

MEDICIONES DE POTENCIAL ZETA DE MICROESFERAS DE VIDRIO EN GLICOL DE ETILENO Y EN SOLUCIONES TAMPÓN DE FOSFATO

Zeta Potential Measurements of Glass Microspheres in Phosphate Buffers and Ethylene Glycol

RESUMEN

Este artículo cubre el procedimiento y los resultados obtenidos midiendo potencial zeta (ζ) de microesferas de vidrio en glicol de etileno y en soluciones tampón (soluciones buffer) de fosfato. El potencial zeta fue medido usando el dispositivo NICOMP ZLS 388 el cual emplea el principio de dispersión electroforética de la luz. El potencial zeta de las microesferas en soluciones de agua y glicol de etileno fue medido entre -63 y -68 mV y en las soluciones tampón de fosfato varía entre -60 y -110 mV. Los resultados que fueron obtenidos son comparados con resultados publicados para las soluciones mencionadas. Finalmente son discutidas las dificultades asociadas con la medición del potencial zeta.

PALABRAS CLAVES: Electroforesis, Potencial zeta

ABSTRACT

This report covers the procedure and results obtained by measuring zeta potential (ζ) of glass microspheres in phosphate buffers and ethylene glycol. Zeta potential was measured using the NICOMP ZLS 388 which employs electrophoretic light scattering. Zeta potential in ethylene glycol-water solutions was measured between -63 and -68 mV. The measured zeta potential of glass microspheres in phosphate buffer solutions varied between -60 and -110 mV. The obtained results are compared with similar published results for ethylene glycol and buffer solutions. Also discussed are the difficulties associated with measuring the zeta potential.

KEYWORDS: Electrophoresis, Zeta potential

1. INTRODUCCIÓN

La fuerza de repulsión entre partículas es definida por el potencial zeta que es una medida de la fuerza eléctrica que existe entre átomos, moléculas, partículas y células en un líquido. Para mostrar la importancia del potencial zeta es importante anotar que este evita la coagulación intravascular en los seres vivos.

El potencial zeta es una propiedad física que tiene cualquier partícula que se encuentra en una suspensión. Como es conocido los estados fundamentales de la materia son: sólido, líquido y gaseoso. Si alguno de esos estados está finamente disperso en otro entonces se tiene un sistema coloidal. Ejemplos de sistemas coloidales son el agua, la sangre y muchos productos farmacéuticos. Las propiedades físicas del sistema coloidal son fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides, que pueden ser partículas sólidas en una solución líquida. Es posible cambiar las características de una suspensión al comprender las interacciones de las partículas entre sí. Algunas veces es deseable maximizar las fuerzas repulsivas entre ellas para producir suspensiones estables. Así las repulsiones mutuas entre partículas adyacentes no

permite la sedimentación. En otros casos, como en el tratamiento de agua se deben minimizar las fuerzas de repulsión entre las partículas que las enturbian, para formar grandes aglomerados que se sedimenten y sean filtrados fácilmente [1].

En las siguientes líneas se muestran los resultados obtenidos midiendo potencial zeta de microesferas de vidrio en soluciones de etileno de glicol y agua y en soluciones tampón de fosfato. Cabe recordar que una solución tampón es una sustancia que tiene la propiedad de mantener su pH constante.

2. METODOLOGÍA

2.1 Mediciones de potencial zeta usando la dispersión electroforética de la luz

El dispositivo NICOMP ZLS 388 usado para medir potencial zeta emplea la técnica de dispersión electroforética de la luz. El sistema mide la desviación Doppler causada por una partícula que es movida electroforéticamente. Un par de electrodos son insertados en la muestra del fluido por medio de los cuales el sistema aplica un campo eléctrico que hace que

JUAN E. TIBAQUIRÁ G.

