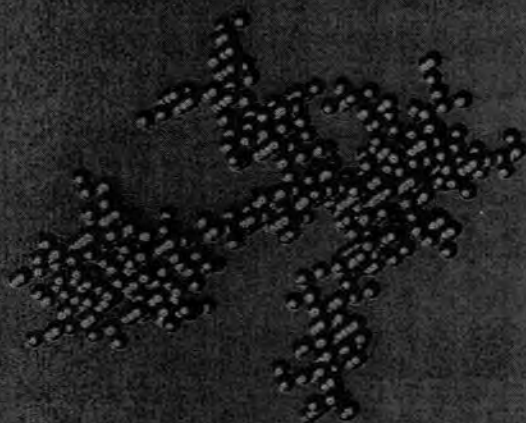


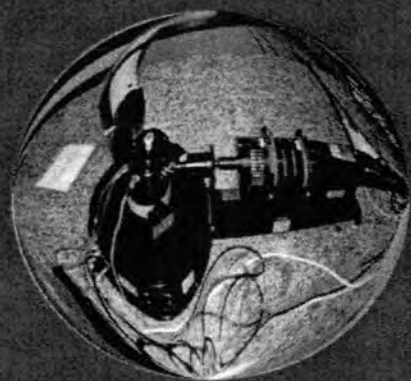
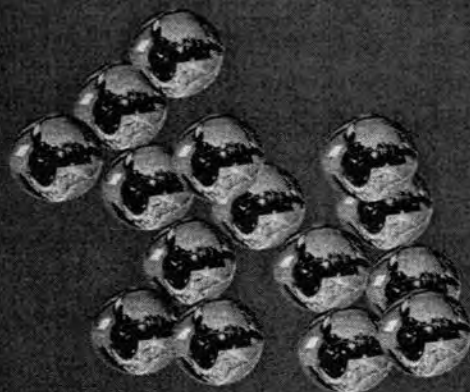
T 10/77

~~F. Prov. 24/71~~

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada



María Tirado Miranda
Tesis Doctoral



Agregación en sistemas coloidales
modificados superficialmente



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Química
Fecha 14/09/01
ENTRADA NUM. 2837

Tesis Doctoral

Universidad de Granada



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613386189
N.º Copia 116379871

Agregación de sistemas coloidales modificados superficialmente



María Tirado Miranda





A mis padres,
a mi hermano y María José
y a Miguel Ángel

*“La naturaleza está repleta de razonamientos
que nunca tuvo la experiencia.”*
Leonardo da Vinci



Agradecimientos

Esta memoria no estaría completa sin mostrar mi agradecimiento a todas aquellas personas sin cuyo apoyo este trabajo no hubiera sido posible:

A mis directores de Tesis, José Callejas, Antonio Fernández y Artur Schmitt, no solamente por asumir la dirección y responsabilidad de este proyecto, sino también por sus visiones tan diferentes y complementarias, que me han ayudado a superar los problemas que han ido surgiendo durante el desarrollo de este trabajo.

Mis más sincero agradecimiento a Roque Hidalgo por creer en mí desde un principio.

A Miguel Cabrerizo por su buen humor, su buen hacer y su desinteresado apoyo.

A Manolo Quesada y Antonio Puertas, por su amistad desde los primeros años de carrera y que espero que sea por muchos años más.

A Adrián y Omar que facilitaron mi adaptación a las *duras* condiciones del despacho 13.

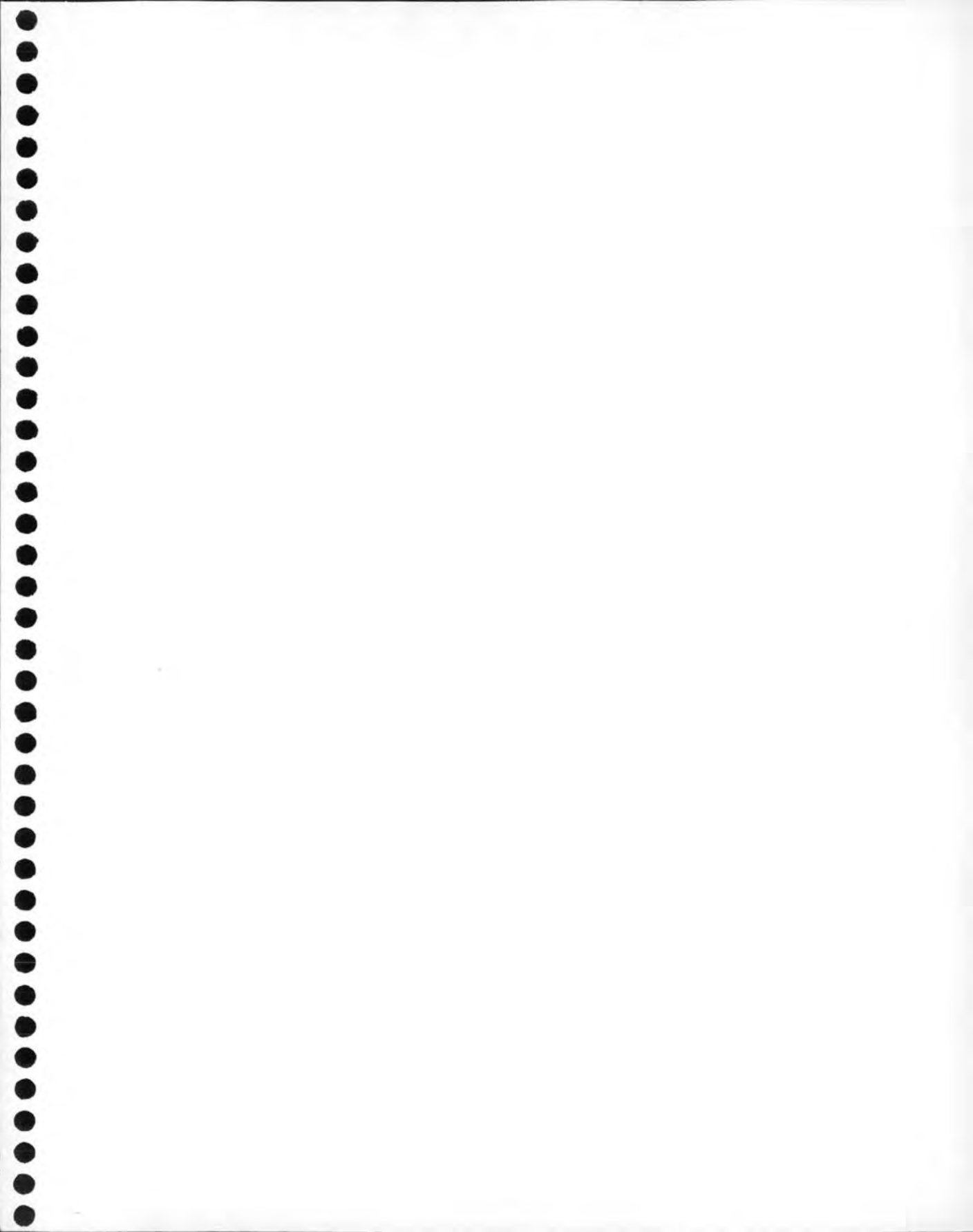
A los nuevos becarios cuya frescura e ímpetu hizo más llevadero el tramo final de esta tesis (y también al aire acondicionado).

Al resto de los miembros del grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada que siempre han mostrado una buena disposición para ayudarme.

Al grupo de Física de Fluidos Complejos de la Universidad de Almería por el compañerismo que han demostrado en todo momento.

Mención especial merecen mis padres, mi hermano, María José y Miguel Ángel. Siempre me brindaron un apoyo incondicional y mostraron plena confianza en mí. A ellos está dedicada esta tesis.

Y a la CICYT por la financiación proporcionada a través del proyecto MAT-97 - 1024.



Índice

Introducción	1
1 Agregación en Sistemas Mesoscópicos	11
1.1 Cinética de Agregación	12
1.1.1 Sistema de ecuaciones de von Smoluchowski	12
1.1.2 Soluciones analíticas de la ecuación de Smoluchowski	17
1.1.3 Soluciones aproximadas de la ecuación de Smoluchowski: Escalado dinámico	25
1.1.4 Comparación con las soluciones analíticas	33
1.2 Estructura de los agregados	36
1.3 Relación entre cinética y estructura: Regímenes de agregación coloidal	42
1.3.1 Movimiento Browniano y difusión	42
1.3.2 Agregación controlada por difusión	44
1.3.3 Agregación lenta o limitada por reacción - RLCA	49
1.3.4 Agregación en presencia de moléculas adsorbidas	53
1.4 Interacciones entre partículas coloidales	64
1.4.1 La interfase sólido-líquido	64
1.4.2 Teoría de estabilidad coloidal	75
2 Dispersión de luz por sistemas coloidales	95
2.1 Teoría de dispersión de luz	96
2.1.1 Desarrollo general de la teoría de dispersión electro- magnética	98
2.1.2 Teoría de Rayleigh-Gans-Debye	105
2.2 Dispersión dinámica de luz	108
2.3 Dispersión estática de luz	112
2.4 Seguimiento de la agregación mediante dispersión de luz	116
2.4.1 Medida del tamaño de los agregados	116
2.4.2 Estructura interna de los agregados	117

2.5	Dispositivo experimental de dispersión de luz	120
2.5.1	Componentes y funcionamiento	120
2.5.2	Aspectos experimentales de interés	124
2.6	Optimización del dispositivo experimental	131
2.6.1	Dispersión de Luz por un dispersor Rayleigh	132
2.6.2	Influencia de la dispersión múltiple	133
2.6.3	Saturación del detector	136
2.6.4	Linealidad de la intensidad con la concentración . . .	139
2.6.5	Reproducibilidad experimental	142
3	Materiales y Métodos	145
3.1	Determinación de las principales características del sistema coloidal	145
3.1.1	Caracterización de las partículas coloidales	146
3.1.2	Propiedades ópticas	152
3.2	Macromoléculas a adsorber	154
3.3	Complejos látex-proteína	158
3.4	Selección de las condiciones experimentales	161
3.4.1	Grado de recubrimiento superficial	161
3.4.2	Densidad superficial de carga de los complejos	162
3.4.3	Interacción repulsiva electrostática	164
3.4.4	Influencia de diferentes macromoléculas adsorbidas . .	166
3.5	Determinación experimental de los parámetros estructurales y cinéticos.	167
3.5.1	Dimensión fractal de los agregados	167
3.5.2	Información cinética de un sistema agregando	169
3.5.3	Efecto de la rotación	176
4	Regímenes de agregación coloidal	181
4.1	Nociones previas	182
4.1.1	Caracterización de los regímenes de agregación	184
4.2	Agregación controlada por difusión	188
4.2.1	Estructura interna de los agregados	189
4.2.2	Cinética de agregación	190
4.3	Interacción residual	193
4.3.1	Estructura interna de los agregados	195
4.3.2	Cinética de agregación	195
4.4	Agregación controlada por la interacción entre agregados . . .	198
4.4.1	Estructura interna de los agregados	199
4.4.2	Cinética de agregación	201

5	Agregación látex-proteína	213
5.1	Proteína con carga neta nula	214
5.1.1	Agregación látex- <i>BSA-p</i>	214
5.1.2	Agregación látex- <i>BSA-m</i>	228
5.1.3	Comparación entre látex- <i>BSA-p</i> y - <i>BSA-m</i> cuando la proteína tiene carga neta nula	242
5.2	Proteína con carga neta negativa	246
5.2.1	Agregación látex- <i>BSA-p</i>	247
5.2.2	Agregación látex- <i>BSA-m</i>	259
5.2.3	Comparación entre látex- <i>BSA-p</i> y - <i>BSA-m</i> cuando la proteína tiene carga neta nula o negativa.	272
5.3	Proteína con carga neta positiva	275
5.3.1	Agregación látex- <i>BSA-p</i>	275
5.3.2	Agregación látex- <i>BSA-m</i>	287
5.3.3	Comparación entre látex- <i>BSA-p</i> y - <i>BSA-m</i> cuando la proteína presenta carga neta nula, negativa o positiva	294
6	Coefficiente estructural de agregados coloidales	301
6.1	Coefficiente de difusión de los agregados	302
6.2	Distribución de tamaño de los agregados	306
6.2.1	Kernel constante	307
6.2.2	Kernel de agregación	311
6.3	Coefficiente estructural de agregados coloidales	316
	Resumen y conclusiones	327
	Apéndice	335
A	Función densidad de probabilidad	335
A.1	Función densidad de probabilidad condicional	337
A.2	Función densidad de probabilidad reducida	338
A.3	Función de correlación de pares	339
	Bibliografía	341



Introducción

Los sistemas coloidales de partículas de oro se conocen desde 1774 cuando Juncher y Macquer descubrieron la naturaleza de oro extremadamente fino distribuido en un fluido. Sin embargo, son las publicaciones de Thomas Graham en 1861 las que marcan el principio de la investigación sistemática en sistemas coloidales. Graham hace una distinción entre dos tipos de soluciones: aquellas cuyas especies disueltas pueden difundir a través de una membrana de tamaño de poro inferior a 10 nm, y soluciones donde no se observó esta difusión como consecuencia de que el tamaño de las especies disueltas era superior al tamaño de poro. De esta forma Graham estableció una clasificación según el tamaño, asignando a este último tipo de soluciones el nombre de *coloides**. Publicaciones previas debidas al botánico Robert Brown en 1827 revelaron el movimiento irregular que presentaban granos de polen disueltos en agua que tenían un tamaño coloidal según la posterior clasificación de Graham. Este movimiento irregular, conocido hoy día como movimiento Browniano en honor a su descubridor, es el resultado de colisiones aleatorias de las moléculas del solvente con las partículas coloidales. El trabajo experimental de Perrin en 1910 estableció que estas moléculas eran algo más que invenciones teóricas y confirmó las primeras predicciones teóricas dadas por Einstein en 1906 y Langevin en 1908, verificando que las partículas coloidales son moléculas grandes cuyo movimiento irregular se identifica con el movimiento térmico común de todas las moléculas. Estas moléculas de mayor tamaño se conocen como *partículas coloidales* o *Brownianas* y son grandes comparadas con las moléculas del disolvente. Hoy día sigue utilizándose el tamaño de la fase dispersa para establecer una clasificación coloidal de los sistemas. Como límite superior se acepta el tamaño para el cual las partículas sedimentan bajo la acción de un campo gravitatorio, sin embargo, el límite inferior no está bien definido. En cualquier caso, los sistemas coloidales recorren tamaños que van desde unos pocos nanómetros hasta las micras, lo que hace posible denominarlos como sistemas mesos-

*La palabra *coloide* deriva de la palabra griega para el pegamento, *kolla*.

cópicos. Albert Einstein desarrolló una relación que vincula el movimiento Browniano con los coeficientes de difusión de las partículas y en 1919 Marian von Smoluchowski postuló una ecuación que describe la agregación coloidal.

Tras un periodo de decadencia, en 1945, los científicos Derjaguin-Landau y Verwey-Overbeek desarrollaron por separado una teoría de estabilidad coloidal que lleva sus iniciales (DLVO), y que constituye uno de los pilares fundamentales de la Ciencia Coloidal. Desde entonces, el interés en los sistemas coloidales resurge impulsado fundamentalmente por los problemas que aparecidos en nuevas tecnologías como, por ejemplo, el desarrollo de nuevos combustibles, fabricación de cerámicas, fenómenos de corrosión, biotecnología y procesos de separación. En definitiva, suspensiones monodispersas de partículas coloidales de diversos tipos empezaron a estar disponibles y los avances en el entendimiento de la mecánica de fluidos en la escala coloidal se produjo simultáneamente. Sin embargo, el mayor estímulo vino dado por los avances en el teoría de las fuerzas entrepartículas paralelos al desarrollo de nuevas técnicas experimentales. Éstas hicieron posible obtener medidas directas y exactas del tamaño y forma, así como fuerzas atractivas y repulsivas entre superficies.

La parte física de la Ciencia Coloidal viene dada por el estudio de las interacciones individuales que actúan entre las partículas suspendidas en un líquido y que van a determinar el comportamiento de equilibrio y las propiedades dinámicas de la dispersión. El movimiento Browniano es consecuencia de la interacción de las partículas con las moléculas que constituyen el fluido. Además de esta interacción, la dinámica de los sistemas coloidales viene determinada por interacciones entre las propias partículas entre las que se incluyen repulsión electrostática, atracción debido a fuerzas de dispersión, atracción y repulsión debido a polímeros solubles y fuerzas viscosas que tienen su origen en el movimiento relativo entre las partículas y el líquido. El balance entre movimiento Browniano y las fuerzas entrepartículas decide la estabilidad y comportamiento de fase de estos sistemas. La imposición de campos externos da lugar a efectos complejos, como por ejemplo, fenómenos electrocinéticos (campo eléctrico), sedimentación (campo gravitacional), difusión (gradiente de potencial químico/concentración) y reología no-Newtoniana (campo de cizalla).

Crecimiento de estructuras en sistemas mesoscópicos

Una de las partes más relevantes del estudio de los sistemas coloidales es el de la agregación o pérdida de estabilidad del sistema. Este tipo de procesos juega un papel importante tanto en el ámbito de las Ciencias básicas como en el de las aplicaciones tecnológicas. Ejemplos típicos son el del tratamiento

de aguas residuales, la coagulación de la sangre e inmunoensayos basados en la reacción antígeno-anticuerpo.

Un proceso de agregación está controlado por la competencia entre la difusión Browniana y la interacción entre partículas. Las partículas coloidales sometidas al movimiento Browniano chocan entre ellas dando lugar a la unión y formación de estructuras complejas que se observan en una amplia escala espacio-temporal. La ecuación de Smoluchowski proporciona una aproximación de campo medio para la descripción de la cinética de este tipo de procesos. Estudios teóricos y experimentales describen dos regímenes límite que modelan la agregación coloidal irreversible. El primero, denominado *agregación controlada por difusión (DLCA)* ocurre cuando los agregados difunden con movimiento Browniano, y una vez que chocan se unen formando otro de mayor tamaño. El segundo régimen, denominado *agregación controlada por reacción (RLCA)* representa la situación límite en que es necesario un gran número de encuentros para que se produzca un enlace estable. Estos regímenes presentan un comportamiento cinético universal bien caracterizado por la teoría cinética de Smoluchowski y las aproximaciones de escalado temporal de la distribución de tamaño.

Todos los avances conseguidos en la cinética de agregación de los sistemas coloidales quedaban incompletos ante el desconocimiento de las estructuras de los agregados formados. La aplicación de la Geometría Fractal al estudio de las estructuras generadas en un proceso dinámico de agregación han permitido una caracterización completa de los regímenes universales de agregación. Es interesante señalar el desarrollo histórico de las aplicaciones de la geometría fractal a las ciencias empíricas. Los matemáticos que sentaron las bases de la teoría geométrica de la medida lo hicieron desde un punto de vista teórico, sin sospechar las profundas implicaciones que sus descubrimientos habrían de tener en el panorama científico de finales del siglo XX. El estudio surgió con la aparición en el campo de la matemática de conjuntos geométricos (conjuntos de puntos en el plano o en el espacio) de propiedades aparentemente paradójicas. En dichos conjuntos (curvas de Peano y Koch, conjunto de Cantor, etc...) parecía existir una discordancia entre su tamaño real y su configuración espacial como conjunto de puntos (curvas con área o con longitud infinita entre dos de sus puntos, etc...), que, aunque tenía medida de Lebesgue nula, poseían propiedades geométricas, aritméticas y analíticas, que los convertían en micromundos muy peculiares. Estos ejemplos plantearon la necesidad de establecer una medida adecuada de su tamaño, por una parte, y por otra el estudio de su forma o propiedades geométricas. En 1919, Hausdorff construyó la herramienta fundamental para la medición de estos conjuntos mediante la introducción de lo que hoy

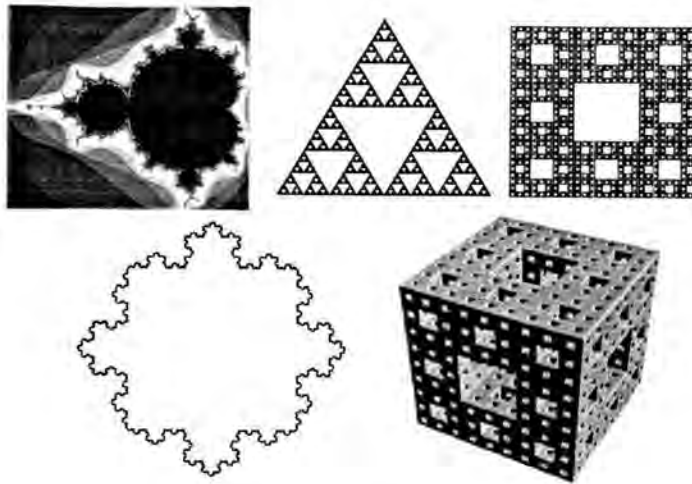


Figura 1: Fractales matemáticos

llamamos medida y dimensión de Hausdorff, y que sentó sus bases con los trabajos de Besicovitch durante los años 20 y 30, en los que con particular ingenio estudió las propiedades geométricas de los conjuntos planos que él llamó irregulares: eran el arquetipo de lo que hoy se conoce como fractales, y sus trabajos fueron el sólido cimiento de lo que hoy se llama Geometría Fractal. Algunos fractales matemáticos típicos se muestran en la figura 1.

En 1977, B. Mandelbrot en su famosa obra *The fractal Geometry of Nature*, defiende una idea que se convertiría con el tiempo en la razón del crecimiento exponencial de las aplicaciones de los fractales y de la actual popularización del término: las formas de la naturaleza son fractales y múltiples procesos de la misma se rigen por comportamientos fractales. Mandelbrot, tuvo el mérito de percibir la potencia de la geometría fractal para construir modelos de la realidad. Son numerosos los ejemplos de estructuras fractales, desde escalas macroscópicas hasta escalas atómicas. Estas estructuras se observan en la distribución de galaxias, superficie de las nubes, relieves de montañas, ramas de los árboles, red capilar del sistema nervioso, agregados coloidales y aerosoles, polímeros, etc. Algunos ejemplos se muestran en la figura 2. La aproximación de Mandelbrot, se basa esencialmente en la teoría geométrica de la medida, y se aplica a problemas de diversas áreas de la ciencia en los que la geometría diferencial no aporta solución.

En 1981 el australiano Hutchinson, publica un trabajo en el que se desarrolla un concepto básico en la geometría fractal: el de conjunto autosemejante, que ha tenido una gran importancia en el desarrollo posterior de la misma.

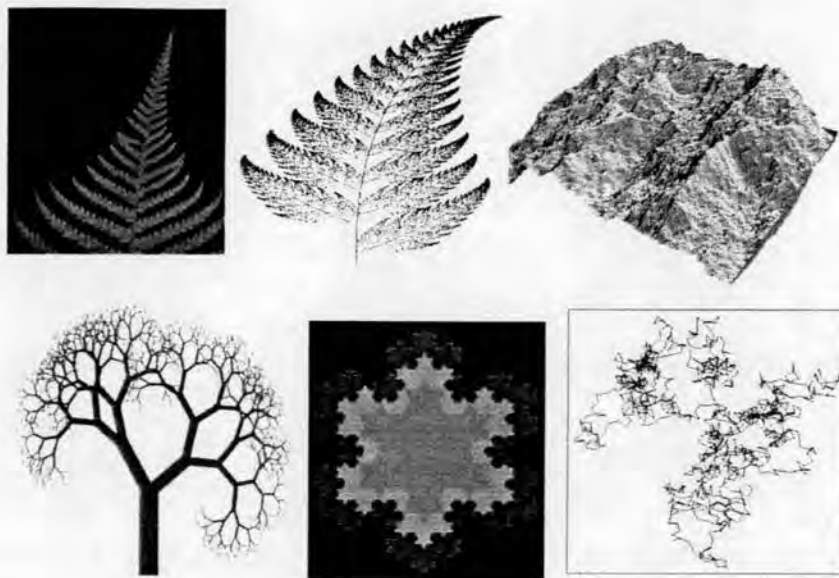


Figura 2: Fractales en la naturaleza

La aplicación de la Geometría Fractal a los agregados supuso un gran impulso en la caracterización de los procesos de agregación. La figura 3 representa a un fractal coloidal generado por simulación que, a simple vista se caracteriza por ser una estructura irregular y aleatoria que no rellena completamente el espacio. Si se compara con los fractales mostrados en las figuras 1 y 2, se observa gran similitud entre ellos, siendo iguales desde un punto de vista estadístico. Decir que un objeto real tal como una costa o la red capilar del sistema venoso es un fractal significa que puede definirse un modelo matemático fractal que aproxima satisfactoriamente al objeto real en toda una franja de escalas limitada por ciertos valores máximo y mínimo.

Al igual que la cinética de agregación también la estructura de los agregados depende fuertemente de las interacciones predominantes entre las partículas coloidales. Cuando el proceso está controlado por la difusión de los agregados se forman estructuras fractales más ramificadas que las generadas en procesos de agregación controlados por las interacciones entre partículas. De esta forma los regímenes de agregación *DLCA* y *RLCA* presentan un comportamiento universal no solo en la cinética de agregación sino también en la estructura de los agregados que se forman. Aunque los estudios de agregación han sido extensos en los últimos años, la complejidad de estos procesos hace que aún queden preguntas por contestar sobre todo en lo referente al régimen de agregación lenta, donde las discrepancias teoría-experimento son



Figura 3: La estructura de este agregado generado mediante simulación de un proceso de agregación coloidal presenta muchas similitudes con los fractales matemáticos y los existentes en la naturaleza mostrados anteriormente.

importantes. Además, entre estos comportamientos límite se extiende la llamada región de transición, caracterizada por un aumento progresivo de las interacciones entre partículas cuando se pasa de un régimen *DLCA* al *RLCA*. Esta región tampoco está completamente caracterizada y la ausencia de un kernel de agregación basado en conceptos físicos que permita describir la distribución en tamaños aun está por resolver.

La complejidad de los procesos de agregación crece cuando se realizan en presencia de polímeros en el medio. La adición de pequeñas cantidades de polímero a la dispersión coloidal tiene una profunda influencia en la estabilidad del sistema. El comportamiento de la dispersión será diferente según el polímero esté libre o adsorbido en la superficie de las partículas y en cada una de estas situaciones la evolución del sistema depende del grado de recubrimiento y de las características del medio, de las partículas de látex y de la macromolécula. Cuando pequeñas cantidades de polímero se adsorben en las partículas la evolución del coloide ocurre por la unión del polímero adsorbido en una partícula en la superficie de otra en ausencia de macromolécula, este mecanismo se denomina *floculación por puenteo*. A concentraciones de polímero en que las partículas está completamente recubiertas, las capas de polímero se repelen entre ellas indicando el predominio del mecanismo de *estabilización estérica*. Cuando el grosor de la capa de macromolécula adsorbida es pequeña, el efecto de las atracciones entrepartículas de van der Waals de corto alcance induce la *floculación débil* entre las capas de polímero. Por otro lado, la adición de macromoléculas no adsorbidas a las partículas desnudas o estericamente estabilizadas da lugar a una agregación muy rápida denominada *depletion flocculation*. Sin embargo, la adición de polímero en altas concentraciones puede reestabilizar de nuevo la dispersión.

La adición de baja concentración de un segundo polímero a una dispersión estéricamente estabilizada lleva a la *heterofloculación por puenteo*. En estas condiciones el análisis de la dinámica y estructuras formadas requiere un conocimiento del proceso de colisión acoplado con los procesos superficiales debido a las interacciones asociadas al polímero.

El interés del estudio de este tipo de sistemas es doblemente interesante: por un lado, las aplicaciones industriales son numerosas destacando como ejemplos mas significativos los procesos de tratamiento de aguas residuales, aplicación en procesos tecnológicos de procesamiento de minerales, separación de suspensiones bacterianas, fabricación de cerámicas, preparación farmaceutica y estabilización de coloides alimenticios entre otros. Por otro lado, el interés teórico que despierta el estudio de estos sistemas está asegurado. La descripción del proceso de formación de estructuras dinámicas de estos sistemas se encuentra gobernada en gran medida por las interacciones entre polímeros y entre polímero-partícula. Aunque este tipo de procesos se estudian desde hace años, la complejidad que presentan y la gran cantidad de incognitas que aún quedan por resolver los sitúan como uno de los objetivos prioritarios de la comunidad científica e industrial.

Objetivos y planteamiento del trabajo

La sección anterior indica que el campo de investigación en sistemas coloidales en presencia de polímeros es amplio, como además se confirma con el volumen de trabajos que a este respecto se publican anualmente. La primera diferencia hay que buscarla en la adsorción o no de las macromoléculas en la partículas. Sin duda, sería interesante estudiar de forma paralela el comportamiento de un mismo sistema coloidal con un mismo tipo de macromolécula adsorbida y sin adsorber. Sin embargo, son muchas las variables a investigar en cada caso y el trabajo excesivamente ambicioso para una Tesis Doctoral. En la que aquí se presenta, el trabajo desarrollado se centra en el estudio de sistemas coloidales con macromoléculas adsorbidas. La elección entre los dos bloques se debió fundamentalmente a que en el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada, que es donde se ha desarrollado este trabajo, ya existía experiencia en la adsorción de macromoléculas en sistemas coloidales. Sin embargo, como trabajo futuro queda pendiente un estudio paralelo al aquí expuesto pero con macromoléculas no adsorbidas.

De los trabajos encontrados en la literatura se desprende que no todos los polímeros tienen la misma tendencia a adsorberse en la superficie de las partículas coloidales. Esta adsorción puede hacer que el coloide permanezca estable o que, por el contrario, coagule. Lo que ocurra en una situación

particular depende de factores como la naturaleza de la superficie de la partículas, la concentración y la estructura química del polímero y de las propiedades del medio de dispersión. La cuestión que aquí se plantea es ¿cómo influyen las interacciones polímero-polímero y polímero-partícula en el comportamiento de una dispersión coloidal? ¿cómo se manifiestan este tipo de interacciones en parámetros puramente cinéticos y estructurales?.

Para contestar estas cuestiones, se planteó la necesidad de una macromolécula con carga variable para poder modificar el tipo de interacción. Se eligió una proteína modelo bien estudiada y caracterizada en la bibliografía, como es la *BSA*. El punto isoeléctrico de esta proteína indica que la carga neta de las moléculas es nula, sin embargo, para *pH* inferiores o superiores la proteína presentará carga positiva o negativa, respectivamente. Además, se eligieron dos de proteínas de la misma naturaleza pero cuya diferencia era el tamaño, con objeto de estudiar la influencia que el tamaño de la proteína adsorbida tiene en los procesos de agregación. Como soporte para adsorber las proteínas se eligió un sistema coloidal de matriz polimérica o látex. Estos sistemas han realizado una gran contribución al desarrollo de la investigación básica en la ciencia de coloides. Pueden sintetizarse controlando características como el tamaño de las partículas, la carga superficial, la polidispersidad de la muestra. Estas propiedades asociadas al látex le confiere el calificativo de coloides modelos. En este trabajo se eligió un único sistema coloidal cuyo comportamiento en ausencia de proteína adsorbida se determinó previamente. A este sistema coloidal modelo se le alteraron las propiedades superficiales, bien mediante la adsorción de proteínas o bien mediante las propiedades electroquímicas de la fase acuosa, según el efecto objeto de estudio.

Según lo expuesto anteriormente, la estructura de esta Tesis Doctoral es la que sigue. El primer capítulo, puramente teórico, introduce los conceptos básicos de la teoría de agregación de sistemas mesoscópicos. Comienza con la descripción cinética de la agregación usando la ecuación de Smoluchowski y describiendo los diferentes kernels que proporcionan solución exacta de la misma. La teoría de escalado temporal, se presenta como una aproximación capaz de describir adecuadamente el comportamiento de sistemas reales. A continuación se estudia la estructura de los agregados según la Geometría Fractal. Tanto la parte cinética como estructural se amplían para procesos de agregación con macromoléculas adsorbidas. El capítulo finaliza con una descripción de la teoría de estabilidad DLVO, también ampliada para considerar las interacciones debidas a moléculas adsorbidas.

El segundo capítulo comienza con la resolución del problema electromagnético que se plantea en el estudio de partículas coloidales cargadas mediante

dispersión de luz. Este desarrollo se particulariza a la dispersión estática y dinámica de luz que serán las dos técnicas ópticas utilizadas en este trabajo. La segunda parte del capítulo está dedicada a la optimización del dispositivo experimental para asegurar buenas condiciones de medida. A continuación y ya en el tercer capítulo, se presentan y caracterizan los sistemas experimentales utilizados así como el proceso de obtención de partículas coloidales con diferentes grados de recubrimiento inicial que serán la base de este estudio. El capítulo finaliza con la exposición del procedimiento empleado para obtener información cinética y estructural de las medidas experimentales.

El comportamiento del sistema coloidal en ausencia de proteína es fundamental para posteriormente comparar con los resultados obtenidos cuando se modifica la superficie de las partículas. Este estudio, que se presenta en el cuarto capítulo, muestra especial interés tanto en los comportamientos universales de agregación, como en la correspondiente región de transición, poco estudiada en la bibliografía. En el capítulo quinto se presentan los resultados de agregación para las partículas recubiertas obtenidas en el tercer capítulo. Son cuatro las variables introducidas en este estudio; la primera es la carga neta de la proteína que se fija para determinar el efecto que el apantallamiento de la carga superficial tiene tanto en partículas con diferente cobertura inicial como en el tamaño de la molécula adsorbida. La discusión se plantea en términos de los parámetros cinéticos y estructurales que dan información del mecanismo de agregación y de la estructura fractal de los agregados.

En el capítulo sexto se estudia el coeficiente estructural de los agregados, lo que implica la búsqueda de un kernel de agregación capaz de describir todos los resultados experimentales. La complejidad que introducen las proteínas hace que estudios teóricos y de simulación sean complejos, pues fenómenos como el de reestructuración son difíciles de modelar. En este trabajo, la solución numérica de la ecuación de Smoluchowski permitió una mejor discusión de la cinética de agregación en términos del coeficiente de difusión. Sin embargo, el mayor interés de este capítulo se encuentra en el estudio del coeficiente estructural que contiene información sobre la estructura de los agregados.

Esta Tesis Doctoral finaliza con un breve resumen y conclusiones más relevantes del trabajo así como con la bibliografía utilizada.



Capítulo 1

Agregación en Sistemas Mesoscópicos

El fenómeno de la agregación en sistemas mesoscópicos tiene dos líneas de desarrollo bien diferenciadas. Por un lado, la cinética de agregación de las partículas que difunden y por otro, la estructura geométrica de los agregados que se forman. Estos dos aspectos, que surgieron de forma independiente, se encuentran fuertemente relacionados hasta el punto de que el "estado" de un sistema tras un proceso de crecimiento irreversible, está estrechamente relacionado con sus historia, lo que indica, que la estructura final de los agregados depende del proceso de crecimiento por el que se hayan formado. Esta relación ha hecho posible clasificar los procesos de agregación en la base de sus comportamientos cinéticos y de las estructuras que se forman definiendo diferentes regímenes universales de agregación. Estos fenómenos dinámicos ocurren como consecuencia de la interacción entre partículas que se estudiará en la sección final del capítulo.

Los fenómenos de agregación coloidal se enmarcan dentro de la Física del no equilibrio. Son procesos difíciles de tratar teóricamente no existiendo ninguna teoría capaz de describir con exactitud y simplicidad el fenómeno de la agregación. En la primera sección se describen los conceptos, las principales aproximaciones y los resultados que han sido propuestos hasta el momento y que son capaces de modelar el comportamiento cinético de la agregación coloidal. En la segunda sección se aborda el tema de la estructura de los agregados en el marco de una nueva teoría geométrica de la medida que introduce el concepto de dimensión fractal.

La estrecha relación entre cinética y estructura será considerada a continuación con objeto de caracterizar los diferentes regímenes de agregación irreversible: agregación controlada por la difusión de los agregados y agrega-

ción controlada por la difusión y por la reactividad de las partículas. Sección aparte merece la extensión de la teoría clásica a la descripción de fenómenos de agregación de partículas recubiertas por macromoléculas.

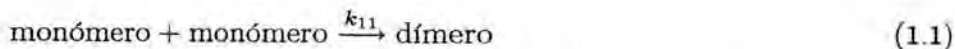
Finalmente se abordará la teoría de estabilidad coloidal que da los potenciales de interacción entre partículas necesarios para determinar la constantes cinéticas de la agregación. En la teoría clásica la interacción entre los partículas se calcula como la suma de una componente repulsiva de origen electrostático y otra atractiva debida a las fuerzas de inducción provocadas por dipolos aleatorios. De nuevo, esta teoría se extiende para describir la interacción entre partículas recubiertas mediante las fuerzas estructurales y estéricas.

1.1 Cinética de Agregación

1.1.1 Sistema de ecuaciones de von Smoluchowski

La cinética de agregación coloidal para sistemas diluidos se estudia en la base del sistema de ecuaciones determinista propuesto por von Smoluchowski en 1916. Éste describe la evolución temporal de la distribución en tamaño durante un proceso de agregación coloidal. En tiempo cero, el sistema coloidal se encuentra formado por partículas idénticas llamadas monómeros. Cuando comienza la agregación, éstos interaccionan entre sí formando unidades compuestas por varios monómeros físicamente unidos que se denominan agregados. Dependiendo del número de partículas constituyentes los agregados reciben el nombre de monómeros ($n = 1$), dímeros ($n = 2$), trímeros ($n = 3$)... j -mero ($n = j$).

Al comienzo de un proceso de agregación el sistema coloidal está compuesto únicamente por monómeros. Imaginemos el primer instante de un proceso de agregación donde la unión irreversible de dos monómeros dará lugar a un dímero según el siguiente esquema:



donde el parámetro $k_{11} \geq 0$, se denomina *constante de velocidad* o *constante cinética* de formación de dímeros. Observemos que la concentración de monómeros disminuye en favor del aumento de la concentración de dímeros. En un sistema donde la única reacción posible fuera la expuesta anteriormente, la evolución temporal de las dos especies involucradas en este proceso estará determinada únicamente por la concentración inicial de monómeros y por la

constante de velocidad, cumpliéndose:

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = \frac{k_{11}}{2} c_1(t) c_1(t) \quad (1.2)$$

donde c_2 y c_1 indica la concentración volumétrica de dímeros y monómeros respectivamente. Si consideramos que todo choque conduce a la formación de un dímero, el ritmo de formación de dímeros será la mitad que el de desaparición de monómeros. Para considerar este hecho, se ha introducido el factor $\frac{1}{2}$. La constante k_{11} contiene información sobre la probabilidad de que choquen dos partículas y viene dada por [131]

$$k_{11} = 16\pi a D_0 = \frac{8 k_B T}{3 \eta} \quad (1.3)$$

Sin embargo, durante un proceso real de agregación tienen lugar un gran número de reacciones que involucran a una gran variedad de tamaños de agregados. La desaparición de monómeros en el tiempo no solo se deberá a la formación de dímeros sino que viene determinada por la suma de las contribuciones debidas a la reacción con otros agregados como son monómeros, dímeros, trímeros... i -meros. De esta forma todas las posibles reacciones que involucran la agregación de un monómero con un segundo agregado vienen dadas por

$$\begin{aligned} \frac{dc_1(t)}{dt} &= -k_{11}c_1^2(t) - k_{12}c_1(t)c_2(t) - \dots \\ &= -c_1(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{1i}c_i(t) \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde la constante cinética k_{1i} corresponde a la reacción entre una partícula y un agregado de i partículas y tomará el valor cero cuando su reacción correspondiente no ocurra. Las constantes cinéticas ya no pueden ser relacionadas con magnitudes físicas fundamentales del sistema puesto que el coeficiente de difusión de un agregado depende de su forma, y el radio de colisión debe caracterizar la sección eficaz del agregado.

Demos un paso más para estudiar la evolución temporal de los dímeros que se forman a partir de monómeros pero que desaparecerán al reaccionar con otras especies presentes en el sistema como pueden ser monómero, dímeros... La ecuación que describe la variación de los dímeros se plantea de forma similar a la de los monómeros,

$$\begin{aligned} \frac{dc_2(t)}{dt} &= \frac{1}{2}k_{11}c_1^2(t) - k_{21}c_2(t)c_1(t) - k_{22}c_2(t)c_2(t) \\ &\quad - k_{23}c_2(t)c_3(t) - \dots \\ &= \frac{1}{2}k_{11}c_1^2(t) - c_2(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{2i}c_i(t) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Observemos que el primer término del miembro de la derecha da cuenta de la generación de dímeros a partir de monómeros, como ya vimos en la ecuación 1.2. Pero la mayor diferencia con el ejemplo ideal inicial, se debe al término negativo que al igual que en la ecuación da cuenta de la pérdida de dímeros debido a la colisión de ellos con otros agregados. De igual forma se puede expresar la variación temporal de los trímeros y de agregados de orden superior. Generalizando, la evolución temporal de la concentración volumétrica para un agregado de tamaño n , se describe como [154, 155]:

$$\frac{dc_n(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i+j=n}}^{\infty} k_{ij} c_i(t) c_j(t) - c_n(t) \sum_{i=1}^{\infty} k_{ni} c_i(t) \quad (1.6)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, propuesto por primera vez por von Smoluchowski, se conoce como *ecuación cinética de Smoluchowski*. El parámetro $k_{ij} = k_{ji} \geq 0$ es simétrico como consecuencia de la simetría de las reacciones descritas. Esta constante contiene la información sobre la probabilidad de colisión y formación de una unión estable que corresponde a este tipo de reacción. Al conjunto de todas las constantes k_{ij} se les denomina kernel del sistema. En general, no sólo depende del tamaño de los agregados sino también de las condiciones físicoquímicas del sistema, y contiene por tanto, toda la información acerca del mecanismo de agregación.

La ecuación de Smoluchowski es una aproximación en campo medio que describe los procesos de agregación irreversibles y está basada en las siguientes hipótesis:

- Sólo considera choques entre dos partículas, dado que la probabilidad de colisión entre más de dos partículas es despreciable. Esto limita su validez únicamente a sistemas diluidos.
- Supone que todos los agregados se encuentran uniformemente distribuidos en la suspensión y que no existe correlación alguna entre las posiciones que ocupan.
- Considera que no existe ruptura de agregados, lo que implica que el tamaño medio de los agregados debe aumentar monótonamente.
- La velocidad de agregación depende únicamente del tamaño de los agregados, lo que implica que no influye su conformación ni su orientación en el espacio. Las constantes cinéticas k_{ij} representan un promedio sobre todas las constantes cinéticas correspondientes a todas las posibles configuraciones y orientaciones de los agregados i y j .

La ecuación de Smoluchowski describe la evolución temporal de la distribución de tamaño pero no presenta una dependencia explícita con la geometría de los agregados. Sin embargo, como veremos más adelante, es el kernel de la reacción el que puede contener esta dependencia con la estructura de los agregados además de depender del tamaño de los mismos.

La ecuación 1.6 constituye un sistema infinito de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales que depende de un número infinito de constantes cinéticas. Aunque no existe una solución analítica para un kernel arbitrario, k_{ij} , se pueden enunciar algunas características generales para todas las soluciones posibles:

- La ecuación de Smoluchowski describe procesos de agregación irreversibles, por lo que el tamaño medio de los agregados crece monótonamente.
- Al final de un proceso de agregación, se forma un único agregado que contiene todas las partículas iniciales. Esto significa que el número de agregados tiende a uno cuando el tiempo tiende a infinito.
- El número total de partículas constituyentes de todo el sistema debe mantenerse constante, es decir

$$\sum_{n=1}^{\infty} n c_n(t) = c_0 = cte \quad (1.7)$$

Esta propiedad es la ley de conservación de la masa que siempre debe cumplirse en ausencia de fenómenos de transición de fase. Esta última aclaración se debe a que es una práctica normal definir el sistema de estudio como el formado únicamente por la fase dispersa. De esta manera, si se formase otra fase como por ejemplo un gel, el flujo másico de una fase a la otra implicaría la variación temporal de la masa de cada una de las fases.

El estudio de las soluciones de la ecuación de Smoluchowski se pueden realizar analizando los momentos de la distribución de tamaño. El momento α -ésimo de una distribución de tamaños c_n se define como [137]

$$M_\alpha \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha \frac{c_n(t)}{c_0} \quad (1.8)$$

donde la constante α no representa necesariamente un número entero. Los momentos se relacionan con distintos promedios de la distribución de tamaños. El momento de orden cero, $M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} c_n/c_0$, corresponde con

la concentración total de agregados en el sistema. Para $\alpha = 1$ se obtiene $M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} nc_n/c_0$ que representa la concentración total de partículas constituyentes de los agregados. M_1 es proporcional a la masa y el volumen total de los agregados. En ausencia de cambios de fase, este momento debe mantenerse constante durante todo el proceso de agregación. Los momentos de orden $\alpha \geq 2$ representan un tipo de promedio ponderado de la distribución de tamaño.

La evolución temporal del momento M_α se encuentra multiplicando la ecuación 1.6 por $\sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha$ y cambiando el orden de las sumatorias se obtiene

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\infty} [(i+j)^\alpha - j^\alpha - i^\alpha] k_{ij} c_i c_j \quad (1.9)$$

válido para kernels que no conducen a la formación de un gel. Para $\alpha = 0$, se obtiene la evolución temporal de la concentración total de agregados en el sistema, $dM_0/dt = -\frac{1}{2c_0} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} k_{ij} c_i c_j \leq 0$ que el ser negativo indica que durante un proceso de agregación esta concentración nunca puede aumentar. Se pone de manifiesto de esta forma, que el modelo de Smoluchowski no contempla la posibilidad de fragmentación. La condición de conservación de la masa total del sistema viene reflejada en la primera derivada del momento de orden uno. Esta se anula, $dM_1/dt = 0$, indicando que la concentración total de partículas se mantiene constante. Los momentos de orden $\alpha \geq 2$ están relacionados con algún tipo de tamaño medio de los agregados y como $dM_\alpha/dt \geq 0$ se deduce que el sistema siempre evoluciona hacia agregados de mayor tamaño.

El estado de agregación de un sistema también se describe frecuentemente mediante el cociente de dos momentos consecutivos. Los más usuales son:

$$\langle n_n \rangle \equiv \frac{M_1}{M_0} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} nc_n}{\sum_{n=1}^{\infty} c_n} \quad (1.10)$$

que es el número medio de partículas constituyentes por agregado y se puede interpretar como el grado de agregación promediado en número. El cociente entre el segundo y el primer momento es el promedio de partículas constituyentes ponderado por el peso de los agregados

$$\langle n_w \rangle \equiv \frac{M_2}{M_1} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 c_n}{\sum_{n=1}^{\infty} nc_n} \quad (1.11)$$

$\langle n_w \rangle$ se puede interpretar como el grado de agregación promediado en peso. La intensidad de la luz dispersada por el sistema depende de esta cantidad.

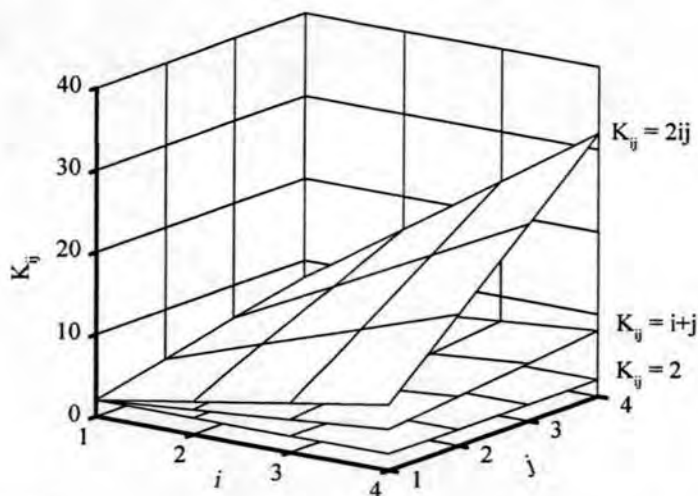


Figura 1.1: Constantes cinéticas como función de los parámetros i y j para los kernels constante, suma y producto.

Finalmente, se define el promedio $\langle n_z \rangle$

$$\langle n_z \rangle = \frac{M_3}{M_2} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^3 c_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 c_n} \quad (1.12)$$

que carece de una interpretación física clara y se emplea en el análisis de experimentos de dispersión de luz.

1.1.2 Soluciones analíticas de la ecuación de Smoluchowski

La dificultad principal para resolver la ecuación de Smoluchowski se encuentra en la forma concreta del kernel k_{ij} . La solución de esta ecuación depende tanto del kernel de agregación como de las condiciones de contorno, no existiendo solución analítica para un kernel k_{ij} arbitrario. A continuación, se presentan las soluciones conocidas para el kernel constante $k_{ij} = k_0$, el kernel suma $k_{ij} = k_0(i + j)$ y el kernel producto $k_{ij} = k_0(ij)$ siendo k_0 una constante positiva. Además se suponen condiciones iniciales monoméricas, es decir $c_n(0) = c_0 \delta_{1n}$. La figura 1.1 representa la dependencia de las constantes cinéticas k_{ij} de los parámetros i y j para estos kernel con $k=2$. El estudio de las soluciones analíticas de la ecuación de Smoluchowski ayuda a comprender mejor el comportamiento genérico y la variedad de los procesos descritos por la citada ecuación.

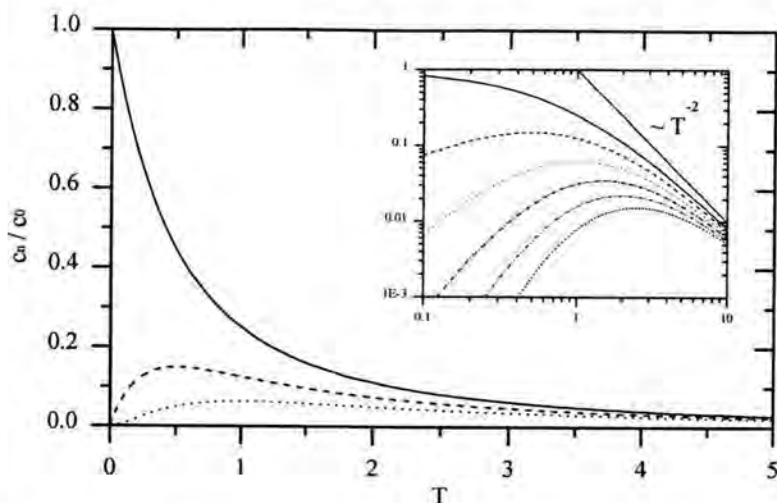


Figura 1.2: Distribución de tamaños en función del tiempo para el kernel constante.

Kernel constante

El forma de kernel constante para todo i y j corresponde a la forma matemática más simple para un kernel de agregación. Fue propuesto por von Smoluchowski en 1917 quién le asignó el valor de $k_{ij} = k_{11} \equiv k_S$. El kernel constante equivale físicamente a asignar una probabilidad de agregación independiente del tamaño de los agregados lo que simplifica enormemente el sistema de ecuaciones de Smoluchowski,

$$\frac{dc_n(t)}{dt} = \frac{1}{2} k_S \sum_{\substack{i=1 \\ i+j=n}}^{\infty} c_i(t) c_j(t) - c_n(t) k_S \sum_{i=1}^{\infty} c_i(t) \quad (1.13)$$

Considerando, además, condiciones iniciales monoméricas

$$c_1(t=0) = c_0 \quad c_n(t=0) = 0 \quad \text{si } n \geq 2 \quad (1.14)$$

se obtiene para la distribución de tamaño [30, 166, 17]

$$c_n(T) = c_0 \frac{T^{n-1}}{(1+T)^{n+1}} \quad (1.15)$$

donde se ha definido la variable adimensional $T \equiv k_S c_0 t / 2 \equiv t / t_{agr}$.

La figura 1.2 representa la evolución temporal de la distribución de tamaño para agregados con diferentes valores de n . Se observa la concentración de monómeros decrece monótonamente conforme aumenta el tiempo. Los

agregados con $n > 1$ parten de concentración nula, alcanzan un máximo y decrecen. La región anterior a dicho máximo corresponde a la creación de nuevos agregados a partir de la unión de otros menores. La región posterior se debe a la desaparición de dichos agregados para formar otros de mayor tamaño. Estos comportamientos a tiempos cortos y largos de la distribución de tamaño se deducen de la relación anterior

$$c_n(T) \approx \begin{cases} T^{n-1} & T \ll 1 \\ T^{-2} & T \gg 1 \end{cases} \quad (1.16)$$

A tiempos grandes todos los agregados alcanzan el mismo comportamiento y además tienden a describir una única curva como se observa en la figura 1.2. De nuevo, el hecho de establecer todas las constantes de velocidad iguales hace que las diferencias de concentración existentes entre las distintas especies tiendan a desaparecer. Es interesante comentar que el máximo en la población de un tipo de agregados se alcanza a tiempos mayores cuanto más grande es el orden del agregado, encontrándose la siguiente relación lineal entre ambas cantidades

$$T_{max} = \frac{1}{2}(n-1) \quad (1.17)$$

Para agregados grandes ($n \gg 1$), tiempos largos ($T \gg 1$) y el cociente n/T fijo, se obtiene para la dependencia de la distribución de tamaño en función del tamaño de los agregados

$$c_n(T) \approx T^{-2} e^{-\frac{n}{T}} \quad (1.18)$$

Los momentos de la distribución de tamaño de agregados, M_α , ecuación 1.8, para una cinética de kernel constante se obtienen a partir de la solución dada por ecuación 1.15

$$M_0 = (1+T)^{-1} \quad (1.19)$$

$$M_1 = 1 \quad (1.20)$$

$$M_2 = 1 + 2T \quad (1.21)$$

$$M_3 = 1 + 6T + 6T^2 \quad (1.22)$$

Con estos resultados los promedios definidos anteriormente en las ecuaciones

1.10, 1.11 y 1.12, son

$$\langle n_n \rangle = \frac{M_1}{M_0} = 1 + T \quad (1.23)$$

$$\langle n_w \rangle = \frac{M_2}{M_1} = 1 + 2T \quad (1.24)$$

$$\langle n_z \rangle = \frac{M_3}{M_2} = \frac{1 + 6T + 6T^2}{1 + 2T} \quad (1.25)$$

Estos promedios tienen un crecimiento prácticamente lineal cumpliéndose la relación $\langle n_n \rangle \leq \langle n_w \rangle \leq \langle n_z \rangle$.

El kernel constante predice un comportamiento de la distribución de tamaños comparable a la obtenida experimentalmente a pesar de la fuerte restricción impuesta a las velocidades de reacción de los agregados.

Kernel suma

Otro kernel para el que la ecuación de Smoluchowski presenta solución analítica es el kernel suma, $k_{ij} = k_0(i + j)$ con $k_0 = k_{11} / 2$. Este caso representa físicamente una dependencia proporcional de las constantes cinéticas respecto a la masa total de las dos partículas involucradas en la agregación. La solución del sistema de ecuaciones 1.6 obtenida para condiciones iniciales monoméricas no es trivial en este caso dando la siguiente expresión para la distribución de tamaño [30, 166]

$$c_n(t) = c_0 \frac{(1 - b)(nb)^{n-1} e^{-nb}}{n!} \quad (1.26)$$

donde $b = (1 - e^{-T})$. La figura 1.3 representa la evolución temporal de la distribución de tamaño de acuerdo con el kernel suma. Este resultado presenta similitudes con el obtenido en el caso del kernel constante, figura 1.2, no obstante, existen diferencias muy significativas entre ambos. Esta reacción sucede a una velocidad mayor que la del kernel constante, como cabía esperar puesto que el kernel suma es creciente en sus argumentos. Los agregados alcanzan sus respectivos máximos mucho antes que en el caso del kernel constante. El tiempo en el que ocurren esos máximos viene dado por

$$T_{max} = \ln \sqrt{n} \quad (1.27)$$

Otra característica interesante de este kernel es que los agregados de mayor tamaño desaparecen también antes que los pequeños y no se iguala el comportamiento de todos ellos a tiempos largos como se observa en la figura 1.3. Esto es una consecuencia obvia del aumento de la velocidad

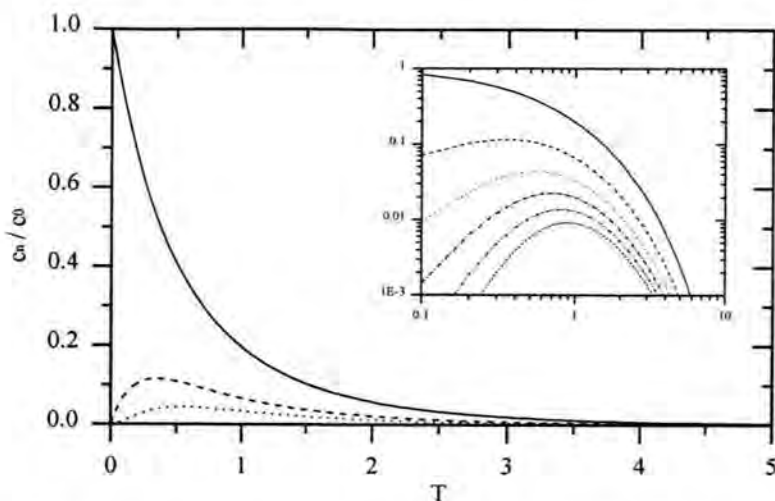


Figura 1.3: Distribución de tamaño en función del tiempo para el kernel suma.

de agregación con el tamaño de los agregados. El comportamiento de la distribución de tamaño, c_n , a tiempos cortos y largos se puede aproximar por

$$c_n(T) \approx \begin{cases} \left(\frac{n^{n-1}}{n!}\right) T^{n-1} & T \ll 1 \\ \left(\frac{n^{n-1}e^{-n}}{n!}\right) e^{-T} & T \gg 1 \end{cases} \quad (1.28)$$

Obsérvese que el comportamiento de la evolución del número de agregados a tiempos cortos es similar al del caso del kernel constante. Las diferencias se ponen de manifiesto más claramente a tiempos largos, donde se predice un comportamiento exponencial para el caso del kernel suma mientras que para el kernel constante se observa una disminución con la inversa del tiempo al cuadrado.

La concentración de agregados disminuye con el tamaño de los mismos y la distribución de tamaño se acerca rápidamente al comportamiento, $c_n \sim n^{-1.5}$ predicho por la relación

$$c_n(T) \approx \frac{e^{-T}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-ne^{-2T}}{2}\right) n^{-1.5} \quad (1.29)$$

válida para $n \gg 1$, $T \gg 1$ y ne^{-2T} fijo.

Los momentos de la distribución de tamaño para el kernel suma se ob-

tienen a partir de la ecuación 1.8,

$$M_0 = e^{-T} \quad (1.30)$$

$$M_1 = 1 \quad (1.31)$$

$$M_2 = e^{2T} \quad (1.32)$$

$$M_3 = -2e^{3T} + 3e^{4T} \quad (1.33)$$

El momento M_0 , que corresponde al número total de agregados, decrece de forma exponencial e indica el avance del proceso de agregación. La independencia temporal del momento M_1 confirma la conservación de la masa total del sistema. Los demás momentos crecen de forma exponencial indicando un aumento del tamaño medio de los agregados. A partir de los momentos la distribución de tamaños, los promedios definidos en las ecuaciones 1.10, 1.11 y 1.12 se obtienen como

$$\langle n_n \rangle = e^T \quad (1.34)$$

$$\langle n_w \rangle = e^{2T} \quad (1.35)$$

$$\langle n_z \rangle = -2e^T + 3e^{2T} \quad (1.36)$$

Los tres promedios crecen de forma exponencial pero $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ crecen como el cuadrado del promedio en número $\langle n_n \rangle$. También en este caso se cumple la relación $\langle n_n \rangle \leq \langle n_w \rangle \leq \langle n_z \rangle$.

Kernel producto

El tercer kernel capaz de dar una solución analítica del sistema de ecuaciones de Smoluchowski es el kernel producto $k_{ij} = k_0(ij)$ con $k_0 = k_{11}$. En este caso, se supone que la velocidad de reacción entre un i -mero y un j -mero es proporcional al producto de sus respectivas masas. Esto significa que los agregados grandes presentan una reactividad muy elevada y se unen preferentemente entre sí. Las soluciones que se obtienen dan lugar a la formación de un agregado de tamaño infinito en un tiempo finito. Esto se interpreta como una separación de fases, por una lado la fase coloidal compuesta por los agregados pequeños que quedan y la fase gel formada por los agregados infinitos. De este modo, el flujo másico desde la dispersión hacia la fase gel corresponde a un fenómeno de transición de fase. El tiempo para el cual aparece la fase gel se denomina *tiempo de gelificación*, T_{gel} .

La solución de la ecuación de Smoluchowski para tiempos inferiores al tiempo de gelificación $T \leq T_{gel} = \frac{1}{2}$ es

$$c_n(T) = c_0 \frac{(2nT)^{n-1} e^{-2nT}}{n n!} \quad (1.37)$$

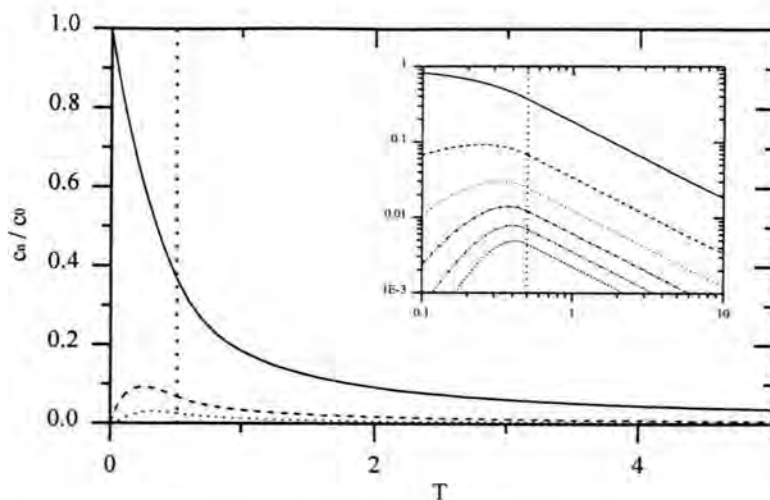


Figura 1.4: Distribución de tamaño en función del tiempo para el kernel producto.

La distribución de tamaño correspondiente a esta ecuación se representa en la figura 1.4. Se observa que en un principio, la evolución temporal de la distribución de tamaño es muy parecida a la obtenida en el caso de los kernel constante y suma. No obstante, se aprecia un aumento de velocidad del proceso de agregación. Los agregados pequeños alcanzan su concentración máxima a tiempos relativamente cortos y los agregados grandes lo hacen muy cerca del punto de gelificación. La posición exacta de los máximos viene dada por la ecuación

$$T_{max} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1.38)$$

Para tiempos cortos, $T \ll T_{gel}$, la distribución de tamaño se puede aproximar por

$$c_n(T) \sim \left(\frac{(2n)^{n-1}}{n n!} \right) T^{n-1}. \quad (1.39)$$

Este comportamiento a tiempos cortos es similar al de las demás soluciones discutidas anteriormente según las ecuaciones 1.16 y 1.28. Cerca del punto de gelificación se obtiene para $n \gg 1$, $T \leq T_{gel}$ y $n(1 - 2T)^2$ fijo, la aproximación

$$c_n(T) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{n}{2} (1 - 2T)^2 \right] n^{-5/2} \quad (1.40)$$

que en el punto de gelificación ($T = T_{gel}$), se reduce a

$$c_n(t) \sim \frac{n^{-5/2}}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.41)$$

Antes de la gelificación ($T \leq T_{gel}$), los momentos de la distribución de tamaño para el kernel suma son:

$$M_0 = 1 - T \quad (1.42)$$

$$M_1 = 1 \quad (1.43)$$

$$M_2 = (1 - 2T)^{-1} \quad (1.44)$$

$$M_3 = (1 - 2T)^{-3} \quad (1.45)$$

El momento de orden uno se mantiene constante, lo que indica que el sistema conserva la masa total antes de llegar al punto de gelificación. Los momentos superiores divergen en el punto de gelificación, indicando el comienzo de la transición de fase. Utilizando los resultados anteriores se calcula para los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ según las ecuaciones 1.10 a 1.12 para $T \leq T_{gel}$

$$\langle n_n \rangle = (1 - T)^{-1} \quad (1.46)$$

$$\langle n_w \rangle = (1 - 2T)^{-1} \quad (1.47)$$

$$\langle n_z \rangle = (1 - 2T)^{-2} \quad (1.48)$$

Nótese que en el punto de gelificación el promedio en número alcanza un valor finito mientras que los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ divergen en este punto.

Para describir el proceso de agregación después del comienzo de la formación de la fase gel ha de establecerse si existe o no una interacción entre las dos fases. Suponiendo, según el modelo de Stockmayer, que no existe tal interacción, la ecuación de Smoluchowski no requiere modificación alguna y la solución para la fase post-gelificación ($T > T_{gel}$) viene dada por [167, 60, 38]

$$c_n(T) = \frac{1}{2T} c_n(T_{gel}) = \frac{n^{n-1} e^{-n}}{2n n! T} \quad T > T_{gel} \quad (1.49)$$

Para los distintos momentos se obtiene en este caso

$$M_0 = \frac{1}{4T} \quad (1.50)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} \quad (1.51)$$

$$M_2 \rightarrow \infty \quad (1.52)$$

$$M_3 \rightarrow \infty \quad (1.53)$$

indicando que el número total de agregados ($\sim M_0$) disminuye monótonamente y por tanto el proceso de agregación continúa avanzando. Sin embargo, cabe destacar que la masa total del sistema ($\sim M_1$) disminuye y ya no es constante. Esto significa que existe un flujo neto de masa de la dispersión a la nueva fase gel. Los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ conservan los valores en el punto de gelificación y vienen dados por

$$\langle n_n \rangle = 2 \quad (1.54)$$

$$\langle n_w \rangle \rightarrow \infty \quad (1.55)$$

$$\langle n_z \rangle \rightarrow \infty \quad (1.56)$$

Resulta interesante destacar que, aunque el proceso de agregación continúa avanzando y los agregados continúan uniéndose, el tamaño de los agregados promediado en número se mantiene constante debido al paso continuado de agregados a la fase gel.

En resumen, se observa que la evolución temporal de la distribución de tamaño a tiempos cortos es igual para los tres kernel y corresponde a una ley de potencia, ($c_n(T \ll 1) \sim T^{n-1}$). Además, se conserva la masa total del sistema en los tres casos ($M_1 = cte$) antes de llegar a la formación de la fase gel.

1.1.3 Soluciones aproximadas de la ecuación de Smoluchowski: Escalado dinámico

Las soluciones analíticas de la ecuación de Smoluchowski discutidas en el apartado anterior permiten obtener una visión general del comportamiento de la distribución de tamaño y su dependencia con la forma concreta del kernel. Dado que éste está formado por un número infinito de parámetros, resultaría imposible discutir todas las soluciones posibles para la ecuación Smoluchowski de una manera sencilla y completa. Por este motivo, es conveniente clasificar los kernel, según su dependencia con el tamaño de los agregados, en grupos y discutir las características generales de las posibles soluciones en función del esquema de clasificación. En el siguiente apartado se introduce el esquema de clasificación de los kernel dado por van Dongen y Ernst para posteriormente discutir el comportamiento general de las soluciones de la ecuación de Smoluchowski para tiempos largos [145, 146]. De nuevo, la discusión se limita a condiciones iniciales monoméricas.

Clasificación de los kernel según van Dongen y Ernst

En los años 80 van Dongen y Ernst, bajo la hipótesis fundamental de que los kernels son homogéneos, propusieron la siguiente clasificación de los kernels

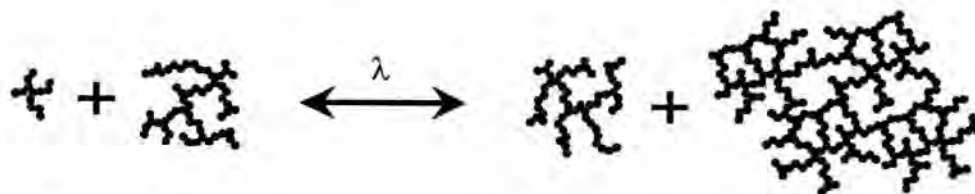


Figura 1.5: El grado de homogeneidad del kernel parametriza la reactividad de dos agregados grandes con la de dos agregados de menor tamaño.

[146, 37, 147]:

$$\begin{aligned}
 k_{(ai)(aj)} &\approx a^\lambda k_{ij} & \lambda &\leq 2 \\
 k_{i \ll j} &\approx K_0 i^\mu j^{\lambda-\mu} & \lambda - \mu &\leq 1
 \end{aligned}
 \tag{1.57}$$

donde a es una constante positiva grande y K_0 un factor de escala. Las restricciones $\lambda \leq 2$ y $\lambda - \mu \leq 1$ se justifican suponiendo que la reactividad de un agregado grande no puede crecer más rápido que su propio volumen. Entonces, suponiendo i fijo, se obtiene a partir de la segunda relación de la ecuación 1.57 que $k_{ij} \sim j^{\lambda-\mu}$ por lo que $\lambda - \mu \leq 1$. De la misma manera se deduce para dos agregados grandes de tamaño j que $k_{jj} \simeq j^\lambda k_{11}$ y a su vez que $\lambda \leq 2$ lo que físicamente se interpreta como que el número de sitios activos no puede crecer más rápido que la superficie.

El parámetro λ , grado de homogeneidad del kernel, compara la reactividad de dos agregados grandes con la de dos agregados de menor tamaño. La figura 1.5 esquematiza esta relación. Para $\lambda = 0$, dos agregados grandes son igual de reactivos que dos agregados del mismo tipo pero más pequeños, por tanto, la reactividad es independiente del tamaño. Si $\lambda > 0$, los agregados mayores son más reactivos que los pequeños. En el caso de $\lambda < 0$, se invierte esta relación y los agregados pequeños reaccionan con mayor velocidad. Este comportamiento se puede apreciar en la figura 1.6 que representa la dependencia de la constante cinética en función del factor de escala a para distintos valores de λ .

El exponente μ parametriza la tendencia de unión entre un agregado pequeño y otro de mucho mayor tamaño, en relación con la reactividad que presentan dos agregados grandes entre sí (ver esquema en la figura 1.7). Para $\mu < 0$, los agregados grandes reaccionan más lentamente entre sí que con agregados pequeños, lo que significa que las constantes de reacción que involucran a tamaños de agregados grandes tomarán valores bajos comparadas con las constantes de reacción que involucran a tamaños de agregado grandes y pequeños. En el caso de $\mu > 0$, ocurre lo contrario y se favorecen

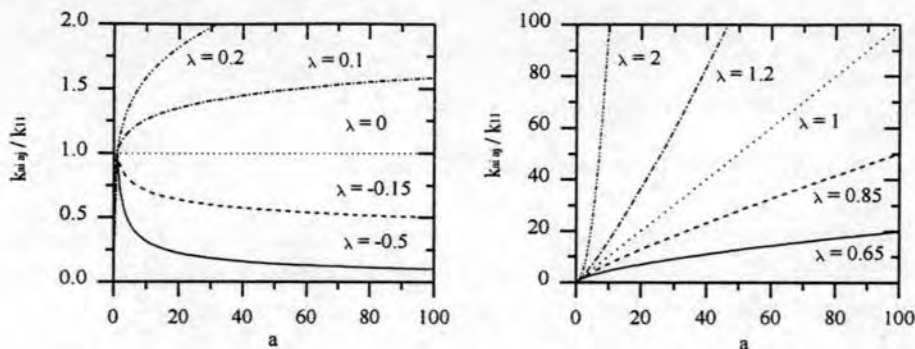


Figura 1.6: Dependencia de la constante cinética con el cambio de escala para diferentes valores del parámetro λ .

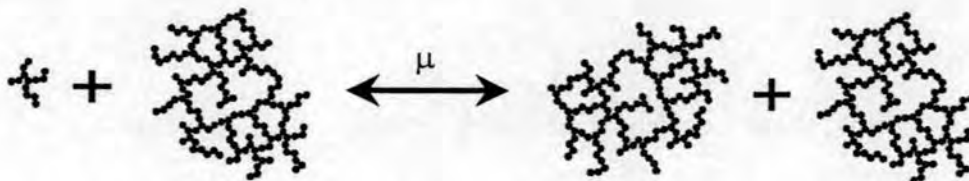


Figura 1.7: El parámetro μ parametriza la unión entre un agregado pequeño y otro de mucho mayor tamaño.

las uniones entre agregados grandes. Únicamente cuando $\mu = 0$, todos los tipos de unión presentan la misma probabilidad.

En el caso de las soluciones analíticas discutidas en el apartado 1.1.2 se obtiene para el kernel constante $\lambda = 0$ y $\mu = 0$, para el kernel suma $\lambda = 1$ y $\mu = 0$ y para el kernel producto $\lambda = 2$ y $\mu = 1$. La tabla 1.1 resume estos resultados.

Tabla 1.1: Exponentes λ y μ para diferentes kernel.

kernel	λ	μ
constante	0	0
suma	1	0
producto	2	1

A continuación se presentan soluciones asintóticas de la ecuación de Smoluchowski para tiempos largos y agregados de tamaños grandes. Se utilizará el esquema de clasificación de van Dongen y Ernst introducido en este apar-

tado.

Aproximación a tiempos muy cortos

Para deducir una aproximación de la solución de la ecuación de Smoluchowski a tiempos muy cortos se parte de la hipótesis de que un sistema se encuentra inicialmente en condiciones monoméricas, esto es $c_n(0) = c_0\delta_{1n}$. Después de un tiempo infinitesimal, la distribución de tamaño no se puede haber alejado mucho de las condiciones iniciales. Entonces,

$$\left. \begin{array}{l} c_1 \approx c_0 \\ c_2 \approx 0 \\ c_3 \approx 0 \\ \vdots \end{array} \right\} \text{ para } t \approx 0 \quad (1.58)$$

En este caso, el sistema de ecuaciones de Smoluchowski se reduce a

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dc_1}{dt} = -k_{11}c_1^2 \\ \frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{2}k_{11}c_1^2 \\ \frac{dc_3}{dt} = 0 \\ \vdots \end{array} \right\} \text{ para } t \approx 0 \quad (1.59)$$

Mediante simple integración se obtiene una solución aproximada para tiempos cortos

$$c_1(t \approx 0) \approx \frac{c_0}{1 + c_0k_{11}t} \quad (1.60)$$

$$c_2(t \approx 0) \approx \frac{c_0}{2} \left(\frac{c_0k_{11}t}{1 + c_0k_{11}t} \right) \quad (1.61)$$

$$c_3(t \approx 0) \approx 0 \quad (1.62)$$

⋮

Utilizando la aproximación $(1+x)^y \simeq (1+yx)$, válida para $x \ll 1$, y despreciando términos de orden superiores a uno se obtiene [66]

$$c_1 \approx c_0(1 - c_0k_{11}t) \quad (1.63)$$

$$c_2 \approx \frac{c_0}{2}(c_0k_{11}t) \quad (1.64)$$

$$c_3 \approx 0 \quad (1.65)$$

⋮

Teniendo en cuenta que un dímero está formado por dos monómeros, se puede observar fácilmente que los monómeros perdidos ($c_0 k_{11} t$) se convierten directamente en dímeros.

Aproximación para agregados grandes a tiempos largos - Límite de escalado temporal

En los años 40, ya se intuía que las distribuciones de tamaño, $c_n(t)$, alcanzan a tiempos suficientemente largos un comportamiento que no dependa de las condiciones iniciales [127]. Además, se observó que en este límite, las curvas de la evolución temporal de la concentración de agregados grandes presentan un comportamiento muy parecido entre ellos [52, 156, 80, 51]. Este tipo de autosimilitud en tiempo permite que todas ellas se pueden superponer mediante un simple cambio de escalas. A la curva maestra así definida se le llama *función de escalado* y presenta la propiedad de que se forma depende únicamente del mecanismo de agregación. La existencia de esta función implica que la distribución de tamaño se puede describir mediante un número reducido de parámetros que están relacionados entre sí por relaciones de escalado [74, 151]. Este fenómeno se conoce generalmente con el nombre de *escalado temporal*.

A continuación se desarrolla la teoría de escalado temporal [146, 145, 147]. Para ello, es conveniente distinguir dos casos: sistemas que no conducen a la formación de un gel ($\lambda \leq 1$) y sistemas que conducen a la formación de un gel ($1 < \lambda \leq 2$). Dado que nuestro interés se centra en los sistemas no gelantes, en este trabajo se presentará únicamente la teoría relacionada a este tipo de sistemas.

La teoría de escalado temporal ha sido abordada por varios autores [146, 145, 147]. Todos ellos describen la distribución de tamaño de forma estadística para posteriormente calcular la evolución de la misma. Consideremos un sistema compuesto por c_0 partículas por unidad de volumen que en un instante dado están distribuidas en c_l agregados. En este caso, $C_l = M_0 c_0$. En las secciones previas no se ha impuesto restricción alguna sobre el límite de c_0 , sin embargo, aquí es importante que el número inicial de partículas sea finito puesto que esta condición afectará fuertemente al sistema de ecuaciones de Smoluchowski, ec 1.6. Esta restricción no introduce limitaciones al desarrollo puesto que c_0 puede hacerse arbitrariamente grande sin perder generalidad en los resultados. La restricción de c_0 finito se introduce para simplificar el desarrollo teórico.

El número de formas en las que c_0 partículas pueden asociarse para

conseguir los c_l agregados viene dado por una distribución binomial:

$$\Omega(c_1, c_2, \dots, c_{C_l}) = C_l! \prod_n \frac{1}{c_n!} \frac{w_n}{n!} \quad (1.66)$$

donde w_n es el número de formas de construir un agregado de n partículas a partir de n partículas individuales. Un método general para determinar w_n a partir del kernel fue desarrollado por Spouge [10]:

$$2(n-1)w_n = \sum_{i=1}^{n-1} \binom{n}{i} a_{i, n-i} w_i w_{n-i} \quad w_1 = 1 \quad (1.67)$$

Las constantes $a_{i,j}$ contienen la dependencia de $k_{i,j}$ en i y j salvo una constante multiplicativa. La distribución más probable, $\{c_1^*, c_2^*, \dots, c_{C_l}^*\}$ se determina a partir de w_n :

$$c_n^* = \frac{w_n}{n!} e^{\alpha - \beta n} \quad (1.68)$$

donde α y β son dos multiplicadores de Lagrange que se ajustan teniendo en cuenta que el momento de orden cero toma el valor $M_0 = C_l/c_0$, y el de orden uno debe ser igual a la unidad (antes de la formación de un gel). Para c_0 grande las expresiones se simplifican llegando a:

$$c_n^* \sim \frac{C_l^2}{c_0} \Phi\left(\frac{C_l n}{c_0}\right) \quad c_0 \rightarrow \infty \quad (1.69)$$

siendo

$$\Phi(x) = \frac{(1-\lambda)^{1-\lambda}}{\Gamma(1-\lambda)} x^{-\lambda} e^{-(1-\lambda)x} \quad x \gg 1 \quad (1.70)$$

una función normalizada entre cero e infinito

$$\int_0^\infty \Phi(x) dx = 1 \quad (1.71)$$

La importancia de la relación 1.69 radica en que la función $\Phi(x)$ no depende explícitamente del número total de agregados C_l , ni por tanto del tiempo. De esta forma, una vez conocido C_l , o bien M_0 , se puede calcular la distribución de tamaños, pues la forma de $\Phi(x)$ es invariante temporal y sólo depende del mecanismo de agregación (λ). Para valores negativos de λ la función presenta un máximo, mientras que para valores positivos es monótonamente decreciente. Es interesante estudiar el siguiente límite:

$$\lim_{\lambda \rightarrow -\infty} \Phi(x) = \delta(x-1) \quad (1.72)$$

La distribución de tamaños es un tamaño único igual al tamaño medio de la muestra.

Otro límite interesante es $\lambda \rightarrow 1$, para el que el denominador de la expresión 1.70 diverge ($\Gamma(0^+) \rightarrow +\infty$). En este caso la función es nula en todos los puntos salvo en el origen, donde presenta una divergencia. Así pues, la distribución de tamaños estará compuesta tan sólo por agregados de tamaño infinito, o sea, se habrá formado un gel. Por lo tanto, disponemos de un criterio para predecir cuando un kernel conduce a la formación de un gel: parámetro de homogeneidad mayor que la unidad. Recordemos que el kernel producto, con $\lambda = 2$, describía la formación de un gel en tiempo finito.

Para determinar la evolución temporal de la distribución de tamaño, sólo necesitamos conocer C_l en función del tiempo. Esto lo podemos obtener del sistema de ecuaciones de Smoluchowski, ecuación 1.6, que para un sistema con c_0 partículas por unidad de volumen, (c_0 finito), es:

$$\begin{aligned} \frac{dc_n}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq n/2 \\ i+j=n}}^{\infty} k_{ij} c_i c_j - c_n \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{c_0-n} k_{ni} c_i \\ &+ \frac{1}{2} k_{n/2, n/2} c_{n/2} (c_{n/2} - 1) - k_{n,n} c_n (c_n - 1) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq 1 \\ i+j=n}}^{\infty} k_{ij} c_i c_j - c_n \sum_{i=1}^{c_0} k_{ni} c_i - \frac{1}{2} k_{n/2, n/2} c_{n/2} + k_{n,n} c_n \end{aligned} \quad (1.73)$$

donde el tercer y cuarto términos aparecen sólo para un sistema finito. Si el sistema es infinito, $c_{n/2} - 1$ y $c_n - 1$ se reducen a $c_{n/2}$ y c_n , conduciendo al sistema de ecuaciones 1.6. Sumando la expresión anterior en n se llega a:

$$\frac{dC_l}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\infty} k_{ij} c_i c_j + \sum_{n=1}^{N/2} k_{nn} c_n \quad (1.74)$$

Sustituyendo la expresión de c_n dada por 1.70, se llega a una ecuación diferencial en C_l , que puede resolverse en función del parámetro de homogeneidad, λ :

$$C_l \sim c_0 [1 + \alpha_\lambda (1 - \lambda) t]^{-1/(1-\lambda)} \quad c_0 \rightarrow \infty \quad (1.75)$$

con α_λ una constante que depende únicamente de λ :

$$\alpha_\lambda = \frac{(1-\lambda)^{1-\lambda}}{\Gamma(1-\lambda)} \frac{k_{11}}{2a_{11}^2} \int_0^1 a(1/x, 1/(1-x)) dx \quad (1.76)$$

siendo $a(i, j)$ la dependencia del kernel en i y j , como ya comentamos. Esta relación es especialmente interesante, pues permite determinar experimentalmente el tamaño medio de la muestra, que podremos relacionar con C_l , lo que constituye un método para determinar λ experimentalmente.

Es interesante estudiar el límite de la expresión de C_l cuando $\lambda \rightarrow 1$, que era el límite de gelación. En este caso:

$$C_l \sim c_0 \exp \left[- (2k_{11}t / a_{11})^{-1/2} \right] \quad (1.77)$$

La importancia del estudio de este tipo de kernel radica en el hecho de que la distribución de tamaños se puede expresar, de acuerdo con la expresión 1.70 de manera factorizada, como un producto de una función que depende del tiempo, por otra que no depende. De este modo se desacopla la componente temporal de la distribución de tamaños. A esto se le conoce como escalado dinámico, ya que la función independiente del tiempo es universal, describiendo de forma completa el mecanismo de agregación, independientemente de la naturaleza del sistema. La forma de esta función universal contiene información acerca del proceso de agregación.

Los momentos de la distribución de tamaño M_k (ecuación 1.8) se obtienen sustituyendo la distribución de tamaño $c_n(t)$ por su límite de escalado según ecuación 1.69, obteniendo

$$M_\alpha \sim \left(\frac{C_l(t)}{c_0} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha \Phi \left(\frac{C_l n}{c_0} \right) \quad (1.78)$$

La suma puede aproximarse por una integral suponiendo que $C_l(t) \ll 1$ para $t \rightarrow \infty$. Esta hipótesis puede hacerse porque la función $C_l(t)$ es decreciente y, consecuentemente, alcanzará valores pequeños a tiempos largos. Sustituyendo, además, la variable n por xc_0/C_l se obtiene

$$M_\alpha \approx \left(\frac{c_0}{C_l(t)} \right)^{\alpha-1} \int_{C_l}^{\infty} x^\alpha \Phi(x) dx \quad (1.79)$$

Para evaluar esta expresión, hay que tener cierta precaución, dado que el integrando diverge para algunos kernel cuando $C_l \rightarrow 0$. Definiendo los momentos de la función de escalado, $\Phi(x)$, de forma análoga a los momentos de la distribución de tamaños, ecuación 1.8,

$$p_\gamma = \int_0^{\infty} x^\gamma \Phi(x) dx \quad (1.80)$$

la ecuación 1.79 se escribe como

$$M_\alpha \approx C_l(t)^{1-\alpha} p_\alpha \quad \forall \alpha \quad (1.81)$$

donde se ha considerado que el límite inferior de la integral de la ecuación 1.79 tiende a cero cuando $x \rightarrow \infty$. Con estas consideraciones, el cociente entre dos momentos consecutivos es

$$\frac{M_\alpha}{M_{\alpha-1}} \approx \left(\frac{p_\alpha}{p_{\alpha-1}} \right) [C_l(t)]^{-1} \quad \forall \alpha \quad (1.82)$$

La función $C_l(t)$ es directamente proporcional al cociente entre dos momentos consecutivos, que a su vez, definen a los distintos promedios $\langle n_x \rangle$, según las ecuaciones 1.10, 1.11 y 1.12. Finalmente,

$$[C_l(t)]^{-1} \sim \langle n_n \rangle, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle \quad (1.83)$$

1.1.4 Comparación con las soluciones analíticas

La teoría de escalado temporal presenta un alto grado de complejidad y por tanto, es poco intuitiva. Para mostrar su validez y ayudar a entender mejor su significado, en este apartado se aplica la teoría de escalado a las soluciones conocidas para los casos de los kernel constante, suma y producto.

Kernel constante:

Para el análisis de este kernel se procede de la manera siguiente:

- Exponentes λ , μ y constante k_0 :

De la definición de los exponentes λ y μ (ecuación 1.57) se deduce que

$$\begin{aligned} \lambda &= 0 \\ \mu &= 0 \\ k_0 &= 2 \end{aligned} \quad (1.84)$$

- Funciones de escalado temporal $\Phi(x)$ y $C_l(T)$:

Para kernel con $\lambda \leq 1$, la distribución de tamaño, $c_n(t)$, se puede factorizar para agregados grandes y tiempos largos según la expresión $c_n \approx (C_l^2/c_0) \Phi(C_l n/c_0)$. Comparando este resultado con el de la ecuación 1.18, que predice $c_n(T) \approx T^{-2} e^{-n/T}$ en los mismos límites, se obtiene

$$\begin{aligned} [C_l(T)]^{-1} &\approx T \\ \Phi(x) &\approx e^{-x} \end{aligned} \quad (1.85)$$

Su forma analítica implica la normalización de las mismas y la elección de la constante de separación.

- *Relación entre $C_l(T)$ y los promedios $\langle n_x \rangle$:*

La ecuación 1.83 predice

$$[C_l(T)]^{-1} \sim \langle n_n \rangle, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle \quad (1.86)$$

Esta relación implica para los promedios $\langle n_n \rangle$, $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ un crecimiento lineal en tiempo que se observa en las ecuaciones 1.23, 1.24 y 1.25 para $T \gg 1$.

Kernel suma:

Para el análisis del kernel suma se procede de la misma manera que en el caso del kernel constante.

- *Exponentes λ , μ y constante k_0 :*

Según la ecuación 1.57, se obtiene para los exponentes λ , μ y la constante K_0

$$\begin{aligned} \lambda &= 1 \\ \mu &= 0 \\ k_0 &= 1 \end{aligned} \quad (1.87)$$

- *Funciones de escalado temporal $\Phi(x)$ y $C_l(T)$:*

La ecuación 1.29 predice para la distribución de tamaño

$$c_n(T) \approx \frac{e^{-T}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-ne^{-2T}}{2}\right) n^{-1.5} \quad (1.88)$$

para agregados grandes a tiempos largos. Utilizando este resultado se comprueba fácilmente, que las funciones

$$\begin{aligned} [C_l(T)]^{-1} &\approx e^{2T} \\ \Phi(x) &\approx \frac{x^{-1.5} e^{-x/2}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (1.89)$$

factorizan la distribución de tamaño según $c_n \approx (C_l^2/c_0) \Phi(C_l n/c_0)$, válida para $\lambda \leq 1$.

- *Relación entre $C_l(T)$ y los promedios $\langle n_x \rangle$:*

La ecuación 1.83 predice

$$[C_l(T)]^{-1} \sim \langle n_n \rangle^2, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle \quad (1.90)$$

Esto implica para el promedio $\langle n_n \rangle$ un crecimiento exponencial como e^T , y e^{2T} para los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$. Las soluciones analíticas a tiempos grandes ($T \gg 1$) para los distintos promedios, dadas por las ecuaciones 1.34, 1.35 y 1.36, concuerdan perfectamente con este resultado.

Kernel producto

Para el caso del kernel producto, ejemplo de kernel que conduce a la formación de un gel, las ecuaciones teóricas correspondientes al escalado se han entrado de la bibliografía, no presentándose su deducción en este trabajo. El análisis del kernel producto conduce a los resultados siguientes:

- *Exponentes λ , μ y constante k_0 :*

Utilizando la definición de los exponentes λ , μ y la constante K_0 por la ecuación 1.57, se deduce que

$$\begin{aligned} \lambda &= 2 \\ \mu &= 1 \\ k_0 &= 1 \end{aligned} \quad (1.91)$$

- *Funciones de escalado temporal $\Phi(x)$ y $C_l(T)$:*

Para kernel con $\lambda = 2$, la distribución de tamaño se puede factorizar según $c_n \approx (C_l^2/c_0)^{5/2} \Phi(C_l n/c_0)$. Comparando esta predicción con la ecuación 1.40 que predice

$$c_n(T) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{n}{2} (1 - 2T)^2 \right] n^{-5/2} \quad (1.92)$$

para agregados grandes, cerca del punto de gelación, se obtiene para las funciones de escalado

$$\begin{aligned} [C_l(T)]^{-1} &\approx (1 - 2T)^{-2} \\ \Phi(x) &\approx \frac{x^{-2.5} e^{-x/2}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (1.93)$$

- *Relación entre $C_l(T)$ y los promedios $\langle n_x \rangle$:*

En el caso de kernel que conducen a la formación de un gel, la función de escalado $C_l(T)$ se puede relacionar, exclusivamente, con los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$

$$[C_l(T)]^{-1} \sim \langle n_w \rangle^2, \langle n_z \rangle \quad (1.94)$$

Esto implica para los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ un crecimiento en forma de $(1-2T)^{-1}$ y $(1-2T)^{-2}$, respectivamente. Este comportamiento coincide con el resultado analítico, dado por las ecuaciones 1.47 y 1.48. El promedio $\langle n_n \rangle = (1-T)^{-1}$ (ver ecuación 1.46) no se puede relacionar con la función $C_l(T)$, puesto que la teoría de escaldado predice $\langle n_n \rangle \sim cte.$

1.2 Estructura de los agregados

Los procesos de agregación se han estudiado durante mucho tiempo, en base a su cinética de agregación. A pesar de eso, poco se conocía sobre la estructura interna de los agregados, hasta que la teoría geométrica fractal comenzó a aplicarse a este tipo de estructuras. Las simulaciones han jugado un papel fundamental en este campo, generando agregados de diferente estructura que permitía comparar con situaciones reales [164, 96, 75]. Métodos de física computacional hacen posible la creación de algunos modelos que describen las propiedades de los agregados fractales y su evolución. Utilizando conceptos teóricos, las investigaciones experimentales dan aspectos realistas del problema y aportan nueva información.

En la figura 1.8 se muestra el proceso de formación de una estructura matemática y de otra física. En el primer caso, la configuración inicial simple se añade a sí misma de forma que la configuración inicial se considera como una unidad y en la nueva estructura estas unidades se organizan unas respecto de otras de acuerdo a la misma simetría que la unidad original en la configuración inicial. En la figura se muestran solo los primeros pasos de este proceso iterativo. En el segundo caso, se muestra un proceso típico de formación de un agregado en un proceso de agregación coloidal. A simple vista se observan características comunes entre ambas estructuras como, por ejemplo, la simplicidad de construcción, la complejidad y aleatoriedad de la estructura final así como la ramificación y baja densidad del objeto final. En los procesos físicos, a diferencia de lo que ocurre en los procesos matemáticos, siempre están presentes fluctuaciones que no llevan a estructuras perfectamente simétricas [57].

