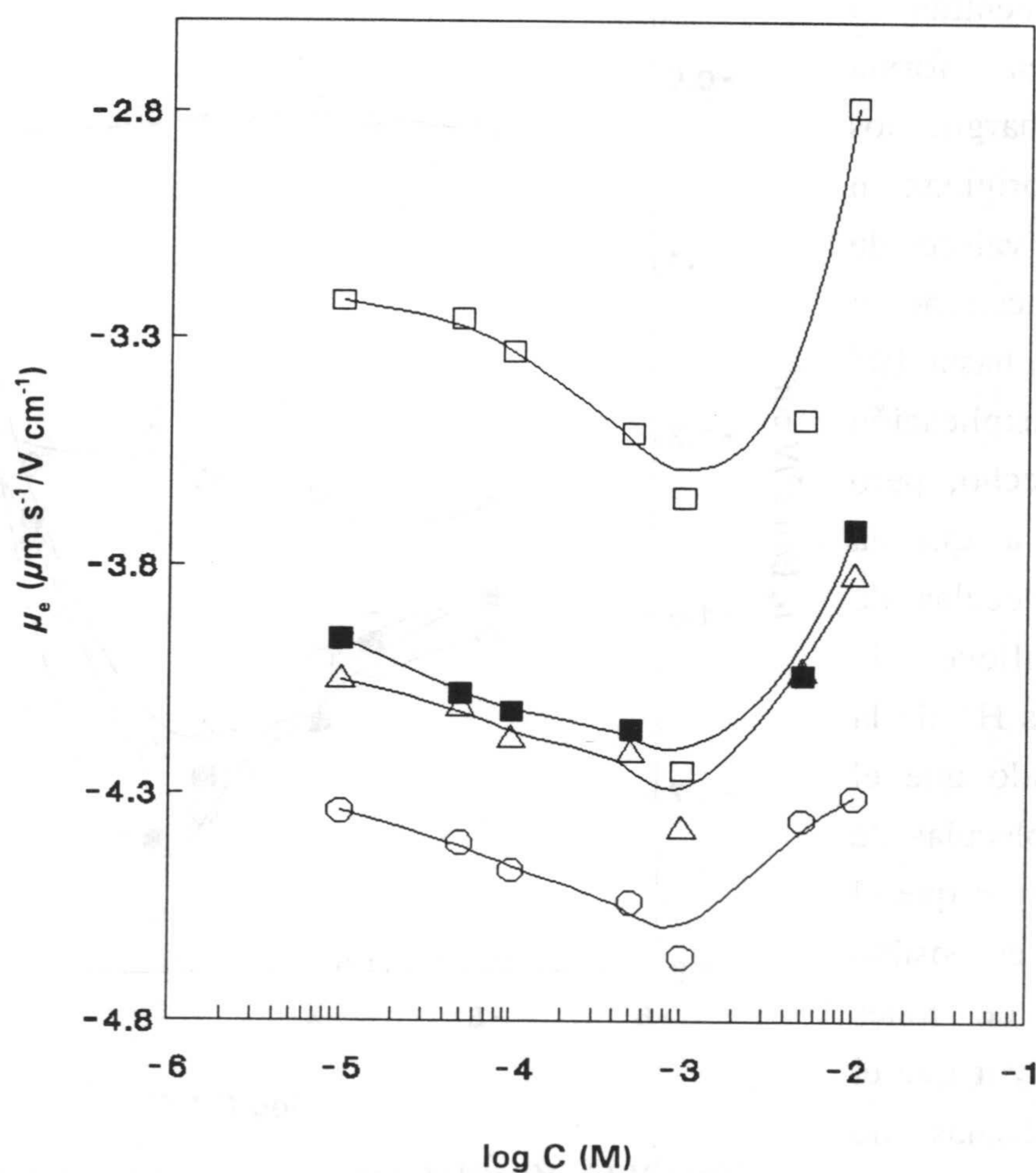


Figura V.16. Movilidad electroforética en función de la concentración de: alanina (Δ), glicina (\circ), treonina (\blacksquare) y lisina (\square). pH: 6.

Por otra parte, los valores de μ_e más negativos se encuentran cuando el aminoácido usado es glicina. Esto es especialmente significativo puesto que cada molécula de glicina puede tener, como máximo, sólo una carga negativa mientras que el ácido glutámico, que puede llegar a tener dos cargas negativas, proporciona los segundos valores más negativos de movilidad en el rango de concentraciones estudiado. Estos resultados sugieren una menor adsorción de glutámico a pH 10. El hecho de que sea glicina el aminoácido que presenta un efecto más intenso sobre las características eléctricas de sistemas coloidales fue encontrado también en suspensiones de nitrofurantoína, un fármaco usado en el tratamiento de infecciones renales (Gallardo y col., 1991).

A pH 10, Figura V.17, se observa cómo todos los aminoácidos provocan un aumento en la movilidad electroforética de la suspensión respecto del comportamiento de ésta en ausencia de aminoácidos, aunque este aumento es el menos importante de los encontrados.

En resumen, aunque la carga neta de las moléculas de aminoácido puede afectar significativamente su interacción con el polímero, las características específicas de la estructura del grupo R de los aminoácidos (carga y polarizabilidad) pueden ser importantes para explicar los resultados obtenidos.

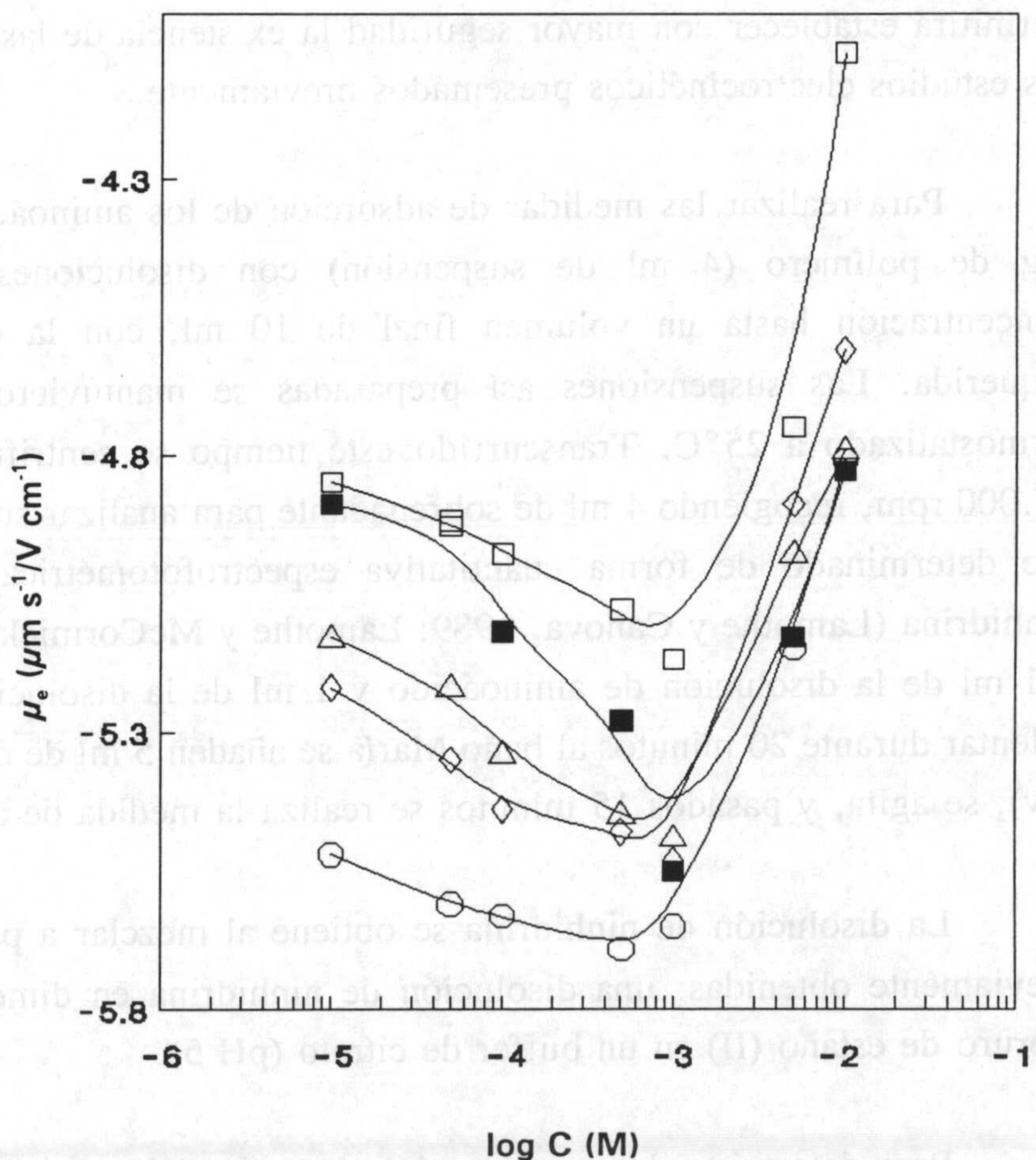


Figura V.17. Movilidad electroforética en función de la concentración de: alanina (Δ), glicina (\circ), treonina (\blacksquare), lisina (\square) y ácido glutámico (\diamond). pH: 10.

V. Interacción con aminoácidos

V.3. ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS.

Los resultados analizados en los apartados anteriores sugieren la existencia de interacciones entre las moléculas de aminoácidos y la superficie de las partículas del látex. La medida directa de la cantidad de aminoácido que se puede adsorber sobre el polímero nos puede permitir abordar el problema de esta posible interacción, y cuantificar hasta qué punto los resultados obtenidos pueden explicarse sobre la base de la existencia de interacción química específica entre aminoácidos y polímero. A la vista de los resultados encontrados en el estudio electroforético de la suspensión en presencia de distintos aminoácidos hemos escogido tres de ellos, los que proporcionan un comportamiento electrocinético más significativo, para estudiar su adsorción: glicina, L-lisina y L-glutámico.

En esta parte de nuestro estudio nos proponemos establecer la influencia de la concentración inicial así como del pH sobre la densidad de adsorción. Este análisis nos permitirá establecer con mayor seguridad la existencia de las interacciones ya sugeridas en los estudios electrocinéticos presentados previamente.

Para realizar las medidas de adsorción de los aminoácidos se ponen en contacto 76 mg de polímero (4 ml de suspensión) con disoluciones de aminoácido de distinta concentración hasta un volumen final de 10 ml, con la concentración de aminoácido requerida. Las suspensiones así preparadas se mantuvieron durante 6 h en un baño termostatzado a 25°C. Transcurrido este tiempo se centrifugaron durante 35 minutos a 17.000 rpm, recogiendo 4 ml de sobrenadante para analizar su contenido en aminoácido que fue determinado de forma cuantitativa espectrofotométricamente por el método de la ninhidrina (Lamothe y Canova, 1989; Lamothe y McCormick, 1972): se pone en cada tubo 0.1 ml de la disolución de aminoácido y 1 ml de la disolución de ninhidrina; después de calentar durante 20 minutos al baño María se añaden 5 ml de disolvente (etanol/agua al 50% v/v), se agita, y pasados 15 minutos se realiza la medida de absorbancia a 570 nm.

La disolución de ninhidrina se obtiene al mezclar a partes iguales dos disoluciones previamente obtenidas: una disolución de ninhidrina en dimetilsulfóxido al 5% y otra de cloruro de estaño (II) en un buffer de citrato (pH 5).

Para determinar la concentración de aminoácido en disolución se deben obtener las curvas de calibrado de cada aminoácido para concentraciones conocidas, ver Figura V.18;

las ecuaciones de las rectas de ajuste, obtenidas por mínimos cuadrados son:

$$A = -8.1 \times 10^{-3} + 0.229 C, \text{ lisina}$$

$$A = -3.6 \times 10^{-3} + 0.059 C, \text{ glicina}$$

$$A = -3.5 \times 10^{-3} + 0.052 C, \text{ ácido glutámico}$$

La coincidencia en la recta de ajuste para los aminoácidos glicina y ácido glutámico es producto del método de análisis ya que la reacción implica a los grupos amino de la molécula de aminoácido (Yemm y Cocking, 1955).

El espectrofotómetro usado para hacer las medidas, Spectronic 601 de Milton Roy (USA), permite trabajar en un intervalo de longitudes de onda en el visible y ultravioleta

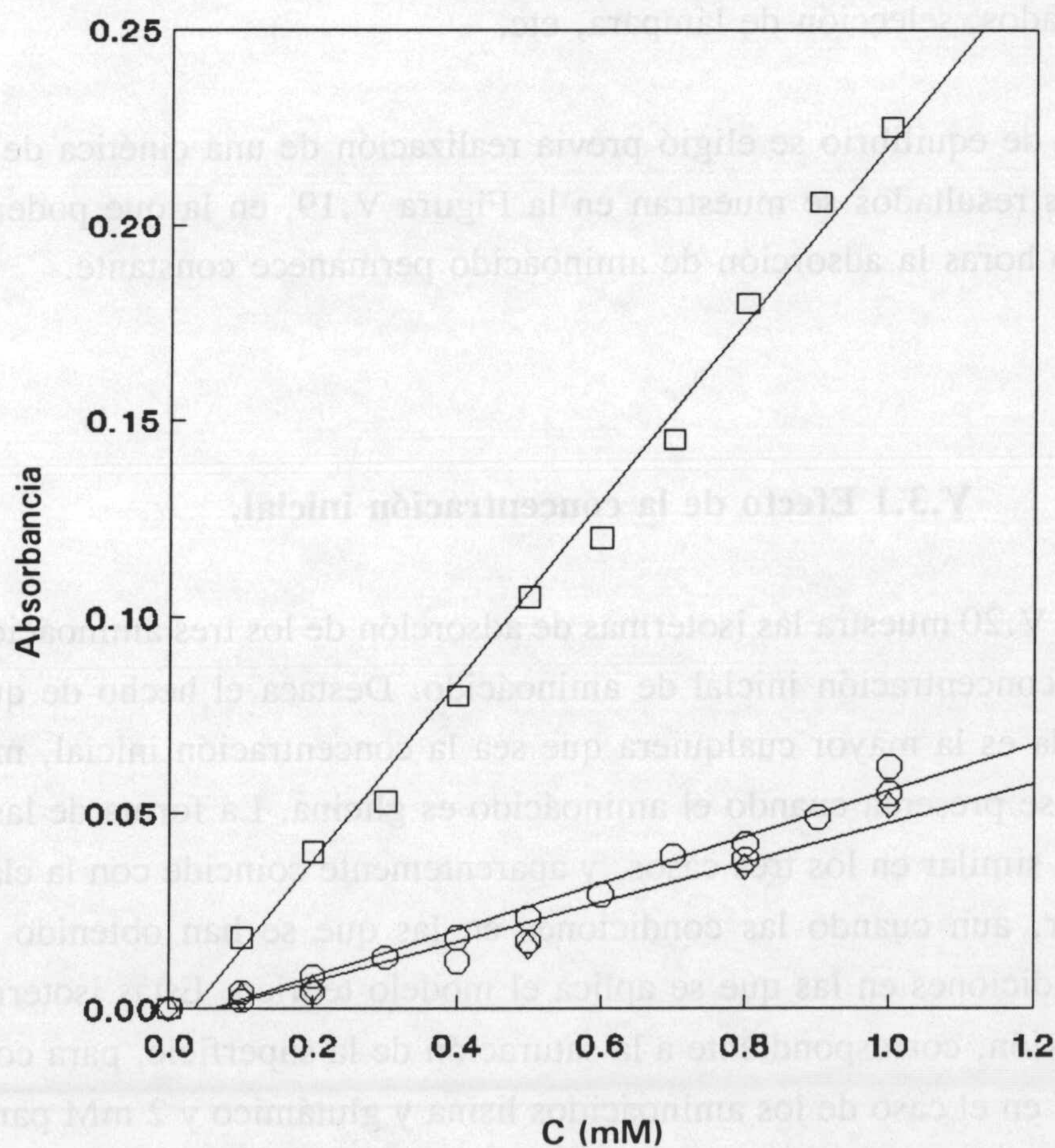
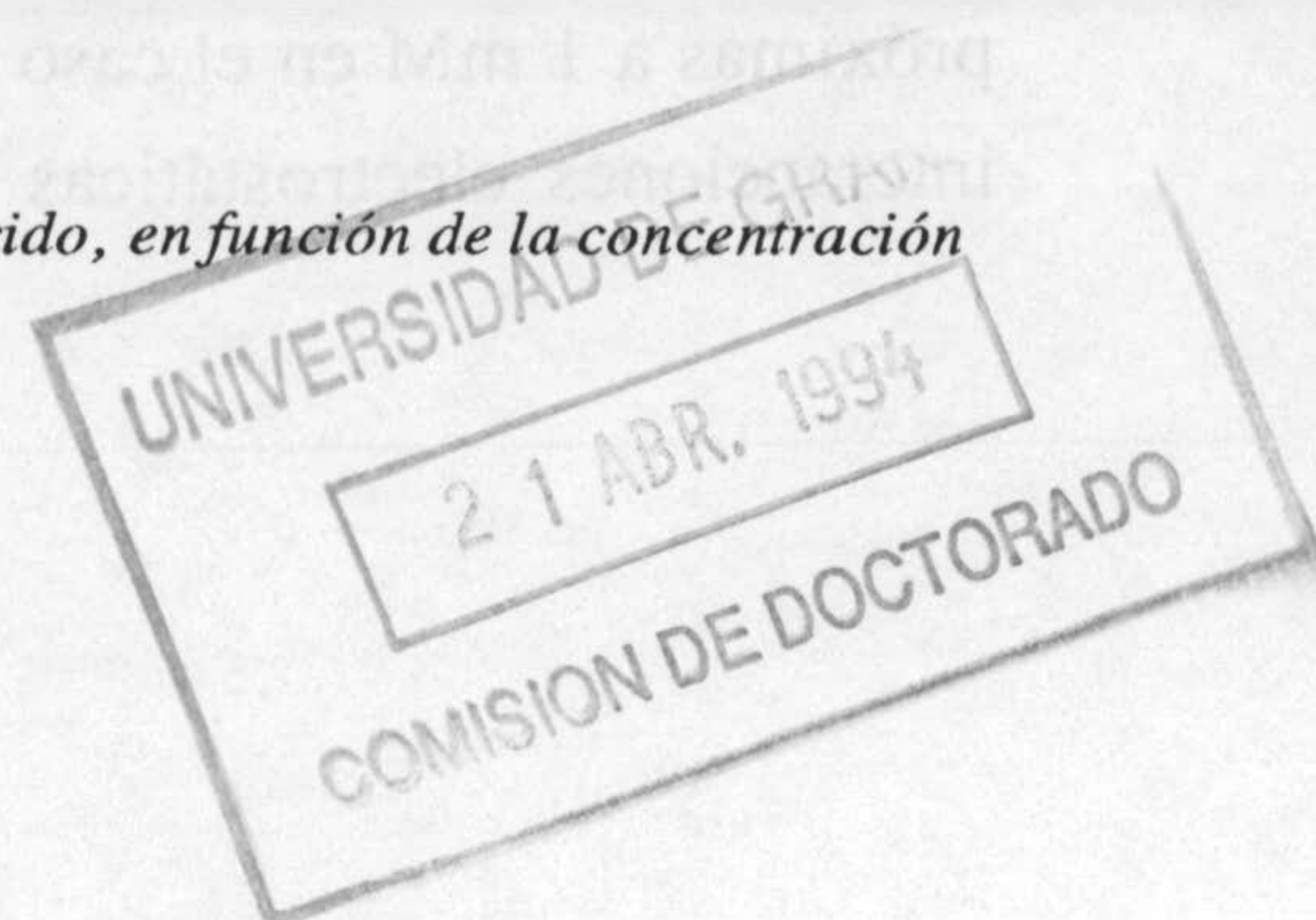


Figura V.18. Absorbancia del complejo coloreado formado con cada aminoácido, en función de la concentración de aminoácido: glicina (○), glutámico (◇) y lisina (□).



V. Interacción con aminoácidos

comprendidas entre 195 y 999 nm (con pasos de 1 nm). Va provisto de dos lámparas, una halógeno-tungsteno y otra de deuterio. Su control se puede hacer a través de su propio teclado, desde el que se pueden realizar una amplia gama de operaciones como el establecimiento del modo de trabajo en absorbancia, transmitancia y concentración, selección de la longitud de onda de trabajo, ajuste de cero para los blancos utilizados, selección de lámpara, etc.