Ingeniero Mecánico, M.Sc.
Profesor asociado
Universidad Tecnológica de Pereira
juantiba@utp.edu.co

JEFF MORAN

Estudiante de Ingeniería Mecánica
Asistente de investigación
Arizona State University
Jeffrey.Moran@asu.edu

TODD OTANICAR

Ingeniero Mecánico, M.Sc.
Asistente de investigación
Arizona State University
Todd.Otanicar@asu.edu

JONATHAN D. POSNER

Ingeniero Mecánico, Ph.D.
Profesor Asistente
Arizona State University
Jonathan.Posner@asu.edu

las partículas alcancen una velocidad, que es conocida como velocidad electroforética. Ver ecuación 1.

$$U = \mu E \quad (1)$$

Donde,

U: Velocidad electroforética

μ : movilidad electroforética [$\mu\text{m/s/V/cm}$ o MU]

E: campo eléctrico

Los electrodos positivo y negativo son cambiados de polaridad de tal forma que las partículas se mueven continuamente de un electrodo hacia el otro. La muestra que está entre los electrodos es iluminada con un rayo láser y la dispersión de este rayo láser es usada para determinar la desviación Doppler causada por el movimiento de las partículas. Con la desviación Doppler medida y las propiedades ópticas y geométricas del dispositivo de medición conocida, se usa la ecuación 2 para determinar la movilidad electroforética.

$$\mu = (\lambda_o / n \sin \theta)(1 / E)\Delta\nu \quad (2)$$

Donde,

λ_o : longitud de onda del rayo láser

n: índice de refracción

θ : ángulo al cual la luz dispersada es detectada

E: campo eléctrico

$\Delta\nu$: desviación de la frecuencia Doppler.

Con la movilidad electroforética conocida se usa la aproximación de Smoluchowski para obtener el potencial zeta (ζ), ecuación 3.

$$\zeta = \frac{\eta\mu}{\varepsilon} \quad (3)$$

Donde,

η : viscosidad del fluido

ε : constante dieléctrica

Durante la operación el dispositivo ZLS 388 provee varias gráficas, dos de las cuales son útiles para determinar si las mediciones entregadas son confiables. La primera es el espectro de potencia (figuras 1 y 2) en la cual el usuario puede observar un pico para el rayo de referencia y otro pico para la frecuencia Doppler desviada por el rayo de la muestra.

Observando la función de autocorrelación, es deseable tener una función que decaiga suavemente y que no sea fluctuante cuando el tiempo se incrementa. La figura 3 representa una muestra donde una aceptable función de autocorrelación fue alcanzada.

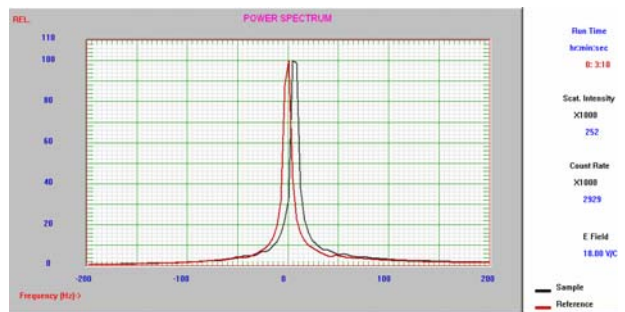


Figura 1. “Aceptable” Espectro de potencia para mediciones de potencial zeta



Figura 2. “Inaceptable” Espectro de potencia para mediciones de potencial zeta

La segunda gráfica es usada para determinar si una medida es aceptable de acuerdo a la función de autocorrelación del espectro de potencia de la muestra (figuras 3 y 4).

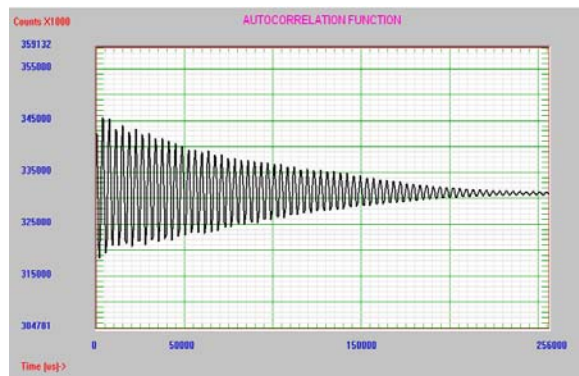


Figura 3. “Aceptable” Función de autocorrelación para medidas de potencial zeta

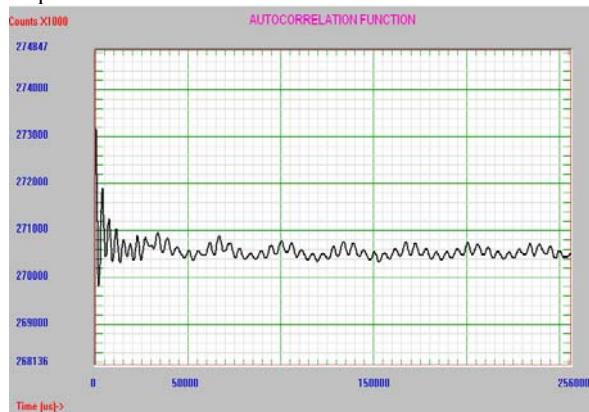


Figura 4. “Inaceptable” Función de autocorrelación para medidas de potencial zeta

