

FISICOQUIMICA FISIOLÓGICA

JIMENEZ VARGAS - MACARULLA

Ed. INTERAMERICANA (5ª EDICIÓN)

COLOIDES

Propiedades generales de los coloides. Tipos de coloides: suspensoides, emulsoides, soles y geles. Coloides protectores. Electroforesis, su aplicación a la separación de las proteínas del suero. Propiedades de interfase: aplicación a la cromatografía. Filtración por gel. Ultracentrifugación.

DISOLUCIONES COLOIDALES

El estudio de las propiedades del estado coloidal constituye uno de los capítulos fundamentales de la fisicoquímica fisiológica, porque en los más diversos aspectos de la actividad funcional de las células aparecen manifestaciones de las propiedades coloidales de la materia viva, que, aproximadamente en un 90 %, se encuentra en forma coloidal.

En la clasificación de las dispersiones indicamos las características que definen las disoluciones coloidales.

Hay sustancias que siempre forman disoluciones de carácter coloidal por el tamaño considerable de sus moléculas -coloides moleculares-, pero esta propiedad depende sólo de su masa molecular grande y no de ninguna característica química. Cuando las partículas del soluto son mucho más grandes que las del disolvente, el sistema es heterogéneo -hay una fase discontinua en el seno de otra continua- lo cual explica las propiedades más características de los coloides, sus diferencias con las disoluciones verdaderas, y los define: *un coloide es un sistema heterogéneo en el que las fases no se separan.*

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES COLOIDALES

La superficie de separación entre las dos fases del sistema heterogéneo -la superficie de las partículas dispersas- tiene tal extensión, que muchas de las propiedades características del estado coloidal son consecuencia,

precisamente, de esta enorme área de la interfase que separa el medio disperso de la fase continua, y por eso son tan importantes los fenómenos de adsorción.

Un cm^3 de sustancia, por ejemplo, formando un solo cubo de 1 cm de lado, tiene una superficie de 6 cm^2 , y si se fracciona hasta formar partículas de 1μ la superficie alcanza la extensión de 6000 m^2 , cifras que dan una idea de lo que representa la extensión de la superficie en las disoluciones coloides.

Las propiedades de los coloides varían mucho en función del tamaño de las partículas dispersas: de $0,1 \mu$ se aproximan a las de las suspensiones groseras; del orden de $0,001 \mu$ ya son comparables a las de las disoluciones verdaderas.

Pero es más importante distinguir las propiedades en lo que dependen de la constitución química, diferenciando dos grupos de disoluciones -suspensoides y emulsoides- cuyas características estudiaremos en relación con la estabilidad de la disolución.

Las propiedades ópticas de las disoluciones coloidales dependen del tamaño de las partículas. Es característica, a simple vista, cierta turbidez - opalescencia- y la impresión de ligera coloración azulada o violácea. Al ultramicroscopio, en lugar de esta turbidez, aparecen puntos brillantes en continuo movimiento, que no son otra cosa que los rayos de luz difractados por las partículas coloidales. Así, la opalescencia no es más que el resultado de la sensación que nos produce el conjunto de todos los rayos difractados por las partículas coloidales, y como los rayos más difractados son los de menor longitud de onda -azules y violeta- se explica la apariencia coloreada de la disolución. Este fenómeno óptico constituye el efecto **Tyndall-Faraday** (figura 9-1).