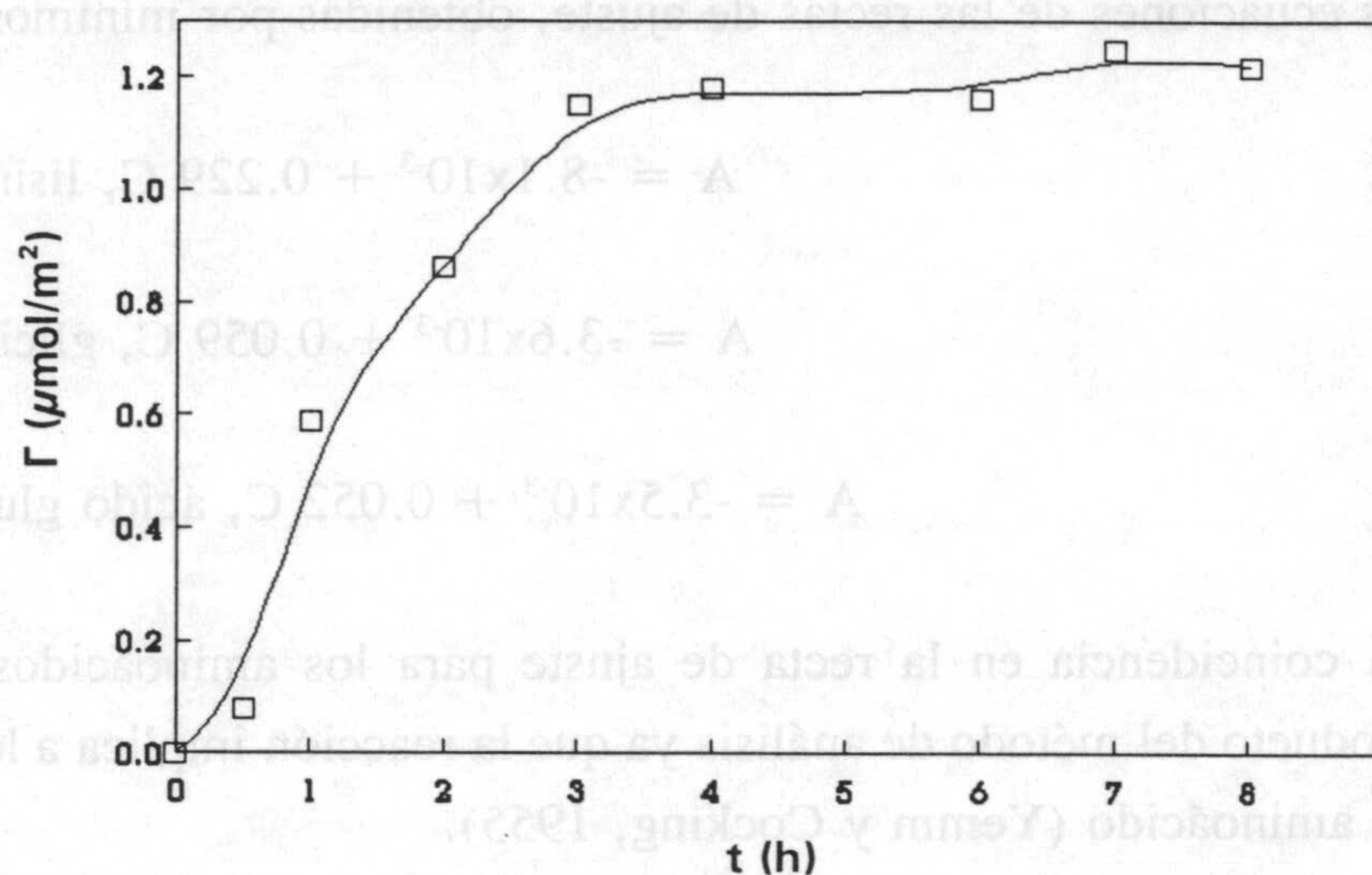


Figura V.19. Cinética de adsorción de aminoácido sobre el látex. Concentración inicial de aminoácido: 5×10^{-4} M.

El tiempo de equilibrio se eligió previa realización de una cinética de adsorción del aminoácido cuyos resultados se muestran en la Figura V.19, en la que podemos ver como a partir de cuatro horas la adsorción de aminoácido permanece constante.

V.3.1 Efecto de la concentración inicial.

La Figura V.20 muestra las isotermas de adsorción de los tres aminoácidos estudiados en función de la concentración inicial de aminoácido. Destaca el hecho de que la cantidad de lisina adsorbida es la mayor cualquiera que sea la concentración inicial, mientras que la menor adsorción se presenta cuando el aminoácido es glicina. La forma de las isotermas de adsorción es muy similar en los tres casos, y aparentemente coincide con la clásica isoterma de tipo Langmuir, aun cuando las condiciones en las que se han obtenido éstas difieren mucho de las condiciones en las que se aplica el modelo teórico. Estas isotermas presentan un punto de inflexión, correspondiente a la saturación de la superficie, para concentraciones próximas a 1 mM en el caso de los aminoácidos lisina y glutámico y 2 mM para glicina. Las interacciones electrostáticas debido a las cargas opuestas de las moléculas de lisina y del

polímero a pH 6 (valor de pH aproximado de las suspensiones en presencia de este aminoácido) puede justificar la mayor adsorción de este aminoácido.

El pH de las suspensiones cuando se añade ácido glutámico en distinta concentración varía de 5 a 3.2 conforme aumenta la concentración de este aminoácido (ver Tabla V.2), convirtiéndose la mayoría de las moléculas de este aminoácido en su forma dipolar, forma que mayoritariamente también presentan las moléculas de glicina (iep 6), lo que podría explicar que las isothermas correspondientes a ambos aminoácidos sean casi coincidentes para concentraciones superiores a 2 mM.

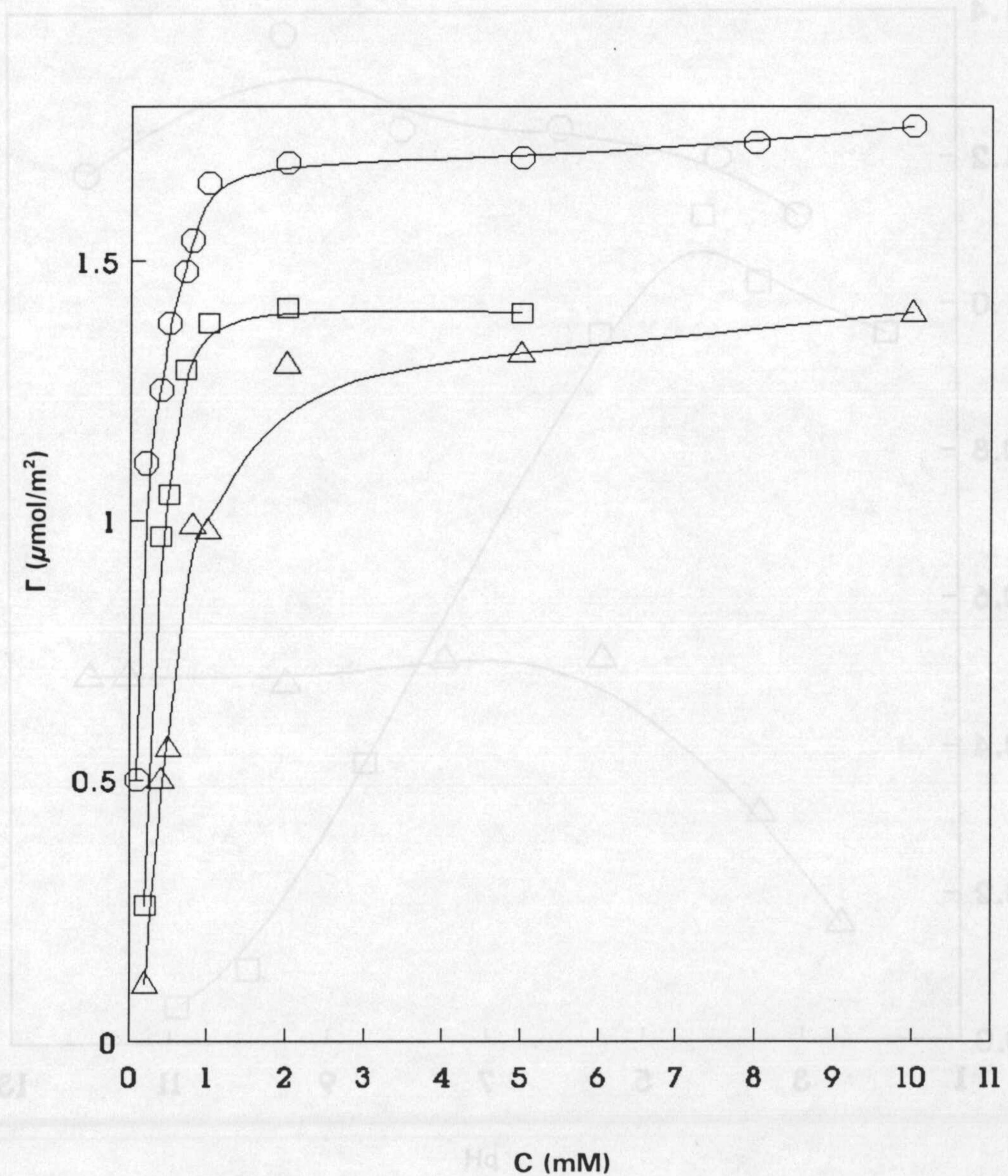


Figura V.20. Densidad de adsorción de aminoácido en función de la concentración inicial del mismo. Glicina (Δ), glutámico (\square) y lisina (\circ).

V. Interacción con aminoácidos

V.3.2 Efecto del pH.

El efecto del pH sobre la adsorción de estos aminoácidos se presenta en la Figura V.21. Recordemos aquí previamente que las partículas de polímero presentan carga negativa en todo el intervalo de pH estudiado, ver Figura V.7. El comportamiento en la adsorción es cualitativamente similar para los aminoácidos lisina y glutámico: presentan un máximo de adsorción cuando el pH es próximo al correspondiente punto isoeléctrico, (Tabla V.1). Las

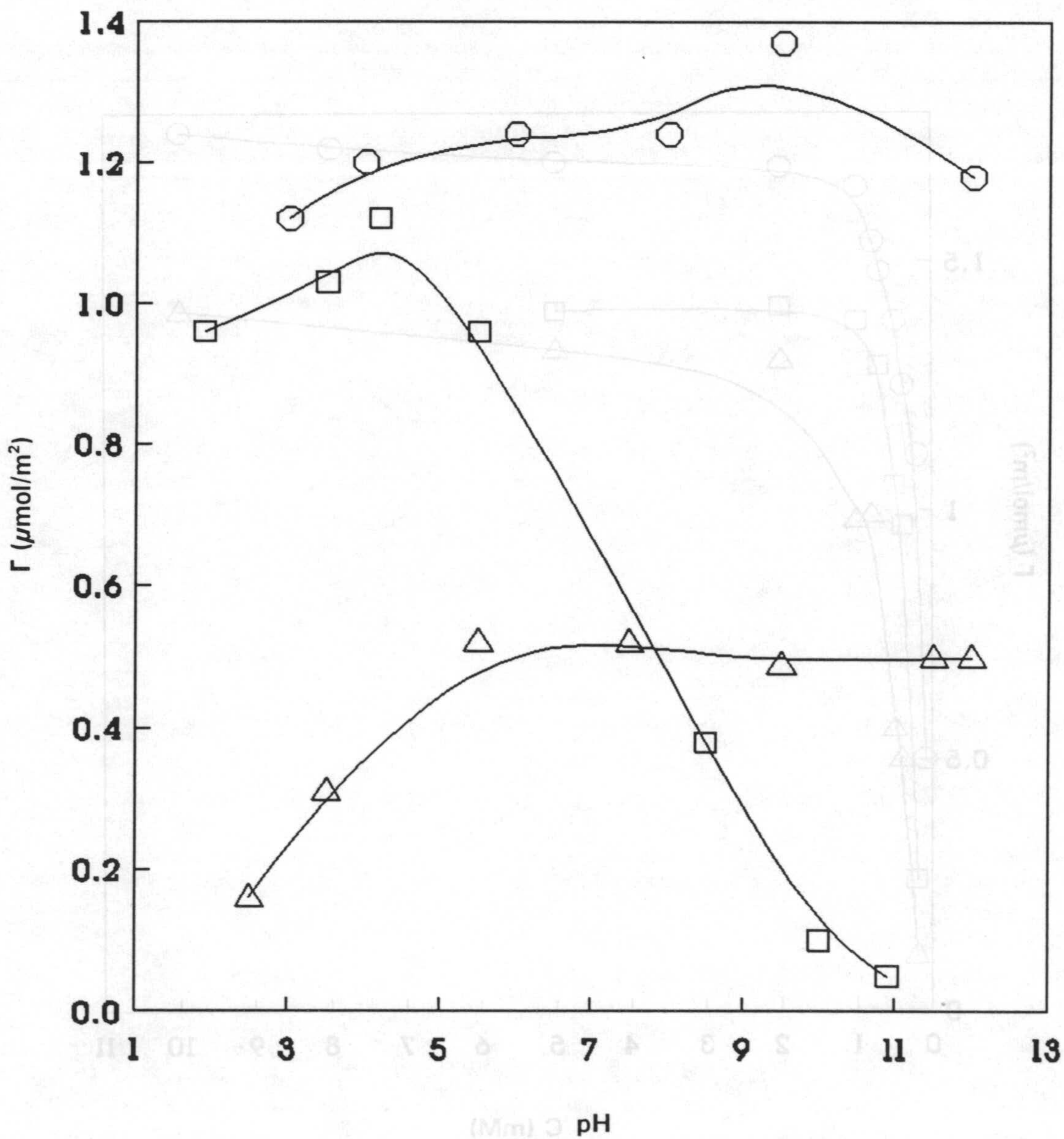


Figura V.21. Densidad de adsorción de aminoácido en función del pH. Glicina (Δ), glutámico (\square) y lisina (\circ).

interacciones electrostáticas pueden jugar un papel importante en la explicación de estos procesos de adsorción. En el caso de lisina, entre pH 3 y 9 aproximadamente el 100% de las moléculas de aminoácido permanecen cargadas positivamente, mientras que la carga superficial del polímero aumenta. Esto podría explicar el aumento de la adsorción en este intervalo de pH. Cuando el valor de pH está entre 9 y 11 la forma dipolar es la predominante, observándose un máximo en la adsorción. Para valores de pH superiores, la fracción de especies de lisina cargadas negativamente se incrementa y la repulsión electrostática debe dificultar su adsorción como se observa experimentalmente.

Puede aplicarse un razonamiento similar al ácido glutámico, destacando en este caso la aparición de moléculas de aminoácido con dos cargas negativas para valores de $\text{pH} \geq 9.5$. Esto hace que las repulsiones eléctricas sean más importantes, de forma que el ácido glutámico no se adsorba a altos valores de pH.

El comportamiento encontrado es diferente para el aminoácido glicina: no se encuentra un máximo de adsorción propiamente dicho, sino que se produce un incremento de la densidad de adsorción desde pH 2 hasta pH 6, valor de pH a partir del cual se mantiene constante la cantidad que se adsorbe. En este caso la adsorción implica tanto la especie dipolar, predominante en el intervalo de pH entre 6 y 10, como la especie cargada negativamente, para valores de pH superiores. Esto sugiere que la interacción electrostática no sea el principal factor a considerar en la explicación. El hecho de que el aminoácido glicina se adsorba a valores de pH bajos considerablemente menos que los otros dos aminoácidos parece confirmar la anterior explicación. Se puede sugerir que la razón de la adsorción de glicina a pH básico sea la polarizabilidad y pequeño tamaño de su grupo R ($\text{R} = \text{H}$).

Por último, cabe mencionar que en algunos estudios sobre adsorción de aminoácidos se ha estimado ΔG_{ads} , aplicando el modelo de Langmuir a las isothermas, obteniéndose valores que no pueden ser explicados sólo por interacciones de tipo eléctrico, si bien estas interacciones pueden facilitar la aproximación entre aminoácido y polímero, haciendo posible el establecimiento de enlaces químicos (Tentorio y Canova, 1989).

**VI. INTERACCIÓN CON FÁRMACOS: FOSFATO DISÓDICO DE
BETAMETASONA.**

VI.1. INTRODUCCIÓN.

El número de aplicaciones biomédicas de los sistemas coloidales y, en particular, de los coloides poliméricos ha crecido considerablemente en los últimos años. Entre otras aplicaciones se espera que las partículas poliméricas sean usadas como sistemas de liberación de fármacos: idealmente, el fármaco con capacidad terapéutica se incorpora a las partículas, que podrán entonces liberarlo en la cantidad prescrita en la parte del cuerpo donde sea necesario. Aunque estos vectores ideales de fármacos no están disponibles aún, hay materiales que ofrecen posibilidades en este sentido (Platsoukas y Wilkins, 1987). De hecho, se han publicado algunos resultados sobre el uso de polímeros insolubles como vehículos de fármacos en campos como oftalmología (Gurny, 1981), inmunología (Kreuter y Speiser, 1976) o tratamientos de cáncer (Brasseur y col., 1980; Kramer y Burnstein, 1976).

Desde el punto de vista de su interés en la ciencia coloidal, o sus potenciales aplicaciones técnicas, hay un buen número de polímeros que pueden prepararse en forma de látexes de esferas monodispersas de un amplio intervalo de tamaño y carga eléctrica superficial. Los látexes de poliestireno son probablemente los más extensamente investigados (Hidalgo y col., 1986; Midmore y Hunter, 1988; Ottewill y Shaw, 1972). Sin embargo, cuando se trata de aplicaciones farmacéuticas y, en particular de sistemas de liberación de fármacos, se deben cumplir unas condiciones muy estrictas en lo concerniente a toxicidad y biodegradabilidad de las partículas del látex. Estas no deben ser tóxicas, sino estables, con una vida media suficientemente grande, y de tamaño apropiado para ser eventualmente conducidas por capilares, siendo capaces de retener y liberar el fármaco adecuadamente. Además, las partículas deben ser biodegradables (Brasseur y col., 1980; Couvreur, 1985; Gurny, 1981; Kramer y Burnstein, 1976; Platsoukas y Wilkins, 1987), ya que una vez liberado el fármaco se produce la acumulación de este material en las células.

Todas estas condiciones limitan necesariamente el número de polímeros que pueden considerarse candidatos para llegar a ser los sustratos adecuados de sistemas de liberación de fármacos. Nuestro trabajo se centra en estudiar las posibilidades del látex que venimos analizando en esta Memoria, Aquacoat (Labib y Robertson, 1980; FMC, 1980), que frecuentemente se incorpora a preparaciones farmacéuticas puesto que cumple muchas de las condiciones enumeradas anteriormente.

VI. Interacción con fármacos

En los capítulos anteriores hemos estudiado algunas de sus características superficiales y su interacción con diversos reactivos. El interés de tal caracterización puede justificarse considerando que el posible camino de incorporación del fármaco a la suspensión previamente preparada es su adsorción sobre la superficie de las partículas del látex, dada la gran área superficial de estos sistemas (El-Egakey y Speiser, 1982). Cuando esto es posible, las propiedades superficiales del coloide polimérico y, especialmente, su densidad de carga superficial, pueden afectar de forma importante a los procesos de adsorción y liberación. Por todo ello, antes de estudiar la interacción de algún fármaco específico con el látex hemos considerado de interés analizar las propiedades superficiales del mismo en diferentes medios que contenían tanto electrolitos inorgánicos como compuestos orgánicos simples (tensioactivos y aminoácidos).

En el presente capítulo exponemos los resultados obtenidos en el estudio de la interacción del látex con un glucocorticoide de amplio interés farmacéutico: fosfato disódico de betametasona.

Se distinguen dos tipos de corticoides: glucocorticoides y mineralocorticoides. Los glucocorticoides regulan el metabolismo de carbohidratos, lípidos y proteínas, e inhiben las reacciones inflamatoria, alérgica e inmunológica. Los mineralocorticoides, por su parte, regulan el balance de electrolitos y agua. Las actividades glucocorticoides y mineralocorticoides se superponen; diferencias estructurales mínimas, pero de gran importancia, hacen que un esteroide tenga mayor acción en una de estas actividades.

El fosfato de betametasona es uno de los derivados de un fármaco (Betametasona) introducido en la práctica clínica para el tratamiento de las enfermedades reumáticas y trastornos reumatológicos (Foye, 1986). Betametasona es un buen ejemplo de un conjunto de fármacos desarrollados con la idea de potenciar el efecto glucocorticoide frente al mineralocorticoide. Puede ser interesante destacar la relación entre la estructura de la molécula y su actividad biológica.