3. RESULTADOS

3.1 Mediciones de potencial zeta para Etileno de glicol

El etileno de glicol es un componente químico de fórmula $C_2H_6O_2$. Es usado comúnmente como un agente anticongelante. Para las mediciones de potencial zeta con ZLS388 hay tres parámetros de entrada necesarios que tienen que ver con la muestra. Ellos son viscosidad dinámica, constante dieléctrica, índice de refracción del fluido. Estas propiedades para el etileno de glicol puro son mostradas en la tabla 1. Si el lector está interesado en los métodos utilizados para obtener dichas propiedades, puede consultar las referencias [3] y [8].

Parámetro	Glicol de etileno	Agua	Unidades
Densidad	1.1132	0.998	g/cm^3
Viscosidad	18	1.005	$cP@20^{\circ}C$
Molaridad	17.885	18.0153	mol/l
Masa molar	62.068	55	g/mol
Constante dieléctrica	41.22	78.76	~

Tabla 1. Propiedades del Etileno de glicol y el agua (a CRC Handbook; b Jia et al, 2007; Sengwa y Snakhla, 2007)

Las partículas suspendidas en el fluido fueron microesferas de vidrio (SiO_2) de 500 nm de diámetro. El dispositivo ZLS388 no define un valor para la fracción de volumen de partículas suspendidas en la solución, pero cualitativamente se establece de acuerdo con la guía del usuario que es necesario usar una fracción de volumen de partículas tal que la solución quede ligeramente turbia. Después de preparar varias mezclas fue visto que 8 mg de partículas era necesario para producir una mezcla ligeramente turbia. De acuerdo a lo anterior se prepararon 5 muestras las cuales tenían diferentes cantidades de masa de partículas de vidrio. Cada muestra fue mezclada con 15 ml de etileno de glicol puro y fueron diluidas usando un dispositivo conocido como baño de ultrasonido, en el cual cada muestra se dejó por espacio de una hora. Después de que cada muestra es sonicada, es puesta al medio ambiente para que se enfríe, puesto que el proceso en el baño de ultrasonido aumenta un poco la temperatura de la mezcla. Para propósitos de medición el ZLS388 dispone de una pequeña cubeta la cual debe ser llenada con la muestra. Paso siguiente los electrodos son insertados en la cubeta, teniendo especial cuidado de que no haya burbujas en la superficie de los electrodos, este es un proceso delicado que requiere algunas veces varios intentos. Después de lograr una apropiada inserción del los electrodos, el ensamble cubeta-electrodos es conectado a el cable que suministra el campo eléctrico y es insertado en el ZLS388. Basados en las ecuaciones formuladas en la sección anterior, los dos parámetros claves para calcular el potencial zeta a partir de la movilidad electroforética son la viscosidad y la constante dieléctrica del fluido. De la tabla 1 es visto que esos dos parámetros son drásticamente diferentes para el etileno

de glicol y el agua. Para estos experimentos es necesario tener dichos valores para mezclas de etileno de glicol y agua. Dos estudios publicados han determinado analítica y experimentalmente como varían la viscosidad y la constante dieléctrica como funciones de la concentración de etileno de glicol en agua. Jia [2] presenta una curva para la dependencia de la viscosidad con respecto a la concentración de etileno de glicol, la cual es mostrada en la figura 5. Sengwa y Sankhla [3] publicaron una tabla para la constante dieléctrica como función de la concentración de etileno de glicol en agua. Usando estos datos como guía el usuario puede seleccionar los valores apropiados para las medidas de potencial zeta en mezclas de etileno de glicol y agua.