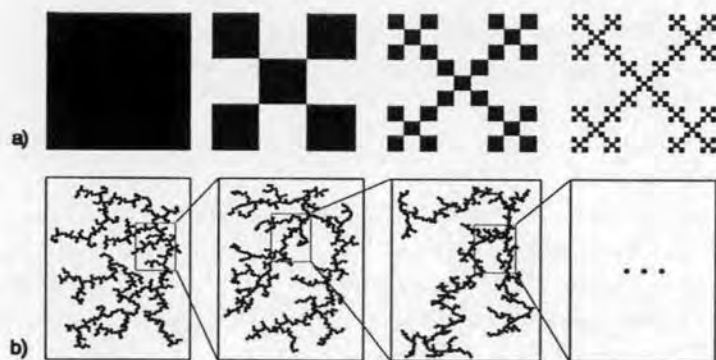


Figura 1.8: Fractal matemático y fractal físico

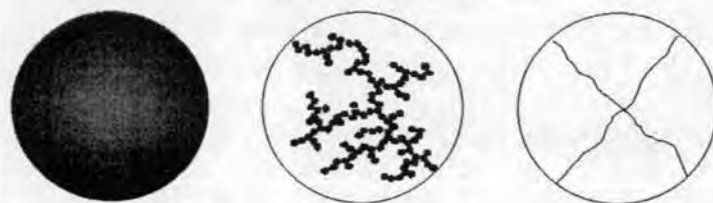


Figura 1.9: Procesos de crecimiento con diferente dimensión.

De igual modo, que en la sección correspondiente a la cinética de agregación, el objetivo es disponer de algún modelo matemático que permita caracterizar la estructura de los agregados. En la Geometría Euclídea, el mundo [15] está formado por puntos, líneas, superficies, etc. Un método común para medir un objeto particular, es cubrirlo mediante un objeto patrón de la misma naturaleza. es decir, líneas con líneas, superficies con superficies, etc. La medida del objeto en cuestión se define entonces como el número mínimo de patrones necesarios para cubrirlo, multiplicado por la medida de dicho objeto patrón. Este procedimiento implica, que en la Geometría Euclídea todos los objetos tienen una dimensión entera 1, 2 o 3.

Consideremos los objetos que crecen y que se muestran en la figura 1.9 y consideremos una hiperesfera en un espacio de d dimensiones, la relación entre el volumen y el radio de la esfera, r , será del tipo:

$$V \sim r^d \tag{1.95}$$

En los tres ejemplos, la masa será proporcional a las regiones negras mostradas en la figura. En el primer caso, el objeto que crece es un círculo, cuya masa depende del cuadrado del radio del mismo y por tanto $d = 2$. En el tercer caso, el objeto que crece es un árbol simple sin ramificar, cuya masa es proporcional a nr^1 siendo n el número de líneas y $d = 1$. En la imagen

central, el objeto que crece es un árbol con ramas, cuya masa es proporcional a Ar^D , donde A es una constante y donde la dimensión de esta estructura está comprendida entre $2 > D > 1$. Fijémonos ahora en el agregado de la figura 1.8 y ampliemos una de sus zonas, según se muestra en dicha figura. Se observa que el aspecto es semejante al que presenta el agregado total, mostrando ambos la misma aleatoriedad y las mismas características desde un punto de vista estadístico. Si se vuelve a cambiar la escala de observación, de nuevo la estructura obtenida mantiene las propiedades de la inicial. Esta interesante propiedad se conoce como *autosimilaridad espacial* [41]. Volviendo a la figura 1.9, observemos que la masa dentro de un círculo de radio r crece más lentamente en el caso de la última estructura ramificada que si el objeto es compacto y por tanto, la densidad de dicho objeto decrece en el volumen que ocupa. Dicho de otra forma, cuando este tipo de estructuras crecen presentan regiones vacías con diámetros comparables al tamaño lineal r . La presencia de estas regiones en cada escala de longitud es el origen de la invarianza en escala.

El ejemplo anterior es un caso claro, donde las dimensiones enteras no son capaces de medir determinados objetos. La solución a este problema se debe al desarrollo de la teoría Geométrica de la Medida desarrollada por Hausdorff-Besocovitch a principios del siglo XX. Ellos resuelven el problema introduciendo el concepto de dimensión no entera, contrario a la idea común de dimensiones enteras Euclídeas. Esta teoría utiliza un procedimiento similar para medir un conjunto, es decir lo cubre usando otro conjunto de naturaleza similar. La originalidad está en el hecho de que cada conjunto tiene una naturaleza característica que se cuantifica por el uso de una dimensión no entera conocida como *dimensión fractal*. Además si tratamos de medir un conjunto usando una dimensión más pequeña que su dimensión fractal, el resultado será infinito. Midiéndolo con una dimensión mayor el resultado será cero. Es obvio, que un conjunto con una dimensión fractal entera tiene la misma medida que en el espacio Euclídeo.

El mérito de utilizar la Geometría Fractal para describir estructuras reales se debe a B. Mandelbrot [91]. El fue el primero en establecer una relación directa entre las estructuras fractales puramente matemáticas y determinadas estructuras presentes en la naturaleza, así como a las estructuras formadas en un proceso de agregación coloidal. Si suponemos un agregado con una dimensión fractal característica, d_f , su densidad viene dada por $\rho(r) \propto M(r) / r^{d_f}$, donde $M(r)$ es la masa contenida en una "esfera" de radio r centrada en algún punto dentro del agregado y r^{d_f} es el volumen d_f -dimensional. Si r_0 es el radio de una partícula esférica con densidad normalizada igual a 1 y $N(r)$ es el número de partículas en la esfera de radio r ,

la masa contenida en dicha esfera es $N(r) \cdot r_0^{d_f} \cdot 1$. Consecuentemente, la densidad del agregado se puede escribir como

$$\rho(r) \propto \frac{M(r)}{r^{d_f}} \propto N(r) \left(\frac{r_0}{r}\right)^{d_f} \quad (1.96)$$

Definiendo la densidad de esta forma, puede ser identificada como una medida d_f -dimensional del agregado, puede que se puede cubrir usando $N(r)$ pequeñas esferas d_f - dimensionales de tamaño $(r_0/r)^{d_f}$. Si r tiende a infinito, $N(r)$ debe ser proporcional a r^{d_f} y, por tanto, una representación de $\log N(r)$ frente a r permite obtener la dimensión fractal. Utilizando este proceso se puede medir la d_f de un objeto físico conocido como es un agregado de partículas. Si la dimensión fractal es cercana a 1, entonces el agregado llena el espacio como una línea; si $d_f = 2$, el agregado llena el espacio como un objeto plano y así sucesivamente. No obstante, observemos que para realizar este procedimiento es necesario disponer de un número considerable de fotografías de los agregados que permitan realizar una buena estadística.

Un método mucho más efectivo es calcular la función densidad de probabilidad, que permite estudiar la estructura de cualquier tipo de sistema que esté estructurado. Para un sistema diluido, la contribución de las funciones de correlación a tres o más cuerpos es despreciable, y la estructura del sistema se determina a partir de la función de correlación de pares, únicamente [27] (ver apéndice),

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{r'} \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (1.97)$$

Para fractales que crecen, el volumen del objeto es $V = N$, donde N es el número de partículas en el agregado y $g(\vec{r})$ da cuenta de la probabilidad de encontrar una partícula en la posición $\vec{r} + \vec{r}'$ si hay otra en \vec{r}' . En la expresión 1.97, ρ es la densidad local, es decir, $\rho(\vec{r}) = 1$ si el punto \vec{r} pertenece al objeto, sino vale cero. Para fractales isotrópicos las correlaciones no dependen de la dirección lo que significa que las correlaciones en densidad solo dependen de la distancia r tal que $g(\vec{r}) = g(r)$ [41].

Un objeto es no trivialmente invariante en escala, es decir presenta autosimilaridad espacial, si la función de correlación determinada según la ecuación 1.97 no cambia bajo cambios de escala

$$g(br) \simeq b^{-\alpha} g(r) \quad (1.98)$$

con α un número no entero mayor que cero y menor que la dimensión del espacio d . La única función que satisface la condición 1.98 es una dependencia en ley de potencias de la forma [43]

$$g(r) \sim r^{-\alpha} \quad (1.99)$$

correspondiente a una caída algebraica de la densidad local dentro de un fractal aleatorio, mientras que la función de correlación par es proporcional a la distribución en densidad alrededor de un punto dado. El número de partículas $N(L)$ dentro de una esfera de radio L viene dada por

$$N(L) \sim \int_0^L g(r) d^d r \sim L^{d-\alpha} \quad (1.100)$$

donde la sumatoria de la ecuación 1.97 se ha reemplazado por una integral. Comparando la ecuación 1.100 con la relación entre $N(r) \sim L^{d_f}$, se obtiene $d_f = d - \alpha$. Por lo que la función de correlación presenta la siguiente dependencia con el dimensión fractal

$$g(r) \sim r^{d_f-d} \quad (1.101)$$

Existen algunas cosas importantes que puntualizar en conexión con los fenómenos de crecimiento fractal. En un sistema físico siempre hay un límite inferior en la escala de longitud, que para agregados coloidales viene dado por el tamaño de las partículas. Por otro lado, un objeto real tiene un tamaño lineal finito que inevitablemente introduce un límite superior en la escala de longitud en la que se muestra el escalado fractal. Esta observación lleva a la conclusión, de que en contraste con los fractales matemáticos, para fractales físicos el escalado del volumen se observa únicamente entre dos escalas de longitud bien definidas. Puesto que el objetivo es estudiar la estructura interna de los agregados, si ésta es uniforme, la función de correlación de pares dentro del agregado vendrá dada por:

$$g(r) \sim r^{d_f-3} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (1.102)$$

donde se ha considerado el crecimiento de agregados en el espacio y donde la función $f(r/R)$ tiene en cuenta los límites finitos del agregado. Esta función vale 1 dentro del agregado, cae a cero cerca de su límite, $r = R$ y fuera del agregado la función $g(r)$ debe caer a la unidad a largas distancias.

El tamaño finito de los agregados coloidales así como la aleatoriedad que presentan hace que sean autosimilares solo en un sentido estadístico (no exactamente), y para describirlos es más apropiado utilizar el término invarianza en escala que autosimilaridad.

El concepto de fractal se puede generalizar al caso de fractales autoafines, que son aquellos que crecen en diferente proporción en cada dirección del espacio. Los multifractales son fractales muy aleatorios que se construyen usando en cada iteración una regla que necesita varios parámetros para estar propiamente definido.



Figura 1.10: Modelos de agregación que llevan a diferentes geometrías fractales.

Sin duda, la aplicación de la Geometría Fractal a la agregación coloidal ha recibido un gran apoyo por parte de los estudios de simulación realizados en este campo. Entre los modelos pioneros destacan el de *Witten y Sander* [164] que describía procesos aleatorios irreversibles. Con una simulación numérica, desarrollaron un modelo cinético simple de agregación limitada por difusión. Aunque este modelo explicaba un gran número de procesos interesantes (electrodeposición, ruptura eléctrica, etc.), no fue posible describir satisfactoriamente la agregación en coloides y aerosoles. El valor de la dimensión fractal ofrecido por el modelo siempre superaba al experimental, tanto para crecimiento superficial (en dos dimensiones) como espacial (en tres dimensiones). La razón principal de esta discrepancia, es que el modelo considera únicamente uniones entre partículas primarias y agregados. Sin embargo, en los sistemas reales los agregados difunden en el espacio para unirse también entre ellos. Modelos posteriores, como el desarrollado por M. Kolb, R. Botet y R. Jullien [75], tuvieron en cuenta este último aspecto, permitiendo la unión agregado-agregado. Esta propiedad hace posible reproducir los valores de dimensión fractal y reproducir los encontrados experimentalmente. Estos autores consideraron que los agregados son rígidos, se mueven aleatoriamente y no rotan. La mayoría de los cálculos se realizan suponiendo que un agregado de partículas, se mueve como una partícula Browniana de masa (probabilidad para moverse). Aunque se obtienen los mismos exponentes cuando consideramos que todos los agregados se mueven independientemente de su tamaño, o cuando agregados pesados se mueven muy poco.

La figura 1.10 muestra la diferencia en la estructura de los agregados formados por el mecanismo agregado-partícula (Witten-Sander) y agregado-agregado. Cuando dos agregados de tamaño similar entran en contacto, interpenetran menos que si lo hacen un agregado grande y una partícula pequeña. Por consiguiente, en el modelo de agregación agregado-agregado las estructuras son más abiertas, presentando una dimensión fractal menor.

1.3 Relación entre cinética y estructura: Regímenes de agregación coloidal

El fenómeno de agregación coloidal se puede entender como un proceso que ocurre en dos pasos. En el primero, los agregados difunden en el seno de un medio continuo y se aproximan. En el segundo, chocan y pueden o no unirse entre sí dependiendo de sus características, de las características del medio y del choque en concreto. Cuando todos los choques llevan a la unión de los agregados se dice que el proceso de agregación está controlado por la difusión de los agregados, régimen conocido como *DLCA* (*Diffusion Limited Cluster Aggregation*). Por el contrario, cuando se necesitan muchos choques para dar lugar a un nuevo agregado, es decir la probabilidad de unión es muy inferior a la unidad, el proceso de agregación se denomina *RLCA* (*Reaction Limited Cluster Aggregation*). Cabe destacar que existe una amplia región de transición entre los dos regímenes [?, 83, 93, 12, 3, 16, ?, ?, 46]. En la bibliografía se encuentra también la terminología de *agregación rápida* para fenómenos de DLCA y *agregación lenta* para procesos de RLCA [93, 13].

En el siguiente apartado se desarrolla la descripción teórica de los procesos de agregación. En primer lugar, se trata el fenómeno de la agregación por difusión libre que considera como inexistente cualquier interacción entre las partículas, excepto cuando entran en contacto, donde las interacciones son suficientes como para que no se separen. En segundo lugar, se incluyen las fuerzas que actúan entre las partículas para describir, de este modo, los fenómenos de agregación limitada por reacción. Previamente, es conveniente recordar algunos conceptos básicos que describen los fenómenos de difusión.

1.3.1 Movimiento Browniano y difusión

En 1827, el botánico inglés Robert Brown descubrió que pequeños granos de polen, suspendidos en agua, realizaban un movimiento aleatorio. Este movimiento tiene su origen en las fluctuaciones estadísticas de la presión ejercida por las moléculas de agua sobre los granos suspendidos [1]. En honor a su descubridor se le denomina *movimiento Browniano*.

Un fenómeno estrechamente relacionado con el movimiento Browniano es el fenómeno de la difusión. Esta se produce cuando en el seno de una fase continua existen regiones con distintas concentraciones de una fase dispersa. En una región con mayor concentración de materia dispersa que las regiones colindantes, el flujo de masa saliente es mayor que el flujo de masa entrante proveniente de regiones con menor concentración.. Esto significa que hay un flujo neto de materia de una región de mayor a otra de menor concentración [103]. El proceso de difusión termina cuando la materia dispersa se encuentra

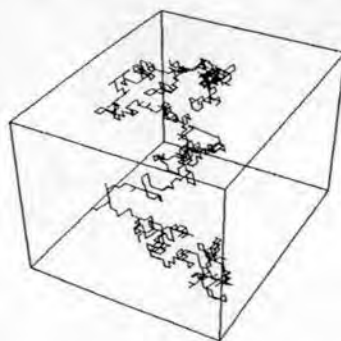


Figura 1.11: Movimiento browniano

homogéneamente distribuida en el seno de toda la fase continua.

La descripción teórica de los fenómenos de difusión fue propuesta por el físico alemán A. Fick en 1855 ante la *Physikalisch-Medizinische Gesellschaft (Physico-Medica)* de Würzburg (Alemania) [47]. Las ecuaciones de Fick describen el cambio temporal y espacial de la concentración de la fase dispersa o disuelta. La primera Ley de Fick relaciona el flujo neto de materia con el gradiente de su concentración y posibles fuerzas conservativas externas. Para un medio continuo en reposo, la primera Ley de Fick se puede expresar como [103, 131, 36]

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\overleftrightarrow{D} \cdot \nabla c(\vec{r}, t) - \frac{c(\vec{r}, t)}{k_B T} \left(\overleftrightarrow{D} \cdot \nabla V(\vec{r}) \right) \quad (1.103)$$

donde \vec{r} y t son el vector de posición y el tiempo, respectivamente. La densidad del flujo $\vec{j}(\vec{r}, t)$ se define como un vector con igual dirección y sentido que el flujo y cuyo módulo corresponde al número de partículas que atraviesan una superficie de área unidad perpendicular a su dirección por unidad de tiempo. \overleftrightarrow{D} es el tensor de difusión de una partícula. La magnitud $c(\vec{r}, t)$ representa la concentración volumétrica de las partículas dispersas. $V(\vec{r})$ es el potencial asociado a fuerzas conservativas externas que actúan sobre las partículas Brownianas. Hay que destacar que la ecuación 1.103 no considera posibles interacciones entre las partículas dispersas y, por lo tanto, es válida únicamente para dispersiones muy diluidas donde estas interacciones son despreciables.

La segunda Ley de Fick se puede deducir a partir de la primera, suponiendo que en la región estudiada se conserva la masa total, i. e. que no existen ni fuentes ni sumideros de partículas. Para ello, se sustituye la densidad de flujo dada por la ecuación 1.103 en la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.104)$$

obteniendo la segunda Ley de Fick

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) = \nabla \cdot \left[\overleftarrow{D} \cdot \nabla c(\vec{r}, t) + \frac{c(\vec{r}, t)}{k_B T} \left(\overleftarrow{D} \cdot \nabla V(\vec{r}) \right) \right] \quad (1.105)$$

Esta se conoce también con el nombre de ecuación de difusión y constituye la base del tratamiento de los fenómenos de agregación.

1.3.2 Agregación controlada por difusión

El modelo de agregación controlada por difusión presenta la descripción más simple de un proceso de agregación. Supone que los agregados difunden libremente en el seno de la fase continua y al chocar se forma un enlace permanente entre ellos. Se consideran únicamente colisiones binarias. Von Smoluchowski desarrolló una descripción teórica para la agregación rápida de partículas esféricas en ausencia de interacciones entre ellas [154, 155, 114, 131]. Consideró un sistema de coordenadas fijo en cuyo origen situó una partícula esférica de radio a_1 . Esta se encontraba inicialmente rodeada por partículas esféricas de radio a_2 que difunden libremente en el seno de la fase continua y al chocar con la central se forma un enlace permanente desapareciendo como partícula monomérica. Por lo tanto, la partícula central se considera, desde un punto de vista matemático, como un sumidero perfecto de radio $a_1 + a_2$.

El problema consiste en hallar una expresión para el flujo de partículas de radio a_2 hacia la partícula central, lo que se consigue resolviendo la ecuación de difusión (ecuación 1.105). Considerando que las partículas difunden en ausencia de campos externos, es decir, $V = 0$, la ecuación de difusión se puede expresar como

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(\vec{r}, t) = D_2 \nabla^2 c_2(\vec{r}, t) \quad (1.106)$$

donde $c_2(\vec{r}, t)$ representa la concentración de partículas difusivas de radio a_2 y ∇^2 es el operador laplaciano. La ausencia de interacciones y la forma esférica de las partículas difusivas permite escribir el tensor de difusión \overleftarrow{D} como un escalar D_2 [36]. Debido a la simetría esférica del problema, la concentración de partículas $c_2(\vec{r}, t)$ depende únicamente de la distancia r desde la partícula central,

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(r, t) = D_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} c_2(r, t) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} c_2(r, t) \right) \quad (1.107)$$

donde se han utilizado coordenadas esféricas. Esta ecuación ha de resolverse para las siguientes condiciones de contorno:

1. Las partículas se encuentran uniformemente distribuidas en todo el espacio al comienzo del proceso de difusión, $t = 0$, por lo que la concentración inicial de partículas difusivas es $c_2(r, 0) = c_{20}$.
2. Muy lejos del origen del sistema de coordenadas, la concentración de partículas no se ve afectada por la presencia de la partícula central, lo que se expresa como,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c_2(r, t) = c_{20} \quad (1.108)$$

3. Cuando una partícula choca con la partícula central desaparece debido a la formación de un agregado, por lo tanto, no pueden existir partículas difusivas a una distancia menor que la suma $a_1 + a_2$ de los radios de las dos esferas. Matemáticamente, la partícula central actúa como un sumidero para las partículas y $c_2(a_1 + a_2, t) = 0$.

Con estas condiciones de contorno, la solución de la ecuación 1.107 es [131]

$$c_2(r, t) = c_{20} \left[1 - \frac{a_1 + a_2}{r} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-(a_1+a_2)}{2\sqrt{D_2 t}}} e^{-x^2} dx \right) \right] \quad (1.109)$$

Dada la simetría esférica del problema, la primera ley de Fick, en ausencia de campo externo, se reduce a

$$j_r(r, t) = -D_2 \frac{\partial}{\partial r} c_2(r, t) \quad (1.110)$$

Sustituyendo la solución dada por la ecuación 1.109 y calculando la densidad radial de flujo a la distancia de colisión, i. e. para $r = (a_1 + a_2)$, se obtiene finalmente

$$j_r(r = (a_1 + a_2), t) = -D_2 c_{20} \left(\frac{1}{a_1 + a_2} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right) \quad (1.111)$$

El flujo total de partículas a través de la esfera de radio $(a_1 + a_2)$ se encuentra multiplicando la ecuación 1.111 por el área de la superficie correspondiente, es decir por $4\pi(a_1 + a_2)^2$, resultando en

$$J_2(t) = -4\pi(a_1 + a_2)D_2 \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right) c_{20} \quad (1.112)$$

Este flujo representa el número de partículas por unidad de tiempo que colisionan con la partícula central en reposo. Si la partícula central también

difunde con una constante de difusión D_1 , ha de substituirse la constante de difusión D_2 por (D_1+D_2) .

$$J_{12} = -4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}} \right) c_{20} \quad (1.113)$$

Esta relación es únicamente válida si el movimiento de las partículas es totalmente independiente. Como se verá más adelante, esta hipótesis no es cierta para dos partículas suspendidas en un medio líquido. Este efecto se corregirá más adelante, aunque por el momento se despreciará para mantener el desarrollo de la teoría lo más simple posible. Multiplicando J_{12} por la concentración c_{10} de las partículas de radio a_1 , se obtiene el numero total de encuentros por unidad de tiempo y volumen. Este número es igual al cambio en concentración de cada partícula, dado que en cada reacción se pierde una partícula de cada especie. Por lo tanto, se puede escribir

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_2}{dt} &= J_{12}c_{10} \\ &= -4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}} \right) c_{10} c_{20} \end{aligned} \quad (1.114)$$

Esta ecuación presenta la forma típica de una ecuación cinética, donde el término

$$k_{(a_1 a_2)} = 4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}} \right) \quad (1.115)$$

se identifica como la constante cinética correspondiente a la reacción entre las dos especies de partículas [11]. Como puede observarse, esta velocidad de reacción depende explícitamente del tiempo aunque esta dependencia resulta despreciable cuando se cumple

$$t \gg t_{trans} \equiv \frac{(a_1 + a_2)^2}{\pi(D_1 + D_2)} \quad (1.116)$$

el valor de $k_{(a_1 a_2)}$ será prácticamente independiente del mismo al anularse el término transitorio. El valor del tiempo de transición t_{trans} se puede estimar utilizando la ecuación de Einstein-Stokes [39]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1.117)$$

que permite calcular el coeficiente de difusión para una partícula esférica de radio a suspendida en un medio continuo de viscosidad η . Sustituyendo esta

expresión en la ecuación 1.116 para partículas de igual tamaño $a_1 = a_2 = a$, se obtiene

$$t_{trans} = 12 \frac{\eta a^3}{k_B T} \quad (1.118)$$

Evaluando esta magnitud para valores típicos de $a \simeq 49$ nm, $T = 294$ K y $\eta = \eta_{H_2O}^{21^\circ C} = 0.978 \times 10^{-3}$ kg m⁻¹s⁻¹, se obtiene para el tiempo de transición $t_{trans} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ s [157]. Este valor es varios ordenes de magnitud inferior a la escala de tiempos típicos de agregación. Esto permite despreciar el término dependiente del tiempo en la ecuación 1.115, obteniendo finalmente

$$k_{(a_1 a_2)}^{Brown} = 4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \quad (1.119)$$

Utilizando la fórmula de Einstein-Stokes (ecuación 1.117), esta ecuación se transforma en

$$k_{(a_1 a_2)}^{Brown} = \frac{2k_B T}{3\eta} (a_1 + a_2)(a_1^{-1} + a_2^{-1}) \quad (1.120)$$

Para partículas de igual tamaño, se calcula lo que se conoce como constante cinética de Smoluchowski

$$k_{(a_1 a_1)} = \frac{8k_B T}{3\eta} \equiv k_{11}^{Smol} \quad (1.121)$$

Esta constante determina la velocidad a la cual reaccionan partículas esféricas en ausencia de interacción entre ellas. Ha de destacarse que k_{11}^{Smol} es independiente del tamaño de las esferas. Así pues, el incremento de la sección eficaz de las esferas se contrarresta con la disminución de su coeficiente de difusión. Para un valor de la temperatura de $T = 294$ K y para un medio dispersante como es el agua, $\eta_{H_2O}^{21^\circ C} = 0.978 \times 10^{-3}$ kg m⁻¹s⁻¹ [157], se obtiene $k_{11}^{Smol} = 11.1 \times 10^{-18}$ m³s⁻¹. Este valor permite estimar el tiempo característico de agregación t_{agr} , definido por la ecuación $t_{agr} = 2/c_0 k_S$. Para una concentración inicial del orden de $c_0 \simeq 1 \times 10^{16}$ m⁻³, se obtiene $t_{agr} = 2/(c_0 k_{11}^{Brown}) \approx 11.3$ s. Este valor es varios ordenes superior al tiempo de transición t_{trans} , y, por tanto, justifica no considerar la dependencia temporal de la constante cinética.

Para aplicar la teoría desarrollada hasta aquí a la agregación coloidal, hay que encontrar una expresión para el radio equivalente de los agregados. De acuerdo a la sección anterior, esta relación se encuentra mediante la teoría fractal de la medida. Tanto las simulaciones como los experimentos han mostrado que los agregados coloidales presentan una estructura fractal

y que el radio de giro R_i de un agregado, formado por i esferas idénticas, viene dado por

$$R_i = a_0 i^{1/d_f} \quad (1.122)$$

donde a_0 es el radio de las esferas constituyentes y d_f la dimensión fractal de los agregados [74, 96, 75, 97, 160, 158, ?, ?, ?]. En general, los valores de la dimensión fractal d_f , observados para la agregación limitada por difusión, oscilan alrededor de 1.75 [4, 32, 46]. Sustituyendo el radio en la relación de Einstein-Stokes (ver ecuación 1.117) por el valor equivalente, dado por la ecuación 1.122, se obtiene para el coeficiente de difusión de un agregado fractal

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_0} i^{-1/d_h} \quad (1.123)$$

donde d_h es la dimensión fractal hidrodinámica del agregado. Aunque en un principio, d_h puede diferir de la dimensión fractal geométrica d_f , existe evidencia de que $d_h \simeq d_f$ constituye una buena aproximación. [99, 163, 119].

Sustituyendo las ecuaciones 1.122 y 1.123 en la ecuación 1.119 se obtiene [133]

$$k_{ij} = \frac{2k_B T}{3\eta} (i^{1/d_f} + j^{1/d_f})(i^{-1/d_h} + j^{-1/d_h}) \quad (1.124)$$

que considerando k_{11}^{Brown} puede escribirse como,

$$k_{ij} = \frac{k_{11}^{Brown}}{4} (i^{1/d_f} + j^{1/d_f})(i^{-1/d_h} + j^{-1/d_h}) \quad (1.125)$$

Esta expresión, conocida como kernel Browniano, relaciona las constantes de velocidad con el tamaño de los agregados y describe los procesos de agregación controlados por difusión. Aplicando la condición de homogeneidad del kernel dada por la ecuación 1.57, al kernel Browniano se obtiene $\lambda = d_f^{-1} - d_h^{-1}$ y $\mu = -d_f^{-1}$. Para un proceso típico de agregación difusiva, $d_f = d_h = 1.75$ [74, 97, 40], el parámetro λ se anula y $\mu = -0.57$, valores generalmente aceptados para *DCLA* [5, 138]. La figura 1.12 muestra el kernel Browniano en una representación tridimensional, calculado para una dimensión fractal de $d_f = 1.75$. Se observa que las constantes de velocidad que involucran tamaños de agregados iguales presentan un valor independiente de su tamaño, es decir $k_{11} = k_{ii} \forall i$ o bien $\lambda = 0$ (ecuación 1.57). Este comportamiento se explica físicamente porque a pesar de que grandes tamaños de agregados implican secciones eficaces grandes, también involucran movi- lidades pequeñas y los efectos se contrarrestan. No ocurre lo mismo cuando

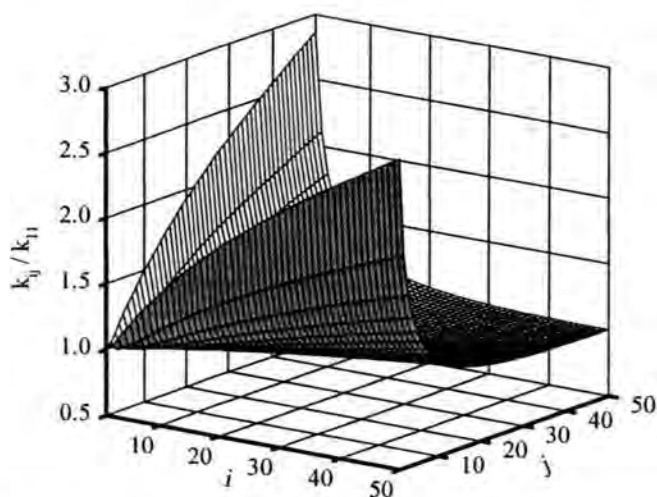


Figura 1.12: Dependencia de las constantes cinéticas con el tamaño de los agregados para el kernel Browniano.

se trata de constantes de velocidad que implican tamaños diferentes. En este caso, la elevada movilidad del agregado pequeño y la gran sección eficaz del grande dan lugar a constantes de velocidad mayores, lo que corresponde a $\mu < 0$ (ver ecuación 1.57). Sin embargo, las diferencias observadas entre la diagonal principal de la figura 1.12 y los extremos no superan un factor 3. Esta observación explica que el kernel Browniano puede ser aproximado por un kernel constante sin cometer grandes errores. Matemáticamente, el kernel Browniano se transforma en el kernel constante cuando la dimensión fractal tiende a infinito. No obstante, una dimensión fractal infinita carece de sentido físico.

1.3.3 Agregación lenta o limitada por reacción – RLCA

En el apartado anterior se ha desarrollado la descripción cinética para la agregación de partículas que no experimentan ningún tipo de interacción, ni entre sí, ni debido a una fuerza externa. En este apartado, se tratará el fenómeno de la agregación limitada por reacción en presencia de fuerzas repulsivas que dificultan la formación de enlaces permanentes entre partículas.

El problema consiste ahora en resolver la ecuación de difusión en presencia de interacciones, es decir para $V = 0$. Para ello, se considera, como el caso de la agregación limitada por difusión, un partícula esférica de radio a_1 , fija en el origen del sistema de coordenadas y en sus alrededores

otras partículas esféricas de radio a_2 que difunden bajo la influencia de un potencial $V_{12}(r)$, originado por la interacción con la partícula central. Considerando la simetría esférica del problema, la ecuación de difusión 1.105 para las partículas de radio a_2 puede escribirse como [7, 11, 36]

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_2 r^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} c_2(r, t) + \frac{c_2(r, t)}{k_B T} \frac{\partial}{\partial r} V_{12}(r) \right) \right] \quad (1.126)$$

donde $V_{12}(r)$ incluye únicamente potenciales asociados a fuerzas conservativas.

Resolviendo esta ecuación bajo las mismas condiciones de contorno que en el apartado anterior (ver página 44), y suponiendo que las partículas interactúan únicamente cuando se encuentran lo suficientemente cerca, es decir $V_{12}(r \rightarrow \infty) = 0$, se encuentra la siguiente solución para tiempos mucho mayores que el de transición

$$c_2(r) = \exp \left(-\frac{V_{12}(r)}{k_B T} \right) \left[c_{20} - \frac{J_{12}}{4\pi D_2} \int_r^\infty \frac{1}{r'^2} \exp \left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T} \right) dr' \right] \quad (1.127)$$

donde J_{12} es el flujo de partículas de radio a_2 hacia la partícula central y viene dado por:

$$J_{12} = \frac{4\pi D_2 c_{20}}{\int_{a_1+a_2}^\infty \frac{1}{r'^2} \exp \left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T} \right) dr'} \quad (1.128)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que condujo a la ecuación 1.115, se obtiene finalmente para la constante cinética

$$k_{(a_1 a_2)} = \frac{4\pi(D_1 + D_2)(a_1 + a_2)}{W'_{(a_1 a_2)}} = \frac{k_{Brown}}{W'_{(a_1 a_2)}} \quad (1.129)$$

donde se ha introducido el llamado *factor de estabilidad*, W'

$$W'_{(a_1 a_2)} = (a_1 + a_2) \int_{a_1+a_2}^\infty \frac{1}{r'^2} \exp \left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T} \right) dr' \quad (1.130)$$

Esto significa que la constante cinética difiere de la obtenida para agregación controlada por difusión, únicamente en un factor W' . En ausencia de

interacciones, ($V_{12} = 0$), el factor de estabilidad se reduce a la unidad y las partículas agregan en el régimen de agregación limitada por difusión. Para potenciales puramente repulsivos que cumplen la condición $V_{12} > 0$, el factor de estabilidad adquiere un valor superior a la unidad. Por lo tanto, la constante cinética se reduce y el proceso de agregación se ralentiza. Resulta interesante discutir también el caso de potenciales puramente atractivos que cumplen la relación $V_{12} < 0$. En este caso, el factor de estabilidad es menor que la unidad. Esto significa que las fuerzas atractivas aceleran el proceso de agregación y las partículas agregan más rápido que en el régimen controlado por la difusión de los agregados. Este régimen se denomina agregación limitada por atracción y se ha observado, últimamente, tanto en simulación como en experimentos de heterocoagulación [117, 118].

En el desarrollo anterior se considera que el coeficiente de difusión de las partículas es independiente de la distancia entre ellas. Esta hipótesis representa sólo una primera aproximación. Cuando una partícula se desplaza mueve también al fluido que la rodea y, de esta forma, ejerce una fuerza neta sobre otras que se encuentren cerca. Este efecto conocido como *interacción hidrodinámica* se introduce en la teoría de agregación considerando un coeficiente de difusión dependiente de la distancia entre las superficies de las dos partículas consideradas [134, 67]. Honig y cols. mostraron que el coeficiente de difusión $D_{12}(r)$ para dos esferas de igual tamaño puede aproximarse por la expresión [67]

$$\frac{D_{12}(r)}{D_{12}^{\infty}} = \frac{6H^2 + 4aH}{6H^2 + 13aH + 2a^2} \quad (1.131)$$

donde $H = (r-2a)$ es la menor distancia entre las superficies de las dos esferas. $D_{12}^{\infty} = (D_1 + D_2)$ representa el coeficiente de difusión mutua a grandes distancias donde las interacciones hidrodinámicas son despreciables. La figura 1.13 muestra el coeficiente de difusión normalizado en función de la distancia normalizada entre las superficies de dos partículas. Se puede observar que la interacción hidrodinámica afecta al coeficiente de difusión ya a partir de distancias menores a , aproximadamente, diez veces el radio de las partículas. A una distancia de un radio, el coeficiente de difusión se reduce casi a la mitad del valor correspondiente a la difusión libre. A grandes distancias, el coeficiente de difusión no se ve afectado por la presencia de otra partícula

El efecto de interacción hidrodinámica se introduce en el cálculo de la

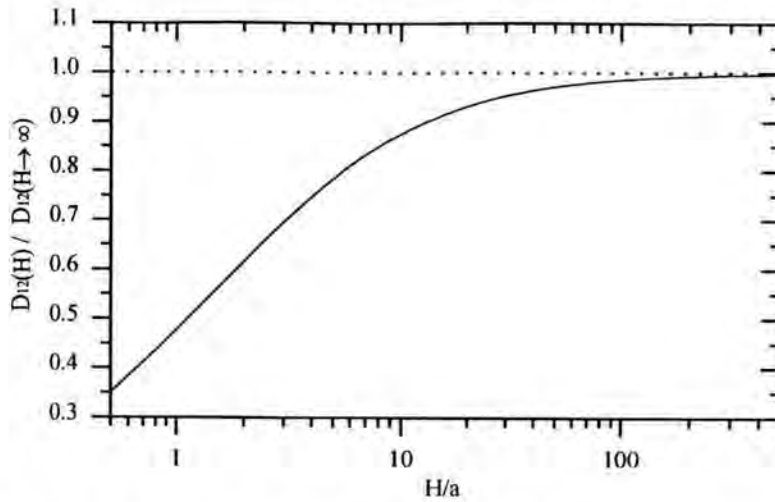


Figura 1.13: Coeficiente de difusión normalizado en función de la distancia normalizada entre las superficies de dos partículas.

constante cinética dando como resultado para el flujo de partículas

$$J_{12} = \frac{4\pi D_{12}^{\infty} c_{20}}{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (1.132)$$

y la constante cinética k_{11}

$$k_{11} = \frac{4k_B T}{3\eta a \int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (1.133)$$

Con esta modificación, el factor de estabilidad se convierte en

$$W' = \frac{k_{11}^{Brown}}{k_{11}} = 2a \int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2} \quad (1.134)$$

Resulta interesante comentar que la integral en ecuación 1.134 diverge para $V_{12} = 0$ y el factor de estabilidad tiende a infinito. Esto significa que, debido a la interacción hidrodinámica, dos partículas que no presentan otros tipos de interacciones no pueden acercarse para formar un agregado. Entonces, el fenómeno de agregación solo puede darse si existe una fuerza atractiva no nula que compense la disminución del coeficiente de difusión a distancias

cortas (véase ecuación 1.131). Suponiendo un potencial atractivo debido a fuerzas de tipo London-van der Waals, la constante cinética se reduce a aproximadamente la mitad del valor correspondiente a la agregación limitada por difusión k_{11}^{Smol} [67, 131]. Dado que un sistema puede agregar, solamente, si existen fuerzas atractivas, es conveniente modificar la definición del factor de estabilidad y comparar la agregación bajo la influencia de fuerzas repulsivas con la que ocurre en ausencia de las mismas. De esta manera, el factor de estabilidad se define como

$$W \equiv \frac{k_{11}^{\text{sin:repulsión}}}{k_{11}^{\text{con:repulsión}}} = \frac{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}^{\text{con:repulsión}}}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}}{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}^{\text{sin:repulsión}}}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (1.135)$$

Esta definición es la más apropiada para su contrastación con medidas reales, dado que es experimentalmente accesible. En ella se comparan las constantes cinéticas medidas para agregación rápida y lenta. En la definición dada por la ecuación 1.134, se compararían los datos experimentales con la constante teórica para agregación puramente difusiva cuando no existen, ni la interacción hidrodinámica, ni cualquier otro tipo de interacción.

La constante cinética calculada en este apartado describe, tan sólo, la reacción entre partículas esféricas en presencia de interacciones entre ellas. La extensión del cálculo a constantes para agregados de mayor tamaño es una tarea sumamente difícil y en la actualidad no se conoce kernel alguno que describa satisfactoriamente los procesos de agregación lenta e incluya la agregación rápida como caso límite.

1.3.4 Agregación en presencia de moléculas adsorbidas

Los modelos desarrollados en los apartados anteriores para la agregación rápida y lenta consideran la interfase entre la partícula suspendida y el medio de suspensión como homogénea y uniforme. Para partículas completamente recubiertas por macromoléculas, la hipótesis anterior y por tanto las expresiones teóricas para las constantes cinéticas y el factor de estabilidad siguen siendo válidas siempre que los procesos de agregación sean irreversibles. Únicamente es necesario incluir en los cálculos los potenciales de interacción correspondientes. No obstante, la situación cambia si las partículas no están completamente recubiertas. En este caso, la hipótesis de una interfase homogénea y uniforme ya no es válida, dado que partes de la superficie estarán recubiertas por macromoléculas y otras no. En estas condiciones, una

colisión entre dos partículas puede realizarse en tres posibles configuraciones [125]: superficie recubierta con superficie recubierta, superficie no recubierta con superficie no recubierta y finalmente, superficie no recubierta con superficie recubierta. Las primeras dos posibilidades de colisión se realizan entre dos superficies con iguales características y, por lo tanto, pueden ser tratados como homocoagulación rápida y lenta. Únicamente, cuando una parte recubierta de una partícula colisiona con la parte sin recubrir de otra partícula, ocurre un fenómeno adicional. En este caso, las macromoléculas en la superficie de una partícula pueden adsorberse también en la superficie de la otra. De esta manera, se forma un *punteo* de macromoléculas entre las dos partículas que las une irreversiblemente. Este fenómeno se conoce generalmente como agregación por punteo [56, 29].

La Mer y Smellie fueron pioneros en el desarrollo de una teoría para fenómenos de agregación por punteo [79, 130, 78]. Bajo la hipótesis de que las partículas agregan únicamente en configuración de punteo, estimaron la probabilidad de que una colisión entre partículas ocurra en esta configuración. Considerando que la probabilidad de encontrar una parte recubierta en una partícula es proporcional al grado de recubrimiento θ y la de encontrar un parte sin recubrir en la otra a $(1-\theta)$. Entonces, únicamente la fracción $[\theta(1-\theta)]$ de todas las colisiones lleva a la formación de un enlace estable y la constante cinética vendrá dada por

$$k_S \sim \theta(1 - \theta) \quad (1.136)$$

Este modelo predice correctamente que los procesos de agregación por punteo son más rápidos a recubrimientos intermedios. No obstante, excluye la posibilidad de agregación para partículas totalmente recubiertas y sin recubrir, como se muestra en la figura 1.14

Agregación entre partículas monoméricas

Para superar las limitaciones del modelo de La Mer, ha de considerarse que las partículas no sólo agreguen en configuración de punteo. Es conveniente estudiar las tres posibles configuraciones por separado y calcular la probabilidad de que una colisión se realice en una configuración dada. Además, no todas las colisiones en una configuración dada conducen a la formación de un enlace estable, situación que se cuantifica a través de una velocidad de agregación para cada posible configuración. Se distinguen las siguientes configuraciones, todos ellos mostrados en la figura 1.15:

- i. **Coagulación:** se produce cuando colisionan dos partes no recubiertas de la superficie de las partículas. La probabilidad de encontrar dos partículas en esta configuración es proporcional a $(1-\theta)(1-\theta) = (1-\theta)^2$.

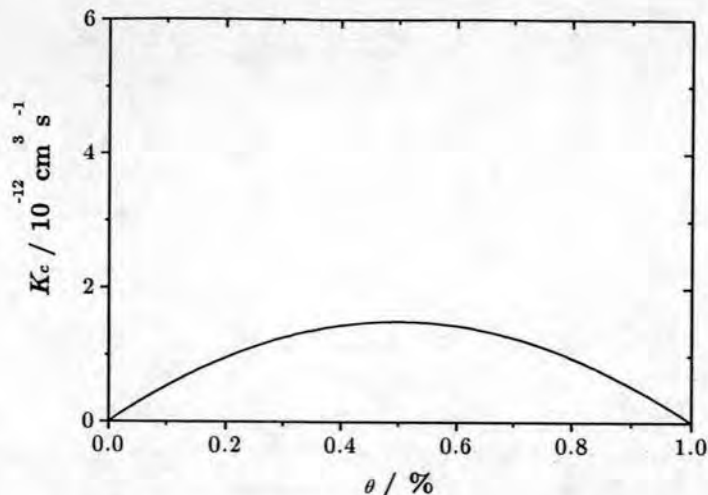


Figura 1.14: Campana típica de puenteo según el modelo de LaMer.

La velocidad de reacción para esta configuración viene dada por k_c . Los procesos de agregación rápida y lento estudiados anteriormente se encuadran en la configuración de coagulación.

- ii. **Floculación débil:** en este caso se produce la colisión entre dos superficies recubiertas. Aquí, la probabilidad de encontrar dos partículas en esta configuración es proporcional a $\theta\theta = \theta^2$. La correspondiente velocidad de agregación para este mecanismo de agregación es k_{fd} .
- iii. **Floculación por puenteo:** se produce cuando se unen una superficie cubierta y otra sin recubrir. En esta configuración hay que distinguir dos casos, la unión entre una parte recubierta y otra sin recubrir y viceversa lo que hace que la probabilidad de colisión en se proporcional a $\theta(1-\theta) + (1-\theta)\theta = 2\theta(1-\theta)$. Esta reacción se caracteriza por k_{fp} .

Considerando los mecanismos anteriores, la velocidad final de agregación será proporcional a la suma de las tres aportaciones anteriores [125]

$$k_S = k_c(1 - \theta)^2 + k_{fd}\theta^2 + k_{fp}2\theta(1 - \theta) \quad (1.137)$$

donde el factor 2 considera la probabilidad de choque entre una parte no recubierta de una partícula con una parte cubierta de otra partícula y viceversa. Esta corrección en el sumando correspondiente al puenteo no fue considerada por La Mer lo que se traduce en un reducción a la mitad de las velocidades cinéticas, figura 1.14. La anterior ecuación permite cuantificar

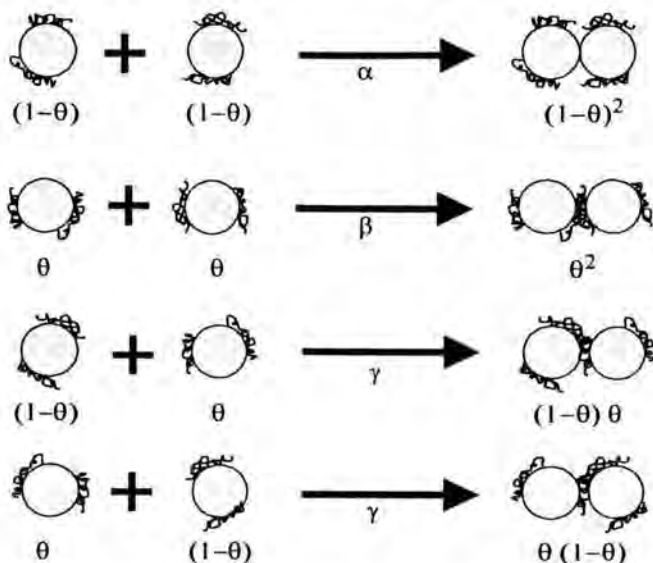


Figura 1.15: Mecanismos de agregación posibles en partículas coloidales modificadas superficialmente

la contribución de los diferentes mecanismos de agregación si se conoce la velocidad de reacción como función del grado de recubrimiento.

La ecuación 1.134 engloba varios casos especiales considerados hasta la actualidad como separados. En ausencia de coagulación y floculación débil, la anterior ecuación quedaría como $k_S = k_{fp}2\theta(1-\theta)$. Si el mecanismo de puenteo está completamente activo, k_{fp} alcanza su máximo valor coincidiendo con la constante de velocidad para un proceso de coagulación controlado por la difusión de los agregados. Según Hogg [64], la anterior ecuación es la forma correcta del modelo de La Mer. Si el puenteo está solo parcialmente activo, Moudgil y cols [104] establecen que la velocidad de la reacción está dada por $k_S = k_{11}^{dif}2\gamma\theta(1-\theta)$, donde $k_{fp} = k_{11}^{dif}\gamma$ siendo $\gamma < 1$ la probabilidad de que se forme un enlace en la configuración de puenteo. Finalmente, Molski [102] considera un sistema donde se permiten los tres mecanismos de agregación a la vez, aunque establece que el mecanismo de puenteo debe estar completamente activo.

En la literatura se encuentra una amplia gama de modelos para la descripción de los fenómenos de agregación en presencia de macromoléculas [56, 29]. Algunos de estos modelos son casos especiales del modelo presentado en este apartado, otros presentan modificaciones y ampliaciones como la presencia de varios tipos de macromoléculas, inhibidores o agentes floculantes adicionales [2, 136, 120].

Agregación entre agregados

Todos los modelos de agregación por puenteo, presentados en el apartado anterior, describen la agregación en base a la reacción entre partículas monoméricas y, por lo tanto, sus predicciones son válidas únicamente para los primeros instantes de los procesos de agregación. Para obtener una descripción más completa es necesario ampliar estos modelos y obtener información sobre las constantes cinéticas correspondientes a agregados de mayor tamaño.

La manera más fácil de conseguir este objetivo es suponer que el kernel Browniano describe el proceso de agregación hasta el momento en que dos agregados entran en contacto. Si el proceso es limitado por difusión, todos estos contactos llevan a la formación de enlaces estables. Si el proceso está controlado por macromoléculas adsorbidas a la superficie, es necesario introducir un factor correctivo $f(\theta_{ij})$ que depende del grado de recubrimiento de la superficie de los agregados involucrados en cada colisión. Entonces, el kernel de agregación se puede expresar como

$$k_{ij} = k_{ij}^{Brown} f(\theta_{ij}) \quad (1.138)$$

donde k_{ij}^{Brown} representa el kernel Browniano dado por la ecuación 1.125. Para obtener una expresión para el factor correctivo $f(\theta_{ij})$ se puede suponer que un agregado de tamaño i se comporta como una única partícula monomérica con un grado de recubrimiento medio θ_i . Esta hipótesis permite expresar la probabilidad de unión en términos de colisiones entre partes recubiertas y no recubiertas de la superficie del agregado. Siguiendo el mismo razonamiento que condujo a la ecuación 1.137, se obtiene para la constante cinética de agregación entre dos agregados de tamaño i y j con sus respectivos grados de recubrimiento θ_i y θ_j

$$k_{ij} = k_c(1 - \theta_i)(1 - \theta_j) + k_{fd}\theta_i\theta_j + k_{fp}[\theta_i(1 - \theta_j) + \theta_j(1 - \theta_i)] \quad (1.139)$$

Los parámetros k_c , k_{fd} y k_{fp} tienen el mismo significado que en la ecuación 1.137.

Queda por determinar la dependencia del recubrimiento θ_i con el tamaño de los agregados. La forma más sencilla consiste en suponer que los agregados presentan el mismo grado de recubrimiento que una partícula monomérica, i. e. $\theta_i = \theta_1$. Con esta hipótesis, el factor correctivo $f(\theta_{ij})$ será independiente del tamaño de los agregados y cambiará únicamente con el grado de recubrimiento de las partículas monoméricas, θ_1 , y con el mecanismo de agregación predominante. De esta manera, la dependencia de las

constantes cinéticas con el tamaño será la misma que la del kernel Browniano, y el sistema de partículas recubiertas agregaría como un sistema en condiciones de agregación rápida, con una velocidad principal de agregación menor. En 1992, Berlin et cols. mostraron que el grado de recubrimiento de los agregados puede diferir sustancialmente del grado de recubrimiento de una partícula monomérica [7]. Su planteamiento se basa en la hipótesis siguiente: al unirse dos agregados por el mecanismo de puenteo, se forma una región de contacto que no es accesible como posible superficie activa de enlace para partículas adicionales. Este efecto provoca un cambio en el recubrimiento efectivo de un agregado, causado por la disminución de superficie libre y recubierta en la región de contacto.

Para ilustrar este efecto, es conveniente distinguir los tres casos siguientes de agregación entre, figura 1.16:

1. **partículas poco recubiertas:** $\theta_1 < 50\%$:

En cada enlace formado, se emplea el mismo área en superficie recubierta y sin recubrir, pero proporcionalmente, la disminución de superficie recubierta es mayor que el de superficie sin recubrir. Por este motivo, los agregados resultantes disponen cada vez de menos superficie recubierta.

2. **partículas con recubrimiento intermedio:** $\theta_1 = 50\%$:

En este caso, el consumo relativo de superficie recubierta y sin recubrir es igual y, por lo tanto, el grado de recubrimiento de los agregados resultantes no varía.

3. **partículas muy recubiertas:** $\theta_1 > 50\%$:

Las partículas muy recubiertas consumen proporcionalmente más superficie sin recubrir que superficie recubierta y, por lo tanto, el grado de recubrimiento de los agregados resultantes se incrementa.

El grado de recubrimiento θ_i de un agregado de tamaño i , se estima considerando que el área de contacto A_c entre partículas monoméricas es una fracción c del área total A_1 de una partícula monomérica.

$$A_c = cA_1 \quad (1.140)$$

El área de contacto no es accesible para la unión de otros agregados y, por lo tanto, se puede considerar como superficie interna de un agregado. Entonces, la superficie activa $A_a(i)$ de un agregado viene dada por

$$A_a(i) = iA_1 - 2(i - 1)A_c \quad (1.141)$$

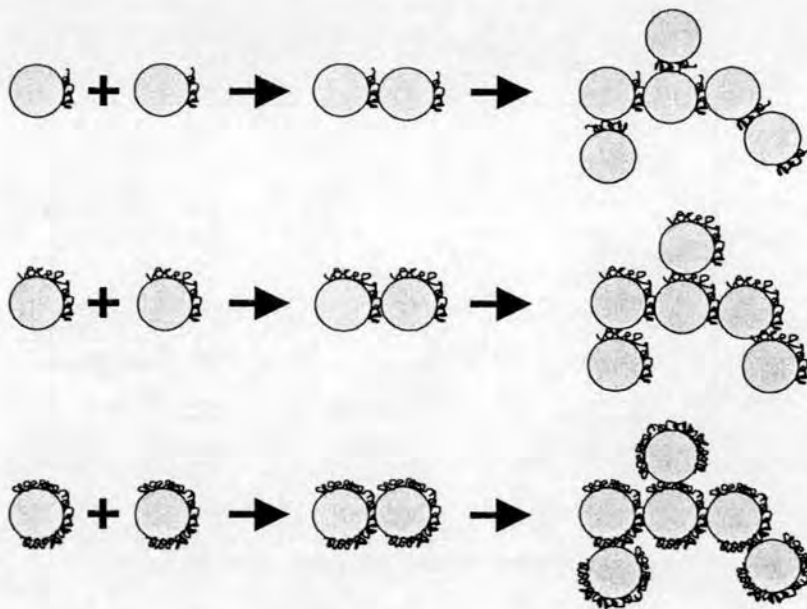


Figura 1.16: Influencia del recubrimiento inicial de las partículas en el recubrimiento final del agregado

donde se consideró que en un agregado de tamaño i se forman $(i-1)$ enlaces y, en cada uno de ellos, se pierden dos áreas de contacto A_c como superficie activa.

El área recubierta activa de un agregado se calcula considerando que un agregado, formado por un número i de partículas monoméricas con un grado de recubrimiento θ_1 , dispone de un área total recubierta de $i\theta_1 A_1$, del cual se consume $(i-1)A_c$ en los $(i-1)$ enlaces. Entonces, el área recubierta activa de un agregado es

$$A_r(i) = i\theta_1 A_1 - (i-1)A_c \tag{1.142}$$

El grado de recubrimiento efectivo θ_i de un agregado de tamaño i se obtiene dividiendo la ecuación 1.142 por la ecuación 1.141 y sustituyendo A_c por cA_1 según la ecuación 1.140

$$\theta_i = \frac{A_r(i)}{A_a(i)} = \frac{i\theta_1 - (i-1)c}{i - 2(i-1)c} \tag{1.143}$$

La figura 1.17 muestra la dependencia del grado de recubrimiento efectivo θ_i con el tamaño de agregado para distintos recubrimientos θ_1 . La fracción c de la superficie de contacto en cada enlace se fijó en 0.33. Este valor es

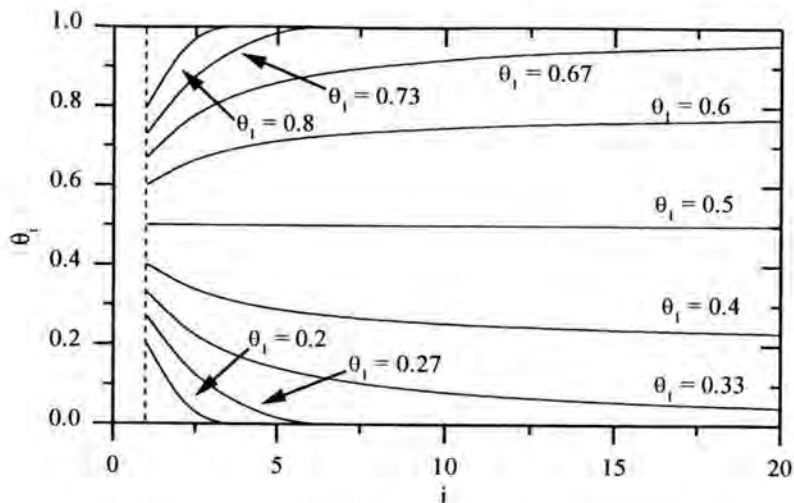


Figura 1.17: Dependencia del grado de recubrimiento efectivo con el tamaño del agregado para diferentes recubrimientos iniciales.

razonable, considerando que los agregados forman estructuras ramificadas con cadenas de partículas y algunas bifurcaciones. Entonces, el número máximo de enlaces que se puede establecer por partícula monomérica es tres. Dado que la formación de más de tres enlaces por partículas es altamente improbable, se puede concluir que en cada enlace se perderá del orden de un tercio de la superficie accesible para el contacto posterior con otros agregados. Berlin y cols. utilizaron la fracción de superficie de contacto c como parámetro de ajuste para datos experimentales, obteniendo como resultado $c = 0.36$.

La figura 1.17 confirma la imagen cualitativa expuesta anteriormente sobre el cambio del recubrimiento efectivo de los agregados en función de su tamaño. El recubrimiento efectivo de agregados, formados por partículas poco recubiertas ($\theta_1 < 50\%$), tiende a disminuir, mientras que con agregados, formados por partículas muy recubiertas ($\theta_1 > 50\%$), ocurre el efecto contrario. Únicamente, agregados con un 50% de su superficie recubierta no experimentan cambio alguno. Además, se puede observar que el recubrimiento eficaz θ_i de los agregados tiende a un valor límite θ_∞ para tamaños grandes. Este valor se puede calcular fácilmente a partir de la ecuación 1.143, obteniendo

$$\theta_\infty = \frac{\theta_1 - c}{1 - 2c} \quad (1.144)$$

Esta expresión es válida únicamente para $c < \theta_1 < (1-c)$, dado que el recubrimiento límite no puede ser negativo ni superar la unidad. Para recu-

brimientos de las partículas monoméricas θ_1 fuera de este intervalo, es decir para $0 < \theta_1 < c$ y $(1-c) < \theta_1 < 1$, se observa que los agregados no alcanzan un recubrimiento límite sino que existe un tamaño máximo a partir del cual todos los agregados estarán en un promedio, o completamente recubiertos, o sin recubrir. Este tamaño límite se puede calcular a partir de las condiciones $\theta(i_{lim}) = 0$ cuando $\theta_1 < c$ y $\theta(i_{lim}) = 1$ cuando $\theta_1 > (1-c)$ obteniéndose como resultado

$$i_{lim} = \begin{cases} \frac{c}{c-\theta_1} & \text{para } \theta_1 < c \\ \frac{c}{c-(1-\theta_1)} & \text{para } \theta_1 > 1-c \end{cases} \quad (1.145)$$

La figura 1.18 muestra el tamaño límite i_{lim} y el recubrimiento límite θ_∞ en función del recubrimiento de las partículas monoméricas, θ_1 , para una fracción de la superficie de contacto de $c = 0.33$. Las curvas se calcularon a partir de las ecuaciones 1.145 y 1.144. Se puede observar que el recubrimiento eficaz límite θ_∞ depende linealmente del recubrimiento θ_1 de las partículas monoméricas y abarca todo el intervalo entre 0 y 1. El tamaño límite i_{lim} se incrementa conforme el recubrimiento θ_1 de las partículas monoméricas se acerca a los valores de c y $(1-c)$. Resulta interesante destacar que las partículas con recubrimientos iniciales, θ_1 , muy bajos o muy altos sólo pueden formar agregados pequeños, dado que los de mayor tamaño ya estarían, o completamente recubiertos, o sin recubrimiento alguno. Esto significa que los procesos de agregación correspondientes tienden a pararse, formando únicamente agregados pequeños.

Una vez determinada la dependencia del recubrimiento eficaz de los agregados con el tamaño de los mismos, se pueden calcular las constantes cinéticas mediante la ecuación 1.139. La figura 1.19 muestran algunos ejemplos en representación tridimensional. Todas las curvas se calcularon para una dimensión fractal de $d_f = 1.75$ y una fracción $c = 0.33$ de superficie no accesible en las regiones de contacto. La primera serie de gráficas corresponde a sistemas agregando, exclusivamente, bajo el mecanismo de puenteo ($k_c = k_{fd} = 0$). La figura a) muestra el kernel calculado para $\theta_1 = 0.25$. En este caso, el recubrimiento inicial es tan bajo que los agregados alcanzan rápidamente un recubrimiento medio prácticamente nulo y, por tanto, ya no pueden agregar a través del mecanismo de puenteo. El kernel calculado confirma esta hipótesis. Obsérvese que únicamente las constantes cinéticas cerca de los ejes son distintas de cero. Así pues, el proceso de agregación tendrá que detenerse, dado que no existe otro mecanismo de agregación. La figura b) corresponde al caso límite $\theta_1 = c = 0.33$. Aquí, las diferencias

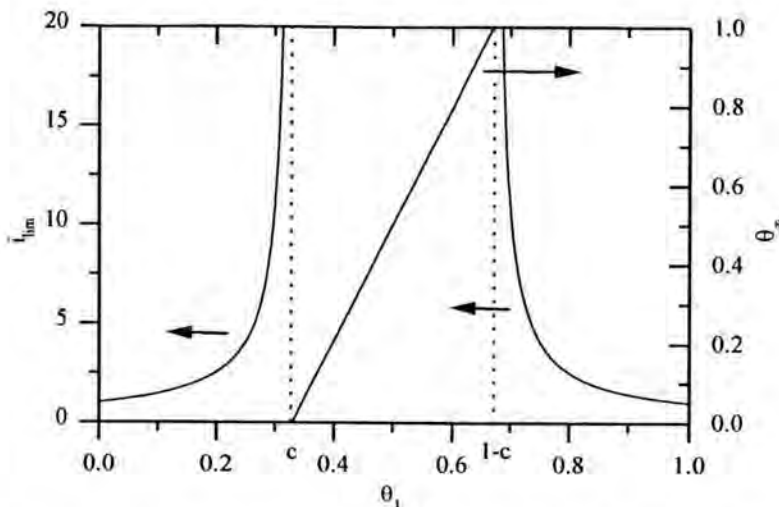


Figura 1.18: Tamaño límite i_{lim} y recubrimiento límite θ_{∞} como una función del recubrimiento de las partículas monoméricas.

con el kernel Browniano ya son muy pronunciadas. Especialmente, para los agregados de mayor tamaño se observa un fuerte descenso en las constantes cinéticas. Sólo para las reacciones entre agregados grandes y pequeños (regiones cercanas a los ejes), se mantienen parecidos a los del kernel Browniano. Para recubrimientos iniciales inferiores a la fracción de superficie de contacto, las diferencias entre los kernel calculados y el kernel Browniano se hacen aun más acentuadas. La figura c) muestra el kernel de agregación para partículas con un recubrimiento inicial de $\theta_1 = 0.40$. En este caso, la dependencia del recubrimiento efectivo θ_i con el tamaño no es muy pronunciada y, por lo tanto, el kernel obtenido es muy parecido al kernel Browniano con la diferencia de que la constante inicial de agregación, k_{11} , se reduce aproximadamente a la mitad.

La forma del kernel cambia drásticamente si los agregados pueden unirse únicamente a través de dos regiones de su superficie no recubiertas, es decir, ahora el mecanismo de coagulación es totalmente efectivo pero no se permite ni puenteo ni floculación débil, $k_{fd} = k_{fp} = 0$. La figura d) muestra un ejemplo para el caso de $\theta_1 = c = 0.33$. Bajo estas condiciones, el recubrimiento eficaz de los agregados disminuye conforme aumenta su tamaño. Por lo tanto, los agregados de mayor tamaño se comportan prácticamente como agregados sin macromoléculas adsorbidas y únicamente para agregados pequeños se observa un fuerte descenso en la constante de agregación. Este comportamiento se pone de manifiesto en forma de un pico hacia abajo en el origen de la gráfica. El comportamiento del kernel se invierte si la única

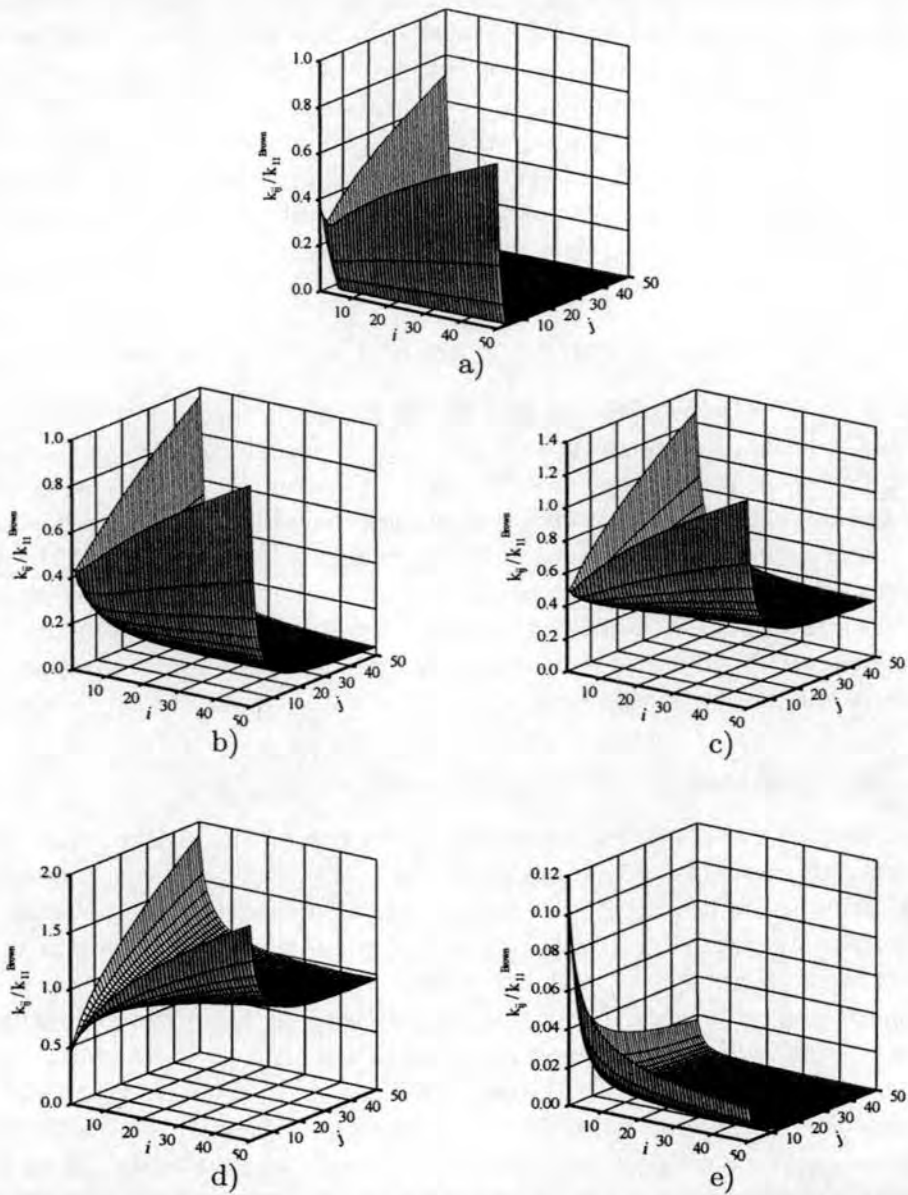


Figura 1.19: Constantes cinéticas normalizada en función del tamaño de los agregados para una superficie de contacto $c = 0.33$ y $d_f = 1.75$.
 a) $\theta_1 = 0.25$, $k_c = k_{fd} = 0$ y $k_{fp} = k_{11}^{Brown}$ b) $\theta_1 = 0.33$, $k_c = k_{fd} = 0$ y $k_{fp} = k_{11}^{Brown}$ c) $\theta_1 = 0.40$, $k_c = k_{fd} = 0$ y $k_{fp} = k_{11}^{Brown}$ d) $\theta_1 = 0.33$, $k_c = k_{11}^{Brown}$ y $k_{fd} = k_{fp} = 0$ e) $\theta_1 = 0.33$, $k_{fd} = k_{11}^{Brown}$ y $k_c = k_{fp} = 0$

forma de unirse los agregados es a través de dos partes recubiertas de su superficie, según se muestra en la figura e). En este caso, los agregados de mayor tamaño pierden reactividad conforme aumenta su tamaño, dado que su recubrimiento eficaz disminuye de la misma manera. Entonces, sistemas poco recubiertos, que agregan mediante el mecanismo de floculación débil, se comportan contrariamente a los sistemas que agregan de manera convencional. Esta simetría es una consecuencia directa de la forma matemática del kernel, dado por la ecuación 1.139.

1.4 Interacciones entre partículas coloidales

En esta sección se aborda el estudio de las interacciones entre partículas responsables tanto de la estabilidad como de la agregación de un sistema coloidal. Ya en la sección anterior, se puso de manifiesto el interés de los potenciales de interacción al estar directamente relacionados con las velocidades de agregación características de los mecanismos de agregación. Ahora, se resumirá brevemente la teoría de interacción entre partículas coloidales con el fin de proporcionar estos potenciales, dado que el comportamiento de las suspensiones coloidales se rige principalmente por las fuerzas que actúan entre las partículas suspendidas.

1.4.1 La interfase sólido-líquido

Cuando las partículas sólidas entran en contacto con un medio acuoso se forma una interfase cargada alrededor de las mismas debido generalmente, a la adsorción específica de iones o a la disociación de grupos superficiales. Si las partículas coloidales son homogéneas, sus superficies se cargan con el mismo signo e igual densidad superficial de carga. El resultado es la aparición de una interacción electrostática que tiende a estabilizar el sistema. Cuando existen electrolitos disueltos, la carga superficial de las partículas atrae a iones de signo opuesto (contraiones) y repele a los de igual signo (coiones). De este modo, cerca de la superficie de las partículas se forma una región enriquecida en contraiones y empobrecida en coiones dando lugar, a una disminución en la estabilidad del sistema. Además la presencia de la doble capa eléctrica hace que la interacción entre dos superficies cargadas no sea la puramente coulombiana sino una eléctrica apantallada.

Modelo de Helmholtz

El modelo más simple para describir este fenómeno fue propuesto en 1879 por Helmholtz [103, 69]. Éste considera la formación de una capa fija de

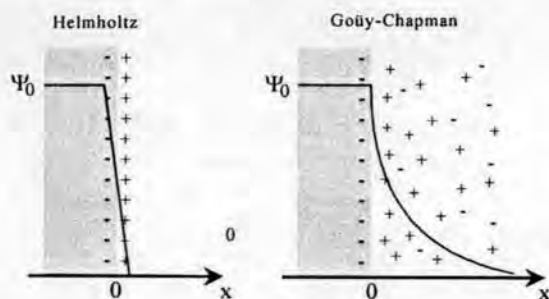


Figura 1.20: Representación esquemática de la doble capa eléctrica según los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman.

contraiones alrededor de la partícula cargada, que compensa exactamente la carga de la misma. En la parte izquierda de la figura 1.20, se muestra un esquema de la superficie de una partícula según el modelo de Helmholtz. Se observa que en la interfase existen dos capas con cargas de signo opuesto. El conjunto, formado por las dos capas, se conoce generalmente como *doble capa eléctrica*. Según el modelo de Helmholtz, la doble capa se comporta como un condensador de placas paralelas y el potencial eléctrico depende linealmente de la posición entre las dos capas. Aunque el modelo de Helmholtz explica algunos aspectos del comportamiento de interfases cargadas, no es muy realista, dado que no considera la energía térmica que poseen los iones del medio causante del movimiento Browniano al que están sometidos y que impide la formación de una estructura rígida de contraiones.

Modelo de Gouy-Chapman

Para salvar las limitaciones del modelo de Helmholtz, se considera una distribución continua de contraiones que obedece a una ley estadística. En realidad, cerca de la superficie de las partículas se formará una capa difusa de contraiones que es consecuencia del equilibrio entre la atracción electrostática y el incremento en la presión osmótica. Esta última se debe a la diferencia de concentraciones cerca y lejos de la superficie. A bajas concentraciones de electrolito, esta capa difusa se puede extender sobre distancias del orden de 100 nm. En la parte derecha de la figura 1.20 se muestra un esquema de la doble capa eléctrica según este modelo.

La primera teoría sobre la existencia de la capa difusa fue propuesta independientemente por Gouy [55] y Chapman [18]. Este modelo trata la fase acuosa como un medio continuo en el cual existen varios tipos de iones a una concentración de n_i iones por unidad de volumen. Considera a los iones como objetos puntuales por lo que no tiene en cuenta la existencia

de una concentración límite en la cual los iones, con sus respectivas capas de hidratación, están tan cerca unos de otros que entran en contacto físico directo. A continuación, se describe brevemente la teoría de la doble capa eléctrica según Gouy y Chapman, basada en la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para partículas coloidales.

La ecuación de Poisson-Boltzmann

La presencia de una superficie cargada da lugar a una distribución iónica que puede ser determinada a partir de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon} \quad (1.146)$$

que relaciona el potencial eléctrico, Ψ , y la densidad de carga, ρ , mediante la permitividad del medio, ε . Como condición de contorno se considera que el potencial es nulo en el infinito, lo que en este caso significa que el potencial se anula en el seno de la disolución, $\Psi(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$.

En una interfase se encuentra en equilibrio térmico, la concentración de iones se describe mediante la distribución clásica de Boltzmann,

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right) = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{k_B T}\right) \quad (1.147)$$

siendo $k_B T$ la energía térmica, e es la carga elemental y $W_i = z_i e \Psi(\vec{r})$ es la energía de un ion de tipo i con valencia z_i que se encuentra en el seno de un potencial eléctrico $\Psi(\vec{r})$. Con esta distribución, la densidad de carga en la posición \vec{r} viene dada como la suma de las aportaciones de todos los iones presentes

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{k_B T}\right) \quad (1.148)$$

siendo n_{i0} la concentración de iones en el seno del medio donde el potencial se anula.

Combinando las ecuaciones 1.148 y 1.146 se obtiene la denominada ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (1.149)$$

donde $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ es la constante dieléctrica del medio, expresada en términos de la constante dieléctrica relativa ε_r y de la permitividad del vacío ε_0 . La

ecuación de Poisson-Boltzmann es una ecuación diferencial no lineal, que sólo se puede resolver analíticamente en algunos casos especiales.

La aproximación de Debye-Hückel

Para potenciales bajos que cumplen

$$\left| \frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T} \right| \ll 1 \quad (1.150)$$

y, por lo tanto, $\Psi \ll 25 \text{ mV}$ para iones monovalentes ($|z|=1$) a una temperatura de 21° C , la exponencial del miembro derecho de la ecuación 1.149 se puede desarrollar en serie de Taylor según $e^{-x} \approx (1-x+\dots)$. Tomando la parte lineal del desarrollo, la ecuación de Poisson-Boltzmann se convierte en

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i n_{i0} \left(1 - \frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T} \right) \quad (1.151)$$

Considerando que la solución es eléctricamente neutra, es decir $\sum_i z_i n_{i0} = 0$, se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) = \kappa^2 \Psi(\vec{r}) \quad (1.152)$$

donde

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i0}} \quad (1.153)$$

La simplificación de la ecuación de Poisson-Boltzmann para potenciales bajos se conoce como aproximación de Debye-Hückel. La magnitud κ^{-1} tiene la dimensión de una longitud y recibe el nombre de *longitud de Debye* o *espesor de la doble capa eléctrica*.

La ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada es fácilmente resoluble para interfaces planas y esféricas. A continuación se describen varios ejemplos para ilustrar las propiedades generales de la doble capa asociada a este tipo de superficies.

La doble capa plana

La solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada para una interfase plana con una densidad superficial de carga σ , viene dada por

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.154)$$

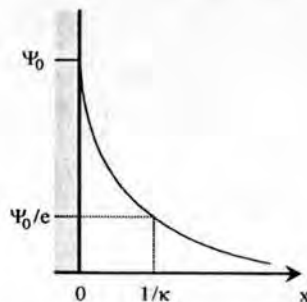


Figura 1.21: Potencial eléctrico de la capa difusa para un plano infinito.

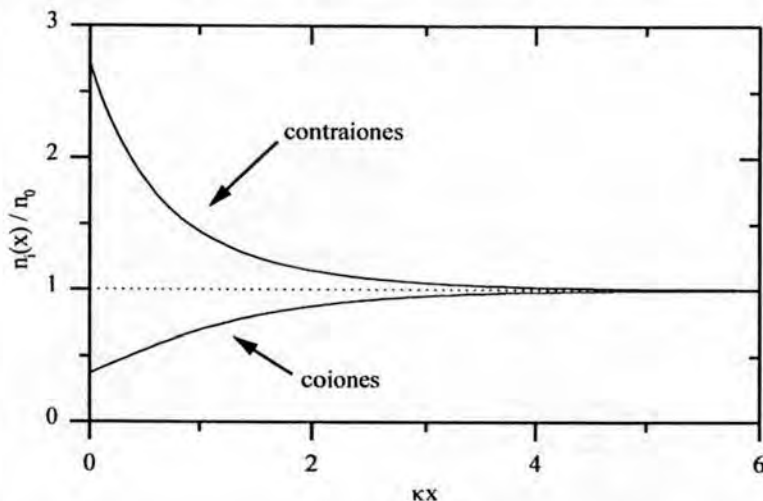


Figura 1.22: Concentración de contraiones y coiones cerca de una superficie plana.

donde x es la distancia de la superficie y Ψ_0 el potencial superficial, tal y como puede observarse en la figura 1.21. Esta solución explica también el nombre de espesor de la doble capa eléctrica para κ^{-1} , dado que a esta distancia, el potencial ha disminuido a $1/e$ de su valor en la superficie.

Las concentraciones de contra- y coiones se pueden calcular directamente a partir de la ecuación 1.147, una vez conocido el potencial eléctrico. La figura 1.22 muestra la distribución de carga cerca de una superficie plana con un potencial superficial $\Psi_0 = ze/k_B T$ para un electrólito simétrico de tipo [1 : 1]. Obsérvese que la concentración de los contraiones aumenta cerca de la superficie debido a la atracción por la carga superficial del plano. No obstante, la repulsión entre la carga superficial y los coiones no es suficiente para eliminarlos totalmente de la superficie.

La densidad de carga superficial en la interfase se calcula a partir de la condición de electroneutralidad de la solución, i. e. suponiendo que la carga total en la superficie cargada se neutraliza por la carga total en la capa difusa. Entonces,

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho(x) dx = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{d^2 \Psi}{dx^2} dx = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \left[\frac{d\Psi}{dx} \right]_0^{\infty} \quad (1.155)$$

donde $\rho(x)$ se sustituyó utilizando la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 1.149). Dado que el potencial y su derivada se anulan en el infinito, se obtiene finalmente

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (1.156)$$

Utilizando la solución dada por la ecuación 1.154, la densidad superficial de carga viene dada por:

$$\sigma_0 = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0 \quad (1.157)$$

La doble capa esférica

La solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada para una superficie esférica de radio a viene dada por

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r-a)) \quad (1.158)$$

donde Ψ_0 es el potencial en la superficie.

En este caso, la carga neta Q en la capa difusa que rodea la superficie se expresa como

$$Q = \int_a^{\infty} \rho(x) 4\pi r^2 dr = -4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \int_a^{\infty} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) r^2 dr \quad (1.159)$$

donde $\rho(x)$ se sustituyó mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 1.149) expresada en coordenadas esféricas. Dividiendo este valor por el área de la esfera y considerando que el potencial y su derivada se anulan en el infinito, se obtiene finalmente para la densidad de carga superficial

$$\sigma_0 = -\frac{Q}{4\pi a^2} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{a^2} \int_a^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) dr = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=a} \quad (1.160)$$

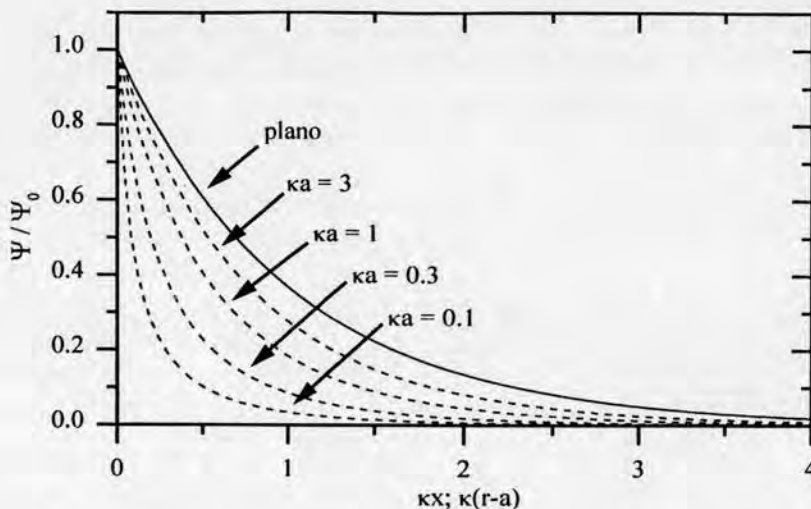


Figura 1.23: Potencial eléctrico normalizado en función de la distancia de la superficie normalizada. La línea continua representa el potencial correspondiente a una superficie plana. Las líneas discontinuas muestran el potencial para una superficie esférica a diferentes valores de κa . Todas las curvas son soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada.

Con la solución dada por la ecuación 1.158, se calcula

$$\sigma_0 = -\epsilon_r \epsilon_0 \kappa \Psi_0 \left(1 + \frac{1}{\kappa a} \right) \quad (1.161)$$

Para esferas grandes ($a \gg \kappa^{-1}$) o doble capas comprimidas ($\kappa^{-1} \ll a$), el segundo sumando del miembro derecho desaparece y la densidad superficial de carga de una esfera se aproxima a la de un plano infinito.

Este comportamiento puede observarse en la figura 1.23 que representa el potencial eléctrico en función de la distancia de la superficie para distintos valores de κa . Se observa que la doble capa de una partícula esférica está siempre más comprimida que la de una superficie plana. La doble capa plana se puede considerar como caso límite cuando el radio de curvatura a de la esfera es grande en comparación con la extensión $1/\kappa$ de la doble capa, es decir para $\kappa a \gg 1$.

La doble capa entre dos planos

La ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada entre dos planos paralelos se resuelve considerando que los dos planos se encuentran en las posiciones $x = 0$ y $x = H$, tomando como eje x la dirección perpendicular a ambas

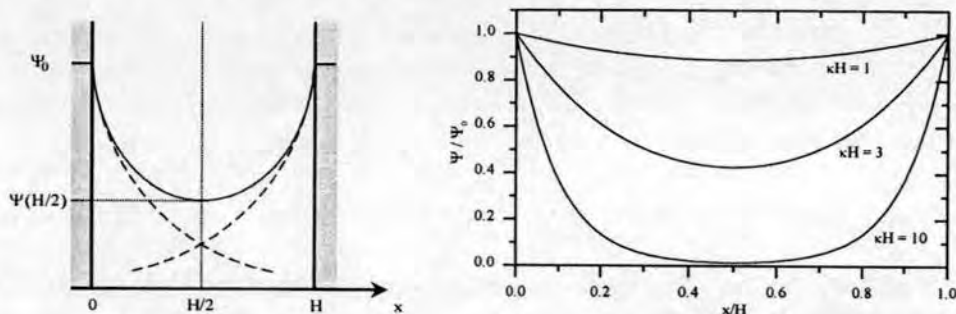


Figura 1.24: La figura de la izquierda muestra un esquema del potencial eléctrico de la capa difusa asociada a dos superficies planas. Las líneas discontinuas representan el potencial que tendría cada una de las placas en ausencia de la otra. La figura de la derecha muestra el potencial en función de la distancia, ambas magnitudes normalizadas, entre dos superficies planas. Las curvas son soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada.

superficies (ver figura 1.24). En este problema, las condiciones de contorno son que el potencial en la superficie de cada placa es Ψ_0 ,

$$\Psi(x = 0) = \Psi(x = H) = \Psi_0 \tag{1.162}$$

con las que obtiene la siguiente solución para la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada 1.152:

$$\Psi(x) = \Psi_0 \frac{\cosh[\kappa(H/2 - x)]}{\cosh(\kappa H/2)} \tag{1.163}$$

La figura 1.24 muestra la distribución del potencial entre las dos placas para distintos valores de κH . Obsérvese que el solapamiento entre las dos capas difusas se aprecia ya a distancias H menores que diez veces la longitud de Debye $1/\kappa$.

Para el potencial en el centro entre las dos placas se obtiene

$$\Psi(H/2) = \frac{\Psi_0}{\cosh(\kappa H/2)} \tag{1.164}$$

A partir de la ecuación 1.156, se obtiene la densidad de carga superficial,

$$\sigma_0 = -\epsilon_r \epsilon_0 \kappa \Psi_0 \tanh\left(\frac{\kappa H}{2}\right) \tag{1.165}$$

En este caso, la densidad superficial de carga depende de la distancia H entre las dos placas, de tal forma que las mismas se descargan al acercarse una a la

otra. Esto es una consecuencia directa de la condición de contorno, que exige que el potencial superficial se mantenga constante. Tanto la ecuación 1.163 como la ecuación 1.165 incluyen, como caso límite para $H \rightarrow \infty$, la solución correspondiente a una única placa infinita.

Solución exacta de la ecuación de Poisson-Boltzmann para un plano infinito

La ecuación de Poisson-Boltzmann exacta (ecuación 1.149) es relativamente difícil de resolver y se conocen soluciones exactas únicamente para geometrías simples como por ejemplo un plano infinito. En este caso, el potencial eléctrico Ψ depende únicamente de la distancia del plano y la ecuación 1.149 se reduce a

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_r\epsilon_0} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e\Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (1.166)$$

Si se considera un único electrolito simétrico de valencia z cuya concentración en un punto muy lejano de la placa es n_0 , la anterior ecuación se transforma en

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2n_0 z e}{\epsilon_r\epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (1.167)$$

Las condiciones de contorno correspondientes a este problema son:

- i. El potencial en la superficie de la placa es Ψ_0

$$\Psi(x=0) = \Psi_0 \quad (1.168)$$

- ii. El potencial y su derivada se anulan en el infinito

$$\Psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (1.169)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación 1.167 por $2\frac{d\Psi}{dx}$ se obtiene

$$2\frac{d\Psi}{dx} \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2} \right) - \frac{4n_0 z e}{\epsilon_r\epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \frac{d\Psi}{dx} = 0 \quad (1.170)$$

que se transforma en

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{\epsilon_r\epsilon_0}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 - 2n_0 k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \right] = 0 \quad (1.171)$$

Esta derivada es nula y, por consiguiente, el argumento de la derivada una constante.

$$\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 - 2n_0 k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) = p_\infty \quad (1.172)$$

El valor de la constante p_∞ se puede evaluar en un punto muy lejano de la placa donde las condiciones de contorno exigen que $d\Psi/dx|_{x \rightarrow \infty} = 0$ y $\Psi(x \rightarrow \infty) = 0$ dando como resultado

$$p_\infty = -2n_0 k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi_\infty}{k_B T} \right) = -2n_0 k_B T \quad (1.173)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación 1.172 se obtiene

$$\left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \frac{4n_0 k_B T}{\epsilon_r \epsilon_0} \left[\cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (1.174)$$

Con la relación $2\sinh^2(x/2) = (\cosh x - 1)$ y la definición de κ , esta ecuación se convierte en

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\frac{2\kappa k_B T}{ze} \sinh \left(\frac{ze\Psi}{2k_B T} \right) \quad (1.175)$$

Obsérvese que el signo negativo hace que la derivada del potencial sea negativa para potenciales positivos y positiva para los negativos. De esta manera, se asegura que $|\Psi|$ decrece siempre conforme aumenta la distancia de la superficie y se anula en el infinito.

Integrando la ecuación 1.175 y tomando como potencial de referencia el potencial en el plano, resulta

$$\tanh \left(\frac{ze\Psi(x)}{4k_B T} \right) = \tanh \left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa x) \quad (1.176)$$

Cabe destacar que la función \tanh del miembro derecho depende únicamente del potencial en la superficie y a partir de valores del orden de $\Psi_0 \approx 100/z$ mV, será prácticamente independiente del mismo. Entonces, la forma de la doble capa no cercana a la superficie será la misma para todas las superficies altamente cargadas.

La densidad superficial de carga de la interfase plana se puede calcular a partir de las ecuaciones 1.156 y 1.175 dando como resultado

$$\sigma_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \kappa k_B T}{ze} \sinh \left(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T} \right) \quad (1.177)$$

Para potenciales bajos, tanto el potencial $\Psi(x)$ como para la densidad superficial de carga σ_0 toman los valores aproximados calculados según la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada (ecuaciones 1.154 y 1.157).

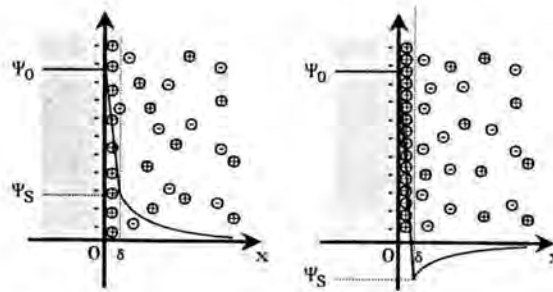


Figura 1.25: Doble capa eléctrica según el modelo de Stern.

Modelo de Stern

El modelo de Gouy-Chapman presenta varias limitaciones que se deben a los siguientes efectos:

- Efecto del tamaño finito de los iones: El modelo de Gouy-Chapman considera la interfase entre una partícula y el medio como un continuo y no tiene en cuenta el tamaño finito de los iones. Este efecto se pone de manifiesto para doble capas muy comprimidas y potenciales elevados donde se predicen concentraciones iónicas muy elevadas.
- Efecto de la adsorción específica de iones: Algunas superficies presentan una afinidad muy elevada para algunos tipos de iones, lo que provoca una adsorción específica de los mismos. Esta afinidad puede llegar a invertir el signo de la carga neta de la superficie.

Estas limitaciones sugieren la posible existencia de una capa compacta de iones cerca de la superficie, causada por la fuerte interacción electrostática o por la adsorción específica. En 1924, Stern propuso tratar esta capa de grosor δ como unida a la partícula y usar la teoría continua de Gouy-Chapman para describir la parte difusa que corresponde a la parte más alejada a la superficie [135]. La región comprendida entre la superficie de la partícula, $x = 0$, y $x = \delta$, se le conoce como *capa de Stern*. El potencial en la superficie de la misma se denomina *potencial de Stern*. La figura 1.25 representa un esquema de la interfase según el modelo de Stern. La figura de la izquierda representa una superficie con una capa fija de iones adsorbidos, cuya carga no sobrepasa a la superficial. En este caso, el potencial decrece linealmente en el interior de la capa de Stern. En la parte difusa de la doble capa eléctrica, el potencial se comporta como el de una superficie menos cargada. El esquema de la derecha muestra la interfase con inversión de carga. En este caso, el número de iones adsorbidos específicamente compensa por exceso la

carga de la superficie sólida y, por lo tanto, causa la inversión del potencial. Superficies de este tipo se comportan como superficies con carga de signo opuesto.

1.4.2 Teoría de estabilidad coloidal

La estabilidad de un sistema coloidal depende, fundamentalmente, de las interacciones entre las partículas suspendidas. En términos generales, un sistema será estable cuando las interacciones repulsivas superen las atractivas y, por lo tanto, exista una barrera energética que impida que las partículas se acerquen y agreguen. El sistema será inestable cuando la altura de la barrera energética sea comparable con la energía térmica de las partículas, existiendo la posibilidad de que dos partículas superen esta barrera y se unan. El sistema será totalmente inestable en ausencia de una barrera repulsiva.

En esta sección se expondrá brevemente, la teoría correspondiente a las fuerzas fundamentales que actúan entre partículas suspendidas en un medio acuoso: las fuerzas repulsivas debidas a la interacción entre las doble capas eléctricas y las fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals. A continuación, se presentará una breve discusión de la relación entre ambas fuerzas en términos de la teoría *DLVO*, desarrollada por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek. La sección concluye con un apartado sobre fuerzas adicionales de gran interés en presencia de macromoléculas y que no están incluidas en la teoría *DLVO* clásica.

Interacción entre dobles capas eléctricas

Cuando dos partículas coloidales suspendidas en un medio acuoso se acercan aparece una fuerza repulsiva causada por el solapamiento de las dobles capas eléctricas asociadas a ellas. Para su tratamiento, se calculará primero la fuerza entre las capas difusas planas y este resultado se utilizará, posteriormente, en la estimación de la interacción entre partículas esféricas.