La estructura química de betametasona pertenece a una clase de hidrocarburo esteroideo denominado 5α -preñano (Figura VI.1), esteroide con 21 átomos de carbono (químicamente estos hidrocarburos son ciclopentanoperhidrofenantrenos, que contienen un anillo ciclopentano fusionado a los tres anillos del fenantreno). Esta estructura química, 5α -preñano, es la que presentan los adrenocorticoides: hormonas de la corteza suprarrenal,

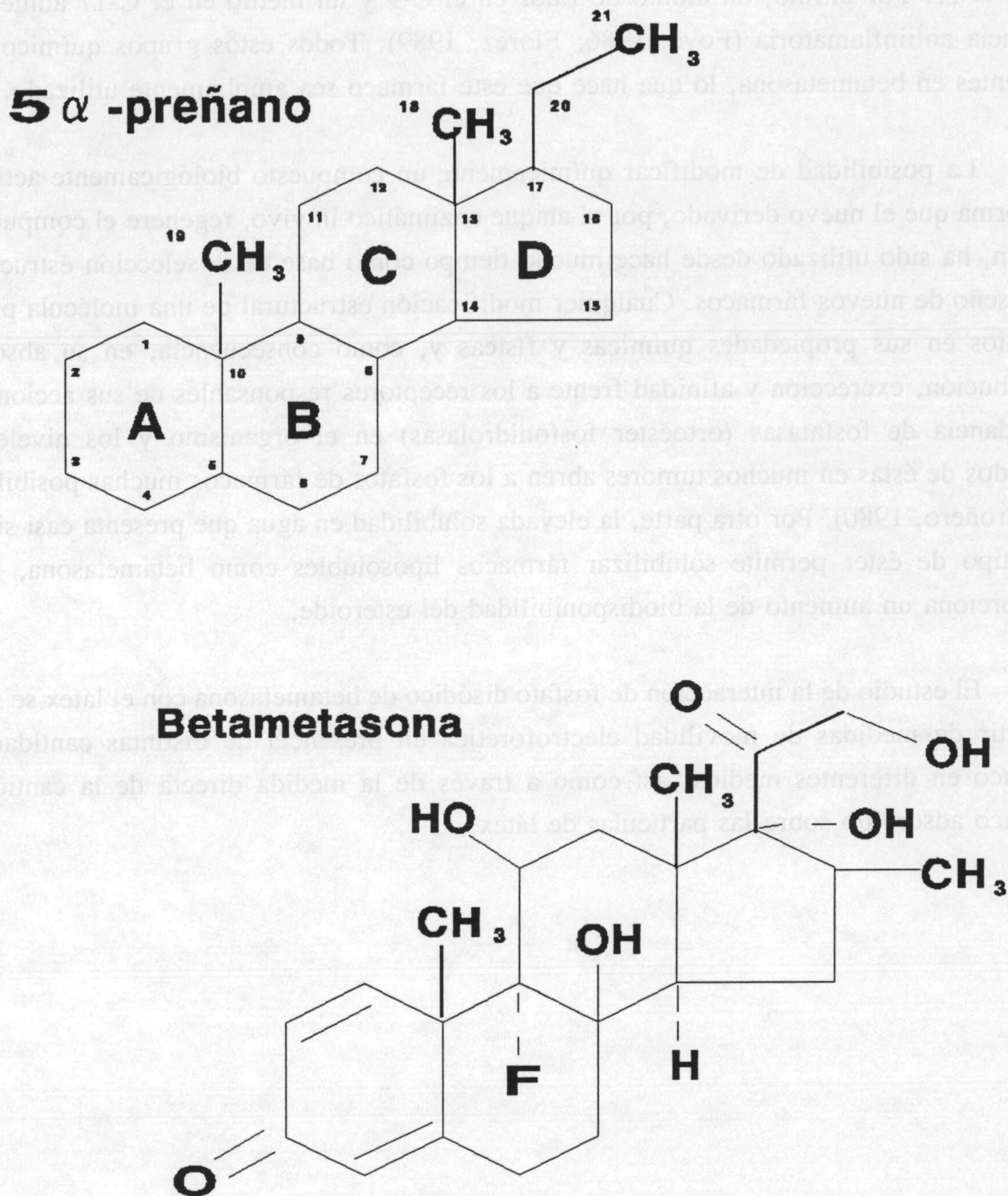


Figura VI.1. Estructura química de 5 α -preñano y betametasona.

ejemplo de éstas son la hidrocortisona y la cortisona.

Para que estos esteroides presenten actividad glucocorticoide elevada y reducida actividad mineralocorticoide deben poseer una cadena lateral de β -cetol en el C-17, un doble enlace entre los átomos de carbono 1 y 2 y entre 4 y 5, un carbonilo en el C-3 y un hidroxilo

VI. Interacción con fármacos

en el C-11. Por último, un átomo de fluor en el C-9 y un metilo en el C-17 aumentan la potencia antiinflamatoria (Foye, 1986; Florez, 1989). Todos estos grupos químicos están presentes en betametasona, lo que hace que este fármaco sea ampliamente utilizado.

La posibilidad de modificar químicamente un compuesto biológicamente activo, de tal forma que el nuevo derivado, por el ataque enzimático in vivo, regenere el compuesto de origen, ha sido utilizado desde hace mucho tiempo como base de la selección estructural y de diseño de nuevos fármacos. Cualquier modificación estructural de una molécula provoca cambios en sus propiedades químicas y físicas y, como consecuencia, en su absorción, distribución, excreción y afinidad frente a los receptores responsables de sus acciones. La abundancia de fosfatasas (ortoéster fosfohidrolasas) en el organismo y los niveles más elevados de éstas en muchos tumores abren a los fosfatos de fármacos muchas posibilidades (Madroñero, 1980). Por otra parte, la elevada solubilidad en agua que presenta casi siempre este tipo de éster permite solubilizar fármacos liposolubles como betametasona, lo que proporciona un aumento de la biodisponibilidad del esteroide.

El estudio de la interacción de fosfato disódico de betametasona con el látex se realiza a partir de medidas de movilidad electroforética en presencia de distintas cantidades de fármaco en diferentes medios, así como a través de la medida directa de la cantidad de fármaco adsorbido sobre las partículas de látex.

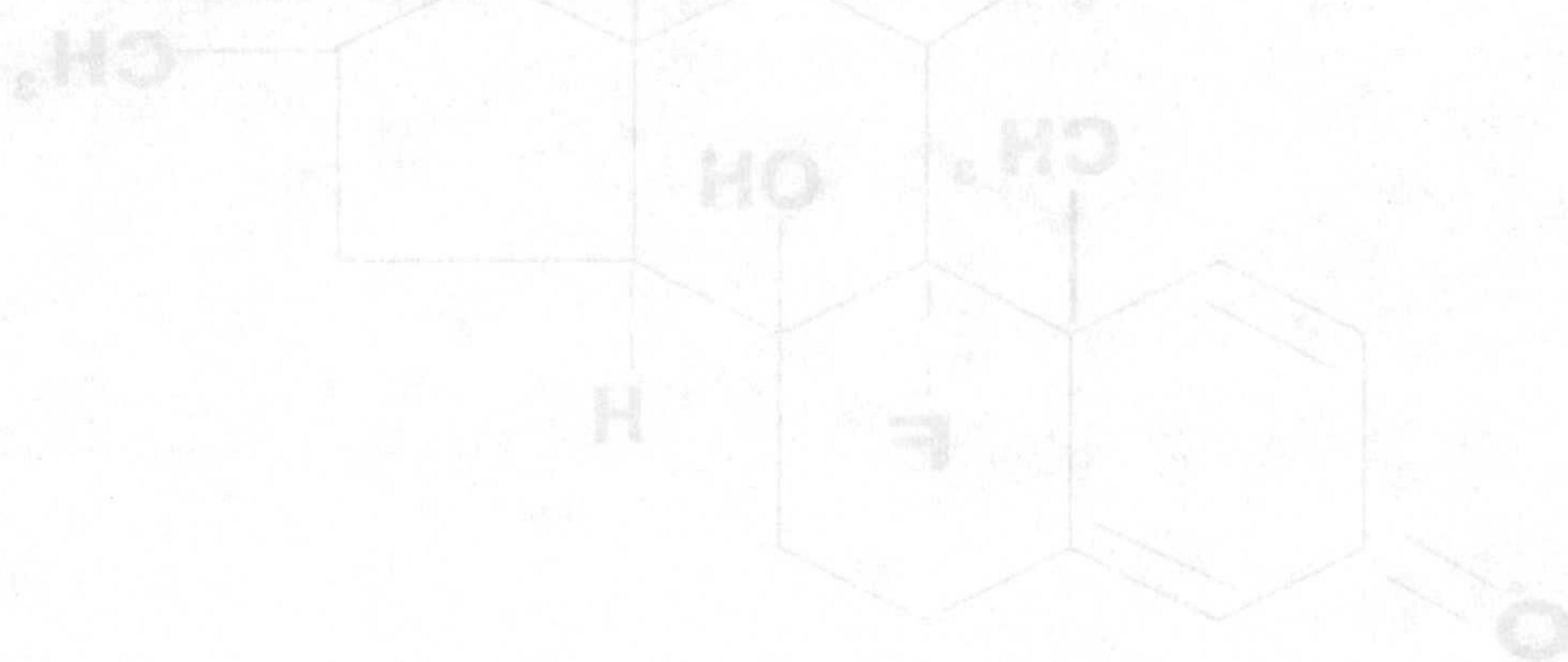


Figura VI.1. Estructura química de betametasona.

ejemplo de éstas son la hidrocortisona y la cortisona.

Para que estos esteroides presenten actividad glucocorticoide elevada y reducida actividad mineralocorticoide deben poseer una cadena lateral de β -ceto en el C-17, un doble enlace entre los átomos de carbono 4 y 5, un carbonilo en el C-3 y un hidroxilo

VI.2. ELECTROFORESIS EN PRESENCIA DE FOSFATO DE BETAMETASONA.

Comenzamos nuestro estudio analizando los valores de movilidad electroforética del látex en presencia de distintas cantidades de fosfato de betametasona a distintos valores de pH previamente fijados, así como el efecto de la fuerza iónica del medio. Por otra parte, se estudia el comportamiento electrocinético de la suspensión a la que se ha añadido una concentración constante de fármaco para distintos valores de pH desde 2 hasta 12. El comportamiento electrocinético del látex está fuertemente influenciado por el valor del pH del medio, con lo que el pH se prevé que sea una variable muy importante en la interacción fármaco-látex.

VI.2.1. Efecto de la concentración de fármaco.

El efecto del fosfato disódico de betametasona sobre la movilidad electroforética del látex a pH 5, 6 y 7 se muestra en la Figura VI.2.

En todos los casos se observa un pequeño incremento en la movilidad conforme aumenta la concentración de fosfato de betametasona hasta una concentración $\approx 10^{-3}$ M. Para concentraciones mayores, la tendencia es inversa, y $|\mu_e|$ decrece con el aumento de la concentración de fármaco. Este comportamiento se puede deber a una adsorción creciente de moléculas de fosfato de betametasona sobre la superficie de las partículas de látex hasta la saturación de la misma, que se obtendría para una

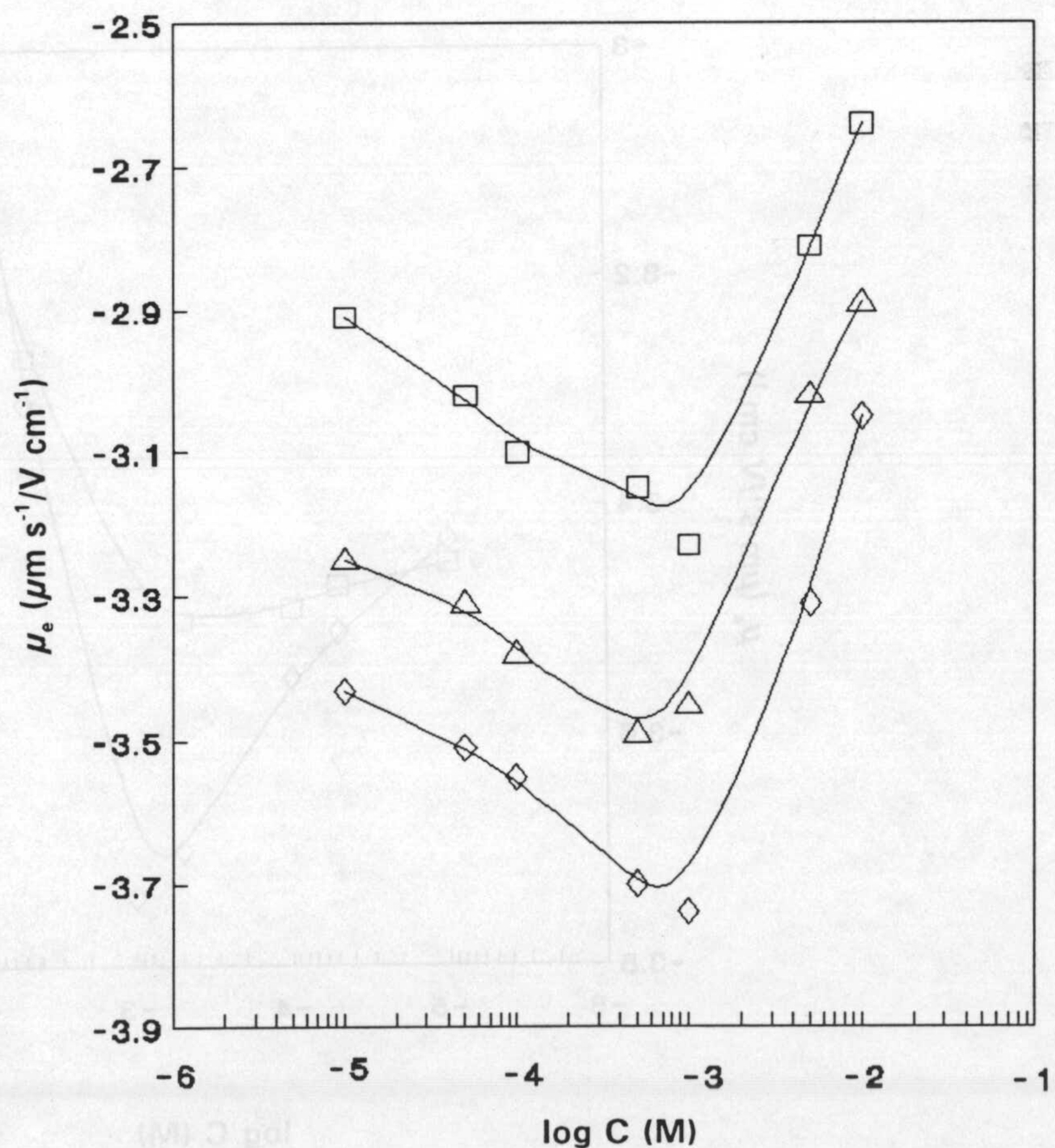


Figura VI.2. Efecto de la concentración de fosfato de betametasona sobre la movilidad electroforética del látex, a pH: 5 (□), 6 (Δ), 7 (◇).

VI. Interacción con fármacos

concentración de fármaco en el medio de $\approx 10^{-3}$ M. Esto es razonable, ya que el fosfato disódico de betametasona es soluble en agua, y en su disolución se producirán los iones Na^+ y fosfato de betametasona $^{2-}$; estos últimos se adsorberían sobre las partículas aumentando su carga negativa. La posterior disminución de $|\mu_e|$ podría explicarse por la contracción de la doble capa.

Para analizar el efecto de la fuerza iónica, medimos la movilidad electroforética para distintas concentraciones de fosfato de betametasona a pH 7 en un medio que contiene una concentración 10^{-2} M de NaCl. Estos datos se presentan junto a aquellos obtenidos en las mismas condiciones, excepto la de fijar la fuerza iónica del medio, en la Figura VI.3. Esta fuerza iónica constante produce un menor crecimiento de $|\mu_e|$ con lo que casi desaparece el máximo de movilidad que se encuentra para una concentración de electrolito próxima a 10^{-3} M. Sin embargo, para concentraciones superiores los datos de movilidad encontrados son prácticamente coincidentes.

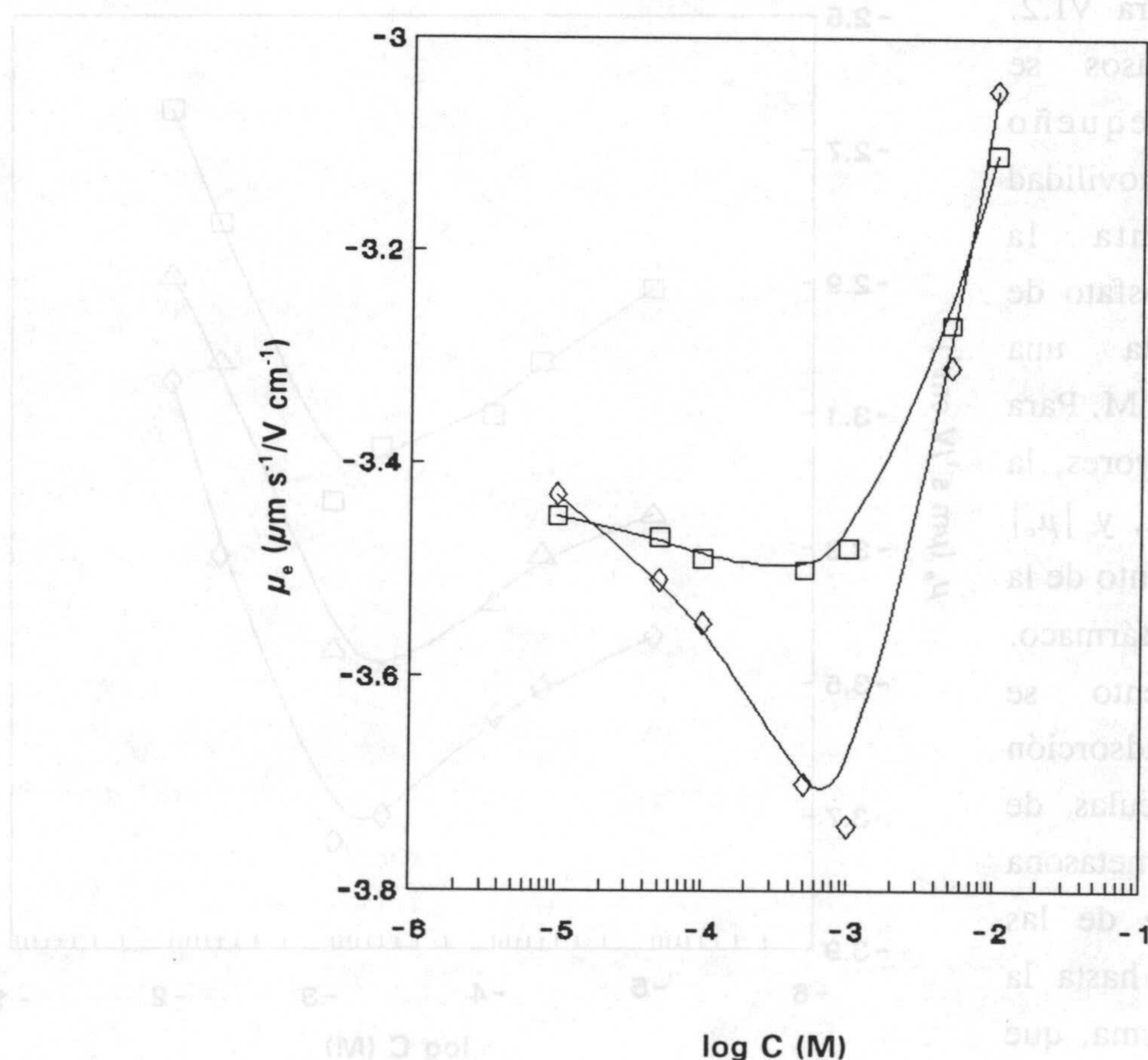


Figura VI.3. Movilidad electroforética del látex en función de la concentración de fármaco (\diamond). A fuerza iónica constante 10^{-2} M NaCl (\square).

VI.2.2. Efecto del pH sobre la movilidad electroforética.

La presencia de fosfato de betametasona en el medio de dispersión modifica el comportamiento electrocinético del látex, como se puede ver en la Figura VI.4, en la que se presenta la movilidad del látex con una concentración constante de glucocorticoide (5×10^{-4} M) en el medio, para distintos valores de pH; junto a estos datos también se presenta como referencia la μ_e del látex (sin glucocorticoide) en el mismo intervalo de valores de pH, en ambos casos con una fuerza iónica de 10^{-2} M de NaCl. Se puede ver como la tendencia general de variación de la movilidad electroforética con el pH es similar a la que presenta el propio látex, aunque a valores de pH bajos el decrecimiento en $|\mu_e|$ es más notable. Al comparar estas curvas se observa claramente como la presencia de fosfato de betametasona produce una disminución en $|\mu_e|$ sobre todo para valores de pH ácidos.