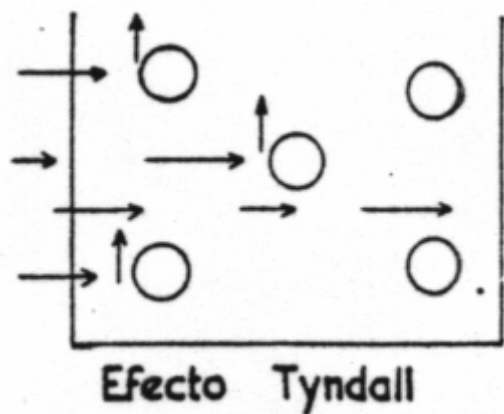


Fig. 9-1.-Efecto Tyndall: dispersión de la luz por las partículas coloidales

El ultramicroscopio es un microscopio ordinario en el que los rayos luminosos pasan por un condensador especial y van dirigidos de tal modo que atraviesan angularmente la preparación y salen lateralmente; por eso sólo los rayos difractados alcanzan el objetivo. Con el ultramicroscopio se pueden ver las partículas coloidales.

Las partículas coloidales se mueven continuamente con una trayectoria irregular -**movimiento browniano**, figura 9-2- cuyo estudio ha contribuido al conocimiento del movimiento de las moléculas. Depende esencialmente de los choques de las moléculas del disolvente contra las partículas de la fase dispersa. Es tanto más lento cuanto mayor es el diámetro de la partícula -los choques de las moléculas del disolvente las desplazan menos- y por eso, la velocidad de difusión de las partículas coloidales es tanto más lenta cuanto mayor es su volumen. Del movimiento browniano depende, en parte, la persistencia del estado coloidal de la disolución, porque representa una fuerza de repulsión de las partículas entre sí y una cierta resistencia a precipitar, porque se opone a la gravedad. Pero éste no es el factor más importante de estabilidad. La estabilidad depende, ante todo, de la carga eléctrica y la hidratación de las partículas. La hidratación es fundamental en coloides de las características de los que constituyen la materia viva, que son casi en su totalidad emulsoides. Cuando las partículas van perdiendo su carácter hidrófilo, tienden a formar agregados y a flocular. En toda disolución coloidal, este fenómeno se desarrolla progresivamente al cabo de un período más o menos prolongado.

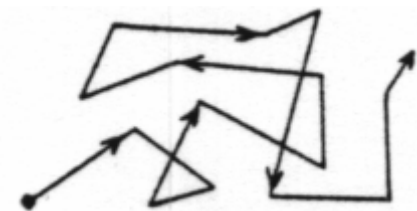


Fig. 9-2.-Movimiento browniano: La trayectoria de las partículas coloidales es zigzagueante, debido a los choques con las moléculas de disolvente

Las disoluciones coloidales, según sus propiedades, se clasifican en dos tipos: **emulsoides y suspensoides**.

Los emulsoides son coloides hidrófilos o liófilos, es decir, sus partículas tienen una fuerte afinidad por el disolvente. Los suspensoides, por el contrario, se llaman hidrófobos o liófobos, por la tendencia natural a separarse

las partículas del disolvente, o lo que es igual, a separarse las dos fases del sistema heterogéneo.

En los emulsoides, la tensión superficial de la disolución coloidal es menor que la del disolvente. En cambio, no hay prácticamente diferencias entre la tensión superficial del disolvente y la tensión superficial del suspensoide.

La viscosidad es mayor en el emulsoide que en el disolvente puro. No hay diferencias importantes entre la viscosidad de los suspensoides y la del disolvente.

Los suspensoides, una vez precipitados de la disolución, difícilmente pueden redisolverse y volver al mismo estado coloidal. En cambio, en el emulsoide es relativamente fácil que, después de flocular, se consiga formar de nuevo la misma disolución coloidal que antes.

La diferencia más importante entre uno y otro tipo de disoluciones coloidales está en el factor decisivo de la estabilidad de la disolución: *los suspensoides se mantienen en dispersión, ante todo, por la influencia de sus cargas eléctricas*; en los emulsoides la carga eléctrica influye menos, y como agente estabilizante, predomina con mucho, el grado de hidratación de las partículas (fig. 9-3). Por eso, los suspensoides floculan rápidamente cuando se neutraliza la carga eléctrica, mientras que en los emulsoides esto no influye gran cosa en la estabilidad de la disolución.