Interacciones entre capas difusas de dos planos infinitos

Se considera que las superficies de ambos planos se encuentran a un potencial superficial Ψ_0 . El sistema de coordenadas se define de tal forma que el eje x es perpendicular a ambas superficies, estando una en la posición $x = 0$ y la otra en $x = H$. El potencial eléctrico se calcula de forma análoga al caso de una única superficie plana (ver página 66) con la salvedad de que, en este caso, las condiciones de contorno son:

i. El potencial en cada placa es Ψ_0

$$\Psi(x=0) = \Psi(x=H) = \Psi_0 \quad (1.178)$$

ii. Debido a la simetría, el campo eléctrico en el plano equidistante de las dos placas es cero y, por lo tanto,

$$\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=H/2} = 0 \quad (1.179)$$

1. El potencial y su derivada se anulan en el infinito

$$\Psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (1.180)$$

Para simplificar la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 1.167), se considera un único electrolito simétrico de valencia z y concentración n_0 en un punto muy lejano de las dos placas. Siguiendo el mismo planteamiento que llevó a la ecuación 1.172, se deduce que

$$2n_0 k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) - \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = p_{H/2} \quad (1.181)$$

El valor de la constante $p_{H/2}$ en esta ecuación se obtiene, al igual que en el caso de la doble capa plana, a partir de las condiciones de contorno, $d\Psi/dx|_{x=H/2} = 0$, resultando

$$p_{H/2} = 2n_0 k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi(H/2)}{k_B T}\right) \quad (1.182)$$

El primer sumando del primer miembro de la ecuación 1.181 corresponde a la presión osmótica p_{osm} en cada punto del espacio entre las dos placas. Esto se puede mostrar expresando $\cosh(x)$ como $\frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$ y usando el teorema de Boltzmann (ecuación 1.147). Se obtiene

$$2n_0 k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) = k_B T [n_+ + n_-] = p_{osm} \quad (1.183)$$

donde

$$n_+ = n_0 \exp\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad \text{y} \quad n_- = n_0 \exp\left(-\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad (1.184)$$

son las concentraciones de los cationes y aniones, respectivamente.

Según la ecuación 1.181, cualquier cambio en la presión osmótica es contrarrestado por el segundo término para mantener el valor de la suma constante. Por este motivo, este termino

$$p_{maxw} = -\frac{1}{2}\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = -\frac{1}{2}\epsilon_r\epsilon_0 E^2 \quad (1.185)$$

recibe el nombre de *tensión de Maxwell*. Dicho de otra forma, la tensión de Maxwell es la responsable del incremento de la presión osmótica cerca de las placas. Aunque las presiones p_{maxw} y p_{osm} dependen de la posición entre las dos placas, su suma se mantiene constante.

La fuerza neta que experimentan las placas es proporcional a la diferencia de presión Δp o sobrepresión P que existe entre el interior y un punto exterior muy alejado de las placas, que viene dado por

$$\Delta p = P = (p_{maxw} + p_{osm})_{interior} - (p_{maxw} + p_{osm})_{\infty} \quad (1.186)$$

Sustituyendo p_{maxw} y p_{osm} por las ecuaciones 1.183 y 1.185, se obtiene

$$P = \left(-\frac{1}{2}\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 + 2n_0k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \right)_{interior} - \left(-\frac{1}{2}\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 + 2n_0k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \right)_{\infty} \quad (1.187)$$

Considerando las condiciones de contorno $\Psi(x \rightarrow \infty) = 0$ y $\frac{d\Psi}{dx}|_{x \rightarrow \infty} = 0$, esta ecuación se convierte en

$$P = \left(-\frac{1}{2}\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 + 2n_0k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \right)_{interior} - 2n_0k_B T \quad (1.188)$$

Finalmente, utilizando las ecuaciones 1.181 y 1.182, se obtiene

$$P = p_{H/2} - 2n_0k_B T = 2n_0k_B T \left[\cosh\left(\frac{ze\Psi(H/2)}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (1.189)$$

Para potenciales bajos, el cosh se puede aproximar como: $\cosh \approx 1 + \frac{1}{2}x^2$, y la ecuación anterior se convierte en

$$P = \frac{n_0 z^2 e^2}{k_B T} \Psi^2(H/2) = \frac{1}{2}\epsilon_r\epsilon_0 \kappa^2 \Psi^2(H/2) \quad (1.190)$$

Si además el potencial superficial Ψ_0 se mantiene constante, se puede aceptar que

$$\Psi(H/2) = 2\Psi_1(H/2) \quad (1.191)$$

donde $\Psi_1(H/2)$ es el potencial a una distancia $H/2$ que corresponde a una única capa difusa en ausencia de la interacción con la otra. Según la ecuación 1.176, el valor de $\Psi_1(H/2)$ se puede aproximar para potenciales bajos por

$$\Psi_1(H/2) = \frac{4k_B T}{ze} \gamma \exp\left(-\kappa \frac{H}{2}\right) \quad (1.192)$$

donde

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T}\right) \quad (1.193)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación 1.191 y el resultado después en 1.190, se obtiene

$$P(H) = 64n_0 k_B T \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (1.194)$$

para la fuerza repulsiva por unidad de área y

$$V(H) = - \int_{\infty}^H P(H) dH = \frac{64n_0 k_B T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (1.195)$$

para la energía potencial de interacción entre las dos doble capas planas por unidad de área.

Para llegar a este resultado, se supuso que el potencial superficial de ambas placas es independiente de la separación entre ellas. Además, se utilizó una aproximación del potencial exacto, válida cuando éste toma valores bajos. Obsérvese que el potencial repulsivo depende principalmente de la presión osmótica $n_0 k_B T$ que es la causa directa de la interacción repulsiva. El factor exponencial $e^{-\kappa H}$ tiene su origen en el solapamiento entre la doble capa de los dos planos.

Otra manera de calcular la energía potencial de interacción consiste en utilizar directamente la solución

$$\Psi(H/2) = \frac{\Psi_0}{\cosh(\kappa H/2)} \quad (1.196)$$

de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada (ver ecuación 1.164) para el cálculo de la presión mediante la ecuación 1.190. Con esta expresión se obtiene para la presión

$$P(H) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi_0^2}{2 \cosh^2(\kappa H/2)} \quad (1.197)$$

La energía potencial de interacción entre dos doble capas planas por unidad de área se obtiene integrando la presión con respecto a la distancia H según la ecuación 1.195, dando como resultado

$$V_\Psi(H) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0^2 \left[1 - \tanh\left(\frac{\kappa H}{2}\right) \right] \quad (1.198)$$

si se considera al potencial superficial Ψ_0 independiente de la distancia entre las dos placas.

De forma análoga se calcula el potencial de interacción por unidad de área en el caso de densidad superficial de carga constante, $\sigma_0 = cte$,

$$V_\sigma(H) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0^2 \left[\coth\left(\frac{\kappa H}{2}\right) - 1 \right] \quad (1.199)$$

Se ha utilizando la ecuación 1.165 para establecer la dependencia del potencial superficial con la distancia entre las dos placas. En este caso, el potencial superficial Ψ_0 corresponde al potencial superficial que presentan las placas cuando se encuentran muy separadas.

Obsérvese que ambas soluciones tienen como caso límite para $\kappa H \gg 1$ la solución dada por la ecuación 1.195 que es válida a distancias grandes, tanto para el caso de potencial constante como para el caso de carga superficial constante.

Interacciones entre dos capas esféricas - La aproximación de Derjaguin

Para encontrar el potencial de interacción entre las capas difusas de dos superficies esféricas, es necesario resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann con las correspondientes condiciones de contorno. Dada la complejidad de este problema, se suele utilizar una aproximación propuesta por Derjaguin [22]. El método consiste en dividir la superficie en pequeños anillos cuyos centros se encuentran en la línea que une los centros de las dos esferas, tal y como muestra la figura 1.26. Se consideran todos los anillos como placas paralelas y mediante superposición, se evalúa la energía potencial de interacción. Entonces, la aportación dV de un anillo de la esfera 1 a la energía potencial de interacción con la otra esfera, se calcula multiplicando

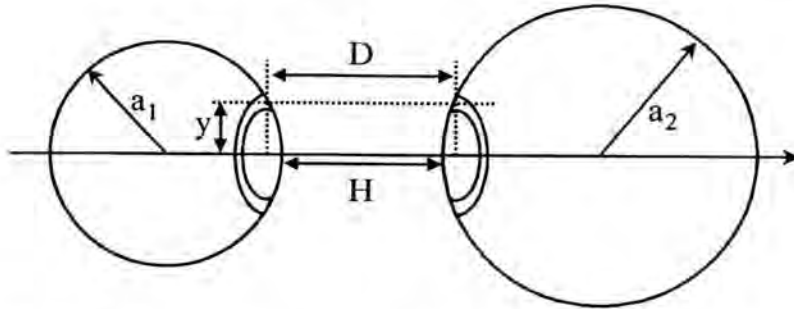


Figura 1.26: Geometría correspondiente al cálculo de la interacción entre dos dobles capas eléctricas.

su área por el potencial por unidad de área que resulta entre él y el anillo de igual radio perteneciente a la esfera 2. El potencial total de interacción se obtiene como suma de todas las aportaciones de los anillos de la partícula 1.

$$V(H) = \int dV = \int_0^{\infty} V_{\text{planos}}(D) 2\pi y dy \quad (1.200)$$

La integración se puede llevar hasta el infinito, únicamente, si el potencial de interacción decrece lo suficientemente rápido. Esto significa que la aproximación de Derjaguin es válida, tan solo, para partículas grandes o partículas con una doble capa comprimida, i. e. para $\kappa a \gg 1$, cuyo potencial decae exponencialmente (ver ecuación 1.195). Para evaluar la integral es necesario relacionar el radio y de los anillos con la distancia D que los separa. Como se puede deducir de la figura 1.26, esta relación viene dada por

$$D - H = a_1 + a_2 - \sqrt{a_1^2 - y^2} - \sqrt{a_2^2 - y^2} \quad (1.201)$$

de donde,

$$dD = \left(\frac{1}{\sqrt{a_1^2 - y^2}} + \frac{1}{\sqrt{a_2^2 - y^2}} \right) y dy \quad (1.202)$$

Dado que únicamente las regiones más próximas influyen en la interacción total, se puede usar la aproximación $y \ll a_i$. Así, dD se escribe como

$$dD = \frac{a_1 + a_2}{a_1 a_2} y dy \quad (1.203)$$

y la ecuación 1.200 se reduce a

$$V(H) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_H^{\infty} V_{planos}(D) dD \quad (1.204)$$

Esta integral se resuelve sin dificultad para el caso de dos esferas de radio a_1 y a_2 y potencial superficial Ψ_0 . Considerando potenciales bajos y potencial superficial constante, la interacción V_{planos} viene dada por la ecuación 1.198 obteniendo para la interacción de las dos dobles capas esféricas

$$V_{\Psi}(H) = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \Psi_0^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H)] \quad (1.205)$$

Si, además, se tiene en cuenta la capa de Stern, se obtiene

$$V_{\Psi}(H) = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{(a_1 + \delta)(a_2 + \delta)}{a_1 + a_2 + 2\delta} \right) \cdot \Psi_S^2 \ln [1 + \exp(-\kappa(H - 2\delta))] \quad (1.206)$$

donde δ y Ψ_S son el espesor y el potencial de la capa de Stern, respectivamente.

En el caso de carga superficial constante, el potencial se calcula mediante la ecuación 1.199

$$V_{\sigma}(H) = -4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \Psi_0^2 \ln [1 - \exp(-\kappa H)] \quad (1.207)$$

Teniendo en cuenta el modelo propuesto por Stern

$$V_{\sigma}(H) = -4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{(a_1 + \delta)(a_2 + \delta)}{a_1 + a_2 + 2\delta} \right) \Psi_S^2 \ln [1 - \exp(-\kappa H)] \quad (1.208)$$

Este método se puede aplicar también para calcular el potencial de interacción entre dos esferas con distintos potenciales superficiales [65].

Para potenciales elevados debe emplearse la ecuación 1.195 dando como resultado

$$V(H) = 128\pi n_0 k_B T \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \left(\frac{\gamma}{\kappa} \right)^2 \exp(-\kappa H) \quad (1.209)$$

La aproximación de Derjaguin es válida únicamente para partículas grandes o partículas con una doble capa comprimida, $\kappa a \gg 1$, cuyo potencial decae exponencialmente.

Interacciones de tipo London-van der Waals

En 1873, van der Waals propuso su famosa ecuación de estado para gases reales introduciendo dos correcciones: la primera debido al volumen no nulo de las partículas constituyentes de los distintos gases y la segunda causada por interacciones atractivas entre ellas [69]. En su honor, este tipo de interacciones se denominan *fuerzas de van der Waals*. El primer intento de explicar este tipo de fuerzas intermoleculares se basó en la hipótesis de que todos los átomos y moléculas tuvieran un momento dipolar permanente [144]. En base a esta hipótesis, se calcula un potencial de interacción que disminuye con la sexta potencia de la distancia ($V(r) \sim r^{-6}$) y explica las características fundamentales de las fuerzas de van der Waals. No obstante, se encontró experimentalmente que la gran mayoría de los átomos y moléculas no tienen ningún momento dipolar permanente. Por lo tanto, la explicación, dada por van der Waals era válida, exclusivamente, para un número muy reducido de materiales y se concluyó que otro tipo de fuerzas estaban implicadas en las interacciones intermoleculares.

Hoy en día, se conocen tres aportaciones a las fuerzas de van der Waals [103]:

1. Fuerzas de Keesom: interacciones entre dos dipolos permanentes,
2. Fuerzas de Debye: interacciones entre un dipolo permanente y otro inducido,
3. Fuerzas de London: interacciones entre un dipolo temporal y otro inducido

Dado que relativamente pocos materiales están constituidos por moléculas con momentos dipolares permanentes, se desarrollará a continuación la descripción teórica de las interacciones de tipo London-van der Waals que son las que conciernen a este trabajo.

Interacción entre dipolos no permanentes – Teoría de London

En 1930, London propuso que las fuerzas de van der Waals se deben también a la interacción entre dipolos temporales en una partícula y dipolos inducidos en otra partícula cercana [87]. Dedujo para la energía de interacción V_{London} entre dos moléculas de polarizabilidad α_1 y α_2 que se encuentran a una distancia r

$$V_{London}(r) = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (1.210)$$

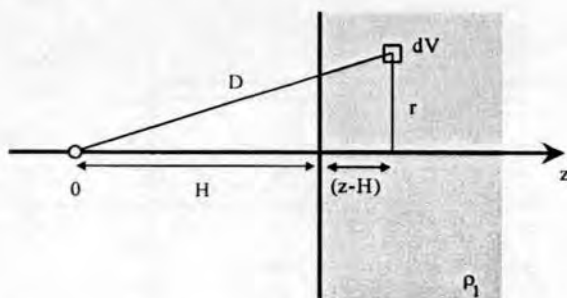


Figura 1.27: Geometría para el cálculo de la interacción de una molécula con un semiespacio plano infinito.

siendo $h\nu_0$ la energía característica correspondiente a la frecuencia principal de adsorción de la molécula. Obsérvese que también en este caso, la energía de interacción decrece con la sexta potencia de la distancia. Esto es una característica para todas las interacciones de tipo van der Waals.

Aditividad de las interacciones – Teoría de Hamaker

La manera más simple para encontrar el potencial de interacción entre dos cuerpos no microscópicos es suponer que las fuerzas entre todos los pares de moléculas de cada cuerpo se pueden sumar directamente. Este procedimiento, propuesto por Hamaker en 1937, desprecia posibles interacciones entre moléculas vecinas de cada cuerpo [58].

Interacción entre una molécula y un semiespacio plano

En primer lugar se calcula el potencial de interacción entre una molécula y un semiespacio plano infinito con una densidad ρ_1 de moléculas por unidad de volumen. Para ello, se considera un sistema de coordenadas cilíndricas con el origen en la molécula y el eje z perpendicular a la frontera del semiespacio (ver figura 1.27). La energía total de interacción se calcula considerando que cada elemento de volumen dV contiene $\rho_1 dV$ moléculas. Multiplicando el número de moléculas con la energía de interacción de London, dada por la ecuación 1.210, e integrando sobre todo el semiespacio, se

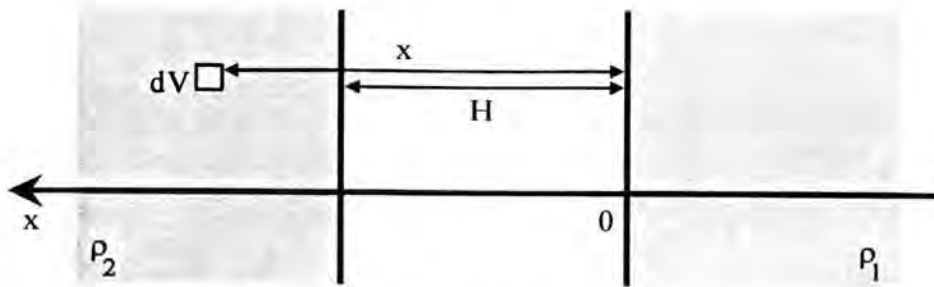


Figura 1.28: Geometría para el cálculo de la interacción entre dos semiespacios planos.

obtiene

$$\begin{aligned} V_{MP}(H) &= \int V_{London}(D)\rho_1 dV \\ &= -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha_1\alpha_2\rho_1}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \int_H^\infty dz \int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{(z^2 + r^2)^3} \end{aligned} \quad (1.211)$$

y finalmente,

$$V_{MP}(H) = -\frac{3}{24} \frac{\pi h\nu_0\alpha_1\alpha_2\rho_1}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \frac{1}{H^3} \quad (1.212)$$

para la energía potencial de interacción V_{MP} entre una molécula y un semiespacio a una distancia H .

Interacción entre dos semiespacios planos de fronteras paralelas

Para calcular la energía de interacción entre dos semiespacios planos separados una distancia H , se considera la geometría representada en la figura 1.28.

Integrando sobre todo el semiespacio se obtiene

$$V_{PP}(H) = \int V_{MP}(x)\rho_2 dV = -\frac{3}{24} \frac{\pi h\nu_0\alpha_1\alpha_2\rho_1\rho_2}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \int_H^\infty \frac{A dx}{x^3} \quad (1.213)$$

donde A es el área de los dos planos. El resultado de la integración se puede escribir como energía potencial por unidad de área

$$E_A(H) \equiv \frac{V_{PP}(H)}{A} = -\frac{3}{48} \frac{\pi h\nu_0\alpha_1\alpha_2\rho_1\rho_2}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \frac{1}{H^2} = -\frac{A_{12}}{12\pi H^2} \quad (1.214)$$

donde la constante

$$A_{12} = \frac{3 h \nu_0 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \rho_2}{4 (4\epsilon_r \epsilon_0)^2} \quad (1.215)$$

recibe el nombre de *constante de Hamaker*. Como puede observarse, la constante de Hamaker depende de las propiedades de los dos materiales considerados.

Interacción entre dos esferas

La teoría de Hamaker se puede aplicar también al cálculo de la energía de interacción entre dos esferas, obteniendo como resultado [69]

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left[\frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right] \quad (1.216)$$

donde a_1 y a_2 son los radios de las dos esferas y R la distancia entre sus respectivos centros.

Para dos esferas de igual radio, es decir $a_1 = a_2 = a$, esta relación se convierte en

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left[\frac{2a^2}{H(4a + H)} + \frac{2a^2}{(2a + H)^2} + \ln \left(\frac{H(H + 4a)}{(2a + H)^2} \right) \right] \quad (1.217)$$

donde $H = (R - 2a)$ es la separación mínima entre las superficies de las dos esferas.

Este potencial atractivo se puede aproximar para $H \ll a$ por

$$V(H) = -\frac{A_{12}a}{12H} \quad (1.218)$$

Limitaciones

La teoría de Hamaker es muy intuitiva pero presenta varias limitaciones importantes:

1. *Efecto del medio de suspensión:*

Los potenciales atractivos deducidos hasta aquí, se calcularon para dos cuerpos que interactúan únicamente a través del vacío. Normalmente, las partículas coloidales se encuentran rodeados por un medio y, por lo tanto, interactúan también con las moléculas del mismo. Esto puede cambiar la interacción hasta el punto de invertir el signo de la interacción y convertir el carácter de la interacción de atractivo a repulsivo y viceversa [69].

Matemáticamente, el efecto del medio afecta únicamente a la intensidad de la interacción y no a la dependencia de la distancia. Por lo tanto, es suficiente sustituir la constante de Hamaker A_{12} para la interacción entre dos sustancias 1 y 2 a través del vacío por una constante de Hamaker efectiva A_{132} que incluye la influencia del medio formado por una sustancia 3.

Se puede demostrar que la constante de Hamaker efectiva viene dada por

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{32} \quad (1.219)$$

Esta relación se puede aproximar por

$$A_{132} \cong \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (1.220)$$

2. Efecto de retardo

La teoría de London considera que el dipolo temporal formado en una molécula induce instantáneamente dipolos en otras moléculas, y que la interacción se establece sin que transcurra tiempo alguno. Esta hipótesis es válida cuando las moléculas se encuentran relativamente cerca. A mayores distancias hay que tener en cuenta la velocidad finita de propagación del campo eléctrico, por lo tanto, transcurre un tiempo finito hasta que los dipolos inducidos se formen para luego interactuar con los dipolos temporales. Durante el tiempo transcurrido entre la formación del dipolo temporal y el inducido, la configuración de ambos dipolos cambia y, por lo tanto, la intensidad de la interacción. A ello se le denomina *efecto de retardo* que tiene su origen en la velocidad finita de la luz. En términos generales, este efecto disminuye la intensidad de la interacción y se incluye en la teoría de Hamaker mediante un factor correctivo. Esta corrección es importante a distancias R mayores que la longitud de onda $\lambda_0 = c/\nu_0$, correspondiente a la frecuencia característica de las moléculas.

3. Aditividad de la interacción

La teoría de Hamaker trata la interacción entre partículas mesoscópicas como suma de las interacciones entre cada par de moléculas e ignora la posible influencia de las moléculas vecinas.

La omisión de los efectos de retardo y de la hipótesis de aditividad de las interacciones intermoleculares, son las limitaciones más fuertes de la teoría de Hamaker. Hoy en día, existen teorías más avanzadas y bastante más complejas que las evitan de manera natural [82, 32]. Sin embargo, la teoría de Hamaker puede considerarse como una aproximación aceptable en muchas circunstancias.

La DLVO clásica

La teoría clásica de estabilidad coloidal se conoce como teoría DLVO, dado que fue desarrollada independientemente por Deryaguin y Landau [23, 24] y por Verwey y Overbeek [149]. Su principal hipótesis consiste en suponer que la interacción entre partículas coloidales viene determinada por fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals y fuerzas repulsivas de origen electrostático. Suponiendo que ambas fuerzas son independientes, el potencial de interacción se puede escribir como suma de los correspondientes potenciales atractivos y repulsivos

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{el} \quad (1.221)$$

La figura 1.29 muestra la energía potencial de interacción para partículas esféricas a distintas concentraciones de un electrólito simétrico monovalente. Las curvas se calcularon partir de las ecuaciones 1.206 y 1.217, usando la aproximación de potencial superficial constante para partículas de radio $a = 300$ nm con un potencial superficial de $\Psi_0 = -25$ mV a una temperatura de 20°C . La constante de Hamaker se fijó en 1×10^{-20} J. Se puede observar que todas las curvas presentan un mínimo primario muy profundo a distancias muy cortas. A distancias intermedias, existe una barrera de potencial cuya altura depende fuertemente de la concentración del electrólito. A continuación, se aprecia un mínimo secundario generalmente no muy profundo. A distancias muy grandes, el potencial tiende a cero. La forma de las curvas del potencial explica, al menos cualitativamente, el comportamiento de muchas suspensiones coloidales. Por ejemplo, las partículas coloidales se mantienen en suspensión a bajas concentraciones de sal, dado que su energía térmica no es suficiente para superar la barrera de potencial. A concentraciones intermedias de electrólito, la altura de la barrera de potencial disminuye y la probabilidad de superar este obstáculo energético aumenta.

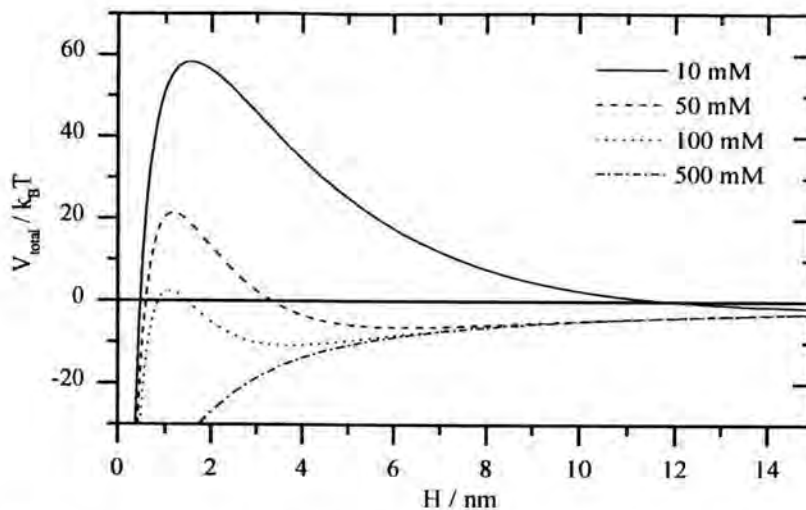


Figura 1.29: Energía potencial de interacción a diferentes concentraciones de un electrolito simétrico tipo [1:1], según la aproximación de potencial superficial constante.

Una vez superada la barrera, las partículas se mantienen irreversiblemente unidas debido a la profundidad del mínimo primario. A concentraciones de sal muy elevadas, la barrera desaparece por completo y cada encuentro entre partículas conlleva a la formación de un enlace estable, lo que se traduce en un régimen de agregación tipo DLCA.

Las curvas de energía de interacción entre partículas permiten también reproducir las curvas de estabilidad según la ecuación 1.135. La figura 1.30 representa el resultado en escala logarítmica calculado para partículas con las características descritas en el párrafo anterior. En la gráfica se distinguen dos regiones, una caída lineal a concentraciones salinas bajas y una parte plana a concentraciones elevadas. Esto significa que la estabilidad de las suspensiones coloidales disminuye conforme aumenta la concentración de electrolito del medio hasta llegar a un límite cuando todas las colisiones entre partículas son efectivas. Esta región límite se identifica generalmente como régimen de agregación rápida o limitada por difusión (DLCA), mientras que la zona anterior se conoce como región de agregación lenta o limitada por reacción (RLCA). La concentración límite entre ambas se denomina *concentración crítica de coagulación (c.c.c.)*.

Interacciones de tipo no-DLVO

La teoría DLVO clásica incluye únicamente dos tipos de interacciones, fuerzas atractivas de tipo van der Waals y fuerzas repulsivas de origen electros-

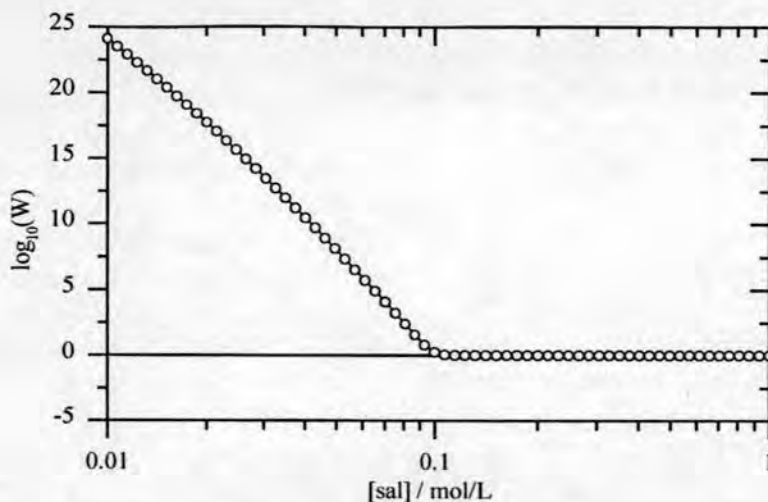


Figura 1.30: Factor de estabilidad en función de la concentración de un electrolito simétrico [1:1].

tático. No obstante, existen interacciones adicionales que deben incluirse en la teoría de estabilidad coloidal [36].

Fuerzas estructurales

Este tipo de interacción aparece a distancias cortas (≤ 5 nm) y se debe, normalmente, a la interacción de la superficie con las moléculas del medio de suspensión. En suspensiones acuosas, están relacionadas con la estructuración de las moléculas de agua cerca de la superficie y con la capa de hidratación de los iones en disolución. La estructuración de las moléculas de agua cerca de la superficie conlleva una reducción de la entropía debido a la pérdida de libertad configuracional. Al mismo tiempo, la energía del sistema puede aumentar a causa de la ruptura de puentes de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua. Ambos efectos contribuyen a aumentar la energía libre del sistema. Así, dos partículas hidrófobas suspendidas en agua intentan minimizar su superficie y, por lo tanto, experimentan un fuerza atractiva que se conoce como *efecto hidrófobo* o *interacción hidrófoba* [70]. También existe el efecto contrario denominado *efecto hidrófilo* o *efecto de hidratación* que generalmente aumenta la entropía del sistema y conlleva a una fuerza repulsiva entre las partículas suspendidas [70].

Las fuerzas estructurales fueron recientemente medidas mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) por Craig [21]. Pashley estudió la dependencia de las fuerzas de hidratación entre dos superficies de mica para

diferentes concentraciones electrolíticas. Sus resultados muestran una dependencia exponencial de la fuerza con la distancia de separación entre las superficies y una dependencia directa con la concentración electrolítica del medio [88, 89, 90]. Esto último se explica en base a la adsorción de iones parcialmente hidratados sobre las superficies, que, presentando dificultades para deshidratarse, dificultan que las superficies se aproximen.

La descripción teórica completa de las fuerzas estructurales es altamente compleja. No obstante, resultados experimentales sugieren que la presión entre dos superficies planas debida a fuerzas estructurales, se describe mediante la siguiente expresión [90, 25]

$$P(H) = P_0 e^{-H/\lambda} \quad (1.222)$$

donde P_0 corresponde al valor de la presión a distancia cero, H es la distancia entre las superficies y λ es la longitud característica del decaimiento. P_0 es negativo para superficies hidrofóbicas y positivo cuando las fuerzas son de hidratación. Su valor depende del grado de hidratación de la superficie [70]. El valor de λ oscila entre 0.2 y 1.1 nm para electrolitos monovalentes y se considera independiente de la concentración iónica. λ es función de la hidratación del ión adsorbido [124]. Esta relación desprecia posibles oscilaciones causadas por el tamaño finito de los iones hidratados cerca de las superficies.

A partir de la ecuación 1.222 y utilizando la aproximación de Derjaguin se llega a [22]

$$V_{estr} = \pi a P_0 \lambda^2 e^{-H/\lambda} \quad (1.223)$$

donde V_{estr} es la energía de interacción relacionada con las fuerzas estructurales. Como aproximación, se considera que P_0 varía linealmente con la concentración electrolítica, es decir, $P_0 = NAChc_e$ siendo NA el número de Avogadro, c_e la concentración electrolítica y Ch una constante de proporcionalidad (constante de hidratación) [94].

Para incluir la aportación de las fuerzas estructurales a la energía total de interacción añade otro sumando al potencial total de interacción,

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{el} + V_{estr} \quad (1.224)$$

donde el término V_{estr} corresponde a la energía de interacción relacionada con las fuerzas estructurales.

Fuerzas estéricas

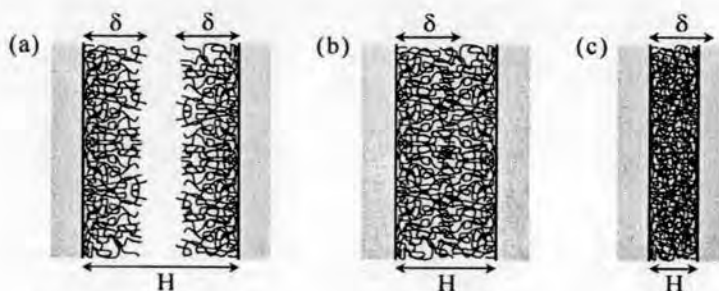


Figura 1.31: Interacción estérica entre dos superficies con macromoléculas adsorbidas. Se representan tres dominios: (a) dominio de no penetración, $H > 2\delta$; (b) dominio de interpenetración, $\delta < H < 2\delta$; (c) dominio de interpenetración y compresión, $H < \delta$.

Las fuerzas estéricas aparecen cuando existen capas de macromoléculas adsorbidas a la superficie de las partículas suspendidas. Para la descripción teórica de este fenómeno se consideran dos superficies, separadas una distancia H . Cada superficie dispone de una capa de macromoléculas adsorbidas que se extienden una distancia δ hacia la disolución. En función de estas distancias se distinguen tres dominios de interacción [69] mostradas esquemáticamente en la figura 1.31:

1. **dominio de no-penetración:** $H > 2\delta$

A distancias mayores que dos veces la longitud de las cadenas poliméricas, las macromoléculas adsorbidas no están en contacto físico y, por lo que no existe interacción entre ellas.

2. **dominio de interpenetración:** $\delta < H < 2\delta$

En este dominio, las cadenas poliméricas adsorbidas entran en contacto y las moléculas de una capa penetran en la otra y viceversa. Esto causa un aumento en la concentración de segmentos de las macromoléculas en la región de solapamiento y, por consiguiente la eliminación parcial del disolvente en dicha región. Cuando el medio disuelve en buen grado al polímero, el proceso incrementa la energía libre del sistema y conduce a la aparición de una fuerza repulsiva. En presencia de un mal disolvente la fuerza de interacción se hace atractiva. En este caso, el potencial asociado a estas interacciones de tipo osmóticas viene dado por [49, 140]

$$V_{osm}(H) = \frac{4\pi a}{\nu} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left[\left(\frac{H}{2\delta} \right) - \frac{1}{4} - \ln \left(\frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (1.225)$$

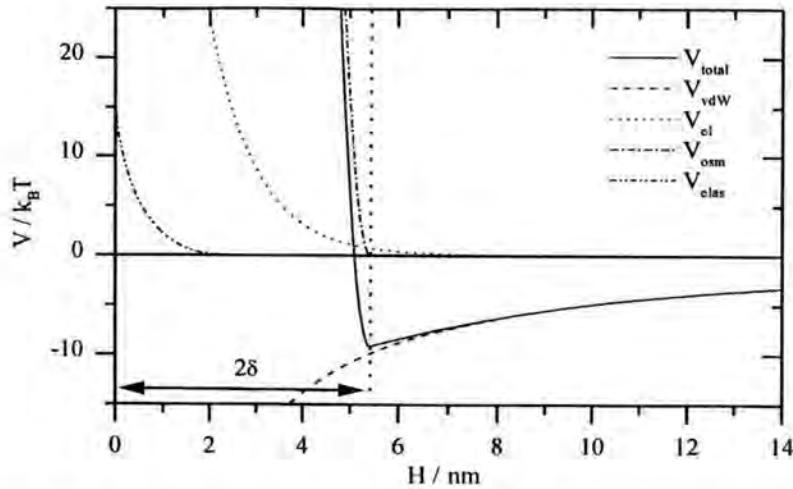


Figura 1.32: Energía potencial de interacción entre partículas recubiertas por macromoléculas.

donde a es el radio de las partículas, ν es volumen molecular del disolvente en m^3/mol , ϕ la fracción volumétrica efectiva de los segmentos en la capa adsorbida y χ el parámetro de solvencia de Flory-Huggins.

3. dominio de interpenetración y compresión: $H < \delta$

En este caso, la distancia entre las dos superficies es menor que el grosor de las capas adsorbidas. Por lo tanto, no solo aparece el fenómeno de eliminación del disolvente sino también ocurre una compresión elástica de las macromoléculas en las capas adsorbidas. Este efecto adicional, se traduce en una pérdida de la entropía configuracional de las cadenas y siempre da lugar a una fuerza repulsiva entre las dos superficies.

El potencial de interacción causado por este efecto elasto-estérico entre dos partículas esféricas viene dado por [152, 140]:

$$V_{elas}(H) = \left(\frac{2\pi a}{M_w} \phi \delta \rho_{macr} \right) \left[\frac{H}{\delta} \ln \left(\frac{H}{\delta} \left(\frac{3 - \frac{H}{\delta}}{2} \right)^2 \right) - 6 \ln \left(\frac{3 - \frac{H}{\delta}}{2} \right) + 3 \left(1 + \frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (1.226)$$

donde ρ_{macr} densidad de las macromoléculas adsorbidas y M_w el peso molecular del polímero adsorbido en kg/mol .

La figura 1.32 muestra las distintas aportaciones al potencial total de interacción para partículas recubiertas por una capa de macromoléculas de grosor $\delta = 2.7$ nm. Las curvas fueron calculadas para una concentración salina de 100 mM, con los mismos parámetros que los de la gráfica 1.29. Se observa que las fuerzas estructurales, V_{osm} y V_{elas} , alteran el potencial de interacción únicamente a distancias inferiores a dos veces el grosor de la capa adsorbida. A esta distancia, las moléculas adsorbidas entran en contacto físico y causan una fuerza adicional repulsiva de tipo estérico. La energía potencial asociada a las fuerzas estructurales supera con creces la de las fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals y, por consiguiente, la interacción resultante a estas distancias es repulsiva. A distancias mayores que el doble del grosor de la capa adsorbida, el potencial no experimenta cambio alguno y las partículas interactúan como si no tuvieran recubrimiento alguno. Entonces, la curva correspondiente al potencial total de interacción presenta un único mínimo cuya profundidad es comparable con la del mínimo secundario en las curvas de interacción correspondientes a la teoría DLVO original.





Capítulo 2

Dispersión de luz por sistemas coloidales

Algunas de las propiedades más interesantes de las dispersiones coloidales se manifiestan en su comportamiento dinámico. Las técnicas de dispersión de radiación electromagnética se han utilizado con gran éxito para obtener propiedades dinámicas de estos sistemas. Dependiendo de la escala de longitud característica de las partículas en estudio, se emplea dispersión de luz, rayos-X o neutrones [86]. Partículas en el intervalo de tamaño de algunos nanómetros a algunas micras se investigan con dispersión de luz. Mientras que los rayos-X y neutrones son adecuados para el estudio de estructuras más pequeñas. Otra diferencia importante es que los experimentos de rayos-X y neutrones se realizan a pequeños ángulos de dispersión, mientras que la dispersión de luz se aplica en un intervalo angular superior. En el trabajo que aquí se presenta, se ha elegido la dispersión de luz por ser la técnica más apropiada dentro el intervalo de tamaño de los sistemas experimentales empleados.

La dispersión de luz es una potente herramienta para estudiar las propiedades estadísticas de los sistemas coloidales. Su importancia radica en que permite extraer gran cantidad de información del sistema en estudio presentando además la ventaja de ser una técnica poco intrusiva. De las características de la luz dispersada, y en base a la electrodinámica y a la mecánica estadística del no equilibrio, se puede obtener información sobre la estructura y la dinámica de las partículas en el medio de dispersión. En este capítulo se expondrá un desarrollo general de la teoría de dispersión electromagnética que, bajo determinadas restricciones, conduce a conocidas teorías de dispersión de luz como puede ser la de Rayleigh-Gans-Debye. Los resultados obtenidos serán utilizados posteriormente para revisar los concep-

tos fundamentales de la dispersión estática y dinámica de luz. En ambas, la magnitud medible experimentalmente es la intensidad de la luz dispersada y su diferencia está en el tratamiento que se hace de esta magnitud. La técnica de dispersión estática de luz hace el promedio temporal de la intensidad dispersada sobre configuraciones del sistema, proporcionando información acerca de la estructura del mismo. Por su parte, la dispersión dinámica de luz estudia las fluctuaciones de la intensidad en intervalos muy cortos de tiempo dando información sobre el comportamiento dinámico del sistema.

La segunda parte de este capítulo se centra en la descripción del dispositivo experimental utilizado en esta Tesis Doctoral. Se revisarán algunos conceptos técnicos que como veremos son fundamentales para asegurar el correcto funcionamiento del dispositivo. Finalmente, se expondrá el proceso de optimización seguido tras la alineación del sistema para garantizar la fiabilidad y reproducibilidad de las medidas experimentales.

2.1 Fundamentos de la teoría de la dispersión de luz

El problema de la dispersión de luz se remonta a principios de milenio aunque los primeros trabajos teóricos no aparecen hasta 1871. Su autor fue Rayleigh, quién desarrolló una teoría de dispersión de luz para partículas esféricas de tamaño muy inferior a la longitud de onda de la radiación incidente. Este trabajo fue posteriormente ampliado a partículas no esféricas y no homogéneas. En 1915, Debye extiende la teoría de Rayleigh a partículas de forma no esférica y tamaño comparable a la longitud de onda de la luz exigiendo que el índice de refracción no fuera muy diferente al del medio. El método físico se basa en dividir una partícula en elementos de volumen cada uno de los cuales se considera como un dispersor Rayleigh. Finalmente, en 1925 Gans reformula las teorías anteriores para partículas esféricas y homogéneas, de tamaño menor o del orden de la longitud de onda incidente. Esta teoría se conoce como RGD en honor a sus autores. El tratamiento del proceso de dispersión de luz, es semejante si las partículas son pequeñas y/o tienen un índice de refracción cercano al del disolvente. Si este no es el caso, la interacción entre luz y materia se describe mediante la teoría de Mie 1908 que se aplica a esferas de tamaño e índice de refracción relativo arbitrarios [143].

La dispersión de luz se basa en la interacción de la luz con la materia siendo las heterogeneidades del sistema las responsables de este proceso. Todos los medios son heterogéneos en alguna escala (salvo el vacío), por lo

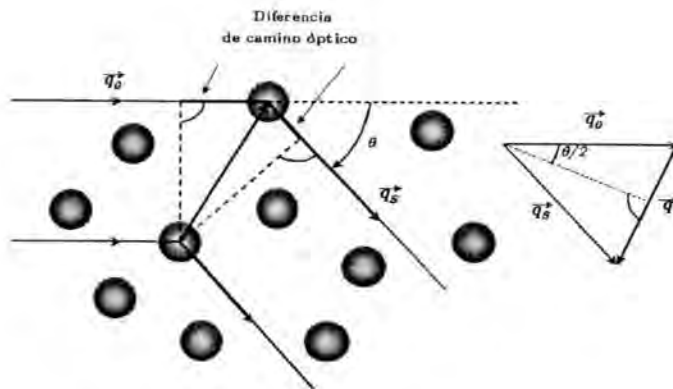


Figura 2.1: Geometría de dispersión

que dispersarán y absorberán ondas electromagnéticas. La base física es la misma para todos los sistemas: la materia está compuesta de cargas eléctricas discretas a las que les llega una onda electromagnética que les induce un movimiento oscilatorio, convirtiéndose en una fuente de radiación electromagnética secundaria en todas las direcciones. Además, debido a este movimiento, las posiciones de las cargas cambian constantemente, tal que el campo eléctrico total dispersado fluctúa con el tiempo. Se establece así una relación del campo eléctrico dispersado con la densidad microscópica, conteniendo éste información estructural y dinámica sobre las posiciones y orientaciones de las cargas. En el caso particular de una suspensión coloidal las cargas vendrían representadas por las partículas que componen el sistema. En este caso, el campo eléctrico total dispersado en una cierta dirección, es la suma de los campos eléctricos dispersados por cada partícula en esa dirección. La diferencia de fase de la luz dispersada por dos partículas depende de la posición relativa de las mismas y de la dirección en la que se mida el campo eléctrico. Este proceso de dispersión de luz por partículas coloidales, se muestra en la figura 2.1.

Las ondas dispersadas confluyen en un punto distanciado del foco de dispersión (aproximación de campo lejano). Todas tienen igual frecuencia y diferente fase debido a la diferencia de camino óptico recorrido. Los cambios en frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de la luz dispersada dependen del tamaño, forma e interacciones de las partículas que dispersan. Para un sistema multicomponente, como un sistema de partículas dispersas, la principal señal dispersada se debe a la diferencia en las

propiedades ópticas (esencialmente la diferencia en el índice de refracción) entre el medio de dispersión y la fase dispersa.

En definitiva, la dispersión de luz por una partícula es un problema de interacción de una carga eléctrica con una onda electromagnética y la solución más general pasa por la resolución de las ecuaciones de Maxwell. Este será el planteamiento general presentado en este trabajo para resolver el problema de la dispersión de luz por un sistema de partículas coloidales.

2.1.1 Desarrollo general de la teoría de dispersión electromagnética

Las ecuaciones de Maxwell son básicas para el estudio de los campos electromagnéticos producidos por fuentes de carga. Su resolución permite obtener el campo eléctrico dispersado, \vec{E}_S , en función del tamaño de las partículas, de la orientación de las mismas y de las coordenadas de posición.

Supongamos un sistema coloidal sobre el que se hace incidir luz procedente de una fuente monocromática lo suficientemente alejada de dicho sistema. En estas condiciones, el campo eléctrico incidente, $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$, en un punto \vec{r} y en un tiempo t puede ser considerado como una onda plana,

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q}_0 \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

donde \vec{E}_0 es la amplitud de la onda incidente, ω es la frecuencia de la radiación y \vec{q}_0 es el vector de onda, dado por $\vec{q}_0 = (2\pi/\lambda)\hat{q}_0$, siendo λ la longitud de onda y \hat{q}_0 la dirección de propagación de la onda. El campo eléctrico total en cualquier punto del espacio, $\vec{E}(\vec{r}, t)$, es suma del incidente y del dispersado y satisface las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (2.2a)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (2.2b)$$

siendo \vec{B} , \vec{H} y \vec{D} la inducción magnética, la intensidad del campo magnético y el vector desplazamiento eléctrico, respectivamente. Suponiendo que tanto el fluido como las partículas que componen el sistema coloidal son medios no conductores, las relaciones entre los vectores anteriores vienen dadas por:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.3a)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.3b)$$

Las ecuaciones 2.3a y 2.3b reciben el nombre de relaciones constitutivas. Ellas implican que el campo incidente induce dipolos eléctricos en cada uno de los elementos de volumen dentro de la partícula coloidal [73]. La suma de los campos eléctricos debidos a los dipolos inducidos es el campo eléctrico total dispersado por la partícula. Además de considerar, que tanto las partículas coloidales como el fluido que las rodea son materiales dieléctricos lineales con permeabilidad magnética igual a la del vacío, μ_0 , también se supone que la disolución coloidal no tiene propiedades magnéticas que afecten a la dispersión. $\overleftarrow{\epsilon}(\vec{r})$ es la matriz permitividad que para puntos fuera de las partículas viene dada por $\overleftarrow{\epsilon}(\vec{r}) = \hat{I}\epsilon_f$, donde se ha considerado que el fluido es isótropo, siendo \hat{I} la matriz identidad. Suponiendo el fluido homogéneo, no existirán fluctuaciones en la densidad por ende tampoco existirán fluctuaciones en la permitividad del fluido y por tanto, ϵ_f es constante e independiente de \vec{r} . Tampoco se tiene en cuenta la dispersión por las moléculas del disolvente. Solo se considera la intensidad dispersada debida a inhomogeneidades en la permitividad provocadas por la presencia de las partículas coloidales.

Tomando el rotacional de la primera ecuación de Maxwell 2.2a, y considerando las expresiones 2.2b, 2.3a y 2.3b, se llega a:

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t)) &= \nabla (\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) - \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) \\ &= -\mu_0 \overleftarrow{\epsilon}(\vec{r}) \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}\end{aligned}\quad (2.4)$$

Para posiciones en un disolvente sin carga, la ley de Gauss toma la forma $\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0$, obteniéndose la ecuación de ondas del campo eléctrico a partir de la ecuación 2.4:

$$\left[\nabla^2 - \mu_0 \epsilon_f \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.5)$$

de donde se muestra que la velocidad de propagación de la luz en el fluido es:

$$c_f = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_f}} \quad (2.6)$$

La frecuencia de la luz, ν , multiplicada por su longitud de onda, λ_f , es la velocidad, $c_f = \nu \lambda_f$. Utilizando que $\omega = 2\pi\nu$ y $q_0 = 2\pi/\lambda_f$, se encuentra que:

$$c_f q_0 = \omega \quad (2.7)$$

Combinando las ecuaciones 2.6 y 2.7 se obtiene:

$$q_0 = \sqrt{\mu_0 \omega^2 \varepsilon_f} \quad (2.8)$$

Si la interacción luz-materia es elástica, el campo dispersado tendrá igual longitud de onda que el incidente. Por consiguiente, no hay cambios de fase durante la dispersión y el campo eléctrico total toma la forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (2.9)$$

Sustituyendo 2.9 en la ecuación 2.4, la componente espacial del vector campo eléctrico verifica:

$$\nabla \left(\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) \right) - \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) = -\mu_0 \omega^2 \vec{\varepsilon}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Aplicando la transformada de Fourier respecto a \vec{r} , [27]:

$$\left[q^2 \hat{\mathbf{I}} - \vec{q} \vec{q} \right] \cdot \vec{E}(\vec{q}) = \mu_0 \omega^2 \int_V d^3 \vec{r} \vec{\varepsilon}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.11)$$

donde $\vec{q} \vec{q}$ es el producto diádico, \vec{q} es la variable conjugada de \vec{r} , V es el volumen de la suspensión y $\vec{E}(\vec{q})$ es la transformada de Fourier de $\vec{E}(\vec{r})$:

$$\vec{E}(\vec{q}) \equiv \mathcal{F} \left[\vec{E}(\vec{r}) \right] = \int_V d^3 \vec{r} \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.12)$$

La ecuación integral 2.11 puede resolverse de forma iterativa, sin embargo, conviene modificarla despejando $\vec{E}(\vec{q})$ y llegar a una forma más simplificada que permita su tratamiento analítico. Restando en ambos lados de la igualdad la cantidad $\mu_0 \omega^2 \varepsilon_f \hat{\mathbf{I}} \cdot \int_V d^3 \vec{r} \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$:

$$\begin{aligned} \left[(q^2 - \mu_0 \omega^2 \varepsilon_f) \hat{\mathbf{I}} - \vec{q} \vec{q} \right] \cdot \vec{E}(\vec{q}) \\ = \mu_0 \omega^2 \int_V d^3 \vec{r} \left(\vec{\varepsilon}(\vec{r}) - \varepsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \cdot \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Recordemos que ε_f es la permitividad del fluido y es independiente de la posición. El término que se ha introducido en la integral va a permitir reducir el dominio de integración al volumen ocupado por las partículas, V_j ,

pues el integrando se anula en el fluido. La ecuación 2.13, con ayuda de 2.8 se escribe como:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{q^2}{q_0^2} - 1 \right) \hat{\mathbf{I}} - \frac{1}{q_0^2} \vec{q} \vec{q} \right] \cdot \vec{E}(\vec{q}) \\ & = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d^3 \vec{r} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\overleftarrow{\epsilon}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \cdot \vec{E}(\vec{r}) e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde la sumatoria se extiende a las N partículas que componen el sistema coloidal. Para resolver esta ecuación hay que multiplicar ambos miembros por la inversa de la matriz que multiplica a $\vec{E}(\vec{q})$. Sin embargo, cuando $q = \pm q_0$ no existe la inversa de la matriz puesto que su determinante es nulo. El problema se soluciona considerando que el disolvente absorbe algo de la luz incidente. En este caso, la permitividad del disolvente, y por tanto q_0 , serán números complejos con una componente imaginaria muy pequeña. Haciendo $q_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} (q_0 + i\alpha)$ con q_0 y α reales, posteriormente α se hará tender a cero sobre la solución obtenida para la ecuación 2.14. De esta forma, la inversa de la matriz queda como:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{q^2}{(q_0 + i\alpha)^2} - 1 \right) \hat{\mathbf{I}} - \frac{1}{(q_0 + i\alpha)^2} \vec{q} \vec{q} \right]^{-1} \\ & = \frac{(q_0 + i\alpha)^2}{q^2 - (q_0 + i\alpha)^2} \left[\hat{\mathbf{I}} - \frac{1}{(q_0 + i\alpha)^2} \vec{q} \vec{q} \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

La dependencia en α del numerador no es importante y se puede hacer tender α a cero. Por contra, se mantiene la dependencia en del denominador, que es esencial para poder invertir la matriz para todos los vectores de onda. Notando:

$$\overleftarrow{\mathbf{T}}_{\alpha}(\vec{q}) \equiv \frac{1}{q^2 - (q_0 + i\alpha)^2} \left[\hat{\mathbf{I}} - \frac{1}{q_0^2} \vec{q} \vec{q} \right] \quad (2.16)$$

la ecuación 2.14 se transforma en:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{q}) & = q_0^2 \overleftarrow{\mathbf{T}}_{\alpha}(\vec{q}) \cdot \\ & \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d^3 \vec{r} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\overleftarrow{\epsilon}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \cdot \vec{E}(\vec{r}) e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Sustituyendo $\vec{E}(\vec{r})$ por la transformada inversa de Fourier de $\vec{E}(\vec{q}')$:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \mathcal{F}^{-1} \left[\vec{E}(\vec{q}') \right] = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{q}' E(\vec{q}') e^{i \vec{q}' \cdot \vec{r}} \quad (2.18)$$

se obtiene la siguiente ecuación integral para $\vec{E}(\vec{q})$:

$$\vec{E}(\vec{q}) = \frac{q_0^2}{(2\pi)^3} \vec{T}_\alpha(\vec{q}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d^3\vec{q}' \left[\int_{V_j} d^3\vec{r} e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\vec{\epsilon}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \right] \cdot \vec{E}(\vec{q}') \quad (2.19)$$

Si se observa por un momento esta expresión, es fácil deducir que la transformada de Fourier del campo eléctrico se anula para un medio completamente homogéneo, esto es, que no hubiese partículas o que la permitividad de las partículas coloidales fuese igual a la del disolvente ($\vec{\epsilon}(\vec{r}) \equiv \epsilon_f \hat{\mathbf{I}}$). Que $\vec{E}(\vec{q}) = 0$ implica que también el campo eléctrico $\vec{E}(\vec{r})$ sea cero, resultado que no es cierto puesto que en estas condiciones el campo eléctrico total en un punto \vec{r} del espacio viene dado por el campo eléctrico incidente y, por tanto su transformada se expresa como:

$$\vec{E}(\vec{q}) = \int_{V_j} d^3\vec{r} \left[\vec{E}_0 e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = (2\pi)^3 \vec{E}_0 \delta(\vec{q} - \vec{q}_0) \quad (2.20)$$

que es nula excepto cuando $\vec{q} = \vec{q}_0$. Se puede comprobar que la ecuación 2.20 es solución de 2.14 teniendo en cuenta que $\vec{q}_0 \perp \vec{E}_0$. Por tanto, para asegurar la solución del campo eléctrico para todos los vectores de onda, la ecuación 2.19 se reescribe como:

$$\vec{E}(\vec{q}) = (2\pi)^3 \vec{E}_0 \delta(\vec{q} - \vec{q}_0) + \frac{q_0^2}{(2\pi)^3} \vec{T}_\alpha(\vec{q}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d^3\vec{q}' \left[\int_{V_j} d^3\vec{r} e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\vec{\epsilon}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \right] \cdot \vec{E}(\vec{q}') \quad (2.21)$$

Cada integral varía sobre un volumen V_j , ocupado por la j -ésima partícula y por tanto depende de la localización de dicha partícula. Para partículas no esféricas este volumen depende además de la orientación de las mismas. Llamando \vec{r}_j^0 a un punto fijo dentro de la j -ésima partícula, la dependencia de V_j con la coordenada de posición se puede tener en cuenta cambiando la variable de integración a $\vec{r} = \vec{r}_j^0 + \vec{r}'$ para cada j . El nuevo intervalo de integración V_j^0 será el volumen ocupado por la partícula con su coordenada de posición en el origen. Para partículas esféricas, con sus posiciones \vec{r}_j^0 elegidas en el centro de las esferas, V_j^0 será el volumen de la partícula j -ésima con el origen de coordenadas en su centro. Para partículas no esféricas V_j^0 depende de la orientación de la partícula j . En términos de estas nuevas

variables de integración, la integral en \vec{r} se transforma en:

$$\int_{V_j} d^3 \vec{r} e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\overleftarrow{\mathcal{E}}(\vec{r}) - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) = e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j} \int_{V_j^0} d^3 \vec{r}' e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}'} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\overleftarrow{\mathcal{E}}(\vec{r}') - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \quad (2.22)$$

Las funciones exponenciales que contienen las coordenadas de posición \vec{r}_j describen la interferencia de la luz dispersada desde diferentes partículas, mientras que la integral describe la interferencia de la luz dispersada desde diferentes elementos de volumen dentro de las partículas individuales. Con estas simplificaciones, la ecuación integral 2.21 se expresa como:

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{q}) = (2\pi)^3 \overrightarrow{E}_0 \delta(\vec{q} - \vec{q}_0) + \frac{q_0^2}{(2\pi)^3} \overleftarrow{\mathbf{T}}_\alpha(\vec{q}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d^3 \vec{q}' e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j} \overleftarrow{\mathbf{B}}_j(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{q}') \quad (2.23)$$

con $\overleftarrow{\mathbf{B}}_j(\vec{q}' - \vec{q})$ definida como la matriz amplitud de dispersión de la j -ésima partícula coloidal:

$$\overleftarrow{\mathbf{B}}_j(\vec{q}' - \vec{q}) \equiv \int_{V_j^0} d^3 \vec{r}' e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}'} \frac{1}{\epsilon_f} \left(\overleftarrow{\mathcal{E}}(\vec{r}') - \epsilon_f \hat{\mathbf{I}} \right) \quad (2.24)$$

Esta matriz depende de las propiedades ópticas de las partículas y cuando éstas no son esféricas también depende de su orientación. El primer término en la ecuación 2.23 es la contribución del campo incidente, el segundo término se debe al campo eléctrico dispersado por las partículas, así el campo eléctrico total se puede expresar como

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{q}) = (2\pi)^3 \overrightarrow{E}_0 \delta(\vec{q} - \vec{q}_0) + \overrightarrow{E}_S(\vec{q}) \quad (2.25)$$

donde la contribución del campo eléctrico dispersado es

$$\overrightarrow{E}_S(\vec{q}) = \frac{q_0^2}{(2\pi)^3} \overleftarrow{\mathbf{T}}_\alpha(\vec{q}) \cdot \sum_{j=1}^N \int d^3 \vec{q}' e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j} \overleftarrow{\mathbf{B}}_j(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{q}') \quad (2.26)$$

Una vez conseguido el objetivo de despejar $\overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{q})$, la resolución pasa por calcular las amplitudes de dispersión para cada una de las partículas y aplicar un proceso iterativo. Esto es, se propone una solución para $\overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{q}')$

que introducida en la ecuación 2.23 dará una expresión para $\vec{E}(\vec{q})$, de la cual se puede obtener una nueva propuesta para $\vec{E}(\vec{q}')$ y volvería a comenzar el proceso. Sin embargo, Dhont [26] trató el problema analíticamente proponiendo un desarrollo en serie de $\vec{E}(\vec{q})$, transformando así el proceso iterativo en un problema de convergencia de una serie.

$$\vec{E}(\vec{q}) = \sum_{n=0}^{\infty} \vec{E}_n(\vec{q}) \quad (2.27)$$

Si se introduce esta serie en la expresión iterativa 2.23, se obtiene la relación entre los distintos términos. El primer sumando de esta serie debe ser una onda plana y corresponde al campo incidente:

$$\vec{E}_0(\vec{q}) = (2\pi)^3 \vec{E}_0 \delta(\vec{q} - \vec{q}_0) \quad (2.28)$$

El término de orden uno vendría dado por,

$$\vec{E}_1(\vec{q}) = q_0^2 \vec{T}_\alpha(\vec{q}) \cdot \sum_{j=1}^N e^{i(\vec{q}_0 - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j} \vec{B}_j(\vec{q}_0 - \vec{q}) \cdot \vec{E}_0 \quad (2.29)$$

y los términos de orden superior:

$$\vec{E}_{n+1}(\vec{q}) = \frac{q_0^2}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N \int d^3 \vec{q}' e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j} \vec{T}_\alpha(\vec{q}') \cdot \vec{B}_j(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{E}_n(\vec{q}') \quad (2.30)$$

Tras un complejo desarrollo, Dhont [27] demuestra que el cociente entre dos términos consecutivos es prácticamente constante:

$$\left| \frac{\vec{E}_{n+1}}{\vec{E}_n} \right| \approx \frac{2\pi^2 q_0^3 V_0}{(2\pi)^3} \max_{r \in V_0} \frac{|\vec{\epsilon}(\vec{r}') - \epsilon_f \hat{I}|}{\epsilon_f} \quad (2.31)$$

Para que la serie converga es condición necesaria, aunque no suficiente, que este cociente sea menor que la unidad. Si además se cumple que el cociente es mucho menor que uno, la serie se puede aproximar únicamente por el término de orden uno y por tanto el campo eléctrico dispersado toma la forma de la ecuación 2.29. Esta aproximación es similar al primer paso del proceso iterativo tomando como primera solución propuesta el campo eléctrico incidente, con lo que al sustituir en 2.26 se tiene la aproximación de orden uno. En la literatura de dispersión esta aproximación se conoce como aproximación de Born de primer orden. Físicamente implica que la onda incidente solo puede ser dispersada por una partícula, situación que se conoce con el nombre de *dispersión simple*. Si el campo dispersado se aproxima por términos de orden superior de la serie, contendrá información tanto de la dispersión simple como de la *dispersión múltiple*, entendiéndose por ésta última la luz dispersada consecutivamente por diferentes partículas.

2.1.2 Teoría de Rayleigh-Gans-Debye

Como se ha expuesto anteriormente, el campo eléctrico total en un punto cualquiera del espacio viene dado por las expresiones 2.23 y 2.24, obtenidas de forma genérica sin ningún tipo de restricciones de forma ni tamaño para el sistema que dispersa. Sin embargo, para condiciones de dispersión simple la forma del campo eléctrico dispersado se simplifica y queda correctamente descrita mediante la aproximación de Born de primer orden. Esta primera aproximación realizada dentro de la mecánica ondulatoria es análoga a la conocida teoría de dispersión de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) deducida bajo determinadas restricciones físicas del sistema. La aproximación fundamental que hace la RGD es que el cambio de fase que sufre la onda incidente dentro de una partícula es despreciable, lo que equivale a considerar que la permitividad en las partículas, ϵ_p , es homogénea. De esta forma, para partículas esféricas de radio a , $\vec{E}_S(\vec{q})$ se aproxima por la ecuación 2.29 en el caso en que:

$$\frac{(2\pi)^3 a^3}{3 \lambda^3} \left| \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \right| \ll 1 \quad (2.32)$$

En este trabajo se utilizará luz visible y partículas de poliestireno de tamaño inferior a los 100 nm de radio, por lo que la aproximación RGD es aplicable.

El último paso en la determinación del campo eléctrico dispersado bajo la aproximación RGD es la inversión de Fourier de la 2.29 para tratar con él en el espacio de posiciones:

$$\vec{E}_S(\vec{r}) = \frac{q_0^2}{(2\pi)} \int d\vec{r}' e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \left\{ \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\nabla \nabla}{q_0^2} \right] \int d\vec{q} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}}{q^2 - (q_0 + i\alpha)^2} \right\} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \cdot \vec{E}_0 \quad (2.33)$$

La integral en \vec{q} se determina mediante el teorema del residuo [27]. Una aproximación que suele hacerse y que simplifica bastante los cálculos, es considerar que $\vec{r}' \ll \vec{r}$. Recordemos que \vec{r} es la distancia entre la muestra y el detector y que \vec{r}' está dentro de la muestra, con lo cual esta aproximación se satisface experimentalmente. Además se debe eliminar α del resultado y para ello se toma el límite $\alpha \rightarrow 0$ en el resultado obtenido de la integral,

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\nabla \nabla}{q_0^2} \right] \int d\vec{q} \frac{e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}}{q^2 - (q_0 + i\alpha)^2} \approx 2\pi^2 \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\nabla \nabla}{q_0^2} \right] \frac{e^{i q_0 r}}{r} e^{-i q_0 (\vec{r}' \cdot \vec{r}' / r)} \quad (2.34)$$

Finalmente, sustituyendo en la expresión 2.33, el campo eléctrico dispersado por las partículas es:

$$\vec{E}_S(\vec{r}', \vec{q}_0 - \vec{q}_S) = \frac{q_0^2}{4\pi} \frac{e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}'}}{r} \overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\vec{q}_S) \cdot \sum_{j=1}^N e^{i(\vec{q}_0 - \vec{q}_S) \cdot \vec{r}'_j} \overleftrightarrow{\mathbf{B}}_j(\vec{q}_0 - \vec{q}_S) \cdot \vec{E}_0 \quad (2.35)$$

donde la matriz $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\vec{q}_S)$ viene dada por:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\vec{q}_S) \equiv \hat{\mathbf{I}} - \frac{1}{q_0^2} \vec{q}_S \vec{q}_S \quad (2.36)$$

En las anteriores expresiones se ha tenido en cuenta que el vector de onda para la onda dispersada, \vec{q}_S , tiene la misma dirección de \vec{r}' . Además, y puesto que la dispersión es elástica, es decir no hay absorción de energía en el proceso de dispersión, el módulo del vector de onda incidente y dispersado coinciden, $q_S = q_0$. El campo eléctrico total en una posición \vec{r}' toma la forma

$$\vec{E}(\vec{r}') = \vec{E}_0 e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}'} + \vec{E}_S(\vec{r}') \quad (2.37)$$

El término $e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}'}/r$ es una onda esférica, con una amplitud del campo eléctrico $\sim 1/r$ y por tanto se establece una dependencia entre el campo dispersado y la distancia desde el sistema que dispersa hasta al punto de observación, \vec{r}' . el resto de la expresión introduce anisotropía en la onda dispersada, con lo que la intensidad de luz detectada dependerá de la dirección de observación.

El campo eléctrico dispersado ha sido calculado para una configuración fija de partículas coloidales, suposición que es válida solo si el movimiento Browniano que presentan las partículas es lento. Esto significa, que dos partículas diferentes sufren un pequeño desplazamiento la una respecto de la otra durante el intervalo temporal que la luz necesita para propagarse la distancia entre esas partículas [8]. Bajo estas condiciones, algunos fotones se dispersan en un intervalo temporal durante el que la configuración de las partículas Brownianas no cambia y por tanto la expresión 2.35 es válida. Sin embargo, la magnitud que se detecta experimentalmente es la intensidad, que se relaciona con el campo eléctrico de la siguiente forma,

$$\begin{aligned} i(\vec{q}', t) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \left(\vec{E}_S(t) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(t) \cdot \hat{n}_S \right) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \left| \vec{E}_S(t) \cdot \hat{n}_S \right|^2 \end{aligned} \quad (2.38)$$

\hat{n}_S es el vector unitario en la dirección de polarización de la luz detectada. En esta expresión se ha introducido el vector de dispersión definido como: $\vec{q} = \vec{\Delta q} \equiv \vec{q}_0 - \vec{q}_S$ (Véase 2.1). Se prueba que el módulo de \vec{q} cumple:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad (2.39)$$

siendo λ la longitud de onda de la luz incidente y θ es el ángulo de dispersión.

La dependencia temporal hace referencia a que se trata de la intensidad dispersada por una determinada configuración de partículas, según se ha explicado anteriormente y, por tanto, $i(t)$ es la intensidad dispersada en un instante t . El campo eléctrico dispersado también depende de la orientación de las partículas y de las posiciones de las mismas. Esto implica que un cambio en la configuración (reorientación y/o traslación), modifica la interferencia del campo eléctrico dispersado, y por tanto la intensidad dispersada instantánea, $i(t)$ que fluctuará alrededor de un valor medio. Para partículas esféricas la amplitud de dispersión es independiente de la orientación de las mismas y la intensidad dispersada instantánea, según la ecuación 2.35, es proporcional a

$$i(\vec{q}, t) \propto \sum_{i,j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} = |\rho(\vec{q}, t)|^2 \quad (2.40)$$

donde $\rho(\vec{q}, t)$ es la transformada de Fourier de la densidad microscópica:

$$\rho(\vec{q}, t) \equiv \mathcal{F}[\rho(\vec{r}, t)] \quad (2.41)$$

y se expresa como:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i,j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad (2.42)$$

Mediante dispersión de luz, es posible estudiar las fluctuaciones en densidad para partículas esféricas. Estas fluctuaciones determinan las propiedades de equilibrio y transporte del sistema de partículas, lo que permite el estudio de la estructura y de las propiedades dinámicas del sistema mediante dispersión estática y dinámica de luz respectivamente. En esta Tesis Doctoral se ha trabajado con los tipos de técnicas y por tanto, se expondrán aquí los principios fundamentales de cada una de ellas. La base teórica es común para las dos pero a partir de este punto difieren en el tratamiento que cada una hace de la intensidad dispersada.

2.2 Dispersión dinámica de luz

La técnica de dispersión dinámica de luz, también conocida como espectroscopía de correlación fotónica, da información sobre las propiedades dinámicas del sistema y para ello estudia la dependencia temporal de las fluctuaciones de la intensidad dispersada, $i(\vec{q}, t)$. La función que caracteriza estas fluctuaciones es la función de autocorrelación de la intensidad [115] definida como el promedio temporal de la intensidad*:

$$g_I(\vec{q}, \tau) \equiv \langle i(\vec{q}, t) i(\vec{q}, t + \tau) \rangle \quad (2.43)$$

El parámetro físico que proporciona esta técnica es el coeficiente de difusión de las partículas, por lo que, el intervalo temporal sobre el que se hace el promedio es del orden de la escala temporal difusiva, $\tau \simeq 10^{-6}$ s. Con dispersión dinámica de luz se accede al coeficiente de difusión gracias a la dependencia de $\vec{E}_S(\vec{r})$ con las posiciones de las partículas.

Para un sistema en equilibrio, la función de autocorrelación de la intensidad es independiente de t y, según la ecuación 2.38, se relaciona con el campo eléctrico dispersado de la siguiente forma,

$$g_I(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{4} \frac{\epsilon_f}{\mu_0} \left\langle \left(\vec{E}_S(t) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(t) \cdot \hat{n}_S \right) \right. \\ \left. \left(\vec{E}_S(t + \tau) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(t + \tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \quad (2.44)$$

El campo eléctrico dispersado responde a una distribución gaussiana según el teorema del límite central [27]. Éste implica que una suma de variables aleatorias es una variable aleatoria a la que se le asocia una función densidad de probabilidad de carácter gaussiano. En el caso particular de una suspensión coloidal, cada partícula se considera independiente de las demás, tal que la densidad de partículas en el volumen de dispersión es proporcional a la probabilidad de encontrar un dispersor simple en una posición y tiempo dados. Esto significa, que el campo eléctrico dispersado por una partícula presenta un carácter aleatorio debido al movimiento browniano. Como consecuencia del teorema límite central, la suma de los campos dispersados por las partículas en el volumen de dispersión es una variable aleatoria que responde a una distribución gaussiana. De acuerdo al teorema de Wick [27], aplicable a variables gaussianas, el valor medio de productos de variables se puede reducir a las medias de solo dos variables. En el caso particular de la ecuación 2.44, una media de cuatro variables aleatorias se expresa como las

* $\langle f(t) f(t + \tau) \rangle \equiv \frac{1}{T} \int_0^T dt f(t) f(t + \tau)$

medias de productos de solo dos variables, de la siguiente forma:

$$g_I(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{4} \frac{\epsilon_f}{\mu_0} \left[\left\langle \left(\vec{E}_S(0) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(0) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \left\langle \left(\vec{E}_S(\tau) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(\tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \right. \\ \left. + \left\langle \left(\vec{E}_S(0) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S(\tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \left\langle \left(\vec{E}_S^*(0) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(\tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \right. \\ \left. + \left\langle \left(\vec{E}_S(0) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(\tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \left\langle \left(\vec{E}_S^*(0) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S(\tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \right] \quad (2.45)$$

donde se ha considerado $t = 0$ para simplificar la expresión. El primero de estos términos es $I^2(\vec{q})$, donde $I(\vec{q}) \equiv \langle i(\vec{q}, \tau) \rangle$ es la intensidad media dispersada, que es independiente del tiempo para un sistema en equilibrio. Definiendo la función de autocorrelación del campo eléctrico g_E como,

$$g_E(\vec{q}, \tau) \equiv \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \left\langle \left(\vec{E}_S(t) \cdot \hat{n}_S \right) \left(\vec{E}_S^*(t + \tau) \cdot \hat{n}_S \right) \right\rangle \quad (2.46)$$

el tercer término en la ecuación 2.45 es $|g_E|^2$. El segundo término se anula para vectores de onda diferentes de cero [27]. Esta afirmación se comprueba desarrollando los productos, tal que la integral resultante es la unidad si $\vec{q} = 0$, y para $\vec{q} \neq 0$ es la función delta dividida por el volumen de dispersión cuando este volumen tiende a infinito. Realmente el volumen de dispersión experimental no es infinito, pero si es bastante superior a $2\pi\lambda$, tal que en un experimento se establece de esta forma el límite de volumen infinito.

La función de autocorrelación de la intensidad se escribe como

$$g_I(\vec{q}, \tau) = I^2 + |g_E(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (2.47)$$

Esta ecuación se conoce como relación de Siegert. Es conveniente reescribirla en términos de las funciones de correlación normalizadas a la intensidad media

$$\hat{g}_I(\vec{q}, \tau) \equiv \frac{g_I(\vec{q}, \tau)}{I^2} \quad , , \quad \hat{g}_E(\vec{q}, \tau) \equiv \frac{g_E(\vec{q}, \tau)}{I} \quad (2.48)$$

por definición,

$$\hat{g}_E(\vec{q}, \tau = 0) = 1 \quad , , \quad \hat{g}_I(\vec{q}, \tau = 0) = 2 \quad (2.49)$$

la relación de Siegert se escribe como,

$$\hat{g}_I(\vec{q}, \tau) = 1 + |\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (2.50)$$

La conexión entre la función de autocorrelación de la intensidad y la función de autocorrelación de campo es posible debido a que el campo eléctrico dispersado es una distribución Gaussiana [27]. Las funciones de correlación proporcionan un método conciso para expresar el grado en el que dos propiedades dinámicas se correlacionan sobre un periodo de tiempo [8]. Como se expondrá en secciones posteriores, la relación de Siegert es fundamental para extraer información dinámica del sistema en estudio.

En el caso concreto de partículas esféricas, $\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)$ se expresa en términos de promedios sobre las coordenadas de las partículas en el espacio de las fases (ver apéndice) sin más que sustituir la ecuación 2.35 en las definiciones 2.46 y 2.48:

$$\hat{g}_E(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{S(q)} \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \left\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t+\tau))} \right\rangle \quad (2.51)$$

donde $S(q)$ es el factor de estructura estático que será definido en la siguiente sección. Para sistemas diluidos y completamente homogéneos, las partículas Brownianas no interactúan unas con otras y por tanto las medias temporales de la ecuación 2.51 se anulan para los términos $i \neq j$. Además, en sistemas diluidos dos partículas diferentes son estadísticamente independientes por lo que

$$\left\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t+\tau))} \right\rangle = \left\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} \right\rangle \left\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t+\tau)} \right\rangle \quad (2.52)$$

En la situación de equilibrio que se está considerando aquí, la función densidad de probabilidad de las coordenadas de posición de una partícula es $1/V_d$, siendo V_d el volumen de dispersión. Por tanto, cada uno de los promedios del lado derecho de la ecuación anterior es una distribución delta cuando se toma el límite de volumen infinito anteriormente expuesto ($V \rightarrow \infty$ y $\bar{\rho}$ constante),

$$\left\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} \right\rangle = \left\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t+\tau)} \right\rangle = \lim_{V_d \rightarrow \infty} \frac{1}{V_d} \int_{V_d} d\vec{r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.53)$$

Para $\vec{q} \neq 0$ estos promedios se hacen cero. Por tanto, para partículas que no interactúan, únicamente los términos $i = j$ contribuyen a la ecuación 2.51. Además, el factor de estructura estático es 1 para partículas que no interactúan.

Notemos $P(\vec{r}, t + \tau | \vec{r}_0, t) \equiv P(\vec{r} - \vec{r}_0, \tau)$ a la función densidad de probabilidad condicional para una partícula que está en una posición \vec{r} en un tiempo $t + \tau$ y que en un tiempo t estaba en la posición \vec{r}_0 . Puesto que la función densidad de probabilidad para \vec{r}_0 es $1/V_d$, la función de

autocorrelación del campo eléctrico es igual a,

$$\hat{g}_E(\vec{q}, \tau) = \int d\vec{r}' P(\vec{r}', \tau) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} \quad (2.54)$$

con $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_0$. Se supone aquí que las partículas son idénticas. Además $\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)$ es la transformada de Fourier de la función densidad de probabilidad y por tanto,

$$\hat{g}_E(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t+\tau))} \rangle = e^{-D_0 q^2 \tau} \quad (2.55)$$

siendo D_0 el coeficiente de difusión de las partículas. Por tanto, la relación de Siegert para sistemas diluidos toma la forma,

$$\hat{g}_I(\vec{q}, \tau) = 1 + |\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)|^2 = 1 + e^{-2D_0 q^2 \tau} \quad (2.56)$$

Sin embargo, esta relación no se puede utilizar desde un punto de vista experimental. El problema está en que el volumen de dispersión es finito, y por tanto, la luz dispersada recibida en un punto determinado no tiene un único ángulo de dispersión sino que tiene un ángulo de dispersión distinto para cada porción infinitesimal del volumen iluminado. Si el volumen de dispersión es lo suficientemente pequeño, la relación de Siegert puede modificarse para que siga siendo válida [115],

$$\hat{g}_I(\vec{q}, \tau) = 1 + C_{Sg} |\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (2.57)$$

C_{Sg} es la constante de Siegert y, como veremos en epígrafes posteriores, depende de la óptica del dispositivo de medida y va a proporcionar un buen método para controlar la dispersión múltiple. Ahora ya disponemos de un método experimental que permite acceder al coeficiente de difusión de las partículas. La función de autocorrelación de campo se obtiene a partir de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada determinada experimentalmente. En una representación semilogarítmica frente al tiempo se ajusta una recta cuya pendiente proporciona el coeficiente de difusión de las partículas individuales. Para obtener el tamaño de una partícula es necesario recurrir a alguna teoría que permita relacionar ambas cantidades. En el caso de una partícula esférica de radio a , esta relación se obtiene mediante la expresión de Einstein-Stokes,

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\mu_0 a} \quad (2.58)$$

que es válida para sistemas diluidos donde el efecto de la interacción hidrodinámica entre partículas es despreciable.

2.3 Dispersión estática de luz

La técnica de dispersión estática de luz o espectroscopía estática angular, proporciona la intensidad de la luz promediada sobre diferentes configuraciones del sistema [115]:

$$I(\vec{q}) = \langle i(\vec{q}, t) \rangle \quad (2.59)$$

Para una longitud de onda fija los valores del vector de onda vienen dados por la ecuación 2.39. Como se ha comentado, $\langle \dots \rangle$ denota el promedio del conjunto sobre las orientaciones y posiciones de las partículas. Este promedio equivale experimentalmente a un promedio temporal sobre un intervalo de tiempo que permita a las partículas adoptar diversas configuraciones. Por tanto, los tiempos requeridos deben ser mayores que los de la escala temporal difusiva utilizados en dispersión dinámica de luz y serán del orden de los segundos.

Para partículas esféricas y ópticamente isótropas, las matrices definidas en la ecuación 2.24 son múltiplos de la identidad,

$$\vec{\mathbf{B}}_j(\vec{q}) = \hat{\mathbf{I}} B_j(q) \quad (2.60)$$

con

$$\begin{aligned} B_j(q) &= \int_{V_j^0} d^3\vec{r}' e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'} \frac{1}{\epsilon_f} (\epsilon(r') - \epsilon_f) \\ &= 4\pi \int_0^{a_j} d^3r' \frac{\text{sen}(qr')}{qr'} r'^2 \frac{1}{\epsilon_f} (\epsilon(r') - \epsilon_f) \end{aligned} \quad (2.61)$$

donde $\epsilon(r')$ es la permitividad isótropa de la partícula j -ésima con radio a_j . Con estas simplificaciones y de acuerdo con las ecuaciones 2.35, 2.38 y 2.59, la intensidad media dispersada está dada por

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= \frac{V_S I_0}{r^2} \frac{q_0^4}{(4\pi)^2} \bar{\rho} (\hat{\mathbf{n}}_S \cdot \hat{\mathbf{n}}_0)^2 \\ &\quad \times \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N B_i(q) B_j^*(q) \langle e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

donde $\hat{\mathbf{n}}_0 = \vec{E}_0/E_0$ es la dirección de polarización de la luz incidente, $\bar{\rho} = N/V_S$ es la densidad de partículas y V_d es el volumen de dispersión. I_0 es la intensidad incidente:

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} E_0^2 \quad (2.63)$$

En la ecuación 2.62 se ha tenido en cuenta que $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\overrightarrow{qS})$ es simétrico y que $\hat{\mathbf{n}}_S$ es perpendicular a \overrightarrow{qS} ,

$$\hat{\mathbf{n}}_S \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\overrightarrow{qS}) \cdot \hat{\mathbf{n}}_0 = \hat{\mathbf{n}}_S \cdot \hat{\mathbf{n}}_0 \quad (2.64)$$

En la ecuación 2.62 los términos $B_j(q)$ aparecen fuera del promedio porque para partículas esféricas son constantes e independientes de la orientación. Si además suponemos que todas las partículas son idénticas los términos $B_j(q) \equiv B(q)$ son iguales y puede realizarse la suma y promediar sobre dos subíndices cualesquiera

$$I(q) = \frac{V_S I_0}{r^2} \frac{q_0^4}{(4\pi)^2 \bar{\rho}} (\hat{\mathbf{n}}_S \cdot \hat{\mathbf{n}}_0)^2 B^2(q) \left[1 + (N-1) \left\langle e^{i\overrightarrow{q} \cdot (\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2)} \right\rangle \right] \quad (2.65)$$

El promedio sobre las configuraciones se realiza mediante la función densidad de probabilidad para las posiciones (ver apéndice) $P^{(2)}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)$, puesto que las variables son dos posiciones, \overrightarrow{r}_1 y \overrightarrow{r}_2 . Además, para un sistema homogéneo (invariante traslacional y rotacionalmente) esta función depende de la diferencia de coordenadas, $P^{(2)}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2) \equiv P^{(2)}(|\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2|)$. Llamando

$$\begin{aligned} \left\langle e^{i\overrightarrow{q} \cdot (\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2)} \right\rangle &= \int_{V_S} d\overrightarrow{r}_1 \int_{V_S} d\overrightarrow{r}_2 P^{(2)}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2) e^{i\overrightarrow{q} \cdot (\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2)} \\ &= V_S \int_{V_S} d\overrightarrow{r} P^{(2)}(r) e^{i\overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

con $\overrightarrow{r} = \overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2$. Para un sistema homogéneo $P^{(2)}(r)$ se relaciona con la función de correlación de pares, $g(r)$, según la expresión

$$P^{(2)}(r) \equiv \frac{1}{V_S^2} g(r) = \frac{1}{N^2} \rho(\overrightarrow{r}_1) \rho(\overrightarrow{r}_2) g(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2) = P^{(2)}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2) \quad (2.67)$$

El siguiente problema que se plantea es que la integral de volumen puede tener problemas de convergencia debido a que $g(r)$ tiende a uno en el infinito:

$$\begin{aligned} \int_{V_S} d\overrightarrow{r} g(r) e^{i\overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} &= \\ &= \int_{V_S} d\overrightarrow{r} (g(r) - 1) e^{i\overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} + \int_{V_S} d\overrightarrow{r} e^{i\overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r}} \end{aligned} \quad (2.68)$$

Ahora, la primera de las integrales es independiente del tamaño del volumen de integración cuando la distancia sobre la que la función de correlación de

pares cae a la unidad es más pequeña que las dimensiones lineales de dicho volumen. La segunda integral tiende a una delta de Dirac centrada en $\vec{q} = 0$ cuando el volumen de integración tiende a infinito. Por tanto, este término se desprecia para vectores de dispersión no nulos.

Definiendo el *factor de estructura*, $S(q)$, como la sumatoria del promedio sobre las configuraciones, ecuación 2.62, y considerando el desarrollo anterior,

$$\begin{aligned} S(q) &\equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \\ &= 1 + \bar{\rho} \int d\vec{r} (g(r) - 1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ &= 1 + 4\pi\bar{\rho} \int_0^\infty dr r^2 (g(r) - 1) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \end{aligned} \quad (2.69)$$

El factor de estructura tiene en cuenta la interferencia de los campos dispersados desde diferentes partículas. El factor de estructura es la transformada de Fourier de la función de correlación de pares a partir de la cual se puede obtener información del sistema. En nuestro caso nos va a interesar la dependencia del factor de estructura con el vector de dispersión.

Por otra parte, la aportación de los campos eléctricos dispersados desde diferentes elementos de volumen dentro de cada una de las partículas se recoge en $B^2(q)$. Agrupando esta información, se define el *factor de forma* de los dispersores como:

$$P(q) \equiv \frac{B^2(q)}{B^2(0)} = \left[\frac{\int_0^a dr r^2 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \frac{\text{sen}(qr)}{qr}}{\int_0^a dr r^2 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{\varepsilon_f}} \right]^2 \quad (2.70)$$

siendo $B(0) = B(q=0)$ y a el radio de las partículas. ε_p indica que se ha considerado que la permitividad es constante dentro de las partículas. Resolviendo la integral del denominador, la amplitud de dispersión a un vector de onda cero viene dado por:

$$B^2(q=0) = B^2(0) = V_p^2 \left\{ \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \right\}^2 \quad (2.71)$$

donde $V_p = (4/3)\pi a^3$ es el volumen de una partícula.

Finalmente, la expresión de la intensidad dispersada, ecuación 2.65, en función de los factores de forma y de estructura viene dada por,

$$I(q) = \left[\frac{V_S I_0}{r^2} \frac{q_0^4}{(4\pi)^2} (\hat{\mathbf{n}}_S \cdot \hat{\mathbf{n}}_0)^2 V_p^2 \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \right)^2 \right] \bar{\rho} P(q) S(q) \quad (2.72)$$

El término entre corchetes, da cuenta de las características del instrumento de medida y de la naturaleza del sistema experimental. El factor de forma contiene información sobre las características internas de las partículas y el factor de estructura da cuenta de la correlación entre las posiciones de las diferentes partículas en el volumen de dispersión. Para sistemas diluidos la correlación tiende a cero y, de acuerdo a 2.69, $S(q)$ es prácticamente uno.

El factor

$$C \equiv \left| \frac{1}{\varepsilon_f} (\varepsilon_p - \varepsilon_f) \right|^2 \quad (2.73)$$

se conoce como contraste óptico del sistema de partículas. Éste puede variar por cambios en la temperatura o en la composición del disolvente. En la aproximación RGD, ecuación 2.35, se supuso que solo una pequeña fracción del campo incidente se dispersa. Esta condición se cumple eligiendo un disolvente tal que el contraste óptico sea pequeño, aunque lo bastante grande como para obtener medidas adecuadas. Experimentalmente, es más fácil acceder al índice de refracción que a la permitividad aunque ambas magnitudes se relacionan como $n = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0}$. Reescribiendo, la ecuación 2.72, en términos de los índices de refracción

$$I(q) = \left[\frac{V_S I_0}{r^2} \frac{q_0^4}{(4\pi)^2} (\hat{\mathbf{n}}_S \cdot \hat{\mathbf{n}}_0)^2 V_p^2 (m^2 - 1)^2 \right] \bar{\rho} P(q) S(q) \quad (2.74)$$

donde m es el índice de refracción de la partícula relativo al del medio.

Para partículas esféricas y ópticamente homogéneas, es decir la permitividad es constante dentro de la partícula, el factor de estructura es la unidad puesto que no hay correlación entre las partículas del sistema. Sin embargo, el factor de forma puede calcularse analíticamente a partir de la ecuación 2.70:

$$P(q) = \left[3 \frac{qa \cos(qa) - \text{sen}(qa)}{(qa)^3} \right]^2 \quad (2.75)$$

Las condiciones anteriores equivalen a la aproximación RGD. Son muchos los autores que han comprobado la validez de esta aproximación y que trabajan con ella. En el trabajo presentado en esta Tesis se probará que los sistemas de estudio cumplen las condiciones exigidas por la aproximación RGD.

2.4 Seguimiento de los procesos de agregación por dispersión de luz

A lo largo del capítulo se ha mostrado un desarrollo general de la teoría de dispersión de luz aplicando el resultado a dos técnicas diferentes y particularizando las expresiones finales para el caso más simple de sistemas diluidos. Sin embargo, este trabajo se centra en el estudio de los procesos de agregación, donde se forman estructuras que evolucionan con el tiempo y por tanto tendremos una distribución de agregados. Con las técnicas de dispersión dinámica y estática no se obtiene información de los agregados individuales sino que tendremos propiedades medias. A continuación, se presenta la aplicación directa de las técnicas de dispersión estática y dinámica de luz a un sistema coloidal agregando y cómo se obtienen las propiedades estructurales y dinámicas que nos van a permitir caracterizar los diferentes procesos de agregación.

2.4.1 Medida del tamaño de los agregados

Como se ha mostrado en la sección 2.2 la técnica de dispersión dinámica de luz proporciona información del coeficiente de difusión de las partículas mediante el análisis de la función de autocorrelación del campo eléctrico dispersado. A partir de éste y mediante la relación de Einstein-Stokes se calcula el radio de las partículas. El problema surge cuando en lugar de partículas esféricas tenemos cuerpos con diferente geometría como pueden ser los agregados. Además, en un instante dado de un proceso de agregación coexistirán en el volumen de dispersión agregados de diferente tamaño por lo que la luz detectada será una media de la luz dispersada por cada uno de los agregados. Por tanto, la técnica de dispersión dinámica de luz no permite separar la información sobre cada agregado sino que tendremos acceso sólo a las propiedades medias del sistema. La solución ahora se plantea en base al método de los cumulantes propuesto por [76]. Este método consiste en desarrollar en serie de potencias el logaritmo de la función de autocorrelación de campo:

$$\ln [\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)] = -\mu_1\tau + \mu_2 \frac{\tau^2}{2!} + \mu_3 \frac{\tau^3}{3!} + \dots \quad (2.76)$$

donde los coeficientes μ_i son los cumulantes de la distribución de tamaño de los agregados. En este desarrollo los términos de orden superior al segundo se desprecian para tiempo de correlación pequeños, como son los empleados en dispersión dinámica de luz. Finalmente, ajustando un polinomio de segundo grado al logaritmo de la función de autocorrelación de campo se obtiene el

coeficiente de difusión medio de los agregados a partir del primer cumulante. Para obtener el tamaño medio de la muestra, la solución más utilizada en la literatura es emplear una expresión similar a la de Einstein-Stokes pero sustituyendo el radio de la partícula por un radio hidrodinámico medio. Según lo expuesto, el primer cumulante proporciona el tamaño medio de la muestra mientras que μ_2 da información de la polidispersidad de la misma, Q ,

$$Q = \frac{\mu_2}{\mu_1^2} \quad (2.77)$$

Según esta definición, el índice de polidispersidad es una medida de la anchura relativa de la distribución de tamaños y es una cantidad de interés en los estudios de agregación puesto que da información sobre el estado de agregación del sistema.

Ya tenemos una técnica experimental que nos permite calcular la evolución temporal del tamaño medio durante un proceso de agregación. Esta información se relaciona con el número medio de partículas por agregado considerando la geometría de dichos agregados.

2.4.2 Determinación de la estructura interna de los agregados

Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar estructuras microscópicas es la dispersión estática de luz. Con ella se obtiene la intensidad media dispersada según la ecuación 2.74. Recordemos que el factor de forma da cuenta de las características internas de las partículas individuales, mientras que la información estructural del sistema está contenida en el factor de estructura a través de la función de correlación de pares. Para un sistema completamente homogéneo, las partículas estarán uniformemente distribuidas, sin ninguna correlación entre ellas, $g(r) = 1$ y el factor de estructura es la unidad. En el caso de un sistema estructurado la correlación se debe a la interacción entre las partículas y por tanto, la función de correlación tenderá a la unidad cuando las partículas se alejen más allá del alcance del potencial de interacción. Puesto que pretendemos estudiar la estructura interna de los agregados, si ésta es uniforme, la función de correlación de pares dentro del agregado vendrá dada por:

$$g(r) \sim r^{d_f-3} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (2.78)$$

donde se ha tenido en cuenta la definición de la función de correlación de pares y de la dimensión fractal introducida en el capítulo primero. La función

de corte $f(r/R)$ da cuenta del tamaño finito del agregado y solo depende de la relación r/R debido a la naturaleza autosimilar de la estructura fractal [150]. Esta función vale 1 dentro del agregado y cae a cero cuando nos acercamos a su frontera, $r = R$. No se debe olvidar que fuera del agregado, la función de correlación tiene que caer a la unidad a largas distancias. Cómo ya se vió, el factor de estructura es la transformada de Fourier de la función de correlación de pares. Utilizando la ecuación 2.78, el factor de estructura, dado en la ecuación 2.69, queda :

$$S(q) \sim \int_0^\infty dr r^{2-d_f-3} f\left(\frac{r}{R}\right) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (2.79)$$

Esta integral estudiada en el régimen $qR \gg 1$, describe las fluctuaciones espaciales de las partículas en una escala de longitud más pequeña que el radio medio del agregado, R . En este caso $f(r/R)$ es prácticamente contante para valores elevados de qR , la integral es convergente y solo dependerá débilmente de q [72]

$$S(q) \sim q^{-d_f} \quad (2.80)$$

independientemente de la forma de la función $f(r/R)$ [150, 19]. Por otra parte, la función de correlación sólo está definida para distancias superiores al tamaño de una partícula, es decir, valores de q que cumplan $qa < 1$. Es fundamental estudiar los límites inferior y superior del vector de dispersión y por tanto del ángulo de dispersión, para poder determinar correctamente la dimensión fractal de los agregados. El inferior depende del tamaño de las partículas y el superior del tamaño de los agregados.