Estos resultados sugieren la adsorción de moléculas de fosfato de betametasona sobre las partículas de látex, obteniéndose así el cambio de grupo químico responsable de la carga superficial: el grupo fosfato del glucocorticoide en lugar del grupo sulfato de las moléculas de SDS presentes sobre el látex. Suponiendo que las dos constantes de ionización del grupo fosfato, que se encuentra formando un éster con la molécula de betametasona son:

$K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$ y $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ (Handbook of Chemistry and Physics, 1981), para valores de pH próximo a 2 todas las

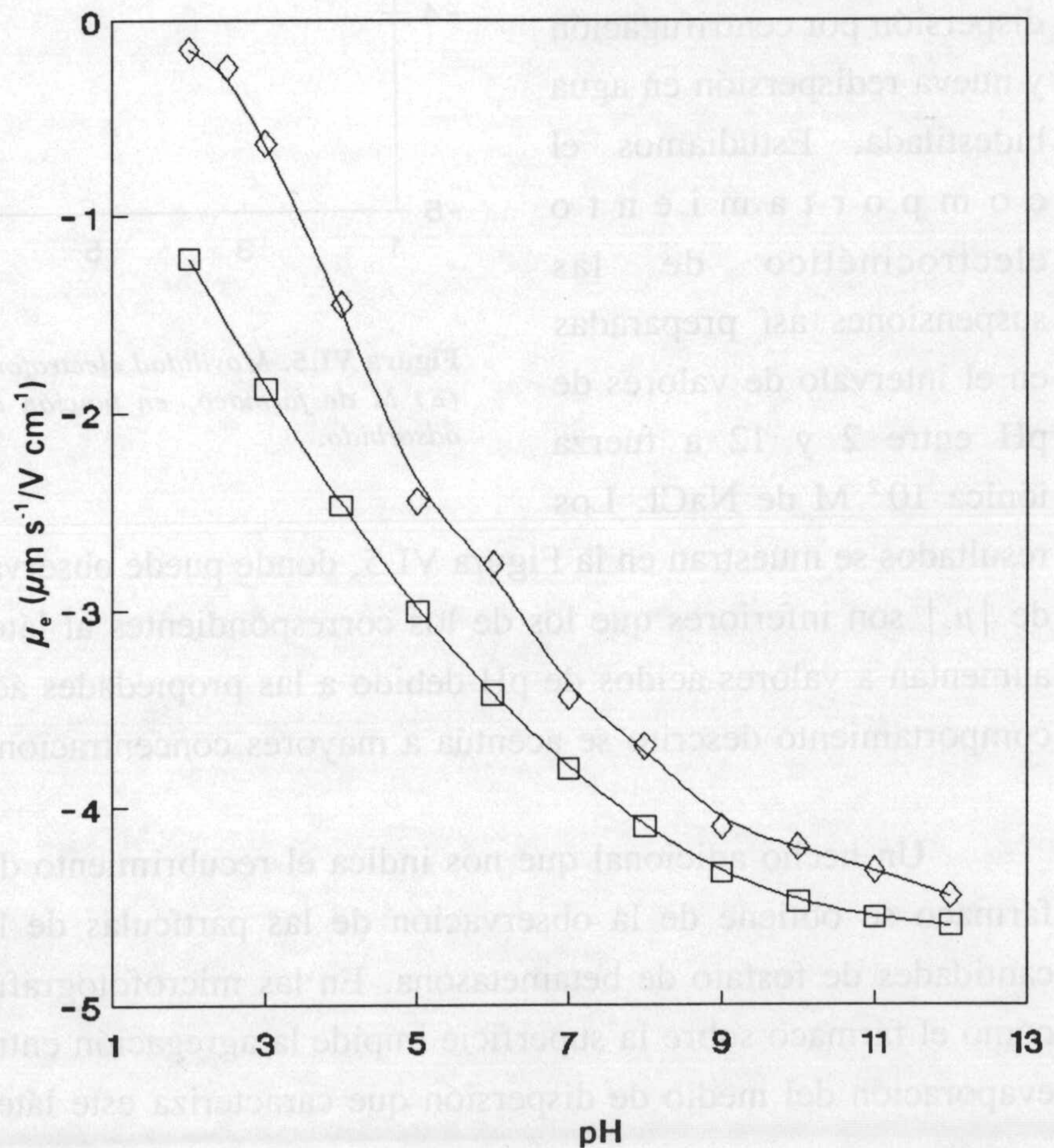


Figura VI.4. Movilidad del látex con 5×10^{-4} M de fármaco (♦) en función del pH. μ_e del látex en ausencia de fármaco (□). (Fuerza iónica 10^{-2} M).

VI. Interacción con fármacos

moléculas estarían en forma protonada y la movilidad de la suspensión estaría próxima a cero.

Este resultado se obtiene tras otra experiencia en la que después de tener en equilibrio durante 24 horas muestras con distintas concentraciones de fosfato de betametasona (10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-2} M) se eliminó el glucocorticoide del medio de dispersión por centrifugación y nueva redispersión en agua bidestilada. Estudiamos el comportamiento electrocinético de las suspensiones así preparadas en el intervalo de valores de pH entre 2 y 12 a fuerza iónica 10^{-2} M de NaCl. Los

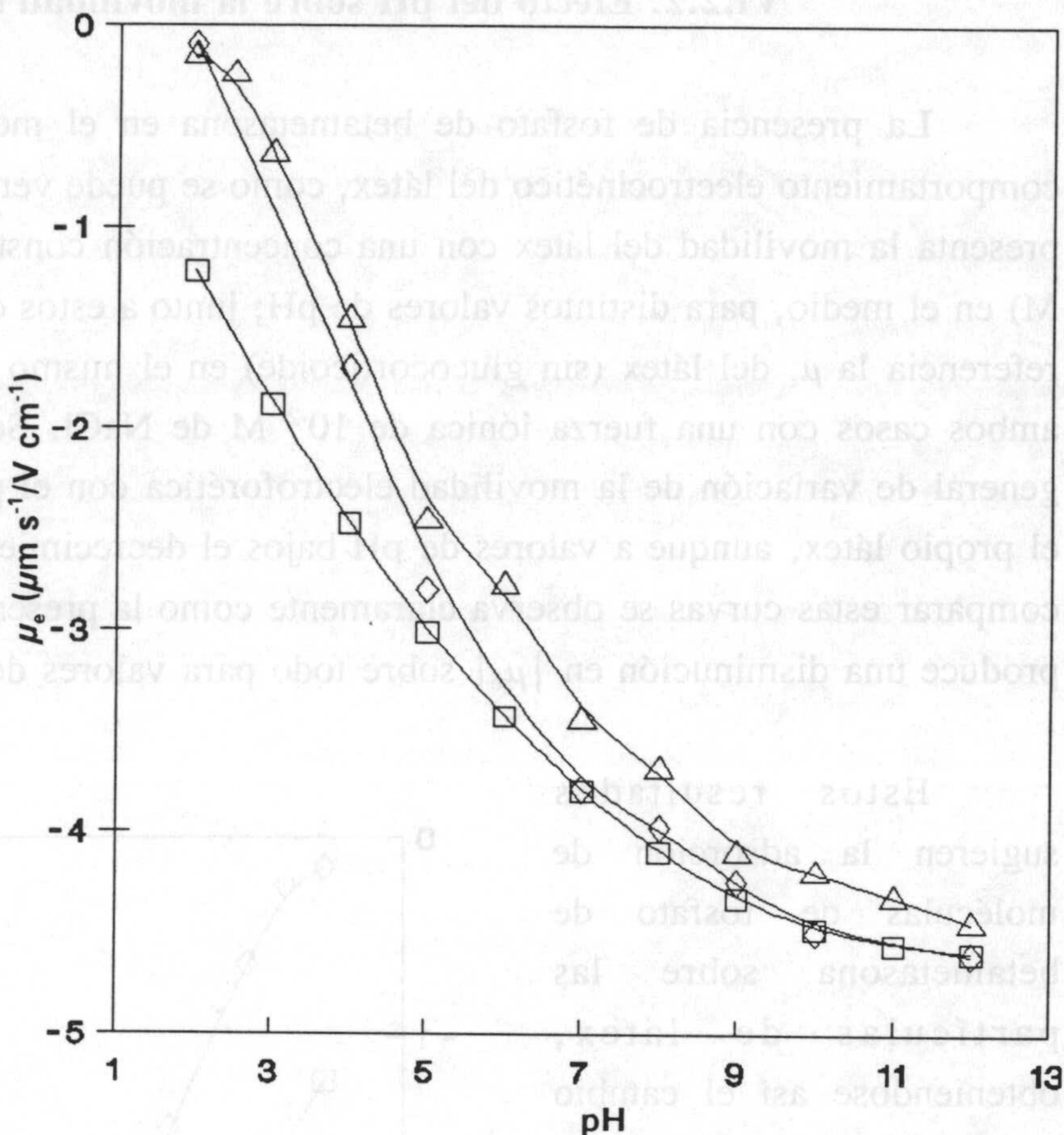


Figura VI.5. Movilidad electroforética del látex a: 0 (\square), 10^{-4} (\diamond) y 10^{-2} (\triangle) M de fármaco, en función del pH. Tras eliminar el fármaco no adsorbido.

resultados se muestran en la Figura VI.5, donde puede observarse de nuevo cómo los valores de $|\mu_e|$ son inferiores que los de los correspondientes al látex sin fármaco; las diferencias aumentan a valores ácidos de pH debido a las propiedades ácido-base del grupo fosfato. El comportamiento descrito se acentúa a mayores concentraciones iniciales de fármaco.

Un hecho adicional que nos indica el recubrimiento de las partículas de látex por el fármaco se obtiene de la observación de las partículas de látex en presencia de distintas cantidades de fosfato de betametasona. En las microfotografías (Figura VI.6) se puede ver cómo el fármaco sobre la superficie impide la agregación entre las partículas de látex con la evaporación del medio de dispersión que caracteriza este látex.

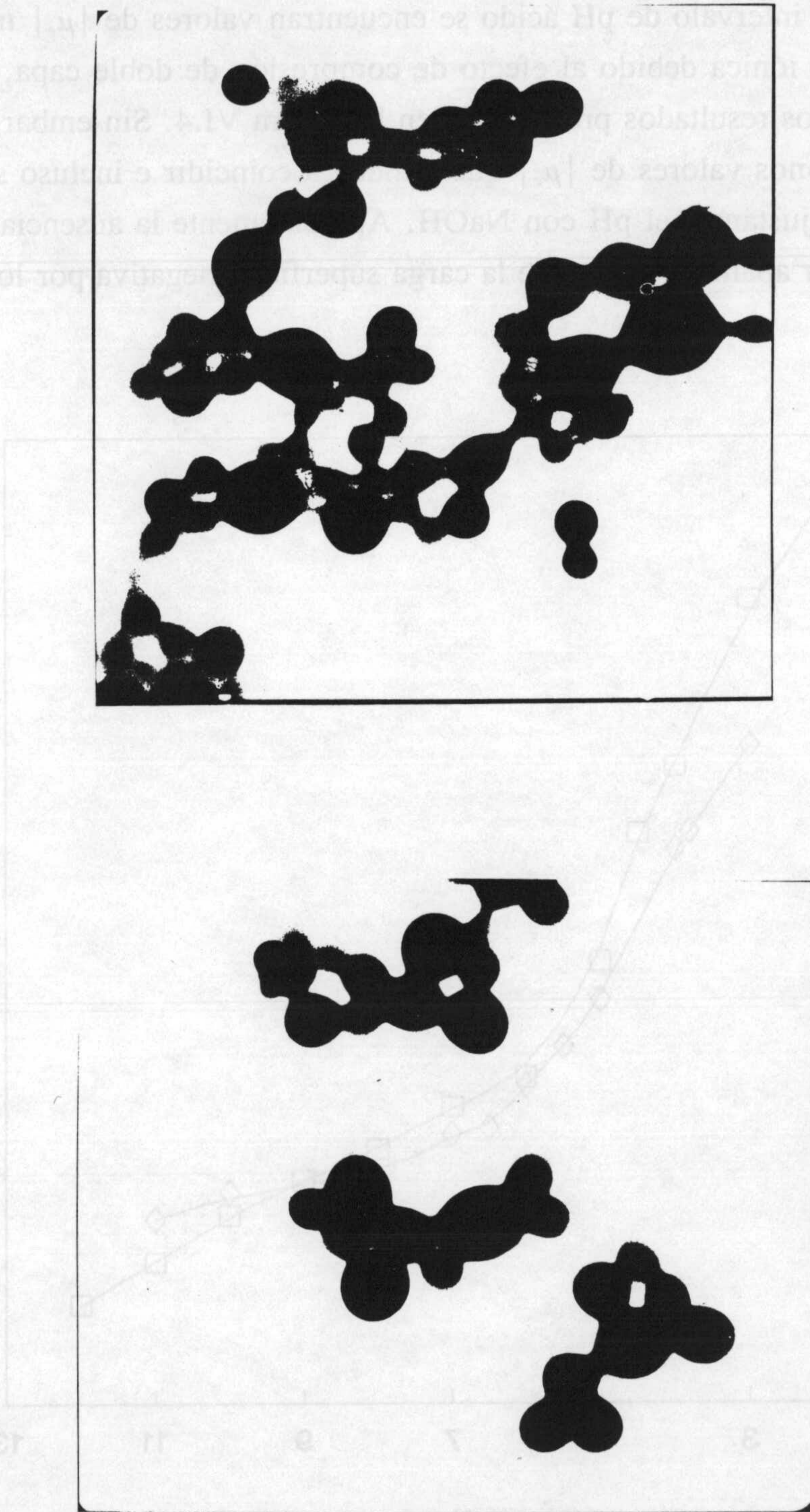


Figura VI.6. Microfotografías del látex con distintas cantidades de fármaco. $10^{-3}M$ (superior) y $10^{-2}M$ (inferior).

VI. Interacción con fármacos

En la Figura VI.7 se presenta la μ_e del látex en presencia de una concentración constante de fosfato de betametasona (5×10^{-4} M), para distintos valores de pH (2-12) en diferentes medios: fijando la fuerza iónica del medio (10^{-2} M NaCl) y sin fijar la fuerza iónica del medio. En el intervalo de pH ácido se encuentran valores de $|\mu_e|$ más pequeños cuando se fija la fuerza iónica debido al efecto de compresión de doble capa, como puede deducirse a la vista de los resultados presentados en la Figura VI.4. Sin embargo, a valores de pH básicos encontramos valores de $|\mu_e|$ que tienden a coincidir e incluso se hacen más pequeños cuando sólo ajustamos el pH con NaOH. Aparentemente la ausencia de iones Cl⁻ debe favorecer un mejor apantallamiento de la carga superficial negativa por los iones Na⁺.

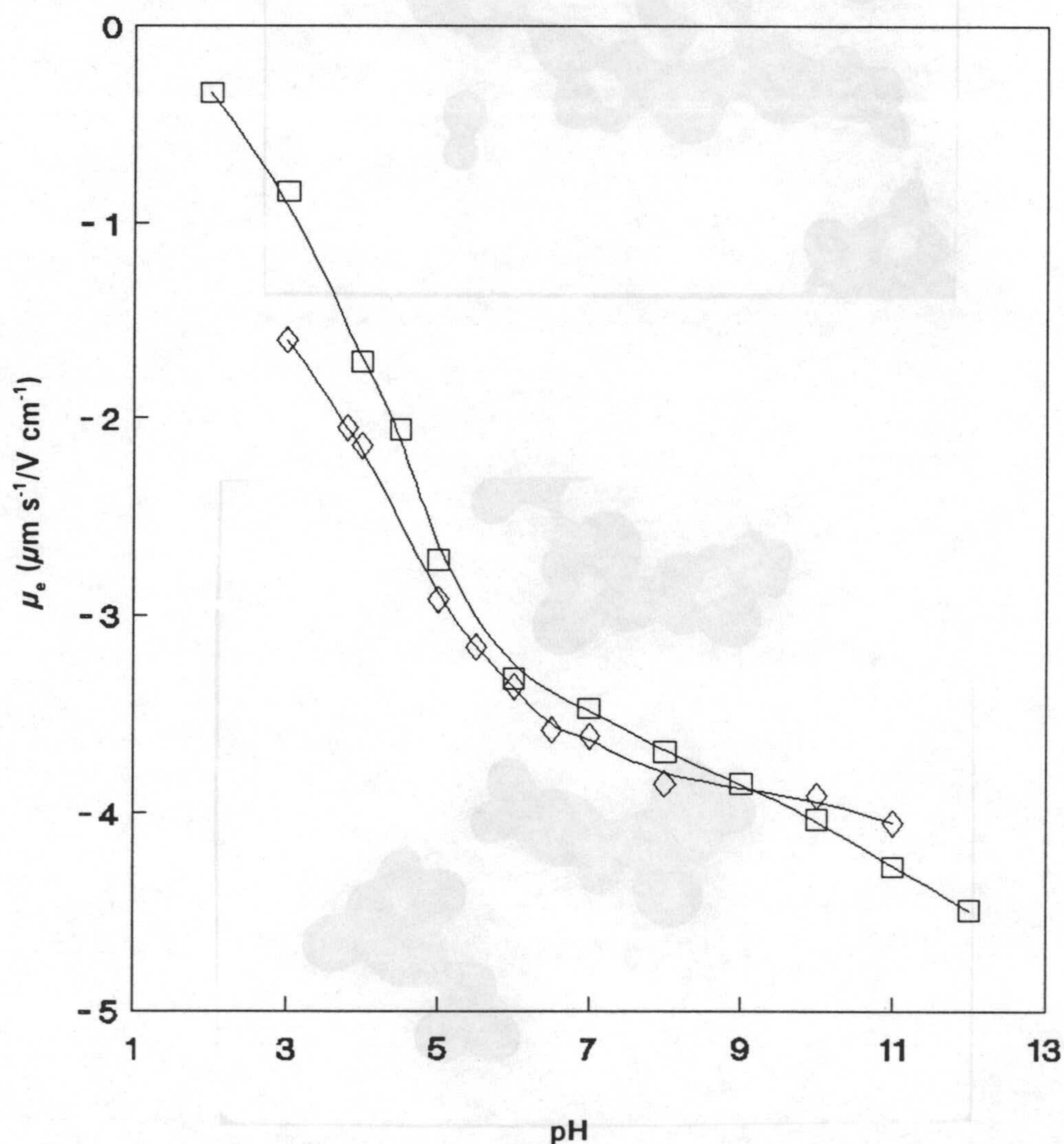


Figura VI.7. Movilidad del látex en presencia de una concentración constante de fosfato de betametasona (5×10^{-4} M) con (□) y sin (◇) fuerza iónica (10^{-2} M NaCl).

Por último, presentamos el comportamiento electrocinético del látex con una concentración constante de fosfato de betametasona (5×10^{-4} M) cuando se utilizan disoluciones tampón para fijar el pH del medio. Estos resultados se presentan en la Figura VI.8 junto a los valores de movilidad electroforética del látex sin fármaco en las mismas condiciones. Al contrario de lo que se observa al fijar el pH con la adición de HCl y NaOH, se encuentra que la utilización de estas disoluciones tampón incrementa notablemente la $|\mu_e|$ del sistema.