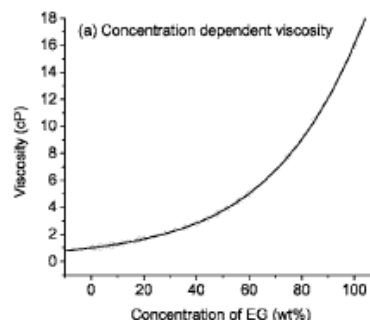


Figura 5 Variación de la viscosidad con la concentración de etileno de glicol en agua [2]

w_{EGO}	X	ϵ_0	ϵ_{∞}	$\Delta\epsilon$
<i>EG-water</i>				
0	0	78.76	1.77	76.99
0.10	0.04	76.94	1.80	75.14
0.23	0.11	73.90	1.82	72.08
0.35	0.18	70.29	1.86	68.43
0.46	0.26	66.55	1.89	64.66
0.57	0.35	62.47	1.92	60.55
0.69	0.48	57.70	1.95	55.75
0.80	0.62	52.67	1.98	50.69
0.92	0.82	46.55	2.01	44.54
1	1	41.12	2.04	39.08

Figura 6 Variación de la constante dieléctrica (ϵ_0) con la concentración de etileno de glicol [3]

Se encontró que la fracción de volumen óptima de etileno de glicol en agua, para obtener medidas confiables, era alrededor de 70%. De tal manera fueron preparadas tres diferentes concentraciones (33%, 50% y 66% por volumen) para medir potencial zeta. Las mediciones realizadas para estas tres muestras son mostradas en la tabla 2 y en la figura 7.

%EG	1 [mV]	2 [mV]	3 [mV]	Media	Desv. Est.
35.9%	-62.5	-61	-61.8	-61.74	0.76
52.8%	-88.1	-89.7	-89	-88.93	0.82
52.8%	-75.6	-72.9	-63.6	-70.70	6.27
69.1%	-69.8	-67	-67.6	-68.13	1.50
52.8%	-68.1	-64.4	-63.2	-65.24	2.52

Tabla 2. Mediciones realizadas para mezclas de etileno de glicol y agua

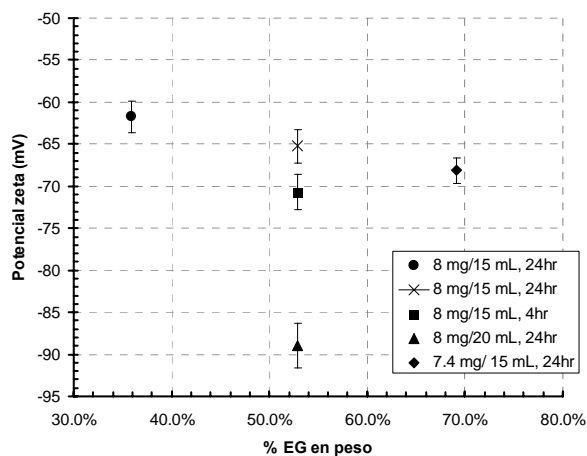


Figura 7 Variación del potencial zeta para microesferas de vidrio en mezclas de glicol de etileno y agua

En la figura 7 puede notarse que entre el punto marcado con una equis y el marcado con un cuadrado existen diferencias entre el tiempo que la muestra fue sacada del baño de ultrasonido y después medida. Esto posiblemente influyó los resultados obtenidos. El punto marcado con un triángulo tiene un potencial zeta medido bastante bajo, esta muestra fue preparada con 8 mg de partículas de vidrio en 20 ml de solución, por lo cual la concentración de partículas es menor. Este resultado es esperado ya que el potencial zeta disminuye con la concentración. Lo anterior fue verificado con las dos mediciones hechas con 8 mg en 15 ml de solución. De acuerdo a las mediciones realizadas y observando la gráfica 7 puede decirse que el potencial zeta de microesferas de vidrio en una solución de etileno de glicol y agua decrece a medida que se incrementa la fracción de masa del etileno de glicol. Una de las limitaciones haciendo las mediciones es que el pH no fue controlado. El potencial zeta depende del pH, de modo que los cambios en pH entre las muestras pudieron haber afectado las mediciones.