Ya hemos encontrado una relación directa entre el factor de estructura y la dimensión fractal de los agregados. Sin embargo, experimentalmente se mide la intensidad dispersada que no sólo depende de $S(q)$ sino también del factor de forma de las partículas $P(q)$. Para un agregado formado por n partículas esféricas, el factor de forma depende de la configuración del agregado y tiene la siguiente expresión [73, 6][?, ?]:

$$P_n(q) = P_1(q) \left[1 + \sum_{i,j,i \neq j}^n \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right] \quad (2.81)$$

donde $P_1(q)$ es el factor de forma de una esfera que viene dado por la ecuación 2.75 y r_{ij} es la distancia entre los centros de las esferas i y j . Para un sistema que agrega el factor de forma será una media a todos los agregados del volumen de dispersión. Sin embargo, la condición $qa < 1$ hace que el factor de forma sea prácticamente constante en el régimen fractal, lo

que implica que la intensidad dispersada tenga el siguiente comportamiento límite:

$$I(q) \sim S(q) \sim q^{-d_f} \quad (2.82)$$

en el régimen $1/R \ll q \ll 1/a$. Esta expresión proporciona el método experimental que estábamos buscando para determinar la dimensión fractal de los agregados. El estudio de la dependencia angular de la intensidad dispersada y su representación en escala logarítmica en función del vector de dispersión da una línea recta de cuya pendiente se obtiene d_f .

Los agregados formados durante un proceso de agregación agregado-agregado no son esféricos. Se caracterizan por una no esfericidad bien definida que se pronuncia más a medida que los agregados crecen. Sin embargo, en este análisis se ha tenido en cuenta el carácter aleatorio de las estructuras y que las correlaciones en densidad dentro del agregado son isotrópas.

Para valores de q fuera del intervalo anterior, $1/R \ll q \ll 1/a$, la intensidad dispersada toma otros comportamientos diferentes al obtenido en el régimen fractal [150]:

- i) Régimen $1/a \ll q \ll 1/b$, donde b es la distancia interatómica. En este caso, sólo se consideran las contribuciones debidas al interior de las partículas. En este caso, la dependencia de la intensidad dispersada con el vector de dispersión se debe únicamente al factor de forma y viene dada por la conocida Ley de Porod:

$$I(q) \sim P(q) \sim q^{-4} \quad (2.83)$$

- ii) Régimen $q \ll 1/R$. En este límite, al igual que en el régimen fractal, el factor de forma sigue siendo constante puesto que aquí también se cumple que $qa < 1$. Ahora el agregado se comporta como una partícula simple cuando se ve desde un ángulo de dispersión pequeño. Este es el llamado régimen de Guinier. En él, la ecuación 2.79 se desarrolla hasta el segundo orden y $S(q)$ se aproxima mediante [150]

$$S(q) \sim \frac{\rho_0 M_w}{\left(1 + \frac{q^2 R_z^2}{3} + \dots\right)} \quad (2.84)$$

donde $M_w = S(0)$ es el peso molecular medio de los agregados y R_z es el radio medio de giro, que es proporcional al radio medio de los agregados.

2.5 Dispositivo experimental de dispersión de luz

Cómo se ha expuesto en las anteriores secciones, la diferencia entre las técnicas de dispersión estática y dinámica de luz reside en el tratamiento estadístico que cada una de ellas hace de la intensidad dispersada. La dispersión dinámica de luz permite acceder a la función de autocorrelación de la intensidad. A partir de la relación de Siegert se obtiene la función de autocorrelación del campo eléctrico que proporciona un acceso directo al coeficiente de difusión de los dispersores. La dispersión estática de luz proporciona un promedio temporal de la intensidad. Si este promedio se estudia en función del ángulo de dispersión y se considera la teoría fractal se obtiene información directa sobre la estructura interna de los agregados. En este trabajo, nos interesa conocer tanto las propiedades dinámicas como estructurales de los sistemas que agregan. Para ello el dispositivo experimental de dispersión de luz elegido puede funcionar tanto en modo dinámico como en estático. El objetivo será alternar las medidas de dispersión dinámica con las de estática en un mismo proceso de agregación, asegurando de esta forma las mismas condiciones experimentales. Para realizar este tipo de experiencias es imprescindible optimizar al máximo el funcionamiento del dispositivo experimental. En esta sección se describirán sus componentes y la función de cada uno de ellos. Finalmente, se comprobará la calidad de la alineación del dispositivo con diferentes pruebas experimentales que además determinarán las condiciones óptimas de trabajo.

2.5.1 Componentes y funcionamiento

En un experimento de dispersión de luz se focaliza un láser sobre la muestra en estudio, según se representa en la figura 2.2. Tras la fuente de luz, se sitúa una lente convergente de gran distancia focal, que permite crear un volumen iluminado pequeño en la zona de detección. La luz dispersada por la muestra es recogida mediante un sistema óptico de detección, compuesto por una lente focalizadora, un diafragma y un filtro, que corresponde a la longitud de onda empleada. Por último, la luz dispersada es captada por un detector cuya posición define el ángulo de dispersión, θ . La intersección del haz incidente y del haz interceptado por el detector define el volumen de dispersión V_d .

El detector es un fototubo capaz de convertir fotones en pulsos. Los pulsos de salida son proporcionales a la intensidad de luz detectada. Esta información es procesada y analizada por un correlador que calcula la función de autocorrelación de la intensidad dispersada y que la envía a un ordenador. Este último componente controla el funcionamiento del detector

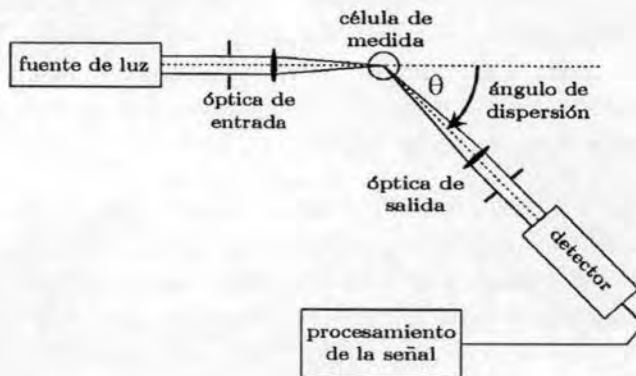


Figura 2.2: Esquema general del dispositivo de dispersión de luz

y del correlador.

En la figura 2.3 se muestra el dispositivo Malvern 4700C de la casa Malvern Instruments (U.K.), con todos sus componentes que son los siguientes:

1. *Fuente de luz:* es un láser de Argón con una longitud de onda de 480 nm, 75 mW de potencia máxima y un haz de 0.65 mm de diámetro. Está polarizado verticalmente y opera en modo TEM₀₀, proporcionando un perfil gaussiano del haz.
2. *Célula de medida:* en ella se coloca la muestra objeto de estudio. Las células deben ser cilíndricas para poder realizar medidas en un am-

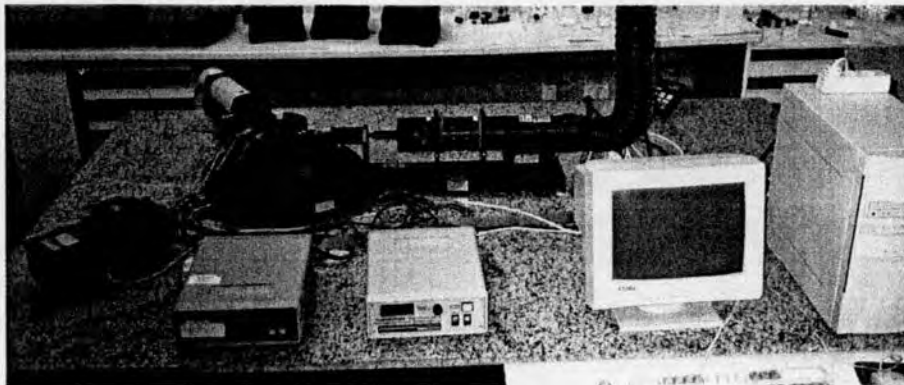


Figura 2.3: Dispositivo experimental de dispersión de luz

plio intervalo angular. En este trabajo se probaron dos células, ambas cilíndricas y de cuarzo, con diámetros externos de 1 y 2.5 cm respectivamente. Como se verá posteriormente, se eligió la célula tipo PCS10, de 2.5 cm de diámetro. Con este mayor tamaño se obtiene mejor calidad en las medidas a bajos ángulos puesto que se reducen los reflejos que suelen aparecer entre 10° y 30° .

3. *Baño*: Si un haz láser incide directamente sobre la superficie de la célula, se producen refracciones debido al elevado índice de refracción relativo entre el cuarzo y el aire (aproximadamente 1.5). Para evitar este efecto, la célula se sitúa en el interior de un baño de agua, con índice de refracción cercano al del vidrio. El agua que se utiliza es desgasificada, destilada y tratada con azida para eliminar cualquier resto de contaminación por partículas y microorganismos no deseados que pudiesen afectar al proceso de dispersión. La ventana de entrada al baño es plana para suprimir reflexiones y refracciones del haz incidente.
4. *Controlador de temperatura*: mantiene constante la temperatura del agua del baño. Un buen control termostático es fundamental para conocer en todo momento la viscosidad del medio, que posteriormente se utilizará para calcular el tamaño de las partículas a través de la ecuación de Stokes-Einstein. Un escaso control de la temperatura llevaría a resultados experimentales erróneos.
5. *Bomba peristáltica con filtro*: su misión es filtrar el agua del baño antes de realizar un experimento. Se elimina de esta forma cualquier resto de contaminación, por partículas o microorganismos no deseados, que pudiese existir en el medio de dispersión. Durante las medidas es un elemento inactivo.
6. *Detector*: se compone de dos partes diferentes: un fotomultiplicador y un amplificador-discriminador de pulsos. Su posición define el ángulo de dispersión, que en este caso se extiende desde 10° a 150° . Debe estar muy bien alineado, para asegurar que enfoca perfectamente al centro del volumen de dispersión. El amplificador-discriminador permite la detección con un tiempo de respuesta de 50 ns que corresponde a una frecuencia de 20 MHz.
7. *Goniómetro*: está construido con gran solidez y permite el movimiento del detector a lo largo del intervalo angular antes mencionado. A su vez, cuenta con un sistema de protección del fotomultiplicador, para ángulos inferiores a 10° .

8. *Motor*: controla el movimiento del goniómetro de forma automática y por tanto, posiciona el detector en el ángulo de observación deseado con una precisión de 0.1° .
9. *Correlador*: consta de 256 canales y trabaja como contador de pulsos procedentes del detector. Este componente es el encargado de calcular la función de autocorrelación de la intensidad dispersada.
10. *Ordenador*: este elemento controla todo el dispositivo y permite el acceso y tratamiento de los datos.

A continuación se describe el funcionamiento del correlador con objeto de entender como calcula la función de autocorrelación a partir de la información que le suministra el fotomultiplicador.

El correlador cuenta pulsos de entrada durante un periodo de tiempo. Este periodo se conoce como tiempo de muestreo, t_m , que divide el tiempo de medida en intervalos de igual duración. Se cuenta el número de pulsos que llegan durante cada tiempo de muestreo y la información se guarda en una memoria. Al final de cada uno de estos periodos, el número de pulsos detectado entra en el primer canal, la cantidad acumulada en el primer canal pasa al segundo, la del segundo pasa al tercero, y así sucesivamente, tal que los últimos valores se pierden por el final. El tamaño de la memoria se determina por el número de canales del correlador. Durante el "presente" tiempo de muestreo los pulsos de entrada se procesan, y se añade a cada canal el número de cuentas acumulado en cada memoria multiplicado por la entrada.

Aparece una complicación debido a que el correlador puede procesar en un tiempo de muestreo 255 cuentas como máximo. Para aumentar esta capacidad se introducen unos factores conocidos como preescalas, cuyos valores ($1 - 256$) dividen la señal de entrada. El número de cuentas después de preescalarlo se mantiene en memoria y se totaliza como cuentas escaladas. Al final del periodo de detección, el valor escalado se multiplica por las preescalas utilizadas, para obtener el número verdadero de fotones que llegaron al correlador. Este proceso es válido para un tiempo de muestreo dado.

El correlador suele utilizar 188 de los 256 canales para realizar todo el proceso anterior aunque este número también puede ser elegido por el usuario. Los últimos canales se encuentran separados en tiempo de los anteriores y sirven para determinar con precisión la línea base de la función de correlación. Comparando esta línea base con la calculada podemos ver si hay fluctuaciones grandes en la señal (producidas por ejemplo por partículas no deseadas) que pueden distorsionar la función de correlación. En un buen

experimento perfecto las dos bases estarán de acuerdo dentro de un error estadístico.

El correlador puede trabajar en serie y o paralelo. El primer modo de operación mantiene todos los canales en forma lineal como un solo conjunto. Por el contrario, cuando opera en paralelo los canales del correlador se dividen en dos subgrupos, cada uno de los cuales se denomina subcorrelador. Para analizar distribuciones de tamaño se requiere obtener medidas durante un intervalo amplio de tiempos de correlación. Esta característica se consigue haciendo que el correlador trabaje en modo paralelo, lo que además permite una buena determinación de la línea base. En estas condiciones la función de autocorrelación se compone de dos partes, cada una de ellas medida por cada uno de los subcorreladores. De esta forma, el subcorrelador que mide a tiempos de muestreo mayores, cubre parte de la caída de la función de autocorrelación ya medida por el primer subcorrelador. El grado de solapamiento da cuenta de la calidad de la medida.

En un proceso de dispersión homodino, la función de correlación se construye multiplicando la intensidad de luz dispersada por ella misma. Este nombre proviene de que el patrón de interferencia en la superficie del detector, se deben solo a la luz dispersada procedente del volumen de dispersión. No existe ningún otro tipo de contribución, como puede ser luz incidente que no haya sido dispersada previamente. Son procesos homodinos los que aquí se estudian.

En un experimento de dispersión homodino, el correlador mide la función de correlación de segundo orden. En ella la constante a es la línea base y la b el grado de coherencia logrado en una disposición óptica particular

$$g_I(\tau) = a + b e^{-2D_0 q^2 \tau} \quad (2.85)$$

La constante b coincide con el promedio de la intensidad al cuadrado, mientras que la línea base representa la intensidad media dispersada al cuadrado. Sin más que normalizar, esta ecuación coincide con la 2.57.

2.5.2 Aspectos experimentales de interés

En un experimento real, la luz dispersada y registrada en el detector se va a ver influida por determinados efectos que deben ser eliminados o al menos minimizados. Algunos de ellos se relacionan directamente con las fluctuaciones de la intensidad dispersada y serán controlados en base a las características ópticas del dispositivo experimental. Un segundo grupo tiene que ver con la luz dispersada que no proviene de la muestra en estudio y que va a introducir ruido en la señal dispersada. Estos efectos que nunca serán eliminados completamente, si deben de ser minimizados.

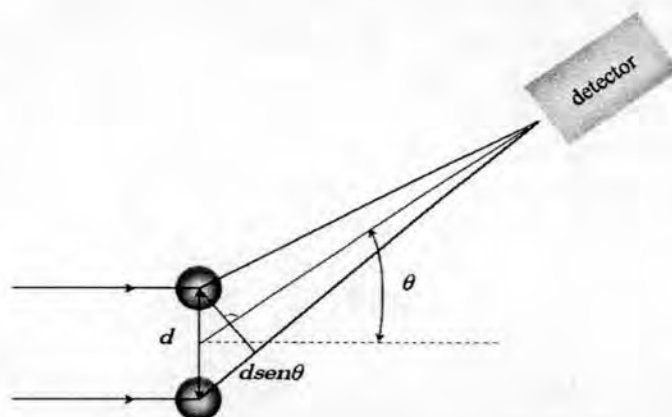


Figura 2.4: Geometría para determinar la luz dispersada por dos moléculas

Fluctuaciones temporales de la intensidad dispersada

Las fluctuaciones de la intensidad no se observan debido a dos razones principalmente: la primera es que se producen en una escala temporal que muchos detectores, incluido el ojo, no son capaces de resolver. La segunda está directamente relacionada con que el patrón de difracción producido por los dispersores sea captado totalmente o no por el detector [8]. Para entender mejor esta causa, imaginemos dos partículas separadas una distancia d y que dispersan luz de forma incoherente, es decir, con una diferencia de fase aleatoria. La intensidad de luz total que llega a un punto del detector será la superposición de las ondas provenientes de cada uno de los focos emisores, como se muestra en la figura 2.4. Consideremos ahora, otro punto del detector muy cercano al anterior. En este caso, la intensidad recibida será prácticamente la misma en ambos puntos, esto es hay coherencia entre ellos. Si ahora tomamos otro punto que esté un poco más alejado del inicial, la coherencia entre ellos será menor y así sucesivamente. Con esta idea en mente, se define la *distancia de coherencia* como la distancia sobre la que la función de correlación espacial de los campos eléctricos detectados en dos puntos del detector se hace significativamente distinta de cero. Para que se detecten dos máximos a la vez, deben situarse a una distancia muy próxima, lo que depende de la distancia entre las partículas, longitud de onda, λ , y ángulo de observación, θ . El patrón de interferencia presentará un máximo cuando $d \sin(\theta)$ sea múltiplo de λ . Si la separación angular entre máximos adyacentes, $\Delta\theta$, es pequeña se demuestra [115] que $\Delta\theta = \lambda / [d \cos(\theta)]$. Por

tanto, un detector que subtienda un ángulo significativamente mayor que este valor podría detectar varios máximos y mínimos simultáneamente. El siguiente paso es la extensión de estas ideas a un sistema más real, donde existirán un mayor número de partículas distribuidas de forma aleatoria. Un *área de coherencia*, A_{coh} , es el área definida alrededor de un punto en la superficie del detector, tal que todas las señales en el interior de ese área son parcialmente coherentes con la que hay en dicho punto

$$A_{coh} \equiv \frac{\lambda^2 r^2}{\pi a_d^2} \quad (2.86)$$

Según la definición anterior, el radio que define un área de coherencia viene dado por la distancia de coherencia. En la expresión anterior, r es la distancia del detector al volumen de dispersión, a_d es el radio de dicho volumen y λ es la longitud de onda incidente. Es interesante resaltar que cuanto menor sea el ángulo sólido subtendido por el detector mayor será el valor de A_{coh} .

El área de coherencia se interpreta como el tamaño medio de un moteado en el patrón de difracción aleatorio instantáneo formado por la radiación dispersada. El concepto de área de coherencia es fundamental en un experimento de dispersión dinámica de luz, puesto que influye de forma directa en la relación señal-ruido captada por el detector. La intensidad recibida será proporcional al número de máximos de interferencia captados por la superficie del detector. Si este número es pequeño, cualquier variación en la posición relativa de dos partículas dispersoras, dará lugar a más o menos máximos en el detector, y el cambio en intensidad será apreciable. Por ejemplo, imaginemos que en la superficie del detector se registran cuatro máximos. Si por fluctuaciones en la posición relativa de las partículas, este número se reduce a dos, supondrá que la intensidad dispersada se reduce a la mitad. Este cambio se aprecia en el detector, y por tanto también se observa la correspondiente fluctuación. Si por el contrario, el número de máximos detectados es elevado, por ejemplo 100, esa fluctuación dará lugar a que se detecten 98 máximos, cambio no apreciable respecto a la intensidad total registrada.

El número de áreas de coherencia en el detector viene dado por el cociente

$$n_{coh} = \frac{\pi b^2}{A_{coh}} \quad (2.87)$$

donde πb^2 es la superficie activa del detector. Berne y Pecora [8] mostraron cómo la relación señal/ruido crece linealmente con el número de áreas de coherencia del detector y se mantiene constante para valores de n_{coh} superiores a la unidad. Este comportamiento se muestra en la figura 2.5

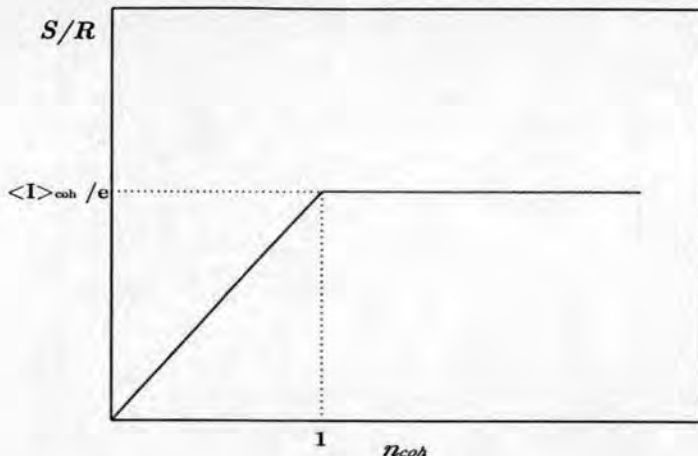


Figura 2.5: Influencia del número de áreas de coherencia en la razón señal-ruido

donde la razón señal-ruido se representa con el cociente $\langle i_c \rangle / e$ siendo $\langle i_c \rangle$ la intensidad media en el detector y e la carga del electrón. Se concluye de la figura que cuánto más se aproxima n_{coh} a la unidad y cuanto mayor es la intensidad media de luz dispersada, menores son las fluctuaciones y mejor se definirá la intensidad media en el detector. De esta forma, el fotomultiplicador proporcionará una señal de más calidad a partir de la cual el correlador determinará la función de correlación. Que la razón señal-ruido sea máxima impone que el límite inferior de áreas de coherencia detectadas por el fotomultiplicador sea la unidad.

Considerando la longitud de onda, distancia al detector y radio del volumen de dispersión, que caracterizan al dispositivo experimental utilizado en este trabajo, ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $r = 10 \text{ cm}$, $a_d = 0.65 \text{ mm}$), se estima el valor de un área de coherencia alrededor de $7.18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. La optimización del dispositivo experimental, pasa por asegurar que el área del detector es igual o mayor que este valor. Sin embargo, como veremos a continuación también debe ser considerado un límite superior para el número de áreas de coherencia en el detector.

Una de las características más importantes en los estudios de dispersión de luz, es el tiempo requerido para que se produzcan fluctuaciones en la intensidad dispersada. Este tiempo está directamente relacionado con las propiedades dinámicas del sistema en estudio. Una molécula grande difundirá más lentamente que una molécula pequeña y por tanto el tiempo requerido para producir fluctuaciones en la señal dispersada será menor.

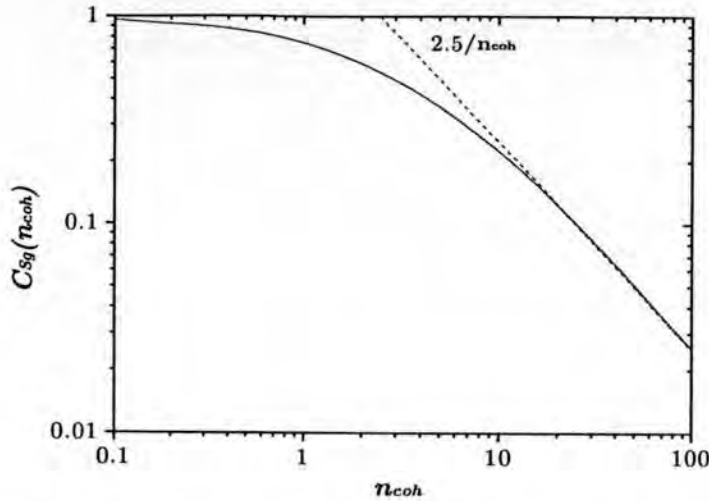


Figura 2.6: Dependencia de C_{Sg} con el número de áreas de coherencia.

Cómo se ha expuesto a lo largo de este capítulo, la espectroscopía de fotocorrelación estudia estas fluctuaciones temporales de la intensidad dispersada caracterizándolas mediante la función de autocorrelación normalizada. Esta se relaciona con el coeficiente de difusión de las partículas a través de la relación de Siegert

$$\hat{g}_I(\vec{q}, \tau) = 1 + C_{Sg} |\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)|^2 = 1 + C_{Sg} e^{-2Dq^2\tau} \quad (2.88)$$

donde recordemos que la constante de Siegert, C_{Sg} , fue introducida en esta relación para tener en cuenta las limitaciones reales en los experimentos de dispersión. Veremos ahora que, en general es una función que depende del número de áreas de coherencia en el detector, $C_{Sg}(n_{coh})$, pero que una vez fijadas las características ópticas del instrumento, pasa a ser una constante.

Jakeman y colaboradores [71] determinaron que $0 \leq C_{Sg}(n_{coh}) \leq 1$, como se muestra en la figura ?? que para valores grandes de n_{coh} se puede aproximar por $C_{Sg}(n_{coh}) = 2.5/n_{coh}$. Para un valor dado del número de áreas de coherencia, $C_{Sg}(n_{coh})$ toma un único valor que además es constante, C_{Sg} . Algunos autores [20] han estudiado la influencia del número de áreas de coherencia en la función de autocorrelación experimental. Observan que la calidad estadística de las medidas disminuye cuando el área del detector es mucho mayor que el área de coherencia. En general, es conveniente que el número de áreas de coherencia se sitúe entre 1 y 2 para que la detección de las fluctuaciones de la intensidad dispersada sea lo más efectiva posible.

Evidentemente, el número de áreas de coherencia detectadas por el fotomultiplicador dependerá de su superficie activa. En nuestro dispositivo

<i>Diafragma</i>	<i>Superficie Activa (m²)</i>	<i>n_{coh}</i>
35	$9.62 \cdot 10^{-10}$	0.13
50	$1.96 \cdot 10^{-9}$	0.27
100	$7.85 \cdot 10^{-9}$	1.09
150	$1.77 \cdot 10^{-8}$	2.47
200	$3.14 \cdot 10^{-8}$	4.37
300	$7.07 \cdot 10^{-8}$	9.85
400	$1.26 \cdot 10^{-7}$	17.55
500	$1.96 \cdot 10^{-7}$	27.30

Tabla 2.1: Número de áreas de coherencia en el detector dependiendo de la superficie activa del mismo

experimental, el área del detector se puede modificar mediante el diafragma que lleva incorporado. La tabla 2.1 muestra la superficie activa que presenta el detector para diferentes aberturas de diafragama.

El número de áreas de coherencia se ha calculado a partir de 2.87 y considerando la estimación del epígrafe anterior, $A_{coh} \simeq 7.18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. Para una abertura de diafragma x se ha considerado una superficie activa del detector de diámetro $x \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

De los resultados mostrados en la tabla es el correspondiente a un diafragma de 100 el que tiene en cuenta el límite inferior y superior establecido para el número de áreas de coherencia en el detector. En este trabajo se eligió el diafragma de 100 puesto que con él se minimiza el ruido en la señal detectada optimizando la calidad estadística de la medida.

Efecto debido a la luz dispersada no deseada

Hay determinados efectos que intervienen en un proceso de dispersión aportando una contribución no deseada al mismo y por tanto, influyendo negativamente en los resultados obtenidos con dispersión de luz. Son efectos debidos por ejemplo a fluctuaciones en el láser, luz dispersada por las moléculas del disolvente, microorganismos y burbujas de aire en la disolución, reflexiones debidas a suciedad en las paredes de la célula y del baño... Estos efectos deben minimizarse lo máximo posible para evitar que interfieran de forma significativa en el proceso de medida.

El efecto que las fluctuaciones del láser tiene en la luz dispersada se muestra en la figura 2.7. Se representa la línea base de la función de autocorrelación, que es proporcional a la intensidad media dispersada, en función del tiempo de medida. A tiempo cortos, se observa que la señal dispersada se ve influida directamente por las fluctuaciones de la intensidad incidente

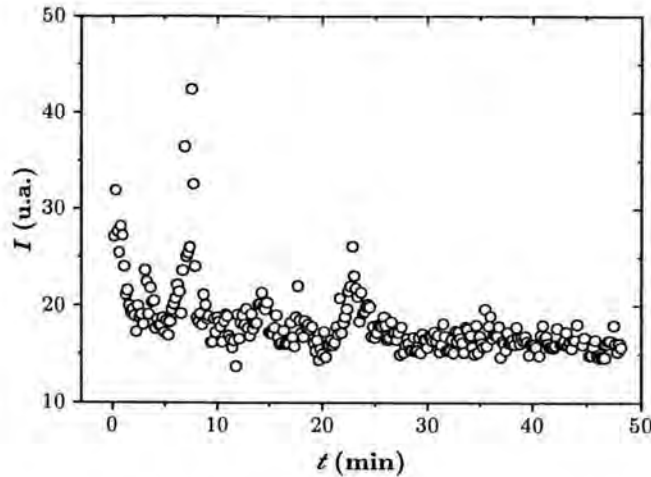


Figura 2.7: Influencia de las fluctuaciones del láser en la intensidad detectada

aunque tiende a estabilizarse con el tiempo. La solución a este problema es fácil y únicamente debemos mantener la fuente de luz encendida unos 30 o 40 min antes de comenzar los experimentos.

La luz dispersada por las moléculas del disolvente no se puede eliminar. Se tendrán, por tanto, dos espectros de luz dispersada, uno correspondiente a la contribución de las partículas coloidales y otro debido al disolvente. Generalmente, las moléculas del disolvente son mucho más pequeñas que las otras siendo despreciable su contribución a la intensidad dispersada. Cuando las moléculas del disolvente sean de gran tamaño, como puede ser el caso de la glucosa, se puede medir la respuesta del disolvente solo y extraer esta contribución a la señal dispersada por el sistema al completo.

Las muestras deben de ser preparadas con la máxima precaución. Los microorganismos que puedan existir se eliminan filtrando el disolvente, que en nuestro caso será agua con un alto grado de calidad, como se explicará en el siguiente capítulo. Una limpieza exhaustiva de la célula es fundamental para no contaminar la muestra que hay en ella. La influencia que la suciedad en la célula tiene en la intensidad dispersada se muestra en la figura 2.8 El efecto de los reflejos cobra especial importancia sobre todo a ángulos bajos alterando de forma significativa la intensidad que llega al detector como se muestra en las figuras 2.8 y 2.9. Es evidente que estas alteraciones en la intensidad implica un tratamiento de los datos de baja calidad. Su influencia pueden verse incrementadas si no se asegura una alineación correcta del dispositivo.

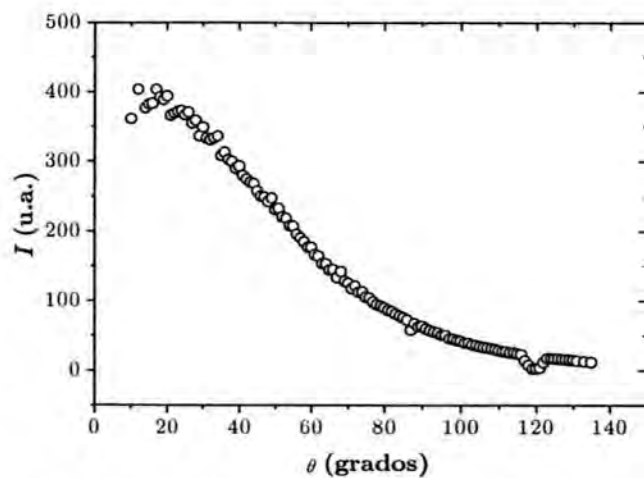


Figura 2.8: Influencia en la intensidad detectada de la contaminación en las paredes de la célula

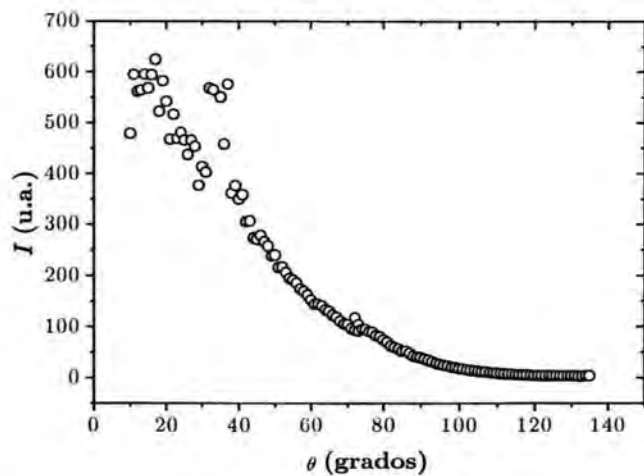


Figura 2.9: Los reflejos en la célula se manifiestan significativamente a bajos ángulos.

2.6 Optimización del dispositivo experimental

El proceso de alineación del instrumento es crucial para garantizar las medidas experimentales. Es fundamental que el haz incidente cruce exactamente por el centro de la célula de dispersión, y que el fotomultiplicador esté enfocado también al centro del volumen de dispersión desde cualquier posición angular. El primer aspecto, hace que el haz incida en la célula sin sufrir desviaciones, evitando las refracciones del mismo que se producirían si no estuviese correctamente alineado. Se asegura así que a todas las partículas del volumen de dispersión llegue la misma intensidad de luz incidente. El segundo aspecto es importante porque el tamaño del volumen de dispersión es función del ángulo. El volumen de dispersión es la zona de intersección entre el haz incidente y el dispersado. Teniendo en cuenta que la intensidad detectada es función de dicho volumen y que éste varía con el ángulo de dispersión, se hace necesario introducir un factor correctivo que normalice la intensidad a un volumen de dispersión constante. De esta forma se asegura que la diferencia en la intensidad detectada a diversos ángulos de dispersión, se debe únicamente a que la intensidad dispersada por las partículas depende de la dirección de dispersión. El factor de normalización para la intensidad dispersada es el $\sin(\theta)$.

Una vez alineado el sistema, se realizan una serie de comprobaciones experimentales que verifican si la alineación es correcta. Estas comprobaciones se exponen a continuación.

2.6.1 Dispersión de Luz por un dispersor Rayleigh

Una de las pruebas típicas para comprobar si la alineación del dispositivo de medida ha sido correcta, consiste en estudiar la distribución angular de la intensidad dispersada por un dispersor Rayleigh. En este caso, los dispersores tienen un tamaño mucho menor que la longitud de onda del láser lo que asegura el régimen de dispersión de Rayleigh. En estas condiciones la intensidad dispersada debe ser independiente de la forma de los dispersores por lo que su factor de forma debe ser constante y la distribución angular debe de ser plana. En este trabajo se utilizó tolueno como dispersor Rayleigh. Este tiene un índice de refracción muy cercano al de la célula de medida ($n_{tol} = 1.49$, $n_{célula} = 1.44$). Esta característica es importante porque cuanto menor sea la diferencia entre ambos índices de refracción, menor será la desviación experimentada por el haz incidente al pasar de la célula al medio dispersor.

En la figura 2.10 se representa la intensidad dispersada por el tolueno en función del ángulo de dispersión. Se observa un comportamiento constante

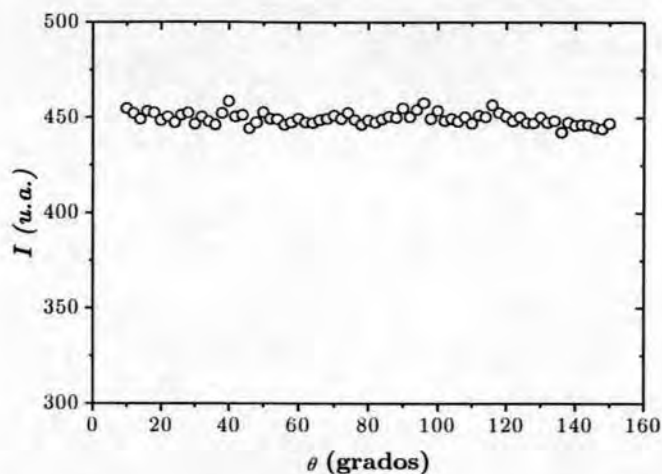


Figura 2.10: Intensidad dispersada por una muestra de tolueno

de la intensidad a lo largo de todo el intervalo angular, siendo la desviación máxima de la intensidad de un 3%. El pequeño valor observado en la intensidad está de acuerdo con la teoría de dispersión de Rayleigh [115]. Esta predice que la intensidad dispersada es proporcional al volumen de las partículas, $I \sim V^2$, con $p = 2$. Resultado que implica que si el tamaño de las partículas es pequeño, la intensidad dispersada por las mismas también lo es.

2.6.2 Influencia de la dispersión múltiple

Uno de los mayores problemas en los experimentos de dispersión de luz es asegurar la ausencia de la *dispersión múltiple*. La teoría de dispersión de luz expuesta anteriormente se desarrolla bajo la hipótesis de *dispersión simple*. Esto significa que a todas las partículas del volumen de dispersión les llega la misma intensidad incidente. Por el contrario, la dispersión múltiple implica que la intensidad incidente es dispersada por varias partículas de forma consecutiva, antes de llegar al detector. Estos procesos se muestran en la figura 2.11. La consecuencia inmediata que tiene este fenómeno en las medidas de dispersión dinámica de luz, es un descenso en el tamaño de partícula medido debido a que la función de autocorrelación decae más rápidamente para una señal con dispersión múltiple, que para una señal donde solo haya dispersión simple [48].

Son muchos los autores que han trabajado en la línea de suprimir o corregir el efecto de la dispersión múltiple. Así lo demuestran trabajos de

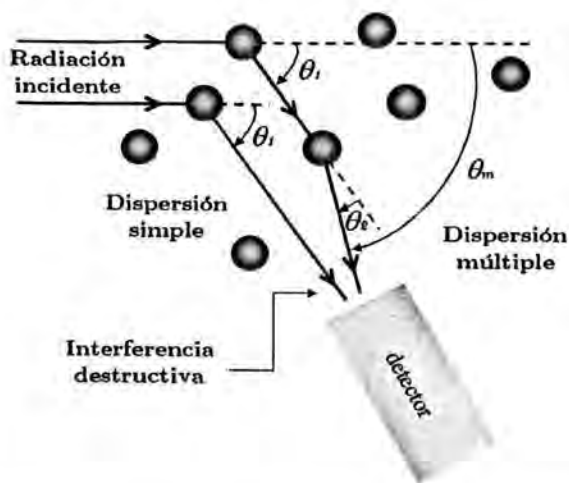


Figura 2.11: Geometría correspondiente a la dispersión simple y a la dispersión múltiple

Dhont y Finsy [27, 48]. Desde un punto de vista práctico, el experimentador considera ausencia de dispersión múltiple cuando la muestra no presenta aspecto lechoso y el haz láser se observa nítido y fino al atravesar la célula de dispersión. Finsy propuso una prueba más rigurosa que permite optimizar la concentración de partículas asegurando la ausencia de dispersión múltiple. Como se ha visto a lo largo del capítulo, la constante de Siegert depende del número de áreas de coherencia del instrumento, y por tanto del grado de interferencia constructiva de las ondas que llegan a la superficie del detector. El máximo valor se obtiene cuando todas las ondas dispersadas tienen el mismo vector de dispersión y por tanto el mismo ángulo de dispersión, θ_1 , lo que equivale a dispersión simple. Si hay dispersión múltiple, la luz dispersada por una partícula a un ángulo θ_1 incide sobre una segunda partícula que dispersará a un ángulo θ_2 . En este caso la radiación llega al detector con un ángulo de dispersión θ_m respecto de la luz incidente como se muestra en la figura 2.11. En estas condiciones, el vector de dispersión que caracteriza a la luz que llega al detector no está bien definido dando lugar a interferencias destructivas en la superficie del mismo. Este fenómeno produce un descenso en la constante de Siegert.

La figura 2.12 muestra la constante de Siegert normalizada en función de la concentración de partículas para diferentes sistemas coloidales. Todos son látex de poliestireno aunque de diferente tamaño, 40, 99 y 241 nm de diámetro. Las medidas se realizaron a un ángulo de 60° y a una temperatura de 25°C . Todas las curvas muestran tres zonas bien diferenciadas: un

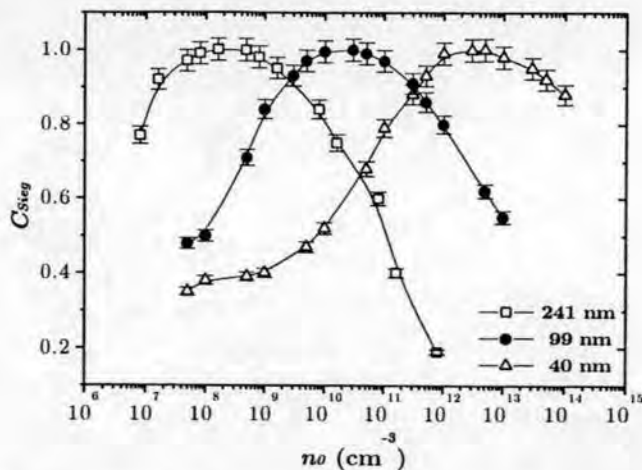


Figura 2.12: Constante de Sievert para sistemas coloidales con diferente tamaño de partícula.

primer tramo en el que la constante de Sievert aumenta hasta llegar a valores próximos a uno; una segunda región en la que este parámetro alcanza su valor máximo y, una tercera zona donde vuelve a decrecer. El descenso en la constante de Sievert observado a mayores concentraciones, se debe al efecto de la dispersión múltiple, mientras que el observado a concentraciones inferiores se debe a que el número de partículas en el volumen de dispersión es insuficiente y por tanto la intensidad dispersada es escasa para realizar un buen tratamiento estadístico de los datos. El intervalo de concentraciones correspondiente a la segunda región asegura ausencia de dispersión múltiple para cada uno de los tamaños de partícula presentados. Como era de esperar, se observa un desplazamiento del máximo hacia concentraciones mayores a medida que disminuye el tamaño de partícula, puesto que la luz dispersada depende del volumen de los dispersores. La concentración óptima se encuentra entre $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$ para un tamaño de 241 nm y entre $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ para las partículas de 40 nm.

La figura 2.13 presenta la influencia que el ángulo de medida tiene en la constante de Sievert. Las experiencias se realizaron para tres ángulos diferentes 20° , 60° y 120° y corresponden al sistema de 99 nm de diámetro. Es interesante resaltar que el máximo de las curvas se desplaza a concentraciones inferiores cuando disminuye el ángulo de dispersión. En estos casos, la intensidad dispersada es mayor y la dispersión múltiple aparece a concentraciones menores de partículas. Sin embargo, el desplazamiento es pequeño y la zona de solapamiento alrededor de 10^{10} cm^{-3} será adecuada en todo el

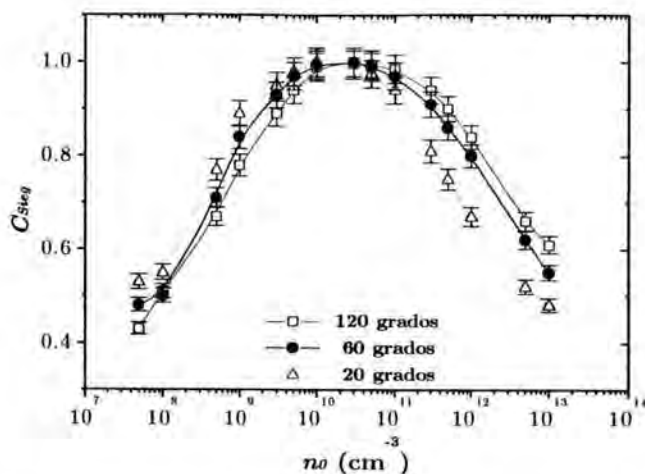


Figura 2.13: Dependencia de la constante de Sievert normalizada con el ángulo de dispersión.

intervalo angular. La concentración exacta se determinará posteriormente considerando todas las pruebas de optimización realizadas. La primera zona de las curvas indica que la razón señal-ruido es menor para ángulos de dispersión grandes pues que la intensidad que llega al detector es menor en estos caso. Sin embargo, en la tercera región los menores valores para la constante de Sievert se obtienen a ángulos de dispersión pequeños. Este comportamiento indica que el efecto de la dispersión múltiple es mayor en esos ángulos, como consecuencia de que para una misma concentración de partículas la intensidad dispersada es mayor a ángulos pequeños.

2.6.3 Saturación del detector

Otro problema que se presenta durante la realización de experimentos, es la saturación del detector. Si la intensidad que le llega en un tiempo dado, lo que equivale a un determinado número de fotones, es superior a lo que es capaz de resolver, se pierde parte de la información. Esto es, se detecta menos intensidad de la que en realidad se dispersa. El problema de la saturación es más importante a bajos ángulos donde la intensidad dispersada es mayor. La gráfica 2.14 representa la intensidad en función del ángulo de dispersión. Se observa una especie de campana que pone de manifiesto la saturación del detector a bajos ángulos.

Para asegurar que el fotomultiplicador no se sature y trabaje óptimamente debe conocerse la mínima resolución que presenta. Es lo que se conoce

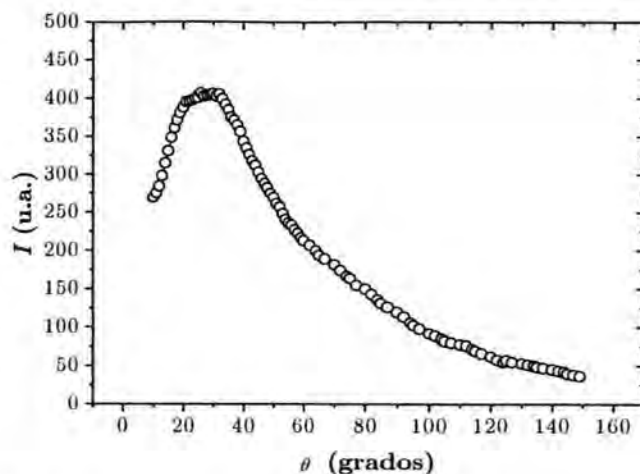


Figura 2.14: La intensidad dispersada que llega al detector es mayor que la que éste es capaz de resolver. Este efecto es más importante a bajos ángulos

como tiempo muerto del detector y se define como el intervalo de tiempo entre el instante de detección de una señal y el instante más próximo en que puede ser detectada otra nueva señal.

Existen dos tipos de detectores: con alargamiento del tiempo muerto y sin alargamiento del tiempo muerto [20]. El primer tipo consiste en que cuando el detector recibe un fotón, transcurre un tiempo hasta que es capaz de detectar otro. Si en ese periodo de tiempo llega otro fotón, el detector no lo cuenta y alarga su tiempo de respuesta. Por otro lado un detector sin alargamiento del tiempo muerto, no se ve perturbado por la llegada de otro fotón mientras está en el tiempo muerto de un fotón anterior. Para un detector con alargamiento del tiempo muerto, la intensidad medida, I_M , se relaciona con la realmente dispersada, I_R , por la siguiente expresión

$$I_M = I_R e^{-I_R \tau} \quad (2.89)$$

con τ el tiempo muerto del fotomultiplicador. En el caso de un detector sin alargamiento del tiempo muerto

$$I_M = I_R \left(\frac{1}{1 + I_R \tau} \right) e^{-I_R \tau} \quad (2.90)$$

El tiempo muerto del detector es del orden de 50 ns. Este valor, se midió con un osciloscopio Tektronix TDS 310. Para ello, se conectó el osciloscopio

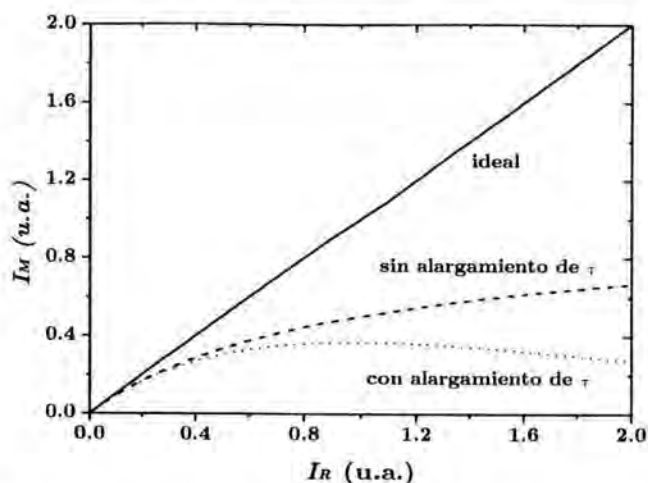


Figura 2.15: Desviación de la idealidad de la intensidad dispersada con la realmente detectada por el fotomultiplicador. Esta desviación depende del tipo de detector y del tiempo muerto del mismo.

a la salida del fotomultiplicador, y se midió la anchura y altura del pulso cuando el fotomultiplicador detectaba un fotón.

En la figura 2.15 se muestra la desviación con el comportamiento ideal (toda la intensidad que llega al detector se detecta) en uno y otro caso. Cabe destacar que el efecto es más pronunciado en el caso de un detector con alargamiento del tiempo muerto. Sin embargo, en los dos casos se observa que la intensidad medida es inferior a la intensidad realmente dispersada como consecuencia del tiempo muerto del detector. El error relativo cometido en la medida de la intensidad se representa en la figura 2.16 para un tiempo muerto de 50 ns , mostrando que este error es mayor en el caso de un detector con alargamiento del tiempo muerto.

Cabe destacar el importante efecto que la limitación de resolución del detector produce cuando hay saturación. Se observa como este efecto es más pronunciado cuanto mayor es la intensidad dispersada por la muestra. Esta, a su vez, es mayor a medida que aumenta la concentración de partículas en el volumen de dispersión o para ángulos bajos de medida. De las gráficas anteriores, se desprende que la concentración óptima es aquella capaz de dispersar una intensidad instantánea entre 10^5 y 10^6 cuentas por segundo. Para concentraciones menores la intensidad dispersada es baja y por tanto el error relativo sería aun menor, sin embargo, no se aseguran medidas de calidad debido fundamentalmente a dos causas: i) la estadística no es favorable por ser escasa la intensidad dispersada y, ii) los efectos no

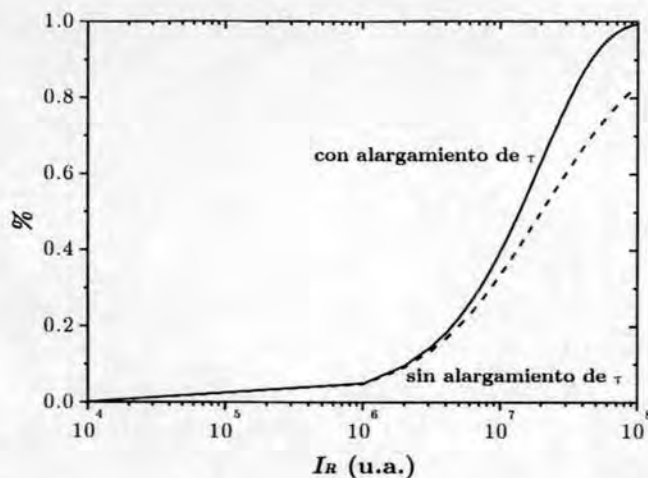


Figura 2.16: Error relativo que se comete en la medida de la intensidad dependiendo del tipo de detector .

deseados expuestos en el epígrafe anterior se acentúan cuanto menor es la concentración.

A la vista de este estudio, la forma de evitar el problema de la saturación es actuar sobre la concentración de partículas en el volumen de dispersión. El límite superior queda determinado por asegurar condiciones de dispersión simple en base al comportamiento de la constante de Siegert. El límite inferior se determinará considerando la mínima concentración dada por el método de Siegert y a la vez minimizando el error relativo cometido en el medida de la intensidad. Un elemento de fácil acceso que permite controlar la intensidad detectada es el diafragma del detector que actúa directamente sobre la superficie efectiva del fotomultiplicador. Es un elemento útil para reducir (si hay saturación) o aumentar (si la señal es débil) la intensidad detectada. En este trabajo se prefirió optimizar la concentración partículas y fijar el diafragma en 100 en base a los argumentos expuestos en el anterior epígrafe.

2.6.4 Linealidad de la intensidad con la concentración

La teoría RGD predice una dependencia lineal de la intensidad dispersada con la concentración de partículas según la ecuación 2.74. Este argumento ha sido utilizado para comprobar la alineación del dispositivo experimental. La figura 2.17 muestra la ausencia de linealidad entre ambas magnitudes medida previamente al proceso de alineación.

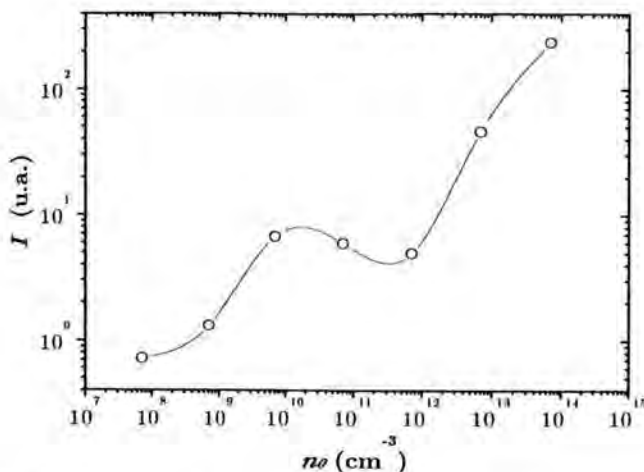


Figura 2.17: La intensidad dispersada no muestra linealidad con la concentración de partículas como predice la RGD. Este comportamiento se debe a la falta de alineación del dispositivo experimental

Tras la puesta a punto experimental, se midió la intensidad dispersada en función de la densidad de partículas. Los resultados se muestran en la figura 2.18 donde se observa una región lineal que deja de serlo a medida que n_0 crece. Es interesante destacar que la linealidad se pierde para concentraciones similares a las obtenidas con el método de Siegert indicando la presencia de dispersión múltiple. Además la desviación es negativa como consecuencia de que la intensidad dispersada por dos o más partículas es menor que la dispersada por una sola. La intensidad dispersada a bajas concentraciones presenta algunas fluctuaciones aunque son poco apreciables. Comparando estos resultados con los obtenidos mediante el método de Siegert se observa buen acuerdo entre el intervalo de concentraciones óptimas indicadas por los dos métodos. El siguiente paso es delimitar aún más este intervalo y para ello se hará un estudio más exhaustivo en la región lineal comprendida entre $5 \cdot 10^9$ y 10^{11} cm^{-3} .

La figura 2.19 muestra la intensidad dispersada a diferentes concentraciones de partículas para un ángulo de dispersión de 60° . Las dos series corresponden a medidas con dos células de diferente diámetro, esto es, diferente paso óptico lo que significa que la dispersión múltiple debería aparecer antes con la célula de mayor tamaño. Sin embargo, la pérdida de linealidad empieza a manifestarse en $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ en ambos casos y la diferencia entre las células no es suficiente para ser observada. A concentraciones inferiores se observa la linealidad predicha por la RGD.

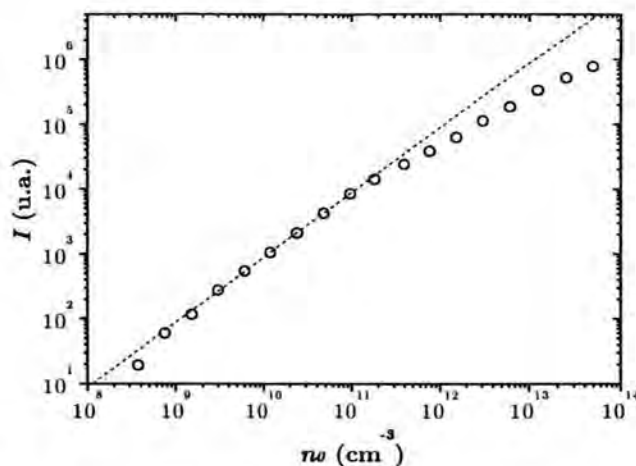


Figura 2.18: La alineación del dispositivo experimental ha hecho posible observar el comportamiento lineal de la intensidad dispersada con la concentración de partículas. Esta linealidad se pierde a altas concentraciones debido a la dispersión múltiple.

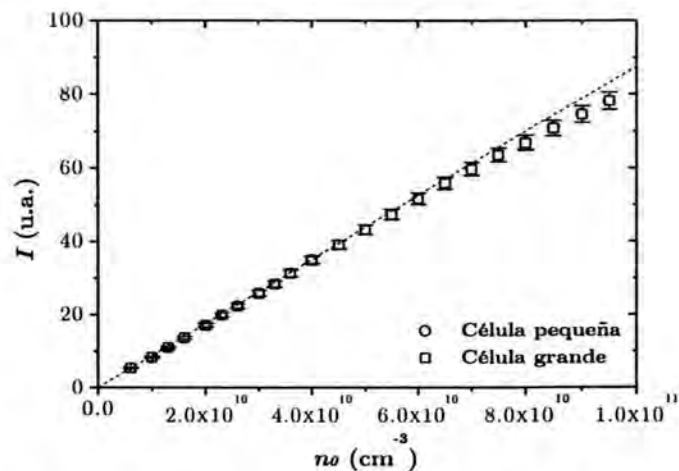


Figura 2.19: No se observan diferencias significativas en la intensidad dispersada dependiendo del tipo de célula.

La siguiente cuestión es comprobar si el buen comportamiento de la intensidad detectada a 60° se mantiene en todo el intervalo angular. Se eligieron los ángulos de dispersión de 120° y 20° como representativos de todo el intervalo angular. Los resultados se muestran en las figuras 2.20 y 2.21 respectivamente. A 120° el efecto de la dispersión múltiple es débil y la desviación de la linealidad comienza a notarse para concentraciones superiores a $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Al igual que para 60° no se observan diferencias apreciables entre las dos células de medida. La figura 2.21 corresponde a 20° y muestra que es a bajos ángulos de dispersión donde mayores problemas suelen a parecer. Se observan diferencias en la intensidad dispersada entre las dos células de medida. La dispersión múltiple aparece alrededor de $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ con la célula pequeña aunque esta concentración se reduce a $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ cuando aumenta el tamaño de la mism. Es importante notar que para un ángulo de 20° la linealidad se pierde antes que para ángulos mayores. Este comportamiento está de acuerdo con el observado mediante el método de Siegert. Pero las diferencias entre las dos células también se dejan notar a concentraciones inferiores donde la intensidad dispersada muestra fluctuaciones con la célula pequeña. Este efecto se debe a los reflejos en la célula cuya contribución es más importante a bajos ángulos y cuando la intensidad dispersada es menor. Este problema se evita con la célula de mayor tamaño, que aunque no elimina los reflejos si que los sitúa más lejos del volumen de dispersión. Es interesante notar que para un ángulo de dispersión fijo la intensidad dispersada es independiente del tamaño de la célula puesto que el volumen de dispersión queda determinado únicamente por la intersección entre el haz incidente y la superficie activa del detector.

Hasta este punto, se ha buscando una concentración óptima únicamente para un sistema de partículas individuales. Sin embargo, también es importante garantizar la dispersión simple en un sistema que agrega. En un proceso de agregación los dispersores van aumentando su sección eficaz por lo que la intensidad dispersada será mayor. Para evitar la dispersión múltiple a lo largo del proceso de agregación es aconsejable partir de una concentración de monómeros lo más baja posible. Para ello se elige el límite inferior establecido con los diferentes métodos desarrollados en este capítulo. De esta forma garantizamos óptimas condiciones de medida para los monómeros y también para agregados superiores.

2.6.5 Reproducibilidad experimental

El paso final de todo este proceso de optimización experimental pasa por comprobar la reproducibilidad de las medidas de dispersión de luz. Para ello se realizaron una serie de medidas, en idénticas condiciones experimentales.

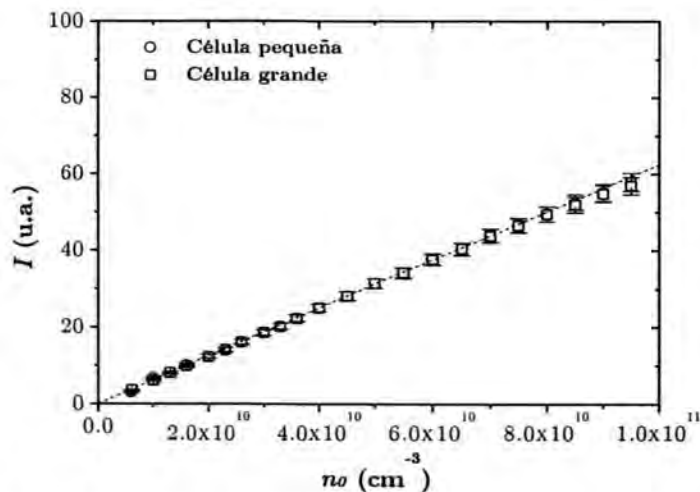


Figura 2.20: A ángulos de dispersión grandes la dispersión múltiple no se observa para las concentraciones de partículas estudiadas. Tampoco hay diferencia apreciable entre las dos células.

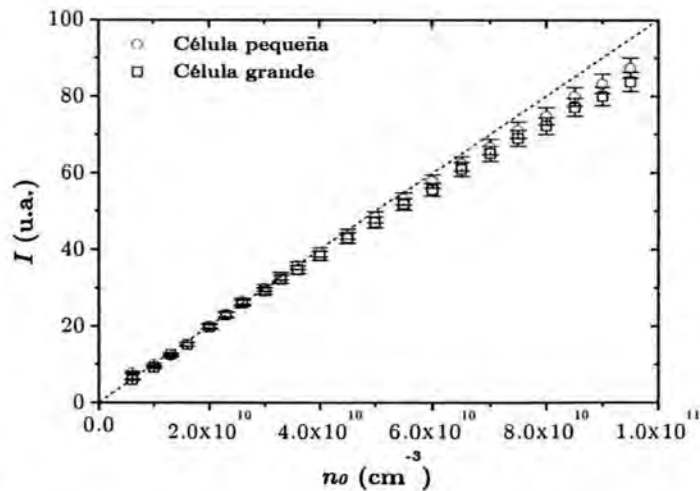


Figura 2.21: La dispersión múltiple influye fundamentalmente a bajos ángulos de dispersión. Además es interesante destacar las diferencias que se ponen de manifiesto entre las dos células de medida.

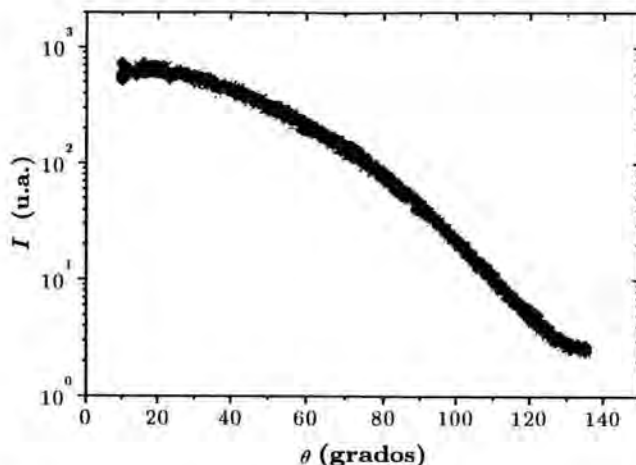


Figura 2.22: El excelente acuerdo entre los 12 barridos angulares realizados en idénticas condiciones confirma la correcta alineación del dispositivo de la muestra así como una optimización adecuada de todos los factores que intervienen en un experimento de dispersión de luz.

La concentración de partículas elegida está de acuerdo con la concentración óptima seleccionada según los métodos anteriormente expuestos. En la figura 2.22 se representa la intensidad dispersada en función del ángulo de dispersión en sucesivos experimentos. Se observa el buen acuerdo existente entre los 12 barridos angulares realizados en idénticas condiciones. Observe la ausencia de reflejos, suciedad, dispersión múltiple y en definitiva de cualquier tipo de dispersión no deseada que pudiese apantallar la luz dispersada procedente del volumen de dispersión. Estos resultados completamente reproducibles garantizan el buen funcionamiento del dispositivo experimental.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

Este capítulo está dedicado al estudio y preparación de los sistemas experimentales utilizados en este trabajo. La primera sección se centrará en la descripción y caracterización de las partículas coloidales para conocer propiedades fundamentales como el tamaño y la carga superficial que posteriormente serán de gran ayuda para discutir los resultados experimentales. A continuación, se estudiarán las características de las macromoléculas que se van a utilizar para alterar las propiedades superficiales del látex. La siguiente sección estará dedicada a la obtención de los complejos látex-proteína que finalmente utilizaremos para el estudio de los procesos de agregación. Se expondrá el procedimiento experimental por el que se obtuvieron los complejos así como el método utilizado para su selección. Finalmente se explicará el procedimiento experimental que se seguirá a lo largo de este trabajo para acceder a los parámetros dinámicos y estructurales que ayudarán a caracterizar los procesos de agregación.

3.1 Determinación de las principales características del sistema coloidal

El sistema coloidal elegido para este estudio fue una suspensión acuosa de partículas de poliestireno sintetizada por Dr. Manuel Quesada Pérez. Se expondrán a continuación los aspectos más relevantes del proceso de síntesis y caracterización del látex y finalmente se comprobará la validez de la teoría *RGD* aplicada a estas partículas coloidales.

3.1.1 Caracterización de las partículas coloidales

Las partículas coloidales se sintetizaron mediante el procedimiento de *polimerización en emulsión* [121], con estireno como monómero principal. Con este monómero se obtienen partículas esféricas y monodispersas con superficie altamente hidrofóbica, condición indispensable para realizar la adsorción física de proteínas. Otra de las ventajas de este monómero es su índice de refracción que confiere unas propiedades ópticas interesantes para el estudio con dispersión de luz. Estas características son las responsables de que sean considerados como sistemas coloidales modelo. Como iniciador se utilizó persulfato potásico que es el encargado de aportar la carga superficial a las nanopartículas. En este caso, son los grupos sulfato los responsables del carácter ácido que presenta el látex, denominándose látex aniónico o negativo. Estos grupos cargados anclados en la superficie de las partículas tienen gran importancia en el comportamiento del sistema coloidal debido a su influencia directa en el potencial de interacción entre partículas. Fue necesario emplear un emulsificante que aportara estabilidad al sistema puesto que el objetivo era sintetizar partículas monodispersas de pequeño tamaño. En este caso, el surfactante elegido fue el sulfocianato dihexil de sodio cuyas siglas comerciales son *MASO*.

Una vez sintetizado el látex, todos los restos de monómero, iniciador, surfactante y demás iones que quedan en disolución y que no han reaccionado deben ser eliminados. Entre los métodos de limpieza más comunes están el de intercambio de suero, el intercambio iónico con resinas y el de centrifugación-redispersión. Este último es el más agresivo y se utiliza fundamentalmente para partículas grandes puesto que las pequeñas tienden a agregarse. Debido al pequeño tamaño de las partículas coloidales, la purificación se realizó mediante el método de intercambio del suero que consiste en hacer pasar un flujo de agua ultrapura por el seno de la disolución, de forma que arrastre las impurezas anteriores a través de una membrana. El tamaño de poro de la membrana debe ser menor que el tamaño de las partículas para evitar la pérdida de contenido en sólido. El suero que sale de la membrana contiene todos los iones que se van eliminando de la disolución y una medida de su conductividad sirve como patrón para seguir el proceso de limpieza. Se considera que las impurezas han sido eliminadas cuando la conductividad del suero de salida se aproxima lo máximo posible a la del agua ultrapura (menor que $1 \mu\text{S cm}^{-1}$). Sin embargo, la conductividad de la disolución coloidal será mayor que ese valor debido a los contraiones que quedan en disolución y a las moléculas de surfactante que aún quedan en la superficie. Con este procedimiento se consigue minimizar aunque no eliminar completamente la cantidad de surfactante en la interfase sólido-líquido. Recordemos que

el objetivo es adsorber proteína en la superficie de las partículas por lo que debemos garantizar un buen estado de la misma. Weng y col. [161] muestran que es posible eliminar completamente las moléculas de surfactante MA80 después de una purificación extensiva con resinas. En base a este trabajo, la disolución se sometió a una limpieza iónica con resinas del tipo Amberlite MB-3 que además del efecto sobre el surfactante llevan a cabo un intercambio iónico entre los iones que quedan en la disolución. Aunque con la limpieza anterior este número de iones se ha reducido considerablemente tienen que quedar cationes suficientes para mantener la electroneutralidad de la disolución. Las resinas de intercambio iónico sustituyen los contraiones de los grupos sulfato superficiales por protones H^+ [121].

Tras la síntesis y limpieza de la suspensión coloidal, el siguiente paso fue la caracterización mediante la determinación de magnitudes físicas de interés propias del sistema, como son el tamaño medio de las partículas, el índice de polidispersidad, la densidad superficial de carga y el comportamiento electrocinético del sistema. Para realizar estos estudios se prepararon agentes coagulantes y medios tamponados cuyas características se exponen a continuación. Todas las disoluciones salinas se prepararon usando reactivos de la casa Merck y agua de grado analítico suministrada por un equipo Milli-Q Academic. El electrolito empleado en todos los experimentos de caracterización y con el que se indujeron todas las agregaciones fue el KCl. Para fijar el *pH* del medio se utilizaron tampones de baja fuerza iónica (2 mM) y según *pH* deseado se emplearon los siguientes tampones: **pH 3 - pH 5**: acetato (ácido acético, CH_3COOH); **pH 6 - pH 7**: fosfato (sodio di-hidrógeno fosfato, PO_4H_2Na); **pH 8 - pH 10**: borato (ácido bórico, H_3BO_3).

Características geométricas de las partículas

El tamaño de las partículas y su índice de polidispersidad se determinaron por dos técnicas diferentes: microscopía de transmisión electrónica y dispersión dinámica de luz. La distribución en tamaños y el índice de polidispersidad, *ipd*, correspondientes a microscopía electrónica se obtienen a partir de:

$$\bar{d} = \langle d_n \rangle = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (3.1)$$

$$ipd = \frac{\langle d_p \rangle}{\langle d_n \rangle} = \frac{\sum_i n_i \sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i \sum_i n_i d_i^3} \quad (3.2)$$

donde además del diámetro promedio en número $\langle d_n \rangle$, se ha considerado el diámetro promedio en peso $\langle d_p \rangle$ para definir el índice de polidispersidad.

\bar{d}_{TEM}	ipd_{TEM}	\bar{d}_{PCS}	ipd_{PCS}
99.0 ± 4.4	1.006	99.6 ± 1.1	0.040 ± 0.014

Tabla 3.1: Características geométricas de las partículas coloidales

El uso de estas expresiones requiere una buena estadística de partículas que se consigue mediante fotografías del sistema realizadas con microscopía electrónica. El índice de polidispersidad da cuenta de la anchura de la distribución de tamaños tal que cuanto más ancha es esta distribución más se aleja de la unidad y por tanto más polidispersa es la muestra. Los resultados obtenidos con esta técnica fueron determinados por Dr. Manuel Quesada Pérez [121]. También se determinaron las características geométricas de las partículas por dispersión dinámica de luz. Los resultados experimentales se muestran en la tabla 3.1 observándose buen acuerdo entre los tamaños obtenidos por ambas técnicas. El aparente desacuerdo en los índices de dispersión se debe a la diferente definición de este parámetro en uno y otro método. Para la dispersión dinámica de luz, la polidispersidad se define como el cociente entre el segundo y primer cumulante de la distribución de tamaños, $ipd \equiv \mu_2/\mu_1^2$, como se expondrá en la sección 3.5.2. Con esta definición, el índice de polidispersidad tiende a cero cuando la muestra es monodispersa. En este trabajo se utilizarán los valores de tamaño y polidispersidad obtenidos por dispersión dinámica de luz.

Densidad superficial de carga

Una de las propiedades de mayor interés para explicar el comportamiento de una dispersión coloidal es la densidad superficial de carga de las partículas determinada mediante valoración conductimétrica [121]. Esta consiste en neutralizar todos los cationes que contrarrestan la carga de las partículas con un agente valorante que en este caso fue una disolución de NaOH de concentración conocida. Es importante que todos esos cationes sean iones H^+ capaces de reaccionar con la NaOH por lo que este proceso se realizará después de la limpieza del látex por los métodos anteriormente expuestos. La densidad de carga superficial viene dada por la expresión:

$$\sigma_0 = \frac{cF}{S} \quad (3.3)$$

siendo c la cantidad de agente valorante utilizado, F la constante de Faraday y S la superficie total de las partículas que componen la solución que se está valorando. La densidad superficial de carga total resultó ser de $\sigma_0 =$

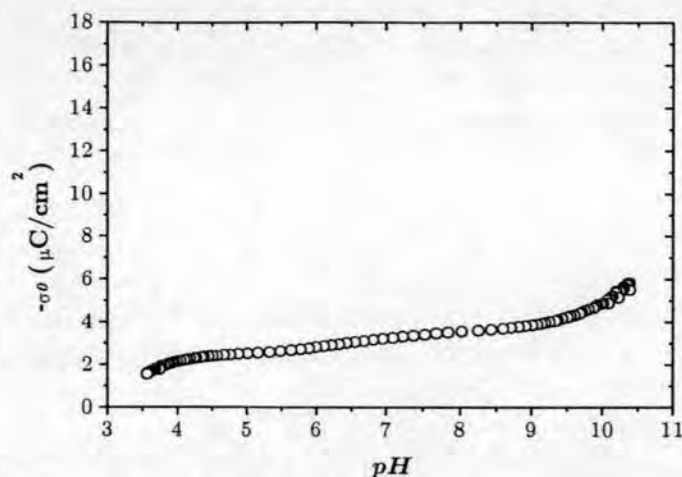


Figura 3.1: Densidad superficial de carga de las partículas coloidales

-3.5 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Una de las características más interesantes de este látex y que será de gran interés en este trabajo es que la densidad superficial de carga se mantiene prácticamente constante con el pH como se muestra en la figura 3.1.

Caracterización electrocinética

El comportamiento electrocinético del sistema coloidal se caracterizó mediante medidas de movilidad electroforética. La electroforesis se refiere al fenómeno electrocinético que tiene lugar cuando una partícula coloidal cargada se mueve con respecto a una fase líquida estacionaria debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. La partícula en movimiento arrastrará consigo iones y moléculas del disolvente adyacentes a su superficie, definiendo de esta forma una región límite que separará la capa de líquido adherida a su superficie del resto de la disolución. La tangente a esta superficie se denomina plano de cizalladura y está vinculada un determinado valor de potencial, referido al del seno de la disolución, que se denomina potencial zeta. Es generalmente aceptado que el plano de cizalla se encuentra por fuera del plano de Stern aunque próximo a él. Se han desarrollado numerosos modelos que establecen un vínculo entre la movilidad electroforética y el potencial zeta como son el de Smoluchowski [155], Hückel [68], Henry [61], O'Brien y White [106] y el de Dukhin y Semikhin [31]. El estudio del potencial zeta sigue siendo hoy día un tema de gran interés científico por la información que puede aportar sobre la estructura de la doble capa eléctrica. Sin

embargo, en este trabajo no se estudiará el potencial zeta y únicamente se caracterizará el comportamiento electrocinético de las partículas coloidales mediante la movilidad electroforética.

La movilidad electroforética se define como

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (3.4)$$

donde E es el campo eléctrico aplicado a una suspensión coloidal y v_e es la velocidad electroforética adquirida por las partículas cargadas. El dispositivo experimental empleado para la determinación de la movilidad fue un Zeta-Sizer IV, de la casa Malvern Instruments (U.K.) compuesto por una *unidad óptica*, un *correlador* y un *ordenador*. La *unidad óptica* a su vez se compone de los siguientes elementos:

- Una *célula de medida* consta de un capilar de cuarzo de 4 mm de diámetro y de una longitud de unos 40 mm con dos electrodos en sus extremos que permiten aplicar un campo eléctrico paralelo a su eje. Este campo será alterno para evitar problemas de acumulación de cargas en los electrodos. El capilar se encuentra sumergido en un baño de termostatación.
- Una fuente de luz que consiste de un *láser* de Helio-Neón de 633 nm de longitud de onda y de 5 mW de potencia. El haz de luz se desdobra en dos haces que interfieren dentro de la célula de medida generando un patrón de interferencia que da lugar a zonas iluminadas paralelas, equiespaciadas y perpendiculares al eje de la célula. Al aplicar el campo eléctrico, se produce un flujo de iones cerca de la pared de la célula. Al ser esta cerrada y el líquido incompresible, se produce un contraflujo de iones en la zona central de la misma. Dado que se pretende medir la velocidad de las partículas debida únicamente al efecto del campo eléctrico, es necesario evitar el arrastre de las partículas originado por estos flujos. Se puede demostrar que los flujos de ida y vuelta se anulan en dos zonas situadas al 14.6 % o al 85.4 % del diámetro del capilar, permaneciendo el medio en reposo. Los dos haces de luz interfieren en una de estas dos zonas estacionarias definiendo un volumen de medida de aproximadamente 50 μm .
- Un *fotomultiplicador* cuya misión es recoger la luz dispersada por las partículas que atraviesan las zonas iluminadas. El tiempo mínimo de respuesta es de 50 ns.

El *correlador* genera la función de autocorrelación de la luz dispersada a partir de la cual se determina la velocidad media de las partículas. En este

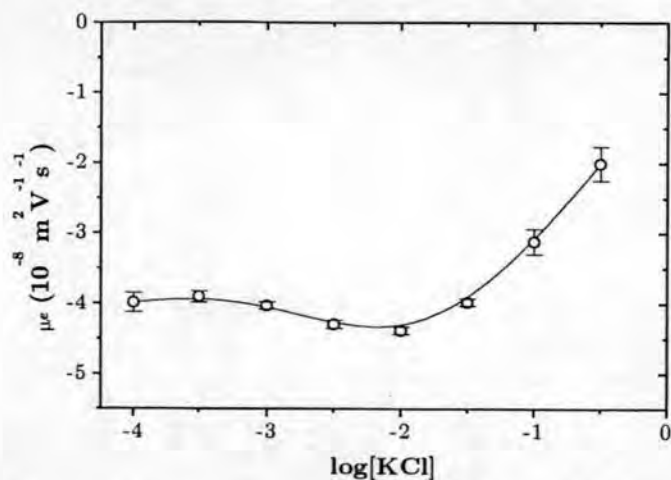


Figura 3.2: movilidad electroforética de las partículas coloidales como función de la concentración de electrolito.

caso, las partículas poseen una velocidad debida al campo externo aplicado que modifica el espectro en frecuencias de la luz dispersada. Finalmente, el ordenador que a través del software proporcionado por el fabricante, permite controlar el proceso de medida y la salida de información del correlador.

De la misma forma que para las medidas de dispersión estática y dinámica de luz es necesario optimizar la concentración de partículas para tener una estadística adecuada que genere una función de correlación de calidad. La concentración de medida se estableció en 10^{10} cm^{-3} igual que para las técnicas anteriores. Cada punto experimental corresponde al promedio de 10 valores obtenidos en dos tandas de 5 medidas cada una. La figura 3.2 representa la movilidad del látex en función de la concentración de electrolito. Las medidas se extendieron hasta las proximidades de la concentración crítica de coagulación (*c.c.c.*) pues a concentraciones salinas mayores el sistema está agregando. Se aprecia un pequeño máximo en valor absoluto de μ_e comportamiento que parece ir en contra de la teoría de Gouy-Chapman que predice un descenso de la movilidad al aumentar la fuerza iónica. Sin embargo, esta observación es frecuente en la bibliografía [63, 128, 34, 101, 111] y numerosos autores la explican considerando mecanismos como la adsorción de coiones o la existencia de cadenas cargadas de polielectrolitos en la superficie de las partículas [148, 62]. El valor absoluto de la movilidad disminuye a altas concentraciones de electrolito debido a la compresión de la doble capa eléctrica de las partículas.

En la figura 3.3 se muestra la movilidad electroforética de las partículas

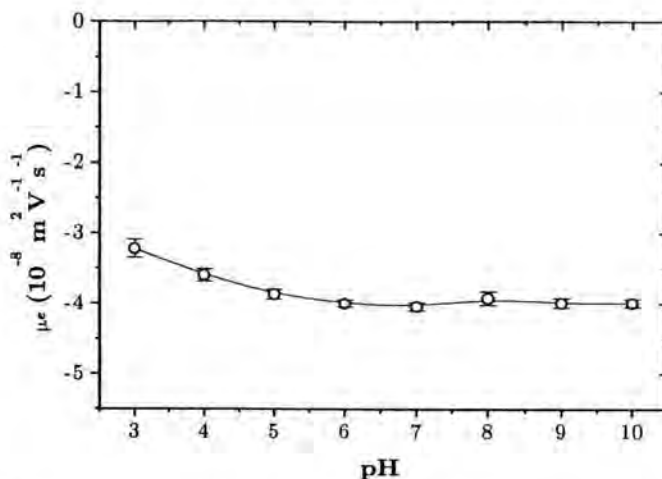


Figura 3.3: La movilidad de las partículas coloidales permanece prácticamente constante en todo el intervalo de pH estudiado

coloidales en función del pH del medio. Los tampones utilizados para fijar el pH fueron de baja fuerza iónica (2 mM). Se observa un comportamiento constante en todo el intervalo de pH con un ligero descenso de la movilidad para pH ácidos. La dependencia de la movilidad con el pH concuerda con la constancia de la carga superficial mostrada en la gráfica 3.1.

3.1.2 Propiedades ópticas

En el capítulo anterior se expuso un desarrollo general de la teoría de radiación electromagnética que bajo determinadas hipótesis daba lugar a la aproximación *Rayleigh-Gans-Debye* (*RGD*). Se trata ahora de comprobar si nuestro sistema coloidal satisface las condiciones allí exigidas y por tanto, si la aproximación *RGD* puede ser utilizada en este trabajo. Recordemos que la aproximación fundamental que se hizo fue que el cambio de fase que sufre la onda incidente dentro de una partícula fuese despreciable, lo que equivale a considerar que la permitividad en las partículas, ϵ_p , sea homogénea. Esta relación se reescribe en términos de los índices de refracción de las partículas y del medio que son magnitudes más accesibles experimentalmente,

$$\frac{(2\pi)^3}{3} \frac{a^3}{\lambda^3} |m^2 - 1| \ll 1 \quad (3.5)$$

m es el índice de refracción relativo de las partículas al medio. Sustituyendo en el lado izquierdo de esta expresión el valor del índice de refracción de

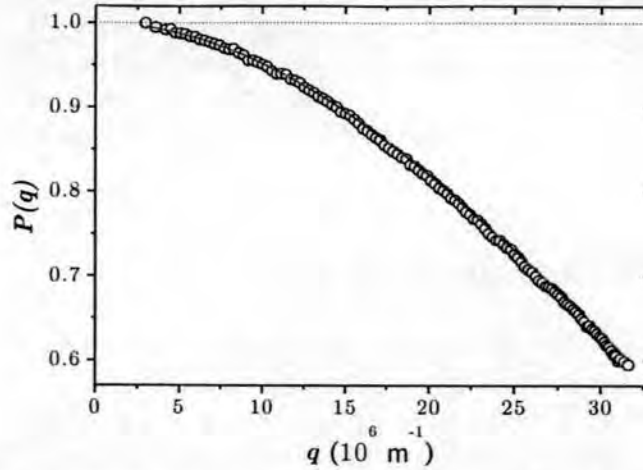


Figura 3.4: Factor de forma de las partículas coloidales. La línea continua corresponde al factor de forma según la teoría RGD.

las partículas, $n_p = 1.58$, el del agua $n_f = 1.33$, el radio de las partículas coloidales, 49.5 nm y la longitud de onda del láser, 488 nm, se obtiene un valor de 0.037 que es mucho menor que la unidad.

Otra magnitud de interés que aporta información sobre las características y comportamiento de las partículas coloidales es el factor de forma del sistema. Referenciando de nuevo el capítulo anterior, la teoría RGD predice que la intensidad dispersada viene dada por

$$I(q) = R\bar{\rho}P(q) \tag{3.6}$$

donde R sustituye al término constante que aparece entre corchetes en la expresión ???. La omisión del factor de estructura se justifica por la ausencia de fenómenos de estructura para un sistema diluido de partículas coloidales. Considerando que $P(q)$ tiende a 1 cuando el vector de dispersión tiende a cero, el factor de forma experimental se determina a partir de la relación anterior dividiendo la intensidad dispersada por $I(0)$, que se obtuvo extrapolando para valores de q pequeños. La figura 3.4 muestra el factor de forma experimental correspondiente a partículas de 99 nm de diámetro. Se observa que a bajos ángulos de dispersión, $P(q)$ tiende a la unidad como se esperaba y se aleja de ella a medida que aumenta el ángulo de dispersión. La línea continua corresponde a la predicción de la teoría RGD dada por la ecuación ???. En general, se observa buen acuerdo entre teoría y experimento.

Estas dos comprobaciones experimentales permiten confirmar que las partículas son ópticamente homogéneas y de pequeño tamaño comparado

con la longitud de onda de la radiación incidente. Otra conclusión interesante que merece la pena destacar, es la validez de la suposición que se hizo al principio acerca de la ausencia de correlación entre las partículas. De no haber sido cierta, no se habría observado buen acuerdo entre teoría y experimento. Se asegura de esta forma la correcta utilización de la teoría RGD.

3.2 Macromoléculas a adsorber

Cómo ya se ha comentado, el objetivo de este trabajo es estudiar como influye el estado de la superficie de las partículas coloidales en los procesos de agregación. Para realizar este estudio se eligió un látex cuya carga superficial permanece prácticamente invariante con las propiedades electroquímicas del medio tal que las características superficiales del mismo se alteran mediante la adsorción de macromoléculas. En concreto, se escogió una de las proteínas más estudiadas en la literatura como es la *Albumina de Suero Bovino* [116, 35, 129]. En esta Tesis se trabajará con la forma monomérica y con la forma agregada de dicha proteína, adsorbiendo distintas cantidades de las mismas para conseguir partículas con diferente grado de recubrimiento. Estas proteínas presentan una carga neta controlable mediante el *pH* del medio, propiedad que se va a utilizar en este trabajo para alterar la carga superficial de los complejos látex-proteína. En este epígrafe se describirá y expondrán las características más importantes de estas proteínas.

La *Albumina de Suero Bovino monomérica* (*BSA-m*) es una proteína globular constituida por cadenas polipeptídicas plegadas de modo que adoptan una forma esferoidal compacta presentando una elevada densidad de empaquetamiento con múltiples contactos de van der Waals. Biológicamente funciona como transportadora de ácidos grasos aniónicos en el flujo sanguíneo [142]. Tiene unas dimensiones de 11.6 nm \times 2.7 nm \times 2.7 nm, un peso molecular de 66411 g mol⁻¹ determinado a partir de la composición de aminoácidos y está formada por 583 aminoácidos en una cadena polipeptídica simple. La proteína contiene 17 puentes disulfuro y un grupo SH libre que puede dar lugar a dímeros covalentemente enganchados [142]. La molécula de *BSA* es sensible al medio que la rodea, alterando fácilmente su conformación mediante cambios de *pH*. Sakanaka y col. determinaron el potencial ζ de las moléculas de *BSA* en función del *pH* del medio de suspensión y sus resultados se muestran en la figura 3.5. Se observa una fuerte dependencia de la carga de la proteína con el *pH*, pasando de ser positiva a *pH* ácidos a ser negativa a *pH* básicos. El punto de inflexión de carga, conocido como punto isoelectrico (*p.i.*), es aquel en el que la carga neta de la proteína es nula y

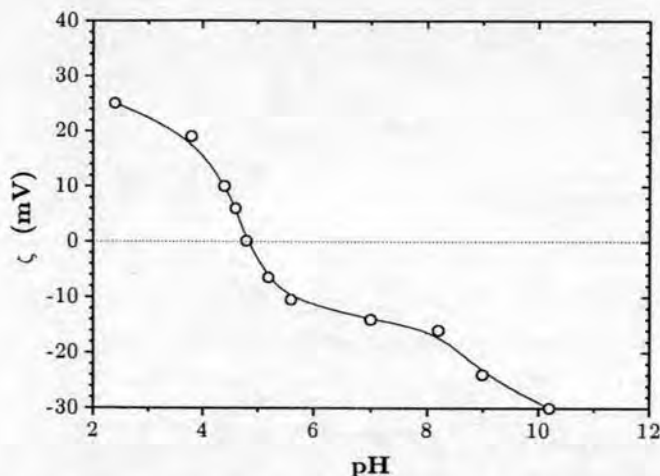


Figura 3.5: Potencial zeta de las moléculas de *BSA* según la referencia [**]

según la figura 3.5 se sitúa alrededor de pH 4.7 para la *BSA*. Se trata de una proteína de baja estabilidad estructural lo que implica que los cambios en la estructura de la proteína durante el proceso de adsorción resulten más fáciles. Este es un factor importante, ya que la molécula de *BSA* cambiará su estructura y distribución durante el proceso de adsorción, haciendo que su unión a la superficie del látex sea más fuerte y estable. La *Albúmina de Suero Bovino polimérica (BSA-p)* presenta las mismas características que la monomérica en relación al pH pero difiere de ella en las dimensiones. Una unidad de esta proteína se compone de un determinado número de subunidades monoméricas agregadas posiblemente enganchadas covalentemente mediante el grupo SH.

Las proteínas fueron purificadas por diálisis cambiándoles el agua durante varios días hasta conseguir no apreciar cambios en la conductividad del agua. A continuación la muestra se pasó por un filtro de baja afinidad por las proteínas con un tamaño de poro de $0.2 \mu m$, suministrado por la casa Millipores Corporation.

Una vez que la proteína se había purificado se determinó su concentración, c , a partir de la ley de Beer:

$$A = \kappa \times L \times c \quad (3.7)$$

donde A es la absorbancia de la muestra en estudio que se determinó con un espectrofotómetro Spectronic-601, Milton Roy. Las medidas se realizaron a una longitud de onda de 280 nm que es donde se produce el máximo de absorción de la *BSA* y donde la absorbancia específica de la proteína para

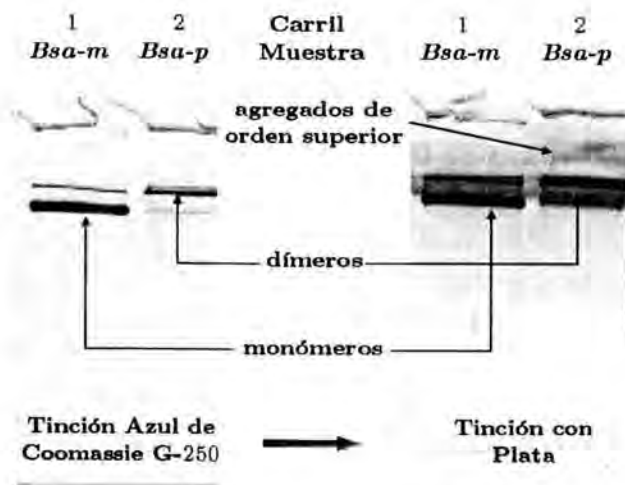


Figura 3.6: Electroforesis en geles de poliacrilamida para la *BSA-m* y *BSA-p*.

esa longitud de onda es $\kappa_{280} = 0.667 \text{ l g}^{-1} \text{ m}^{-1}$. La célula utilizada para medir la absorbancia fue una célula prismática de base rectangular y de camino óptico $L = 1 \text{ cm}$. La espectrofotometría es una técnica óptica donde se hace incidir un haz de luz, normalmente no polarizado, sobre la célula que contiene la muestra. La intensidad dispersada se puede describir con la ecuación ?? obtenida en el capítulo 2, donde el término $(\hat{n}_S \cdot \hat{n}_0)^2$ viene dado por $(1 + \cos^2 \theta) / 2$ como consecuencia de la no polarización de la luz incidente. En la práctica se mide la intensidad que llega a la célula, I_0 , y la que sale de ella en la misma dirección del haz incidente, $I(L)$, tal que la absorbancia de la muestra se define como:

$$A \equiv \log \frac{I_0}{I(L)} \quad (3.8)$$

La absorbancia se determina midiendo la intensidad para una célula con agua ultrapura y posteriormente para una célula con la muestra deseada. Las concentraciones finales fueron de 4.25 mg/ml y 4.04 mg/ml para la *BSA-m* y la *BSA-p* respectivamente. Una vez purificada y determinada la concentración de cada proteína, éstas se congelaron para su correcta conservación hasta el momento de ser utilizadas.