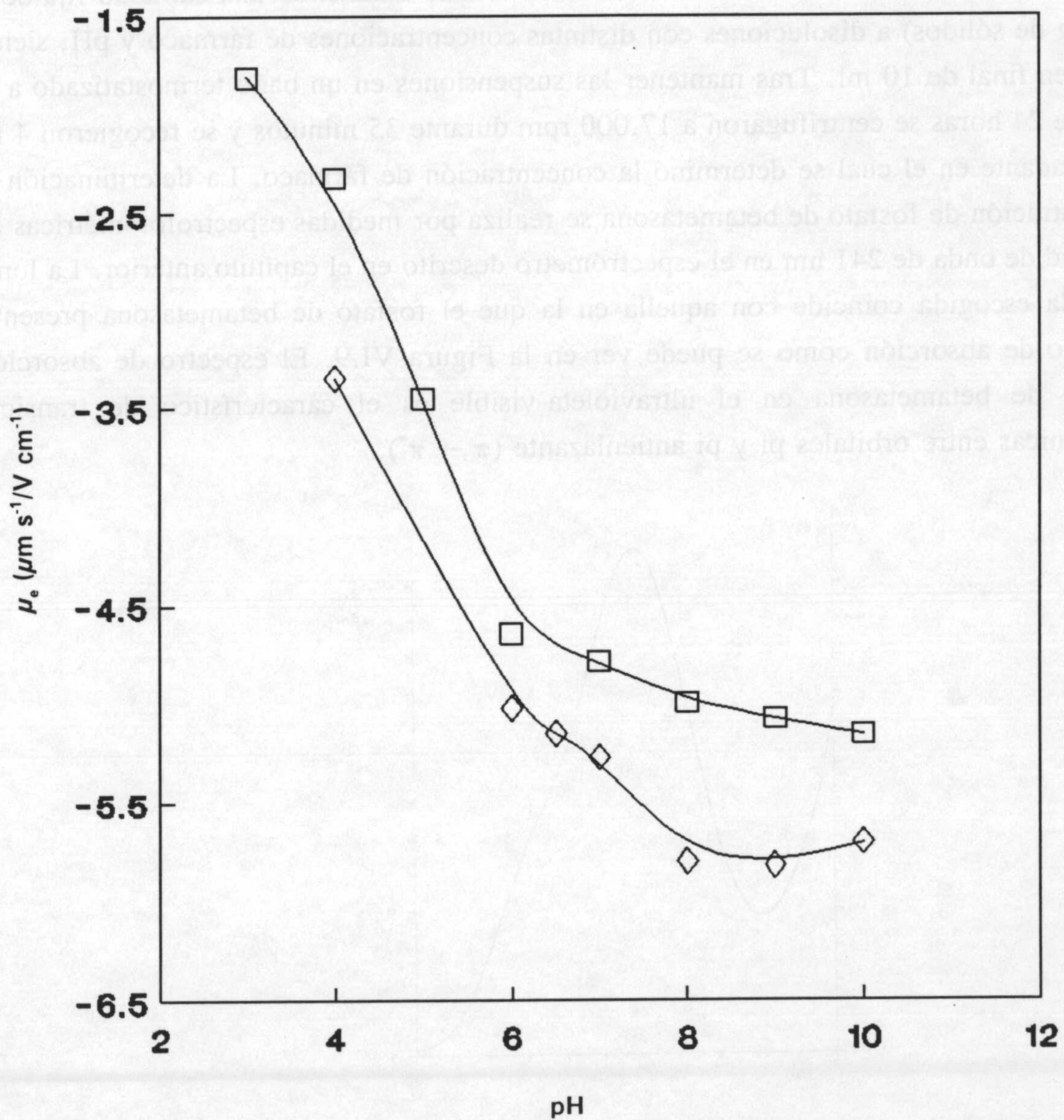


Figura VI.8. Movilidad electroforética del látex sin (□) y con 5×10^{-4} M de fármaco (◇). pH regulado con disoluciones tampón.

VI. Interacción con fármacos

VI.3. ADSORCIÓN DE FÁRMACO.

La evaluación del látex para su posible utilización como sistema de liberación de fármacos debe incluir, entre otras experiencias de análisis de la interacción fármaco-látex, la medida directa de la adsorción sobre las partículas del mismo, así como las distintas condiciones del medio que optimicen este proceso. Por esto, debemos estudiar la influencia sobre el proceso de adsorción de la concentración inicial de fármaco, el valor de pH y la fuerza iónica del medio.

La medida de adsorción del fármaco se realizó añadiendo una cantidad fija de látex (76 mg de sólidos) a disoluciones con distintas concentraciones de fármaco y pH, siendo el volumen final de 10 ml. Tras mantener las suspensiones en un baño termostático a 25°C durante 24 horas se centrifugaron a 17.000 rpm durante 35 minutos y se recogieron 4 ml de sobrenadante en el cual se determinó la concentración de fármaco. La determinación de la concentración de fosfato de betametasona se realiza por medidas espectrofotométricas a una longitud de onda de 241 nm en el espectrómetro descrito en el capítulo anterior. La longitud de onda escogida coincide con aquella en la que el fosfato de betametasona presenta un máximo de absorción como se puede ver en la Figura VI.9. El espectro de absorción de fosfato de betametasona en el ultravioleta-visible es el característico de transiciones electrónicas entre orbitales pi y pi antienlazante ($\pi \rightarrow \pi^*$).

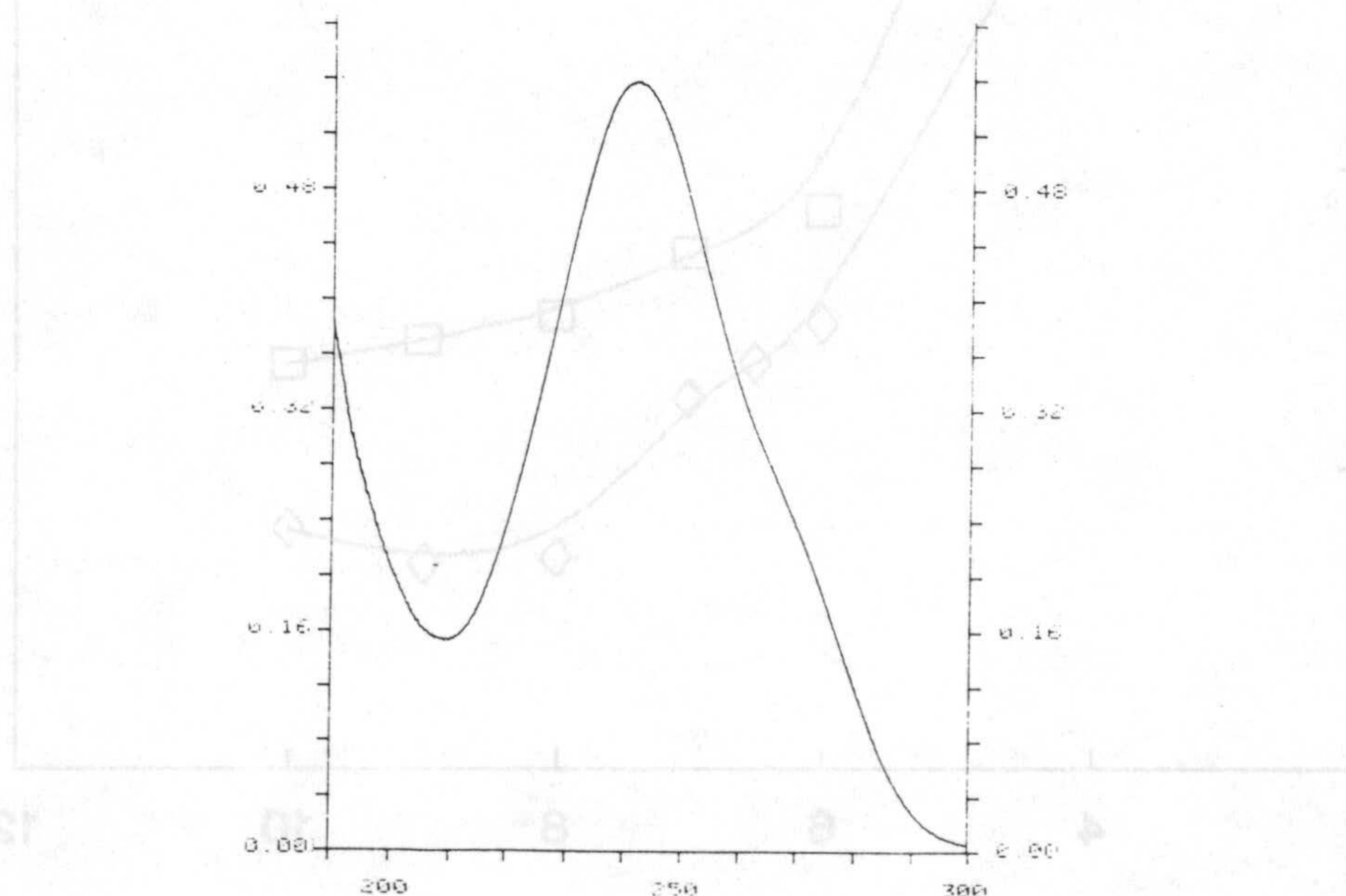


Figura VI.9. Espectro de absorción de fosfato de betametasona en ultravioleta-visible.

Para determinar la concentración de fosfato de betametasona en disolución se debe obtener la recta de calibrado de fosfato de betametasona para concentraciones conocidas, (Figura VI.10). La ecuación de la recta de ajuste obtenida por mínimos cuadrados es:

$$\log A = 4.09 + 0.988 \log C$$

(siendo A la absorbancia y C la concentración en moles por litro), a partir de la cual se obtendrán los datos de concentración de fosfato de betametasona presente en los sobrenadantes midiendo la absorción de los mismos.

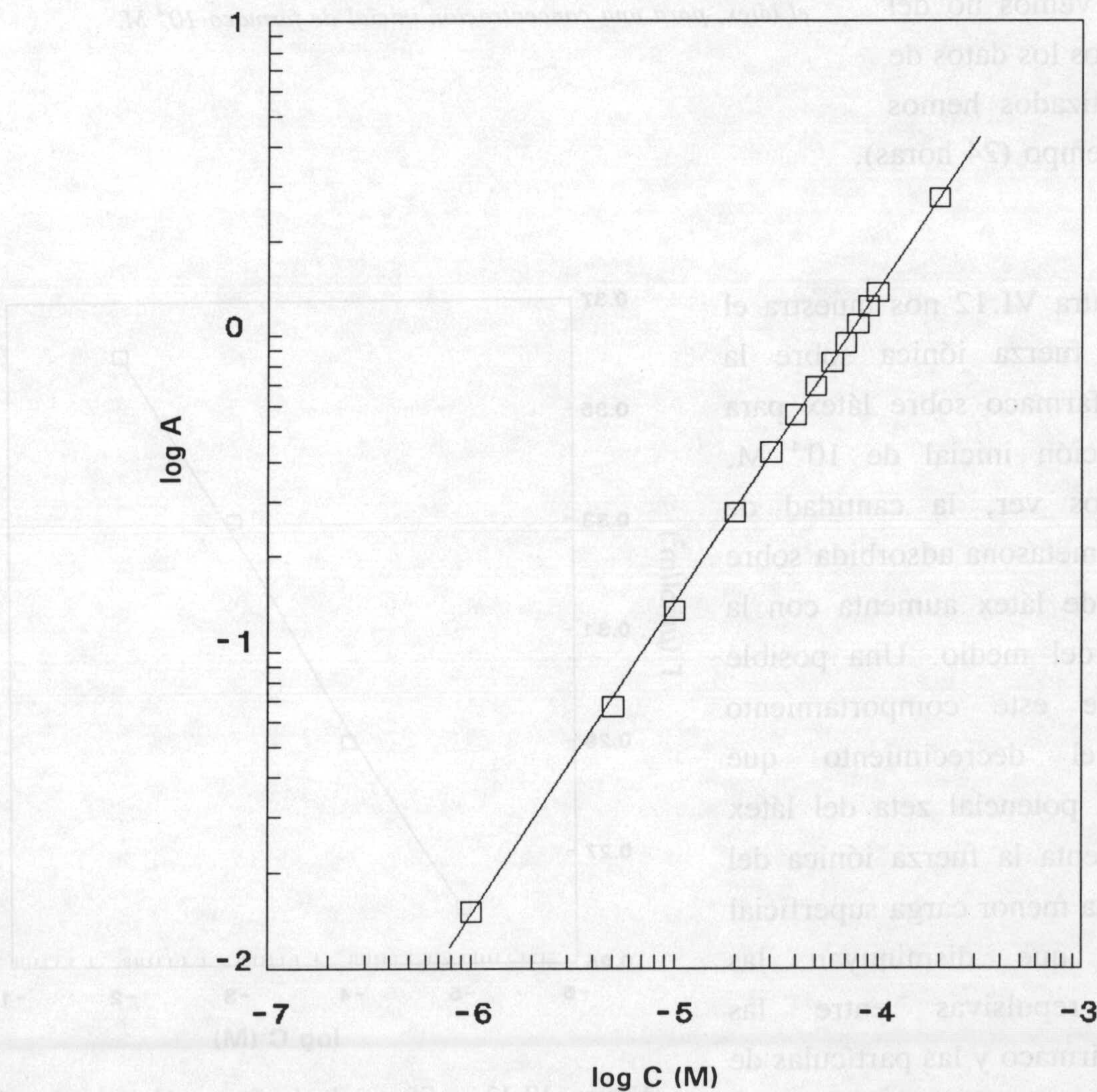


Figura VI.10. Absorción en función de la concentración de fosfato de betametasona. Recta de calibrado.

VI. Interacción con fármacos

La determinación del tiempo necesario para obtener el equilibrio adsorbato-adsorbente se realiza mediante un estudio de la cinética de adsorción del fármaco. Los resultados se presentan en la Figura VI.11. Después de 24 horas de equilibrio, el proceso de adsorción se ha realizado en una importante extensión, aunque como vemos no del todo. Para todos los datos de adsorción analizados hemos tomado este tiempo (24 horas).

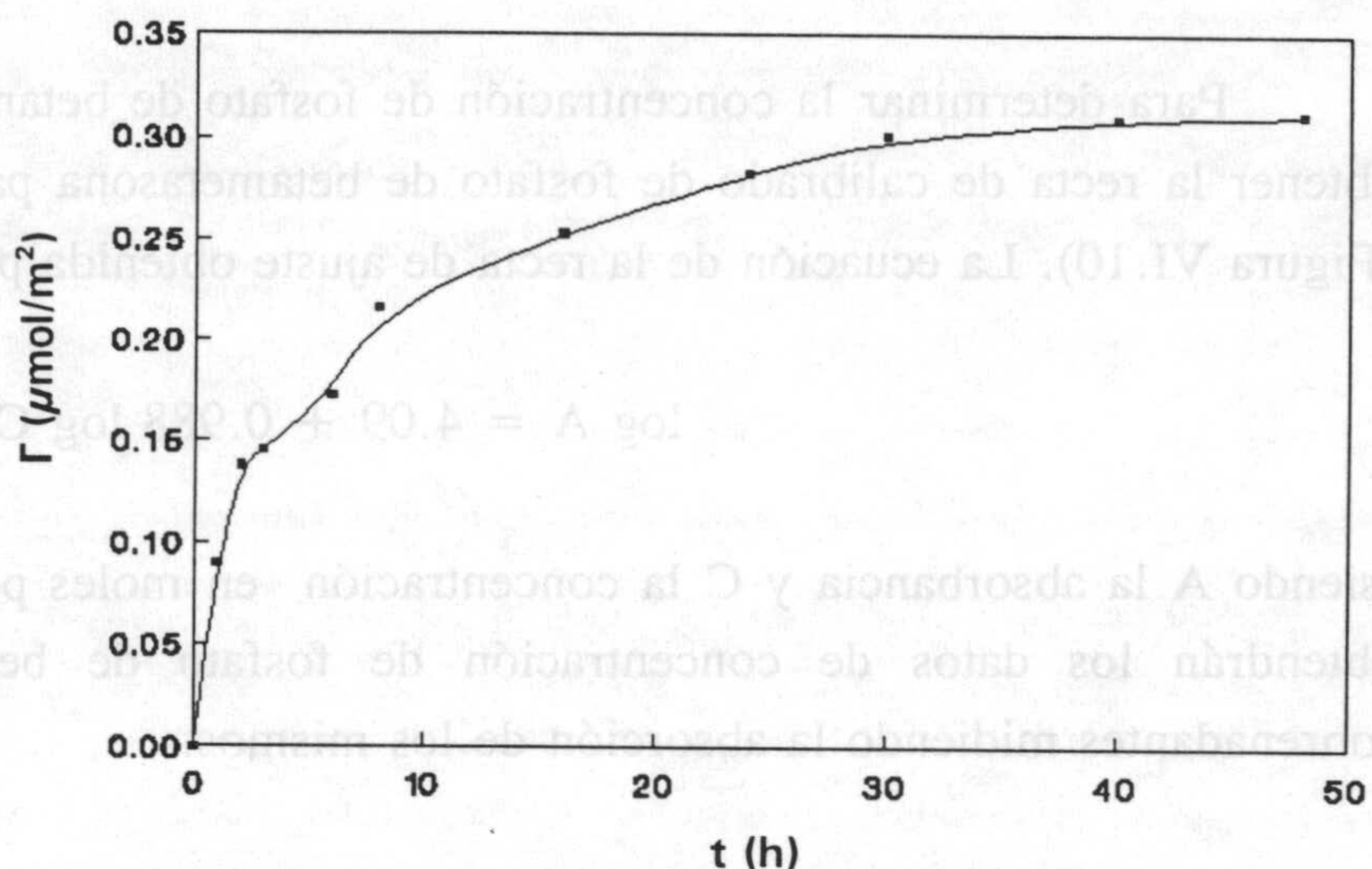


Figura VI.11. Cinética de adsorción de fosfato de betametasona sobre el látex, para una concentración inicial de fármaco 10^{-4} M.

La Figura VI.12 nos muestra el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de fármaco sobre látex para una concentración inicial de 10^{-4} M. Como podemos ver, la cantidad de fosfato de betametasona adsorbida sobre las partículas de látex aumenta con la fuerza iónica del medio. Una posible explicación de este comportamiento puede ser el decrecimiento que experimenta el potencial zeta del látex conforme aumenta la fuerza iónica del medio. Así, una menor carga superficial puede hacer que disminuyan las interacciones repulsivas entre las moléculas de fármaco y las partículas de látex, ambas cargadas negativamente.

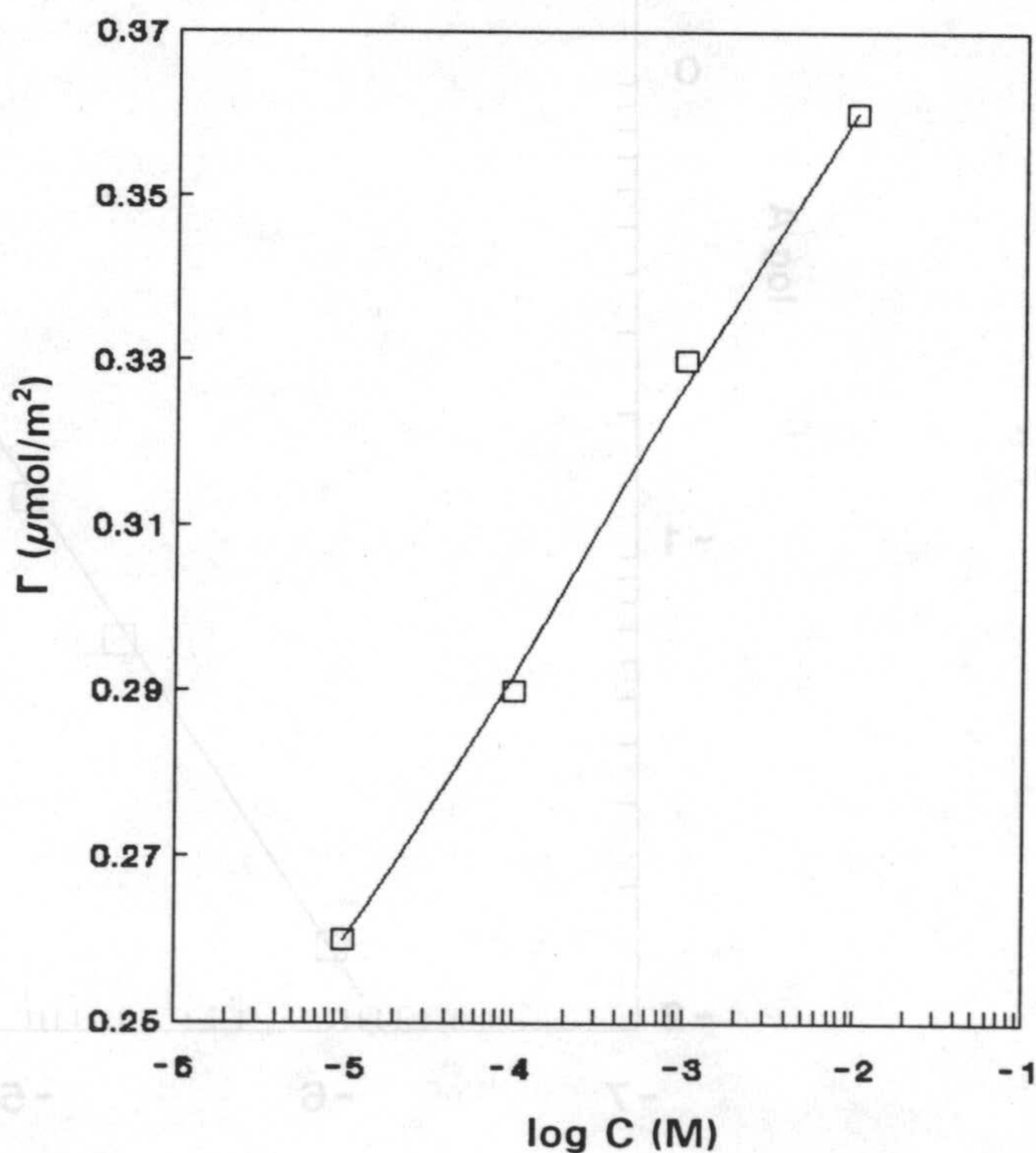


Figura VI.12. Efecto de la fuerza iónica sobre la cantidad de fármaco adsorbida. Concentración inicial de fármaco 10^{-4} M.