3.2 Mediciones de potencial zeta en soluciones tampón de fosfato.

Con el objetivo de estudiar la dependencia del potencial zeta en el pH de la solución, se realizaron también mediciones en soluciones tampón de fosfato en cuatro diferentes valores de pH (5.45, 6.1, 6.45 y 7.41). Un método diferente de variar el pH es citado por Gu y Li [4], este método usa agua desionizada en vez de una solución tampón como solvente. El pH es ajustado adicionando HCl para disminuirlo o NaOH para aumentarlo. Este método es efectivo en términos de cambiar el pH, pero adicionando continuamente sal a la solución también altera la concentración de electrolitos de la solución. Esto también afecta la conductividad de la solución lo cual a su vez afecta el potencial zeta medido. Mediciones de pH versus potencial zeta en las cuales ambas concentración y pH son variados inherentemente varían las mediciones de potencial zeta. Las mediciones aquí realizadas buscan elucidar la relación entre el

potencial zeta y el pH manteniendo la concentración constante. Las soluciones tampón de fosfato fueron preparadas usando sales monobásicas y dibásicas de fosfato de sodio. El ácido (NaH_2PO_4) y la base (Na_2HPO_4) fueron disueltas en contenedores separados de agua en las cantidades apropiadas para obtener una concentración de 1 mM. Después estas fueron mezcladas en diferentes relaciones ácido-base para obtener soluciones con cuatro diferentes valores de pH. La concentración molar de las muestras fue de 1 mM.

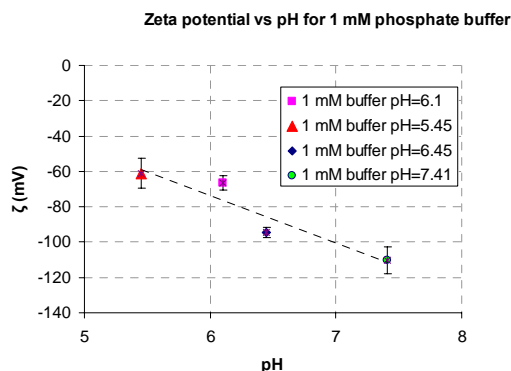


Figura 8. Variación del potencial zeta versus pH de una solución tampón de fosfato

La figura 8 sugiere una relación inversamente proporcional entre el pH y el potencial zeta y tiene gran similitud con los resultados obtenidos por Gu y Li [4.3]

4. COMPARACIÓN CON DATOS PUBLICADOS

Los resultados mostrados en las figuras 7 y 8 son comparados con gráficas similares obtenidas en diferentes artículos de investigación.

4.1 Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. B. J. Kirby, E. F. Hasselbrink Jr. *Electrophoresis* 2004, 25, 187–202 [5].

La figura 9 muestra mediciones de potencial zeta de 5 soluciones. Las mediciones de potencial zeta han sido normalizadas con respecto a la concentración de manera que pueden ser comparadas. Como se muestra en la figura 8 el potencial zeta decrece linealmente con el pH. Resultados similares son presentados por otros autores como se muestra mas adelante.

4.2 Surface charge properties of colloidal titanium dioxide in ethylene glycol and water. M.D. Chadwick, J.W. Goodwin, E.J. Lawson, P.D.A. Mills, B. Vincent. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 203 (2002) 229–236.

En la figura 10 el autor muestra como el potencial zeta cambia con respecto al pH de la solución en dos procesos diferentes.

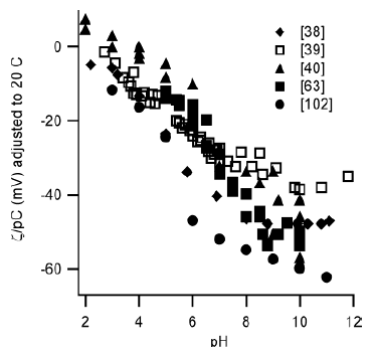


Figura 9. Dependencia del pH sobre el potencial zeta normalizado. Para todos los datos el cartión dominante es potasio o sodio. [5].

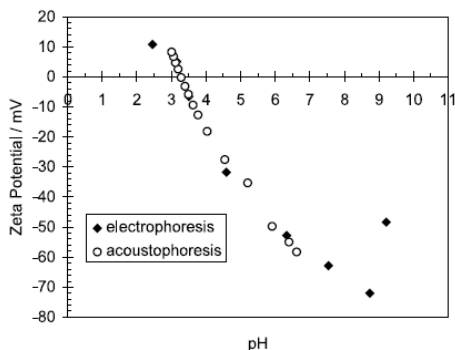


Figura 10. Potencial zeta de dióxido de titanio sin recubrimiento, en agua, medida por electroforesis y acuoestofresis [6].