Para estimar cuantas subunidades integran una molécula de *BSA-p* se realizó una electroforesis en geles de poliacrilamida para la *Albúmina de Suero Bovino*. Esta experiencia se realizó en los laboratorios del Grupo de Mineralogía de la Universidad de Granada con la ayuda de Ángeles a quienes agradezco sus consejos y amabilidad. La electroforesis en placa con

geles de poliacrilamida es uno de los métodos más ampliamente utilizados en investigaciones biológicas para caracterizar y determinar la pureza de una muestra o para la determinación de la masa relativa de una proteína. Este método se basa en la separación de las proteínas a través de un campo eléctrico sobre un gel, en el seno de una solución tamponada: las moléculas cargadas migrarán a través de este campo siendo su movilidad función de su carga intrínseca (carga neta positiva o negativa de la proteína reflejada por la naturaleza de los aminoácidos cargados que contiene) y por imposición de una carga extrínseca (en este caso se le confiere una carga a las proteínas mediante una interacción de la misma con el dodecil sulfato de sodio, un surfactante iónico) [33]. Concretamente en este trabajo, se realizó un *electroforesis nativa*, donde la separación de los componentes de la mezcla se basa en las diferencias en su carga neta, tamaño y forma. La velocidad, v , a la que migra una molécula bajo la influencia de un campo eléctrico externo E , es directamente proporcional a la magnitud del campo y a la carga neta de la molécula z , e inversamente proporcional al coeficiente de fricción, f :

$$v = \frac{Ez}{f} \quad (3.9)$$

El valor del coeficiente de fricción depende de la forma de la molécula [59]. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.6. Para poner de manifiesto las bandas de proteína en un gel de electroforesis, es común el uso de colorantes como el azul de Coomassie G-250. La forma aniónica del colorante en solución acidificada se une con las proteínas formando un complejo. Generalmente se puede detectar en una banda de 0.2 – 0.5 μg de proteína. Sin embargo, existe otra técnica 100 veces más sensible que la tinción con azul de Coomassie y es la tinción con plata la cual tiene la habilidad de detectar hasta 0.38 ng/mm^2 de BSA. El mecanismo básico de la tinción de plata es la reducción del nitrato de plata a plata metálica permitiendo la deposición de los granos de plata en la banda de proteína [33]. En la figura 3.6 la primera imagen corresponde a la tinción con azul de Coomassie G-250 mientras que la segunda corresponde a la tinción con plata. En las dos imágenes, el carril 1 corresponde a la BSA-*m* y el carril 2 a la BSA-*p*. Ambos se compararon con un carril patrón formado por proteínas modelo de peso molecular conocido. En la imagen a) la banda principal que aparece en el carril 1 indica que la BSA-*m* es la proteína que se encuentra en mayor proporción existiendo una pequeña fracción de forma dimerica. En el carril 2 la BSA-*p*, efectivamente corresponde con lo esperado pues la muestra está compuesta por una fracción pequeña del monomero y una mayor fracción del dímero. Posteriormente el gel fue teñido con plata para obtener más información acerca de la BSA-*p*. Los resultados se muestran en la imagen

b) donde claramente se puede observar que en el canal 2 aparecen fracciones pequeñas de agregados de alto peso molecular que no entraron al gel separador. Además en el canal 1 es fácil observar que la proporción de monómeros es muy superior a la de dímeros. Concluimos por tanto, que la *BSA-m* está formada prácticamente por unidades monoméricas individuales mientras que la *BSA-p* se compone fundamentalmente de unidades formadas de dos o más monómeros.

3.3 Complejos látex-proteína

La preparación de los complejos látex-proteína consiste en la adsorción de diferentes cantidades de proteína en la superficie de las partículas. La cantidad adsorbida se controla mediante las correspondientes isotermas de adsorción que representan la cantidad de proteína adsorbida en función de la inicialmente añadida a la dispersión coloidal.

Los experimentos de adsorción se realizaron con un volumen total de 5 ml y una cantidad constante de material sólido, en este caso se utilizaron 0.4 m^2 de superficie disponible para la adsorción de macromoléculas. Para el medio de adsorción se eligió un tampón acetato de baja fuerza iónica (2 mM) ajustado a *pH* 4.7, que corresponde con el *p.i.* de la *BSA*. Numerosos trabajos muestran que las condiciones de máxima adsorción se dan justamente en el *p.i.* de la proteína [129, 123]. Se prepararon 10 tubos en cada uno de los cuales se añadió una determinada cantidad de tampón y de proteína. La concentración final de proteína en cada tubo se confirmó mediante una medida de absorbancia. Posteriormente, se añadió la cantidad de látex correspondiente a los 0.4 m^2 de superficie para completar los 5 ml de volumen total en cada tubo. Las muestras se incubaron en un baño con agitación suave a una temperatura de 25°C . Estudios previos sobre cinéticas de adsorción, indican que el proceso ocurre muy rápidamente, observándose que no hay variación alguna en la cantidad que se adsorbe para tiempos de adsorción superiores a 3 min [53, 95]. Tras la incubación las muestras se centrifugaron para separar los complejos látex-proteína sedimentados de la proteína no adsorbida que se mantiene en suspensión. Los procesos de centrifugación se realizaron en una ultracentrífuga modelo *L8-M* de la casa Beckman perteneciente al Departamento de Bioquímica de la Universidad de Granada a cuya directora Dra. Boris agradezco la amabilidad que me mostraron en todo momento. Tras separar sedimento y sobrenadante, este último se filtró para eliminar posibles partículas de poliestireno que aun pudieran quedar en suspensión. El filtro utilizado era de baja afinidad por las proteínas para evitar la adhesión de ellas al filtro. Se midió la absorbancia

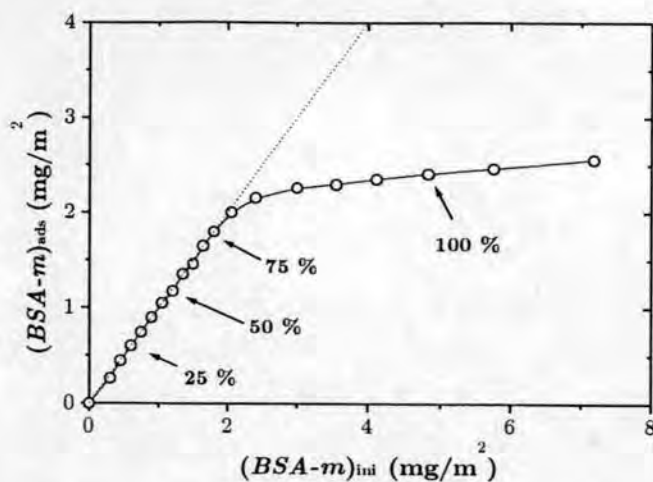


Figura 3.7: Isoterma de adsorción para la BSA-m.

del líquido filtrado para determinar la cantidad de proteína no adsorbida a partir de la cual se obtiene la proteína adsorbida considerando la cantidad inicial añadida.

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran las isotermas de adsorción correspondientes a la BSA-m y BSA-p respectivamente. En cada figura se representa dos isotermas intercaladas lo que garantiza la reproducibilidad de las mismas. Cada curva representa la cantidad de proteína adsorbida en función de la cantidad de proteína inicial ambas normalizadas por unidad de superficie de las partículas. Se observa un primer tramo lineal donde toda la proteína añadida se adsorbe, lo que indica que la superficie de las partículas presenta una alta afinidad para la adsorción. La segunda parte de la curva indica que parte de la proteína inicialmente añadida se ha adsorbido pero aún quedan restos en disolución. El nivel final corresponde a superficies completamente recubiertas lo que permite seleccionar muestras con diferentes grados de recubrimiento. Las flechas que se muestran en las figuras indican regiones con diferentes grados de recubrimiento de cada una de las cuales se eligió una muestra para los experimentos de agregación. De la región de saturación se eligió el recubrimiento de 100 % y de la región de alta afinidad se eligieron las muestras de 75%, 50% y 25%. La adsorción de la proteína sobre la superficie del látex puede producirse en múltiples orientaciones y dependerá de la distribución de carga y de la localización de las zonas hidrofóbicas de la proteína. Para látex con grupos superficiales negativos, Shirahama y col. [129] concluyen que la adsorción se produce por el semieje mayor de la proteína.

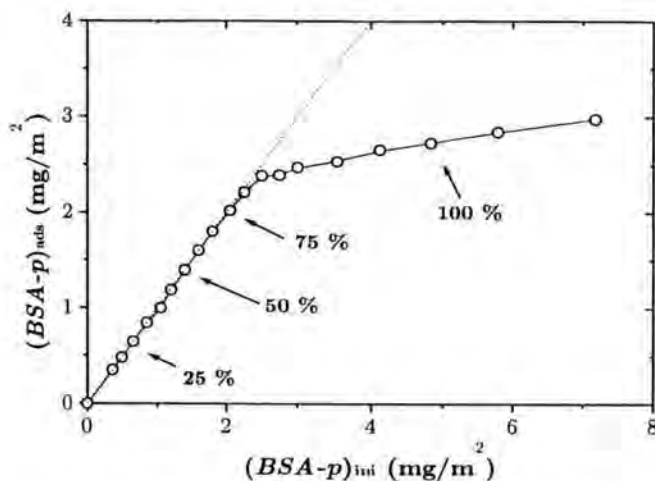


Figura 3.8: Isotherma de adsorción para la BSA-p.

El sedimento obtenido tras el proceso de centrifugación contiene las partículas coloidales con la proteína adsorbida que es lo que nos interesa para el estudio de los procesos de agregación. La resuspensión se realizó añadiéndole al sedimento agua tamponada a pH 7 para garantizar la estabilidad de los complejos látex-proteína y con ayuda de la punta de ultrasonidos. Esta fue la parte más crítica de todo el proceso, siendo la resuspensión extremadamente complicada debido al pequeño tamaño del látex y a la exhaustiva limpieza a que fue sometido, recordemos que se eliminó el surfactante que en principio ayudó a estabilizar el látex. Finalmente, se obtuvieron complejos estables gracias a la optimización de todos los parámetros que intervienen en las fases de incubación, centrifugación y resuspensión. Sin embargo, la cantidad de proteína adsorbida fue independiente de las condiciones de incubación y de las de centrifugación. Para comprobar el grado de resuspensión conseguido se midió el tamaño de los complejos mediante dispersión dinámica de luz obteniéndose diámetros entre 100 y 112 nm dependiendo de la cantidad de proteína adsorbida. Previamente a realizar los procesos de agregación se aseguraba la estabilidad de los complejos comprobando que el tamaño de los mismos se mantenía con el tiempo.

También se comprobó que la proteína no se desorbía con el tiempo, para ello se volvieron a centrifugar los complejos obtenidos y de nuevo se midió la absorbancia del sobrenadante. Sin embargo, los complejos que se utilizaron en los procesos de agregación solo fueron centrifugados en una ocasión y los que se utilizaron para comprobar la no desorción no volvieron a ser redispersados. Los resultados de ausencia de desorción están en buen

acuerdo con otros trabajos existentes en la literatura [35] donde no se observa desorción al cambiar el pH del medio siempre que la adsorción inicial se haya realizado en el punto isoeléctrico de la *BSA*. Si observan desorción cuando la adsorción se realizó a un pH diferente del correspondiente al punto isoeléctrico.

3.4 Selección de las condiciones experimentales

En esta Tesis Doctoral se propone estudiar la influencia que las propiedades superficiales de las partículas coloidales tienen en el mecanismo de agregación y en la estructura de los agregados que se forman. El objetivo fue elegir un sistema coloidal modelo al que se le pudiese modificar y controlar las propiedades superficiales (según el efecto que interesara estudiar). De especial interés en este trabajo es el estudio de la influencia del grado de recubrimiento superficial, de la densidad superficial de carga de los complejos látex-proteína, del alcance de la interacción repulsiva de origen electrostático y del estado de agregación de la macromolécula a adsorber. A continuación se exponen las condiciones experimentales seleccionadas para cada uno de estos parámetros.

3.4.1 Grado de recubrimiento superficial

Los sistemas coloidales libres de macromoléculas adsorbidas presentan mecanismos de agregación bien definidos mediante los regímenes de agregación controlados por difusión, reacción o mecanismos de agregación intermedios dependiendo del alcance de la interacción repulsiva existente entre las partículas. También las estructuras que se forman se pueden caracterizar en el marco de estos regímenes. Por otro lado, cuando la superficie de las partículas coloidales se encuentra totalmente recubierta de macromoléculas suelen aparecer mecanismos de estabilización estérica que previenen la agregación del sistema. Sin embargo, a recubrimientos intermedios se espera que predomine el mecanismo de puenteo acelerando los procesos de agregación. Estos comportamientos indican que la influencia del grado de recubrimiento superficial en los procesos de agregación es fundamental. Para determinar el cambio de un tipo de mecanismo a otro o la manifestación simultánea de ellos se seleccionaron los siguientes recubrimientos: 0 %, 25 %, 50 %, 75 % y 100 %.

3.4.2 Densidad superficial de carga de los complejos

La densidad superficial de carga de un sistema se controla experimentalmente mediante el pH del medio de suspensión. En este trabajo se eligió un sistema coloidal cuya densidad superficial de carga permanecía prácticamente constante con el pH de la fase acuosa. Al adsorberle una determinada cantidad de proteína se produce un apantallamiento de la carga de las partículas en la región donde se ha producido la adsorción. Sin embargo, dependiendo del estado de carga de las macromoléculas, la densidad superficial del látex se verá alterada de diferente forma y por tanto, el comportamiento del sistema látex-proteína vendrá determinado por el estado de carga que presenten las macromoléculas. Recordemos que el $p.i.$ de la *BSA* era de pH 4.7, lo que implica que en esas condiciones la proteína presenta una carga neta superficial nula, es decir tiene el mismo número de cargas positivas y negativas. La figura 3.5 indica que a pH superiores la proteína se encuentra cargada negativamente y si el pH de la fase acuosa es inferior al $p.i.$ de la *BSA* la proteína presentará carga positiva. De acuerdo con este comportamiento se eligieron tres pH diferentes correspondientes a cada una de las regiones anteriores: pH 3 donde la proteína presenta carga neta positiva opuesta a la carga negativa superficial del látex; pH 4.8 donde la aportación de carga de la proteína al sistema es nula; pH 9 donde la carga de la proteína incrementa la carga inicial del látex. Se esperan importantes diferencias en los comportamientos de agregación de los complejos una misma cobertura pero diferente carga neta del sistema.

Con objeto de comprobar si las condiciones experimentales elegidas hasta el momento realmente ponen de manifiesto diferencias significativas en los procesos de agregación confirmando así nuestras especulaciones iniciales, se decidió realizar un estudio preliminar. La figura 3.9 muestra el tamaño de los complejos látex-*BSA-p* con diferente grado de cobertura superficial a pH 3, pH 4.8 y pH 9. Las líneas discontinuas muestran el tamaño inicial de los complejos. Las medidas se realizaron una hora después de haber mezclado una muestra monodispersa con una disolución de electrolito. A la vista de la figura 3.9 se observa la gran influencia que el grado de recubrimiento superficial tiene en los procesos de agregación como ya presupusimos en la sección anterior. A groso modo, resulta interesante el cambio gradual entre la importante respuesta que la muestra sin proteína tiene ante la agregación y la ausencia de este fenómeno en partículas totalmente recubiertas. Fijándonos ahora en un recubrimiento y en una concentración salina dada se observa el efecto que el pH del medio tiene en los procesos de agregación. Para partículas no recubiertas el pH no influye de forma apreciable, como se esperaba del análisis de la figura 3.1, donde la carga del látex se mantenía prácticamente

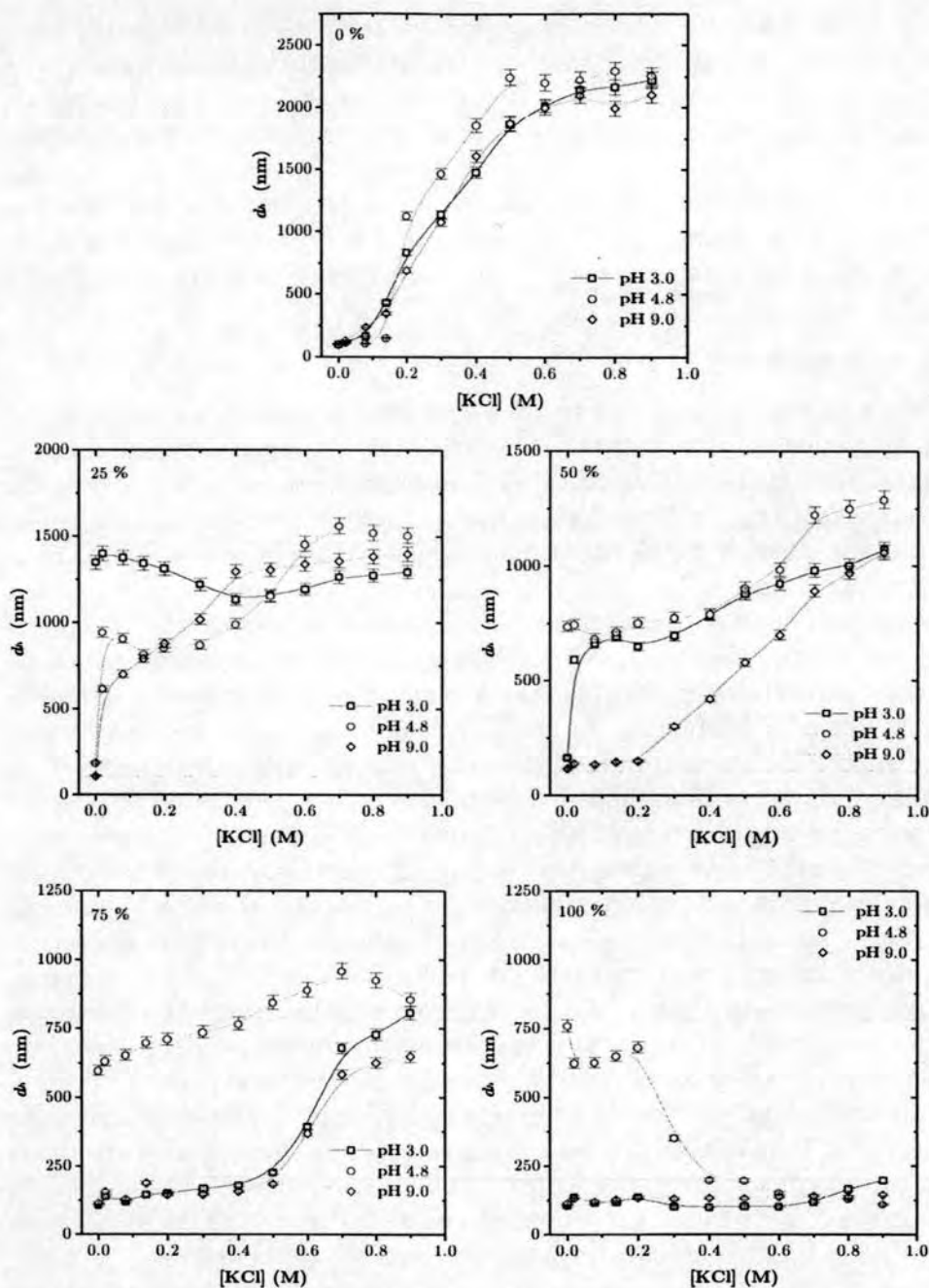


Figura 3.9: Tamaño medio de los agregados formados a partir de unidades látex-BSA-*p* con diferente cobertura superficial. Se muestra la influencia que las propiedades electroquímicas de la fase acuosa tiene en los procesos de agregación. La línea horizontal corresponde al tamaño inicial de los complejos.

constante con el pH . La influencia de este parámetro resulta especialmente interesante cuando hay proteína adsorbida revelando el importante papel que el estado de la carga de las macromoléculas tiene en los procesos de agregación. A altos recubrimientos parece existir cierta analogía cuando el medio es muy ácido y muy básico, mostrando diferente comportamiento cuando la macromolécula tiene carga neta nula. Las mayores diferencias se observan para recubrimientos intermedios donde el estado de carga de la proteína revela importantes cambios en el mecanismo de agregación.

3.4.3 Interacción repulsiva electrostática

El alcance de la interacción repulsiva electrostática entre dos partículas coloidales depende del grosor de la doble capa eléctrica que experimentalmente se controla con la concentración de electrolito presente en la fase acuosa. A altas concentraciones la doble capa se encuentra muy comprimida, lo que implica una disminución de la interacción repulsiva y un descenso del máximo de la barrera de potencial. En estas condiciones, aumenta la probabilidad de que las partículas superen la barrera de potencial electrostático y puedan agregar en el mínimo primario. A medida que disminuye la concentración de electrolito aumenta el grosor de la doble capa, predominando la interacción repulsiva entre las partículas. La barrera de potencial repulsivo crece y con ella la imposibilidad de que las partículas puedan superarla y agregar en el mínimo primario. Cuando la concentración salina es baja no se observa agregación, pues las partículas no pueden superar la barrera de repulsión y permanecen estables en suspensión. La pregunta sería, ¿cómo se alteran estos mecanismos de agregación cuando hay macromoléculas adsorbidas en la superficie de las partículas? en este caso, dependiendo del grado de cobertura se pueden establecer puentes entre dos partículas dando lugar a un mecanismo de puenteo simultáneo al de coagulación o incluso puede producirse la agregación mediante el contacto entre dos macromoléculas adsorbidas. Son muchos e interesantes los diferentes procesos de agregación que se pueden estudiar combinando de forma adecuada todos los parámetros introducidos en el sistema. Para seleccionar las concentraciones de electrolito se estudió el tamaño medio de los agregados en función de la concentración salina cuando se fijaba el pH del medio. Los resultados se muestran en la figura 3.10 para los tres pH y los cinco recubrimientos previamente seleccionados.

En el caso de partículas no recubiertas se observa que el tamaño de los agregados crece cuando aumenta la concentración de electrolito independientemente del pH del medio. Por el contrario, las condiciones electrolíticas del medio no alteran la estabilidad de las partículas totalmente recubiertas indicando el predominio de la estabilidad estérica del sistema. Sin embargo,

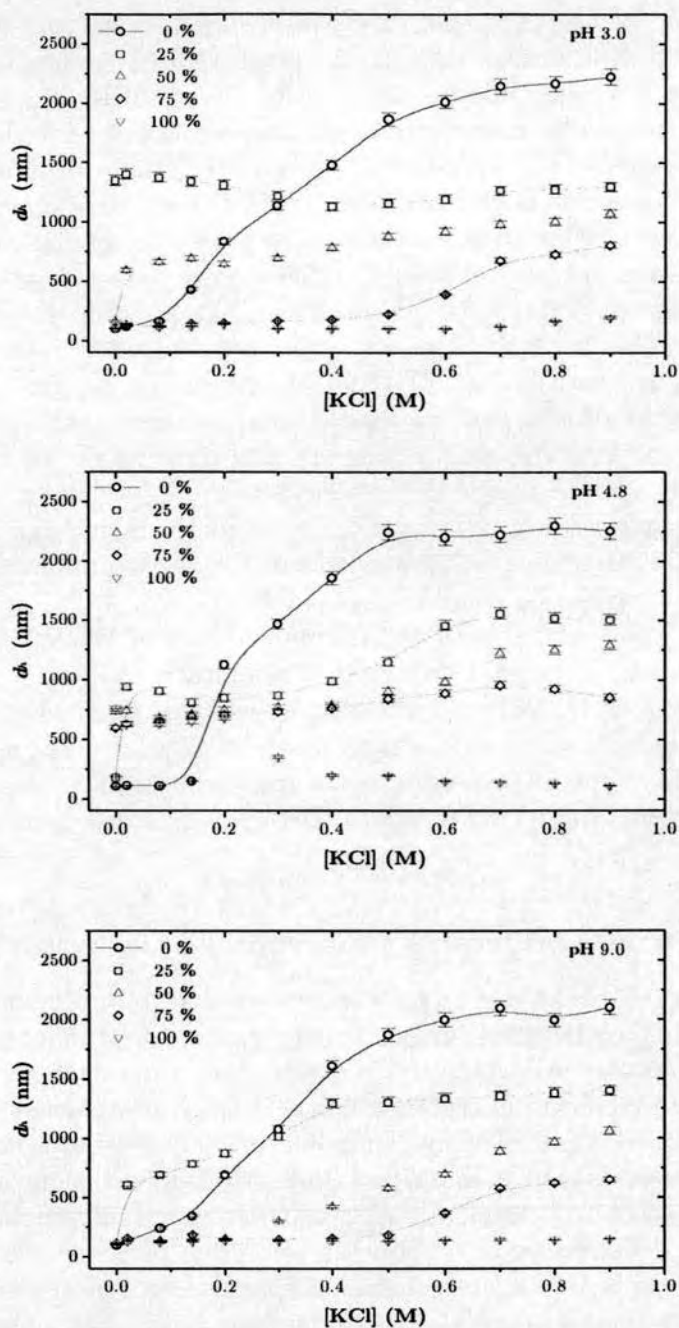


Figura 3.10: Influencia de la concentración de electrolito en los procesos de agregación como función del grado de cobertura superficial y del pH de la fase acuosa.

es de especial interés la agregación mostrada por este sistema a muy bajas concentraciones de electrolito cuando la proteína presenta carga neta nula, mostrando el predominio de algún mecanismo adicional que anule la estabilidad estérica. Este mismo efecto se observa para el resto de los recubrimientos y también a pH 3 cuando el 25 % y 50 % de la superficie tienen proteína cargada positivamente. También resulta interesante observar como los procesos de agregación se ven potenciados para una cobertura del 25 % independientemente del pH del medio indicando que esta cobertura podría ser la más óptima para dar lugar al mecanismo de puenteo entre los complejos. A la vista de los resultados experimentales se seleccionaron cuatro concentraciones de electrolito: i) 0.700 M, superior a la *c.c.c.* de las partículas descubiertas, donde se espera que la doble capa eléctrica esté comprimida y se formen estructuras debido únicamente a la difusión de los agregados. En la figura 3.10 se muestra que en presencia de proteína debe existir algún otro mecanismo que retrase la formación de estructuras de igual tamaño a las obtenidas con partículas sin cobertura; ii) 0.050 M, una concentración muy pequeña con objeto de resaltar el papel de la carga de las proteínas en la interfase sólido-líquido; iii) 0.495 M, coincidente con la *c.c.c.* del látex y donde se produce el cambio de agregación lenta a rápida; iv) 0.250 M donde se espera que predomine la interacción entre las partículas. Con este intervalo de concentraciones de electrolito se pretende estudiar si se puede establecer alguna región de transición entre agregación rápida y lenta similar a la existente entre *DLCA* y *RLCA* para partículas sin cobertura superficial [108].

3.4.4 Influencia de diferentes macromoléculas adsorbidas

Otro de los aspectos de interés en este trabajo es determinar como el mecanismo de agregación y la estructura de los agregados se ven influidos cuando cambian las moléculas adsorbidas. Con objeto de minimizar las variables que se ponen de manifiesto al trabajar con diferentes proteínas, se eligieron dos proteínas formadas por el mismo monómero: una en estado monomérico (*BSA-m*) y otra en estado polimérico (*BSA-p*). Ambas tienen las mismas propiedades y características siendo el tamaño su única diferencia. Sin embargo, también debemos tener en consideración que para unas condiciones electroquímicas de la fase acuosa dadas el aporte de carga al sistema va a depender de la unidades monoméricas que formen la proteína. Cuando una unidad de *BSA-m* se adsorbe en la superficie de las partículas aportará una determinada carga dependiendo del pH del medio pero, si la unidad que se absorbe está formada por varias subunidades monoméricas la carga aportada será mayor, y por tanto la carga neta del sistema látex-proteína será

diferente modificando de esta forma las interacciones electrostáticas responsables de un proceso de agregación. Por otro lado, cabe pensar que una macromolécula de mayor tamaño tendrá más facilidad para formar puentes entre dos partículas dando mayor importancia al mecanismo de puenteo frente a la coagulación o a la floculación débil.

Finalmente, se concluye esta sección con un resumen de las condiciones experimentales de medida seleccionadas. Se realizaron estudios de agregación para tres pH diferentes (pH 3, pH 4.8 y pH 9), para cada pH se seleccionaron cuatro concentraciones de electrolito (0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M) y para cada concentración de electrolito, se estudiaron cinco recubrimientos de proteína (0 %, 25 %, 50 %, 75 % y 100 %). Este estudio se realizó para dos proteínas diferentes (*BSA-m* y *BSA-p*).

3.5 Determinación experimental de los parámetros estructurales y cinéticos.

En esta sección se presenta el método experimental seguido para extraer información característica de un proceso de agregación coloidal a partir de las medidas de dispersión de luz. La primera parte se centra en la obtención de la dimensión fractal a partir del comportamiento de la evolución temporal de la intensidad dispersada como función del vector de dispersión. Los parámetros cinéticos se extraerán del crecimiento del tamaño medio de los agregados. En la última parte de esta sección se estudiará el efecto de la rotación de los agregados en la cinética de agregación.

3.5.1 Dimensión fractal de los agregados

Los agregados coloidales desarrollan una estructura que se describe mediante la geometría fractal. La dispersión estática de luz proporciona un método directo para determinar la estructura interna de los agregados con la ventaja de ser una técnica no intrusiva. Recordemos que la dispersión estática de luz promedia temporalmente la intensidad dispersada por los constituyentes del sistema y la relación de este promedio con el vector de dispersión proporciona la información estructural de los agregados que se cuantifica mediante la dimensión fractal.

En el apartado ?? se mostró que la dependencia de la intensidad dispersada con el vector de dispersión está estrechamente relacionada con las escalas de longitud características de los dispersores. Para valores de q comprendidos entre $R_h^{-1} \ll q \ll a^{-1}$, la extensión espacial de las fluctuaciones estudiadas en un experimento de dispersión son pequeñas comparadas con

el radio del agregado, R_h , pero grandes comparadas con el radio del monómero, a . Entre este intervalo de distancias, la función de correlación de pares característica de un agregado fractal presenta una forma en ley de potencias. La intensidad dispersada medida en un experimento de dispersión, que es la transformada de Fourier de la función de correlación, muestra la correspondiente caída en ley de potencias frente al vector de dispersión,

$$I(q) \sim q^{-d_f} \quad (3.10)$$

y la dimensión fractal se determina desde la pendiente de la intensidad dispersada.

Se ha mostrado la importancia que tiene el tamaño inicial de las partículas coloidales para determinar experimentalmente la dimensión fractal de los agregados. Esta fue una de las principales razones consideradas para elegir el látex presentado en la primera sección de este capítulo. Las partículas coloidales tienen un tamaño de $a = 49.5 \text{ nm}$ lo que impone que el límite superior de q para determinar la dimensión fractal sea de $2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. El límite inferior vendrá determinado por el tamaño del agregado en cada tiempo del proceso de agregación. En los primeros instantes los agregados formados son pequeños y el intervalo característico de q correspondiente al régimen fractal apenas es significativo. Para agregados grandes, el límite inferior se desplaza a valores de q más pequeños. En este momento es importante considerar las limitaciones del dispositivo experimental empleado en este trabajo. A partir de un tiempo de agregación, las estructuras formadas tendrán un tamaño mayor que $2.98 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ que es justamente el valor de q correspondiente a un ángulo de dispersión de 10° , que es el límite angular inferior accesible experimentalmente.

La figura 3.11 muestra la dependencia de la intensidad dispersada con el vector de dispersión para diferentes tiempos de agregación. En $t = 0 \text{ min}$ la intensidad dispersada es simplemente el factor de forma de las partículas individuales. Para tiempos grandes de agregación y dentro del intervalo adecuado de q , se muestra el comportamiento en ley de potencias característico de los agregados fractales. La curvatura de $I(q)$ para tiempos intermedios se debe al hecho de que la luz se dispersa por una distribución de agregados más pequeños que q^{-1} . Es especialmente interesante destacar que descartando los primeros estados de la fase de crecimiento, la dimensión fractal es independiente del estado de agregación alcanzando un comportamiento asintótico independiente del tiempo. En la agregación mostrada en el figura 3.11 la dimensión fractal obtenida es de $d_f = 2.03$ en buen acuerdo con los valores teóricos y de simulación correspondientes al régimen de agregación *RLCA*. Se ha presentado una agregación lenta para poder ver la evolución

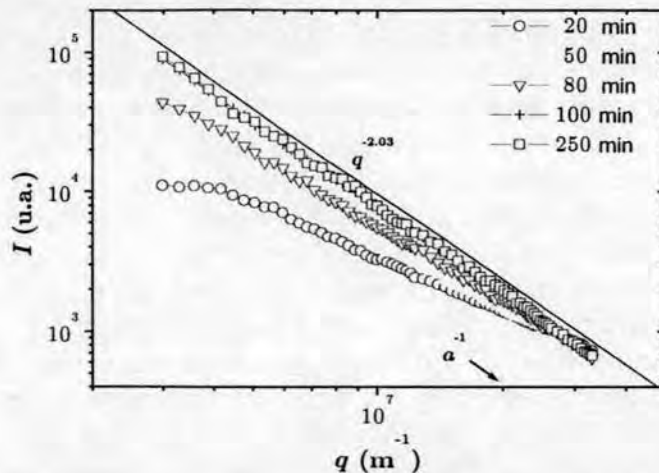


Figura 3.11: Evolución temporal de la intensidad dispersada correspondiente a un proceso de agregación lenta. Del comportamiento asintótico se determina la dimensión fractal de los agregados.

temporal de la intensidad de forma clara. Como se verá en los capítulos de resultados, las agregaciones rápidas medidas en este trabajo alcanzan el régimen fractal en un tiempo de agregación relativamente corto.

Concluimos que en las agregaciones presentadas en este trabajo, las dimensiones fractales se obtienen en una década del vector de dispersión acotada por los valores de $2.98 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ y $2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Los límites vienen determinados por las dimensiones de las partículas individuales y por el menor ángulo de dispersión accesible experimentalmente por el dispositivo. De este forma, se garantiza un número considerable de puntos experimentales para realizar el ajuste y determinar la dimensión fractal.

3.5.2 Información cinética de un sistema agregando

En esta sección se presenta el método seguido para la obtención de los parámetros cinéticos característicos de un proceso de agregación a partir de las medidas de dispersión dinámica de luz.

Función de autocorrelación

Como se mostró en la sección ?? la técnica de dispersión dinámica de luz proporciona información del coeficiente de difusión de las partículas mediante el análisis de la función de autocorrelación del campo eléctrico dispersado. A partir de éste y mediante la relación de Einstein-Stokes se calcula el radio

de las partículas. El problema surge cuando en lugar de partículas esféricas tenemos cuerpos con diferente geometría como pueden ser los agregados. Además, en un instante dado de un proceso de agregación coexistirán en el volumen de dispersión agregados de diferente tamaño por lo que la luz detectada será una media de la luz dispersada por cada uno de los agregados. Por tanto, la técnica de dispersión dinámica de luz no permite separar la información sobre cada agregado sino que tendremos acceso únicamente a las propiedades medias del sistema.

La función de autocorrelación de un sistema que evoluciona con el tiempo no será una exponencial simple sino que viene dada por una suma de exponenciales independientes. El análisis de la misma es complejo puesto que no se puede discernir la aportación realizada por cada tipo de agregado. La solución ahora se plantea en base al método de los cumulantes propuesto por Koppel [76]. Este método consiste en desarrollar en serie de potencias el logaritmo de la función de autocorrelación de campo:

$$\ln [\hat{g}_E(\vec{q}, \tau)] = -\mu_1\tau + \mu_2\frac{\tau^2}{2!} + \mu_3\frac{\tau^3}{3!} + \dots \quad (3.11)$$

donde los coeficientes μ_i son los cumulantes de la distribución de tamaño de los agregados. En este desarrollo los términos de orden superior al segundo se desprecian para tiempos de correlación pequeños, como son los empleados en dispersión dinámica de luz. Finalmente, ajustando un polinomio de segundo grado al logaritmo de la función de autocorrelación de campo se obtiene el coeficiente de difusión medio de los agregados a partir del primer cumulante. En la figura se muestra la función de autocorrelación del campo eléctrico correspondiente a la de la intensidad mostrada en la figura . La línea continua es el ajuste por cumulantes realizado y el valor de los cumulantes aparece en

Observemos que para una muestra monodispersa, la función de autocorrelación de campo viene dada por una exponencial simple cuyo logaritmo neperiano es una línea recta con pendiente constante y proporcional al coeficiente de difusión de las partículas, ver figura. En este caso el método de los cumulantes vendría dado por un polinomio de primer orden. Para una muestra polidispersa, la función de autocorrelación de campo es una multi-exponencial tal que su logaritmo no es una función lineal de τ . Este alejamiento de la linealidad se utiliza para medir la polidispersidad del sistema. Según lo expuesto, el primer cumulante proporciona el coeficiente de difusión de los dispersores mientras que μ_2 da información de la polidispersidad de la misma, Q ,

$$Q \equiv \frac{\mu_2}{\mu_1^2} \quad (3.12)$$

Esta definición indica que el índice de polidispersidad es una medida de la anchura relativa de la distribución de tamaños y es una cantidad de interés en los estudios de agregación puesto que da información sobre el estado de agregación del sistema. Para una muestra monodispersa, la distribución de tamaños es una gaussiana centrada en el valor del coeficiente de difusión de las partículas. Cuanto más monodispersa sea la muestra, más estrecha será la gaussiana. En un sistema que agrega se observa un desplazamiento temporal de la gaussiana así como un ensanchamiento de la misma provocado por el aumento de polidispersidad en la muestra. Este ensanchamiento dependerá del régimen de agregación y por tanto, del número de especies diferentes que estén presentes simultáneamente en la muestra.

Parámetro de escalado temporal

En el primer capítulo se expuso como la solución de escalado temporal obtenida de la ecuación de Smoluchowski para tiempos largos de agregación permite extraer información física de un sistema que evoluciona con el tiempo. El ejemplo más inmediato aplicable a los datos obtenidos con dispersión dinámica de luz, es el comportamiento del tamaño medio de los agregados a tiempos largos de agregación. Para una suspensión de nanopartículas el tamaño se obtiene a partir del coeficiente de difusión mediante la relación de Einstein-Stokes. Para un sistema coloidal que agrega, la conversión más utilizada en la literatura es la de emplear una expresión similar a la de Einstein-Stokes pero sustituyendo el radio de la partícula por un radio hidrodinámico medio del agregado

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (3.13)$$

Considerando kernels homogéneos la evolución temporal del radio medio del agregado presenta una forma en ley de potencias cuyo argumento contiene al parámetro de homogeneidad λ ,

$$R_h(t) \sim t^{\frac{1}{d_f(1-\lambda)}} \quad (3.14)$$

Recordemos que λ relaciona la reactividad de dos agregados grandes con la de dos agregados pequeños y por tanto, caracteriza el mecanismo de agregación. Es interesante resaltar que esta relación incluye la geometría de los agregados mediante la dimensión fractal. La ecuación 3.14 es válida únicamente para un kernel con $\lambda < 1$. Representando la función $R_h(t)$ en escala logarítmica se puede ajustar una línea recta a tiempos largos, cuya pendiente depende de λ y de la d_f . En el caso del kernel constante, la teoría predice

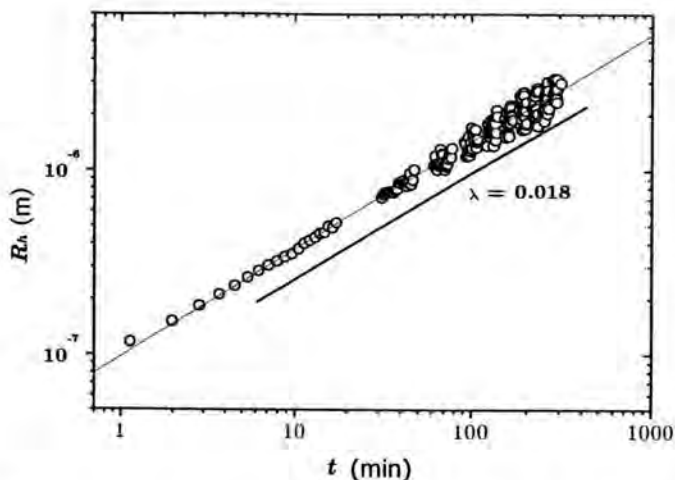


Figura 3.12: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados. Del comportamiento a tiempos largos se extrae información sobre el mecanismo de agregación a través del parámetro λ .

$\lambda = 0$ situación que corresponde a un proceso de agregación controlado únicamente por la difusión de los agregados. A medida que las interacciones entre las partículas empiezan a ser importantes, el parámetro de homogeneidad crece y tiende a la unidad. Cuando $\lambda = 1$ el crecimiento del tamaño medio de los agregados es exponencial y el régimen de agregación está controlado por la interacción entre los agregados (*RLCA*). Los resultados que se encuentran en la bibliografía para el parámetro de homogeneidad, están en buen acuerdo con el predicho por la teoría cuando los agregados crecen bajo condiciones *DLCA* [12, ?, 44, 46, 5, 140]. Sin embargo, cuando el régimen de agregación es *RLCA*, se encuentran valores experimentales de λ mayores que 0.5 aunque es difícil llegar a la unidad [12, ?, 140, 153, 162].

La figura 3.12 muestra la evolución temporal del tamaño medio de los agregados para las partículas de látex sin recubrir. La agregación fué inducida a altas concentraciones de electrolito, concretamente a 0.700 M de KCl. La curva presenta un comportamiento en ley de potencias para tiempos grandes de agregación en buen acuerdo con las predicciones teóricas. Los huecos observados en la curva corresponden a barridos angulares realizados en modo estático que permiten controlar la evolución de la estructura de los agregados para finalmente dar la dimensión fractal de los mismos. El ajuste de la pendiente en la figura 3.12 y la dimensión fractal obtenida por dispersión estática de luz proporcionan el parámetro λ y por tanto, información sobre el mecanismo de agregación. En el ejemplo aquí presentado se obtuvo

un valor de $\lambda = 0.018$, en buen acuerdo con los valores que aparecen en la bibliografía para un mecanismo de agregación controlado por la difusión de los agregados.

El método aquí expuesto será el seguido en todas las agregaciones presentadas en esta tesis para obtener el parámetro de homogeneidad de Van Dongen y Ernst.

Velocidad de agregación

La velocidad de agregación se define como una única constante cinética que describe los primeros instantes de un proceso de agregación. En este trabajo, la velocidad de agregación se obtiene a partir de los momentos de la distribución de tamaño de los agregados. Recordemos que la cinética de un proceso de agregación se describe a través de la evolución temporal de la distribución de tamaño mediante un sistema de ecuaciones propuesto por von Smoluchowski:

$$\frac{dc_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j/i+j=n}^{\infty} k_{ij}c_i c_j - c_n \sum_{i=1}^{\infty} k_{ni}c_i \quad (3.15)$$

Como ya se expuso en el primer capítulo, este sistema de ecuaciones da cuenta de la variación temporal de la concentración de agregados de tamaño n . Gran parte del comportamiento general de las soluciones de la ecuación 3.15 se estudia analizando los momentos de la distribución de tamaño. El momento α -ésimo de una distribución de tamaños c_n se define como [137]

$$M_\alpha \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha c_n \quad (3.16)$$

donde la constante α no representa necesariamente un número entero.

Los momentos se relacionan con distintos promedios de la distribución de tamaños. El momento de orden cero, $M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} c_n$, corresponde con la concentración total de agregados en el sistema. Para $\alpha = 1$ se obtiene $M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n$ que representa la concentración total de partículas constituyentes de los agregados. M_1 es proporcional a la masa y el volumen total de los agregados. En ausencia de cambios de fase, este momento debe mantenerse constante durante todo el proceso de agregación. Los momentos de orden $\alpha \geq 2$ representan un tipo de promedio ponderado de la distribución de tamaño.

La evolución temporal del momento M_α se encuentra multiplicando la

ecuación 3.15 por n^α y sumando sobre α ,

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\infty} [(i+j)^\alpha - j^\alpha - i^\alpha] k_{ij} c_i c_j \quad (3.17)$$

Para kernels homogéneos, la ecuación de Smoluchowski presenta una solución de escalado de la forma $c_n = M_1 s^{-2} \Phi(n/s)$, donde la dependencia temporal se encuentra únicamente en la función $s(t)$ [146]. El escalado implica que la forma relativa de la distribución es constante y por lo tanto es una función universal de la variable $x = n/s$, independiente de la distribución inicial. Considerando la solución de escalado y que el kernel es homogéneo con grado λ , la ecuación 3.17 se reescribe como

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = s(t)^{\alpha+\lambda-2} M_1^2 I_\alpha(k) \quad (3.18)$$

Se observa una dependencia con el momento de orden uno de la distribución, con el parámetro λ y con el tamaño medio de los agregados. $I_\alpha(k)$ es una constante que depende del kernel. Van Dongen y Ernst obtuvieron una expresión para la función $s(t) = [C + (1-\lambda) M_1 w t]^{\frac{1}{1-\lambda}}$ válida para kernels homogéneos, donde C es una constante de integración relacionada con las condiciones iniciales de la distribución de tamaño y w es una constante de separación de variables con la ecuación correspondiente para $s(t)$ dada por:

$$w M_1 = s^{-\lambda} \frac{ds}{dt} \quad (3.19)$$

Sustituyendo la expresión de $s(t)$ en la ecuación 3.18 se obtiene la siguiente relación temporal para los momentos de orden α de la distribución de tamaño de los agregados [110],

$$M_\alpha(t) = M_\alpha(0) \left(1 + \frac{t}{t_c}\right)^{\frac{\alpha-1}{1-\lambda}} \quad (3.20)$$

siendo t_c un tiempo característico de agregación que se relaciona con la velocidad de reacción y con la concentración inicial de partículas. Especialmente interesante

Consideremos ahora la relación de los momentos con los parámetros experimentales de dispersión de luz. Uno de estos parámetros es el primer cumulante de la función de autocorrelación que se corresponde con los momentos de la distribución de tamaño de la siguiente forma [110]

$$\mu_1 = \frac{\sum_i D_i i^p c_i}{\sum_i i^p c_i} \quad (3.21)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de un i -mero y p es el exponente que relaciona la intensidad de la luz dispersada con el volumen del agregado, $I \sim V^p$, con $1 \leq p \leq 2$. Considerando que los agregados presentan estructura fractal, $D_i \sim i^{1/d_f}$, el primer cumulante se relaciona con los momentos de la siguiente forma:

$$\mu_1 \sim \frac{M_{p-1/d_f}}{M_p} \quad (3.22)$$

Sustituyendo la anterior relación en la ecuación 3.20, la evolución temporal del primer cumulante durante un proceso de agregación sigue la relación

$$\mu_1(t) = \mu_1(0) \left(1 + \frac{t}{t_c}\right)^{-\frac{1}{d_f(1-\lambda)}} \quad (3.23)$$

Es interesante resaltar la dependencia de la evolución temporal del primer cumulantes con las características geométricas del sistema mediante la dimensión fractal y con el mecanismo de agregación a través del parámetro λ . Observemos que esta relación es independiente del régimen de dispersión p . El tiempo característico de agregación, t_c , se obtuvo como parámetro de ajuste capaz de proporcionar el escalado de los puntos experimentales de acuerdo a la expresión 3.21. El tiempo característico de agregación se define como el tiempo que tarda la concentración inicial de monómeros en reducirse a la mitad y se relaciona con la concentración inicial de partículas, c_0 , y con la constante cinética k_{11} de la siguiente forma:

$$t_c = \frac{2}{c_0 k_{11}} \quad (3.24)$$

El punto más conflictivo en la determinación de la ecuación 3.21 es suponer que el coeficiente de difusión de un dispersor de tamaño i depende de su estructura mediante la relación $D_i \sim i^{1/d_f}$. Esta suposición no es cierta para i pequeño pero la cuestión sería determinar como de aceptable es esta aproximación. Existen varios trabajos en la literatura que estudian la bondad de esta aproximación mediante simulaciones, encontrando estructura fractal incluso para agregados formados por muy pocos monómeros [110]. Esto indica que la dependencia del coeficiente de difusión con la estructura del agregado para agregados pequeños podría ser razonable. En este trabajo, se utilizará la relación 3.21 para determinar la velocidad de la agregación aún siendo conscientes de que la aproximación $D_i \sim i^{1/d_f}$ carece de sentido físico para i muy pequeño. El objetivo será obtener una velocidad de agregación "relativa" que permita comparar entre los diferentes procesos de agregación,

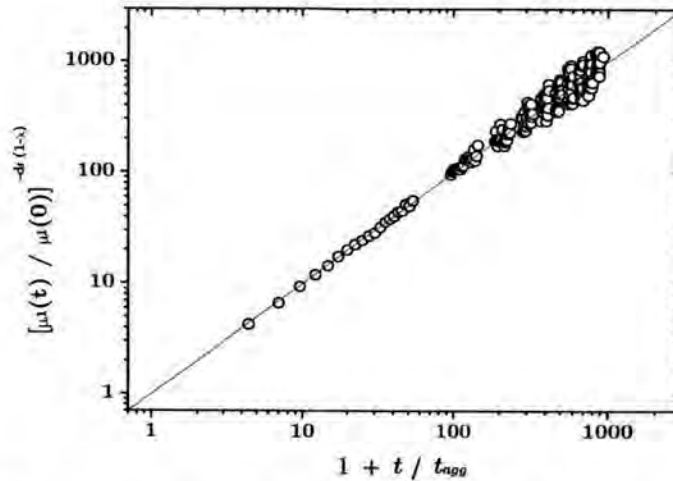


Figura 3.13: Primer cumulante normalizado de cuyo ajuste se obtiene el tiempo de agregación que da información de la velocidad cinética de agregación.

con lo cual notaremos k_a a la velocidad cinética de la agregación en lugar de k_{11} que corresponde a la velocidad de formación de dímeros.

La figura 3.13 muestra el escalado correspondiente a la relación 3.23. Se observa un comportamiento lineal bueno incluso para los primeros instantes de la agregación. El tiempo de agregación obtenido como parámetro de ajuste fue de $t_c = 0.329$ s lo que da un valor de la velocidad de agregación de $k_a = 6.33 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Este valor está en buen acuerdo con la constante de formación de dímeros dada por von Smoluchowski, $k_{11} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para un proceso de agregación *DLCA*.

3.5.3 Efecto de la rotación

En un sistema coloidal las partículas están sometidas a un movimiento de difusión traslacional y rotacional a la vez. Si las partículas son esféricas y homogéneas, la luz dispersada por ellas no se va a ver afectada por el movimiento rotacional puesto que dispersaran de igual forma en todas las direcciones del espacio. El problema surge, cuando los dispersores presentan anisotropía en forma como es el caso de los agregados. En estas condiciones la intensidad de la luz dispersada se verá influida por el movimiento de rotación al que están sometidos, que será menor cuando mayor sean los dispersores. Como resultado el argumento de la función de autocorrelación de campo depende del coeficiente de difusión traslacional, D , y del coeficiente

de difusión rotacional, D^R , para la reorientación del eje de simetría de las moléculas

$$\Gamma = Dq^2 + 6D^R \quad (3.25)$$

El coeficiente de difusión traslacional viene dado por la relación de Einsteins-Stokes, como ya se ha expresado en la ecuación 3.13, y el coeficiente de difusión rotacional de un agregado viene dado por [27]

$$D^R = \frac{k_B T}{8\pi\eta R_h^3} \quad (3.26)$$

donde para partículas esféricas se sustituye el radio hidrodinámico del agregado por el radio de la partícula.

Tanto el movimiento de rotación como el de traslación producen fluctuaciones de la intensidad que se dan dentro de una escala temporal característica. Para poder apreciar estos fenómenos, los tiempos característicos asociados a ellos deben ser del orden o mayores que los tiempos característicos de correlación $\simeq 10^{-6}$ s. Las fluctuaciones debidas a un movimiento de traslación ocurren en un tiempo característico del orden del tiempo de correlación y que viene dado por [43],

$$\tau_t = \frac{\eta R_h}{K_B T q^2} \quad (3.27)$$

donde η es la viscosidad del medio, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura de la muestra. Para el movimiento de rotación, el tiempo característico viene dado por

$$\tau_r = \frac{\eta (R_h)^3}{K_B T} \quad (3.28)$$

Se observa la fuerte dependencia del tiempo característico de rotación con el tamaño medio de la partícula, R_h , siendo independiente del ángulo de dispersión. Esta expresión indica que cuanto más grande es una partícula más tiempo tardará en rotar. Por el contrario, el movimiento de traslación se ve más afectado por el vector de dispersión. Teniendo en cuenta estas dependencias y controlando el valor de q , es posible conseguir que el tiempo característico de rotación sea mayor que el asociado a la traslación, lo que implica que las fluctuaciones asociadas a la rotación no son significativas en comparación con las debidas a la traslación. Comparando los tiempos característicos asociados a cada uno de estos movimientos, se obtiene

$$\frac{\tau_r}{\tau_t} = (qR_h)^2 \quad (3.29)$$

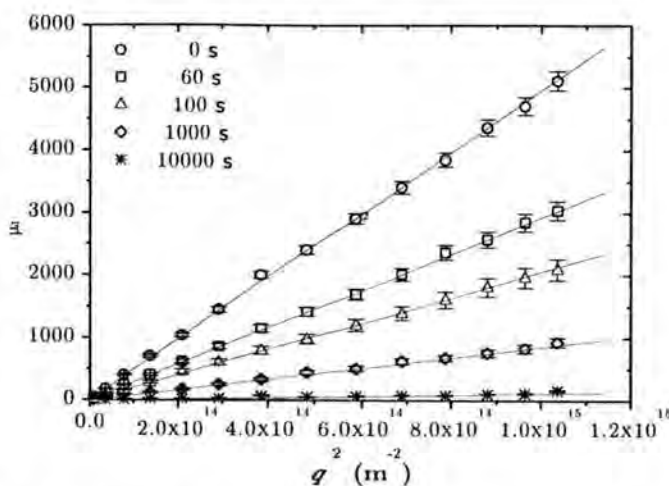


Figura 3.14: Dependencia del primer cumulante con el vector de dispersión. Todas las curvas pasan por el origen de coordenada lo que indica que el efecto de la rotación de los agregados no es significativo.

Si $R_h q > 1$ el tiempo característico para que se produzca el movimiento de rotación es mayor que el necesario para que la traslación y las fluctuaciones de intensidad se deben fundamentalmente al movimiento traslacional de los agregados. En el caso contrario, si $R_h q \leq 1$, deberá considerarse el movimiento difusivo traslacional y el rotacional a la vez [139]. Con estas premisas, el movimiento de rotación perderá su influencia cuando crece el tamaño de los dispersores. Para las partículas monoméricas utilizadas en este trabajo se determinó que $\tau_R/\tau_T = 1.11$ para $q = 2.13 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ correspondiente a un ángulo de dispersión de 60° que es donde se realizaron las medidas de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. En un proceso de agregación el tamaño de los dispersores crece con el tiempo lo que implica un aumento en el cociente τ_R/τ_T y por tanto una influencia despreciable del movimiento de rotación en la intensidad dispersada. Cuando el radio crece, el tiempo característico de rotación es mas pequeño que el tiempo característico de correlación. En esta situación, solo influye el movimiento de traslación, cuyo tiempo característico es del orden del tiempo característico de correlación.

Para comprobar experimentalmente estas conclusiones en la figura 3.14 se representa el argumento de la exponencial de la función de autocorrelación de campo en función del vector de dispersión para diferentes tiempos de agregación. Las medidas corresponden al sistema de 99 nm agregando a 0.700 M de KCl se determinó la función de autocorrelación a diferentes

ángulos de dispersión para comprobar si la rotación se manifiesta dentro del intervalo angular accesible por el dispositivo experimental de dispersión de luz aquí empleado. Se observa dependencia lineal para cada tiempo de agregación con la particularidad de que todas las curvas pasan por el origen de coordenadas dentro de su margen de error. Esta observación de acuerdo con la relación 3.25 indica que el término correspondiente a la rotación es prácticamente cero. El efecto de la rotación podría dejarse notar en los primeros instantes de la agregación y para ángulos de dispersión grandes. Sin embargo, las pequeñas fluctuaciones en torno a la linealidad que se observan en $t = 0$ s no son significativas. Los resultados aquí presentados están en buen acuerdo con los obtenidos por otros autores que consiguen reproducir los resultados experimentales con simulaciones sin rotación [150]. Algunos autores mantienen que debe de existir algún otro efecto que contrarreste al de rotación de forma que su influencia sea despreciable en los procesos de agregación.



Capítulo 4

Regímenes de agregación coloidal

Este capítulo está dedicado al estudio de la agregación clásica entre partículas coloidales con especial atención al comportamiento cinético y a la estructura de los agregados. Aunque la cinética de estos procesos ha sido uno de los aspectos más estudiados, sin duda fue el desarrollo de la teoría fractal aplicada al crecimiento de agregados lo que supuso un gran avance en el estudio de estos procesos permitiendo definir dos regímenes de agregación bien diferenciados: agregación debida únicamente al movimiento difusivo de los agregados (*DLCA*) y agregación controlada por la difusión y por la interacción repulsiva entre los agregados (*RLCA*). Estos regímenes presentan una estructura y un comportamiento cinético definido que ha sido extensamente estudiado teóricamente y también mediante experimentos y simulaciones. En la práctica es difícil conseguir que un proceso de agregación sea del tipo *DLCA* o *RLCA* puro. El primero por la dificultad de eliminar completamente el potencial electrostático repulsivo entre partículas. El segundo porque un sistema donde predomine la interacción entre partículas se mantiene constante y no agrega, por lo que es difícil conseguir un régimen con la interacción adecuada para reproducir un proceso *RLCA*. Entre estos comportamientos extremos existe una región de transición que ha sido poco estudiada y que sin embargo, es donde se encuadran la mayoría de los procesos de agregación. Los llamados regímenes intermedios cubren una gran variedad de conductas reales de gran importancia teórica y práctica. Tanto las propiedades geométricas de los agregados como las correspondientes cinéticas presentan características encuadradas entre los dos regímenes universales anteriores.

Se caracterizará el mecanismo de agregación y la estructura interna de

los agregados en suspensiones acuosas de partículas de látex agregando a diferentes concentraciones de electrolito con especial interés en la región de transición entre los dos regímenes universales. Los resultados y conclusiones de este capítulo será la base para comparar y caracterizar las agregaciones de sistemas coloidales modificados superficialmente que se presentarán en capítulos posteriores.

4.1 Nociones previas

La cinética de agregación coloidal irreversible ha sido estudiada extensivamente durante mucho tiempo. Sin embargo, el mayor avance en su entendimiento se produjo cuando la estructura altamente desordenada de los agregados coloidales se cuantificó y caracterizó mediante la geometría fractal. Esto permitió un estudio más detallado de los procesos de agregación y de la relación entre la cinética y la estructura de los agregados [40]. A partir de entonces, se empiezan a observar diferentes regímenes de agregación con características comunes independientemente de la naturaleza del sistema. Los estudios de agregados en la base de simulaciones [164, 96, 75] hacen posible la creación de algunos modelos que describen las propiedades de los agregados fractales y su evolución, aportando nueva información que confirma la universalidad de estos procesos.

Se identifican dos regímenes límite de agregación coloidal cada uno de los cuales presenta un comportamiento diferente caracterizado por una dimensión fractal de los agregados, una forma de la distribución de tamaños y una cinética de agregación. El régimen de agregación rápida es el mejor caracterizado y estudiado y físicamente se define como aquel en el que la agregación está gobernada únicamente por la difusión Browniana de los agregados. Se conoce como régimen de agregación controlado por difusión (*DLCA*) y el tiempo medio de aproximación y unión entre dos agregados depende únicamente de los coeficientes de difusión de ambos [85]. En el segundo régimen universal, la agregación está controlada por la interacción repulsiva entre los agregados. Se denomina agregación lenta o agregación controlada por reacción (*RLCA*) y aunque está bien definido teóricamente, desde un punto de vista experimental es difícil conseguir un régimen *RLCA* puro [84, 11]. Estos comportamientos son universales en la medida en que son independientes de la naturaleza del coloide. Sin embargo, la mayoría de las agregaciones reales presentan un comportamiento intermedio entre ambos, existiendo una transición continua de uno a otro [108, 165, ?].

La clave para entender un proceso de agregación coloidal es el comportamiento de la energía de interacción entre dos partículas que se aproximan

[84]. Para coloides estabilizados por carga, este comportamiento se describe dentro de la teoría de estabilidad coloidal desarrollada por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), basada en la barrera de energía repulsiva entre dos partículas que se aproximan [131, 149]. Si la altura de esta barrera energética repulsiva, V_b , es suficientemente grande comparada con la energía interna de las partículas, $k_B T$, éstas no podrán formar un enlace cuando sus movimientos difusivos las hagan chocar y por tanto el coloide se mantendrá estable. La agregación se produce solo cuando la altura de la barrera se reduce. Si V_b se reduce hasta ser inferior a $k_B T$, cada colisión será efectiva formando un enlace entre partículas. Esto implica una agregación rápida controlada únicamente por la velocidad de difusión de los agregados, situación que corresponde al régimen *DLCA*. Por el contrario, si V_b es igual o mayor que $k_B T$, deben producirse varias colisiones antes de que dos partículas puedan formar un enlace entre ellas. En este caso, la velocidad de agregación está controlada por la probabilidad de superar la barrera de potencial conduciendo a una agregación mucho más lenta que da lugar al régimen de agregación controlado por reacción. La probabilidad de unión de dos partículas simples en una suspensión coloidal está dada por $k \sim \nu \exp(-V_b/k_B T)$. La frecuencia de colisiones, ν , está determinada por el movimiento difusivo de las partículas, así como por sus radios y concentración. Cuando dos agregados se aproximan uno a otro mediante trayectoria Browniana ocurrirán algunos contactos entre partículas simples, y la probabilidad de que dos agregados se peguen crecerá rápidamente con la masa del agregado. La cinética controlada por reacción ocurre cuando $V_b \geq k_B T$, lo que hace k suficientemente pequeño para un intervalo significativo de tamaños. Esto implica una probabilidad de choque menor que uno, $P \ll 1$, y por tanto la frecuencia de colisión, determinada por la difusión, se mantiene alta. En los dos regímenes, las partículas se mantienen unidas tras formar un enlace entre ellas dando lugar a los agregados que continúan difundiendo, colisionando y agregando. Ambos regímenes son ejemplos de agregación agregado-agregado. Además, en cada caso, el alcance de los enlaces resultantes es mucho mayor que $k_B T$, lo que significa que la agregación es irreversible y los agregados que se forman son rígidos.

La probabilidad de unión de dos agregados es proporcional tanto a la probabilidad de choque como al número de sitios activos superficiales. Por esto, agregados grandes y con más superficie activa crecen más rápido que los más pequeños.

La cinética de crecimiento *RLCA* siempre tiene un gran número de agregados pequeños, resultando una gran polidispersidad en la distribución de tamaños del sistema. Por el mismo razonamiento, cuando la velocidad inicial

de agregación es muy lenta, debido a que todos los agregados son pequeños, la velocidad crece cuando lo hace el tamaño característico de los agregados. Este efecto se manifiesta en el crecimiento exponencial del tamaño medio de los agregados con el tiempo. Tanto la cinética de crecimiento como la distribución de masa influirán en la estructura de los agregados formados. Cuando la probabilidad de unión es muy lenta, dos agregados que se aproximan pueden mostrar estadísticamente todas las configuraciones antes de unirse definitivamente. Además los agregados pequeños en la distribución polidispersa tienen una alta probabilidad de interpenetrar en los grandes. En resumen, la polidispersidad de la distribución da lugar a algunas colisiones de envuelven agregados de diferentes tamaños. Estos dos efectos llevan a estructuras menos ramificadas con un incremento en la dimensión fractal en comparación con el régimen *DLCA*.

Un sistema en el que las colisiones entre partículas dan lugar a la formación de agregados se dice que es inestable. Teóricamente, esta situación se traduce en la desaparición de la barrera repulsiva entre partículas. Experimentalmente, se consigue apantallando la carga superficial de las partículas mediante una disolución electrolítica que introduce en el sistema iones móviles de ambos signos. Los iones de signo opuesto a la carga de las partículas (contraiones), se aproximan a la superficie produciendo un apantallamiento electrostático que reduce la interacción repulsiva entre ellas. Como consecuencia, las partículas se acercan y se unen para formar estructuras mayores. En este caso, la suspensión coloidal ha perdido su estabilidad y se dice que se está agregando. Una vez establecidas las principales diferencias entre los dos regímenes de agregación límite, a continuación se clasifican los procesos de agregación en base a determinados parámetros estructurales y cinéticos que permiten discernir unos mecanismos de otros.

4.1.1 Caracterización de los regímenes de agregación

Como se ha comentado, cada régimen de agregación presenta unas características definidas que se manifiestan tanto en la cinética como en la estructura de los agregados. Sin embargo, tienen características comunes como son el carácter fractal de los agregados y que la distribución en tamaño presenta escalado dinámico y su forma se mantiene constante con el tiempo. Según la teoría expuesta en el primer capítulo, la cinética se estudia mediante el modelo de kernel homogéneo propuesto por van Dongen y Ernst [146, 147]. Recordemos que este modelo introducía dos parámetros de interés

$$k_{a_i, a_j} = a^\lambda k_{i, j} = a^\lambda k_{j, i} \quad (4.1a)$$

$$k_{i,j} \propto i^\mu j^{\lambda-\mu} \quad (i \ll j) \quad (4.1b)$$

Los parámetros λ y μ caracterizan la función de escalado. Con la relación 4.1a, se obtiene la función de escalado válida para argumentos no muy pequeños y dependiente del parámetro λ , que es el grado de homogeneidad del kernel. Considerando también la condición 4.1b se obtiene la función de escalado para todos los argumentos dependiendo de los valores de μ . La distribución en tamaños propia de un proceso de agregación se determina mediante la función de escalado y depende de los dos parámetros anteriores. En este trabajo, se utilizará una técnica de dispersión de luz con la que no se puede acceder a la función de escalado, pero sí a la evolución temporal del tamaño medio de los agregados. De aquí, se obtiene el valor de λ una vez conocida la dimensión fractal también accesible experimentalmente y de forma independiente, como se expuso en el capítulo 3.

El grado de homogeneidad da cuenta de la probabilidad de unión entre diferentes agregados, proporcionando un criterio para clasificar los mecanismos de agregación. Si λ es negativo, toman mayor importancia las uniones entre agregados pequeños, produciéndose una evolución muy lenta del sistema. Para $\lambda = 0$, todas las reacciones de formación de agregados son igualmente probables. En el caso de $\lambda > 0$ se ven favorecidas las uniones entre agregados mayores, obteniéndose una relación lineal entre k_{a_i, a_j} y a cuando $\lambda = 1$. Finalmente, $1 < \lambda \leq 2$ implica la formación de un gel.

Si λ crece se van formando un número de agregados pequeños que quedan en disolución como consecuencia de que la reacción entre agregados grandes está más favorecida. Los agregados pequeños podrá penetrar dentro de las grandes estructuras ramificadas que se forman. Esta reacción tenderá a cambiar la masa de dichos agregados sin modificar su radio lo que incrementará la d_f . Por otro lado, si λ decrece la distribución de masa es más monodispersa. Entonces la reacción dominante es la de dos agregados de igual tamaño. Estos agregados interpenetrarán sustancialmente menos que para $\lambda \rightarrow 1$, y los agregados que resultan serán más abiertos y tendrán una d_f más pequeña. La dimensión fractal se relaciona con λ a través de la dinámica del proceso.

- Régimen de agregación DLCA.

En un régimen DLCA la evolución temporal del tamaño medio de los agregados sigue una ley de potencias, ecuación 3.14, pudiendo ser caracterizada con el modelo de kernel homogéneo anterior. Numerosos trabajos experimentales encuentran un valor de $\lambda = 0$ para este régimen de agregación [158, 40, 12, 9] lo que significa que todos los agregados son igual de

reactivos, como era de esperar para un régimen de agregación controlado únicamente por la difusión de los propios agregados. Este resultado ha sido confirmado por numerosos trabajos de simulación [98, 72].

La geometría de los agregados formados bajo condiciones de agregación rápida, también ha sido estudiada en una gran variedad de sistemas experimentales. Trabajos pioneros como los de Forrest y Witten [50], Jullien y Botet [72] y Oliveira [160] entre otros, indicaban que los agregados formados en el régimen *DLCA* presentaban una estructura muy ramificada caracterizada por una dimensión fractal de $d_f = 1.75$. Este resultado está en buen acuerdo con el obtenido en estudios posteriores, tanto en trabajos teóricos y de simulación [98], como en experimentales [150] por otros autores que encuentran una dimensión fractal dentro del intervalo $d_f \simeq 1.7 - 1.8$.

Estos resultados implican que la forma de la distribución de tamaños se mantiene constante con el tiempo, mientras que el tamaño medio de los agregados crece formando estructuras fractales muy abiertas y ramificadas. Estos procesos de agregación están bien descritos por el kernel Browniano que considera una probabilidad de unión igual a la unidad para agregados de igual tamaño y también tiene en cuenta la estructura de los agregados. La forma de la distribución, su evolución temporal y la estructura de los agregados están interrelacionados independientemente de la naturaleza del sistema lo que confirma la universalidad de este régimen de agregación.

- *Régimen de agregación RLCA.*

El régimen de agregación lenta ocurre cuando la unión entre agregados está gobernada por la difusión y fundamentalmente por la interacción entre los mismos. Observemos que esta definición por sí sola implica una dificultad experimental para observar el régimen *RLCA* puesto que a medida que las interacciones crecen la agregación será más lenta pudiendo llegar a no detectarse cuando la interacción repulsiva sea predominante. Este régimen presenta una cinética exponencial caracterizada por un valor del grado de homogeneidad igual a la unidad, $\lambda = 1$. Este resultado, que ha sido obtenido experimentalmente por Bolle y col. [9], implica que las interacciones entre agregados de mayor tamaño se ven favorecidas. Algunos autores obtienen valores de λ en el intervalo $0.8 - 1.0$, a partir de comportamientos en ley de potencias en el tiempo [92, 122], otros autores encuentran valores alrededor de 0.5 también a partir de ley de potencias [12, ?, 153, 162]. Meakin y Family [100] han mostrado que el valor de λ en las simulaciones *RLCA* depende críticamente del paso de la velocidad límite por lo que algunos modelos llevan a $\lambda \simeq 1$, mientras que otros dan $\lambda \simeq 0.5$. Estas discrepancias

entre los resultados obtenidos mantienen vivo el interés de algunos autores por delimitar mejor las características del régimen *RLCA*. Lo más usual es encontrar en la literatura valores menores que la unidad, $\lambda \simeq 0.5 - 1$ [12, ?] discrepancias debidas a la dificultad experimental de encontrar el verdadero régimen *RLCA*.

La geometría de los agregados formados bajo condiciones de agregación lenta responde a un patrón fractal aunque en este caso, la estructura interna es más compacta que la de los agregados formados bajo condiciones únicamente difusivas. Como consecuencia, la dimensión fractal característica de los agregados *RLCA* es mayor que en el caso anterior, alcanzando valores de $d_f \simeq 2.1 - 2.2$ [159, 96, 110, ?]. Este aumento en la compactación de la estructura del agregado está relacionado con el aumento del valor de λ , y por tanto, con la existencia de agregados pequeños en la disolución que interpenetran en las estructuras formadas haciendo que aumente su masa pero no su tamaño.

Si bien es ampliamente aceptado que el kernel Browniano describa el régimen de agregación *DLCA*, no existe, hasta el momento, un kernel capaz de ajustar con precisión el régimen *RLCA*, aunque en la bibliografía se encuentran algunas propuestas en este sentido [5, 107].

- *Regímenes de agregación intermedios entre DLCA y RLCA.*

Como se ha comentado anteriormente, la gran mayoría de los procesos de agregación que no son del tipo *DLCA* se encuadran dentro de los denominados regímenes intermedios de agregación. La evolución temporal del tamaño medio de los agregados sigue una ley de potencias del mismo tipo a la observada en el régimen *DLCA*. El grado de homogeneidad obtenido de este comportamiento está comprendido entre $0 < \lambda < 1$, lo que físicamente significa que la probabilidad de unión entre agregados grandes está favorecida respecto a la unión de agregados más pequeños.

La geometría de los agregados sigue siendo fractal con estructuras ramificadas que tienden a ser más compactas a medida que el régimen de agregación se acerca más al comportamiento límite *RLCA*. Este comportamiento se traduce en un aumento progresivo de la dimensión fractal, encontrándose valores comprendidos en el intervalo $1.8 \leq d_f \leq 2.2$.

Los regímenes intermedios no han sido tan estudiados como los dos regímenes universales anteriores, y entre los trabajos de mayor interés destacan los de Family y Meakin [41], González [54] y Di Biasio y col. [28]. En un trabajo realizado recientemente en el Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada [108] se aborda el estudio de la agregación en

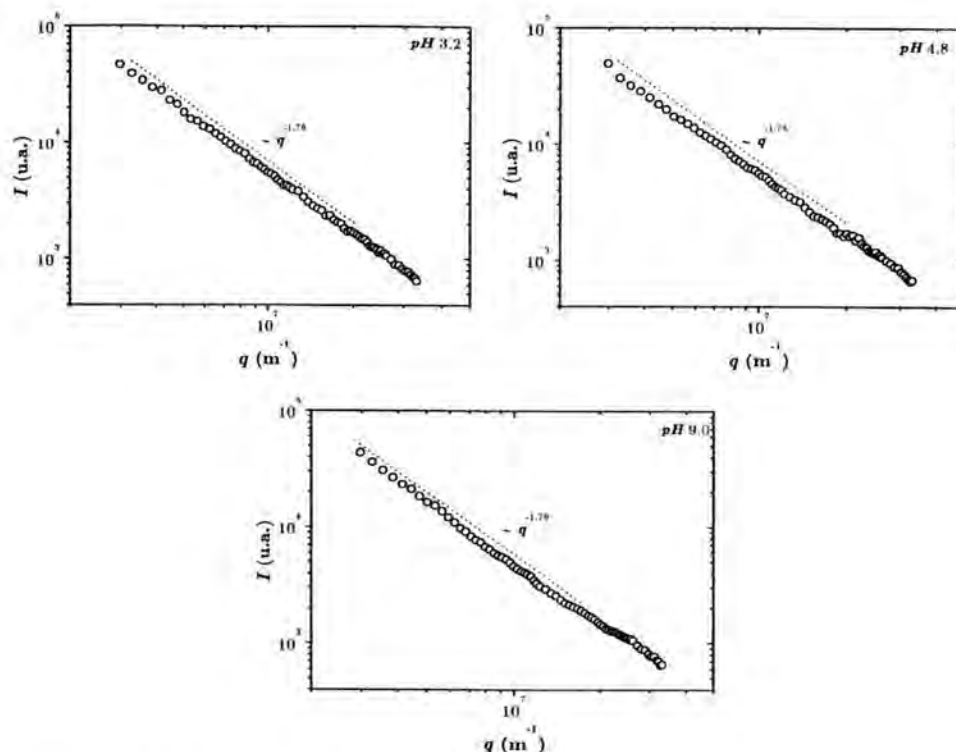


Figura 4.1: Intensidad dispersada en función del vector de dispersión para agregados formados bajo condiciones difusivas y diferentes pH de la fase acuosa

regímenes intermedios para suspensiones coloidales de partículas de látex. En este caso, se observa una transición continua tanto en el mecanismo de agregación como en la estructura de los agregados a medida que se incrementan las interacciones entre los mismos. Se obtiene $\lambda = 0.08$ y $d_f = 1.79$ para *DLCA* y un incremento progresivo hasta $\lambda = 0.38$ y $d_f = 1.97$ no observándose experimentalmente el régimen de agregación lenta. En este trabajo, los resultados experimentales se explican con un kernel homogéneo que considera contactos múltiples entre agregados antes de producirse la unión entre ellos.

4.2 Agregación controlada por difusión

En esta sección se estudiará la agregación de partículas coloidales a altas concentraciones de electrolito, donde se espera que la doble capa eléctrica de las partículas esté completamente comprimida y la barrera de potencial

se haya reducido por completo. Bajo estas condiciones, la probabilidad de que todos los choques entre partículas lleven a la formación de enlaces estables debe ser la unidad. De acuerdo con las condiciones experimentales seleccionadas en el tercer capítulo, la agregación será inducida a $[KCl] = 0.700$ M. El estudio se realizará para los tres pH allí elegidos, puesto que, los resultados aquí obtenidos servirán para comparar con el comportamiento de las partículas recubiertas de proteína, agregando bajo idénticas condiciones electroquímicas de la fase acuosa.

4.2.1 Estructura interna de los agregados

Las características geométricas de los agregados se determinaron mediante dispersión estática de luz. Para tiempos de agregación grandes, los agregados presentan una estructura fractal final totalmente desarrollada y la función de la intensidad dispersada contiene información sobre esta estructura en la región de q correspondiente a la longitud característica de la estructura. Para el sistema coloidal aquí estudiado, el límite superior en q viene limitado al valor $q \simeq 2 \cdot 10^7$ m⁻¹. Según este método y como se explicó en la sección 3.5.1, la dimensión fractal se determina de la pendiente de $I(q)$ representada en doble escala logarítmica. La figura 4.1 muestra el comportamiento asintótico de la intensidad dispersada como una función del vector de dispersión para las partículas coloidales agregando a alta concentración de electrolito. Las tres gráficas corresponden a diferentes propiedades electroquímicas del medio, donde se ha mantenido constante la concentración iónica pero se ha modificado el pH .

Los resultados experimentales presentan un relación en ley de potencias bien definida en los tres casos. Las dimensiones fractales obtenidas de las pendientes se muestran en la tabla 4.1. En todos los casos se forman agregados fractales muy ramificados, en buen acuerdo con los valores de dimensión fractal característicos de agregados formados bajo condiciones puramente difusivas para los tres pH estudiados. Sin embargo, se observa una ligera tendencia a formar agregados más compactos cuando aumenta el pH de la fase acuosa. Aunque las diferencias no son muy significativas volveremos sobre este punto en secciones posteriores. La escala de longitud para valores de $q > 2 \cdot 10^7$ m⁻¹ se relaciona con el factor de forma de las partículas individuales dentro del agregado y no contiene información sobre la estructura del agregado.

Estos resultados presentan un interés adicional. Recordemos que las partículas coloidales fueron sintetizadas en presencia de surfactante que posteriormente se trató de eliminar en el proceso de limpieza con resinas. Los valores de dimensión fractal obtenidos no muestran ningún indicio de la

pH	d_f	λ	$k_s (\cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
3.2	1.76 ± 0.02	0.015 ± 0.011	6.39 ± 0.19
4.8	1.75 ± 0.02	0.018 ± 0.014	6.33 ± 0.18
9.0	1.79 ± 0.02	0.014 ± 0.013	6.23 ± 0.19

Tabla 4.1: parámetros estructurales y cinéticos de las partículas coloidales agregando bajo condiciones DLCA

existencia de fenómenos de reestructuración dentro del agregado, como ya fueron detectados en un trabajo anterior a éste [140]. En ese estudio, la estructura de los agregados se caracterizó por $d_f \simeq 2.35$ para agregados formados en el régimen *DLCA* en presencia de moléculas de surfactante adsorbidas. No se observó ningún cambio en el mecanismo de agregación, sin embargo, las moléculas de surfactante modificaban directamente la estructura desencadenando un proceso de reorganización dentro del agregado para formar estructuras fractales más compactas. Los resultados presentados en la tabla indican la ausencia de reestructuración, lo que garantiza la ausencia de surfactante en el sistema.

4.2.2 Cinética de agregación

La cinética de un proceso de agregación se estudiará mediante la evolución temporal del tamaño medio de los agregados. Del comportamiento a tiempos largos se obtiene información sobre el mecanismo de agregación. Del comportamiento a tiempos cortos se determina la velocidad de agregación del sistema.

Escalado temporal

La figura 4.2 muestra la dependencia temporal del tamaño medio de los agregados para tres procesos de agregación inducidos a 0.700 M de [KCl]. La única diferencia entre las tres curvas está en el pH del medio. Los puntos experimentales se alinean en una línea recta incluso para agregados muy pequeños, mostrando un comportamiento en ley de potencias típico del escalado dinámico predicho por el modelo de kernel homogéneo. Resulta especialmente interesante, que prácticamente toda la colectividad de agregados se puede describir mediante la aproximación del escalado dinámico, $R_h(t) \sim t^{1/d_f(1-\lambda)}$, casi para todo el tiempo de agregación. Incluso para los primeros estados de la agregación donde únicamente existirán especies

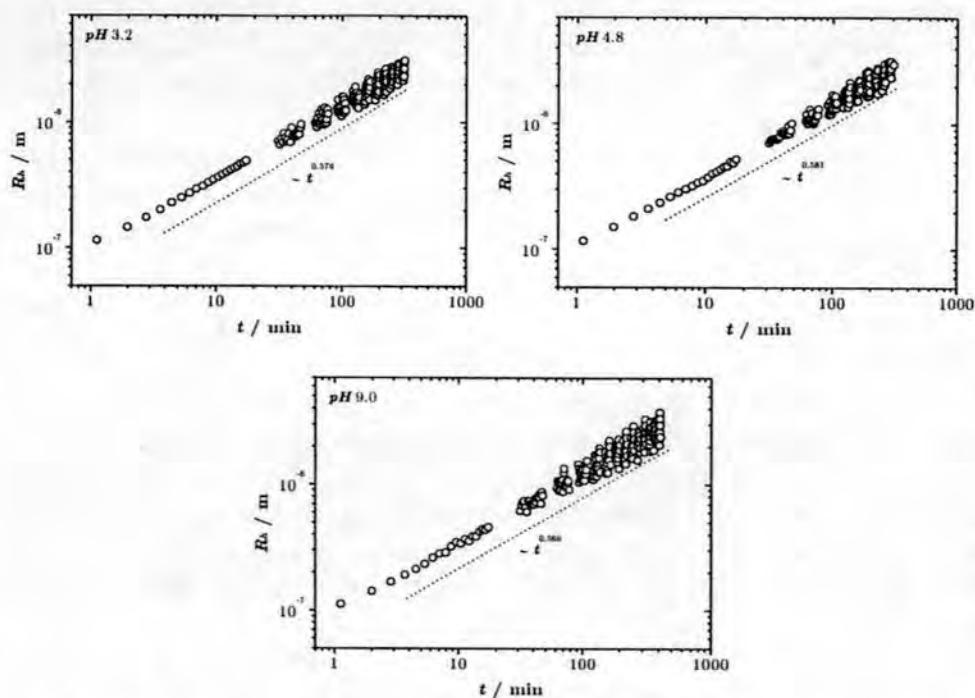


Figura 4.2: Evolución temporal del radio medio de los agregados inducidos a altas concentraciones de electrolito

de pequeño tamaño como monómeros, dímeros, trímeros..., la solución de escalado dinámico es una buena aproximación.

Del comportamiento temporal en ley de potencias se obtiene λ utilizando las dimensiones fractales de la sección anterior. Los resultados se muestran en la tabla 4.1 observándose que el grado de homogeneidad del kernel es cero en las tres situaciones experimentales allí mostradas. Estos valores confirman el comportamiento esperado para una cinética tipo *DLCA*, no observándose ninguna influencia relevante del *pH* en el mecanismo de agregación. El valor de $\lambda \simeq 0$ es compatible con un kernel para la ecuación de Smoluchowski que sea independiente del tamaño. El kernel constante tiende rápidamente hacia el límite de escalado, lo que está de acuerdo con las observaciones experimentales aquí presentadas. Para tiempos de agregación mayores que uno, todos los agregados en la cinética de kernel constante incluidos los monómeros, escalan perfectamente en una función $\phi(n/s)$ independiente del tiempo, según se expuso en el capítulo 1 [46]. Los procesos de agregación controlados por difusión también se pueden describir con el kernel Browniano, que es más realista que el kernel constante al presentar

una dependencia con el tamaño y con la geometría de los agregados. En este kernel, las constantes de velocidad que involucran agregados de igual tamaño tienen un valor independiente de su tamaño lo que equivale a $\lambda = 0$. Físicamente, este resultado significa que todos los agregados presentes en la disolución son igual de reactivos, siendo efectivos todos los choques entre agregados. Los resultados obtenidos tanto para la dimensión fractal como para el parámetro λ están en buen acuerdo con el comportamiento universal del régimen *DLCA*.

Velocidad de agregación

En la sección anterior se ha estudiado el comportamiento a tiempos largos mediante el parámetro λ . Ahora se presenta el comportamiento a tiempos cortos caracterizado mediante la velocidad de agregación del sistema, k_s . Para determinar este parámetro es necesario conocer previamente el tiempo característico de agregación, t_c , que según el método expuesto en el capítulo anterior, será posible mediante el estudio del primer cumulante de la función de autocorrelación. El tiempo característico de agregación se obtiene como parámetro de ajuste en la ecuación 3.23, donde observemos que se considera la estructura fractal de los agregados y el mecanismo de agregación.

La figura 4.3 muestra $[\mu(t)/\mu(0)]^{-d_f(1-\lambda)}$ como una función del tiempo escalado $[1+t/t_c]$ para las partículas agregando en el régimen *DLCA*. El tiempo de agregación se eligió como el valor capaz de hacer que esta curva tenga pendiente unidad. Los valores obtenidos fueron 0.326 min, 0.329 min y 0.334 min para *pH* 3.2, 4.8 y 9.0 respectivamente. De estos valores y de la concentración inicial de partículas en el sistema se obtienen las siguientes velocidades de agregación mostradas en la tabla 4.1. Estos resultados están en buen acuerdo con el valor determinado por Sontang y Streng, $k_{11} = (6 \pm 3) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, para condiciones *DLCA* [131], así como con los obtenidos mediante diferentes técnicas. Como se esperaba las velocidades de agregación son mucho más pequeñas que las predichas teóricamente por von Smoluchowski, quién determinó $k_{11}^{\text{Smol}} = 12.3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ asumiendo el kernel constante para la agregación *DLCA*. Las discrepancias entre este valor y los obtenidos experimentalmente se explica, generalmente, en términos de las interacciones hidrodinámicas [134, 45]. A pesar del buen acuerdo observado, es interesante notar la tendencia que muestran los valores de k_s en la tabla 4.1. Se observa una ralentización de las agregaciones cuando aumenta el *pH* de la fase acuosa, tendencia equivalente a la mostrada por d_f y sobre la que se volverá a lo largo del capítulo.

La velocidad de agregación experimental obtenida con el método de los cumulantes es prácticamente igual que los valores aceptados para la cons-

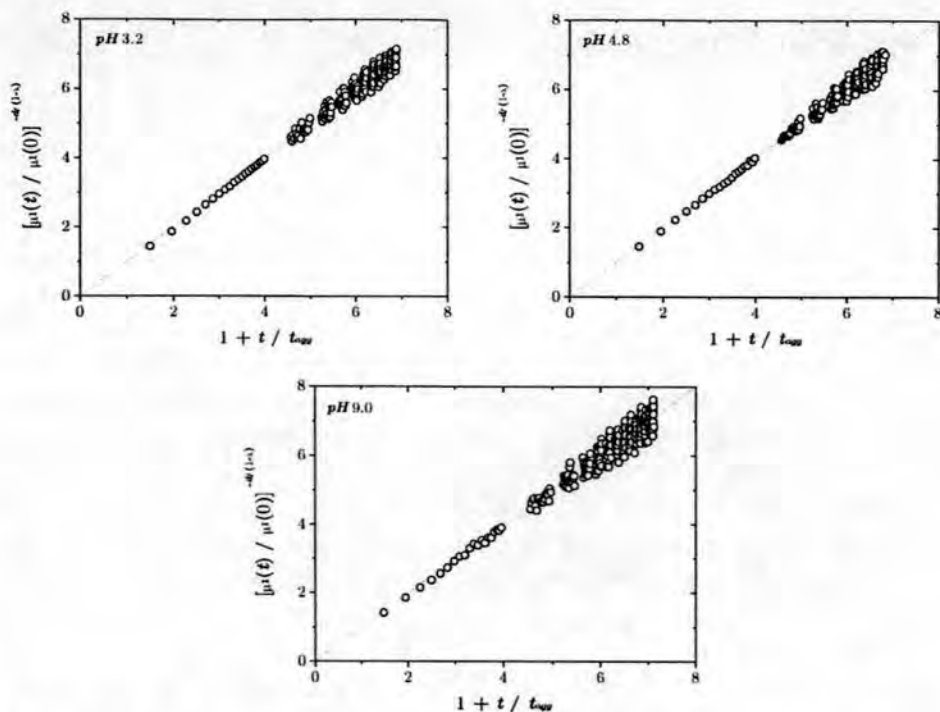


Figura 4.3: El primer cumulante de la función de autocorrelación escala en una línea recta con pendiente unidad. La figura muestra este comportamiento para pH 3.2,4.8 y 9.0

tante de formación de dímeros. Esto significa que aunque la velocidad que estamos determinando no sea estrictamente la debida a la formación exclusiva de dímeros si estamos describiendo en gran medida los primeros instantes del proceso de agregación. Estos resultados también se explican con el kernel Browniano, donde las constantes de velocidad que involucran agregados de igual tamaño presentan un valor independiente de éste, es decir, $k_{11} = k_{ii} \forall i$ y velocidades diferentes cuando el tamaño de los agregados implicados es diferente.

Por último, es interesante relacionar los valores de t_c con el comportamiento de escalado observado en la figura 4.2. Existen trabajos en la literatura donde el escalado en la evolución temporal del tamaño medio de los agregados se manifiesta aproximadamente a partir del primer tiempo de agregación. En las agregaciones aquí presentadas, figura 4.2, se observa un comportamiento prácticamente lineal desde los primeros puntos experimentales, en buen acuerdo con esta observación.

4.3 Interacción residual

En los tres procesos de agregación estudiados en la sección 4.2 se esperaba una interacción nula entre partículas puesto que toda la carga superficial había sido apantallada. Los resultados mostrados en la tabla 4.1 parecen estar en buen acuerdo con esta observación. Sin embargo, estudiados minuciosamente se puede observar una ligera tendencia a crecer en df y a decrecer en k_s , indicando que la agregación se ralentiza cuando el pH del medio se hace más básico. El parámetro λ parece inalterable. La cuestión que aquí se plantea es si esa tendencia es aleatoria o si por el contrario está relacionada con la ligera dependencia que la densidad de carga superficial del látex presenta con el pH del medio en la figura 3.1. Recordemos que la carga superficial de las partículas debida únicamente a los grupos sulfato se da aproximadamente a $pH \simeq 5.5$. A un pH inferior a éste, los grupos sulfato se van protonando y perdiendo su carga neta, como consecuencia, la partícula se descarga y la doble capa eléctrica desaparece. Este proceso se manifiesta en la figura 3.1 con un descenso gradual de la carga neta superficial. Por el contrario, cuando el pH del medio crece a partir del valor crítico anterior, los grupos sulfato se van desprotonando y las partículas adquieren la mayor carga neta posible dando lugar a un aumento en el grosor de la doble capa eléctrica. Este proceso se manifiesta en un aumento gradual de la carga superficial de las partículas que alcanza el mayor valor posible.

Se plantea en esta sección estudiar la influencia que el grosor de la doble capa eléctrica tiene en el mecanismo de agregación y en la estructura interna de los agregados. Uno de los requisitos de mayor interés para este trabajo fue la elección de un sistema coloidal que mantuviese su carga constante, para asegurar que las diferencias que se manifiesten en los procesos de agregación en presencia de proteína, se deberán únicamente a las macromoléculas adsorbidas. Se realizará un estudio de agregación a alta concentración de electrolito, y se alterará la doble capa eléctrica cambiando de forma controlada el pH del medio. Se pretende comprobar si la tendencia observada en la tabla 4.1 es aleatoria o por el contrario es real como consecuencia de la existencia de una interacción repulsiva residual, debida a un apantallamiento no completo de la carga superficial de las partículas. Esto significaría que el potencial de interacción entre las partículas no sería nulo.

Se seleccionaron cuatro condiciones diferentes de la fase acuosa, pH 2.1, 7 y 9.9. Estos valores se estabilizaron mediante tampones de baja fuerza iónica cuyas propiedades son las mismas que se comentaron en el capítulo anterior. Los pH 2.1 y 9.9 se eligieron de las zonas más problemáticas de la curva, justamente en esos extremos es donde se observa un cambio más brusco en la densidad superficial de carga del látex y es donde pueden

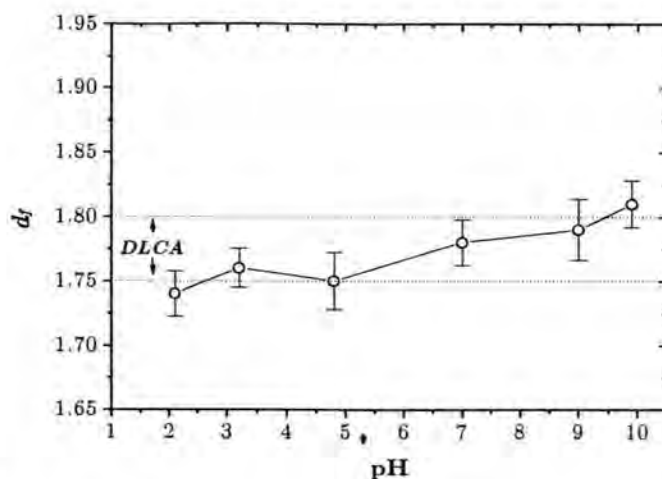


Figura 4.4: Efecto del pH de la fase acuosa en la estructura interna de los agregados.

manifestarse los cambios más importantes. El otro pH se eligió como valor intermedio entre los previamente seleccionados con objeto de comprobar si aparece algún efecto que a priori no se espera. Estos pH junto con los tres presentados en la sección anterior, permitirán estudiar si existe una posible interacción residual originada por el apantallamiento incompleto de la carga superficial.