VI.3.1. Efecto del pH.

El efecto del pH sobre la adsorción de fosfato de betametasona se muestra en la Figura VI.13. La adsorción se ve favorecida a valores de pH ligeramente ácidos (pH 5 y 6), cuando tanto el fármaco como las partículas de látex están moderadamente cargadas. En el intervalo de valores de pH estudiado (3-12) tanto las partículas de látex como las moléculas de glucocorticoide presentan carga negativa, (Figura VI.14), por lo que la interacción entre ambas no está favorecida electrostáticamente. Así, para valores altos de pH el incremento de la carga negativa de las partículas de látex conlleva un decrecimiento en la adsorción por el aumento de la repulsión electrostática entre el fosfato de betametasona y las partículas de látex.

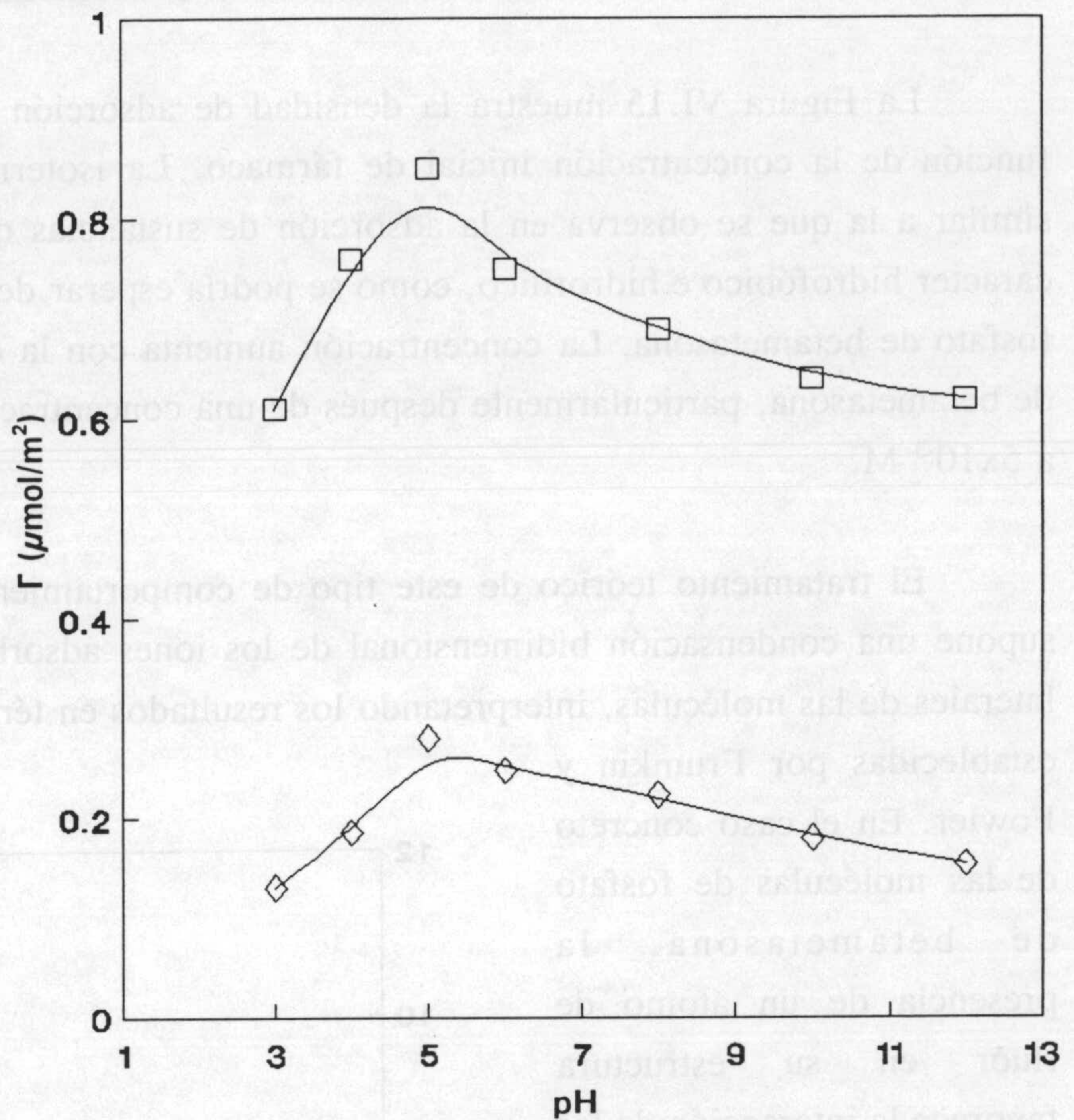


Figura VI.13. Efecto del pH sobre la cantidad de fármaco adsorbido, para dos concentraciones iniciales del mismo: 10^{-4} M (\diamond) y 5×10^{-4} (\square).

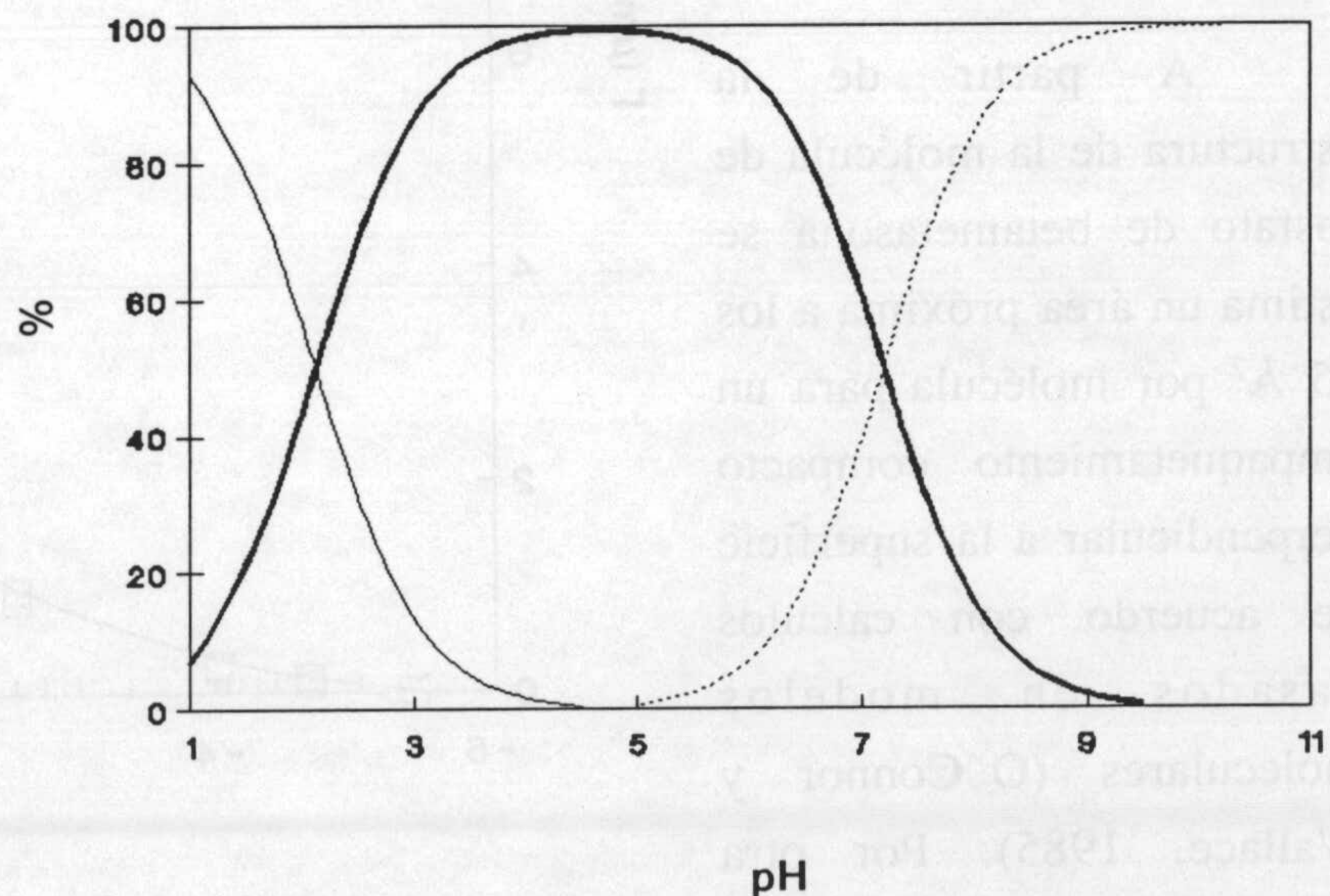


Figura VI.14. Concentración relativa de las distintas especies existentes en disolución de fosfato de betametasona. AH_2 (—), AH^- (— · —) y A^{2-} (····).

VI. Interacción con fármacos

VI.3.2. Efecto de la concentración.

La Figura VI.15 muestra la densidad de adsorción de fosfato de betametasona en función de la concentración inicial de fármaco. La isoterma de adsorción encontrada es similar a la que se observa en la adsorción de sustancias que tienen de forma simultanea caracter hidrofóbico e hidrofílico, como se podría esperar de la estructura de la molécula de fosfato de betametasona. La concentración aumenta con la concentración inicial de fosfato de betametasona, particularmente después de una concentración de glucocorticoide próxima a 5×10^{-3} M.

El tratamiento teórico de este tipo de comportamiento realizado por Cases (1967) supone una condensación bidimensional de los iones adsorbidos a través de interacciones laterales de las moléculas, interpretando los resultados en términos de las isothermas teóricas establecidas por Frumkin y Fowler. En el caso concreto de las moléculas de fosfato de betametasona, la presencia de un átomo de fluor en su estructura favorece la interacción de las moléculas de fármaco por enlace de hidrógeno.

A partir de la estructura de la molécula de fosfato de betametasona se estima un área próxima a los 25 \AA^2 por molécula para un empaquetamiento compacto perpendicular a la superficie de acuerdo con cálculos basados en modelos moleculares (O'Connor y Wallace, 1985). Por otra parte, a partir de isothermas

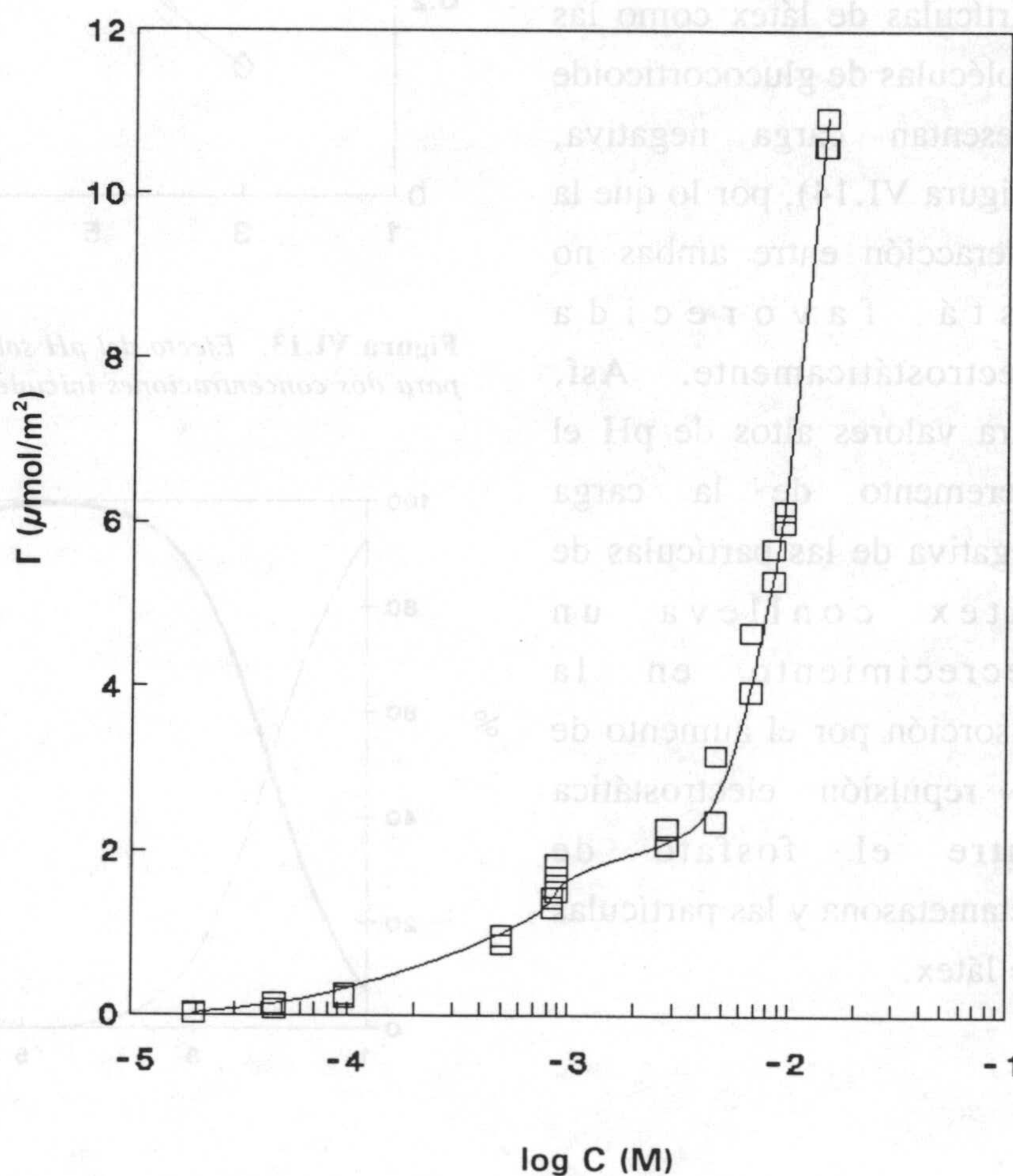


Figura VI.15. Densidad de adsorción de fosfato de betametasona en función de la concentración inicial de fármaco.

presión superficial-área molecular (π -A) se obtienen valores de área superficial mayores, aproximadamente de 40-50 Å² (Gálvez y col., 1991) para moléculas con una estructura química similar. Para nuestros cálculos de densidad de adsorción utilizamos estos últimos valores (45 Å²) que creemos más próximos al hecho experimental. Teniendo en cuenta este valor, la densidad de adsorción para la obtención de una monocapa con una disposición de moléculas en posición vertical se establece en 4.25 μmol/m², que se encuentra para una concentración inicial de glucocorticoide de 6x10⁻³ M. Para esta concentración, como se puede ver en la Figura VI.14, se encuentra experimentalmente el comienzo de un tramo prácticamente vertical en la isoterma. Sin embargo, si pensamos en un recubrimiento con una disposición de moléculas de fosfato de betametasona en posición horizontal respecto de la superficie de la partícula de látex, para lo cual estimamos un área de 125 Å² por molécula, el recubrimiento de las partículas de látex se obtendría para una densidad de adsorción de 1.6 μmol/m². Esta densidad de adsorción se encuentra para una concentración inicial de fosfato de betametasona de 5x10⁻⁴ M.

Teniendo en cuenta las estimaciones anteriores y la forma de la isoterma podemos tener una idea del proceso de adsorción de fosfato de betametasona sobre las partículas de látex: en un primer estadio se produce la adsorción de fármaco gracias a la interacción fármaco-látex hasta la formación de una primera monocapa para concentraciones $\approx 5 \times 10^{-4}$ M de glucocorticoide. Un incremento en la concentración de fármaco en el medio conlleva un mayor empaquetamiento hasta una concentración de $\approx 5 \times 10^{-3}$ M, mientras que para concentraciones de fármaco superiores se produce la deposición en forma de multicapas sobre la superficie de las partículas.

VI. Interacción con fármacos

VI.4. ANÁLISIS IR.

La hipótesis planteada a partir de medidas de movilidad electroforética y de la isoterma de adsorción se ve confirmada con el estudio de espectros IR de muestras de látex que contienen distintas concentraciones de fosfato de betametasona, cuyo análisis nos sugiere el lugar de la molécula que interviene en la interacción fármaco-látex.

En la Figura VI.16 (a, b y c) se presentan los espectros de IR de látex con distintas concentraciones de fármaco: 0.1, 1 y 10 mM (Figura VI.16a), junto al espectro correspondiente al látex (Figura VI.16b) y al fosfato de betametasona (Figura VI.16c) como referencia. El aspecto más interesante de estos espectros se encuentra en el intervalo de frecuencia entre 1600 y 1750 cm^{-1} .

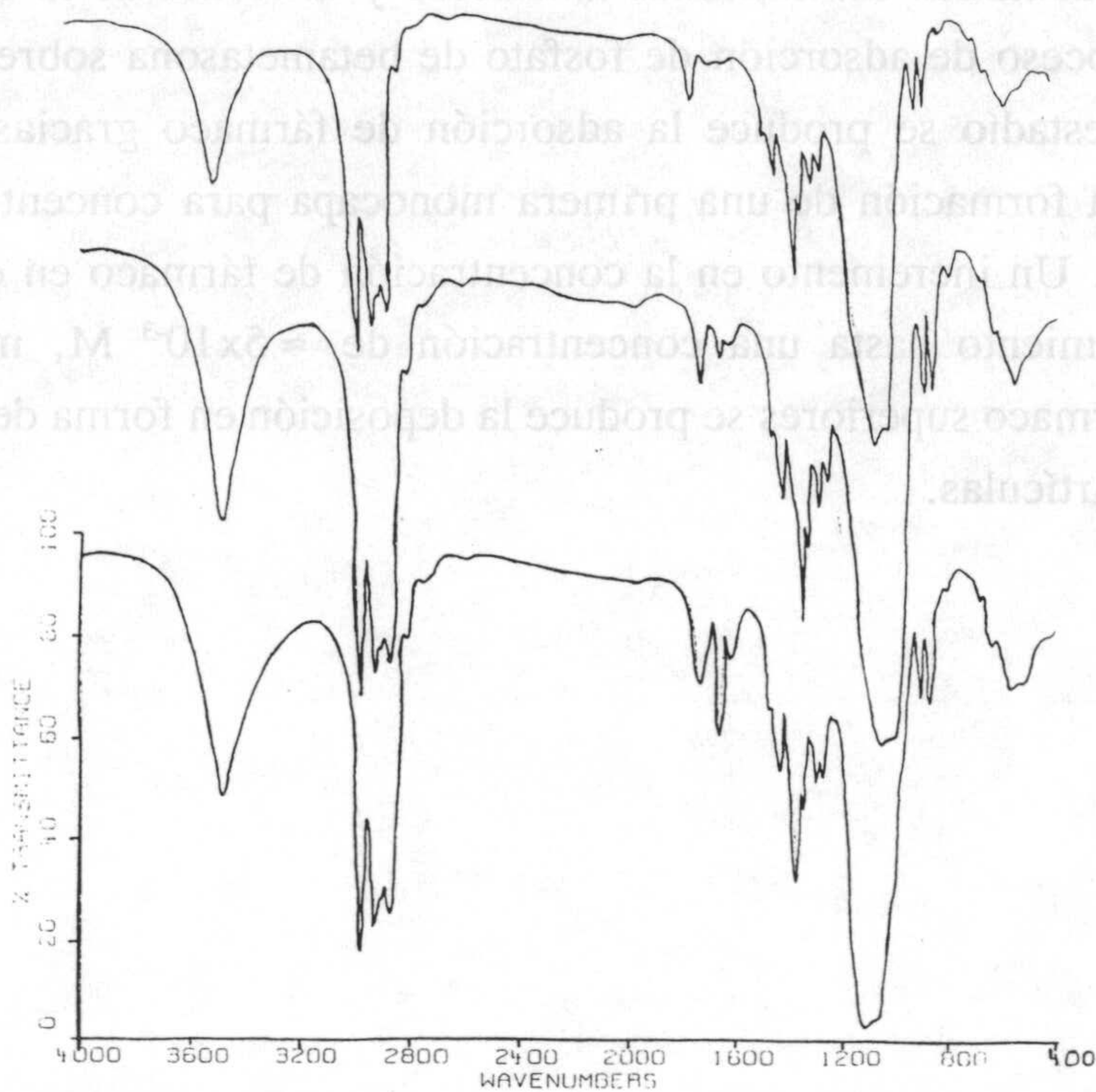


Figura VI.16a. Espectros de IR de látex con distintas concentraciones de fosfato de betametasona.