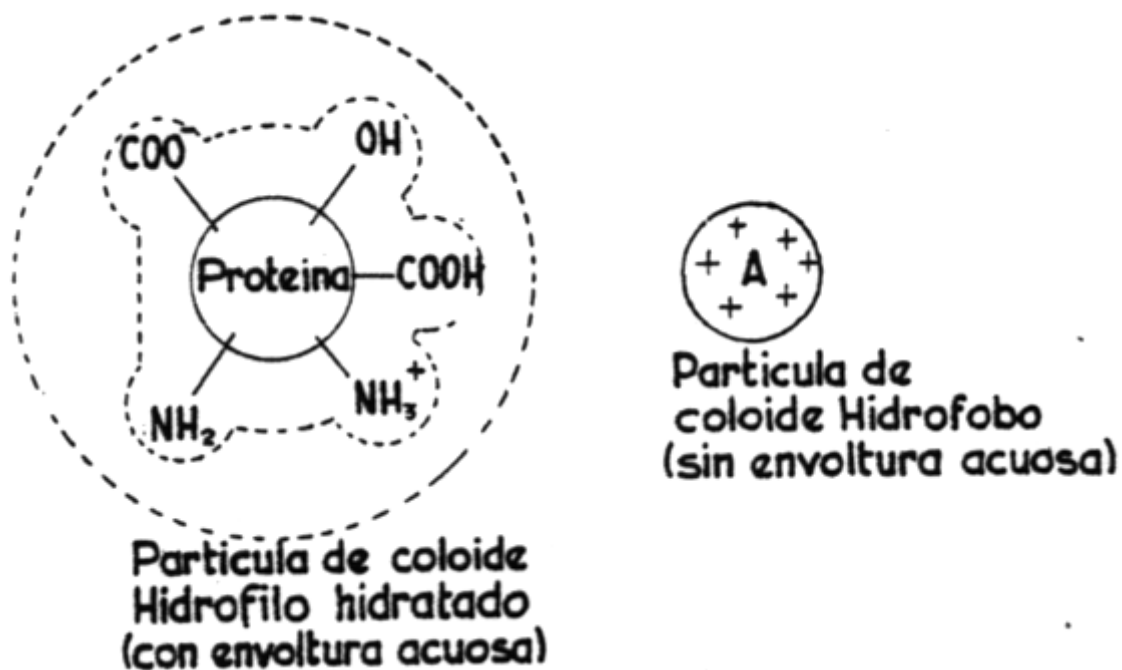


Fig. 9-3.-Estructura de las partículas de emulsoide y suspensoide

El hecho de que la tensión superficial de los emulsoides, sea más baja que la del disolvente, significa que hay algo que se opone o anula la tensión superficial. La tensión superficial es la fuerza que tiende a disminuir la superficie de la interfase entre las partículas y el medio de dispersión, lo que representa tendencia a flocular. Por eso la estabilidad del coloide ha de depender de la intensidad con que se domina la tensión superficial de la interfase entre medio de dispersión y fase dispersa. En los coloides hidrófilos, la energía superficial disminuye por la íntima unión que se establece entre las moléculas del disolvente y la superficie del cuerpo disperso, que da origen a la capa de agua que rodea las partículas, fenómeno que se llama solvatación en general, y que cuando el disolvente es el agua se llamará hidratación.

El efecto estabilizador de la carga eléctrica es evidente. Cuando todas las partículas coloidales tienen carga eléctrica del mismo signo se repelen, y así actúa la carga en el mismo sentido que el movimiento browniano. Es decir, facilita la repulsión de las moléculas y, por lo tanto, la dispersión. Pero la carga eléctrica, si bien se opone a la agregación de las partículas, por sí sola no influye sobre la extensión de la superficie, y no disminuye, por lo tanto, la tensión superficial. Por eso los suspensoides son menos estables que los coloides hidrófilos.