4.3.1 Estructura interna de los agregados

La influencia del pH de la fase acuosa en la estructura interna de los agregados se muestra en la figura 4.4, donde se han incluido los resultados presentados en la sección anterior. La tendencia a formar estructuras más compactas cuando aumenta el pH del medio parece confirmarse, aún cuando todas las dimensiones fractales se encuadrarán dentro del intervalo característico para *DLCA*. Las mayores diferencias se observan en condiciones extremas de pH . Se generan agregados más compactos cuando la carga neta superficial de las partículas es máxima como consecuencia del menor apantallamiento de la carga superficial. Por el contrario, cuando los grupos superficiales están prácticamente desprotonados se forman estructuras más ramificadas.

4.3.2 Cinética de agregación

También se estudió el efecto que la interacción residual tiene en la cinética de los procesos de agregación. Su influencia en el mecanismo de agregación,

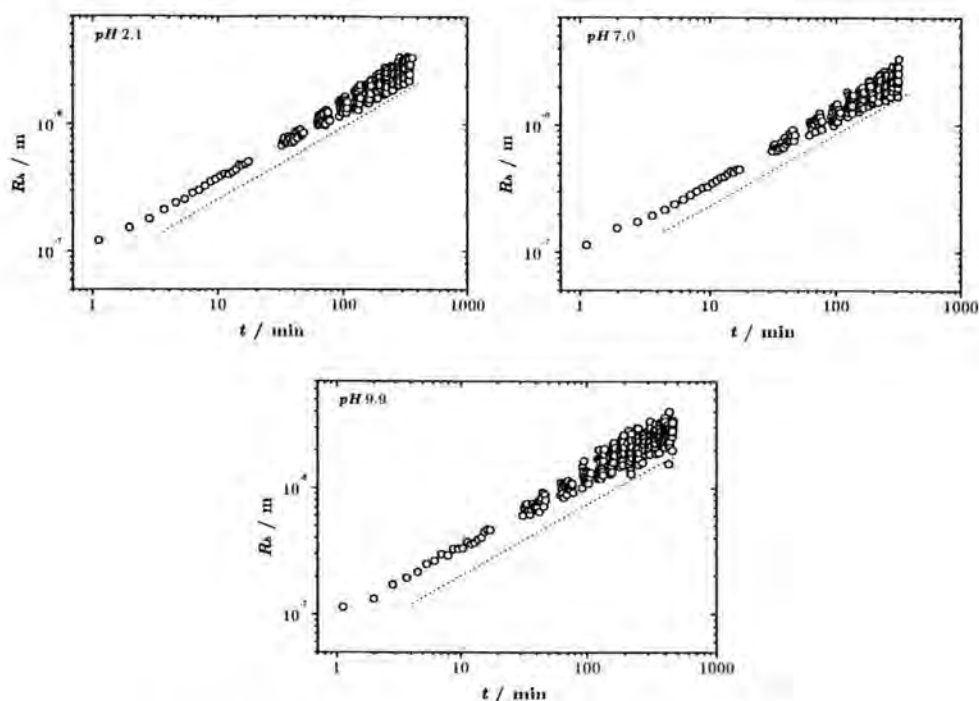


Figura 4.5: Agregaciones inducidas a altas concentraciones de electrolito y diferentes pH de la fase acuosa

en la velocidad de reacción.

Escalado temporal

La evolución temporal del tamaño medio de los agregados para diferentes condiciones electroquímicas del medio se muestra en la figura 4.5. Se observa que todos los procesos de agregación muestran una dependencia temporal en forma de ley de potencias. También se observa que las cinéticas son rápidas lo que dará lugar a velocidades de agregación altas. La dispersión de los datos experimentales crece con el tiempo puesto que los agregados formados en los instantes finales presentan un tamaño muy grande que está en los límites de detección del dispositivo experimental.

Del comportamiento asintótico a tiempos largos como consecuencia del escalado temporal de la distribución de tamaños y considerando la estructura interna de los agregados se obtiene el parámetro λ . Los resultados se muestran en la figura 4.6. Los valores de λ indican que el mecanismo de agregación es difusivo en todos los casos. Sin embargo, no se observa una

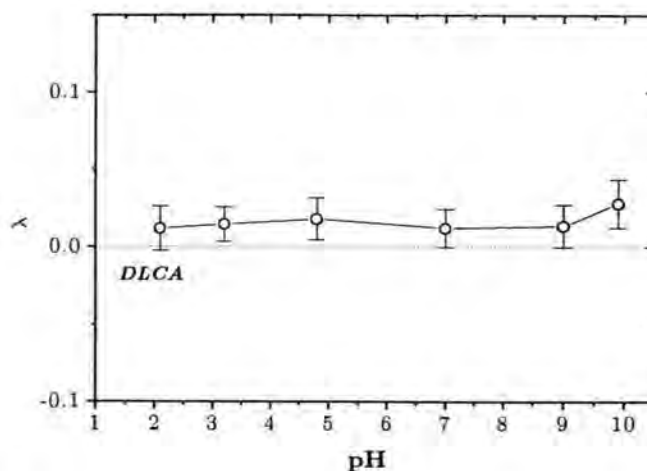


Figura 4.6: Parámetro de homogeneidad en función del pH del medio para agregaciones controladas por difusión.

tendencia tan definida como en la dimensión fractal. El único punto que presenta una mayor desviación es el obtenido a pH 9.9 que tiende a crecer en buen acuerdo con la df correspondiente. Del comportamiento del parámetro λ no se puede concluir la existencia de una interacción residual.

Velocidad de agregación

El comportamiento a tiempos cortos lo estudiamos a través de las velocidades cinéticas de la agregación. La figura 4.7 muestra la dependencia temporal del primer cumulante normalizado con el tiempo de agregación. En todos los casos, se observa que las curvas escalan para todo el intervalo temporal presentando un comportamiento lineal con pendiente unidad.

Las constantes cinéticas obtenidas a partir del ajuste anterior se representan en la figura 4.8. Se observan una marcada tendencia que parecen no ser totalmente aleatoria y que está en buen acuerdo con el comportamiento de la dimensión fractal mostrado en la figura 4.4. Se confirma la sospecha inicial de la existencia de una interacción residual que se deja notar cuando las partículas presentan la mayor carga neta posible. A bajos pH las agregaciones se aceleran mostrando una velocidad de agregación mayor, que da lugar a agregados más ramificados con una menor dimensión fractal. Parece ser la velocidad de agregación el parámetro cinético donde la interacción residual se pone de manifiesto en mayor medida, pues el grado de homogeneidad del kernel parece no mostrar signos importantes que permitan concluir a favor

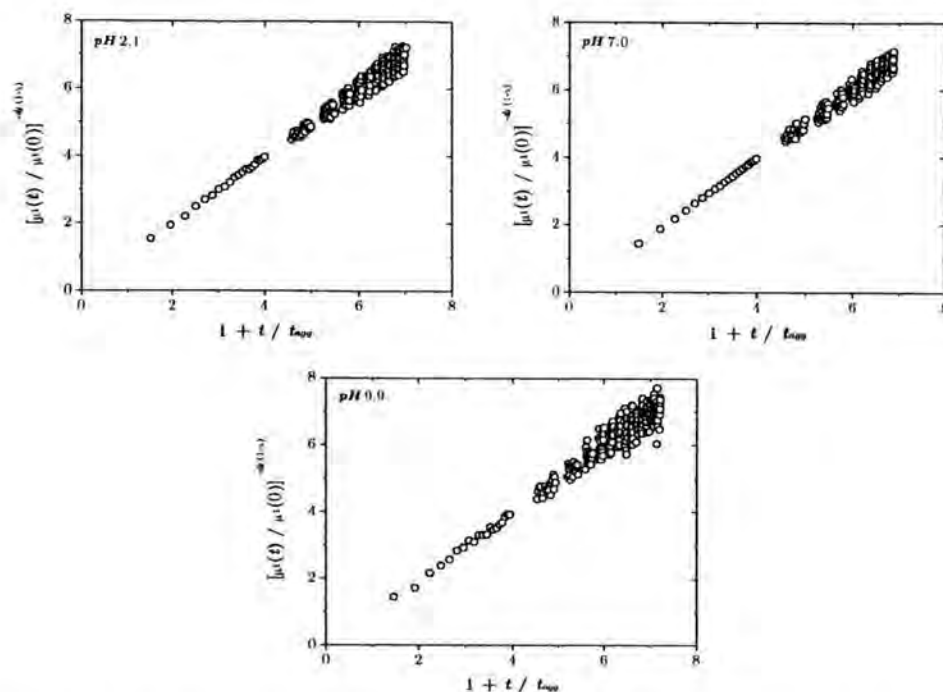


Figura 4.7: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación para pH 2.1, 7 y 9

de la interacción residual.

Concluimos este apartado indicando la existencia de una interacción residual cuyo efecto es más importante cuando aumenta la carga neta superficial de las partículas. Sin embargo, estos cambios no son significativos y van a permitir estudiar el efecto que el pH de la fase acuosa tiene en los procesos de agregación de partículas modificadas superficialmente. Esta interacción se deja notar sobre todo en la velocidad de agregación y en la estructura de los agregados observándose una fluctuación en los valores del parámetro λ que no permiten discernir ninguna tendencia del mecanismo de agregación con el pH del medio. Con este estudio se confirma que los pH elegidos en el capítulo anterior son representativos de las tres regiones de interés que allí se comentaron.

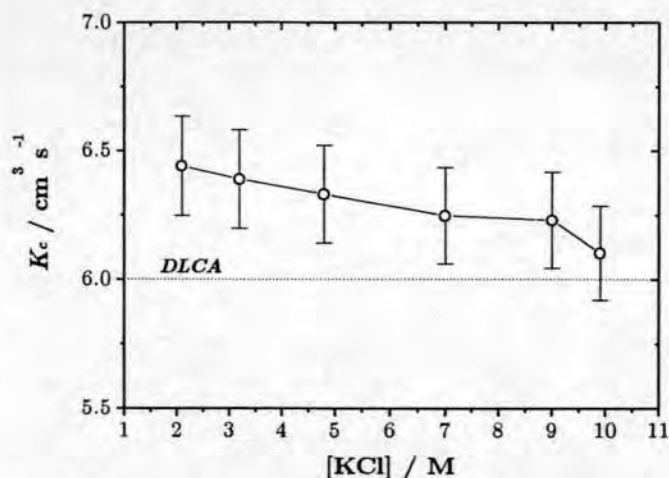


Figura 4.8: La velocidad de agregación muestra una ligera dependencia con el pH del medio observándose una ralentización del proceso a medida que aumenta la carga neta de las partículas.

4.4 Agregación controlada por la interacción entre agregados

La sección anterior se dedicó al comportamiento de partículas que permanecen unidas después de entrar en contacto debido a su movimiento difusivo. Se estudia ahora que ocurre cuando dos partículas sometidas a un movimiento Browniano entran en contacto, pero no siempre forman un enlace estable. La primera situación ocurre comprimiendo completamente la doble capa eléctrica y por tanto, eliminando la barrera de potencial repulsivo entre las partículas. En esta sección se plantea el estudio de la agregación cuando la doble capa de las partículas está extendida originando una fuerza repulsiva que supera a las interacciones atractivas de London-van der Waals. Aparece entonces una barrera de potencial que limita la reacción entre partículas. En el caso límite de que la barrera de potencial sea mucho más grande que la energía térmica de las partículas, éstas no consiguen superarla y permanecen estables en suspensión. En ausencia de agregación la suspensión es cinéticamente estable. De la misma forma que en la sección anterior, el grosor de la doble capa eléctrica se controla mediante la concentración de electrolito en el medio de suspensión.

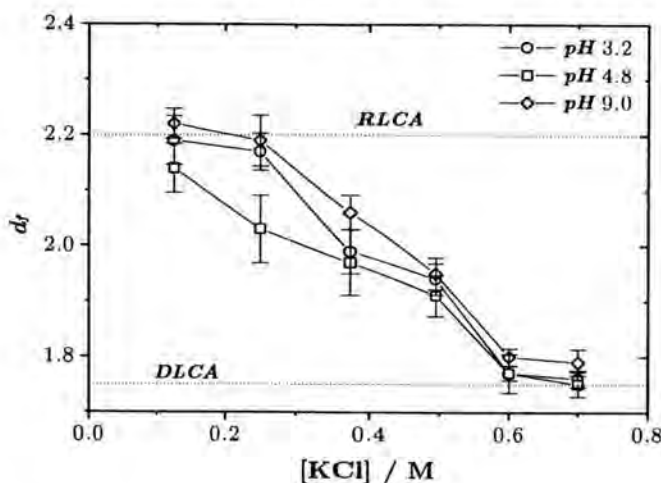


Figura 4.9: El aumento de la dimensión fractal a medida que disminuye el apantallamiento de la carga superficial indica la formación de estructuras más compactas. Se observa un comportamiento similar independientemente del pH del medio.

4.4.1 Estructura interna de los agregados

La figura 4.9 muestra las dimensiones fractales en función de la concentración de electrolito para pH 3.2, pH 4.8 y pH 9.0. Se ha incluido la estructura de los agregados formados bajo condiciones difusivas con objeto de comparar los diferentes procesos. En el capítulo anterior se eligieron cuatro concentraciones de electrolito (0.050 M, 0.250 M, 0.495 M y 0.700 M) como representativas de las regiones de interés. Sin embargo, no se observa agregación para la concentración de $[KCl] = 0.050$ M, como se muestra en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12, por lo que solo tendríamos tres concentraciones significativas. Con objeto de caracterizar mejor la región de transición entre los regímenes límite, se decidió ampliar el estudio con otras concentraciones salinas que aparecen en la figura 4.9. Se representa la dimensión fractal de los agregados como una función de la concentración de electrolito y para diferentes pH del medio.

Se observa una tendencia continua desde valores típicamente aceptados para *DLCA* hasta el límite *RLCA* cuando disminuye la concentración de electrolito. El aumento de la dimensión fractal indica que la densidad fractal o la compactación de los agregados cambia con el alcance de la fuerza de la interacción entre partículas, obteniéndose estructuras cada vez más compactas a medida que aumenta la interacción repulsiva. Las agregaciones inducidas a pH ácido y básico muestran un gran paralelismo formando es-

estructuras con idéntica dimensión dentro de los márgenes de error. La geometría fractal parece hacerse independiente del pH bajo condiciones difusivas, sin embargo, las discrepancias aumentan al disminuir la concentración de electrolito, y sobre todo a una concentración salina de 0.250 M. Se produce un alejamiento entre la geometría de los agregados formados a pH 4.8 y los formados a pH extremos, sin que hasta el momento se tenga ninguna justificación significativa para explicar esa desviación. En la figura 4.9 aparecen dos agregaciones inducidas a concentraciones de electrolito superiores a la concentración crítica de coagulación. En ambos casos, se espera un comportamiento tipo DLCA con estructuras ramificadas. Aunque los resultados experimentales están de acuerdo con esta predicción, es interesante destacar que el apantallamiento de la carga superficial es menor cuando disminuye la concentración de electrolito, y por tanto el efecto de la interacción residual es más relevante. Por último, destacar el buen comportamiento observado en la región de transición.

4.4.2 Cinética de agregación

La cinética de agregación también se estudió para un número mayor de concentraciones de electrolito que las previamente establecidas con objeto de caracterizar la región de transición. Los parámetros cinéticos de interés se obtienen a continuación.

Escalado temporal

El parámetro de homogeneidad se obtiene de la evolución temporal del tamaño medio de los agregados y considerando la dimensión fractal medida en la sección anterior. En las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se muestran las dependencias temporales del radio hidrodinámico medio para pH 3.2, pH 4.8 y pH 9.0, respectivamente y para las concentraciones salinas estudiadas.

En todos los casos se observa un comportamiento límite en forma de ley de potencias como predice la teoría, $R_h \sim t^{1/d_f(1-\lambda)}$. Las curvas ya escalan para agregados muy pequeños y la anterior ecuación es adecuada para describir la agregación en casi todo el proceso, a pesar de que esta predicción es estrictamente válida para tiempos grandes de agregación. Sin embargo, este comportamiento asintótico característico del escalado temporal de la distribución de tamaños, tarda más tiempo en alcanzarse cuanto mayores son las interacciones repulsivas entre partículas. No se observa ningún crecimiento exponencial propio del régimen *RLCA*. Ya se comentó en la introducción que es difícil conseguir experimentalmente este régimen de agregación, puesto que un sistema coloidal controlado fundamentalmente por las interacciones

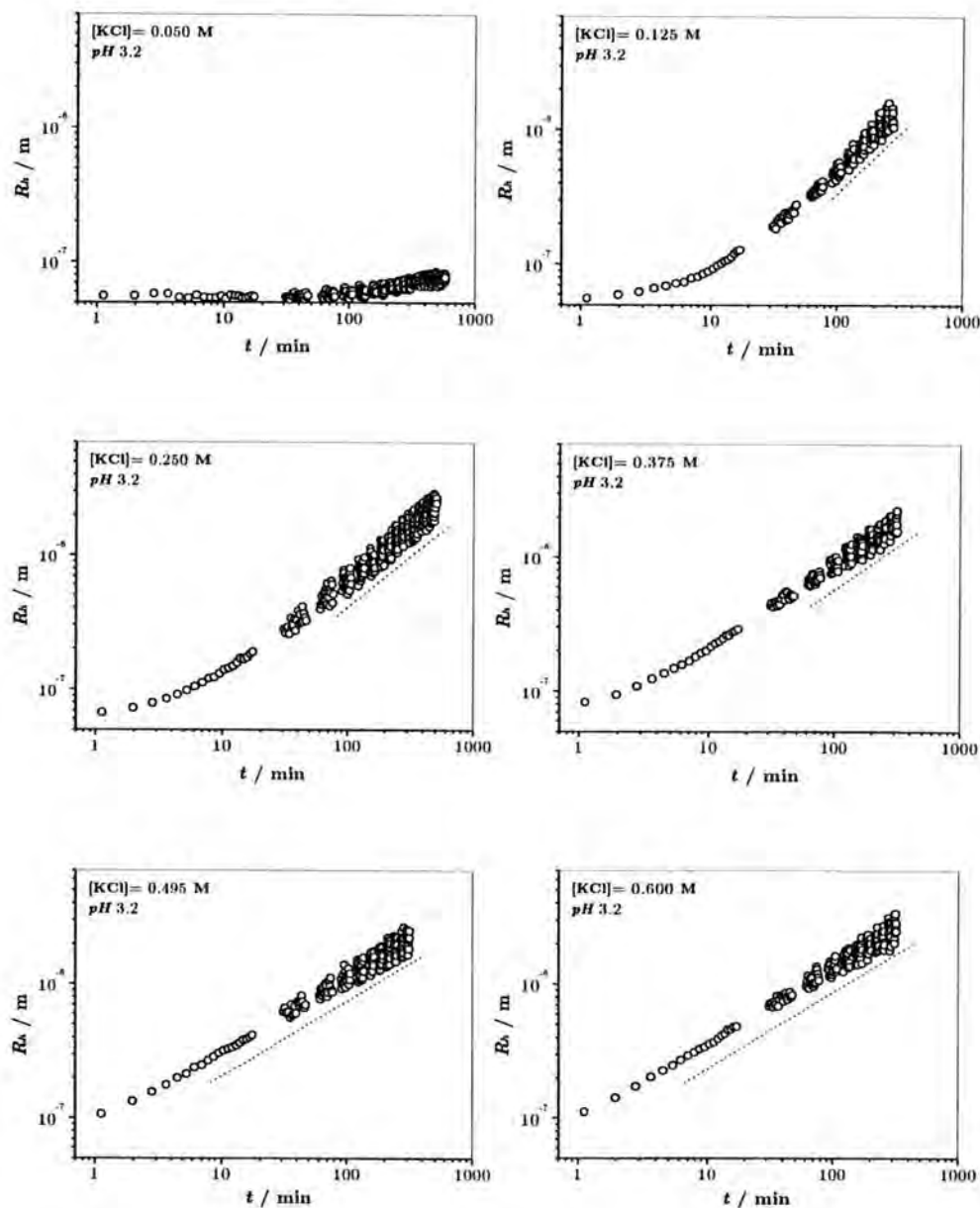


Figura 4.10: Evolución temporal del radio hidrodinámico medio de los agregados para procesos inducidos a $pH 3.2$ y diferentes concentraciones de electrolito.

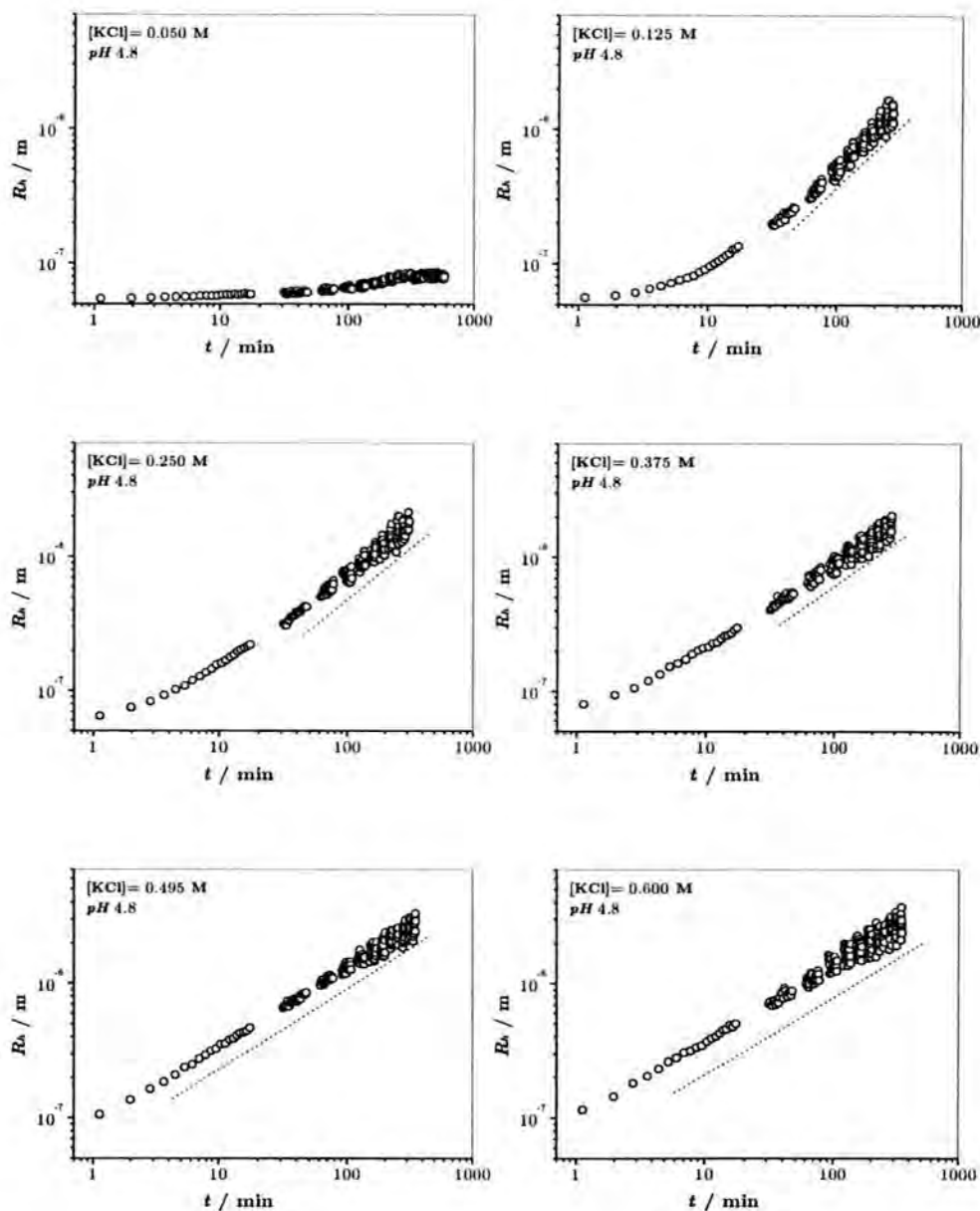


Figura 4.11: Evolución temporal del radio hidrodinámico medio de los agregados para procesos inducidos a $pH 4.8$ y diferentes concentraciones de electrolito.

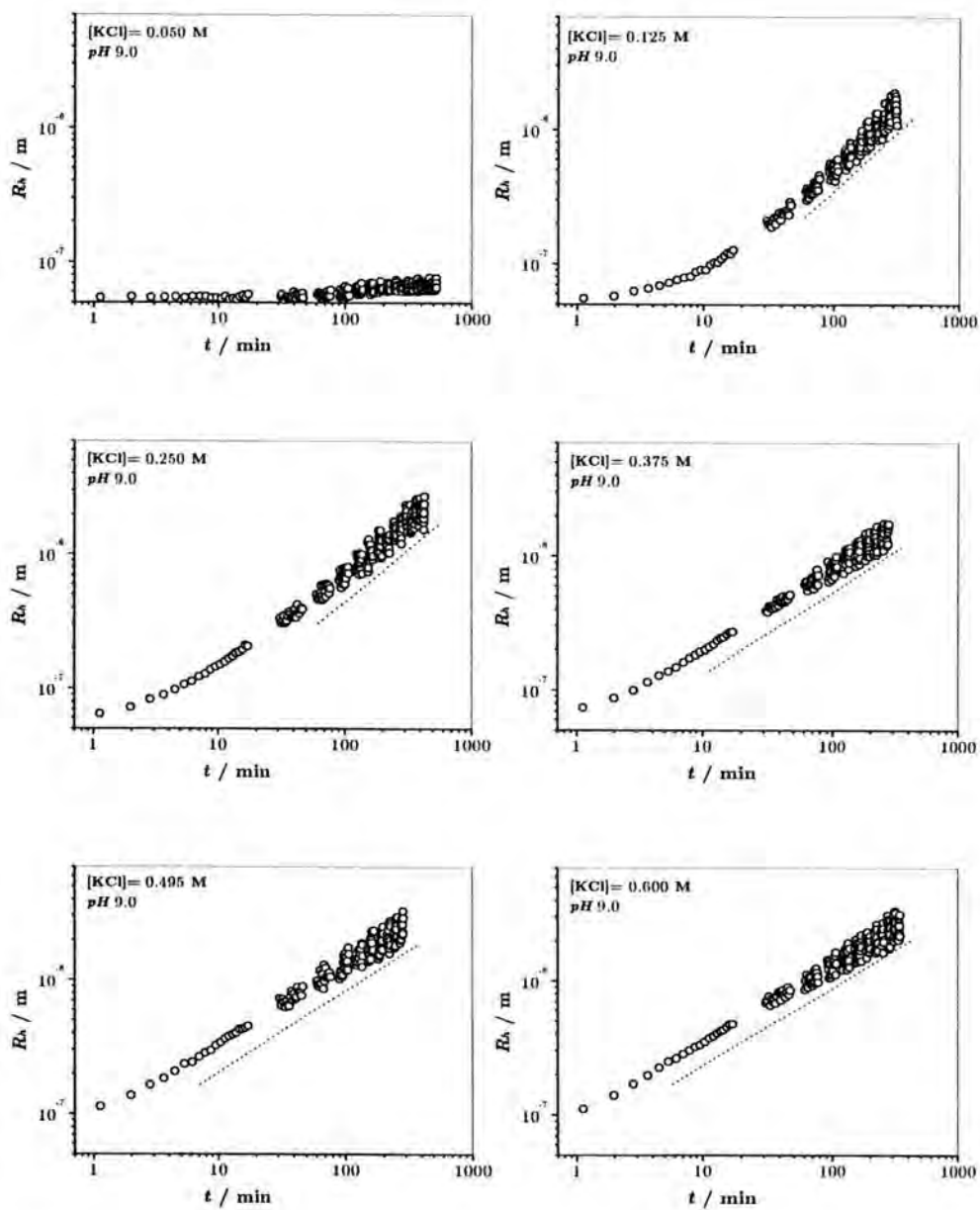


Figura 4.12: Evolución temporal del radio hidrodinámico medio de los agregados para procesos inducidos a $\text{pH } 9.0$ y diferentes concentraciones de electrolito.

repulsivas entre partículas no agrega, como se observa en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 a muy baja fuerza iónica. El sistema evoluciona muy lentamente en los primeros instantes de la agregación, para posteriormente alcanzar un estado estable formado fundamentalmente por monómeros y algunos dímeros. A la siguiente concentración salina estudiada, se observa un crecimiento en ley de potencias por lo que suponemos que la cinética exponencial propia del régimen *RLCA* debe encontrarse experimentalmente entre estas dos concentraciones salinas.

La pendiente de las curvas de tamaño dependen de λ cuyos valores aparecen representados en la figura 4.13. Se han incluido los resultados obtenidos a altas fuerzas iónicas para facilitar la discusión de los resultados experimentales. Se observa una tendencia gradual desde *DLCA* hasta un régimen controlado por la interacción de los agregados, a pesar de que no llega a obtenerse el valor de $\lambda = 1$ asignado teóricamente a *RLCA*. Este resultado no sorprende a raíz de la discusión expuesta en el apartado 4.1.1. Del análisis de los resultados experimentales obtenidos para la dimensión fractal y para el grado de homogeneidad del kernel se desprende que la agregación que podemos considerar como *RLCA*, o mejor la más próxima a este régimen, es la obtenida a $[KCl] = 0.125$ M donde $df \simeq 2.2$ y $\lambda \simeq 0.5$ para los tres *pH* estudiados. Resulta interesante discutir mejor este punto. Broide y col. [12] encontraron $\lambda \simeq 0.5$ sugiriendo que la discrepancia entre este valor y $\lambda = 1$ podría encontrarse en que los monómeros que ellos utilizaron eran de 10 a 100 veces más grandes que los empleados en la mayoría de los experimentos de *RLCA*. Sin embargo, nosotros encontramos más bien la correlación inversa. En un trabajo previo, obtuvimos los siguientes valores de λ , 0.85 ± 0.10 y 0.57 ± 0.04 para sistemas con un tamaño de monómero de 121 y 20 nm de radio, respectivamente. En esta Tesis hemos obtenido $\lambda \simeq 0.50 \pm 0.03$ para un radio de partícula de 49.5 nm. Los mayores valores de λ corresponde al tamaño de monómero más grande. Para las partículas más pequeñas, λ decrece hasta un valor similar al obtenido por Broide a pesar de que el tamaño es 10 veces más pequeño. Estos resultados inducen a pensar que, las diferencias en los valores de λ se relacionan más bien con la dificultad de reproducir las mismas condiciones de repulsión entre las partículas, las cuales dependen no solo de la sal añadida sino también de las características superficiales de la partícula.

Al igual que en la dimensión fractal, el comportamiento del parámetro de homogeneidad en la región de transición presenta un gran paralelismo para los *pH* estudiados, aunque también en la cinética se observa un ligero descenso en el valor de λ a bajas concentraciones de electrolito y a *pH* 4.8. La transición del régimen de agregación rápido al lento es gradual lo que

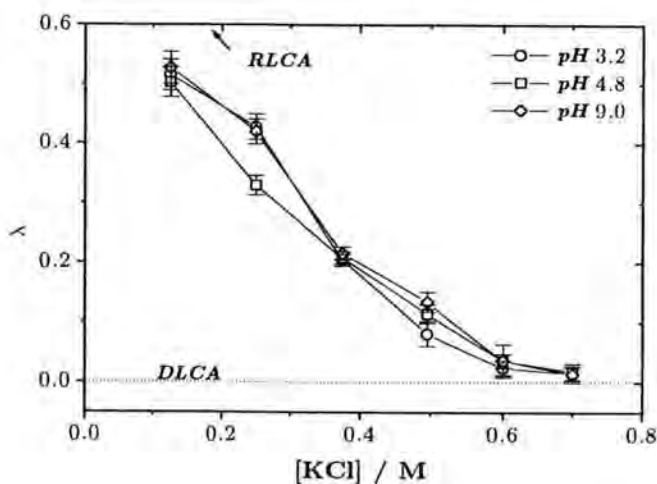


Figura 4.13: Dependencia del grado de homogeneidad del kernel con la concentración de electrolito. Independientemente del pH de la fase acuosa, el mecanismo de agregación cambia gradualmente desde *DLCA* hasta *RLCA*.

permite una buena caracterización de la región de transición.

Velocidad de agregación

Las figuras 4.14, 4.15 y 4.16 representan la dependencia del primer cumulante con el tiempo normalizado para diferentes propiedades electroquímicas del medio.

En todos los casos, las curvas escalan con pendiente unidad, observándose este comportamiento incluso para agregados pequeños. A partir de los tiempos característicos obtenidos del ajuste de los puntos experimentales, se determinaron las correspondientes velocidades cinéticas que se muestran en la figura 4.17. Notar que no se muestra ninguna curva correspondiente a $[KCl] = 0.050$ M puesto que no se observó una agregación significativa del sistema. Sin embargo, se estimó una velocidad cinética del proceso a partir de la comparación de las diferentes cinéticas estudiadas. Estos últimos resultados también se representan en la gráfica 4.17 y no deben ser considerados como valores estrictos que caracterizan un determinado proceso, sino como valores relativos destinados a comparar diferentes procesos.

En la figura 4.17 se distinguen dos regiones: una a bajas concentraciones de electrolito, donde prácticamente la velocidad de agregación es cero y otra a altas concentraciones de electrolito, donde se alcanza una región prácticamente constante, cuyo límite coincide con la velocidad de agrega-

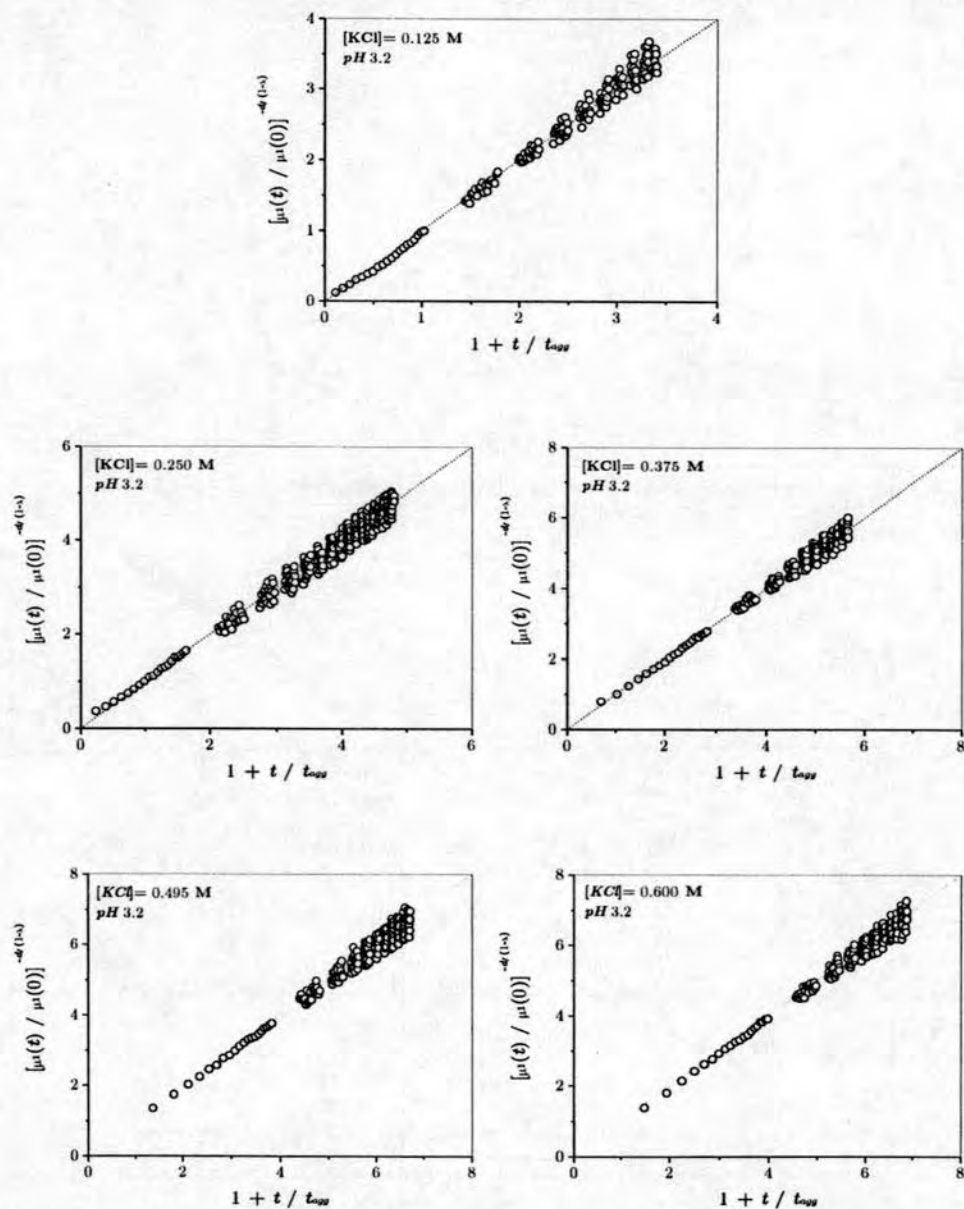


Figura 4.14: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación para agregaciones correspondientes a la región de transición y $pH 3.2$

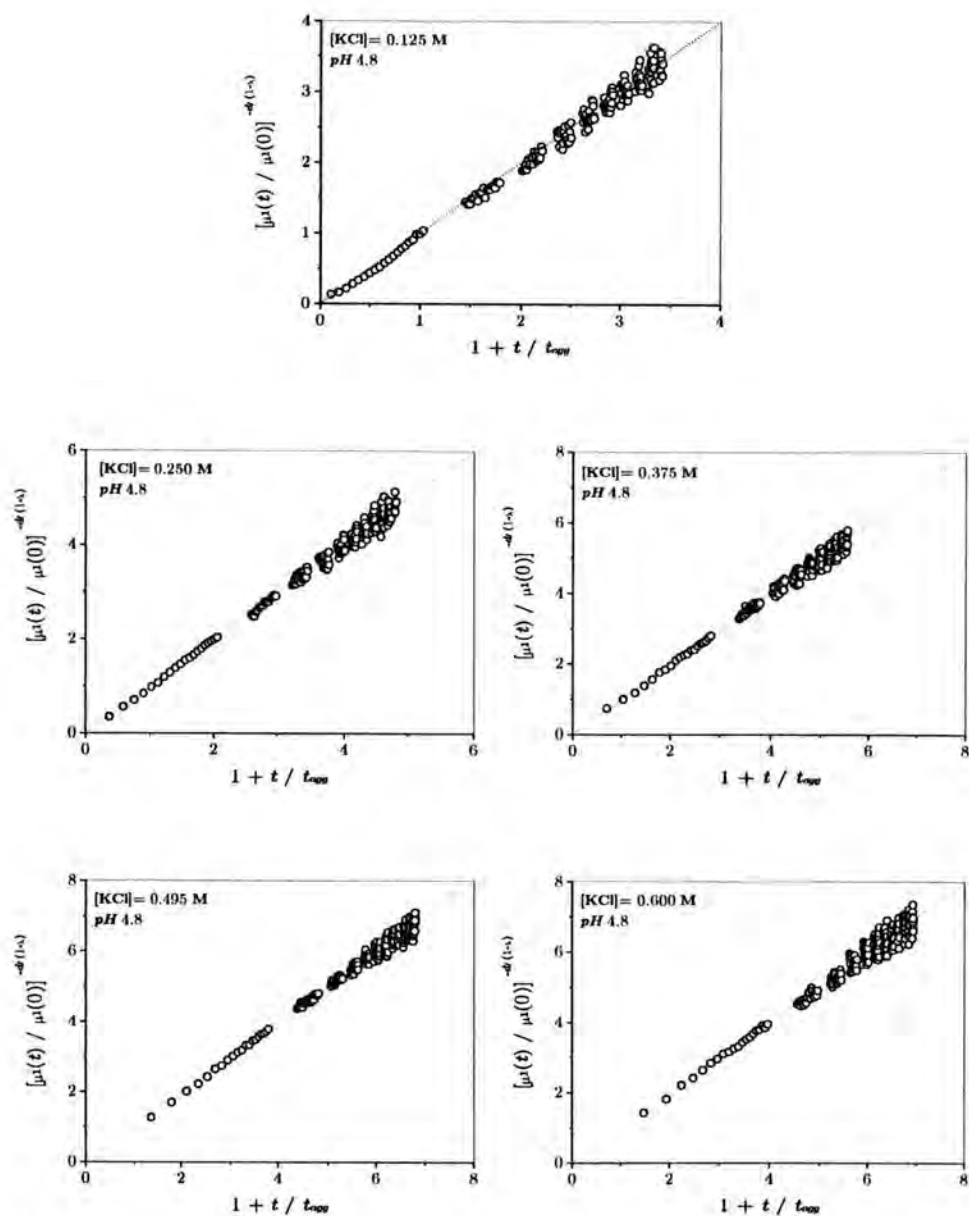


Figura 4.15: Evolución temporal del primer cumulante para procesos de agregación inducidos a $\text{pH } 4.8$

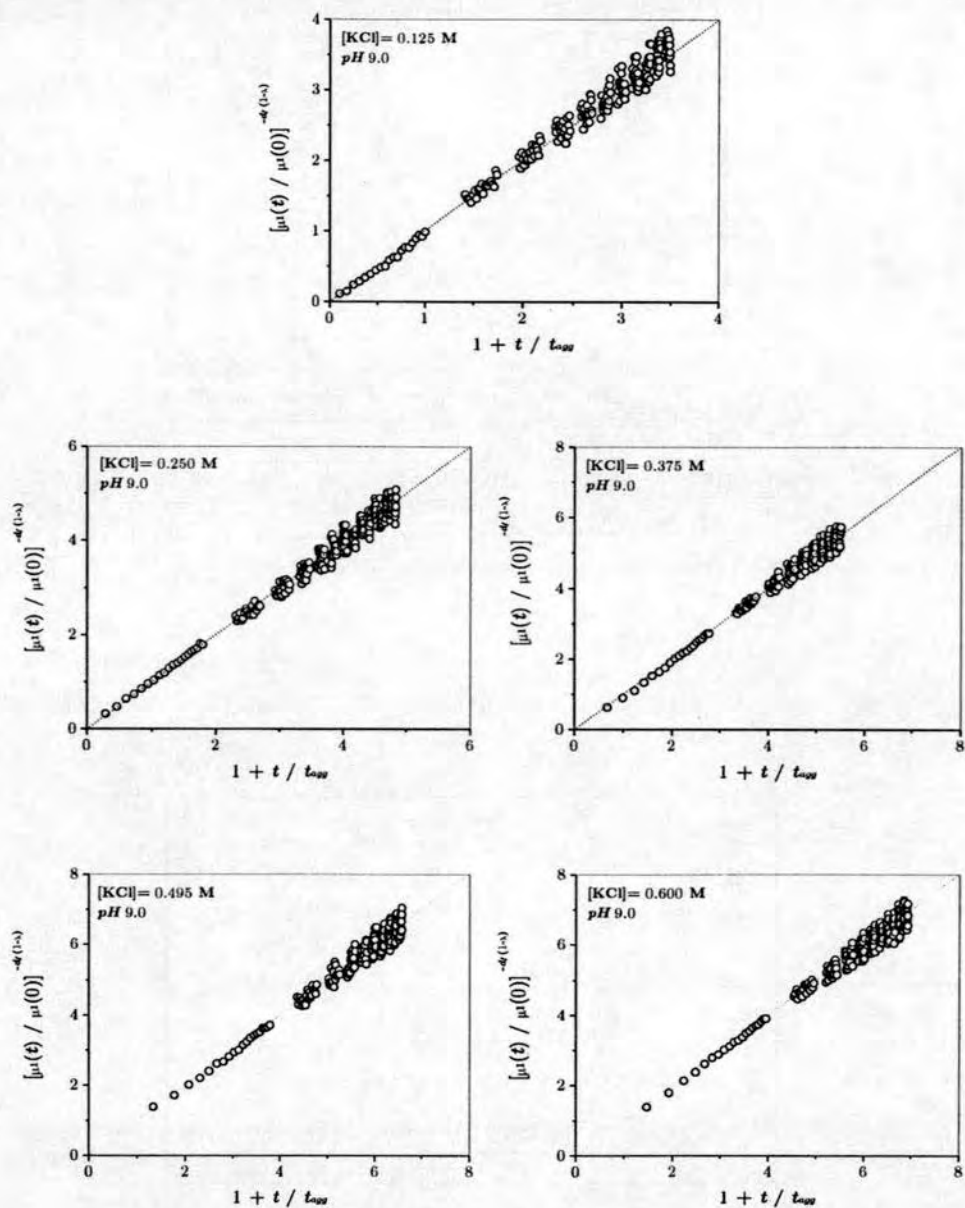


Figura 4.16: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación para agregaciones a $\text{pH } 9.0$

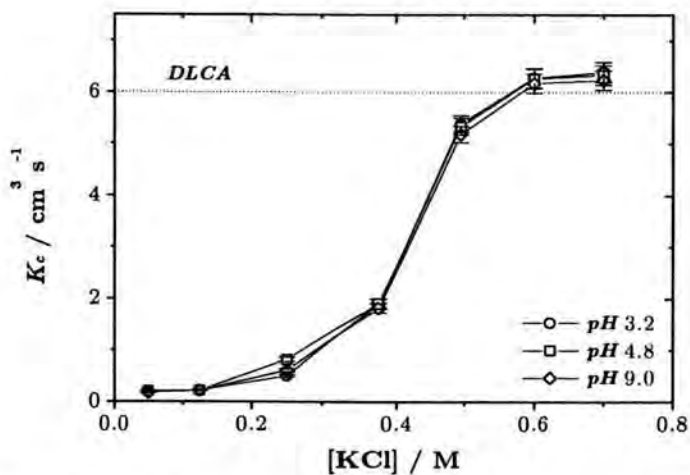


Figura 4.17: Velocidades cinéticas para agregaciones inducidas a diferentes condiciones electroquímicas de la fase acuosa.

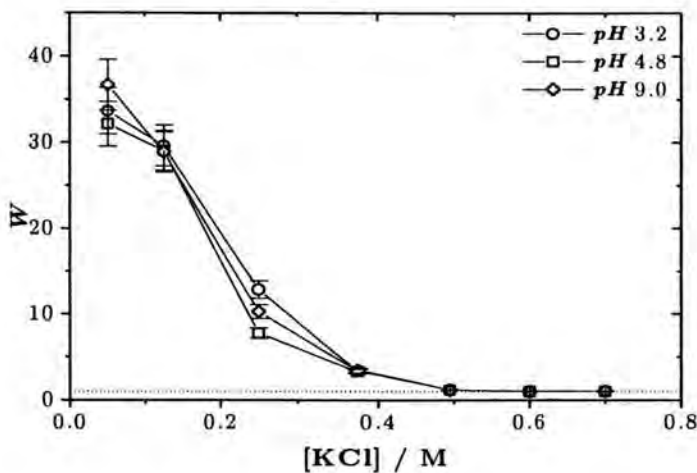


Figura 4.18: Factor de estabilidad

ción característica de los procesos controlados por difusión. El paso de una zona a otra coincide con la región de transición cuyo fin lo encuentra alrededor de la concentración crítica de coagulación del látex, a partir de donde los efectos difusivos empiezan a predominar sobre los reactivos. Un primer indicio del comportamiento de la velocidad de agregación con la concentración iónica, se puede intuir del análisis de las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 a partir del tamaño de los agregados correspondiente al primer punto experimental. Para facilitar estas observaciones, la línea base de las gráficas corresponde al radio de los monómeros y las medidas experimentales se realizaron en el mismo tiempo.

El factor de estabilidad se define como el cociente entre la velocidad de agregación difusiva y las correspondientes a otros procesos de agregación, según se expuso en el capítulo 1. La figura 4.18 muestra los resultados obtenidos, observándose el comportamiento inverso al mostrado por la velocidad de agregación. En las tres curvas se aprecian dos zonas bien diferenciadas. La primera corresponde a la zona dominada por las interacciones entre partículas dentro del sistema coloidal. Estas interacciones están cada vez más apantalladas a medida que aumenta la concentración de electrolito en el medio. Finalmente, las interacciones pierden su predominio y el comportamiento del sistema está controlado por la difusión de los agregados. Este comportamiento se manifiesta en la región límite alcanzada por las curvas de estabilidad. Resulta interesante que el pH no influye significativamente en la concentración crítica de coagulación del sistema coloidal.





Capítulo 5

Agregación de partículas coloidales modificadas superficialmente

La adsorción irreversible de macromoléculas en la superficie de las partículas coloidales afecta fuertemente la estabilidad de la suspensión. Frecuentemente, son utilizadas tanto para mantener la estabilidad del coloide como para inducir la floculación del mismo a través de una gran variedad de mecanismos [?, 42]. A altos recubrimientos superficiales, los efectos estéricos impiden la floculación y conducen a un incremento en la estabilidad del coloide. Por el contrario, cuando no toda la superficie está recubierta de polímero el sistema experimenta un proceso de crecimiento irreversible controlado por las condiciones físicoquímicas e hidrodinámicas del medio y por el grado de recubrimiento superficial. Uno de los mecanismos de mayor interés tanto teórico como experimental es la floculación por puenteo, que ocurre cuando una parte recubierta de la superficie de una partícula colisiona con una parte sin recubrir de otra partícula. Este mecanismo se ve favorecido cuando la superficie de las partículas coloidales no se encuentra saturada de polímero. Sin una serie cuidadosa de experimentos, la floculación por puenteo es difícil de distinguir de otros mecanismos de desestabilización. Además, el puenteo es a veces, un proceso de tránsito que ocurre previo a la estabilización de la suspensión.

En este capítulo se estudiarán los procesos de agregación de partículas coloidales con diversos grados de recubrimiento superficial. Con objeto de separar los diferentes mecanismos de agregación presentes en la floculación en presencia de polímeros, se plantea un estudio donde se irán variando las propiedades físicoquímicas e hidrodinámicas del medio, la cobertura super-

ficial y el tipo de polímero adsorbido según las condiciones experimentales seleccionadas en el capítulo 3. Los resultados de agregación coloidal en ausencia de proteína adsorbida que se presentaron en el capítulo 4 serán de especial interés puesto que se utilizarán para comparar con los resultados experimentales aquí obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales.

Con objeto de poder establecer comparaciones entre la influencia de los diferentes parámetros experimentales, las 24 series de resultados se agruparán en tres secciones, cada una de ellas caracterizada por un pH de la fase acuosa y por tanto por un tipo de carga diferente para las macromoléculas adsorbidas. Dentro de cada sección se distinguirá entre las dos proteínas en estudio, la *BSA* y la *BSA-m*. A su vez, dentro de cada tipo de proteína se presentarán cuatro series de resultados, cada una de ellas correspondiente a un grado de apantallamiento de la carga superficial, es decir a una concentración salina. Finalmente cada serie se compone de cuatro recubrimientos superficiales de polímero. Se añaden los resultados en ausencia de proteína con objeto de facilitar la discusión posterior de los resultados.

5.1 Proteína con carga neta nula

En esta sección se presentan los resultados de agregación de partículas coloidales con diferentes grados de cobertura superficial cuando el pH del medio coincide con el punto isoelectrico de las proteínas, pH 4.8. Bajo estas condiciones, las moléculas de *BSA-m* y *BSA-p* presentan carga neta nula y no alteran el estado de la doble capa eléctrica.

5.1.1 Agregación látex-*BSA-p*

En este apartado se presenta la agregación del sistema látex-*BSA-p* a pH 4.8 para cuatro concentraciones salinas diferentes. Manteniendo la misma estructura que en el capítulo 4 se analizará primero la estructura interna de los agregados y a continuación el comportamiento cinético de la dispersión para las diferentes condiciones experimentales.

Estructura interna de los agregados

La estructura interna de los agregados se obtuvo del comportamiento asintótico de la dependencia angular de la intensidad dispersada, según se expuso en el capítulo 3. La figura 5.1 muestra las dimensiones fractales en función del grado de recubrimiento superficial para cuatro concentraciones de electrolito (0.050 M, 0.250 M, 0.495 M y 0.700 M). La línea discontinua representa el valor de dimensión fractal aceptado para *DLCA*. En ausencia

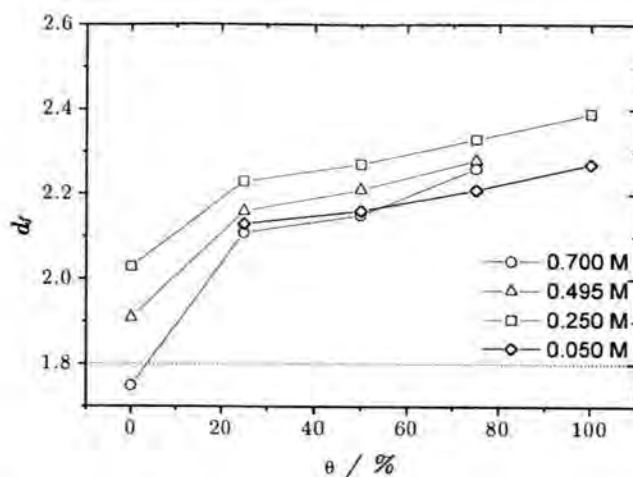


Figura 5.1: Dimensión fractal de los agregados como una función del grado de recubrimiento superficial con *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 4.8 y diferentes concentraciones iónicas.

de proteína, los resultados experimentales muestran un aumento en la compactación de los agregados a medida que crece la barrera repulsiva entre las partículas. No se observa agregación a 0.050 M, en estas condiciones el apantallamiento de la carga superficial es prácticamente nulo y el sistema se encuentra controlado por las interacciones repulsivas electrostáticas. Comportamientos similares cualitativamente se observan en presencia de proteína adsorbida. Para un grado de recubrimiento dado, se forman estructuras más compactas a medida que disminuye el apantallamiento de la carga superficial. Esta tendencia está de acuerdo con la región de transición esperada desde *DLCA* a *RLCA* de forma análoga a la observada en ausencia de proteína. Sin embargo, para la menor concentración de electrolito en el medio se observa un comportamiento sorprendente. Notemos que en ausencia de proteína, el sistema no mostraba agregación y permanecía estable, sin embargo, en presencia de proteína no solo se observa agregación sino que además los agregados que se forman tienen estructuras más ramificadas que a concentraciones salinas intermedias.

A simple vista, es notable la dependencia de la estructuras resultantes con el grado de recubrimiento superficial. Para una concentración de electrolito fija, se muestra un crecimiento gradual de la dimensión fractal con la cantidad de proteína adsorbida. Obsérvese que cuando la superficie de las partículas está completamente recubierta no se forman estructuras con geometría fractal definida, probablemente por el predominio de las interac-

ciones estéricas, sin embargo, este comportamiento desaparece al disminuir la concentración de electrolito en el medio.

Desde un punto de vista cuantitativo, destaca el importante incremento de la dimensión fractal cuando existe proteína adsorbida respecto a la dimensión que caracteriza los agregados formados en ausencia de la misma. Los valores medidos están lejos de los obtenidos bajo condiciones de agregación controlada por difusión y por interacción.

La figura 5.1 muestra comportamientos no esperados a priori que indican el extraordinario papel que tienen las proteínas adsorbidas en los procesos de agregación. La cuestión que surge en este punto, es si la proteína también modifica los mecanismos de agregación y por tanto, si el cambio en la compactación de los agregados en presencia de proteína es consecuencia de los diferentes mecanismos de agregación. Para responder a esta cuestión y poder explicar los comportamientos observados en la figura 5.1 se estudia la cinética de los correspondientes procesos de agregación.

Cinética de agregación

La cinética de agregación se estudia mediante el comportamiento temporal de la distribución tamaño de los agregados. En este trabajo, será el estudio del tamaño medio de los agregados y del primer cumulante de la función de autocorrelación los que permitan extraer información dinámica del sistema.

I) Escalado temporal

El escalado temporal de la distribución de tamaño de los agregados se manifiesta en un comportamiento asintótico en ley de potencias a tiempos grandes para el tamaño medio de los agregados. Este comportamiento se observa en las figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 para las partículas coloidales agregando a 0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M de KCl, respectivamente. De la pendiente y considerando la estructura fractal de los agregados se obtiene el grado de homogeneidad del kernel, que según se expuso en capítulos previos permitirá caracterizar los diferentes procesos de agregación.

La primera serie de agregaciones, figura 5.2, corresponde a una concentración de electrolito de 0.700 M. Bajo estas condiciones experimentales la doble capa eléctrica de las partículas coloidales está completamente comprimida y la ausencia de barrera repulsiva hace que la agregación ocurra bajo condiciones difusivas. Este mismo comportamiento se espera en presencia de proteína adsorbida puesto que también la carga superficial se supone completamente apantallada. La gráfica correspondiente a una cobertura superficial completa confirma la ausencia de estructura observada en la figura 5.1. En este caso, la agregación es muy débil y para tiempos de agregación

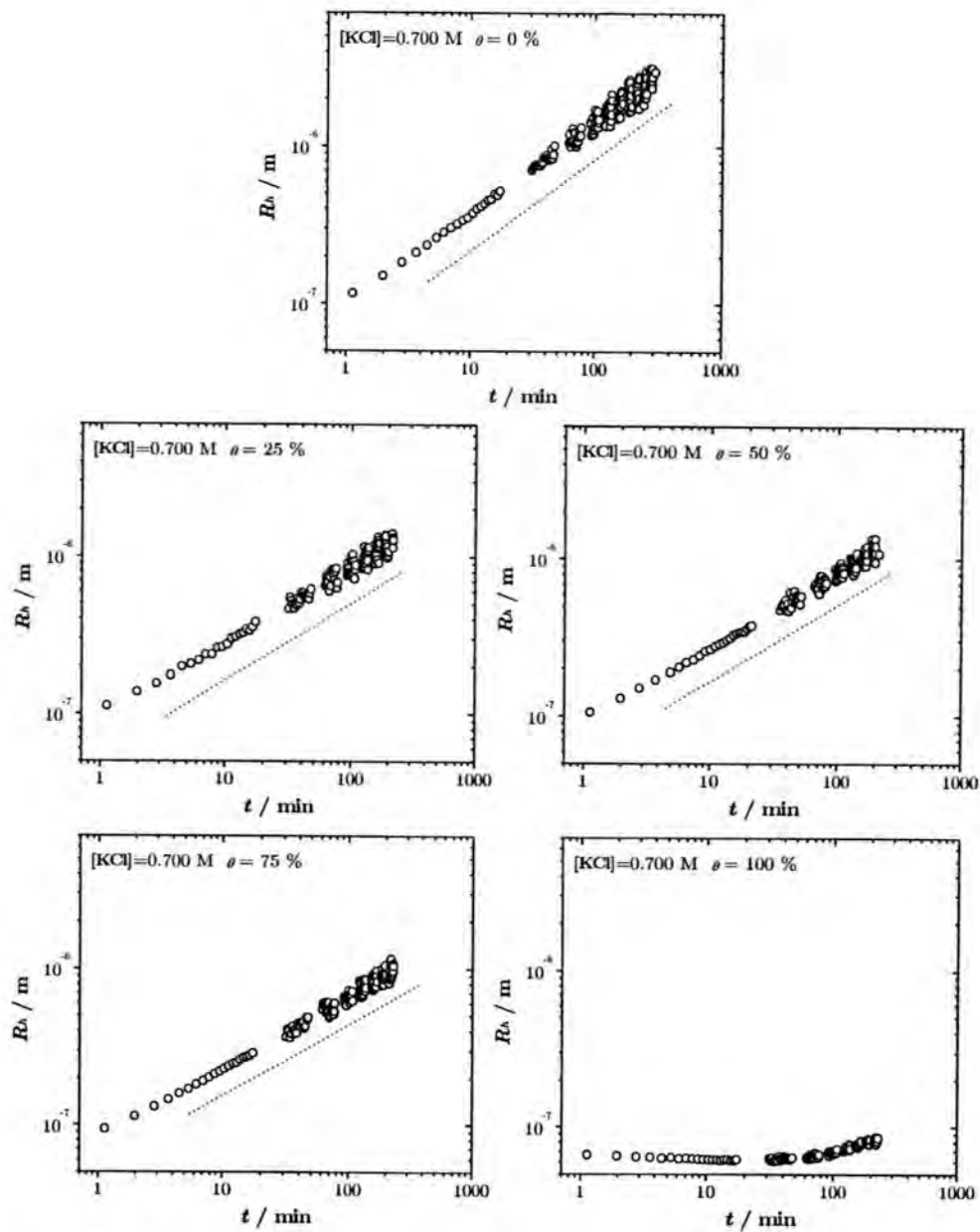


Figura 5.2: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8 y $[\text{KCl}] = 0.700 \text{ M}$

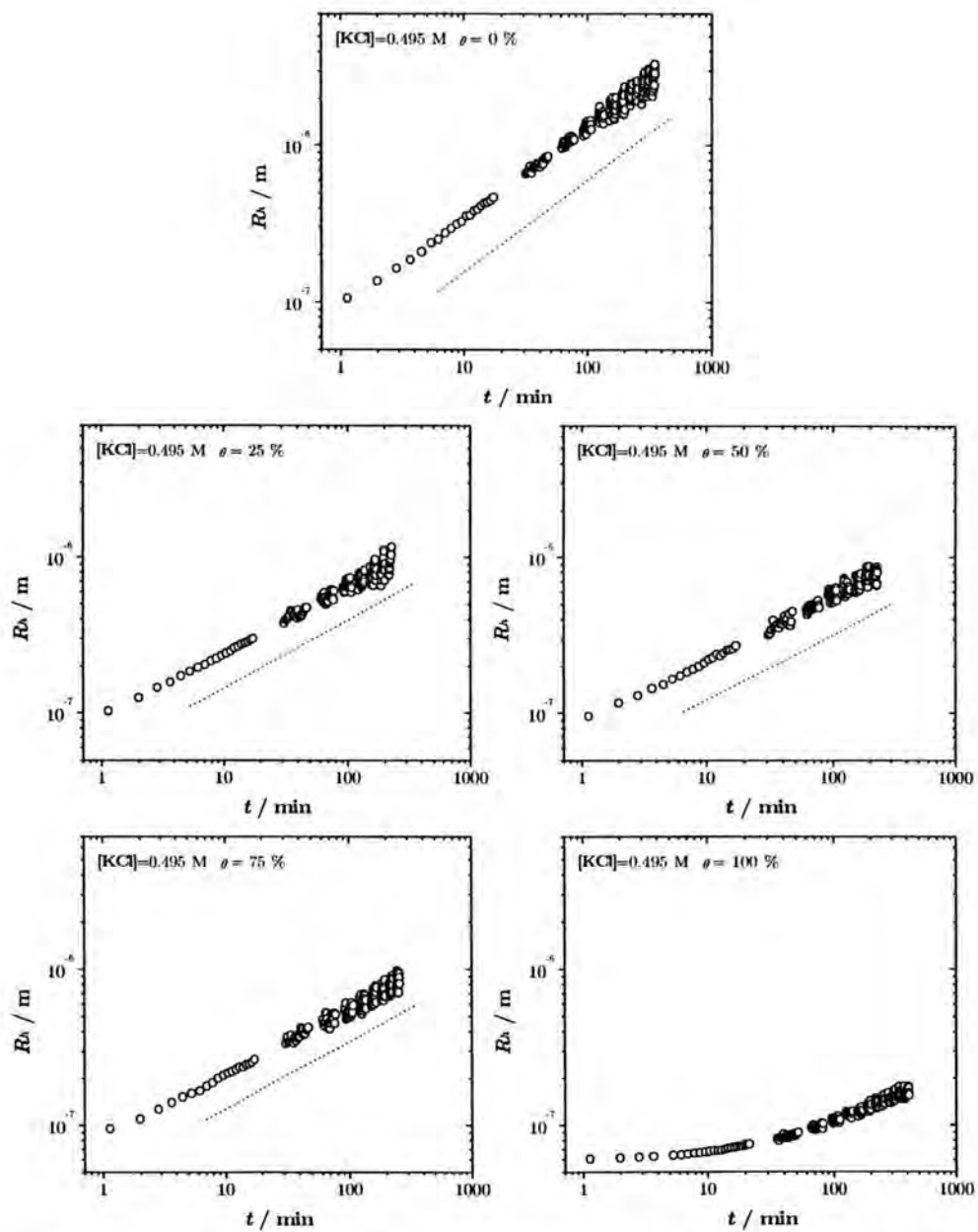


Figura 5.3: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.495$ M

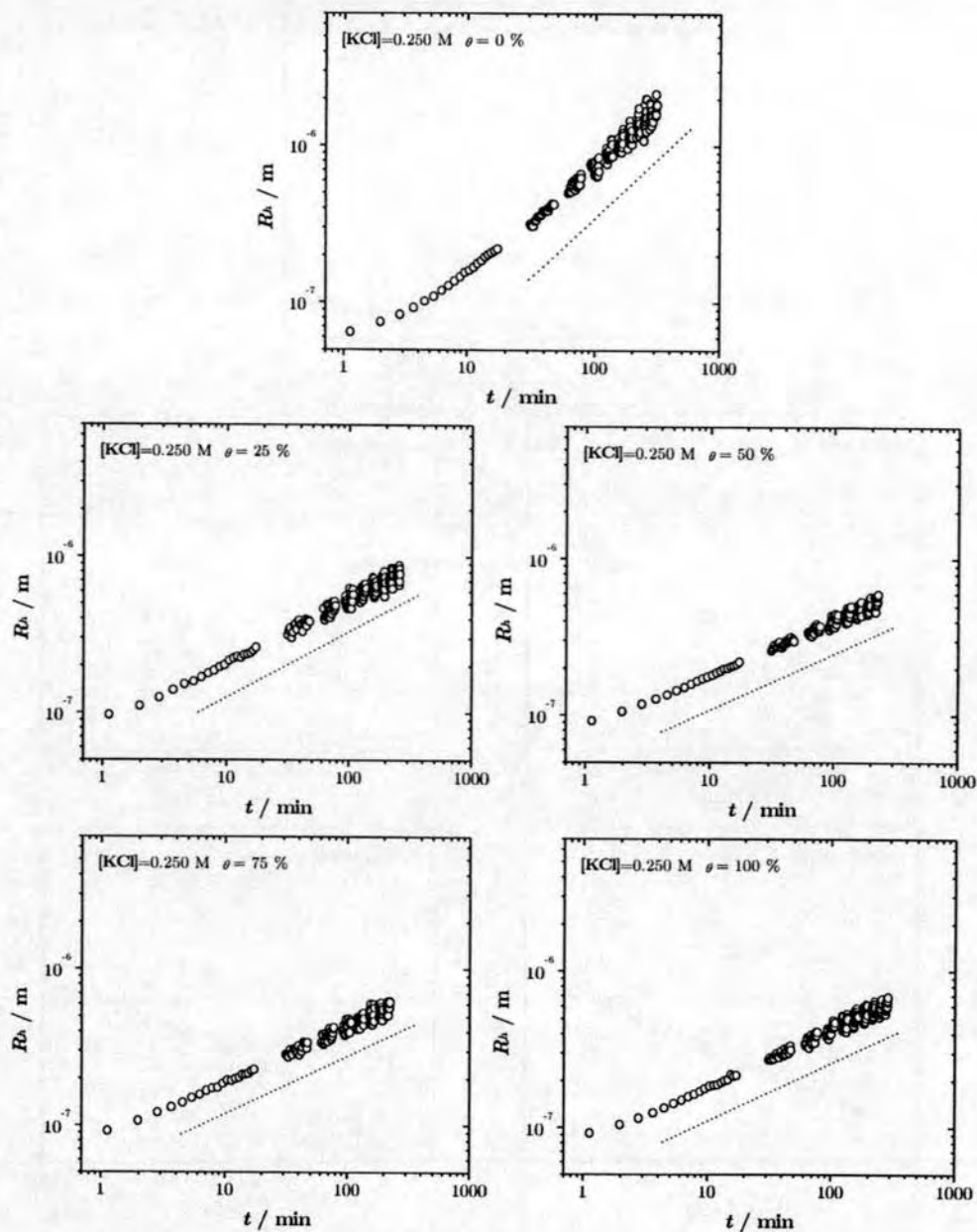


Figura 5.4: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.250$ M

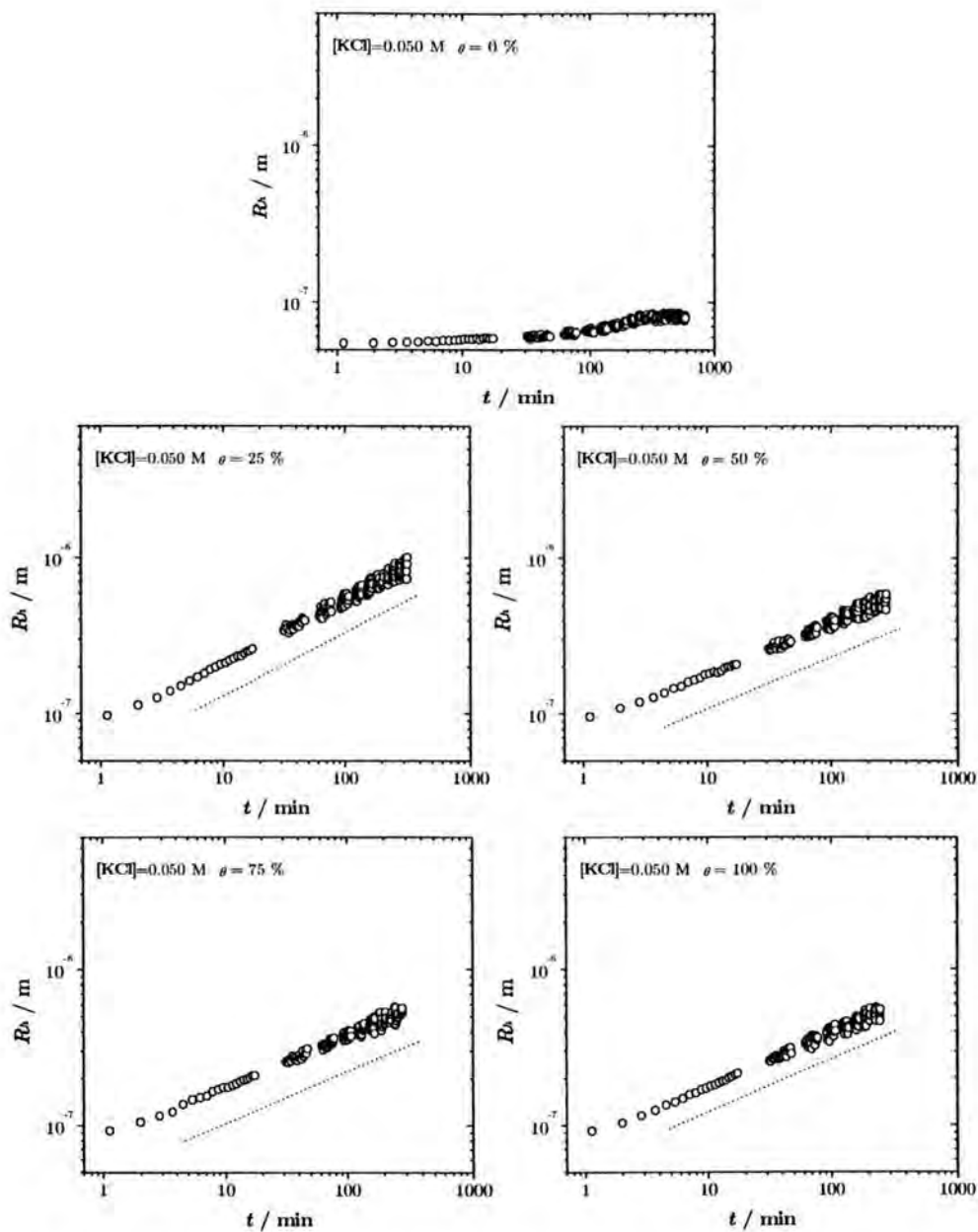


Figura 5.5: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8, y $[KCl] = 0.050$ M

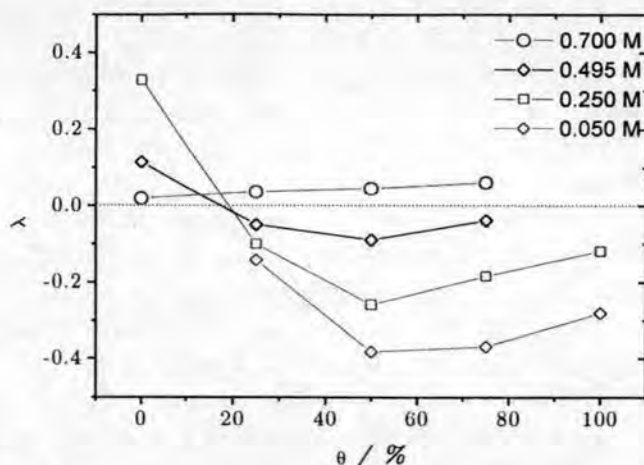


Figura 5.6: Influencia de la concentración iónica del medio en el parámetro λ como una función del grado de recubrimiento inicial de BSA-p. Las agregaciones se realizaron a pH 4.8 donde la proteína tiene carga neta nula.

muy avanzados se forman agregados muy pequeños carentes de estructura fractal definida. Las interacciones estéricas controlan este proceso. Por el contrario, en el resto de situaciones experimentales, se observa una evolución temporal del tamaño medio de los agregados muy rápida, recordemos que la base de las gráficas corresponde con el tamaño de las partículas monoméricas. En todos los casos, el escalado temporal se muestra desde los primeros instantes del proceso de agregación. Sin embargo, se observa una leve ralentización del proceso de agregación cuando aumenta la cantidad de proteína adsorbida. Este comportamiento queda patente en la dependencia del parámetro λ con el grado de recubrimiento superficial que se muestra en la figura 5.6. No obstante, las diferencias no son significativas y se puede concluir que el grado de homogeneidad del kernel es prácticamente cero. Este resultado indica que a alta fuerza iónica, la agregación está controlada por difusión independientemente de la cantidad de proteína adsorbida. Por tanto, el movimiento de las partículas antes de unirse no es responsable de la alta compactación de los agregados mostrada en la figura 5.1.

Las cinéticas a fuerzas iónicas de $[KCl]=0.495$ M, 0.250 M y 0.050 M corresponden a las series que se muestran en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5. La transición de *DLCA* a *RLCA* para partículas libres de proteína ya se explicó en el capítulo anterior. En presencia de proteína adsorbida no se observa transición al disminuir el apantallamiento de la carga superficial.

La evolución temporal del tamaño medio de los agregados parece hacerse independiente del espesor de la doble capa eléctrica a muy bajas coberturas superficiales. Sin duda, el comportamiento más significativo se observa para partículas completamente recubiertas, que presentan una transición completamente opuesta a la observada en ausencia de proteína. Esto es, a altas concentraciones de electrolito el sistema no agrega aumentando la desestabilización del coloide cuando disminuye del apantallamiento de la carga superficial. Estos comportamientos se reflejan de forma cuantitativa en los valores del parámetro λ como una función del grado de recubrimiento mostrados en la figura 5.6. Lo primero que cabe destacar es que el mecanismo de agregación depende de la cantidad de proteína adsorbida, notándose cambios más importantes a medida que aumenta dicha cantidad. Lo segundo es el predominio de valores negativos del parámetro λ asociados a pendientes más pequeñas en la evolución temporal del tamaño medio del agregado. El significado físico del signo de este parámetro hay que buscarlo en el papel que juega λ como grado de homogeneidad del kernel de agregación. En la base de esta definición, valores negativos de λ significan que los agregados grandes son menos reactivos que los agregados más pequeños, valores positivos de λ implican que los agregados grandes son más reactivos que los pequeños y $\lambda \simeq 0$ indica que todos los agregados son igualmente reactivos. Estos diferentes comportamientos se traducen en diferentes mecanismos de agregación y todos ellos se manifiestan en la figura 5.6. La línea discontinua representa el valor de λ característico para *DLCA*. Fijando el recubrimiento superficial y variando la concentración de electrolito, valores crecientes de λ indican el cambio desde *DLCA* a *RLCA* en ausencia de proteínas. Cuando el recubrimiento superficial es pequeño, los cambios en el mecanismo no son importantes, pero al aumentar la cantidad de proteína adsorbida, el sistema se aleja del comportamiento de agregación difusivo, mostrando una evolución controlada por la interacción entre agregados pequeños. Este cambio es máximo para coberturas intermedias. Desde argumentos puramente matemáticos y según la ecuación de homogeneidad del kernel, para un agregado de tamaño a su reactividad decrece cuanto más negativo sea λ . A bajas concentraciones de electrolito no se puede asegurar la independencia del mecanismo de agregación con la proteína adsorbida, como concluimos para el caso de las agregaciones controladas por la difusión de los agregados. Para una concentración de electrolito dada, la dependencia de λ con el grado de recubrimiento presenta una forma de campana invertida y no simétrica cuya forma se acentúa más a bajas concentraciones de electrolito. En todos los casos, el máximo de la campana se sitúa en recubrimientos intermedios. Este comportamiento se asemeja a la campana típica del puenteo predicha por

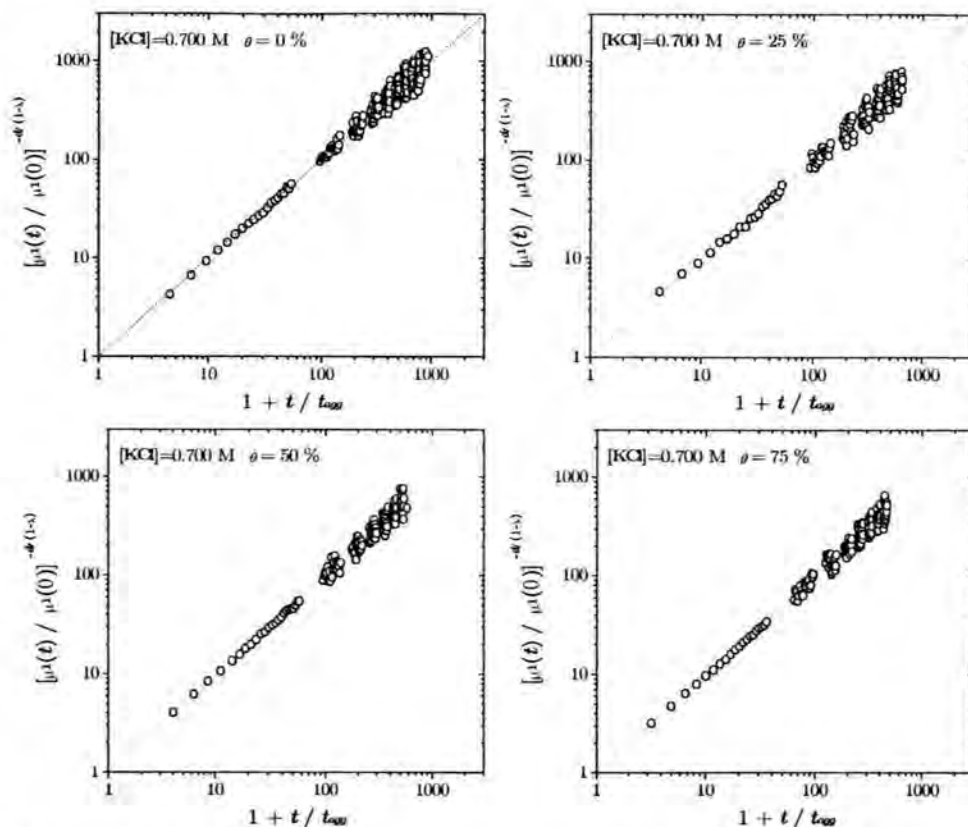


Figura 5.7: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de auto-correlación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8, y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

La Mer para las velocidades de agregación.

El modelo de Berlín expuesto en el capítulo primero, es capaz de predecir valores negativos de λ cuando existe un mecanismo predominante, como es el caso. A altos grados de recubrimiento se cumple la premisa de que el mecanismo de puenteo es el predominante. Bajo esta condición, el referido modelo predice que el recubrimiento efectivo de los agregados aumenta con el tamaño de los mismos. Esto implica que, a recubrimiento elevado, la constante cinética disminuye con el tamaño de los agregados y es, justamente eso, lo que significa la observación de $\lambda < 0$. Resulta interesante destacar que el modelo de Berlín predice también valores negativos de λ para recubrimiento bajo pero esos valores serán menores en valor absoluto. La explicación de esta contradicción aparente está en el hecho de que, a

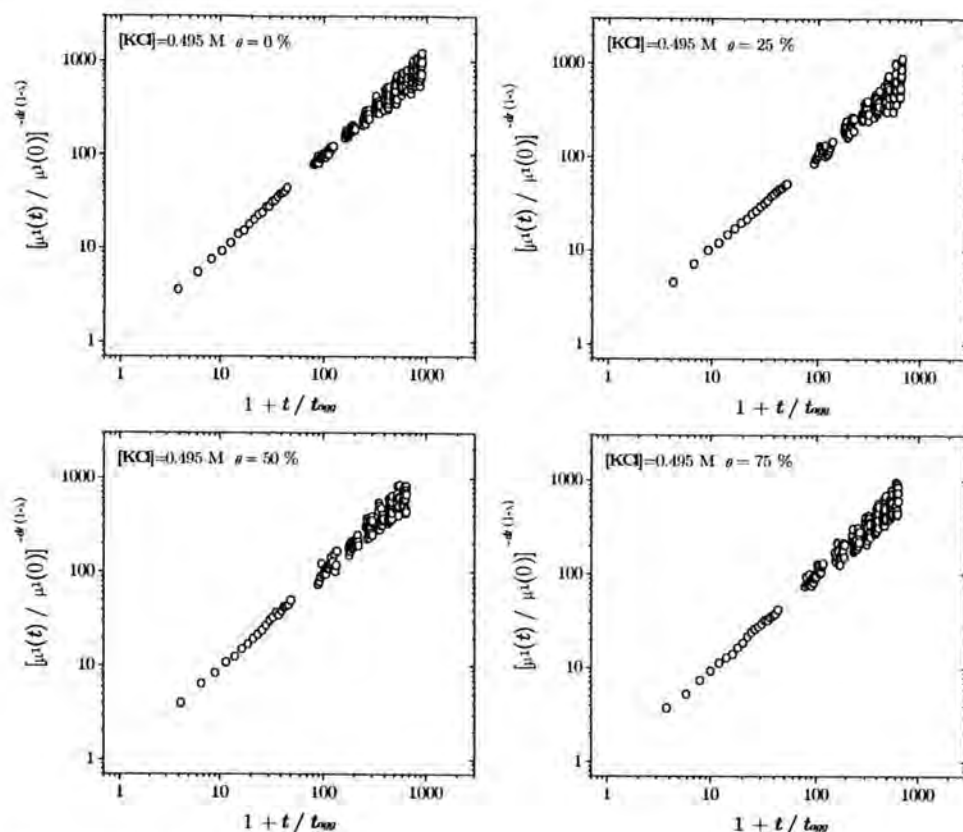


Figura 5.8: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de auto-correlación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.495 \text{ M}$

bajos grados de recubrimiento, no se cumple la premisa del modelo de Berlín de que el mecanismo de puenteo sea el único mecanismo de agregación activo. Por lo tanto, el valor observado se puede interpretar como una superposición de los valores esperados para la agregación lenta de partículas sin recubrimiento ($\lambda > 0$) y los valores predichos por el modelo de Berlín ($\lambda < 0$).

II) Velocidad de agregación

Para poder despejar los interrogantes planteados en el apartado anterior, se determinan las velocidades de agregación del sistema a partir de la evolución temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación del sistema. Las figuras 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 corresponden a las agregaciones a

0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M de KCl para los diferentes grados de recubrimiento superficial. Se han representado únicamente las condiciones experimentales que llevan a agregados con estructura fractal definida y por tanto, donde se puede aplicar el método propuesto en el capítulo anterior para determinar las velocidades de reacción. En todos los casos, se observa un buen acuerdo teoría experimento, con un comportamiento de escalado donde los puntos experimentales se alinean en una recta con pendiente unidad. Tomamos el tiempo de agregación como aquel que lleva al mejor comportamiento de escalado.

El tiempo característico de agregación permite determinar las velocidades de reacción para cada una de las situaciones experimentales. En los casos donde no fue posible aplicar el método de los cumulantes, la velocidad cinética se estimó por comparación con el resto de agregaciones y, por tanto, los valores así obtenidos representan un comportamiento y no un valor estricto. Los resultados se muestran en la figura 5.11 como una función del grado de recubrimiento y para las diferentes condiciones electroquímicas del medio. La línea discontinua corresponde al valor experimental determinado por Sonntag y Streng, $k_{11} = (6 \pm 3) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, en condiciones de agregación limitada por difusión [131]. Se observa un alejamiento de este valor cuando aumenta el grado de recubrimiento superficial y para altas concentraciones de electrolito. La ligera desviación del régimen *DLCA* observada en λ para 75 % se acentúa en la velocidad de agregación con un descenso considerable respecto al valor típico representado por la línea discontinua. Este comportamiento indica que la agregación están controlada por la difusión de los agregados pero también las interacciones entre agregados deben ser consideradas. Para altas concentraciones de electrolito, las velocidades cinéticas decrecen monótonamente con el grado de recubrimiento superficial. Este descenso se va curvando a medida que disminuye la concentración de electrolito en el medio, dando lugar a curvas con forma de campana no simétrica cuyo máximo se sitúa en torno a recubrimientos intermedios. Las velocidades cinéticas correspondientes a este máximo superan en más de un 20 % al valor aceptado para la velocidad de formación de dímeros en *DLCA*. Obsérvese la semejanza entre la figura 5.6 y 5.11, donde los valores negativos de λ implican una aceleración en la reacción de agregación del sistema. Por otro lado, la velocidad de agregación se hace independiente de las condiciones electroquímicas del medio para bajos recubrimientos superficiales.

Los comportamientos observados implican que la cantidad de proteína adsorbida está alterando de alguna forma los mecanismos de agregación cuando no se trabaja en condiciones de difusión. Considerando los tres posibles tipos de encuentros entre partículas con zonas superficiales recubiertas

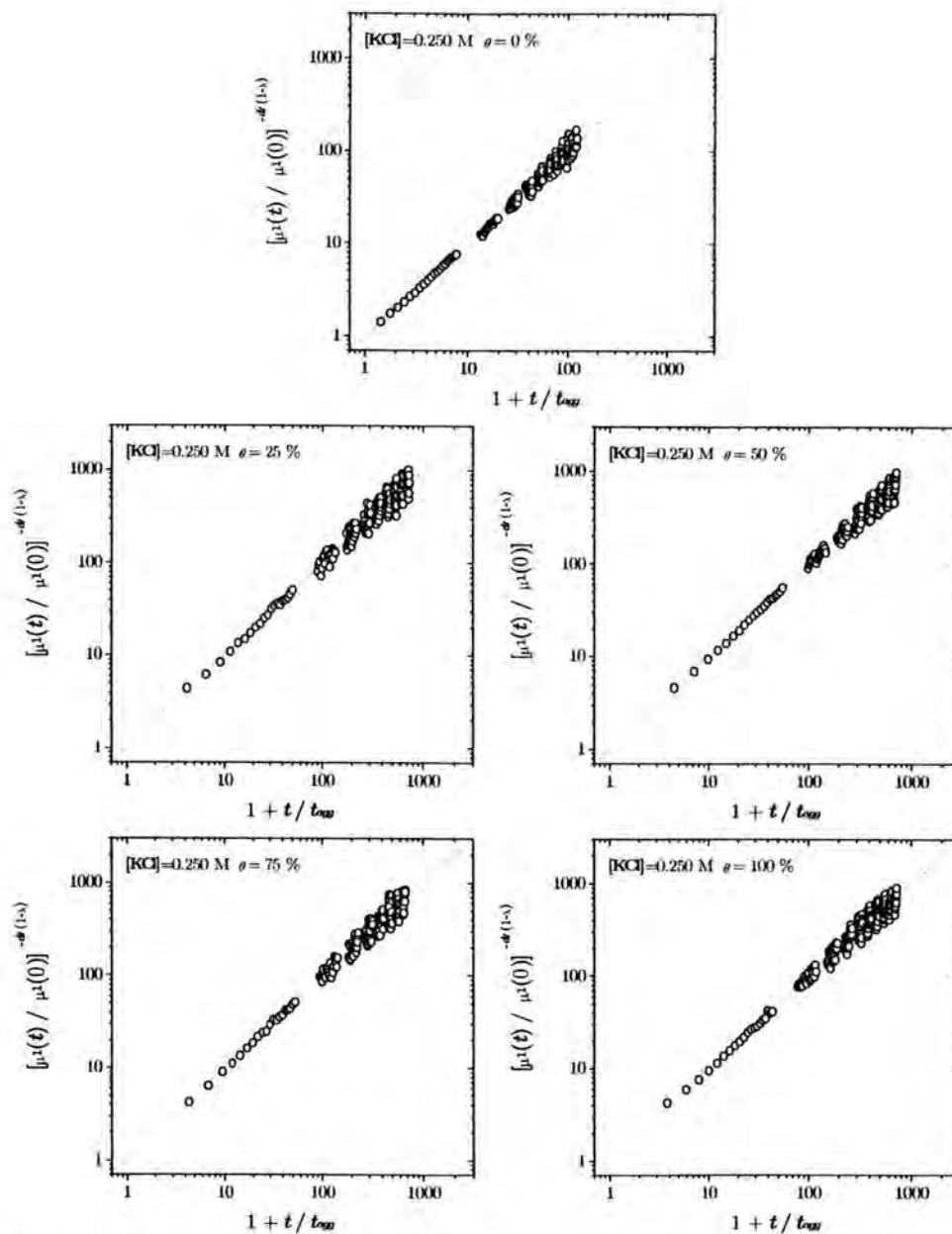


Figura 5.9: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de auto-correlación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.250 \text{ M}$

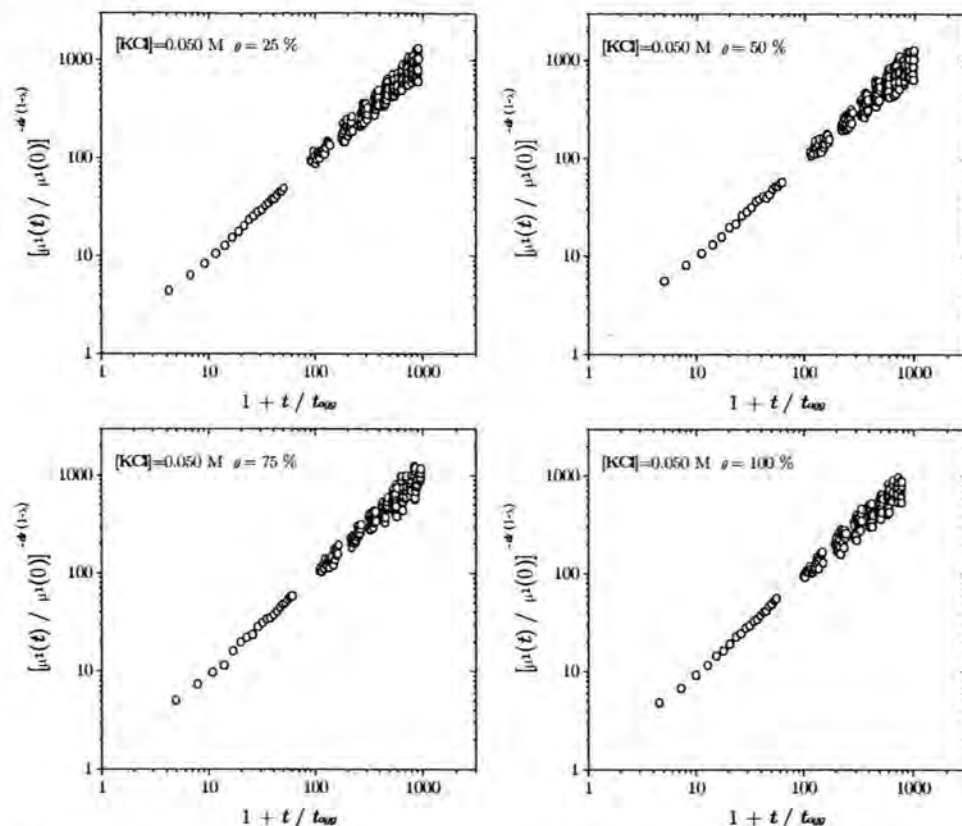


Figura 5.10: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8.y $[KCl]=0.050$ M

y sin recubrir, y con objeto de establecer que tipo de colisiones se encuentran más favorecidas en los primeros instantes de cada situación experimental, aplicamos el modelo dado en el capítulo 1 a los datos experimentales de la figura 5.11. Los ajustes aparecen en las figura 5.12 y los resultados correspondientes a las velocidades de agregación en configuración de coagulación, floculación débil y puenteo se dan en la tabla 5.1. A altas concentraciones de electrolito, la coagulación y el puenteo controlan la agregación no produciéndose interacciones en la configuración de floculación débil. Cuando la concentración de electrolito disminuye las interacciones entre superficies no recubiertas se reducen y prácticamente desaparecen a muy baja fuerza iónica. En su lugar se observa un aumento progresivo de la floculación débil y también del puenteo que es la configuración predominante en todas las

situaciones experimentales. La velocidad de agregación correspondiente al puenteo alcanza valores similares a la velocidad de formación de dímeros teórica predicha por Smoluchowski, $k_{11} = (11.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, que es el doble de la obtenida experimentalmente por Sonntag y Strengge considerando las interacciones hidrodinámicas que no se tienen en cuenta en el desarrollo teórico.