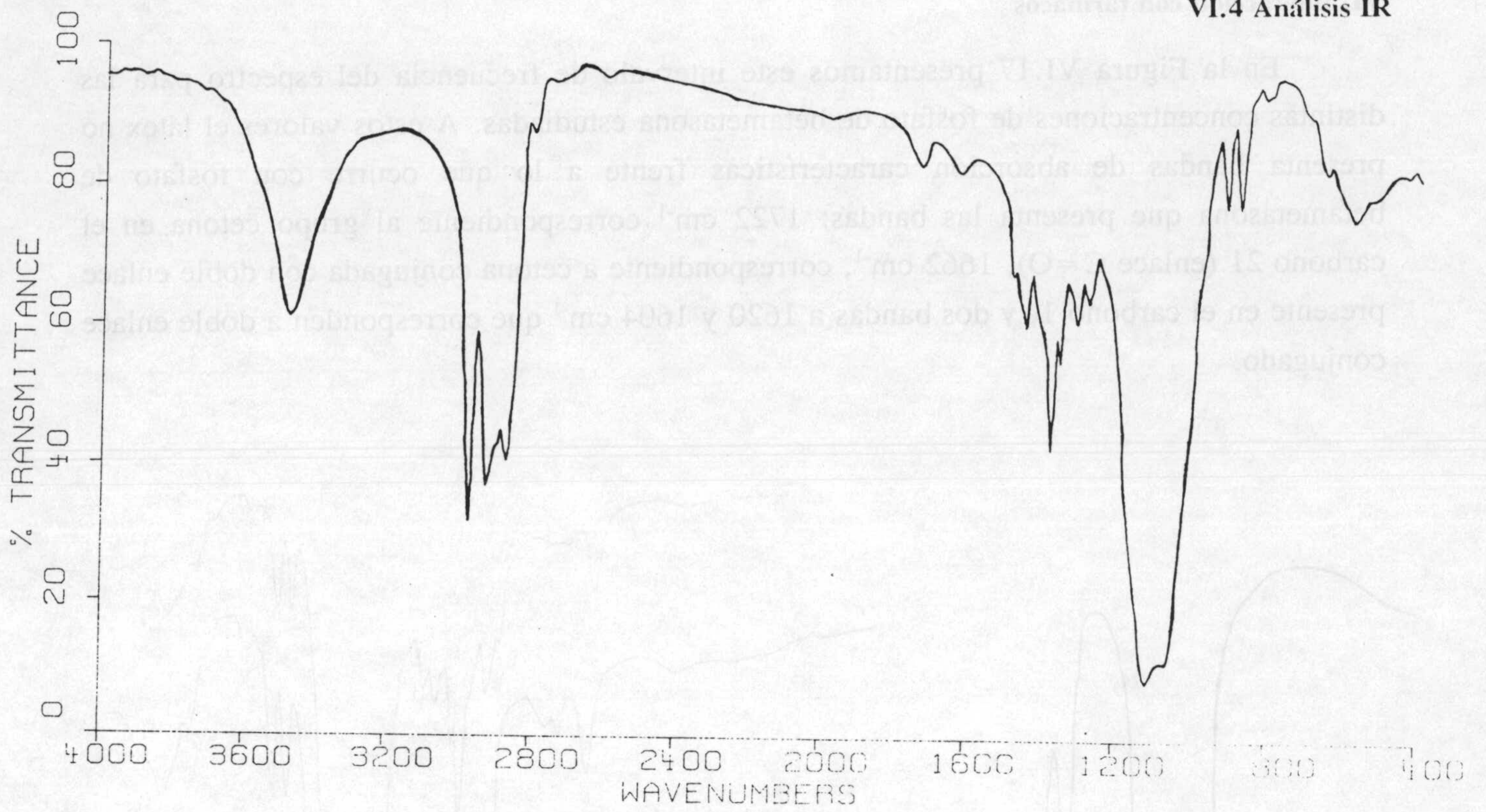


Figura VI.16b. Espectro de IR del látex.

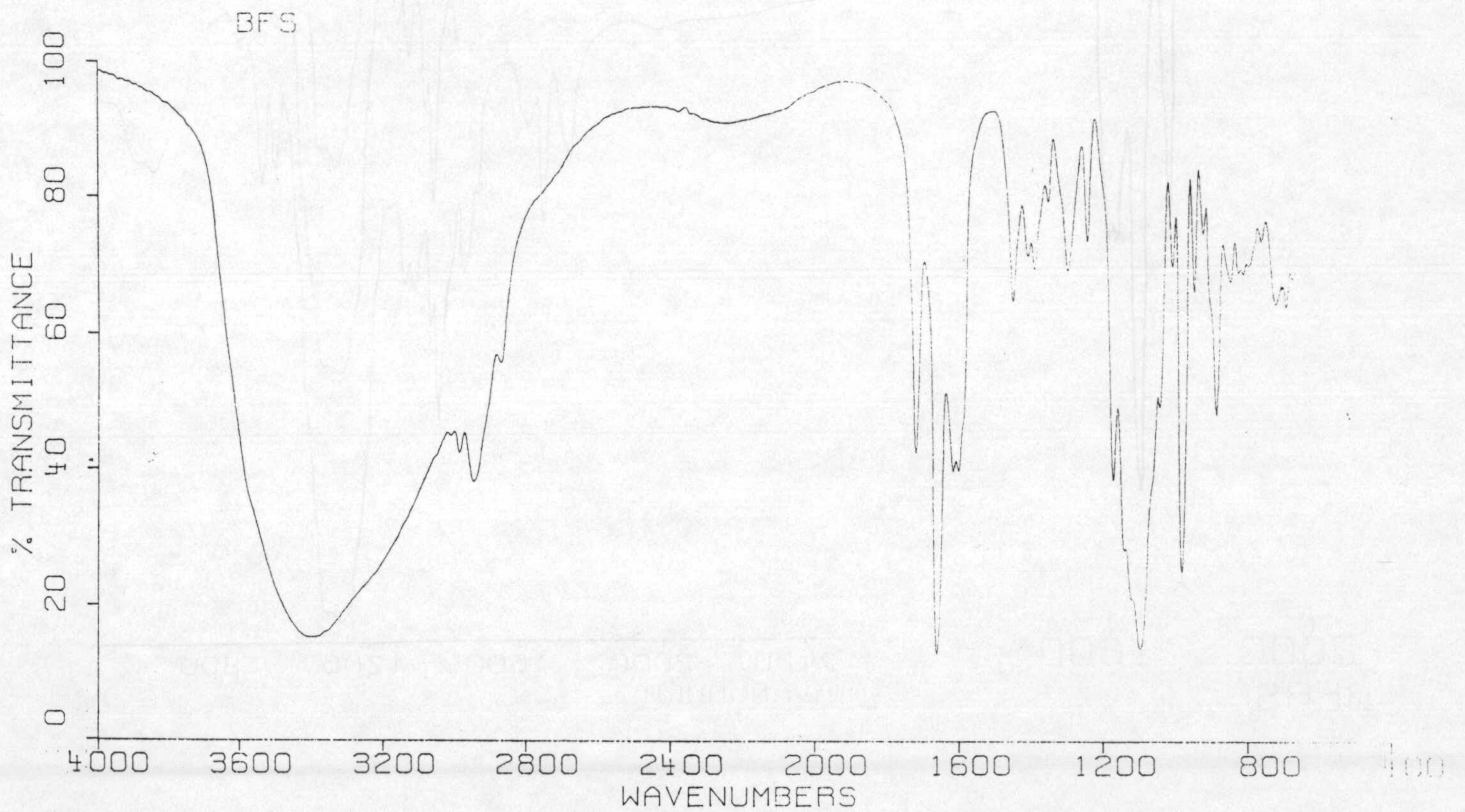


Figura VI.16c. Espectro de IR de fosfato de betametasona.

VI. Interacción con fármacos

En la Figura VI.17 presentamos este intervalo de frecuencia del espectro para las distintas concentraciones de fosfato de betametasona estudiadas. A estos valores el látex no presenta bandas de absorción características frente a lo que ocurre con fosfato de betametasona que presenta las bandas: 1722 cm^{-1} correspondiente al grupo cetona en el carbono 21 (enlace $\text{C}=\text{O}$), 1662 cm^{-1} , correspondiente a cetona conjugada con doble enlace presente en el carbono 1, y dos bandas a 1620 y 1604 cm^{-1} que corresponden a doble enlace conjugado.

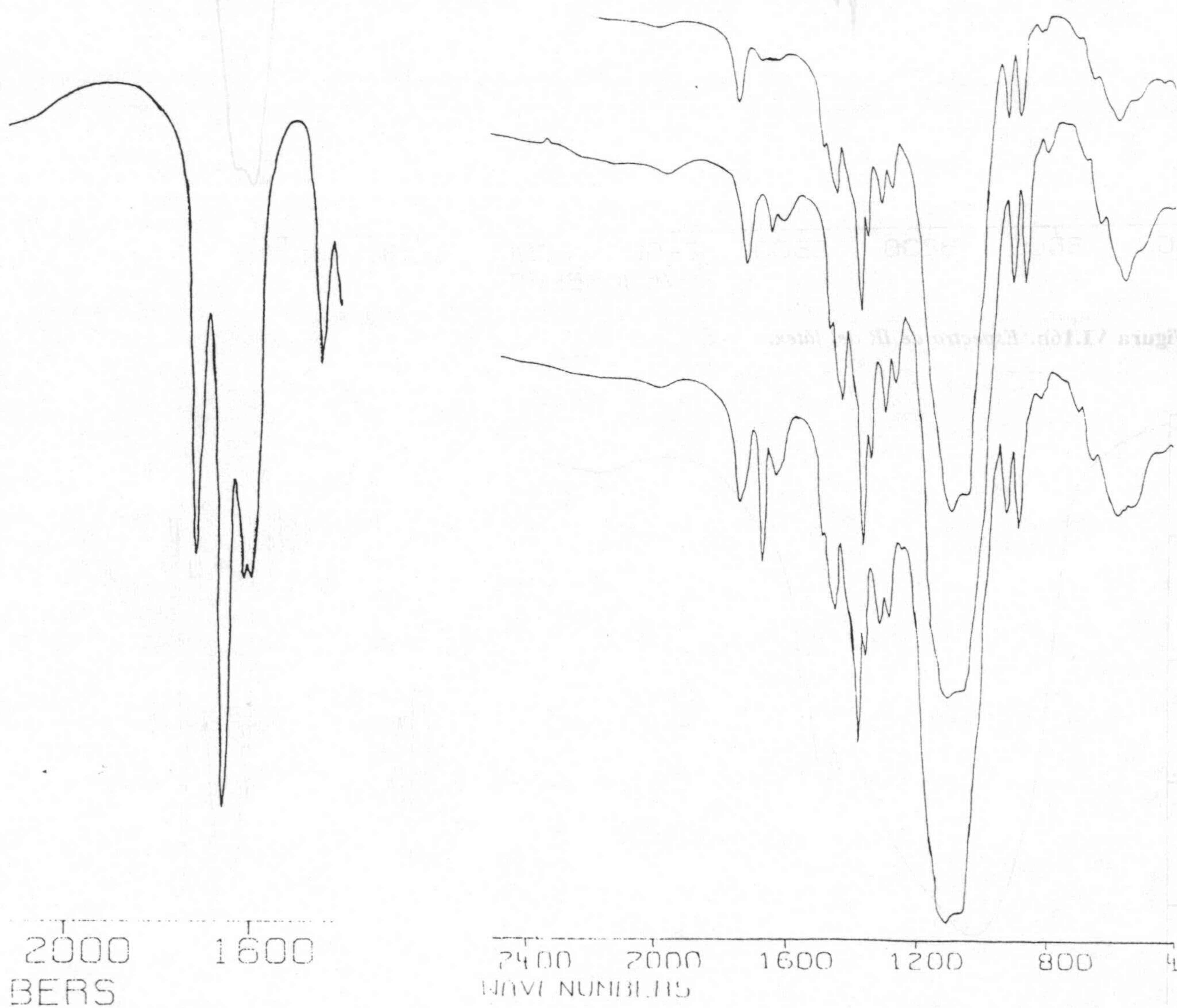


Figura VI.17. Espectro IR para distintas concentraciones de fosfato de betamatasona en el intervalo de frecuencia entre 1600 y 1750 cm^{-1} .

Podemos ver en esta Figura VI.17 cómo frente al aumento de la señal correspondiente al carbonilo de la cetona del C-21 (banda a 1722 cm^{-1}) con el aumento de la concentración de fármaco, la banda de doble enlace conjugado con la cetona en el C-1 empieza a aparecer para concentraciones de fosfato de betametasona de 10^{-3} M , aunque la banda es aún menor que la encontrada a 1722 cm^{-1} , al contrario de lo que se observa en el espectro de fosfato de betametasona. Para la concentración de 10^{-2} M de fármaco sí se encuentra una banda importante correspondiente a doble enlace carbono-carbono conjugado con cetona en el C-1. Esta banda presenta además una relación de absorbancia entre las distintas bandas similar a la que presenta el espectro del glucocorticoide.

Aunque la interpretación de los espectros de IR no es sencilla, estos resultados nos sugieren una interacción glucocorticoide-látex a través del anillo A del fosfato de betametasona que contiene el carbonilo conjugado con el doble enlace carbono-carbono, mediante una transferencia de carga que origine la pérdida parcial de esta estructura. Para concentraciones superiores, de nuevo se detecta la estructura, lo que estaría de acuerdo con una adsorción en multicapas del fármaco.

Podemos ver en esta Figura VI.17 como frente al aumento de la señal correspondiente al carbonilo de la cetona del C-21 (banda a 1722 cm^{-1}) con el aumento de la concentración de fármaco, la banda de doble enlace conjugado con la cetona en el C-1 empieza a aparecer para concentraciones de fósforo de betametasona de 10^{-5} M , aunque la banda es aún menor que la encontrada a 1722 cm^{-1} , al contrario de lo que se observa en el espectro de fósforo de betametasona. Para la concentración de 10^{-5} M de fármaco sí se encuentra una banda importante correspondiente a doble enlace carbono-carbono conjugado con cetona en el C-1. Esta banda presenta además una relación de absorbancia entre las distintas bandas similar a la que presenta el espectro del glucocorticoide.

Aunque la interpretación de los espectros de IR no es sencilla, estos resultados nos sugieren una interacción glucocorticoide-fármaco a través del anillo A del fósforo de betametasona que contiene el carbonilo conjugado con el doble enlace carbono-carbono, mediante una transferencia de carga que origine la pérdida parcial de esta estructura. Para concentraciones superiores, de nuevo se detecta la estructura, lo que estaría de acuerdo con una absorción en múltiples del fármaco.

VII. CONCLUSIONES

Del estudio realizado con el látex "Aquacoat" pueden extraerse las siguientes conclusiones generales:

I. Respecto de la caracterización del látex.

I.1. Las medidas de tamaño con microscopía electrónica y scattering casielástico de luz muestran que el látex está formado por partículas esféricas monodispersas, con un diámetro medio de 340 nm. La superficie específica del sistema es de 18.3 m²/g.

I.2. La carga superficial de las partículas estimada potenciométrica y conductimétricamente es de $3.6 \pm 0.4 \mu\text{C cm}^{-2}$. El origen de esta carga está en la disociación de las moléculas de dodecil sulfato sódico adsorbidas en el proceso de síntesis.

I.3. Los espectros IR del sólido obtenido por desecación del látex, similares a los de etilcelulosa, demuestran que no existen grupos ácido débil sobre la superficie de las partículas.

II. Caracterización electrocinética.

La caracterización electrocinética se ha llevado a cabo mediante determinaciones de movilidad electroforética y cálculo del potencial zeta de las suspensiones encontrándose que:

II.1. Las partículas tienen carga superficial negativa, creciente en valor absoluto con el pH. El potencial zeta varía entre -15 y -65 mV cuando el pH lo hace entre 2 y 12.

II.2. Cuando el pH es 4, la movilidad y el potencial ζ decrecen en valor absoluto al aumentar la concentración de los electrolitos LiCl, NaCl y KCl en el medio. Sin embargo, a pH 6 y 10, la movilidad muestra un máximo no justificable en términos de las teorías clásicas de los fenómenos electrocinéticos.

II.3. Este comportamiento anómalo, encontrado en otros sistemas altamente cargados puede justificarse por el fenómeno de conductancia superficial en la parte interna de la doble capa. Se discute la posibilidad de aplicar la teoría de Duhkin-Semenihkin a estos sistemas, ya que dicho modelo contempla la existencia de la conductancia superficial.

II.4. Los electrolitos BaCl₂ y CaCl₂ disminuyen de manera monótona la movilidad y el potencial zeta al aumentar su concentración en el medio de dispersión.

II.5. Cuando se varía el pH en presencia de distintas concentraciones de MgSO₄, se observan cambios de signo en la movilidad electroforética y el potencial ζ , que se asocian con la precipitación de Mg(OH)₂ sobre las partículas de látex. Un comportamiento similar se observa en presencia de disoluciones de sales de La³⁺ y Al³⁺, dado el carácter hidrolizable de estos cationes.

II.6. Se encuentra un considerable aumento del valor absoluto de la movilidad electroforética al aumentar la concentración de iones idénticos o similares a los que se supone que existen en la superficie de las partículas. El valor de

VII. Conclusiones

movilidad en presencia de dodecil sulfato es similar al obtenido con aniones con dos cargas negativas (sulfato y sulfito), lo que sugiere la adsorción de los mismos sobre las partículas del látex. El efecto del dodecil sulfato sódico es mayor cuanto menor es el pH. Los valores obtenidos de ΔG están en buen acuerdo con los encontrados por otros autores para la adsorción de SDS sobre sistemas similares.

II.7. También se produce adsorción específica del tensioactivo catiónico cloruro de dodecil-trimetil amonio, mayor en este caso al aumentar el pH. Este tensioactivo es capaz de cambiar el signo negativo de la carga superficial del látex. Los valores de ΔG están en buen acuerdo con los presentados por otros autores para la adsorción del bromuro de dodecil-trimetil amonio sobre látex de poliestireno.

II.8. Se puede concluir que la interacción que posibilita la adsorción de tensioactivos es de tipo hidrofóbico.

III. Sobre la estabilidad del látex.

III.1. Utilizando datos experimentales de variación de la turbidez de la suspensión con el tiempo, se ha caracterizado la estabilidad del látex en distintas condiciones de manera reproducible.

III.2. Los sistemas estudiados se hacen muy inestables a bajos valores de pH, mientras que para $\text{pH} \geq 5$ puede decirse que son esencialmente estables.

III.3. También se encuentra inestabilidad cuando la concentración supera los valores de: 150 mM (1-1), 22 mM (2-1) y 1.5 mM (3-1).

III.4. Los valores encontrados para las componentes de la energía libre superficial del látex, obtenidos a partir de medidas de ángulos de contacto, son propios de un sólido de baja energía libre superficial.

III.5. Se han calculado las curvas de energía potencial de interacción entre partículas usando tanto la teoría clásica DLVO, como el modelo extendido en el que se incluyen interacciones polares. Estimando adecuadamente la constante de Hamaker se encuentra un buen acuerdo teoría-experimento.

IV. Sobre la interacción de aminoácidos con el látex.

Como paso previo a la caracterización de moléculas biológicas más complejas con el sistema estudiado, se analizó el efecto de los aminoácidos alanina, glicina, treonina, ácido glutámico y lisina sobre las propiedades eléctricas superficiales del látex, así como la adsorción de algunos de ellos.

IV.1. De entre estos aminoácidos, son lisina y glicina los que ejercen mayor efecto sobre la movilidad electroforética de las partículas, a pesar de que la carga neta por molécula de ambos aminoácidos sea distinta. Nuestros resultados sugieren que no sólo la carga, sino también la polarizabilidad y el tamaño del grupo R de los aminoácidos puede afectar a la carga superficial del látex.

IV.2. La movilidad electroforética del látex en función del pH para los distintos aminoácidos estudiados muestra un pH característico, que llamamos pH_c , en el que la movilidad cambia desde valores menores a mayores en valor absoluto respecto del encontrado en ausencia de aminoácido. Este pH_c es diferente para cada aminoácido.

IV.3. Las determinaciones de adsorción, llevadas a cabo por el método de la ninhidrina, muestran que la adsorción es máxima, para lisina y ácido glutámico, cuando el pH del medio corresponde al punto isoeléctrico de la molécula. Para glicina no se encuentra ese máximo, lo que sugiere que la interacción electrostática no es el factor principal a considerar para explicar su adsorción.

V. Sobre la interacción del látex con fármacos.

Se ha investigado el efecto sobre las propiedades eléctricas de las partículas del látex, así como la adsorción, del fosfato disódico de betametasona, glucocorticoide utilizado en la práctica clínica en el tratamiento de problemas reumáticos e inflamatorios.