La casi totalidad de los coloides biológicos son emulsoides de marcada afinidad por el agua. Esto quiere decir que las moléculas de agua se orientan en torno de las moléculas coloidales, de la misma manera que se orientan alrededor de los iones.

El **mecanismo de la hidratación** -fijación de moléculas de agua en torno a las partículas coloidales del emulsoide hidrófilo-, es fácil de comprender. En el caso de las proteínas, por ejemplo, en la superficie de la molécula, se encuentra un cierto número de grupos carboxílicos, amínicos, guanidínicos y silhidrílicos. Y son precisamente estos grupos funcionales los que determinan el carácter fuertemente hidrófilo de las moléculas proteicas. En el esquema de la figura 9-4 se representa la disposición de moléculas de agua alrededor de la molécula de un coloide hidrófilo.

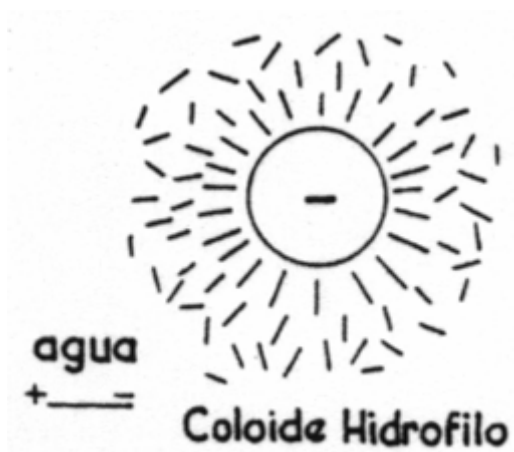


Fig. 9-4.-Distribución de las moléculas de agua alrededor de una partícula coloidal hidrófila.

Ya sabemos que la molécula de agua es un dipolo permanente que se orienta alrededor de los iones, hidratándolos. Las moléculas orgánicas, por otra parte, tienen grupos marcadamente apolares y grupos atómicos de carácter polar, más o menos fuertes. Las moléculas de agua se concentran cerca de los grupos polares, y la hidratación de un grupo será tanto mayor cuanto más intenso sea el campo eléctrico que determina su polaridad. Para aclarar la explicación hay que indicar aquí, aunque sea brevemente, lo que significan los grupos apolares de la molécula, que también se llaman hidrófobos, por su falta de afinidad por el agua, o lipófilos. En la tabla 9-1 reunimos los más característicos.

Como la afinidad por el disolvente depende de la proporción de estos grupos en la molécula, la solubilidad de una sustancia orgánica se puede prever, hasta cierto punto, por la polaridad de sus moléculas. Así, los glúcidos y prótidos son muy solubles en agua porque tienen muchos grupos hidrófilos, y no lo son los lípidos, porque en su molécula predominan fuertemente los hidrófobos. Es análogo al fenómeno de retención de agua por la partícula del coloide hidrófilo que tiene en su superficie grupos funcionales -OH, NH₂, SH- hacia los cuales se pueden orientar moléculas de agua.

TABLA 9-1

Clasificación de las funciones orgánicas por su polaridad

Hidrófilas (lipófbas)		Lipófilas (hidrófbas)	
Dipolares decreciente	Hidrosolubilidad	Homopolares decreciente	Liposolubilidad

- COOH Carboxilo	- C ₆ H ₅ Fenilo
- OH Hidroxilo	- C ₅ H ₆ Resto isoprénico
- CHO Aldehído	- C _n H _{2n+1} Alcohilo
> C=O Carbonilo	- C ₃ H ₇ Propilo
- NH ₂ Amina	- C ₂ H ₅ Etilo
- CONH ₂ Amida	- CH ₂ - Metileno
- SH Sulfhidrilo	- CH ₃ Metilo