A lo largo de esta sección son muchos los interrogantes planteados alrededor de los resultados obtenidos: fenómenos de reestructuración dentro de los agregados que parecen ser independientes del mecanismo de agregación a altas concentraciones de electrolito, no mostrando el mismo comportamiento al aumentar el grosor de la doble capa eléctrica; agregaciones donde predominan la reactividad de agregados pequeños que se traduce en valores negativos del grado de homogeneidad del kernel; reacciones anormalmente rápidas en presencia de proteína cuando la carga superficial no está completamente apantallada; transición desde reacciones dominadas por interacciones estéricas a altas concentraciones iónicas hasta agregaciones con velocidades de reacción similares a las de difusión a bajas fuerzas iónicas. Para una correcta interpretación de los resultados experimentales es necesario un estudio más profundo que permita ir acotando problemas.

5.1.2 Agregación látex-BSA-*m*

Con objeto de avanzar en la interpretación de los resultados expuestos en la sección anterior, se propone repetir el mismo estudio anterior pero cambiando la BSA-*p* por una proteína mejor definida, como es la BSA-*m*, pero que conserve las propiedades de la anterior. La diferencia entre las dos proteínas está en el volumen ocupado por cada una de ellas lo que se traduce en una mayor extensión hacia el seno de la disolución para la BSA-*p* y también en la carga aportada al sistema. Aunque las agregaciones se realizarán a *pH* 4.8, donde la carga neta de las moléculas de proteína será nula, eso no implica que no existan grupos cargados positiva y negativamente en las moléculas de proteína.

Estructura interna de los agregados

La figura 5.13 muestra la dependencia de las dimensiones fractales con el grado de recubrimiento superficial para 0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M de KCl en el medio acuoso. De nuevo, la presencia de proteína adsorbida induce la formación de agregados más compactos que los obtenidos en ausencia de proteína y con las mismas condiciones electroquímicas del medio acuoso. Se confirma que la proteína es responsable de los procesos de

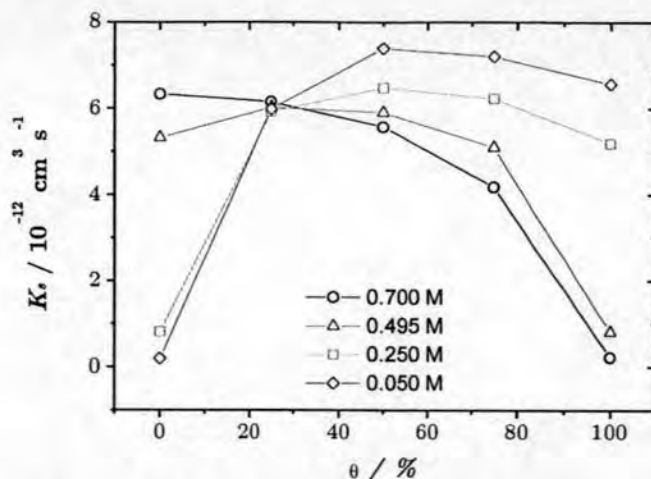


Figura 5.11: La velocidad de agregación se ve influida por la concentración iónica del medio y por el grado de recubrimiento inicial de *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 4.8 donde la proteína tiene carga neta nula.

reestructuración dentro de los agregados. Sin embargo, el grado de reestructuración parece depender de la proteína en concreto, siendo menor cuando el tamaño de la misma también lo es. A altas concentraciones de electrolito, la estructura de los agregados parece hacerse independiente de la cantidad de proteína dentro de los errores experimentales. La mayor diferencia se obtiene a recubrimientos superficiales completos. Aunque la compactación de los agregados crece cuando disminuye la concentración de electrolito, la forma de las curvas se mantiene notándose un máximo a coberturas intermedias.

En la figura 5.1, cuando la superficie de las partículas coloidales está

[KCl] / M	$k_c / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fd} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fp} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
0.700	6.1 ± 0.5	0.5 ± 0.4	8.1 ± 0.8
0.495	5.1 ± 0.6	1.1 ± 0.6	9.2 ± 1.1
0.250	1.2 ± 0.8	4.9 ± 0.8	10.5 ± 1.5
0.050	0.6 ± 0.8	6.2 ± 0.8	11.7 ± 1.5

Tabla 5.1: Velocidades de agregación para la muestra látex-*BSA-p* agregando a *pH* 4.8 y diferentes concentraciones iónicas

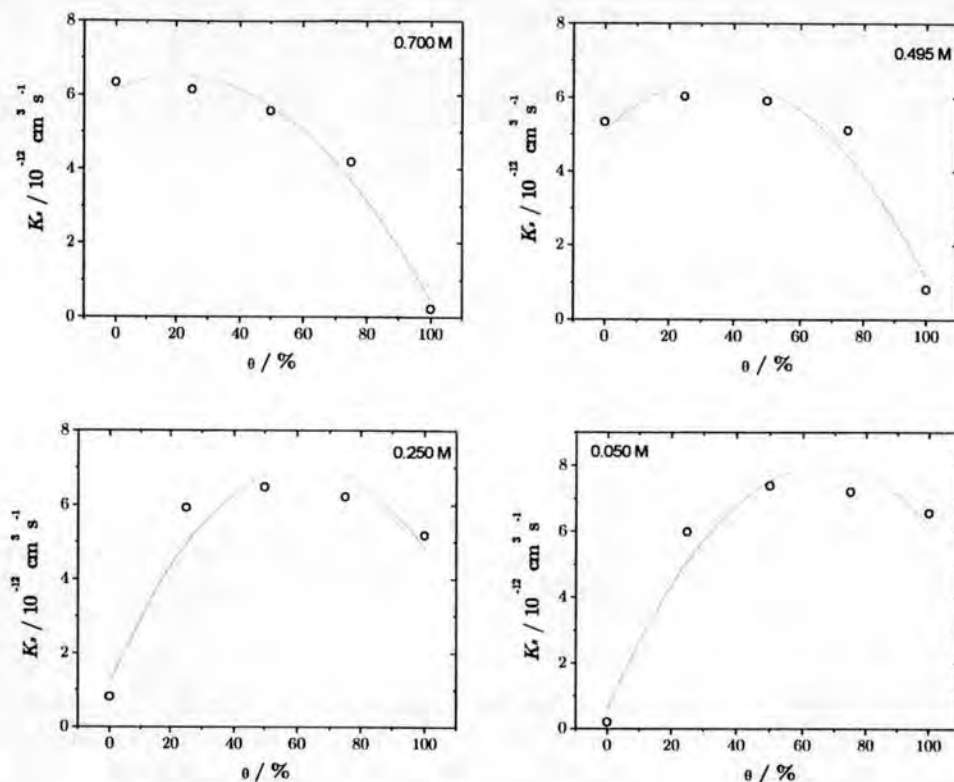


Figura 5.12: Velocidades cinéticas de agregación en función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a cuatro concentraciones de electrolito y *pH* 4.8. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el primer capítulo para separar los diferentes mecanismos de agregación.

completamente recubierta, las interacciones estéricas predominaban a altas fuerzas iónicas lo que impedía la formación de estructuras fractales. El sistema perdía su estabilidad cuando disminuía la concentración de electrolito. Sin embargo, para la *BSA-m* el sistema agrega para todas las condiciones experimentales estudiadas, según se muestra en la figura 5.13, dando lugar a agregados más ramificados cuando la carga superficial está menos apantallada. Obsérvese que el brusco descenso en los valores de la dimensión fractal observados para la *BSA-p* a bajas concentraciones iónicas y para diferentes recubrimientos superficiales no se observa para la *BSA-m*. En este último caso, la estructura de los agregados formados a 0.050 M es muy similar a la obtenida a 0.250 M.

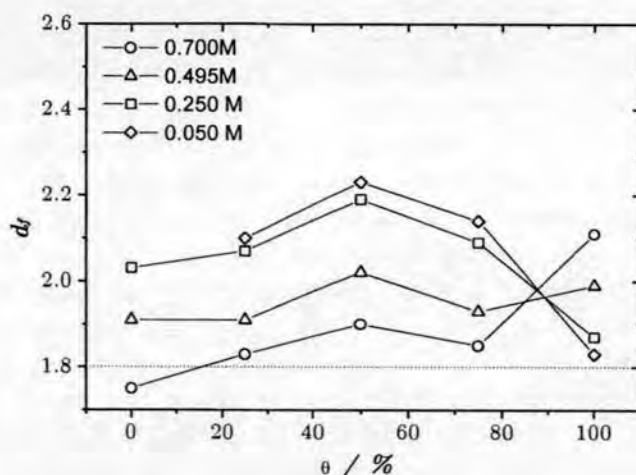


Figura 5.13: Dimensión fractal de los agregados como una función del grado de recubrimiento superficial con *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 4.8 y diferentes concentraciones iónicas.

Cinética de agregación

La cinética de agregación se estudiará en base a dos parámetros experimentales como son el grado de homogeneidad del kernel y la velocidad de agregación. El primero caracteriza el comportamiento a tiempo largos de la distribución de tamaños y el segundo contiene información del comportamiento a tiempos cortos.

I) Escalado temporal

El comportamiento temporal del radio hidrodinámico medio de los agregados se muestra en las figuras 5.14, 5.15, 5.16 y 5.17 para las partículas coloidales agregando a 0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M de KCl, respectivamente. En la mayoría de las situaciones experimentales se observa un comportamiento en ley de potencias característico del escalado temporal de la distribución de tamaño. En ausencia de proteína y para superficies completamente recubiertas, las curvas del tamaño medio presentan un comportamiento bien definido. Sin embargo, en el resto de situaciones experimentales se puede distinguir dos zonas bien diferenciadas sobre todo a bajas y medias concentraciones de electrolito. Al principio, los puntos experimentales se alinean en una ley de potencias, comportamiento que se pierde a tiempos grandes de agregación probablemente debido a un cambio en la velocidad de agregación de sistema. Comparando con las cinéticas correspondientes al látex-*BSA-p* se observa una ligera ralentización en los

procesos de agregación. Destacar también, el comportamiento observado a recubrimientos completos, donde la agregación se acelera cuando disminuye la concentración de electrolito en el medio.

El grado de homogeneidad del kernel se determinó sin considerar la parte final de las curvas y los resultados se muestran en la figura 5.18. Se observan importantes diferencias con los parámetros λ correspondientes a las agregaciones con *BSA-p* mostradas en la figura 5.6. Lo primero es que no se obtiene ningún valor negativo para λ lo que significa que las reacciones entre agregados de mayor tamaño están favorecidas. En la mayoría de los recubrimientos se observa un crecimiento de λ cuando disminuye el apantallamiento de la carga superficial, tendencia que indica un cambio en el régimen de agregación desde agregación rápida a lenta similar al observado en ausencia de proteína. Este comportamiento se ve truncado a bajas concentraciones de electrolito donde λ decrece y la curva muestra una forma de campana con un máximo a recubrimientos intermedios.

A altas concentraciones de electrolito, la agregación se aleja del comportamiento difusivo cuando crece la cantidad de proteína adsorbida. Esta conducta indica que la carga no está completamente apantallada existiendo una interacción repulsiva residual en el sistema. Cuando la superficie de las partículas de látex está completamente recubierta, la agregación está controlada por las interacciones sobre todo a altas fuerzas iónicas.

El comportamiento a altos recubrimientos se puede explicar también usando el modelo de recubrimiento efectivo. Para ello, ha de considerarse que el grado de recubrimiento del 100 % significa que la superficie de las partículas adsorbió la máxima cantidad de proteína posible, dejando, probablemente, algunas partes de la superficie libres [?, 112, 113]. Entonces, el recubrimiento efectivo de los agregados disminuye ligeramente al comienzo del proceso de agregación, dado que, a grados de recubrimiento muy elevados, las partículas están forzadas a agregar, principalmente a través del mecanismo de floculación débil. La disminución del grado de recubrimiento efectivo, conduce a un incremento en la posibilidad de encuentro en configuración de puenteo. Esto implica que los agregados son cada vez más reactivos dado que la probabilidad de formación de un enlace estable en esta configuración es, aproximadamente, cinco veces mayor que la probabilidad de agregación entre dos superficies completamente recubiertas. Por lo tanto, las constantes cinéticas aumentan conforme crece el tamaño de los agregados, lo cual se traduce en $\lambda > 0$.

II) Velocidad de agregación

Las figuras 5.19, 5.20, 5.21 y 5.22 muestran la evolución temporal del

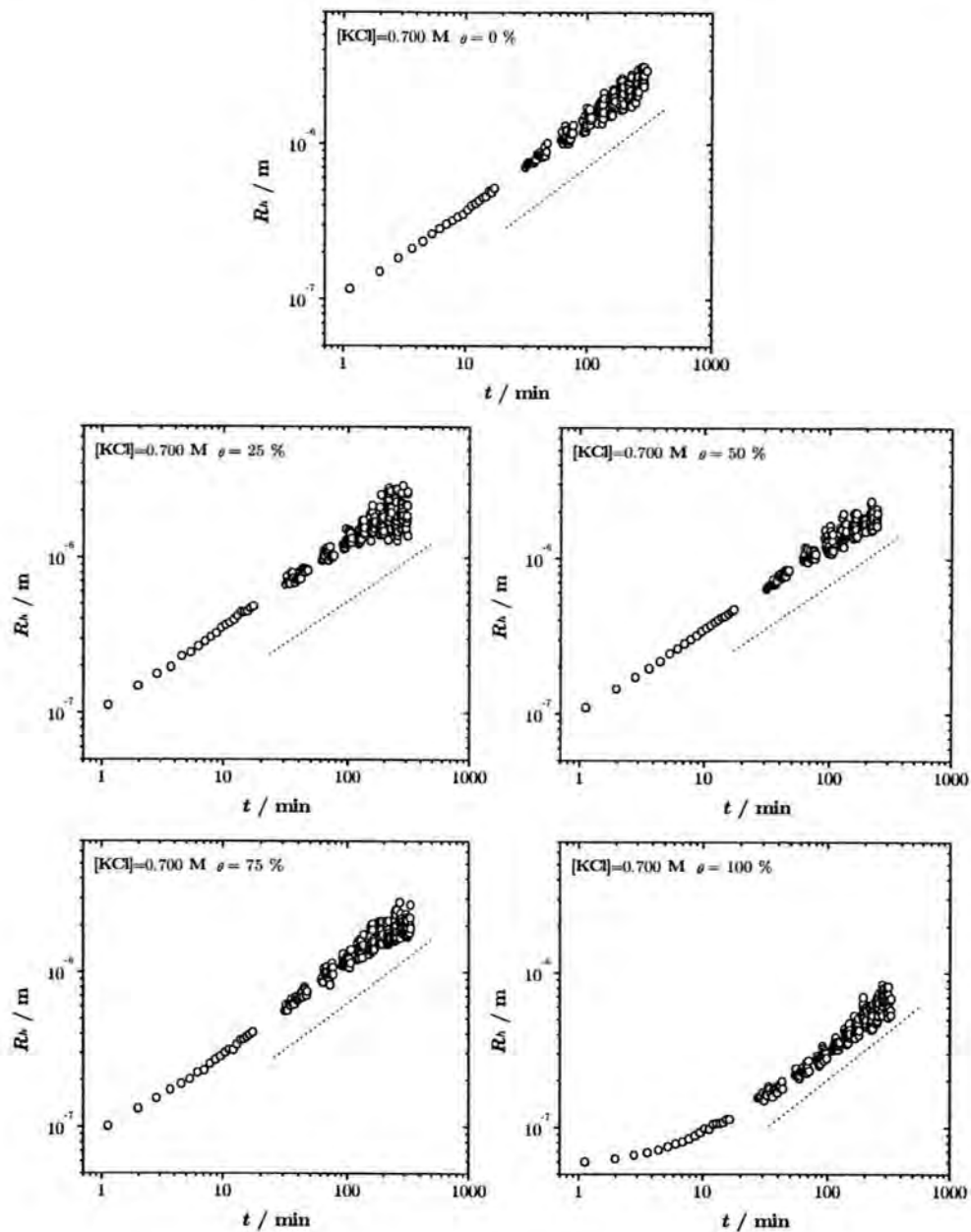


Figura 5.14: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8, y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

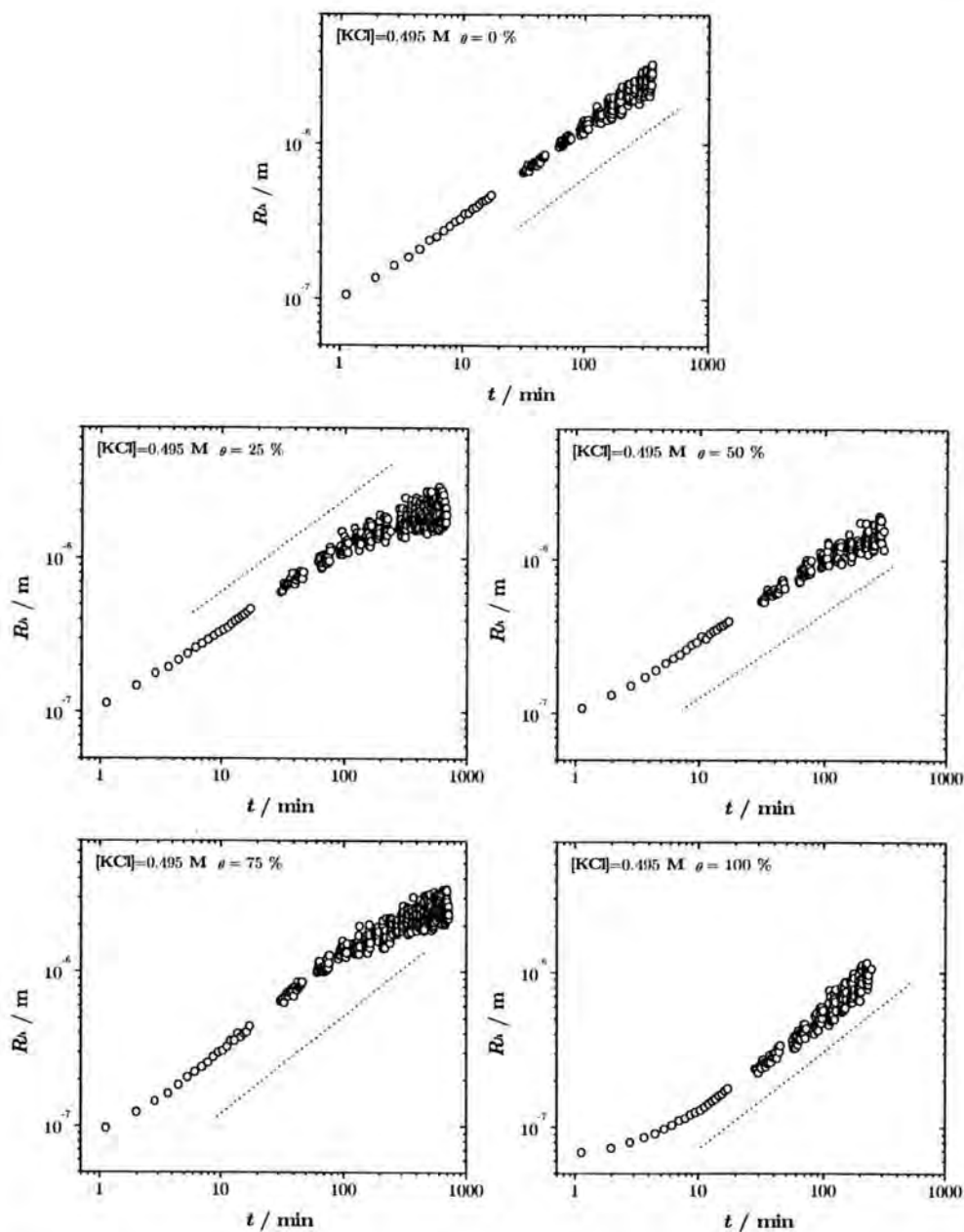


Figura 5.15: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8.y $[KCl] = 0.495$ M

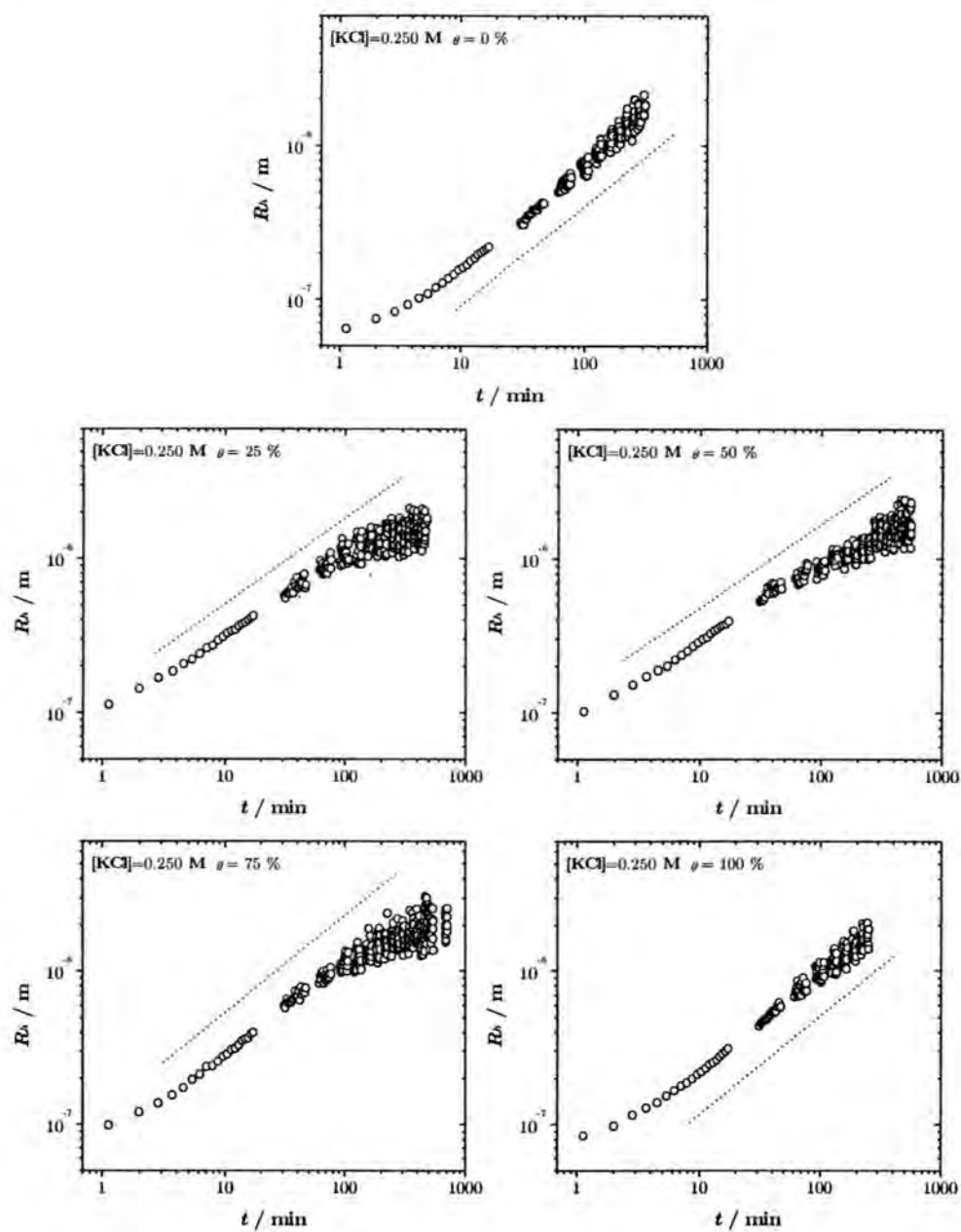


Figura 5.16: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.250 \text{ M}$

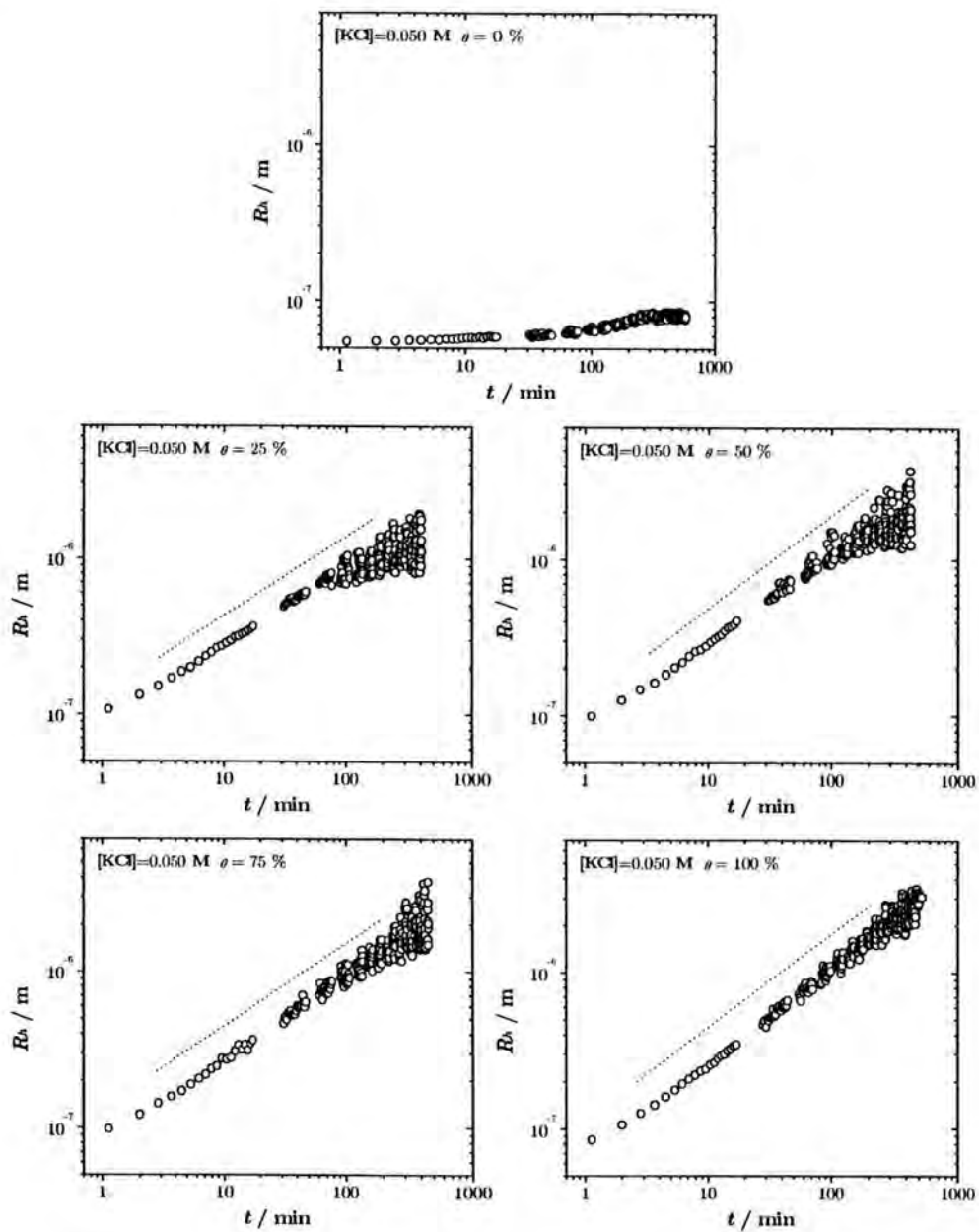


Figura 5.17: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8, y $[KCl] = 0.050$ M

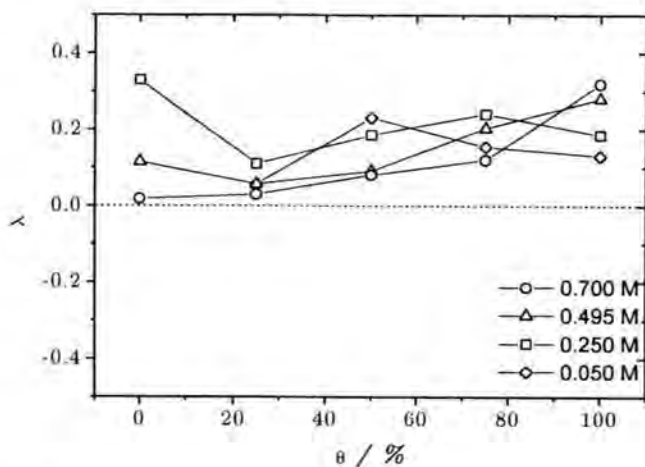


Figura 5.18: Influencia de la concentración iónica del medio en el parámetro λ como una función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 4.8 donde la proteína tiene carga neta nula.

primer cumulante de la función de autocorrelación. La primera zona de las curvas muestran un comportamiento lineal de pendiente unidad bien definida conseguida con el tiempo de agregación como parámetro de ajuste. A tiempos grandes las curvas se desvían hacia abajo y esta zona no fue considerada para determinar el tiempo de agregación.

Las velocidades cinéticas obtenidas a partir del tiempo de agregación y de la concentración inicial de monómeros se representan en la figura 5.23. A altas concentraciones de electrolito, la curva muestra el mismo comportamiento cualitativamente que la obtenida con la *BSA-p*, esto es, se observa una aceleración de la reacción a medida que decrece la cantidad de proteína adsorbida, alcanzando el máximo valor correspondiente a *DLCA* en ausencia de proteína. No obstante, las reacciones son más lentas para la *BSA-m* sobre todo a recubrimientos medios y altos de proteína.

El cambio más brusco se produce a bajas fuerzas iónica y altos recubrimientos donde se observa un aumento en la velocidad de agregación en buen acuerdo con las dimensiones fractales y los valores de λ . Sin embargo, este aumento es más moderado que el observado para la *BSA-p*. De nuevo, el recubrimiento que menos se ve alterado por las condiciones electroquímicas de la fase acuosa es el 25 %, aunque las diferencias observadas son mayores en el caso de la monomérica que de la polimérica. Los diferentes comportamiento obtenidos cuando la única variable es el grado de recubrimiento

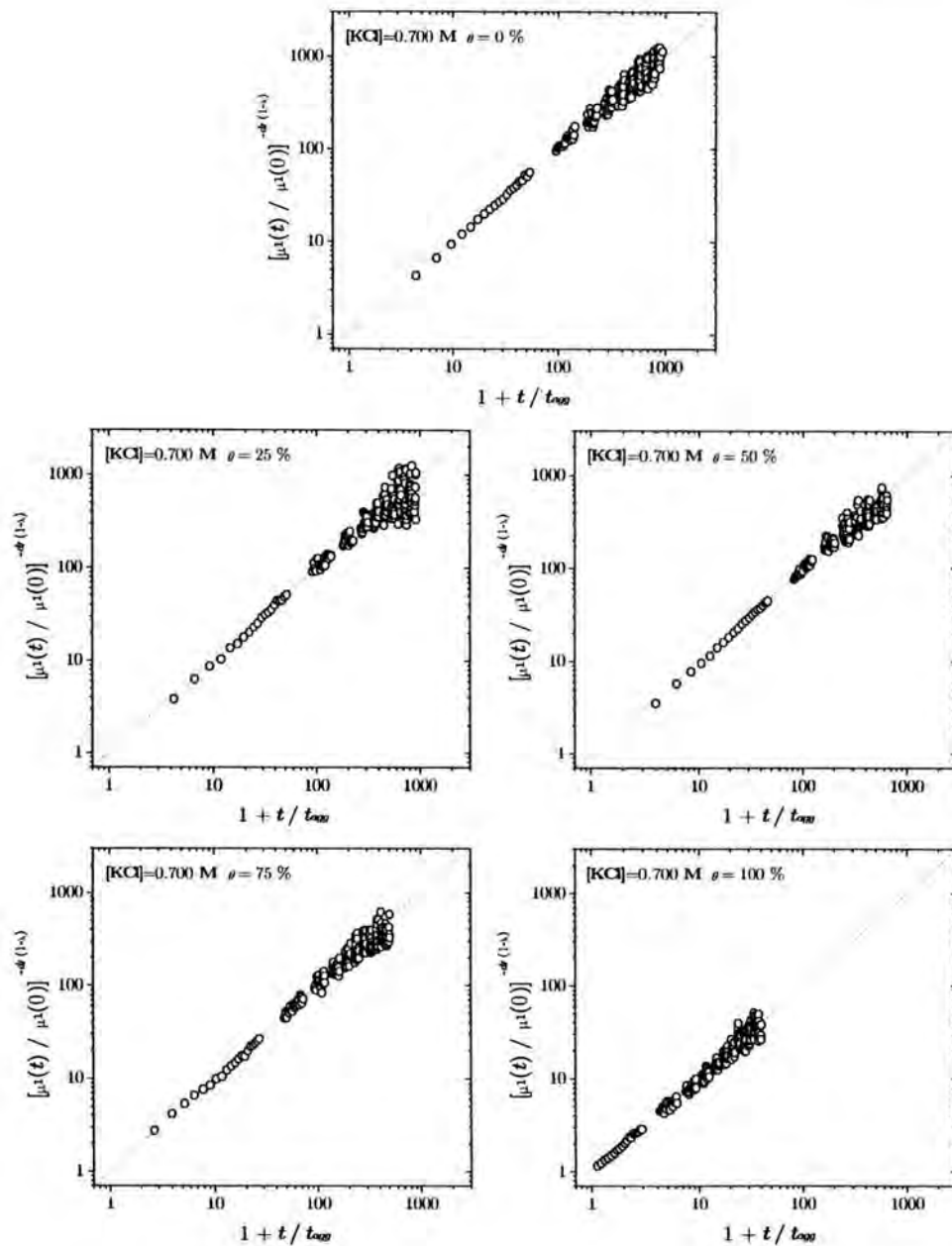


Figura 5.19: Dependencia temporal del primer cumulado de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

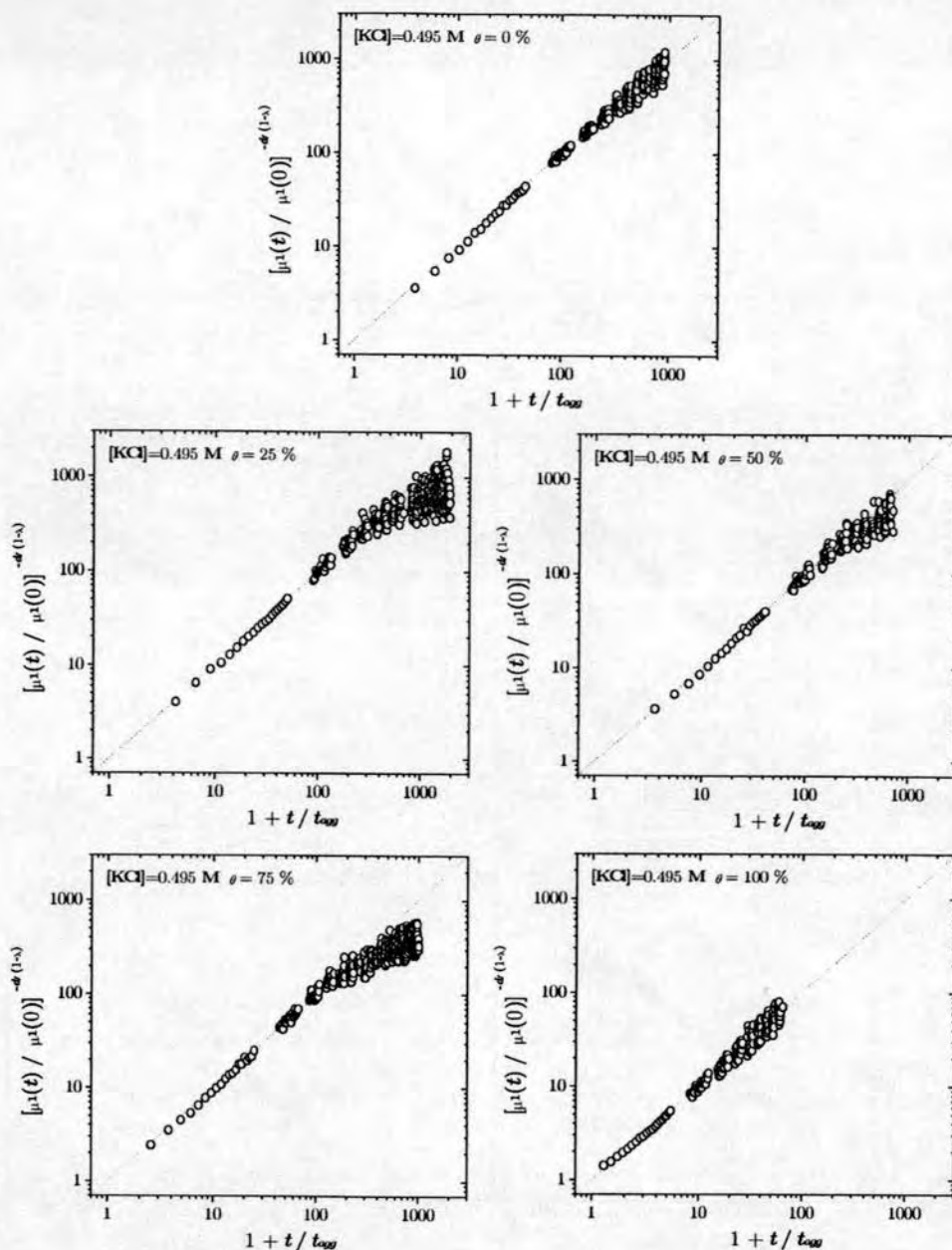


Figura 5.20: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8.y $[KCl] = 0.495 \text{ M}$

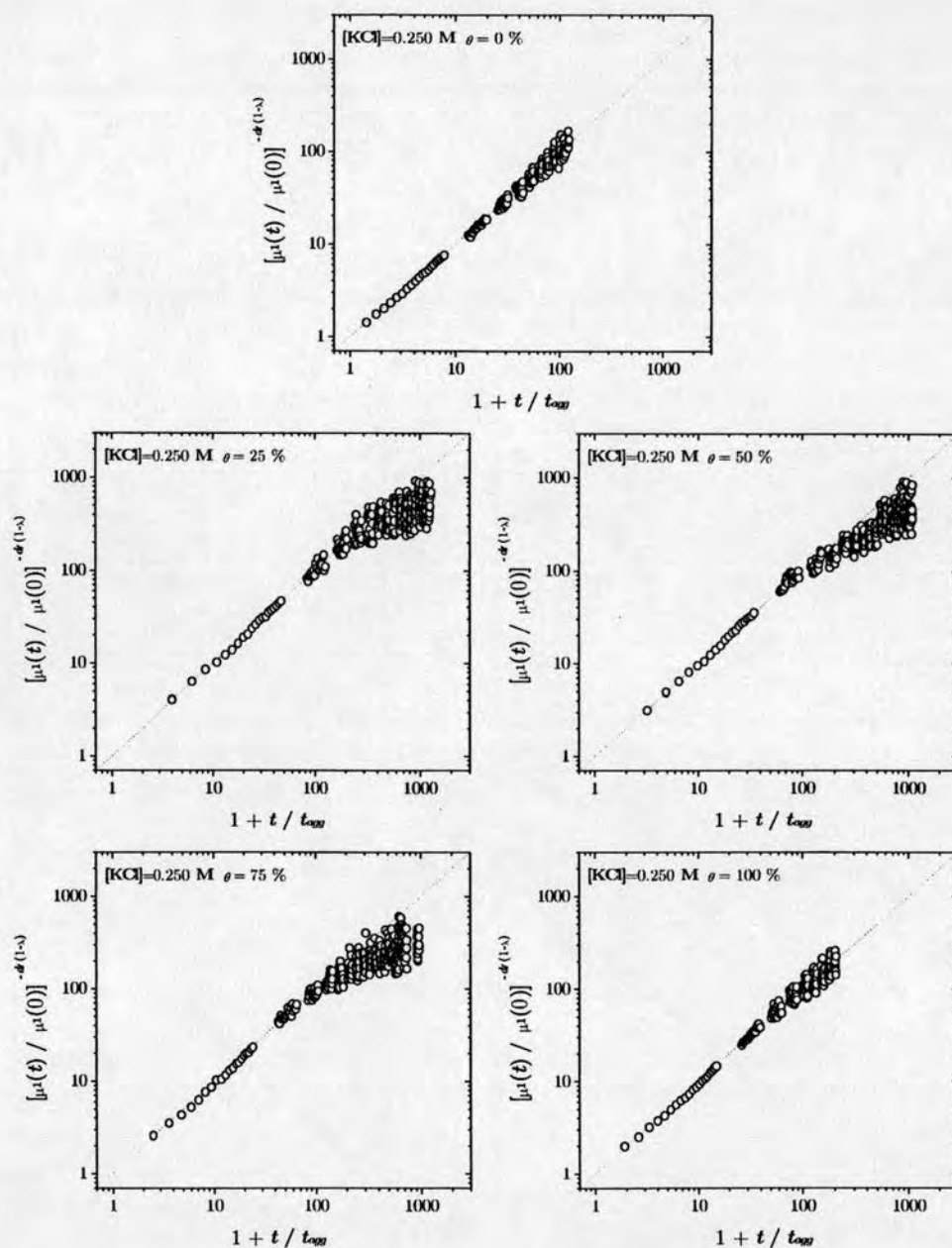


Figura 5.21: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8, y $[KCl] = 0.250 \text{ M}$

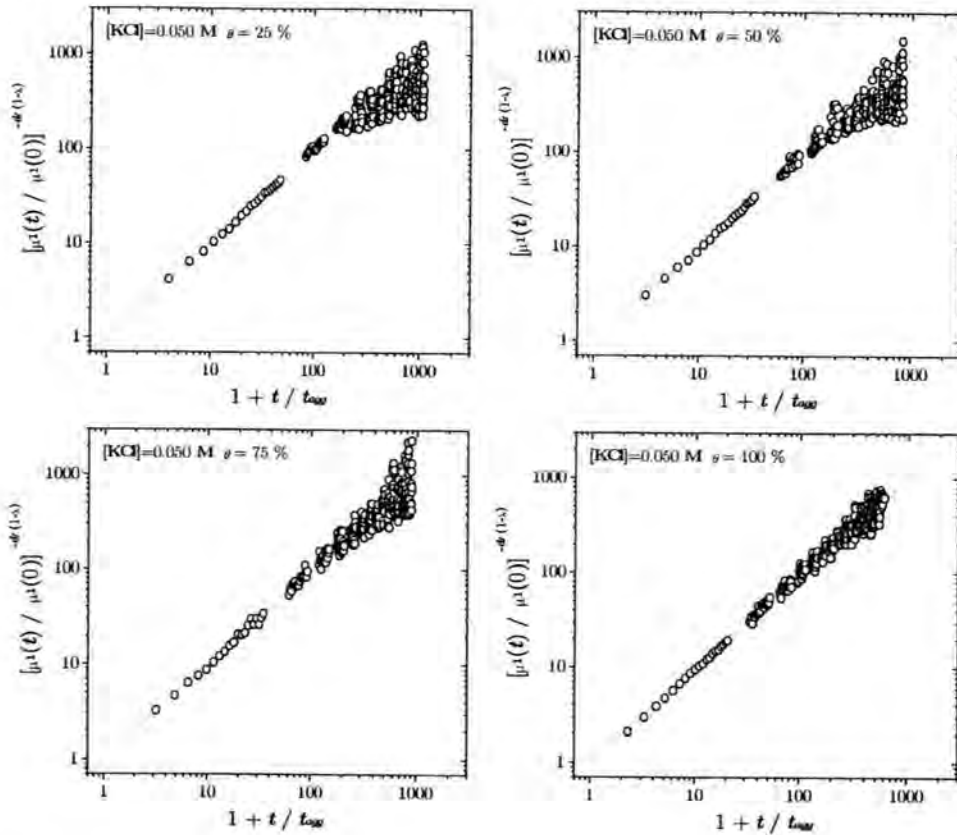


Figura 5.22: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 4.8 y $[KCl]=0.050$ M

indican la importancia que juega en los procesos de agregación la proporción superficial recubierta.

El modelo presentado en el primer capítulo ayudará a discernir el peso que las diferentes configuraciones de unión tienen en estos procesos de agregación. Los ajustes se muestran en la figura 5.24 y las velocidades cinéticas correspondientes a coagulación, floculación débil y puenteo se muestran en la tabla 5.2. El modelo reproduce bien los valores experimentales a altas y medias concentraciones de electrolito. Sin embargo, el acuerdo es peor para 0.250 y 0.050 M existiendo buen acuerdo en las tendencias observadas pero no en los valores obtenidos. Se observan similitudes con los mecanismos obtenidos para la *BSA-p* como es el descenso que sufre la velocidad de coagulación y el predominio del puenteo cuando decrece la concentración

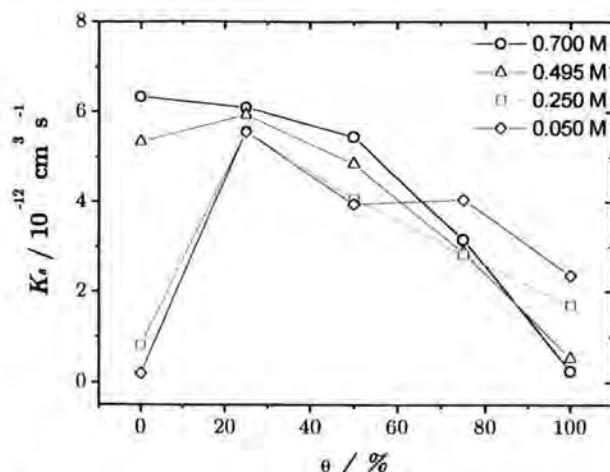


Figura 5.23: La velocidad de agregación se ve influida por la concentración iónica del medio y por el grado de recubrimiento inicial de *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 4.8 donde la proteína tiene carga neta nula.

iónica. Sin embargo, la probabilidad de que ocurra una colisión en configuración de puenteo se reduce respecto a la *BSA-p*. No obstante, el cambio de mayor interés se observa en los valores correspondientes a la velocidad de floculación débil, indicando que la probabilidad de que dos agregados que colisionan en esta configuración formen un enlace es prácticamente nula.

5.1.3 Comparación entre látex-*BSA-p* y -*BSA-m* cuando la proteína tiene carga neta nula

Los resultados presentados a lo largo de esta sección son un ejemplo de la complejidad que encierran los procesos de agregación donde intervienen macromoléculas adsorbidas. Estos fenómenos se ven alterados tanto por las propiedades electroquímicas de la fase acuosa, como por la proporción superficial de la partículas cubierta de proteína y sobre todo por las propiedades de dicha molécula. Sin embargo, son los procesos inducidos a baja fuerza iónica los que más se dejan influir por las características de las proteínas y los menos perturbados son los inducidos en condiciones difusivas.

Entre las características comunes observadas para las agregaciones látex-*BSA-p* y -*BSA-m* destacan los efectos de reestructuración medidos en presencia de las dos proteínas, con la salvedad de que el grado de reestructuración crece con el volumen de la proteína adsorbida y también con el grado de recubrimientos superficial.

$[KCl] / M$	$k_c / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fd} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fp} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
0.700	6.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1	7.2 ± 0.3
0.495	5.4 ± 0.3	0.4 ± 0.3	6.8 ± 0.5
0.250	1.5 ± 1.4	1.1 ± 1.4	7.9 ± 2.5
0.050	0.9 ± 1.5	2.0 ± 1.4	8.5 ± 2.0

Tabla 5.2: Velocidades de agregación para la muestra látex-BSA-*m* agregando a pH 4.8 y diferentes concentraciones iónicas.

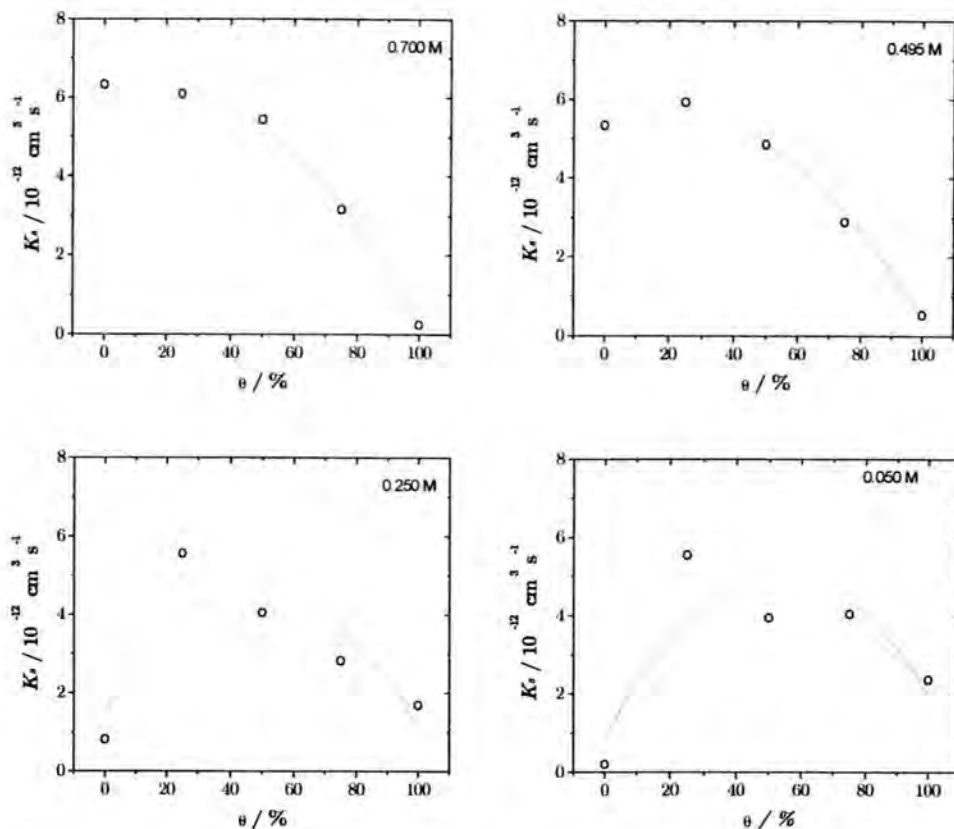


Figura 5.24: Velocidades cinéticas de agregación en función del grado de recubrimiento inicial de BSA-*m*. Las agregaciones se realizaron a cuatro concentraciones de electrolito y pH 4.8. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el primer capítulo para separar los diferentes mecanismos de agregación.

También de los comportamientos observados para superficies completamente recubiertas se pueden extraer algunas similitudes. A bajas fuerzas iónicas estos procesos de agregación están favorecidos respecto a los observados cuando la carga está apantallada. Sin embargo, mayor interés tienen las diferencias detectadas entre ambas proteínas. En presencia de *BSA-p* y a altas fuerzas iónicas el sistema permanece estable como consecuencia de las repulsiones estéricas que la proteína introduce en el sistema. Cuando el tamaño de la macromolécula disminuye, su poder para estabilizar el sistema es menor observándose una agregación lenta. Estos comportamientos no sorprenden en principio, puesto que en la literatura se encuentran algunos trabajos con otros tipos de moléculas que confirman que la estabilidad estérica está estrechamente relacionada con el tamaño de la molécula adsorbida.

Sin embargo, el comportamiento de mayor interés para nosotros es el observado a bajas fuerzas iónicas, donde las proteínas adsorbidas lejos de conferir estabilidad al sistema inducen una agregación de gran importancia. Estos comportamientos, más propios de agregaciones puramente difusivas hacen pensar en algún tipo de interacción adicional que se manifiesta sobre todo cuando la concentración iónica en el medio es escasa. Comparando con el comportamiento de las partículas desnudas en las mismas condiciones electroquímicas de la fase acuosa, está claro que son las proteínas las directamente responsables de estos fenómenos. A su vez, comparando las dos proteínas se observa que la agregación se ve potenciada en el caso de la *BSA-p*. Como las únicas diferencias entre las proteínas son su tamaño y también su carga, parece más lógico pensar que este último factor es el responsable directo del cambio en el mecanismo de agregación, mientras que el tamaño de la proteína afecta en mayor medida al grado de reestructuración. El razonamiento que se propone es el siguiente: en las condiciones electroquímicas que se está trabajando, la carga neta de las proteínas es nula lo que no significa que estas moléculas no tengan carga. Existirá un determinado número de cargas positivas y el mismo de cargas negativas cuyo computo global será cero. Imaginemos ahora dos agregados que sometidos al movimiento difusivo Browniano en el seno de la disolución llegan a encontrarse. Entre ellos aparecerán interacciones atractivas tipo London-van der Waals que serán superadas por las interacciones repulsivas electrostáticas debido a cargas de igual signo en la superficie de ambos agregados. Sin embargo, también aparecerán interacciones atractivas electrostáticas debido a la heterogeneidad de carga que aportan las proteínas. Además, puede manifestarse antes como consecuencia de que las proteínas sobresalen de la superficie de la partícula y serán las que primeramente se dejen notar cuando dos agregados se acerque. Cuanto mayor sea el tamaño de la molécula antes se dejará

notar y además tendrá más dominios de cargas de signo opuesto, lo que puede ser la causa de que la agregación sea más rápida para la *BSA-p* que para la *BSA-m* donde las interacciones atractivas serán menores.

Este razonamiento se ve apoyado por otras observaciones experimentales como son: el comportamiento a bajas fuerzas iónicas observado para el resto de recubrimientos proteicos, donde también se deja notar una aceleración de las reacciones de agregación y que cobra mayor importancia en presencia de la *BSA-p*. Los valores negativos del grado de homogeneidad el kernel indican que los agregados de menor tamaño son más reactivos que los agregados mayores, este comportamiento se observa en trabajos de heteroagregación entre partículas de signo opuesto. También ellos observan un incremento de las velocidades cinéticas debido a las interacciones atractivas entre agregados. La gran diferencia con estos trabajos está en la estructura de los agregados que se forman. En un proceso de heteroagregación entre partículas de signo opuesto se forman agregados muy ramificados con dimensiones fractales inferiores a las propias de *DLCA*. Esto se entiende por la existencia de interacciones atractivas de origen electrostático de largo alcance que controlan el proceso de agregación dando lugar a enlaces irreversibles entre agregados. En los resultados aquí presentados se obtienen estructuras muy compactas, como consecuencia de la flexibilidad de las moléculas que una vez unidas pueden reestructurarse hasta encontrar una configuración más estable.

El predominio del mecanismo de puenteo indica que las proteínas están controlando la agregación. Además, en el caso de la *BSA-p* el gran papel de las proteínas se ve potenciado por la gran influencia que la floculación débil tiene en los procesos de agregación a bajas fuerzas iónicas. Gran parte de las uniones ocurrirán entre dos proteínas que serán las que primero noten la presencia de otro agregado. A muy bajos recubrimientos y para ambas proteínas, el sistema parece hacerse independiente de las propiedades electroquímicas de la fase acuosa.

El análisis de los resultados incita a plantear muchas cuestiones en cuya respuesta estaría la clave para un completo entendimiento de estos procesos. ¿Es la carga de las proteínas la que controla los procesos de agregación? ¿en que medida influye el volumen de la macromolécula adsorbida en la estructura e interacciones entre agregados? ¿Si estos procesos están completamente controlados por la carga, entonces la dependencia con la proporción de superficie recubierta pierde importancia?.

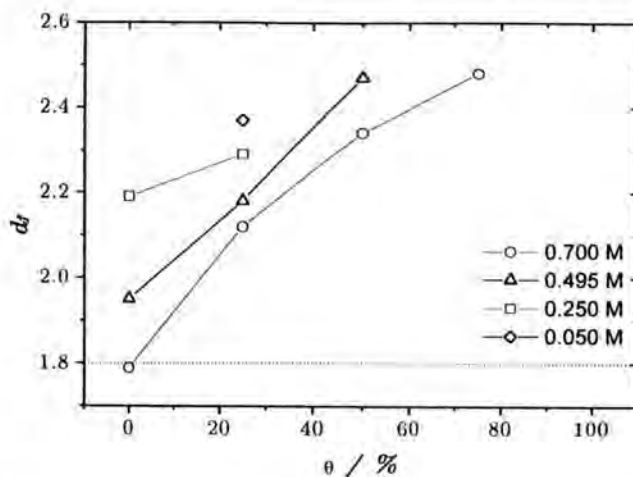


Figura 5.25: Dimensión fractal de los agregados como una función del grado de recubrimiento superficial con *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 9.0 y diferentes concentraciones iónicas.

5.2 Proteína con carga neta negativa

En esta sección se plantea un estudio paralelo al expuesto en el apartado anterior con la única diferencia del *pH* del medio acuoso. Se pretende alterar el estado de carga de las proteínas con objeto de obtener información que permita confirmar o desechar las hipótesis anteriormente expuestas. Con este objetivo, las condiciones experimentales se fijaron en *pH* 9.0 donde la carga de las moléculas de *BSA* tiene el mismo signo que la carga superficial del látex. Se elimina de esta forma la posible heterogeneidad en carga introducida en la sección anterior. Además, la presencia de moléculas adsorbidas incrementa la densidad de carga de las partículas y, con esta, la intensidad de las fuerzas repulsivas. Por lo tanto, se espera que la presencia de moléculas adsorbidas tenga un efecto mucho más pronunciado sobre los procesos de agregación puesto que la carga neta de las moléculas dará lugar a fuertes interacciones repulsivas entre las mismas. Esto hace pensar que el efecto de la interacción electrostática se potenciará y las partículas recubiertas de proteína presentarán un algo grado de estabilidad, que será mayor en presencia de las moléculas de *BSA-p* que de *BSA-m*.

Los resultados obtenidos en esta sección también va a proporcionar información respecto a la influencia que el tamaño de las moléculas tiene en los procesos de agregación. Ahora se podrá comparar que ocurre cuando únicamente cambia el origen de la carga y se mantiene el tamaño de la mo-

lécúlas y viceversa, y también que ocurre si lo que cambia es el tamaño y se mantiene el origen de la carga electrostática. De esta forma, se responderá a una de las cuestiones planteadas en la sección anterior, acerca de cual de los dos factores es el que controla en mayor grado el comportamiento del sistema.

5.2.1 Agregación látex-BSA-p

De forma análoga a la sección anterior, primero se expondrán los resultados correspondientes a la estructura de los agregados y a continuación los relacionados con la cinética de agregación. De nuevo, se estudiarán cuatro concentraciones salinas ($[KCl]=0.700$ M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M) para todos los recubrimientos proteicos.

Estructura interna de los agregados

La estructura interna de los agregados se cuantifica a través de su dimensión fractal. En la figura 5.25 se muestra la dependencia de la dimensión fractal con el grado de recubrimiento de los agregados para diferentes concentraciones iónicas. La línea discontinua marca el valor aceptado para la dimensión de agregados formados en el régimen de agregación *DLCA*. También se muestran los resultados obtenidos en ausencia de proteína para facilitar la discusión de los resultados. Según el estudio planteado en el capítulo 4 las partículas coloidales presentan, dentro de los errores experimentales, un comportamiento independiente del *pH* de la fase acuosa, lo que permite separar los fenómenos debidos únicamente a la presencia de proteínas en la superficie de las partículas.

La ausencia de puntos experimentales indica la ausencia de agregación bajo determinadas condiciones experimentales. Para agregaciones inducidas a altas fuerzas iónicas se observa un incremento de la dimensión fractal con la cantidad de proteína adsorbida. Este incremento es más pronunciado incluso que el observado para las mismas condiciones experimentales a *pH* 4.8, sobre todo a muy altos recubrimientos. Es interesante como la ausencia de agregación va apareciendo a recubrimientos inferiores a medida que disminuye el apantallamiento de la carga superficial en el sistema. Para agregaciones a 0.050 M las únicas estructuras medidas corresponden a las partículas con un 25 % de recubrimiento, lo que parece indicar que a bajos recubrimientos superficiales la agregación se ve favorecida. Bajo las condiciones de estudio mostradas en la gráfica 5.25 se observa un incremento en *df* propio del observado en la transición del régimen *DLCA* al *RLCA* en ausencia de proteína. La diferencia principal están en los elevados valores

alcanzados por la dimensión fractal, confirmando la presencia de fenómenos de reestructuración.

Observese que justamente en las regiones de mayor interés, que según los resultados a pH 4.8 eran las bajas concentraciones salinas y recubrimientos completos, no se observa la formación de estructuras fractales.

Cinética de agregación

La cinética de agregación de los anteriores experimentos va a aportar más información de los procesos de agregación tanto a tiempo cortos como a tiempos largos.

I) Escalado temporal

La evolución temporal del tamaño medio de los agregados formados a pH 9.0 y a 0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M de KCl se muestra en las figuras 5.26, 5.27, 5.28 y 5.29, respectivamente. Observando estas figuras se puede ver de forma clara el paso de agregación a estabilidad que aparece bajo determinadas condiciones del medio y para algunos recubrimientos proteicos. El cambio más brusco se observa a un recubrimiento superficial del 75 %, para el que el sistema agrega únicamente a altas fuerzas iónicas. Para el resto de concentraciones salinas las interacciones repulsivas de origen estérico impiden la formación de agregados. A 50 % de recubrimiento, la región de transición es más gradual. Observese que esta transición aparece muy levemente al 25 %. Probablemente, a menores concentraciones de electrolito se llegaría a una situación donde el sistema estuviese controlado por las interacciones entre partículas. Por último, llamar la atención sobre la forma de las curvas en ausencia de agregación. En la mayoría de ellas se deja notar un mínimo en tamaño a tiempos cortos. A tiempos largos este mínimo desaparece para posteriormente alcanzar una zona donde el sistema se estabiliza totalmente. En esta última región, será fácil encontrar en disolución monómeros, algunos dímeros y quizás algunos trímeros.

Los sistemas que agregan presentan una evolución como una potencia del tiempo, como predice la teoría de escalado temporal. De esa evolución se obtuvo el parámetro λ , después de considerar la dimensión fractal característica de estos agregados. La dependencia del grado de homogeneidad del kernel con el grado de recubrimiento se muestra en la figura 5.30 como una función del espesor de la doble capa eléctrica. Los resultados están en buen acuerdo con lo esperado tras estudiar el comportamiento de las dimensiones fractales. El parámetro λ toma valores positivos indicando que los agregados grandes son más reactivos que los pequeños, comportamiento totalmente opuesto al observado a pH 4.8, figura 5.6. A grado de recubrimiento bajo, se

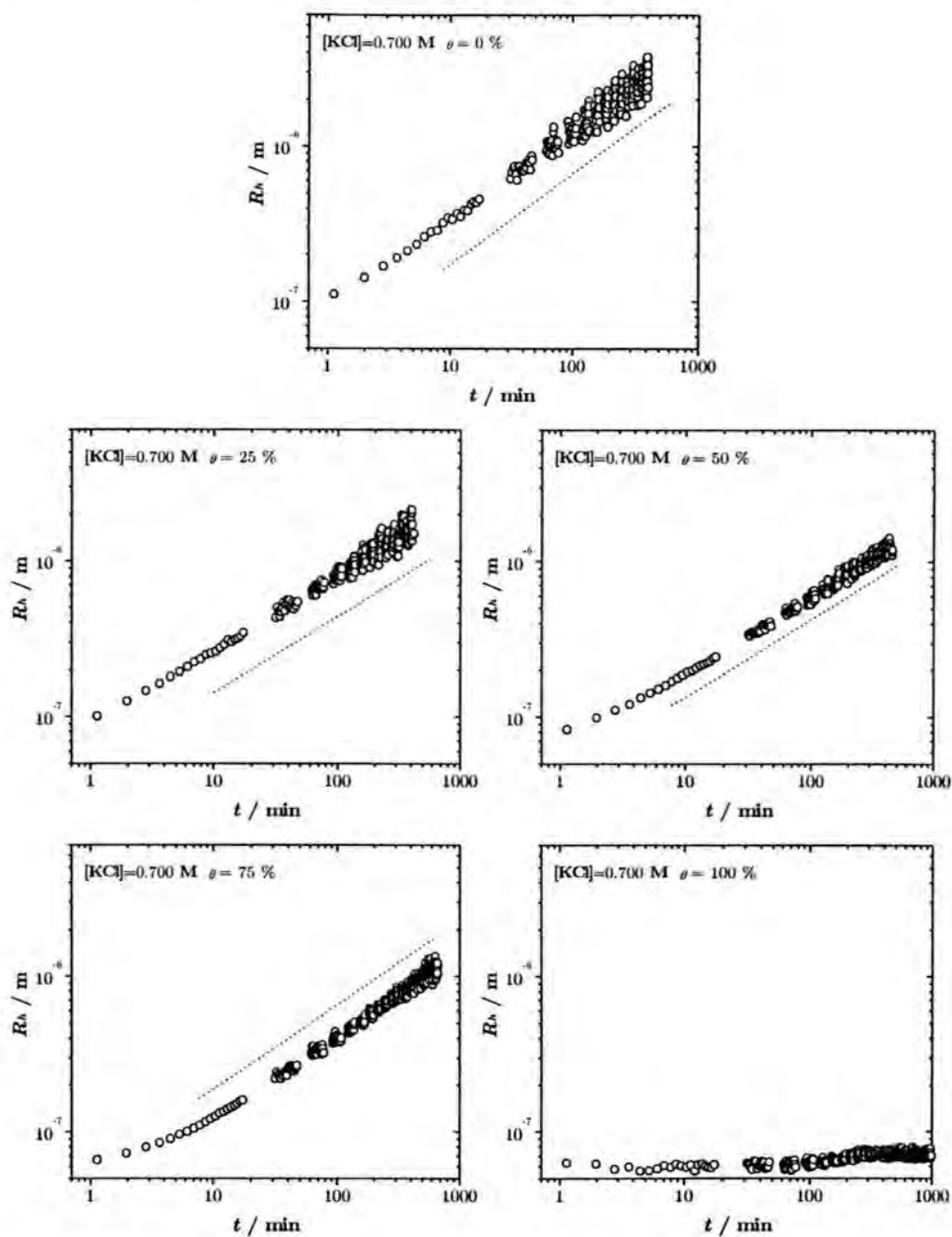


Figura 5.26: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

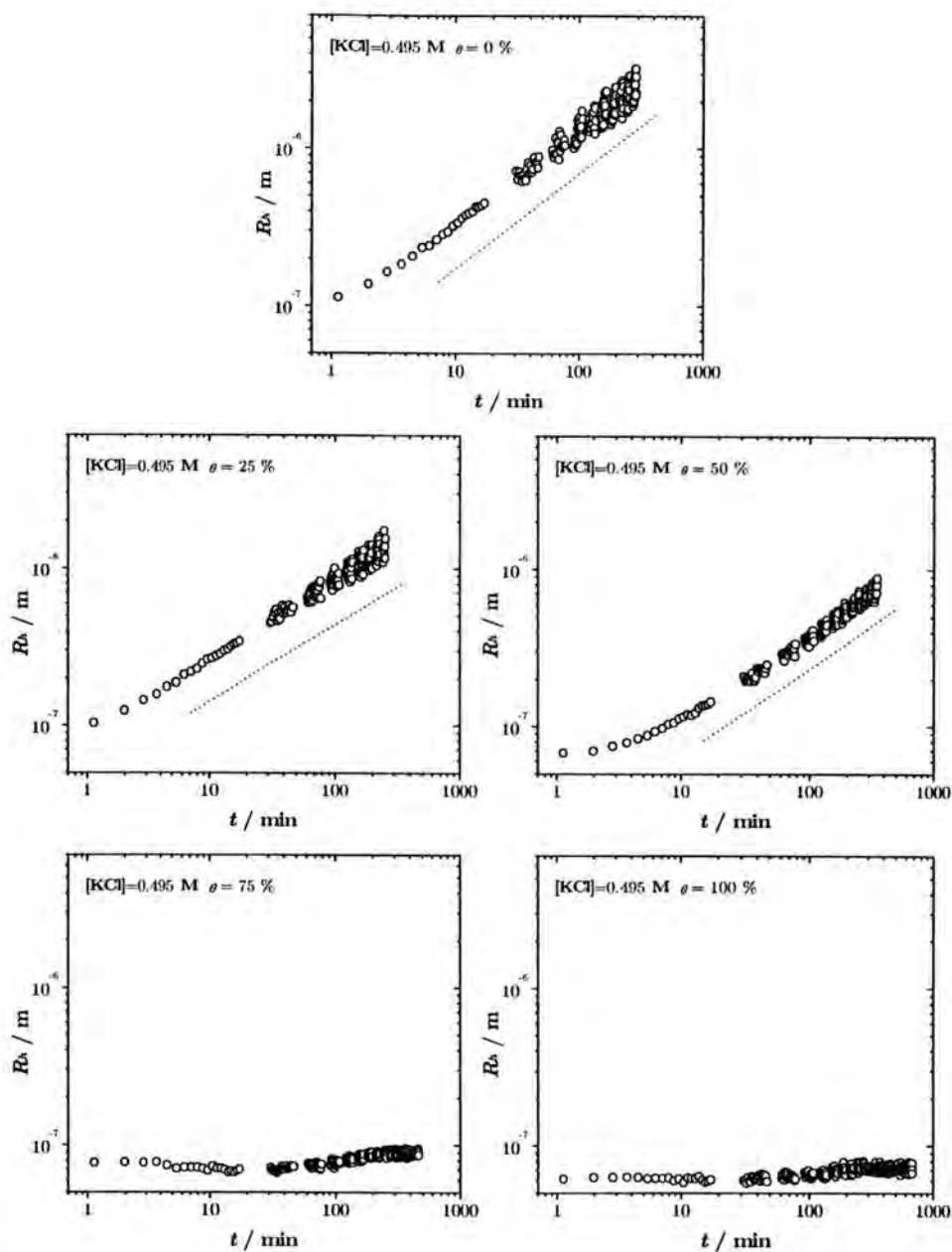


Figura 5.27: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 9.0 y $[KCl]=0.495\text{ M}$

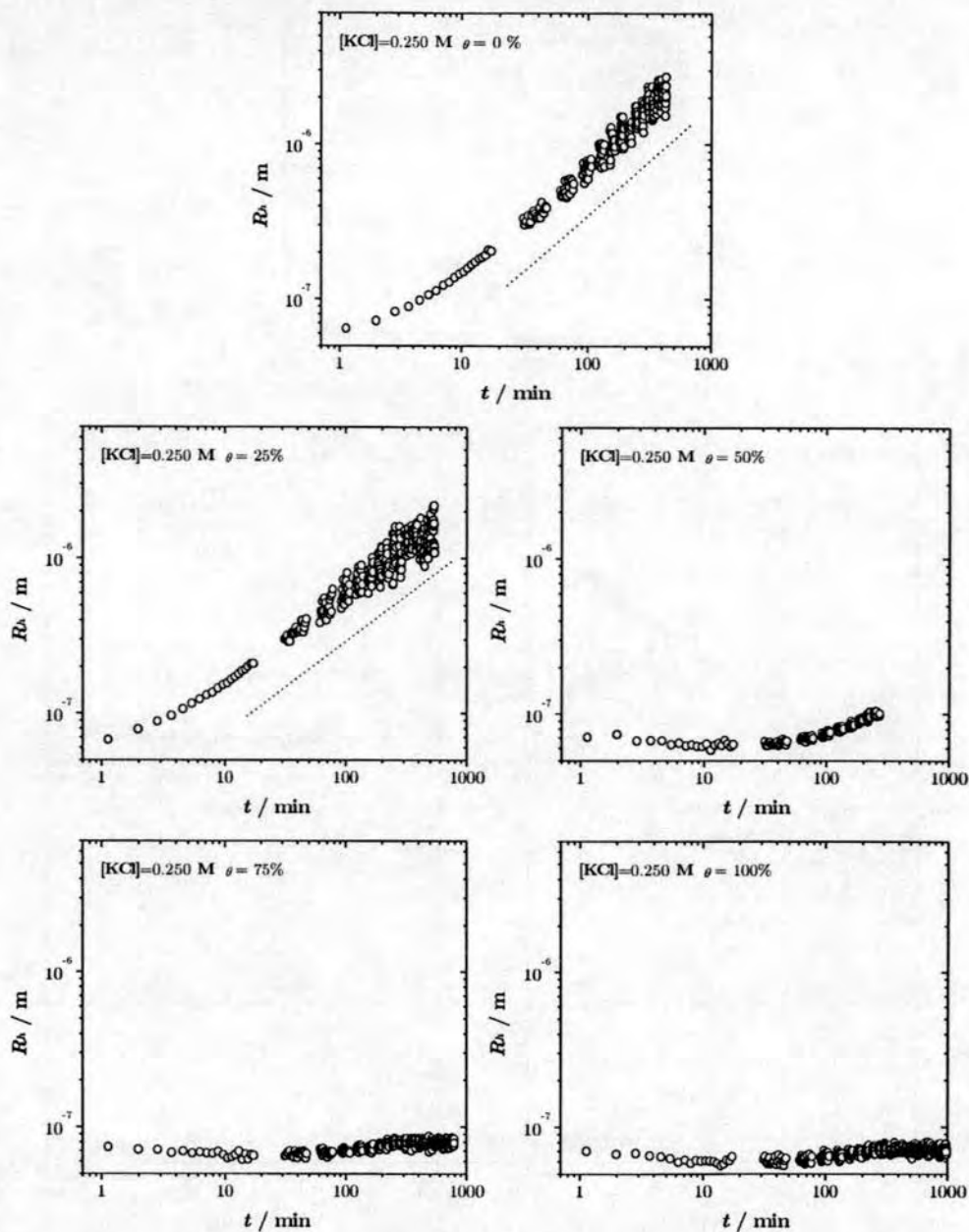


Figura 5.28: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 9.0 y $[KCl]=0.250 \text{ M}$

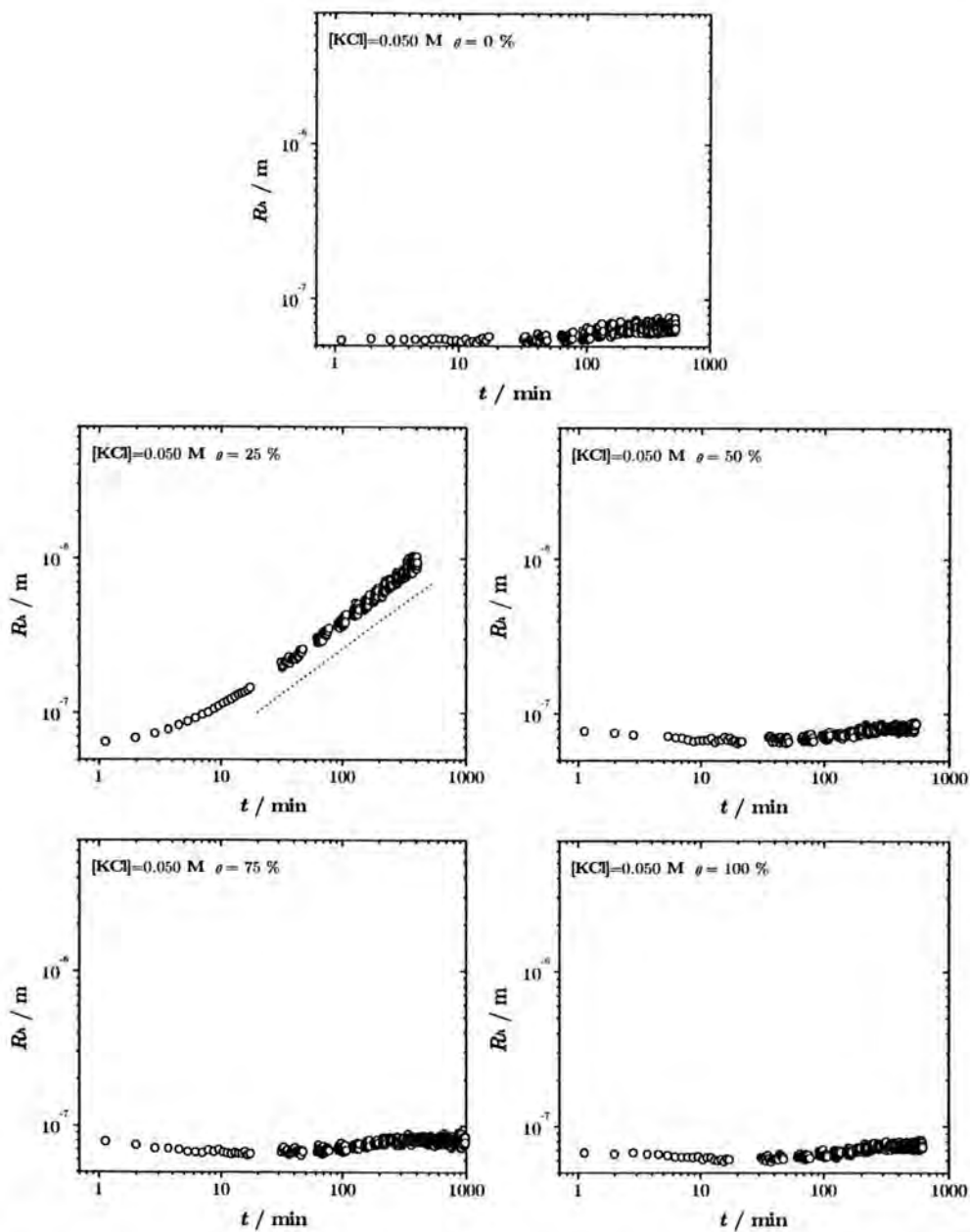


Figura 5.29: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.050 \text{ M}$

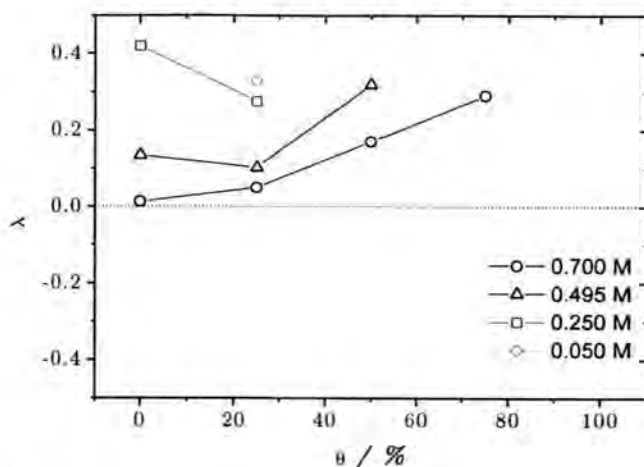


Figura 5.30: Influencia de la concentración iónica del medio en el parámetro λ como una función del grado de recubrimiento inicial de BSA-p. Las agregaciones se realizaron a pH 9.0 donde la proteína tiene carga neta nula.

obtienen valores de λ cercano a cero para altas fuerzas iónicas, lo que indica que la muestra agrega en un régimen cercano al controlado por difusión. λ crece conforme aumenta el grado de recubrimiento, lo que indica que los procesos se ralentizan. Obsérvese que los mayores valores de λ se sitúan alrededor de 0.35, valor que está lejos del régimen de agregación lenta ~ 1 .

II) Velocidad de agregación

Hasta el momento, los comportamientos y valores tanto de df como de λ parece corroborar la propuesta sobre el predominio de la heterogeneidad en carga de las macromoléculas hecha en la sección anterior. Sin embargo, aún queda estudiar el comportamiento de los procesos de agregación a tiempos cortos. Las figuras 5.31, 5.32, 5.33 y 5.34 corresponden a las agregaciones a las cuatro concentraciones de electrolito en estudio. En todos los casos se observa un estupendo comportamiento lineal lo que garantiza la fiabilidad del método para determinar los tiempos de agregación del mejor ajuste. A partir de ellos se calculó la velocidad de agregación.

La figura 5.35 corresponde a la velocidad de agregación como una función del grado de recubrimiento y para diferentes concentraciones de electrolito. Los valores de k^s para los sistemas donde no existía agregación se estimaron por comparación con los obtenidos por el método de los cumulantes, y hay que entenderlos en este sentido. Las tendencias observadas en las curvas

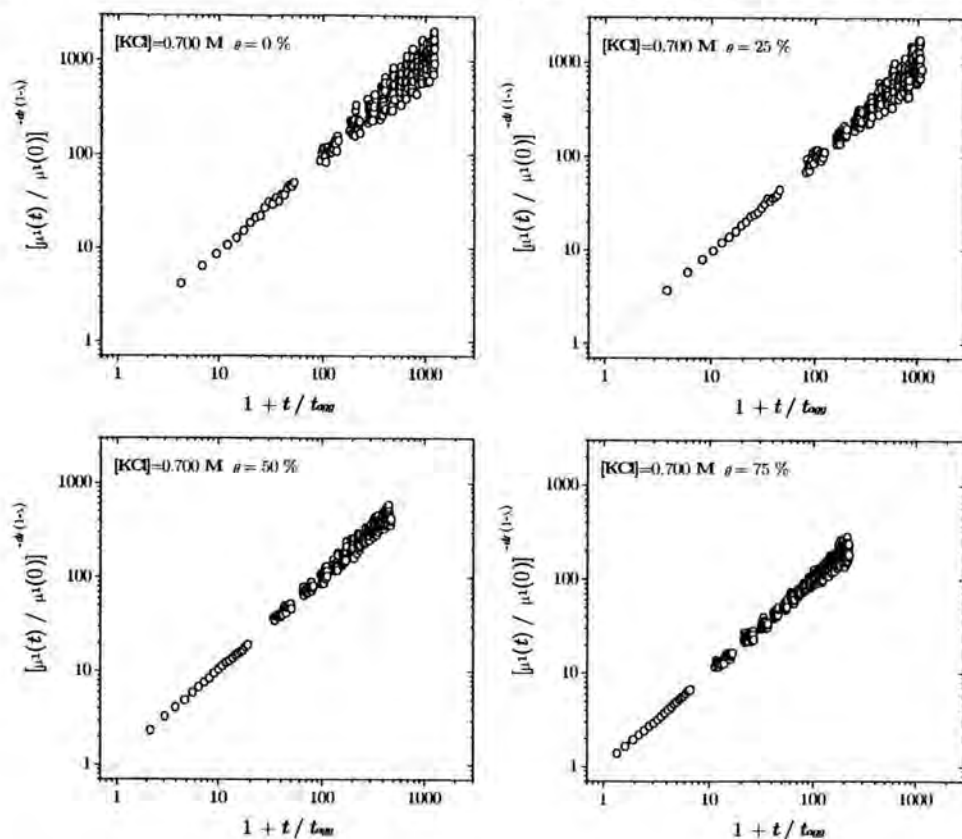


Figura 5.31: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a $pH\ 9.0$ y $[KCl]=0.700\text{ M}$

están en buen acuerdo con las observadas para las dimensiones fractales y para el parámetro λ . A altas concentraciones de electrolito y conforme aumenta el grado de recubrimiento, se observa un descenso muy pronunciado en k_s que alcanza, más de un orden de magnitud para altos grados de recubrimiento. Esta tendencia se podría entender como una transición desde el régimen *DLCA* para partículas desnudas hasta el régimen lento según aumenta la cantidad de proteína adsorbida. La forma de la curva a altas fuerzas iónicas indica que el mecanismo de agregación entre partículas no recubiertas ocurre con una probabilidad cercana a la unidad, mientras que la probabilidad de agregación entre partículas completamente recubiertas se aproxima a cero. A simple vista, no se puede concluir nada sobre el mecanismo de agregación por puenteo. Para aclarar este punto se ajustó la curva

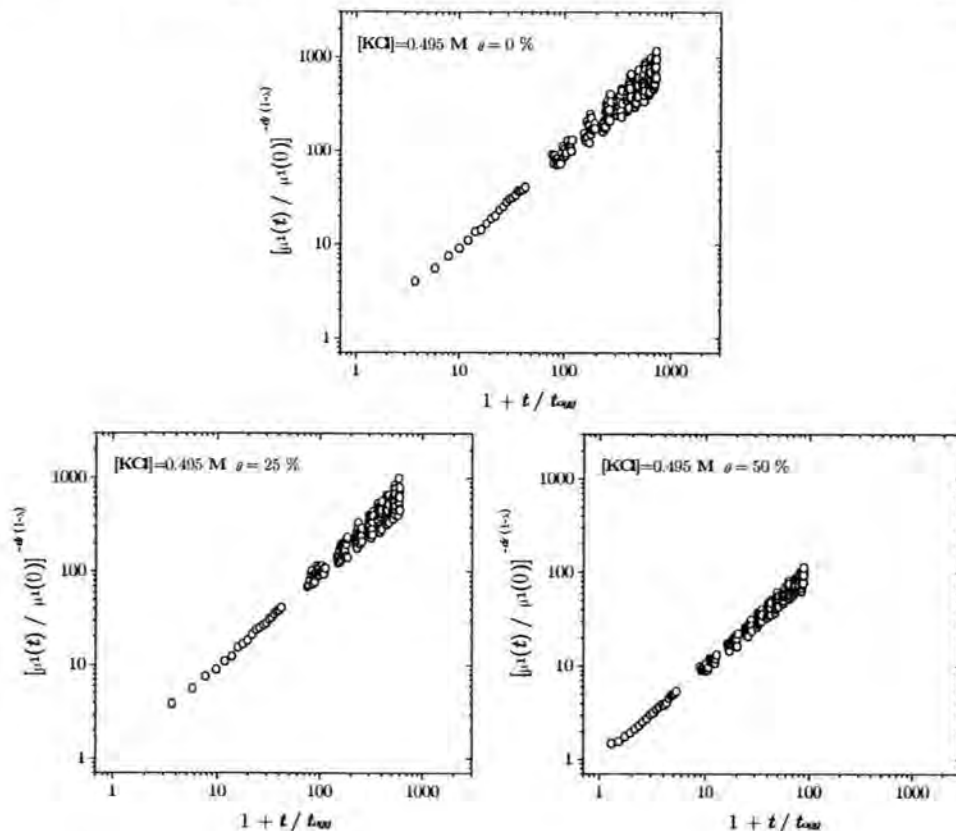


Figura 5.32: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a $pH\ 9.0$ y $[KCl] = 0.495\text{ M}$

mediante el método expuesto en el primer capítulo, los ajustes se muestran en la figura 5.36 y los resultados se recogen en la tabla 5.3.

Los valores de la tabla indican que las colisiones entre partículas no recubiertas conducen, prácticamente siempre, a la formación de un enlace estable. Por lo tanto, las partículas agregan en ausencia de moléculas proteicas en un régimen muy cercano a la agregación limitada por difusión. Para la velocidad de reacción en configuración de puenteo, se obtiene un valor de dos a tres veces menor que la agregación entre partículas no recubiertas. El mecanismo de floculación débil prácticamente no ocurre y los mecanismos de estabilización electrostérica impiden la formación de enlaces estables.

A medida que disminuye la concentración de electrolito en el medio, este comportamiento va cambiando. A 0.495 M la curva y los valores de las

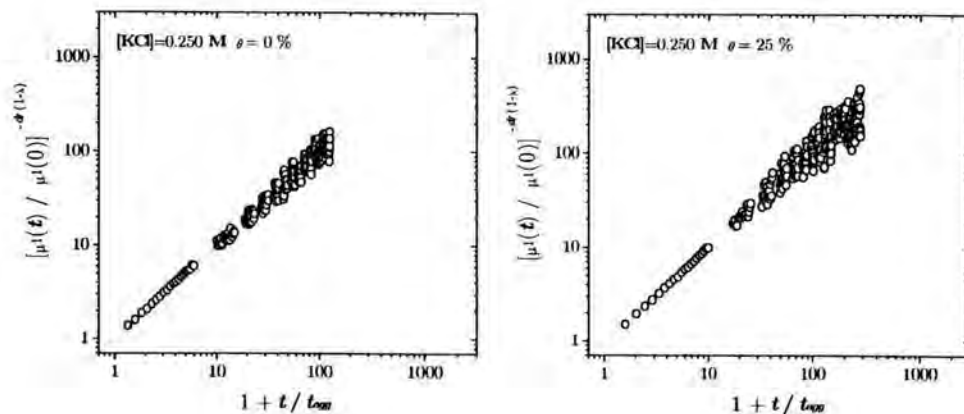


Figura 5.33: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 9.0 y $[KCl]=0.250$ M

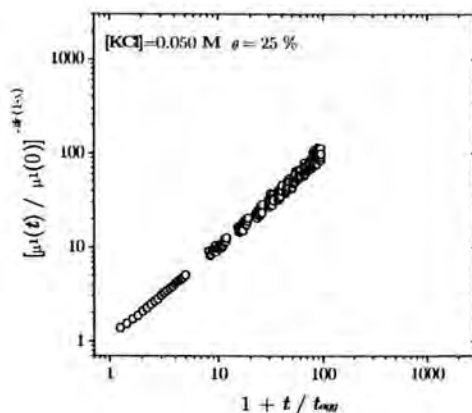


Figura 5.34: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 9.0 y $[KCl]=0.050$ M

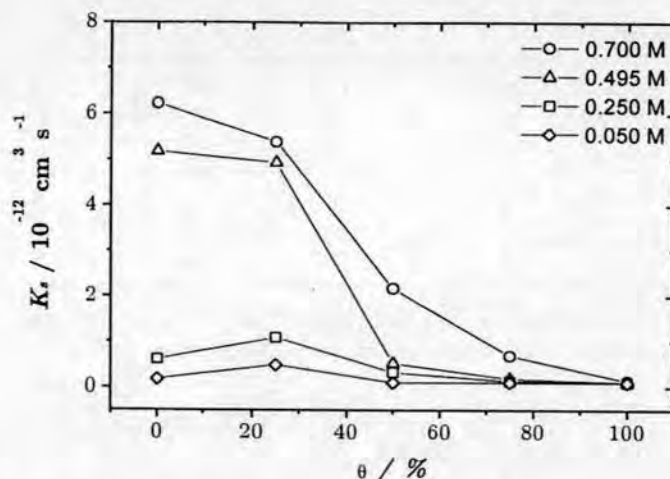


Figura 5.35: La velocidad de agregación se ve influida por la concentración iónica del medio y por el grado de recubrimiento inicial de *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 9.0 donde la proteína tiene carga neta nula.

velocidades de agregación son muy similares a las obtenidas a altas fuerzas iónicas, sin embargo aunque sigue predominando el mecanismo de coagulación se observa un descenso importante sobre todo en la agregación por puenteo. Este descenso continúa y, a muy baja fuerza iónica, el puenteo se presenta como el mecanismo de mayor importancia. El valor para la velocidad de coagulación mostrado en la tabla 5.3 indica que existe una barrera de potencial entre las partículas que frena los procesos de agregación. Para la coagulación por puenteo, se obtiene una velocidad de agregación unas tres veces mayor que la de agregación sin proteína. Por consiguiente, la presencia de proteína en una de las superficies involucradas en un acercamiento, ayuda a superar la barrera de potencial. Y esto ocurre a pesar de la carga neta negativa que aporta la proteína adsorbida. El puenteo es el mecanismo de agregación predominante en este caso. La velocidad correspondiente a la floculación débil indica que la probabilidad de unión entre partes recubiertas es prácticamente nula. Por tanto, el mecanismo de estabilización electroestérica está completamente activo e impide la unión entre partículas completamente recubiertas. Esto implica que las muestras con un grado de recubrimiento del 100% no podrían formar agregados. No obstante, se observa que el tamaño medio de los agregados tiene una evolución pequeña y muy lenta. Existen varias posibilidades para explicar este fenómeno. En primer lugar, se puede pensar en una posible desorción de partes de la pro-

[KCl] / M	$k_c / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fd} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fp} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
0.700	6.6 ± 0.6	0.0 ± 0.7	1.8 ± 1.0
0.495	5.8 ± 1.0	0.0 ± 1.4	0.2 ± 1.5
0.250	0.8 ± 0.3	0.0 ± 0.3	0.6 ± 0.4
0.050	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.2

Tabla 5.3: Velocidades de agregación para la muestra látex-*BSA-p* agregando a *pH* 9.0 y diferentes concentraciones iónicas.