V.1. Las moléculas de este fármaco se adsorben sobre las partículas provocando una disminución de la carga superficial negativa, como lo demuestran los datos de movilidad electroforética y de adsorción del glucocorticoide, esta última determinada espectrofotométricamente.

V.2. El proceso de adsorción de fosfato de betametasona sobre las partículas de látex se produce, en un primer estadio, gracias a la interacción fármaco-látex hasta la formación de una primera monocapa para concentraciones $\approx 5 \times 10^{-4}$ M de glucocorticoide. Un incremento en la concentración de fármaco en el medio conlleva un mayor empaquetamiento hasta una concentración de $\approx 5 \times 10^{-3}$ M, y para concentraciones de fármaco superiores se produce la deposición en forma de multicapas sobre la superficie de las partículas.

V. Sobre la interacción del látex con fármacos

Se ha investigado el efecto sobre las propiedades eléctricas de las partículas del látex, así como la adsorción del fosfato disódico de betametasona, glucocorticoide utilizado en la práctica clínica en el tratamiento de problemas reumáticos e inflamatorios.

V.1. Las moléculas de este fármaco se adsorben sobre las partículas provocando una disminución de la carga superficial negativa, como lo demuestran los datos de movilidad electroforética y de adsorción del glucocorticoide, esta última determinada espectrofotométricamente.

V.2. El proceso de adsorción de fosfato de betametasona sobre las partículas de látex se produce en un primer estado, gracias a la interacción fármaco-látex hasta la formación de una primera monocapa por concentraciones $\approx 2 \times 10^{-4}$ M de glucocorticoide. Un incremento en la concentración de fármaco en el medio conlleva un mayor empacamiento hasta una concentración de $\approx 2 \times 10^{-3}$ M, y para concentraciones de fármaco superiores se produce la deposición en forma de multicapas sobre la superficie de las partículas.

VIII. BIBLIOGRAFÍA.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

- ADAMSON, A.W. (1982); Physical Chemistry of Surfaces, 4^a Ed., John Wiley & Sons, New York.
- AHMED, S. M., EL-AASSER, M. S., PAULI, G. H., POEHLEIN, G. W. y VANDERHOFF, J. W. (1980); J. Colloid Interface Sci. **73**, 388.
- BANKER, G. S., ANDERSON, N. R. y KILDSIG, D. O. (1983); Pharm. Int. **4**, 9
- BEN-TALEB, A., VERA, P., GALLARDO, V. Y DELGADO, A. V. (1994); Materials Chemistry and Physics **37**, 68.
- BERGER, E. J. (1991); Acid-Base Interactions: relevance to Adhesion Science and Technology. Eds. Mittal, K. L. y Anderson, H. R.. VSP: Utrecht.
- BINDSCHAEDLER, C., GURNY, R. y DOELKER, E. (1983); Labo-Pharma. Probl. Tech. **31:331**, 389.

- BODMEIER, R. y PAERATAKUL, O. (1990); *J. Pharmaceutical Sci.* **79**, 32
- BOOTH, F. (1950); *Proc. Roy. Soc.* **203A**, 514.
- BOYLAN, J. C. y BANKER, G. S. (1973); *J. Pharmaceutical Sci.* **62**, 1177.
- BRASSEUR, F., COUVREUR, P. KANTE, B., DECKERS-PASSAU, L., ROLAND, M. DECKERS, C. y SPEISER, P. (1980); *Eur. J. Cancer* **16**, 1441.
- BRISCOE B. J. y WILLIAMS, D. R. (1991); *Acid-Base Interactions: relevance to Adhesion Science and Technology*. Eds. Mittal, K. L. y Anderson, H. R.. VSP: Utrecht.
- BROWER, W. M. y ZSOM, R. L. J. (1987); *Colloids and Surfaces* **24**, 195.
- BRUNAUER, S., EMMET, P. y TELLER, E. (1938); *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309.
- BURRIEL, F., LUCENA, F., ARRIBAS, S. y HERNANDEZ, J. (1983); *Química Analítica Cualitativa*. 11 Ed. Paraninfo. Madrid.
- BUTLER, J. N. (1964); "Ionic equilibrium. A Mathematical Approach". Addison-Wesley Publishing Company. Mass.
- CAREVIC, O. (1983); *Farm. Vestr.* **31**, 203.
- CARRIQUE, F. (1989); *Mem. de Licenciatura*. Universidad de Granada.
- CASES, J. M. (1967); *Tesis Doctoral*. Universidad de Nancy.
- CASSIMIR, H. B. G. y POLDER, D. (1948); *Phys. Rev.* **73**, 360.
- CHANG, H.-C., HEALY, T. W. y MATIJEVIC, E. (1982); *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 469.
- CHIBOSWKI, E. y GONZALEZ-CABALLERO, F. (1993); *Langmuir* **9**, 330.
- CHOW, R. S. y TAKAMURA, K. (1988); *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 226.

VIII. Bibliografía

- CHRISTENSON, H. K., CLAESSON, P. M., BERG, J. y HERDER, P. C. (1989); *J. Phys. Chem.* **93**, 1472.
- CONNOR, P. y OTTEWILL, R. H. (1971); *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 642.
- COUVREUR, P. (1985). En "Formes Pharmaceutiques Nouvelles". Cap. 14. Eds. Buri, P., Puisieux, F., Doelker, E., Benoit, J. P.. *Technique et Documentation*. Paris.
- DERJAGUIN, B. V. (1966); *Discuss. Faraday Soc.* **42**, 317.
- DERJAGUIN, B. V. y DUHKIN, S. S. (1974); En *Surfaces and Colloid Science*. Vol. 7. Ed. Egon Matijevic. John Wiley and Sons. New York.
- DERJAGUIN, B. V. y LANDAU, L. D. (1941); *Acta Physicochim. URSS* **14**, 633.
- DIAZ PEÑA, M. y ROIG MUNTANER, A. (1975); *Química-Física*. Ed. Alhambra. Madrid.
- DURAN, J. D. G., GUINDO, M. C. y DELGADO, A. V. (1993); *Progr. Colloid Polym. Sci.* **93**, 215.
- EL-EGAKEY, A. M. y SPEISER, P. (1982); *Pharm. Acta Helv.* **57**, 236.
- ELIMELECH, M. y O'MELIA, C. R. (1990); *Colloids and Surfaces* **44**, 165.
- EVERETT, D. H., GULTEPE, M. E. y WILKINSON M. C. (1979); *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 336.
- FLOREZ, J., ARMIJO, J. A. y MEDIAVILLA, A. (1989); "Farmacología Humana". Ed. EUNSA.
- FMC Corporation Aquacoat: Aqueous Polymeric Dispersion. (1980). Philadelphia.
- FOYE, W. O. (1986); *Principios de Química Farmacéutica*". Ed. Reverté.

- GALLARDO, V., BOLIVAR, M., SALCEDO, J. y DELGADO, A. V. (1991); Progr. Colloid Polym. Sci. **84**, 447.
- GALLARDO, V., SALCEDO, J., VERA, P. y DELGADO, A. V. (1993); Colloid Polymer Sci **271**, 967.
- GALVEZ, M. J. y CABRERIZO, M. A. (1991); Colloid and Polymer Sci. **269**, 77.
- GOOD, R. J. (1977); J. Colloid Interface Sci. **59**, 3.
- GOOD, R. J. y VAN OSS, C. J. (1992); The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies. En Modern Approaches to Wettability. Theory and Applications. Ed. Schrader, M. E. y Loeb, G. I.. Plenum Press. New York.
- GOODMAN, H. y BANKER, G. S. (1970); J. Pharmaceutical Sci. **59**, 1131.
- GOODRICH, F. C. (1957); Procd. 2end Int. Congress of Surface Activity **1**, 33.
- GRAHAME, D.C. (1947); Chem. Rev. **41**, 441.
- GREGORY, J. (1981); J. Colloid Interface Sci. **83**, 138.
- GURNY, R. (1981); Pharm. Acta Helv. **56**, 130.
- GURNY, R. (1985). En "Formes Pharmacuetiques Nouvelles". Cap. 16. Eds. Buri, P., Puisieux, F., Doelker, E., Benoit, J. P.. Technique et Documentation. Paris.
- GURNY, R., GONZALEZ, M. A., BANKER, G. S. y KILDSIG, D. (1979); Drug Developement and Industrial Pharmacy **5(5)**, 437.
- HAMAKER, H. C. (1936); Rec. Trav. Chim. **55**, 1015.
- HANDBOOK of Chemistry and Physics (1981); Ed. 61, CRC Press.
- HENRY, D. C. (1931); Proc. Roy. Soc. London Ser. **A133**, 106.

- HIDALGO, R., NIEVES, F. J., VAN DER LINDE, A. J. y BIJSTERBOSCH, B. H. (1986); *Colloids and Surfaces* **21**, 259.
- HONIG, E. P., ROEBERSEN, G. J. Y WIERSEMA, P. H. (1971); *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 97.
- HOUGH, D. B. y WHITE, L. R. (1980); *Adv. Colloid Interface Sci.* **14**, 3.
- HUCKEL, E. (1924); *Phys. Z.* **25**, 204.
- HUNTER, R. J. (1966); *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 231.
- HUNTER, R. J. (1981); "Zeta potential in Colloid Science. Principles and Aplications". Academic Press. Londres.
- HUNTER, R. J. (1987); "Foundations of Colloid Science". Cap. 7, Clarendon Press. Oxford.
- ISHIKAWA, T., NISHIMORI, H., ABE, I. y KANDORI, K. (1993); *Colloids and Surfaces* **71**, 141.
- ISRAELACHVILI, J. (1991); "Short-Range and Adhesive Forces across Thin Liquid Films: Role of Molecular Structure of Surface and Liquid". Plenary Lecture, 7th Int. Cong. Surface and Colloids Sci., Comiégne (Francia).
- ISRAELACHVILI, J. (1992); "Intermolecular and Surface Forces", 2Ed.. Academic Press. New York.
- JAMES, S. D. (1979); Electrophoresis of particles in suspension. En "Surfaces and Colloid Science", Vol. XI (Eds.: Good, R. J. y Stromberg, R. S.). Plenum Press. New York.
- JAMES, R. O. y HEALY, T. W. (1972a); *J. Colloid Interface Sci.* **40(1)**, 42.
- JAMES, R. O. y HEALY, T. W. (1972b); *J. Colloid Interface Sci.* **40(1)**, 53.

- JAMES, R. O. y HEALY, T. W. (1972c); J. Colloid Interface Sci. **40**(1), 65.
- JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E. y BIALOPIOTROWICZ, T. (1984); J. Colloid Interface Sci. **102**, 533.
- JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E. y BIALOPIOTROWICZ, T. (1987); Chem. Phys. **15**, 489.
- JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E. y BIALOPIOTROWICZ, T., GONZALEZ-CABALLERO, F. (1989); Colloid and Surfaces **35**, 41.
- JAYASURIYA, R. M., EL-AASSER, M. S. y VANDERHOFF, J. W. (1985); J. Polymer Sci. **23**, 2819.
- KALLAY, N. y MATIJEVIC, E. (1985); Langmuir **1**, 195.
- KAMEL, A. A., MA, C. M., EL-AASSER, M. S., MICALE, F. J. y VANDERHOFF, J. W. (1981); J. Disp. Sci. Technol. **2**, 315.
- KAYES, J. B. (1975); J. Colloid Interface Sci. **56**(3), 426.
- KRAMER, J., y BURNSTEIN, T. (1976); Life Sci. **19**, 515.
- KREUTER, J. y SPEISER, P. (1976); Infect. Immun. **13**, 204.
- KUMANO, Y., NAKAMURA, S., TAHARA, S. y OHTA, S. (1977); J. Soc. Cosmet. Chem. **28**, 285.
- KUMANOMIDO, H., PATEL, R. C. y MATIJEVIC, E. (1978); J. Colloid Interface Sci. **66**, 183.
- LABIB, M. E. y ROBERTSON, A. A. (1980); J. Colloid Interface Sci. **77**, 151.
- LAMOTHE, A. y CANOVA, L. (1989); Colloid and Surfaces **39**, 311.
- LAMOTHE, A. y McCORMICK, P. G. (1972); Analytical Chemistry **44**, 821.

LEHNINGER, A. L. (1984); "Principios de Bioquímica". Omega. Barcelona.

LONDON, Z. (1930); Physik **63**, 245.

MADROÑERO, R. (1980); "Química Médica. Métodos fundamentales en la búsqueda de nuevos fármacos". Ed. Alhambra.

MARTIN, A. (1993); Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

MATIJEVIC, E. (1985); Ann. Rev. Mater. Sci. **15**, 483.

MATIJEVIC, E. (1988); J. Mater. Educ. **10**, 179.

MATIJEVIC, E. (1990); Royal Inst. Proceed. **62**, 161.

MATIJEVIC, E. y SCHEINER, P. (1978); J. Colloid Interface Sci. **63**, 509.

MEIJER, A. E. J., VAN MEGEN, W. J. y LYKLEMA, J. (1978); J. Colloid Interface Sci. **66**, 99.

MIDMORE, B. R. y HUNTER, R. J. (1988); J. Colloid Interface Sci. **122**, 521.

MIHM, J. W. y LOEB, G. (1992); En Modern Approaches to Wettability. Theory and Applications. Ed. Schrader, M. E. y Loeb, G. I.. Plenum Press. New York.

MOLINA, F. J., HERNANDEZ, F. y ENGUIDANOS, S. (1989); An. Quim. **85**, 186.

NEUMANN, A. W. y GOOD, R. J. (1972); J. Colloid Interface Sci. **38**, 341.

NICOLAU, Y. F. y MENARD, J. C. (1992); J. Colloid Interface Sci. **148**, 551.

NIEVES, F. J., DANIELS, E. S. y EL-AASSER, M. S. (1991); Colloids and Surfaces **60**, 107.

NINHAM, B. W. y PARSEGHIAN, V. A. (1970); Biophys. J. **10**, 646.

- O'BRIEN, R. W. y WHITE, L. R. (1978); J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **74**, 1607.
- O'CONNOR, C. J. y WALLACE, R. G. (1985); Adv. Colloid Interface Sci. **22**, 1.
- OHSHIMA, H. y KONDO, T. (1988); J. Colloid Interface Sci. **122**, 591.
- OTTEWILL, R. H. y SHAW, J. N. (1966); Discuss. Faraday Soc. **42**, 154.
- OTTEWILL, R. H. y SHAW, J. N. (1972); J. Electroanal. Chem. **37**, 133.
- OTTEWILL, R. H. y WATABABE, A. (1960); Kolloid Z. **170**, 132.
- OVERBEEK, J. Th. G. (1943); Kolloid Beith **54**, 287.
- OVERBEEK, J. Th. G. (1950); Adv. Colloid Sci. **3**, 97.
- OVERBEEK, J. Th. G. (1977); J. Colloid Interface Sci. **58**, 2.
- OVERBEEK, J. Th. G. (1982); Adv. Colloid Interface Sci. **15**, 251.
- OVERBEEK, J. Th. G. y BUNGENBERG DE JONG (1948); Sols of Macromolecular Colloids with Electrolytic Nature. En Colloid Science II. Ed. KRUYT, H. R.. Elsevier Publishing Company. Amsterdam.
- PARFITT, G. D. (1981); Fundamental aspects of dispersions. En "Dispersions of powders in liquids", cap I. Applied Sciences Publ. Essex.
- PARSEGIAN, V. A. y WEISS, G. U. (1981); J. Colloid Interface Sci. **81**, 285.
- PLATSOUKAS, C. D., WILKINS, T. A. (1987); En "Future Directions in Polymer Colloids". Ed. El-Aasser, M. S. y Fitch, R. M.. Martinus Nijhoff Publishers. Dordrecht.
- POPE, Ch. G., MATIJEVIC, E. y PATEL, R. C. (1981); J. Colloid Interface Sci. **80**, 74.
- PROST, J. y RONDELEZ, F. (1991); Nature **350**, 11.

PUGH, R. J. y TJUS, K. (1987); J. Colloid Interface Sci. **117**, 231.

PUISIEUX, F. (1983); Ann. Farm Fran. **41**, 3.

PUISIEUX, F. (1985); En "Formes Pharmaceutiques Nouvelles". Eds. Buri, P., Puisieux, F., Doelker, D. y Benoit, J. P.. Technique et Documentation (Lavoisier). Paris.

RAMÉ-HART INC. Manual de instrucciones.

REERINK, H. y OVERBEEK, J. Th. G. (1954); Disc. Faraday Soc. **18**, 74.

RHODES, C. T., WAI, K. y BANKER, G. S. (1970a); J. Pharmaceutical Sci. **59**, 1578.

RHODES, C. T., WAI, K. y BANKER, G. S. (1970b); J. Pharmaceutical Sci. **59**, 1581.

ROSEN, L. A. y SAVILLE, D. A. (1990); J. Colloid Interface Sci. **140**, 82.

ROSEN, L. A. y SAVILLE, D. A. (1991); Langmuir **7**, 36.

ROSEN, L. A. y SAVILLE, D. A. (1992); J. Colloid Interface Sci. **149**, 542.

RUIZ, M. A., GALLARDO, V., VERA, P. y DELGADO, A. V. (1994); Il farmaco **49**, 147.

RUSSEL, W. B., SAVILLE, D. A. y SCHOWALTER, W. R. (1989); Colloidal Dispersions. Cambridge University Press. Cambridge.

SAKAMOTO, K. (1992); NCP Documenta **188**, 15.

SALCEDO, J. (1988); Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

SCHENKEL, J. H. y KITCHENER, J. A. (1960); Trans. Faraday Soc. **56**, 161.

SHAW, D. J. (1970); "Introduction to Colloid and Surfaces Chemistry". Butterworths. Londres.

- SKVARLA, J. y KMET, S. (1991); *Int. J. Miner. Process.* **32**, 111.
- SKVARLA, J. (1993); *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 506.
- STERN, Z. O. (1924); *Elektrochem.* **30**, 508.
- STIGTER, D. (1972); *J. Electroanal. Chem.* **37**, 61.
- STONE-MASUI, J. y WATILLON, A. (1975); *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 479.
- TENTORIO, A. y CANOVA, L. (1989); *Colloid and Surfaces* **39**, 311.
- VANDERHOFF, J. y EL-AASSER, M. S. (1988); "Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems I. Eds. Lieberman, H. A., Rieger, M. M. y Banker, S.. Marcel Dekker, Inc. New York.
- VAN DE VEN, T. G. M. (1988); *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 138.
- VAN DEN HOVEN Th. J. J. y BIJSTERBOSCH, B. H. (1987); *Colloids and Surfaces* **22**, 187.
- VAN DEN HUL, H. L. y VANDERHOFF, J. W. (1968); *J. Colloid Interface Sci.* **28**, 336.
- VAN DEN HUL, H. L. y VANDERHOFF, J. W. (1972); *J. Electroanal. Chem.* **37**, 161.
- VAN DER PUT, A. G. y BIJSTERBOSCH, B. H. (1983); *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 499.
- VAN OSS, C. J., GIESE R. F. y COSTANZO, P. M. (1990); *Clays and Clay Minerals* **35**, 151.
- VAN OSS, C. J. y GOOD, R. J. (1989); *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A26**, 1183.
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K. (1986); *J. Colloid Interface Sci.* **111**, 378.
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K. (1987a); *Sep. Sci. Technol.* **22(1)**, 1.

- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K. (1987b); *Adv. Colloid Interface Sci.* **28**, 35.
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K. (1988); *Chem. Rev.* **88**, 927.
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J. y CHAUDHURY, M. K. (1989); *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 3.
- VERWEY, E. J. W. y OVERBEEK, J. Th. G. (1948); "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier. Amsterdam.
- VISSER, J. (1972); *Adv. Colloid Interface Sci.* **3**, 331.
- WATILLON, A. y JOSEPH-PETIT, A. M. (1966); *Discuss. Faraday Soc.* **42**, 143.
- WIERSEMA, P. H., LOEB, A. L. y OVERBEEK, J. Th. G. (1966); *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 78.
- YAMINSKY, V. W., YUSCHENKO, V. S., AMELINA, E. A. y SHCHUKIN, E.D. (1983); *J. Colloid Interface Sci.* **96**, 301.
- YEMM, E. W. y COCKING, E. C. (1955); *Analyst* **80**, 209.
- YUSCHENKO, V. S., YAMINSKY y SHCHUKIN, E.D. (1983); *J. Colloid Interface Sci.* **96**, 307.
- ZUKOSKI, C. F. y SAVILLE, D. A. (1986a); *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 32.
- ZUKOSKI, C. F. y SAVILLE, D. A. (1986b); *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 45.