La molécula de agua, como vemos en la figura 9-4, tiene un polo positivo que corresponde al hidrógeno y un polo negativo en el extremo que corresponde al oxígeno. Suponemos también en esta figura una molécula coloidal con cargas negativas en la superficie, como sería la molécula proteica, del plasma sanguíneo. El extremo positivo del dipolo de agua aparece atraído fuertemente hacia la molécula coloidal por las cargas negativas de las partículas. Las moléculas de agua, en esta capa de disolvente que limita con la superficie del coloide, se encuentran -por estas fuerzas, eléctricas- firmemente atraídas a la micela coloidal, No es, claro está, una unión química del agua con el coloide. Pero se encuentran tan fijadas estas uniones acuosas, que sólo pueden romperse por enérgicas acciones deshidratantes. En el mismo esquema se representan otras moléculas de agua en una capa más periférica con relación a la partícula coloidal, que ya no se mantienen en disposición tan perpendicular a la superficie, sino de una manera más irregular y variable, aunque estas moléculas de agua todavía dependen, por decirlo así, en cuanto a la situación, de las fuerzas eléctricas que mantienen tan enérgicamente fijadas las moléculas de la capa de agua más inmediata a la partícula. No hay separación neta entre las dos capas de moléculas de agua.

Lo que ocurre es precisamente una transición continuada, desde los dipolos acuosos en contacto directo con la superficie de la partícula dispersa, a las moléculas de agua del disolvente libre, como si no hubiese superficie de separación entre disolvente y soluto. Se explica así, como decíamos, que no haya tensión superficial, y se comprende fácilmente el efecto estabilizador de la hidratación del emulsoide.

Cuando se separa la capa concreta de moléculas de agua, se ha suprimido el mecanismo esencial de estabilidad del emulsoide. Esto se produce, por ejemplo, aumentando fuertemente la concentración de sales inorgánicas en el disolvente, lo que determina una enérgica deshidratación osmótica. Entonces no le queda al coloide otro factor de estabilidad que las cargas eléctricas de sus partículas: el emulsoide se ha transformado en suspensoide (figura 9-5).

Este esquema pone de manifiesto lo que esencialmente distingue los dos tipos de disoluciones: el carácter hidrófilo de los emulsoides.

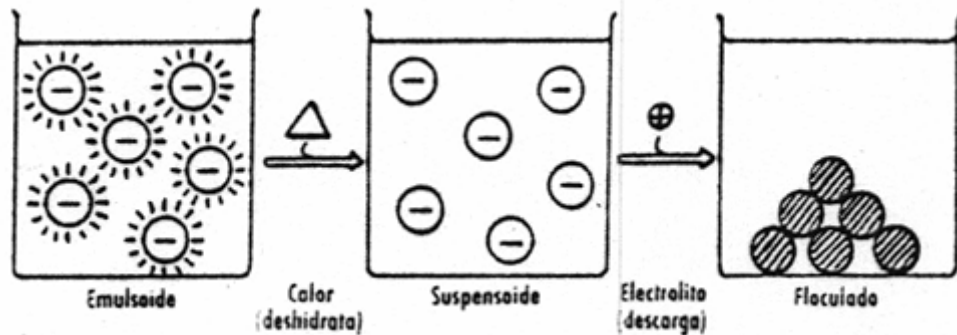


Fig. 9-5.-Floculación de un emulsoides por eliminación de los factores de estabilidad

La **deshidratación** se puede producir añadiendo a la disolución coloidal sustancias de mayor afinidad por el agua, por ejemplo, alcohol; por iones que atraen las moléculas de agua, separándolas del coloide, y al mismo tiempo neutralizan la carga eléctrica; y también por el calor, porque la energía cinética desorganiza la capa de hidratación del coloide.

Los iones disminuyen la estabilidad influyendo los dos mecanismos: neutralizan la carga eléctrica y compiten por el agua. La acción de neutralización de la carga eléctrica depende, como es lógico, de la valencia del ión, pero la capacidad deshidratante puede variar para iones de igual carga, según su envoltura acuosa. La acción precipitante de los iones sigue un orden creciente, según su capacidad de deshidratación, como se indica en la conocida serie de Hofmeister.