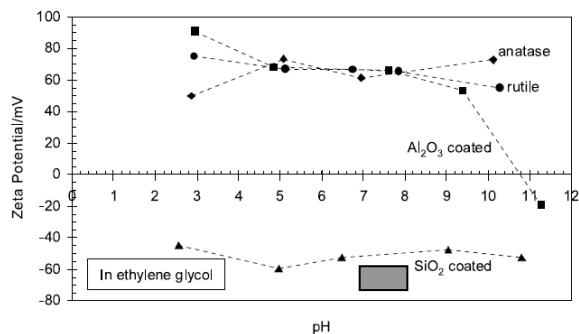


Figura 11. Resultado de electroforesis para muestras de dióxido de titanio en etileno de glicol [6].

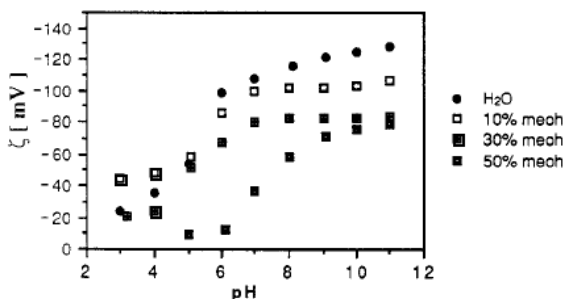


Figure 12. Dependencia del potencial zeta en el pH de una solución tampón de fosfato y diferentes fracciones de metanol. Porcentaje in v/v [7].

El recuadro gris en la figura 11 identifica el rango de las mediciones que fueron hechas para cuatro muestras. Esta es una comparación de primer orden lo cual nos lleva a concluir que nuestras mediciones están muy cercanas de los valores medidos por estos investigadores.

4.3 Electrophoresis in Fused-Silica Capillaries: The Influence of Organic Solvents on the Electroosmotic Velocity and the zeta Potential. Christine Schwer and Ernst Kenndler. Anal. Chem. 1991, 63, 1801-1807.

Como fue mencionado atrás la figura 12 también muestra que el potencial zeta disminuye con el pH. Algo para notar es que los datos medidos por nosotros tienen diferente orden magnitud pero la tendencia es comparable con los datos de la figura 12.

4.4 The Zeta Potential of Glass Surface in Contact with Aqueous Solutions. Yongan Gu, Dongqing Li. Journal of Colloid and Interface Science 226, 328-339 (2000).

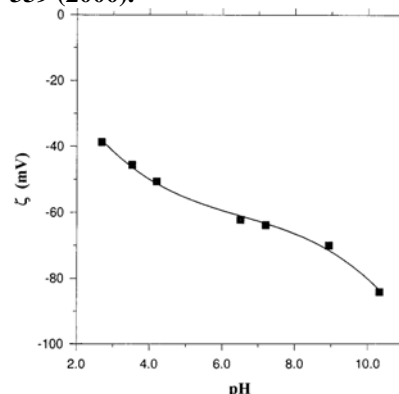


Figura 13. Variaciones del potencial zeta en superficies de vidrio con el pH.

Puede ser visto en las figuras 8 y 13 son similares en forma, pero el rango de los valores del potencial zeta está corrido. Se debe ser cauteloso comparando esas dos gráficas. Los experimentos que las generaron comparten similitudes y diferencias. Primero empezaron Gu y Li midiendo el potencial zeta de superficies de vidrio, y nuestros experimentos son con microesferas de vidrio. Segundo ellos usaron agua pura y nosotros usamos solución tampón de fosfato. Tercero las gráficas de los autores mencionados son inherentemente afectadas por el efecto de la concentración de electrolito y pH, las generadas por nosotros no. Esos factores hacen que existan diferencias entre las gráficas pero que sea posible comparar su forma y tendencia.

5. DIFICULTADES

Durante el desarrollo de las mediciones del potencial zeta se presentaron varias dificultades que son presentadas individualmente en los siguientes párrafos.