Aniones : CNS^- , I^- , ClO_3^- , NO_3^- , Br^- , acetato⁻, SO_4^{2-} , tartrato⁻, citrato⁻³.

Cationes : Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Al^{+3} , Fe^{+3} .

Las propiedades de los dos tipos de coloides, suspensoides y emulsoides, se resumen en la tabla 9-2.

TABLA 9-2

Comparación de propiedades de los suspensoides y emulsoides

Suspensoides o soles liófilos	Emulsoides o soles liófilos
1. Hidrófobos o liófilos.	Hidrófilos o liófilos.
2. Tensión superficial análoga al disolvente.	Tensión superficial menor que el disolvente.
3. Viscosidad análoga al disolvente.	Viscosidad mucho mayor que el disolvente.
4. Poco estables.	Muy estables.
5. Precipitación irreversible.	Precipitación reversible.
6. Gran influencia de las cargas eléctricas. Todas las partículas emigran en una dirección en el campo eléctrico.	Poca influencia de las cargas. Pueden emigrar en ambas direcciones o en ninguna en el campo eléctrico.
7. Partículas fácilmente visibles al ultramicroscopio.	Partículas difícilmente visibles al ultramicroscopio.

Coloides protectores.-Para precipitar un suspensoide se necesita una cierta cantidad de sales. Pero cuando al suspensoide se añade un emulsoide, la cantidad de sales necesarias es mucho mayor que para precipitar el suspensoide sólo, porque no es posible precipitar el suspensoide sin flocular el emulsoide. Este fenómeno representa un aumento de estabilidad del suspensoide, por la presencia del emulsoide en la disolución, y se suele llamar efecto protector de los emulsoides. El poder protector de un coloide se puede determinar mezclándolo con un coloide de oro.

El oro coloidal tiene una coloración más o menos rojiza cuando el grado de agregación de las partículas es pequeño -muy disperso-, pero cuando empiezan a aglutinarse pasa del color rojizo a un azulado o violáceo. El coloide de oro se puede precipitar con cloruro sódico, y la cantidad de sal necesaria es mucho mayor cuando se disuelve previamente gelatina. Esto se debe a que la gelatina al disolverse forma un emulsoide cuyas partículas son absorbidas por las del oro coloidal, con lo que, además de la carga, se rodean de la envoltura acuosa cedida por el emulsoide (fig. 9-6).

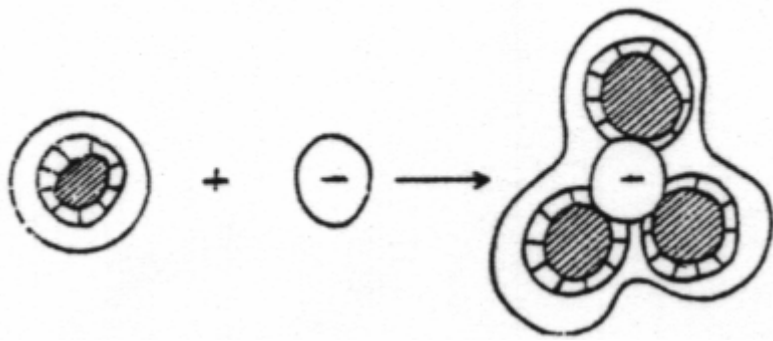


Fig. 9-6.-Mecanismo de la protección de un suspensoide por un emulsoide

El poder protector de un emulsoide se mide por el número de oro. Es el peso en miligramos de material seco, a partir del cual se prepara la cantidad de emulsoide que es justamente suficiente para proteger 10 ml de un sol de oro tipo- 0,0053 a 0,0058 %-, frente a 1 ml de una disolución de CNa al 10 %. Al añadir esta cantidad de sal al coloide, cambia de rojo a azul, y la acción protectora se manifiesta en que evita el cambio de color. Para la misma cantidad de cloruro sódico, tanto más coloide protector hará falta agregar al suspensoide de oro, cuanto más bajo sea el poder protector del emulsoide problema. El valor inverso del número de oro da idea del poder protector relativo de los emulsoides (tabla 9-3).