5.1 Viscosidad de las muestras

Es difícil encontrar un método claro para determinar la viscosidad de una mezcla con soluciones de diferentes viscosidades. El etileno de glicol es más viscoso que el agua, de modo que cuando se mezclan ambas soluciones la viscosidad resultante es desconocida. El ZLS388 calcula el potencial zeta usando la ecuación de Smoluchowski la cual incluye la viscosidad. De tal forma es necesario establecer un valor para la viscosidad de la muestra. Afortunadamente en la literatura existen curvas experimentales disponibles para la viscosidad de mezclas de etileno de glicol y agua.

5.2 Concentración de la solución tampón de fosfato

Se realizaron diferentes iteraciones con diferentes concentraciones de soluciones tampón de fosfato antes de obtener datos buenos. Primero se usó una concentración de 100 mM, sin embargo esto llevó a mediciones no confiables. De acuerdo con el manual del ZLS388 para obtener buenas mediciones la corriente pasando por los electrodos debe estar por debajo de 3 mA. Para las concentraciones de 100 mM esta corriente está alrededor de 15 a 20 mA. Este exceso de corriente sugiere que la conductividad de la solución es alta. Esto se atribuye a una concentración de electrolito alta. Los experimentos fueron realizados de nuevo para una concentración de 1 mM. De esta manera los resultados mejoraron significativamente.

5.3 Temperatura

Cuando se va a medir el potencial zeta las partículas en la muestra deben estar bien dispersas en la solución. Para lograr este objetivo se usa un baño de ultrasonido. Las muestras deben estar en el baño de ultrasonido al menos una hora. Durante este proceso la muestra se calienta. Este calentamiento incrementa la energía cinética de las partículas lo cual aumenta la movilidad de las partículas afectando la medición del potencial zeta. De esta forma las muestras deben dejarse enfriar hasta que alcancen la temperatura del ambiente.

6. CONCLUSIONES

La medición de potencial zeta es complicada y requiere un alto nivel de familiaridad con el dispositivo a usar, el procedimiento experimental y los resultados esperados. Todo lo anterior con el objetivo de que las mediciones realizadas sean confiables. Variables como temperatura, concentración, pH tienen un gran impacto en la medición de potencial zeta. También para la medición de potencial zeta son muy importantes la viscosidad de la muestra y su constante dieléctrica. La turbidez de la muestra también juega un papel muy importante en el funcionamiento del equipo utilizado en los experimentos realizados. Ya que una mezcla demasiado turbia genera malos resultados. Para microesferas de vidrio en soluciones de etileno de glicol y agua el potencial zeta medido estuvo entre -62 mV y -68 mV para fracciones de volumen de etileno de glicol de 33% y 66% respectivamente.

Etileno de glicol puro no fue medible con el ZLS388 debido al limitado campo eléctrico producido y a la alta viscosidad del fluido.

Mediciones para las microesferas de vidrio en soluciones tampón de fosfato produjeron los resultados esperados, decreciendo el potencial zeta con el pH.

Se recomienda realizar mediciones adicionales para establecer el impacto de la aglomeración de las partículas sobre las mediciones de potencial zeta.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Disponible en: <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>
- [2] Jia, D., Hamilton, J., Zaman, L., and Goonewardene, A. "The time, size, viscosity, and temperature dependence of the Brownian motion of polystyrene microspheres." *American Journal of Physics*. 75 (2007), 114.
- [3] Sengwa, R.J., and S. Sankhla. "Characterization of heterogeneous interaction in binary mixtures of ethylene glycol oligomer with water, ethyl alcohol and dioxane by dielectric analysis". *Journal of Molecular Liquids*. 130 (2007), 119-131.
- [4] Yongan Gu, Dongqing Li. "The Zeta Potential of Glass Surface in Contact with Aqueous Solutions". *Journal of Colloid and Interface Science* 226, 328-339 (2000).
- [5] B. J. Kirby, E. F. Hasselbrink Jr. "Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations". *Electrophoresis* 2004, 25, 187-202.
- [6] M.D. Chadwick, J.W. Goodwin, E.J. Lawson, P.D.A. Mills, B. Vincent. "Surface charge properties of colloidal titanium dioxide in ethylene glycol and water". *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 203 (2002) 229-236.
- [7] C. Schwer and E. Kenndler. "Electrophoresis in Fused-Silica Capillaries: The Influence of Organic Solvents on the Electroosmotic Velocity and the zeta Potential". *Anal. Chem.* 1991, 63, 1801-1807.
- [8] CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data. CRC Press, 1994.