TABLA 9-3

Poder protector de algunos coloides

Emulsoide	N.º de oro	Inverso
Gelatina	0,005 - 0,012	200 - 100
Hemoglobina	0,03 - 0,07	33 - 14
Oleato sódico	0,4 - 1,0	2,5 - 1
Almidón (patata)	25	0,04

La acción protectora de los emulsoides se ejerce, no sólo sobre los suspensoides, sino incluso sobre suspensiones finas no coloidales.

Ejemplos de acción protectora son la estabilidad del fosfato de calcio en la leche, que es muy poco soluble en agua, pero resulta estable por la acción

protectora del emulsoide proteico. La suspensión de uratos o de colesterol, en la orina o en la bilis, se mantiene por el efecto protector de emulsoides de mucina, colatos, urocromo, etcétera. Y los coloides proteicos del plasma sanguíneo pueden actuar como protectores de sustancias insolubles como, incluso, metales coloidales.

Coacervación. - La deshidratación parcial de un emulsoide (fig. 9-7) con alcohol, por ejemplo, cuando no llega a separar más agua que la que corresponde a la envoltura difusa y más periférica, no es suficiente para transformar el emulsoide en suspensioide -porque queda fija la capa de moléculas de agua inmediata a la superficie de la partícula, difícil de separar- pero basta para producir una variación de la concentración de partículas coloidales, fenómeno que se ha llamado coacervación. El cambio experimentado por la disolución no es, por así decirlo, más que cuantitativo.

Una parte del disolvente queda libre sobre la fase concentrada -coacervado- que conserva las propiedades del emulsoide. La pérdida de la capa difusa de moléculas de agua, representa la existencia de superficie libre. Y desde el momento en que aparece una superficie más o menos neta, hay energía superficial, que se manifiesta en una tendencia a la concentración, aunque el coloide no floclula, porque las partículas no llegan nunca a establecer contacto unas con otras, y siempre quedan separadas por la capa de moléculas de agua, en contacto directo con el coloide.

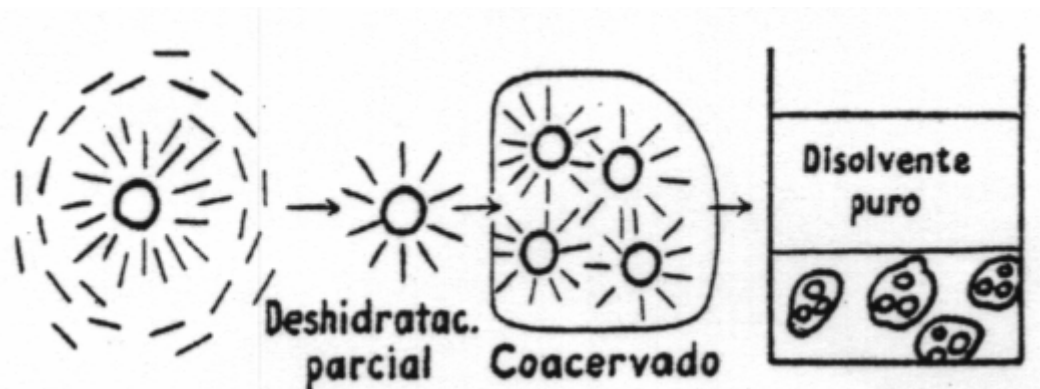


Fig. 9-7.-Proceso de la deshidratación parcial de un emulsoide para dar lugar a un coacervado