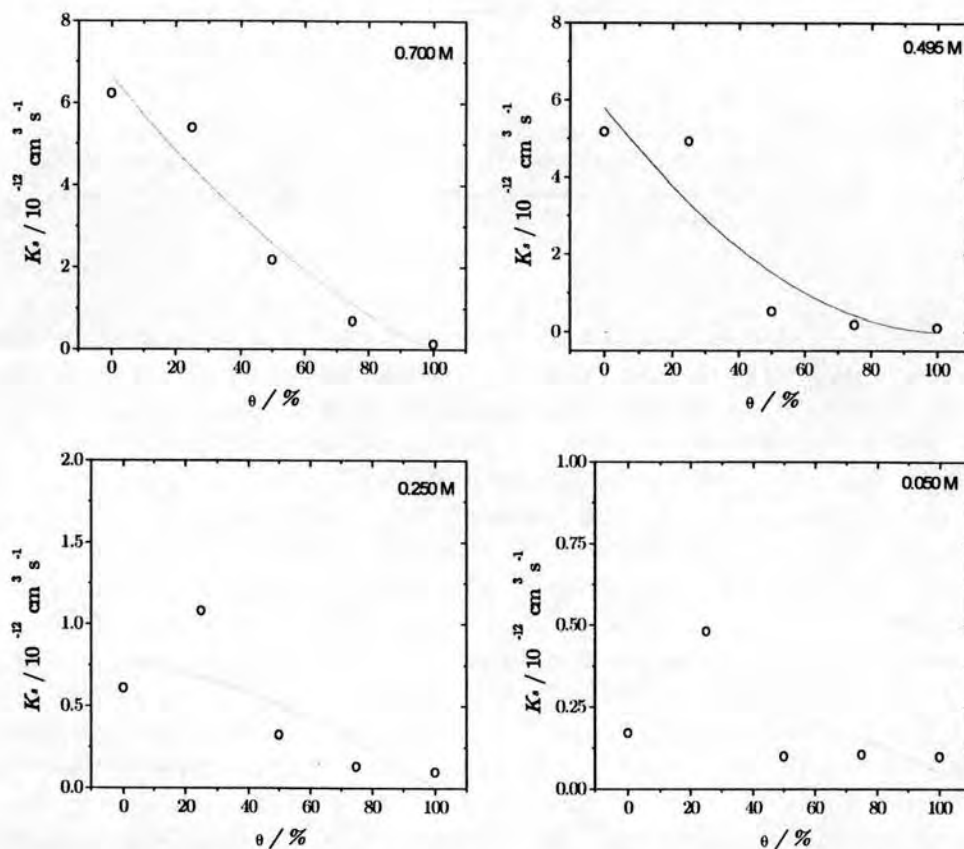


Figura 5.36: Velocidades cinéticas de agregación en función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a cuatro concentraciones de electrolito y *pH* 9.0. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el primer capítulo para separar los diferentes mecanismos de agregación.

teína adsorbida. Aunque otros autores encontraron que este fenómeno es despreciable para las moléculas de *BSA* [113]. Otra explicación consiste en considerar que el recubrimiento de las partículas no es homogéneo sobre toda la superficie. Existen evidencias experimentales obtenidas mediante la técnica de microscopía de fuera atómica que confirman este hecho [124, 125, 126]. En este caso, las partículas pueden agregar también a través del mecanismo de puenteo.

5.2.2 Agregación látex-*BSA-m*

La *BSA-m* a *pH* 9.0 presenta carga negativa que aportará a las partículas una vez adsorbida en la superficie de las mismas. Esta contribución será menor que la debida a la *BSA-p*. Se espera que las interacciones partículas-proteína y proteína-proteína se vean afectadas por la carga neta negativa de las moléculas a un *pH* superior a su punto isoeléctrico.

Estructura interna de los agregados

La intensidad dispersada como una función del vector de dispersión alcanza un comportamiento asintótico independiente del tiempo propio de las estructuras fractales. De este comportamiento límite se obtiene la dimensión fractal de los agregados que se representa en la figura 5.37. Las curvas muestran la dependencia con el recubrimiento superficial y con la fuerza iónica. De nuevo, la presencia de proteína provoca un proceso de reestructuración de los agregados, con tendencia similar a la observada con la *BSA-p* para todas las condiciones experimentales. Aunque coinciden las tendencias no ocurre lo mismo con los valores exactos obtenidos para df . Cuando la proteína adsorbida es la monomérica la carga neta aportada al sistema es menor que la aportada por la polimérica, lo que se traduce en valores menores de las dimensiones fractales y por tanto, en agregados más ramificados y con un menor grado de reestructuración.

A bajas concentraciones de electrolito, sigue sin formarse estructuras fractales para las condiciones experimentales estudiadas, excepto al 25% de recubrimiento. El sistema también permanece estable a coberturas completas, independientemente de las condiciones experimentales. Estas son las similitudes encontradas entre las agregaciones de los sistemas látex-*BSA-m* y látex-*BSA-p* no obstante, también se observan diferencias entre ellos. Nótese que las repulsiones estéricas son ahora menores que con la proteína en estado polimérico. Como consecuencia, existe agregación en los sistemas con recubrimientos de 75% y a 50% a 0.495 M y 0.250 M, respectivamente, situaciones no observadas con la *BSA-p*.

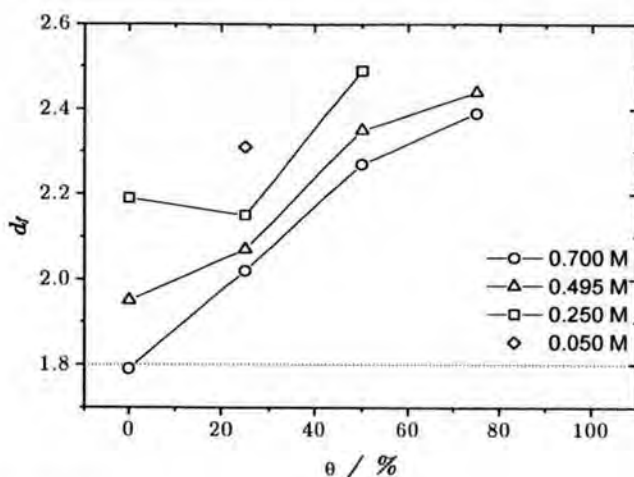


Figura 5.37: Dimensión fractal de los agregados como una función del grado de recubrimiento superficial con *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 9.0 y diferentes concentraciones iónicas.

Cinética de agregación

El comportamiento temporal de la distribución de tamaño de los agregados a distintos grados de recubrimiento con moléculas de *BSA-m* cargadas negativamente, se estudia en este apartado. En la primera parte se aborda el escalado temporal del tamaño medio de los agregados y en la segunda las velocidades cinéticas de agregación.

I) Escalado temporal

El estudio de las propiedades de escalado temporal comienza con el análisis de la evolución temporal del tamaño medio de los agregados, mostrado en escala logarítmica en las figuras 5.38, 5.39, 5.40 y 5.41. Todas las curvas en las que existe agregación presentan un comportamiento bien definido como una potencia del tiempo, no detectándose la doble pendiente observada a *pH* 4.8. A partir de las cuatro series se puede ver una transición gradual que, va desde agregación a ausencia de la misma según disminuye la concentración salina en el medio. No obstante, las fuerzas estéricas sigue jugando un importante papel evitando la unión de partículas completamente recubiertas. Estas repulsiones también se dejan notar a 75% de recubrimiento. En general, el efecto de las fuerzas estéricas es menor en presencia de *BSA-m* que con la *BSA-p*, igual que ocurría en el estudio a *pH* 4.8. Estas observaciones confirman que los polímeros de mayor tamaño son más efectivos para conseguir la estabilidad electrostérica de un coloide.

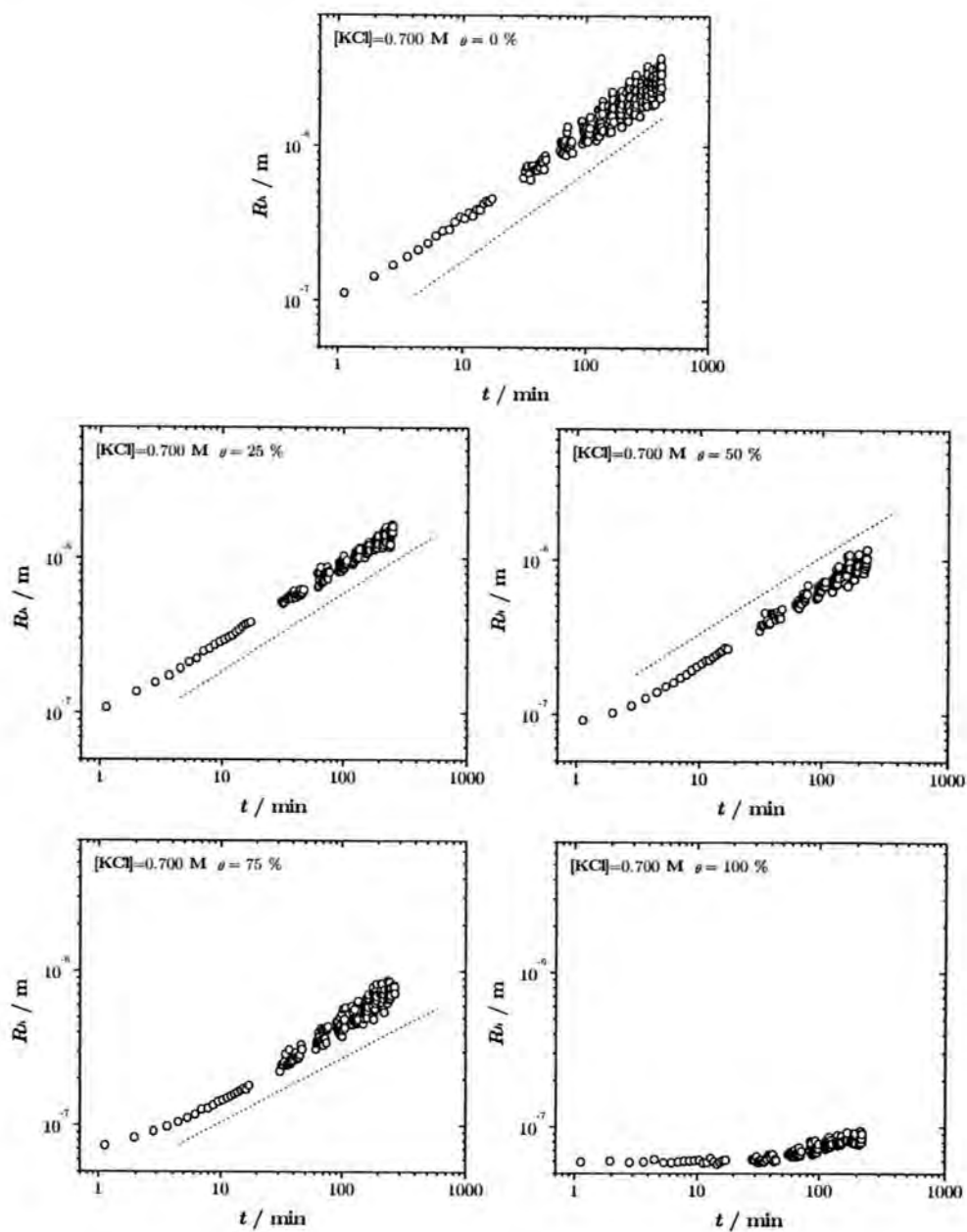


Figura 5.38: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

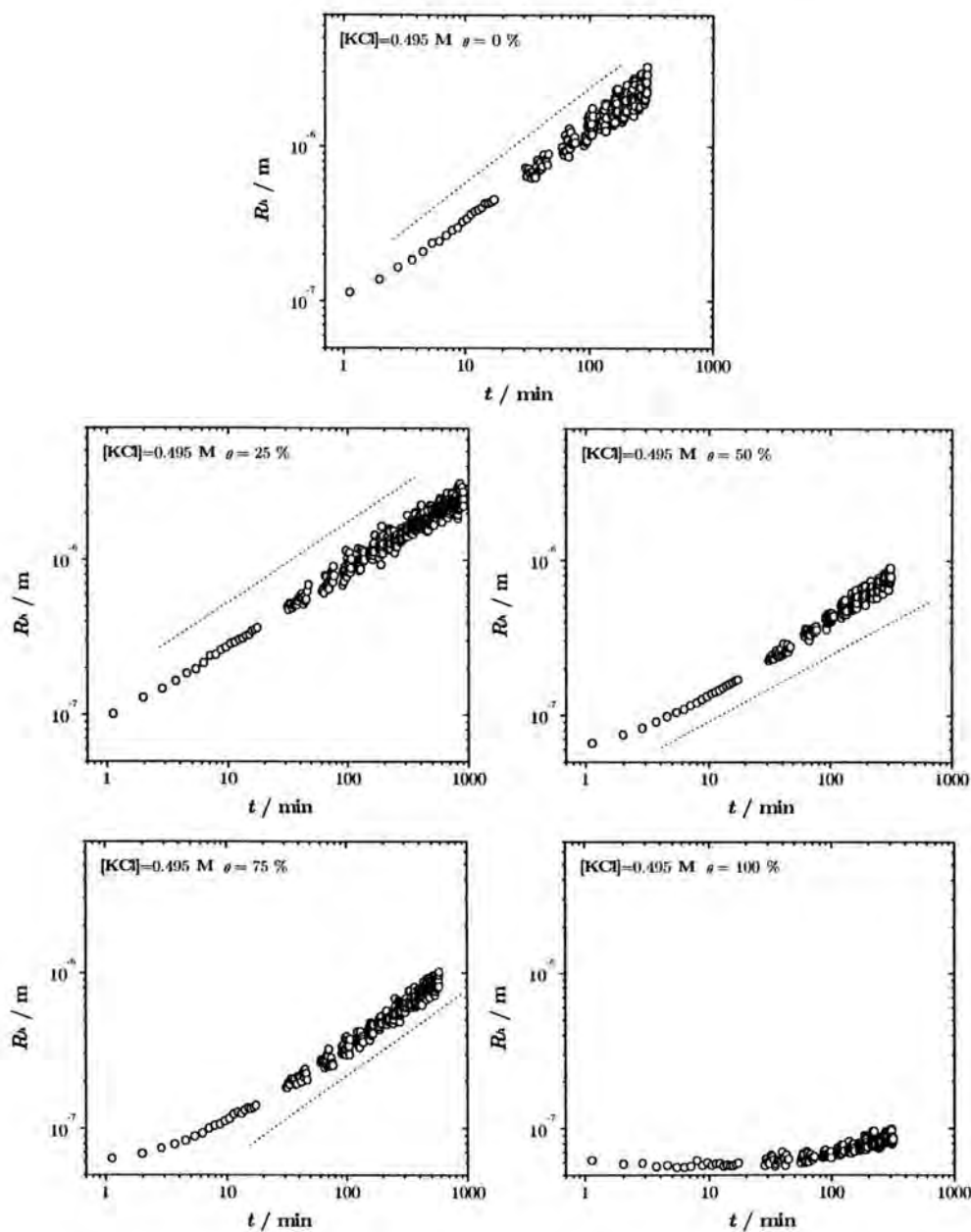


Figura 5.39: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.495 \text{ M}$

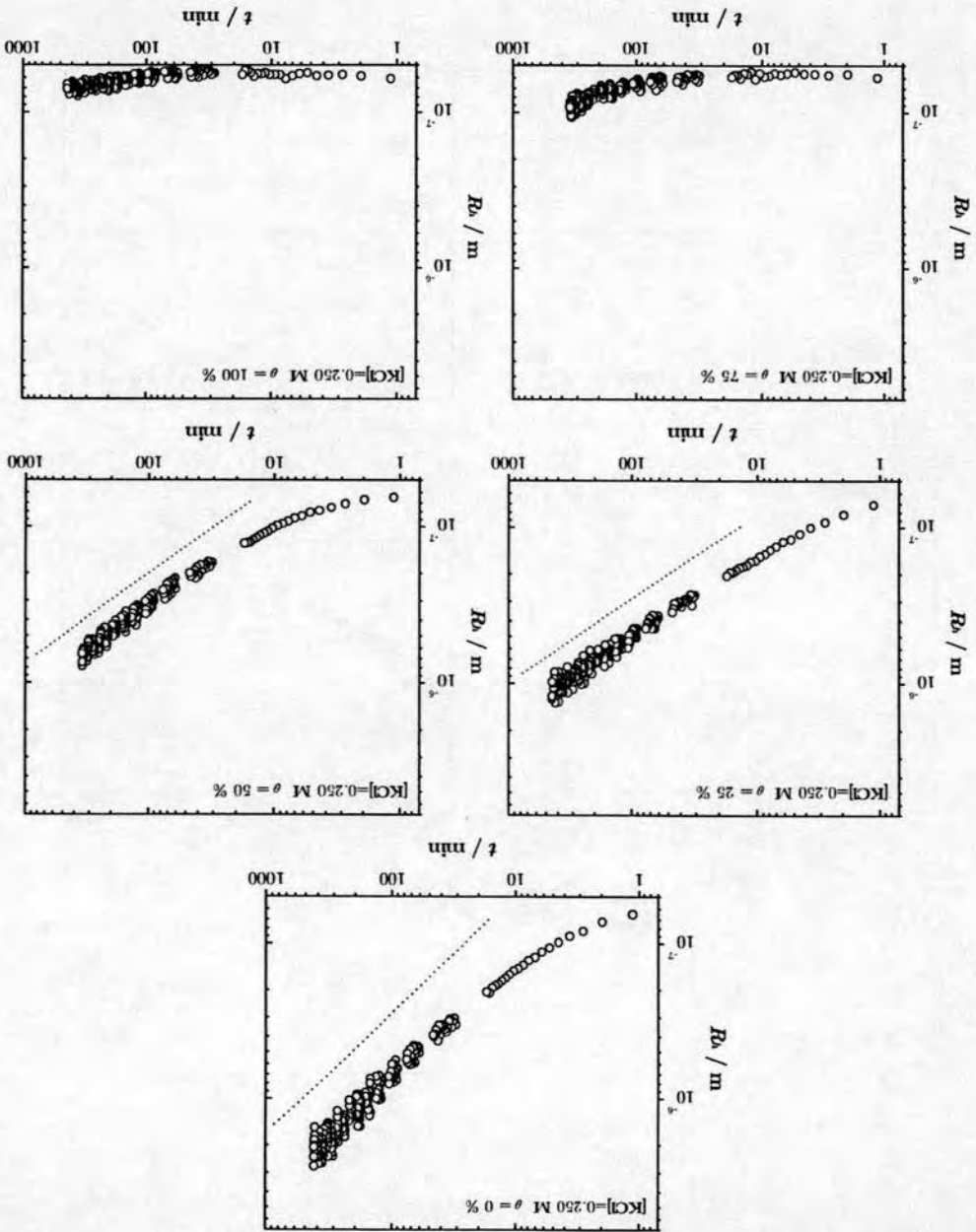


Figura 5.40: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a $pH 9.0$ y $[KCl] = 0.250 M$

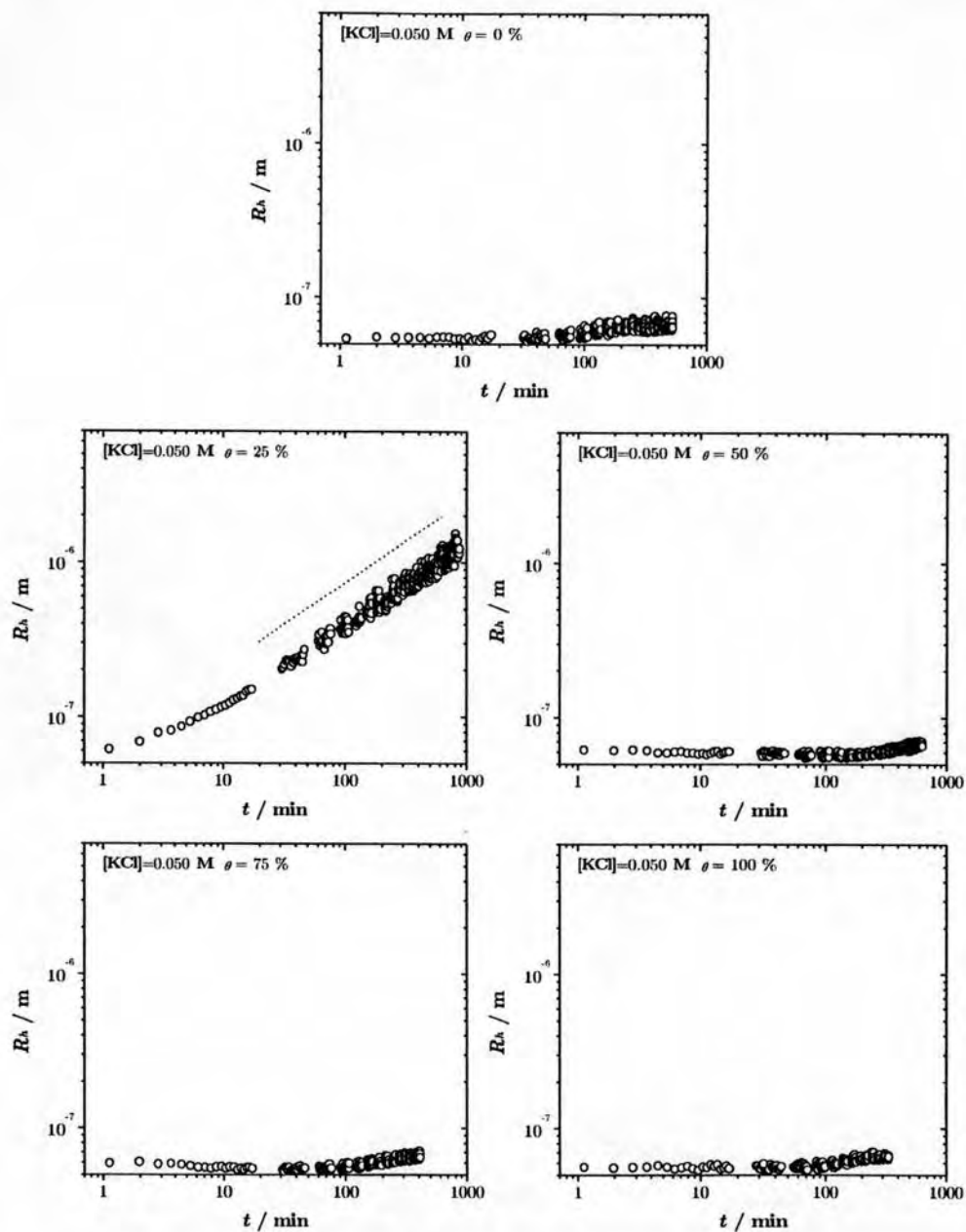


Figura 5.41: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.050$ M

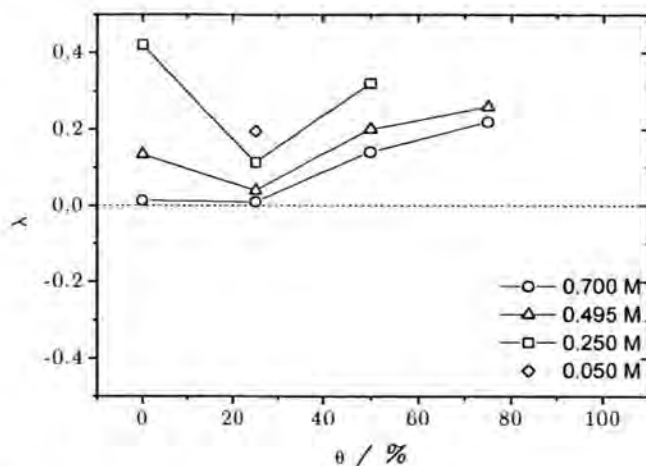


Figura 5.42: Influencia de la concentración iónica del medio en el parámetro λ como una función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 9.0 donde la proteína tiene carga neta nula.

Si la doble capa eléctrica está poco comprimida, las muestras permanecen estables para todos los recubrimientos, excepto para el 25 %, confirmándose también en esta serie de medidas que a muy bajos recubrimientos la proteína potencia el proceso de agregación.

El comportamiento asintótico como una potencia del tiempo, contiene información sobre el mecanismo de agregación a través del grado de homogeneidad del kernel. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.42 en función del grado de recubrimiento. Todos los valores de λ son positivos, al igual que los de la figura 5.30 para la *BSA-p* en idénticas condiciones experimentales. Las curvas de la figura 5.42, presentan un mínimo muy pronunciado con el punto de inflexión situado a un recubrimiento del 25 %. Este comportamiento, está en buen acuerdo con las observaciones hechas a lo largo de este trabajo sobre la efectividad que los bajos recubrimientos tiene en los procesos de agregación.

La agregación no ocurre para las partículas de poliestireno cuando el apantallamiento de la carga superficial es pequeño. En el caso de las proteínas la ausencia de agregación se debe a repulsiones estéricas que cobran mayor importancia cuando la cantidad absorbida es mayor. A 0.250 M el apantallamiento de la carga aún no es muy grande, y recubrimientos bajos y medios aceleran el proceso de agregación respecto al comportamiento de las partículas solas. Cuando la concentración de electrolito en el medio

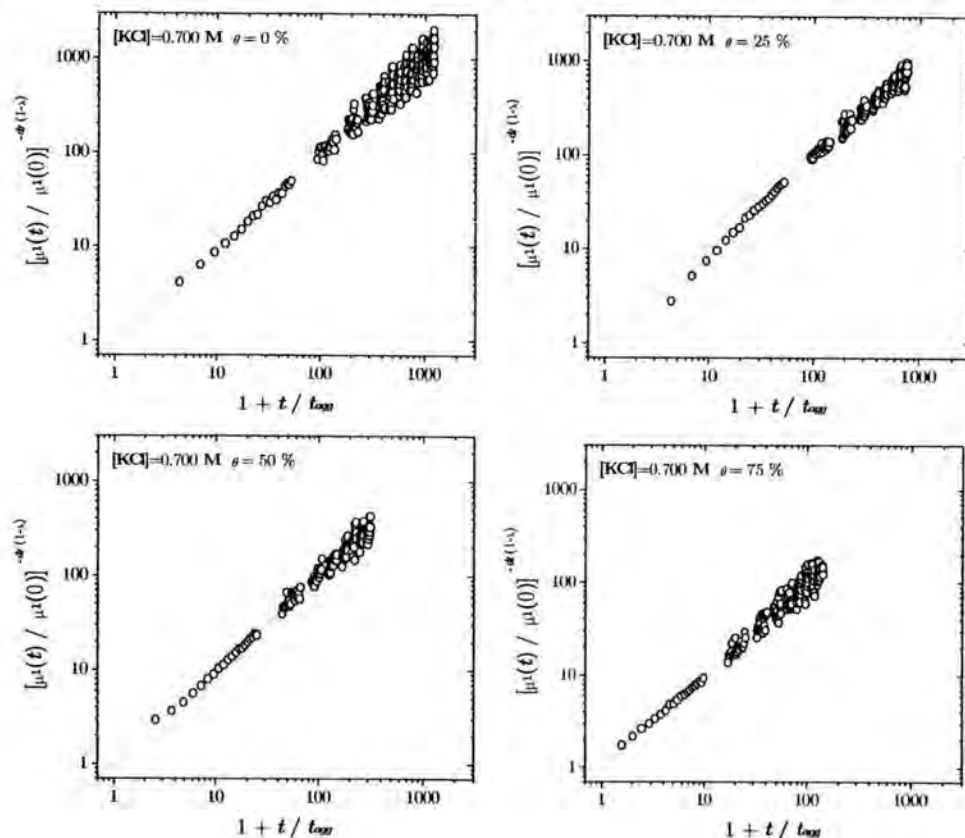


Figura 5.43: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.700$ M

crece, las partículas de látex tienden hacia un mecanismo controlado por la difusión de los agregados. Sin embargo, la BSA-m en la superficie de las partículas impide al sistema agregar bajo condiciones difusivas, predominando la reactividad entre agregados grandes. Este comportamiento se interpreta en términos de cargas electrostáticas, pues no se debe olvidar que a pH 9.0 las moléculas de proteína aportan carga negativa, lo que implica un aumento en la carga neta de la unidad partícula-moléculas de BSA-m. Este incremento de carga confiere una mayor estabilidad lo que dificulta la agregación. Pero el papel que tienen las proteínas adsorbidas no está tan definido, porque si la carga aumenta se espera un incremento en el valor de λ respecto al látex solo, indicando que el sistema se acerca al régimen *RLCA* cuando crece el grado de recubrimiento. Este razonamiento está respaldado

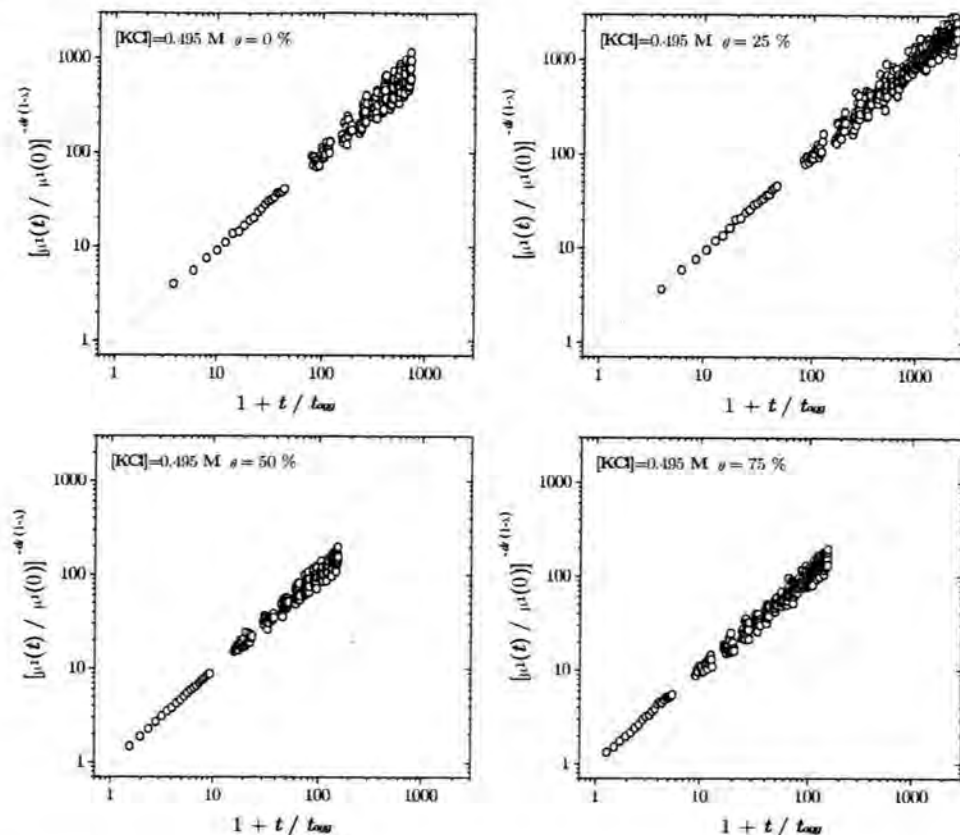


Figura 5.44: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 9.0 y $[KCl] = 0.495 \text{ M}$

por el comportamiento que muestran las dos curvas a mayor fuerza iónica, pero no ocurre lo mismo para 0.250 M. En este caso, el parámetro λ es menor cuando hay proteína adsorbida, lo que induce a pensar en la existencia de algún mecanismo de agregación adicional. Para comprender esta aparente inconsistencia buscamos más información en el comportamiento a tiempos cortos de la distribución de tamaño.

II) Velocidad de agregación

La velocidad de agregación es el parámetro utilizado en este trabajo para caracterizar los primeros instantes de un proceso de agregación. Este se obtiene indirectamente a través de la dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación. Son estos comportamientos los

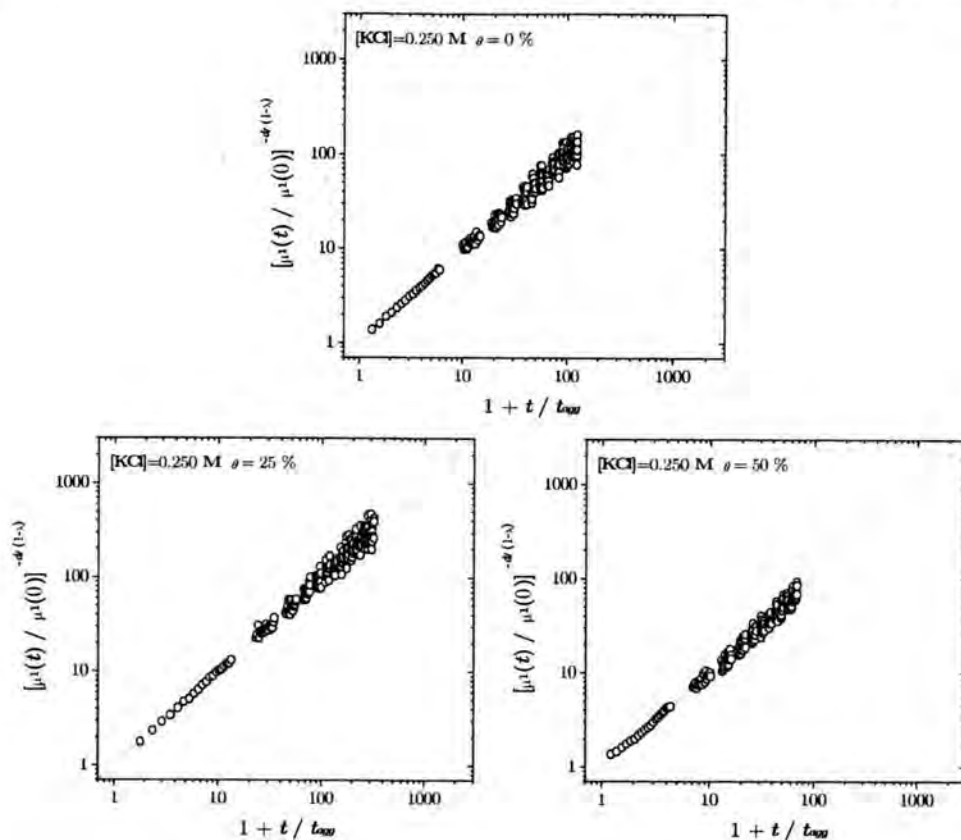


Figura 5.45: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 9.0 y $[\text{KCl}] = 0.250 \text{ M}$

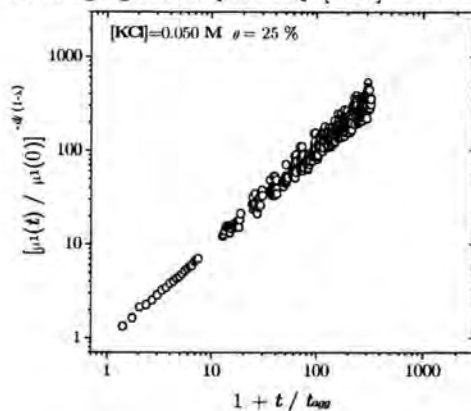


Figura 5.46: BSA-m agregando a pH 9.0 y $[\text{KCl}] = 0.050 \text{ M}$

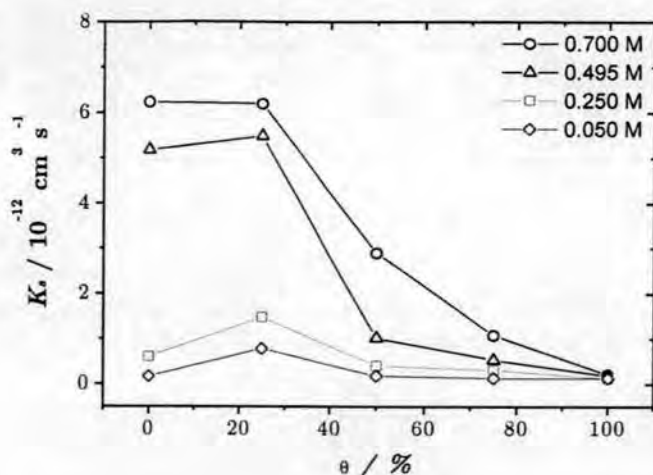


Figura 5.47: La velocidad de agregación se ve influida por la concentración iónica del medio y por el grado de recubrimiento inicial de *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 9.0 donde la proteína tiene carga neta nula.

mostrados en las figuras 5.43, 5.44, 5.45 y 5.46 para agregaciones inducidas a *pH* 9.0 y concentraciones salinas de 0.700 M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M, respectivamente. El tiempo de agregación, t_{agr} , utilizado para obtener las curvas anteriores se determinó para cada situación experimental como aquel capaz de alinear todos los puntos experimentales en una curva con pendiente unidad.

La figura 5.47 muestra la dependencia de las velocidades de agregación con el grado de recubrimiento. Presenta gran similitud con las tendencias mostradas en la figura 5.35, aunque los valores absolutos son mayores para la *BSA-m*, indicando agregaciones más rápidas que con la *BSA-p*. Las proteínas monoméricas contribuyen con menos carga que las poliméricas siendo menor el incremento de estabilidad del sistema, lo que se traduce en un aumento en la velocidad de agregación. Esta observación corrobora la gran influencia que la carga aportada por las macromoléculas tiene en los procesos de agregación, no influyendo en gran medida la diferencia de tamaño entre las moléculas de ambas proteínas.

Los resultados mostrados para df , figura 5.37, λ , figura 5.42 y k_s , figura 5.47, muestran buen acuerdo entre ellas. Los valores grandes del grado de homogeneidad del kernel indican un alejamiento del régimen *DLCA* y va acompañado de un aumento en la dimensión fractal de los agregados y un descenso en la velocidad de agregación. No se debe olvidar que los agregados

[KCl] / M	$k_c / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fd} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fp} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
0.700	6.7 ± 0.8	0.0 ± 0.9	3.3 ± 1.2
0.495	5.9 ± 1.1	0.0 ± 1.2	1.2 ± 1.5
0.250	0.9 ± 0.3	0.0 ± 0.1	1.1 ± 0.6
0.050	0.3 ± 0.2	0.0 ± 0.3	0.6 ± 0.4

Tabla 5.4: Velocidades de agregación para la muestra látex-*BSA-m* agregando a *pH* 9.0 y diferentes concentraciones iónicas.

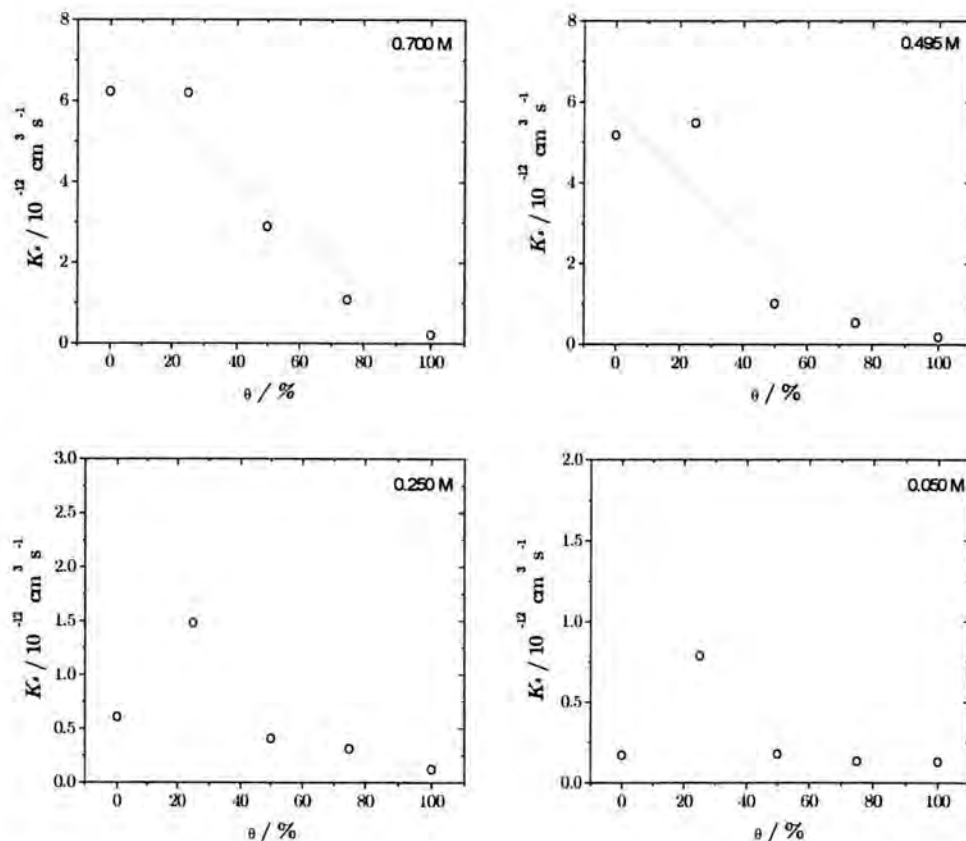


Figura 5.48: Velocidades cinéticas de agregación en función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a cuatro concentraciones de electrolito y *pH* 9.0. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el primer capítulo para separar los diferentes mecanismos de agregación.

formados en presencia de proteína son más compactos que los formados por partículas desnudas debido a fenómenos de reestructuración dentro del agregado. Recordemos que en el estudio del grado de homogeneidad del kernel, el valor obtenido a recubrimientos intermedios y baja fuerza iónica no pudo ser explicado con argumentos de carga neta superficial. La figura 5.47 indica que el sistema agrega más lentamente bajo las anteriores condiciones experimentales que en ausencia de proteína. Este comportamiento si es coherente con el aporte adicional de carga negativa debida a la proteína.

El siguiente paso en el estudio de la cinética de agregación es separar la contribución de los diferentes mecanismos presentes en un proceso de agregación determinado. Los velocidades cinéticas características de cada uno de los mecanismos de agregación se determinaron ajustando una curva teórica a los datos experimentales según el modelo expuesto en el primer capítulo. Los ajustes se muestran en la figura 5.48 y los resultados para las cuatro concentraciones de electrolito se muestran en la tabla 5.4. Sin duda, el resultado que más destaca es la completa ausencia de floculación débil siendo nula la probabilidad de unión entre moléculas de proteínas adsorbidas en diferentes partículas. Sin embargo, este resultado no sorprende y tiende a corroborar la cuestión que originó el estudio a pH 9.0. En estas condiciones experimentales las moléculas de proteína están cargadas negativamente, siendo importante la repulsión electrostática entre ellas que se traduce en un aumento de la repulsión estérica entre partículas. Estas interacciones disminuyen la probabilidad de unión en configuraciones donde intervengan las proteínas, lo que se refleja en que la probabilidad de unión en configuración de puenteo es aproximadamente la mitad que la probabilidad de que ocurra coagulación. Por lo tanto, incluso a altas fuerzas iónicas, las interacciones de origen electrostático no son despreciables como cabría pensar en un principio.

Tanto el comportamiento del parámetro λ como la velocidad de agregación indican que cuando la doble capa se comprime, el grado de agregación es menor. Estos comportamientos se reflejan en la tabla 5.4, donde se observa un descenso gradual tanto de la probabilidad de unión en configuración de coagulación como de la floculación por puenteo.

A recubrimientos pequeños, el modelo unificado parece fallar, dado que los puntos experimentales no se encuadran perfectamente en el ajuste. No obstante, no se puede llegar a esta conclusión, dado que la representación gráfica no considera, aparte de posibles fluctuaciones experimentales, la incertidumbre en la determinación del grado de recubrimiento. Para ello sería necesario disponer de más puntos experimentales sobre todo a bajo recubrimiento. Es justamente el comportamiento al 25% el que introduce la mayor

discrepancia entre teoría y experimento.

5.2.3 Comparación entre látex-*BSA-p* y -*BSA-m* cuando la proteína tiene carga neta nula o negativa.

Una vez finalizado el estudio a pH 9.0 son muchas las comparaciones y conclusiones que se pueden establecer. Recordemos que el origen de este estudio fueron los resultados experimentales a pH 4.8 y en presencia de la *BSA-p* que diferían notablemente de los correspondientes con la *BSA-m*. Se planteó la cuestión de la influencia que el estado de carga de las proteínas y el tamaño de las mismas tenía en los procesos de agregación.

De las cuatro series de resultados estudiados hasta el momento, se puede concluir que la estructura de los agregados se ve fuertemente afectada por la presencia de proteína adsorbida superficialmente. En todos los casos, se forman agregados más compactos que los observados en ausencia de proteína debido a fenómenos de reestructuración interna. Estos fenómenos, que se cuantifican con un aumento en la dimensión fractal de los agregados, cobran mayor importancia cuando la cantidad de proteína superficial es mayor. También un incremento en el tamaño de las moléculas adsorbidas potencia el movimiento de las partículas dentro del agregado debido a una mayor flexibilidad de los enlaces entrepartículas. Este comportamiento se aprecia en las figuras 5.1 y 5.13 y en las 5.25 y 5.37, donde se puede comparar la influencia que la *BSA-p* y la *BSA-m* tienen en df en idénticas condiciones electroquímicas de la fase acuosa. Pero ¿qué ocurre cuando el tamaño de las proteínas se mantiene constante y es la carga superficial de las mismas la que se ve alterada? para ello se comparan las figuras 5.1 y 5.25 para la *BSA-p* y 5.13 y 5.37 para la *BSA-m*. En ambos casos, la reestructuración se acentúa más cuando la carga de las proteínas tiene el mismo signo que la de las partículas de látex y cuando el recubrimiento es mayor.

A causa de las moléculas de proteína adsorbidas en la superficie de las partículas, aparece una barrera estérica que impide que las partículas entren en contacto. Además, un potencial osmótico repulsivo y un potencial elástico-estérico repulsivo se añaden a las contribuciones clásicas de la *DLVO*, es decir, el potencial repulsivo Coulombiano y el atractivo de London-van der Waals. Se debe considerar un nuevo balance de fuerzas pues ahora, no solo las fuerzas repulsivas electrostáticas compiten con las atractivas de van der Waals sino también las fuerzas estéricas, resultando que bajo ciertas condiciones aparece una barrera de repulsión que impide uniones fuertes. Con este balance de fuerzas, el potencial total de interacción entre dos partículas como una función de la distancia toma la forma que se mostró en el primer capítulo. A cortas distancias, la componente osmótica domina

sobre todas las fuerzas repulsivas y determina el comportamiento del potencial de interacción total. A grandes distancias entre partículas, el potencial se anula, y las nuevas interacciones no tienen influencia en el movimiento de las partículas. Sin embargo, a distancias cortas, las fuerzas repulsivas adicionales separa las partículas y las localiza a una cierta distancia. Un mínimo en la curva de potencial total de interacción aparece a una cierta distancia lo que indica la formación de uniones estables (la interacción es atractiva), aunque el alcance de las fuerzas atractivas no es muy grande. Además, los enlaces se formaron bajo una interacción atractiva finita. Esto permite pensar en un modelo en el que la reorganización de los monómeros dentro del agregado podría ser responsable del alto grado de compactación de los agregados. La barrera repulsiva que aparece a cortas distancias fuerza a las partículas a situarse a una cierta posición relativa, justo en el mínimo de la curva de potencial, donde las fuerzas atractivas de van der Waals son más débiles que para el caso en el que las partículas se puedan pegar completamente. En este último caso, los enlaces son más fuertes y los monómeros parecen congelarse prohibiendo el movimiento. Así la estructura se mantiene. Cuando la atracción es más débil, la reorganización de los monómeros es posible a causa de las repulsiones estéricas, dando lugar a agregados más compactos.

Cuando la proteína presenta heterogeneidad en carga, además de las repulsiones electrostáticas existen atracciones del mismo origen que deben ser sumadas a las atracciones de tipo London-van der Waals. Esta nueva contribución hace que el mínimo de la curva de potencial sea más profundo, dificultando la reorganización dentro de los agregados.

Nótese que un mayor recubrimiento implica la probabilidad de formar más enlaces donde intervengan las moléculas de proteína y por tanto una mayor probabilidad de reestructuración. Por otro lado, la proteína de mayor tamaño también aporta más cargas al sistema lo que se traduce en un aumento en las interacciones dentro del mismo. Estas interacciones serán repulsivas si la carga neta de las proteínas son negativas pero si las proteínas presentan carga neta nula, las interacciones serán atractivas y repulsivas. En esta última situación, el mínimo de la curva de potencial será más profundo y por tanto, la reorganización dentro del agregado será menor.

Si el grado de proteína adsorbida es pequeño, la estructura de los agregados parece no verse alterada por la carga superficial de las moléculas.

El tamaño y la carga de la proteínas adsorbidas no solo muestra su influencia en la estructura de los agregados sino que también alteran el mecanismo de agregación. Estas influencias se cuantificaron mediante dos parámetros: el grado de homogeneidad del kernel y la velocidad de agregación.

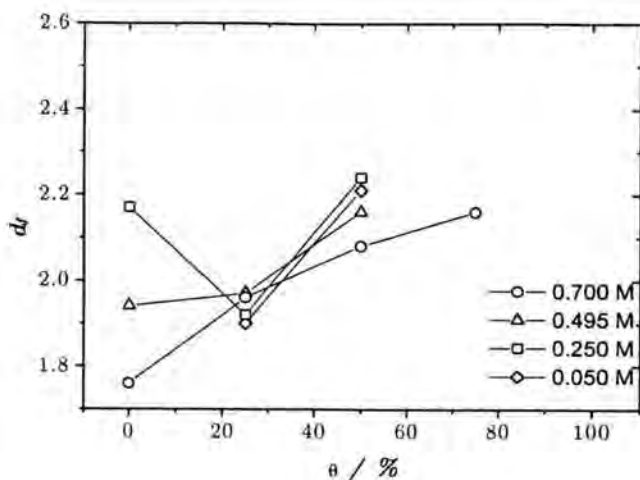


Figura 5.49: Dimensión fractal de los agregados como una función del grado de recubrimiento superficial con *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 3.2 y diferentes concentraciones iónicas.

A altas fuerzas iónicas, los iones de sal introducidos en la disolución tienden a apantallar la carga eléctrica superficial de las unidades partículas-*BSA*. Imaginemos un agregado con proteína en la superficie, tal que los iones tienden a colocarse alrededor de la superficie del agregado formando la doble capa eléctrica. La carga de las superficies libres del agregado se apantalla de igual forma que la de un agregado sin proteínas. Sin embargo, pensemos en moléculas de proteína adsorbida que son flexibles y móviles, lo que dificulta el apantallamiento de su carga por parte de los iones en disolución. De esta forma, las proteínas van a tener mayor relevancia que las partículas en las interacciones repulsivas presentes en el sistema. De igual forma, cuando las proteínas presenten dominios positivos y negativos, también las atracciones y repulsiones entre ellas serán mayores. Nótese que cuanto más apantallada esté la carga superficial, las interacciones atractivas se manifestarán a más corto alcance.

A bajas fuerzas iónicas, donde el apantallamiento de la carga superficial es menor, las interacciones electrostáticas atractivas se manifiestan con más intensidad y su alcance es mayor, incrementando la probabilidad de unión en configuraciones donde intervienen las proteínas, como son la floculación débil y el puenteo. Si las proteínas son negativas aumentan las repulsiones y por tanto, estos mecanismos pierden importancia como consecuencia del predominio de las interacciones estéricas repulsivas.

Entre las tres configuraciones posibles de unión la predominante suele

ser el puenteo, pues la unión moléculas-partículas es favorable (porque), también la unión entre superficies desnudas se ve favorecida. Sin embargo, la unión moléculas-moléculas no suele ser la más activa a no ser que exista algún mecanismo adicional capaz de favorecer esta unión. El estudio de las interacciones atractivas entre proteínas globulares está cobrando gran interés en los últimos años. Trabajos recientes de Frenkel y colaboradores [105] discuten las interacciones atractivas de corto y largo alcance.

Hasta este momento, los resultados experimentales encuentran una explicación plausible en el origen de la carga eléctrica superficial que aportan al sistema. Si esta explicación es correcta, cabe pensar que las interacciones atractivas electrostáticas será importantes cuando las proteínas tengan carga de signo opuesto a la de las partículas coloidales. Se plantea en este punto, realizar un estudio a pH 3.2 donde las moléculas de *BSA* se encuentran cargadas positivamente.

5.3 Proteína con carga neta positiva

Para asegurar que la carga de las moléculas de *BSA* sea de signo contrario a la aportada por la superficie de las partículas coloidales, se fija el pH del medio en pH 3.2. Bajo estas condiciones experimentales, el sistema látex-proteína presenta una heterogeneidad en carga con dominios bien diferenciados. Esta serie de medidas junto con las presentadas en secciones previas permitirá confirmar la existencia de atracciones de origen electrostáticos o la existencia de algún otro tipo de interacción atractiva donde únicamente intervengan moléculas de *BSA*. Otro de los objetivos que se persigue es establecer que configuración se verá más favorecida por las interacciones atractivas: proteína-proteína o partícula-proteína.

5.3.1 Agregación látex-*BSA*- p

En esta serie de medidas se seguirá la misma estructura que en las secciones previas para presentar los resultados experimentales. Las medidas se realizaron para cuatro concentraciones iónicas de forma similar a los resultados previamente expuestos.

Estructura interna de los agregados

La figura 5.49 muestra las dimensiones fractales como una función del grado de recubrimiento superficial cuando la proteína adsorbida tiene carga positiva. Estos valores se obtuvieron del comportamiento límite que alcanza la

dependencia angular de la intensidad dispersada cuando los agregados han desarrollado su estructura fractal.

Entre las características que siguen siendo comunes en todas las series de medidas estudiadas, destacan los fenómenos de reestructuración si hay proteína en el medio y, el comportamiento prácticamente independiente con la concentración salina para partículas con bajo recubrimiento. Sin embargo, la distribución de masa de los agregados es ligeramente más ramificada cuando el apantallamiento de la carga superficial se reduce. Esta observación se extiende a recubrimientos intermedios si la fuerza iónica en el medio es muy pequeña. Recordemos que esta propiedad también se observó, aunque más acentuada, cuando la carga neta de la *BSA-p* era nula. Esto indicaría que las interacciones atractivas electrostáticas tienen un efecto más pronunciado cuando la proteína presenta heterogeneidad en carga.

Si el recubrimiento superficial es alto, el sistema no forma estructuras fractales bien porque se mantiene estable o bien porque la agregación sea débil y se formen estructuras poco definidas, como se comprobará mediante los resultados de la cinética de agregación. Estos comportamientos son similares a los mostrados en la figura 5.25. En ella la proteína tenía carga negativa y el sistema estaba controlado por las fuerzas repulsivas estéricas, cuya influencia crecía con la cantidad de polímero adsorbido. Ahora, la situación experimental es paralela a la observada a *pH* 3.2, con la única salvedad de que las moléculas de proteína tienen carga positiva y por tanto, también existirán repulsiones entre ellas.

Cinética de agregación

El estudio de la cinética de agregación junto con el de la estructura interna de los agregados permitirá obtener una visión amplia de los procesos de agregación inducidos a *pH* 3.2 y para diferentes apantallamientos de la carga superficial. Primero se presentan los resultados del tamaño medio de los agregados en función del tiempo, y a continuación el comportamiento a tiempos cortos mediante la velocidad de agregación. Finalmente, la separación de los tres mecanismos de agregación presentes en el sistema ayudará a comprender mejor la influencia de la proteína adsorbida en la agregación.

I) Escalado temporal

El crecimiento del tamaño medio de los agregados está estrechamente relacionado con las condiciones electroquímicas del medio acuoso y con las propiedades del sistema que agrega. Las figuras 5.50, 5.51, 5.52 y 5.53 corresponden a la evolución temporal del radio hidrodinámico medio de los agregados para diferentes fuerzas iónicas, $[KCl] = 0.700 \text{ M}$, 0.495 M , 0.250

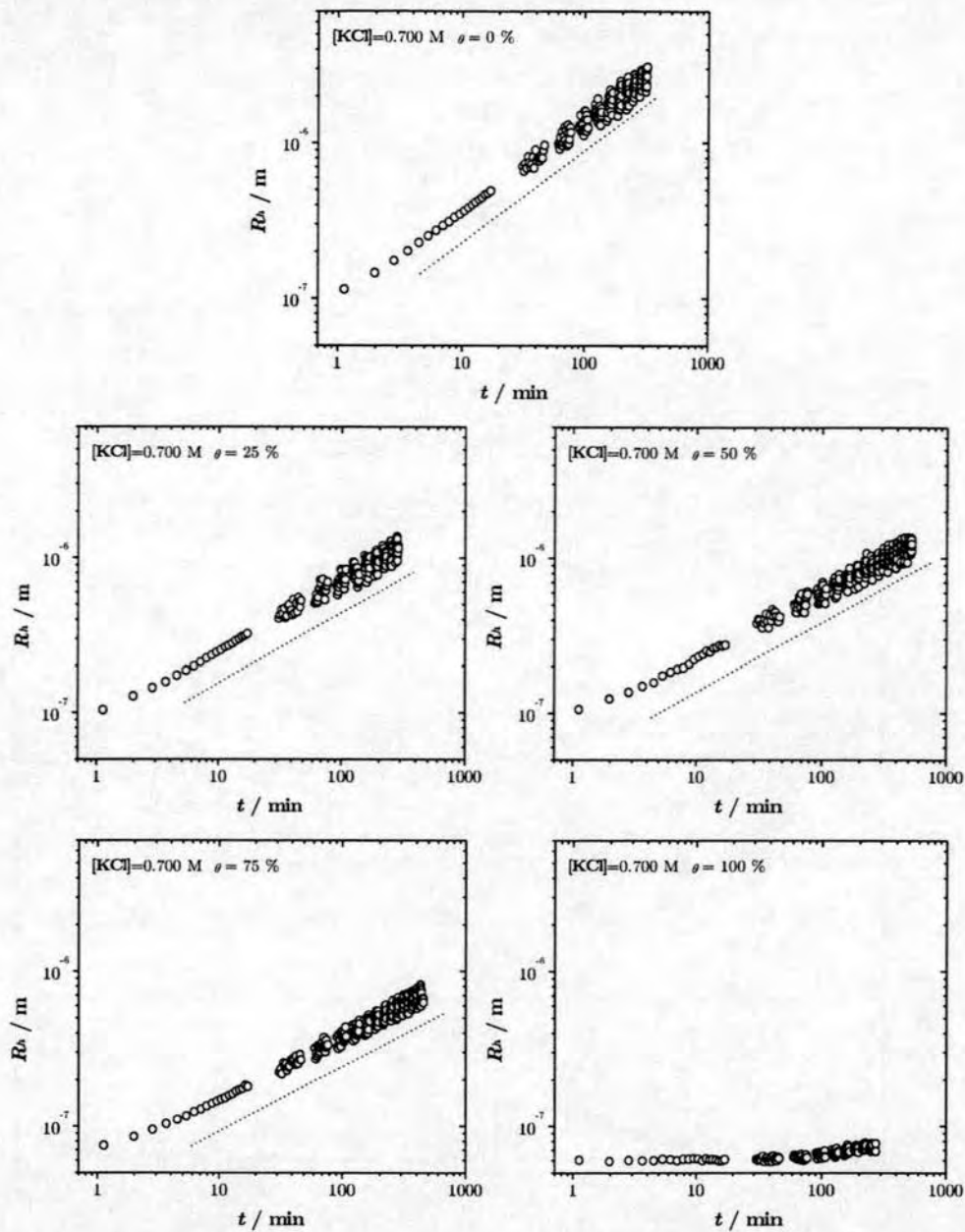


Figura 5.50: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

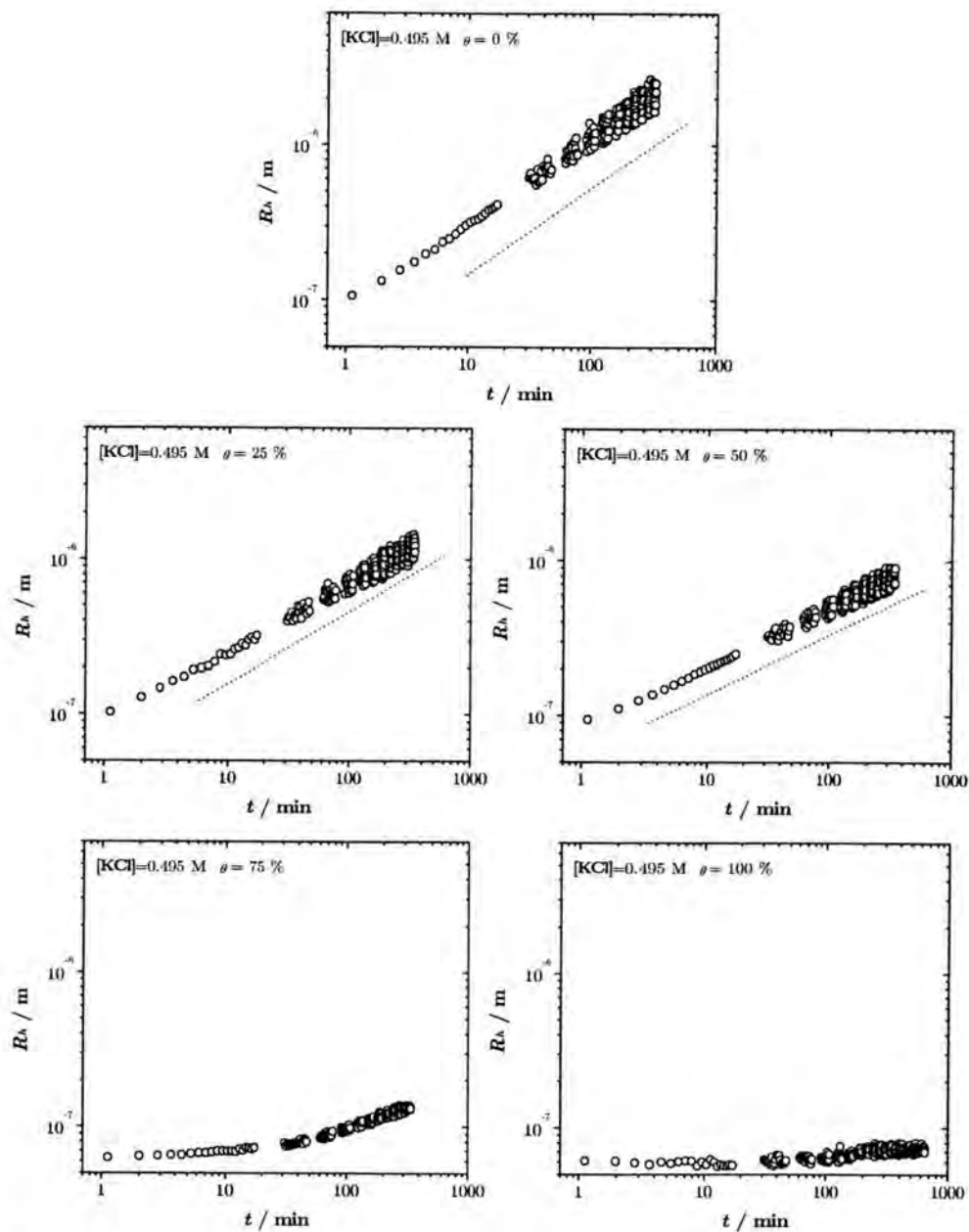


Figura 5.51: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.495$ M

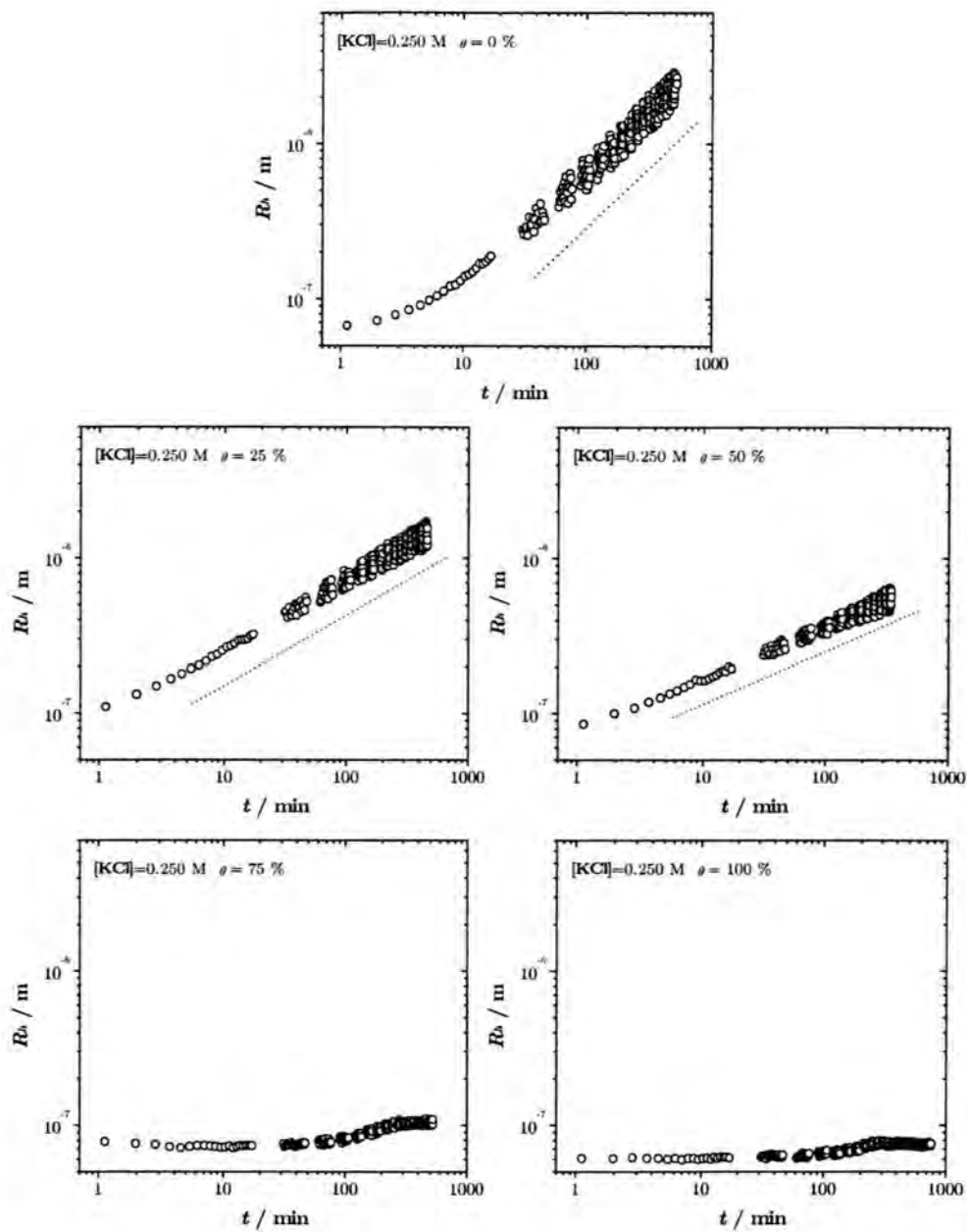


Figura 5.52: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.250$ M

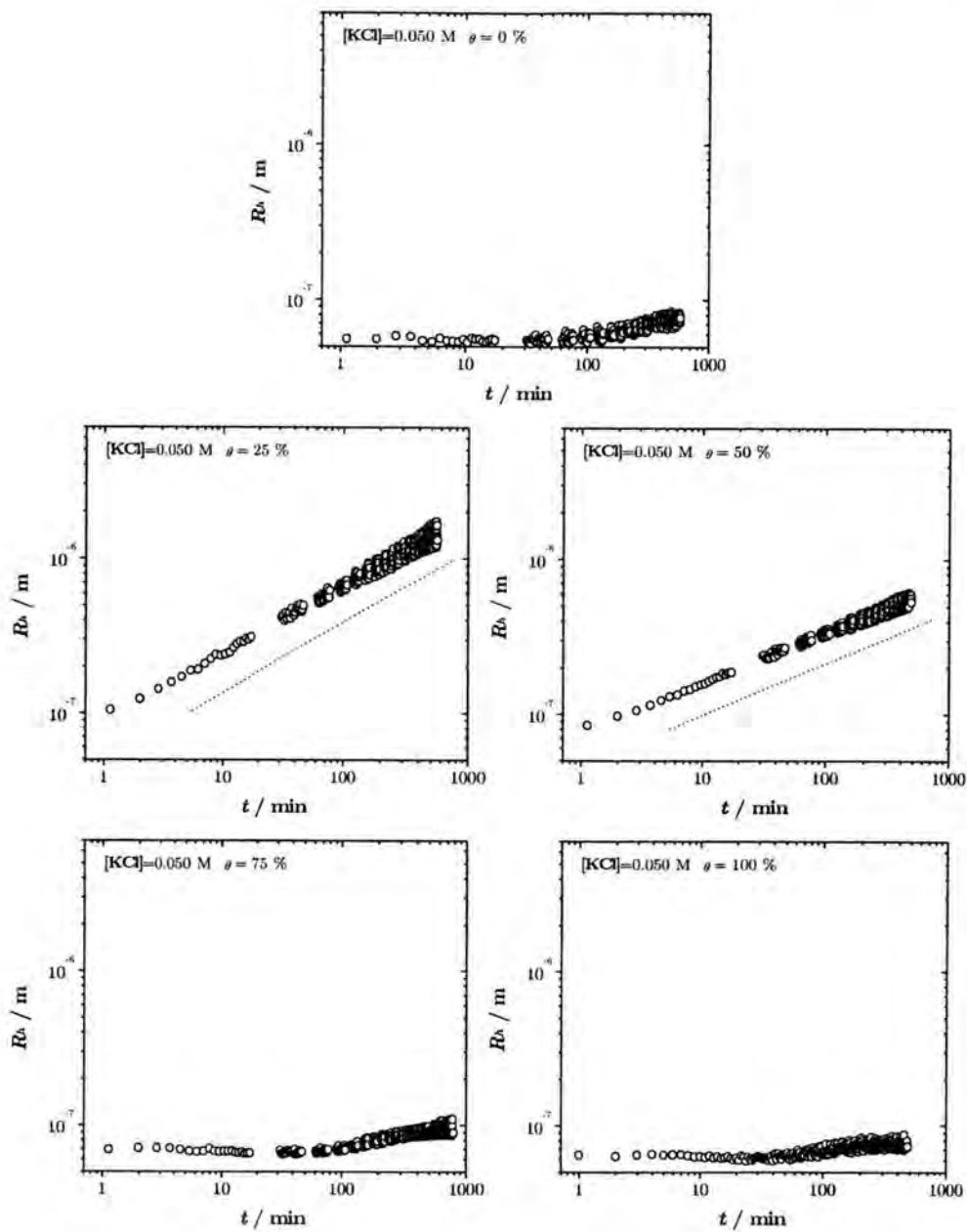


Figura 5.53: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 3.2 y $[KCl]=0.050$ M.

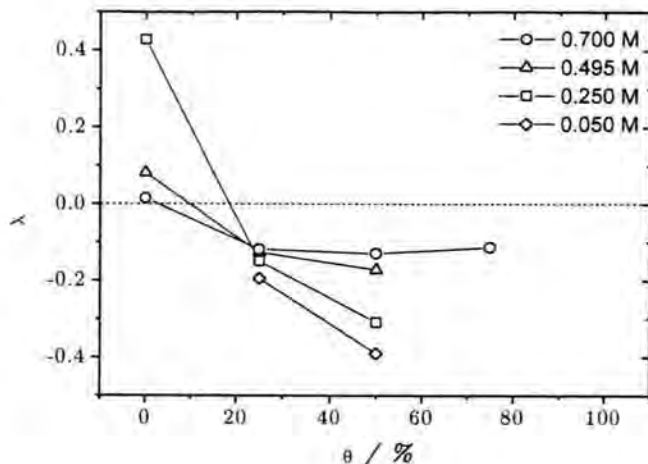


Figura 5.54: Influencia de la concentración iónica del medio en el parámetro λ como una función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 3.2 donde la proteína tiene carga neta nula.

M y 0.050 M. Las cuatro series muestran un comportamiento límite como una potencia del tiempo a recubrimiento bajo y medio. Cuando las proteínas ocupan el 100 % de la superficie, las interacciones estéricas impiden la unión de las partículas, manteniendo la estabilidad del coloide. A 75 % el crecimiento del tamaño medio se observa a altas concentraciones iónicas donde el apantallamiento de la carga superficial es suficiente para desestabilizar el sistema. Cuando la fuerza iónica decrece, se observa un estado inicial donde el sistema no se altera, a continuación ocurre una ligera agregación para posteriormente alcanzar una nueva situación de estabilidad pero con la presencia de monómeros, dímeros y quizás algunos trímeros.

En las condiciones donde el sistema se desestabiliza completamente, el parámetro λ obtenido del comportamiento de Rh a tiempos largos, será de gran interés para estudiar como transcurre la agregación. Los resultados se muestran en la figura 5.54 cuyo aspecto es similar al de la figura 5.6 a *pH* 4.8 en presencia de la *BSA-p*. La proteína modifica el mecanismo de agregación, lo que se refleja en valores negativos del grado de homogeneidad del kernel indicando un predominio de la reactividad de agregados pequeños. λ crece en valor absoluto cuando decrece el efecto de la fuerza iónica en el medio y por tanto las interacciones atractivas de origen electrostático son mayores.

También se observan diferencias importantes respecto a la figura 5.6. Nótese la dificultad para conseguir un apantallamiento óptimo de la carga

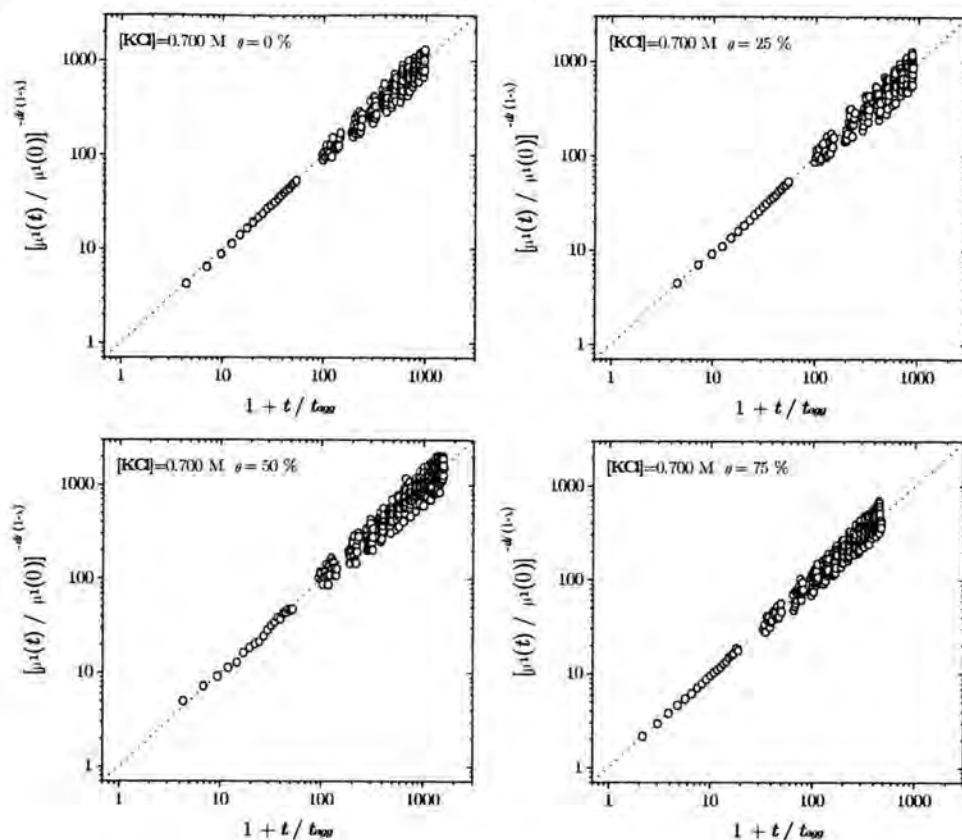


Figura 5.55: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.700\text{ M}$

superficial, no observándose agregaciones difusivas en presencia de proteína. Además, las interacciones atractivas también se dejan notar a altas fuerzas iónicas dando lugar a valores negativos de λ . Otra diferencia importante con las agregaciones a pH 4.8 se da a altos recubrimientos proteicos donde la agregación es muy débil a pH 3.2. Este comportamiento induce a pensar que las uniones predominantes ocurrirán entre proteínas y superficies desnudas. De esta forma, a altos recubrimientos ocurre la agregación por puenteo en los primeros instantes del proceso. Una vez ocupados los huecos que quedan en las partículas coloidales, los agregados formados tendrán toda la superficie recubierta de proteína y las fuerzas estéricas controlarán la evolución del sistema.

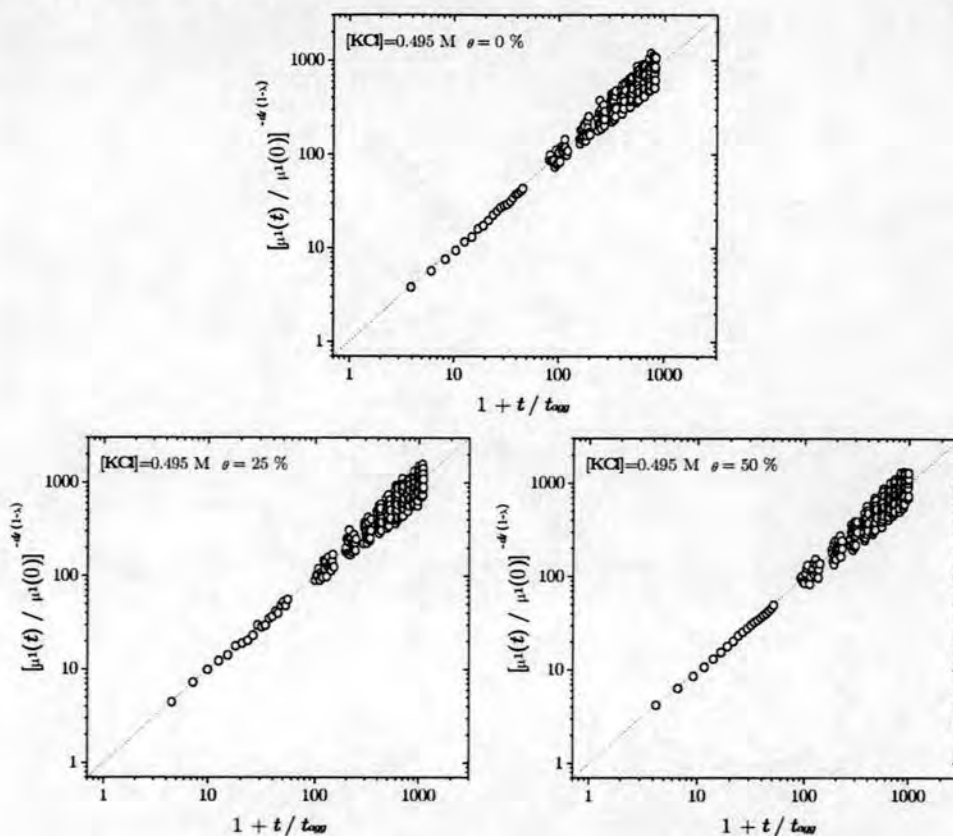


Figura 5.56: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a $pH\ 3.2$ y $[KCl] = 0.495\text{ M}$

II) Velocidad de agregación

Con objeto de comprobar si la explicación anterior es plausible y realmente ocurre, se determinaron las velocidades de agregación en cada situación experimental. Para ello, el escalado temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación permite determinar el tiempo característico de agregación. Las figuras 5.55, 5.56, 5.57 y 5.58 correspondientes a las cuatro fuerzas iónicas reflejan el buen comportamiento lineal de las curvas, todas ellas con pendiente unidad.

Las velocidades cinéticas como una función del grado de recubrimiento se muestran en la figura 5.59. En buen acuerdo con lo que se esperaba tras el análisis de los resultados previos, las curvas recuerdan a las de la figura 5.11 a bajos recubrimientos y a la de la figura 5.35 a altos recubrimientos

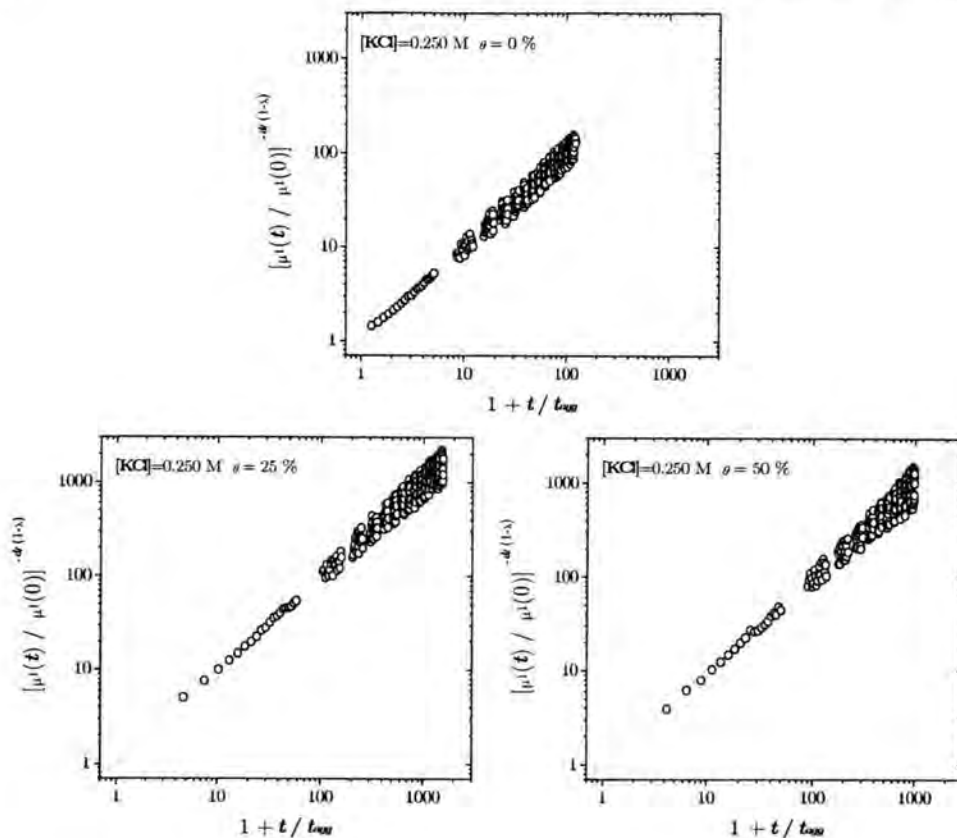


Figura 5.57: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 3.2 y $[\text{KCl}] = 0.250 \text{ M}$

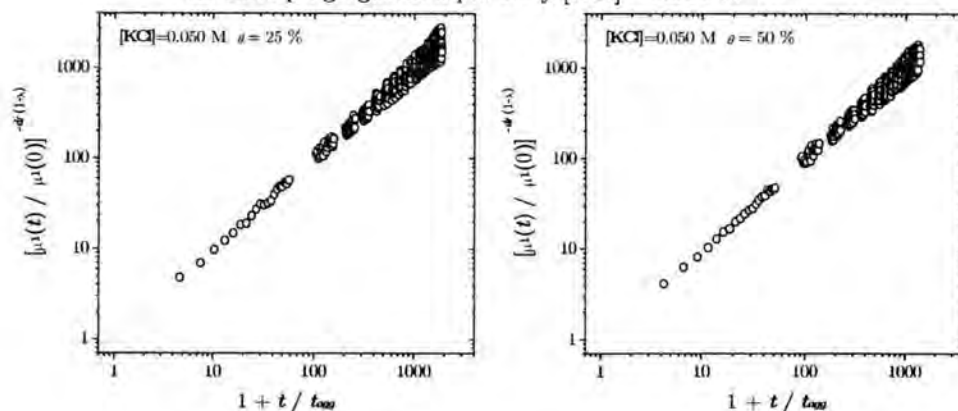


Figura 5.58: BSA-p agregando a pH 3.2 y $[\text{KCl}] = 0.050 \text{ M}$

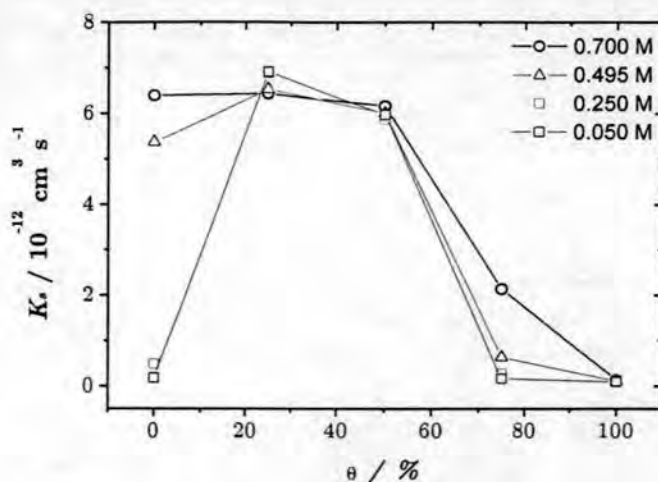


Figura 5.59: La velocidad de agregación se ve influida por la concentración iónica del medio y por el grado de recubrimiento inicial de BSA-p. Las agregaciones se realizaron a pH 3.2 donde la proteína tiene carga neta nula.

proteicos. k_s tiene una leve tendencia a crecer para recubrimientos del 25 % cuando la fuerza iónica disminuye y a decrecer al 50 %, aunque dentro de los errores experimentales las diferencias son despreciables.

De la misma forma que en las secciones previas, los diferentes mecanismos de agregación se pueden separar según se muestra en la figura 5.60. La tabla 5.5 muestra las velocidades cinéticas que dan cuenta del tipo de unión que es más probable: partícula-partícula, k_c , proteína-proteína, k_{fd} , y partícula-proteína, k_{fp} . Los valores de la tabla son un promedio de todas las configuraciones posibles para todos los recubrimientos.

La floculación débil está totalmente prohibida en este tipo de agregaciones, puesto que la atracción entre moléculas proteicas es difícil debido a las repulsiones electrostáticas que existe entre ellas. La configuración más favorecida para todas las concentraciones de electrolito es la unión partícula-proteína, siendo prácticamente la floculación por puenteo el único mecanismo activo a bajas fuerzas iónicas. Si la concentración de electrolito es alta, el mecanismo de coagulación juega un importante papel en la evolución de la distribución de tamaño y la probabilidad de unión en esta configuración es prácticamente igual a la configuración de puenteo. Estos resultados están en buen acuerdo con las conclusiones extraídas de secciones previas. El sistema presenta un comportamiento similar cuando la proteína se encuentra cargada positiva o negativamente. Sin embargo, es la hete-

[KCl] / M	$k_c / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fd} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fp} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
0.700	6.5 ± 0.7	0.0 ± 0.8	7.4 ± 1.1
0.495	5.9 ± 1.4	0.0 ± 1.6	6.7 ± 1.9
0.250	1.8 ± 2.3	0.0 ± 2.6	9.4 ± 3.6
0.050	1.5 ± 0.9	0.0 ± 2.8	9.6 ± 3.8

Tabla 5.5: Velocidades de agregación para la muestra látex-*BSA-p* agregando a *pH* 3.2 y diferentes concentraciones iónicas.

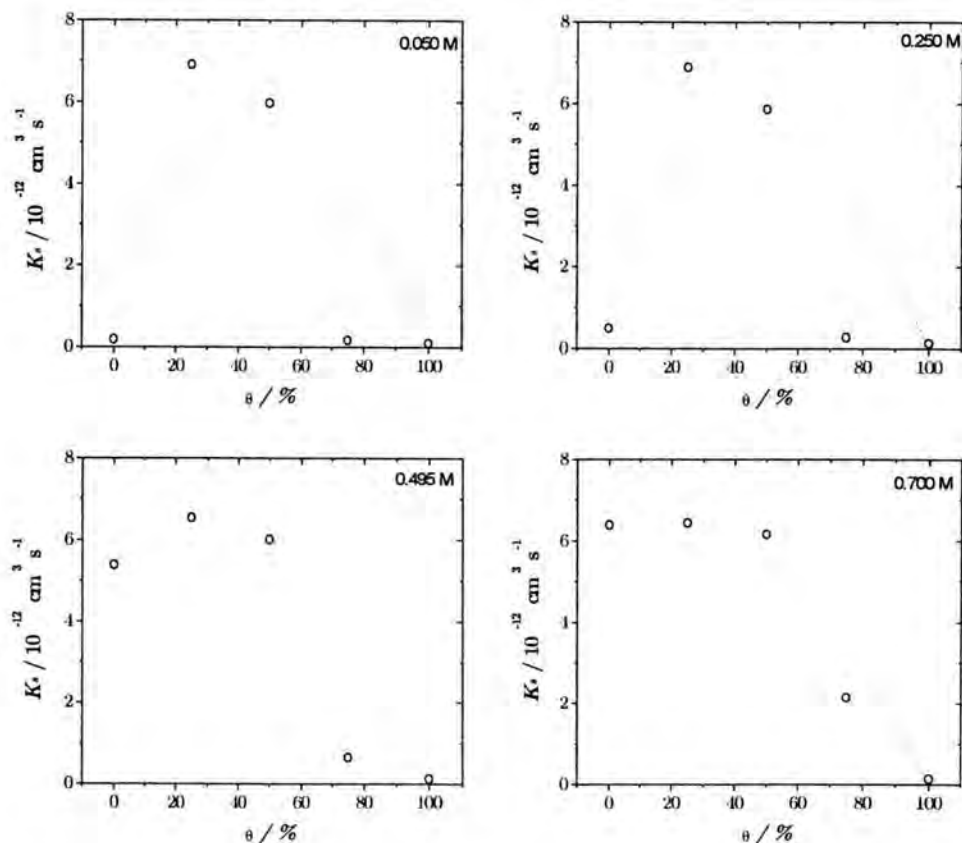


Figura 5.60: Velocidades cinéticas de agregación en función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-p*. Las agregaciones se realizaron a cuatro concentraciones de electrolito y *pH* 3.2. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el primer capítulo para separar los diferentes mecanismos de agregación.

rogeneidad en carga la propiedad que da lugar a una mayor variedad de interesantes fenómenos en la agregación.

5.3.2 Agregación látex-*BSA-m*

Cerramos el estudio de los procesos de agregación planteados en esta Tesis Doctoral, alterando la carga de las moléculas de *BSA-m*. Con un *pH* en la disolución de 3.2 se asegura que las partículas de proteína presentan carga positiva. Con esta serie se podrá establecer definitivamente las diferencias que el tamaño de las moléculas adsorbidas tiene en los procesos de agregación en cada uno de los posibles estados de carga que pueden tener. Hasta el momento, la monomérica ha tenido un papel mucho más discreto que la *BSA-p*, debido fundamentalmente al menor tamaño y sobre todo a la menor aportación de carga al sistema. Las moléculas de proteína tendrán un efecto más relevante cuanto más sobresalgan de la doble capa eléctrica de la partícula.

Estructura interna de los agregados

Los agregados desarrollados con moléculas de *BSA-m* adsorbidas muestran una estructura fractal cuyas dimensiones se muestran en la figura 5.61. Se observa una distribución de masa más compacta respecto a los agregados formados con la *BSA-p* en idénticas condiciones experimentales. La influencia más pronunciada de la heterogeneidad en carga en el sistema partícula-*BSA-m* se observa a muy baja fuerza iónica, donde las dimensiones fractales decrecen respecto a las obtenidas a 0.250 M.

De nuevo, son los agregados formados a partir de monómeros con un 25 % de superficie recubierta los que menos se alteran por el cambio de las condiciones electroquímicas de la fase acuosa. Finalmente, comentar el descenso en df que aparece a altas fuerzas iónicas y para un recubrimiento del 75 %. El comportamiento esperado es la formación de agregados más compactos puesto que las interacciones estéricas son más importantes cuando aumenta el grado de recubrimiento superficial. Es esa la causa de no observar agregados fractales cuando la superficie está completamente recubierta.

Cinética de agregación

El grado de homogeneidad el kernel y la velocidad de agregación son los parámetros característicos de un proceso de agregación. Con ellos se estudiarán las propiedades fundamentales de la cinética de agregación de un sistema coloidal cuyas propiedades han sido alteradas con la adsorción de distintas cantidades de *BSA-m* adsorbida en la superficie de las partículas.

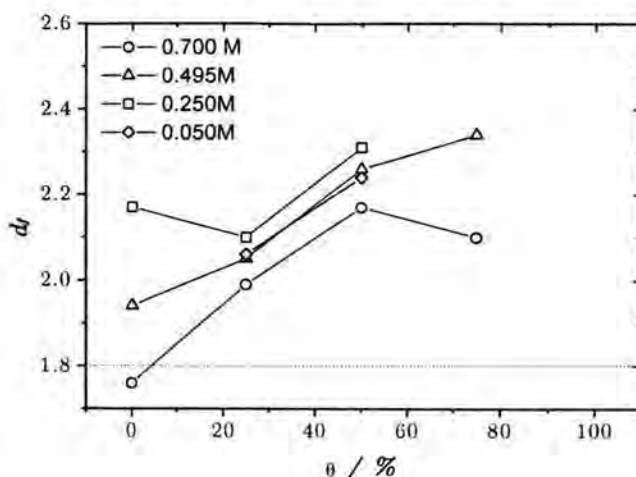


Figura 5.61: Dimensión fractal de los agregados como una función del grado de recubrimiento superficial con *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 3.2 y diferentes concentraciones iónicas.

I) Escalado temporal

Las figuras 5.62, 5.63, 5.64 y 5.65 contienen la información del comportamiento cinético a tiempos largos para diferentes condiciones experimentales. Se representa la dependencia temporal del tamaño medio de los agregados con diferentes grados de recubrimiento inicial, para un *pH* de la fase acuosa de 3.2 y para $[KCl] = 0.700\text{ M}$, 0.495 M , 0.250 M y 0.050 M de fuerza iónica en el medio de suspensión. El comportamiento de escalado temporal está presente en todas las condiciones en las que se observa agregación y, como se esperaba, las interacciones estéricas siguen controlando el comportamiento de la dispersión a altos recubrimientos. Sin embargo, su efecto es menor que con la *BSA-p* y como consecuencia el sistema agrega a un recubrimiento del 75 % y una concentración salina de 0.495 M .

Del comportamiento de escalado temporal se obtuvo el parámetro λ que proporciona información sobre la reactividad de los agregados en función de su tamaño. Los valores obtenidos se muestran en la figura 5.66. Obsérvese que es la primera vez que se obtienen valores negativos de λ cuando la proteína adsorbida es la *BSA-m*. La forma de las curvas es muy similar a la observada en la figura 5.54 para la *BSA-p*, con la salvedad de que los valores absolutos son menores en las condiciones aquí estudiadas. El predominio de la reactividad entre agregados pequeños caracteriza estas agregaciones en las que se deja notar de forma importante las interacciones atractivas electrostáticas en el sistema.

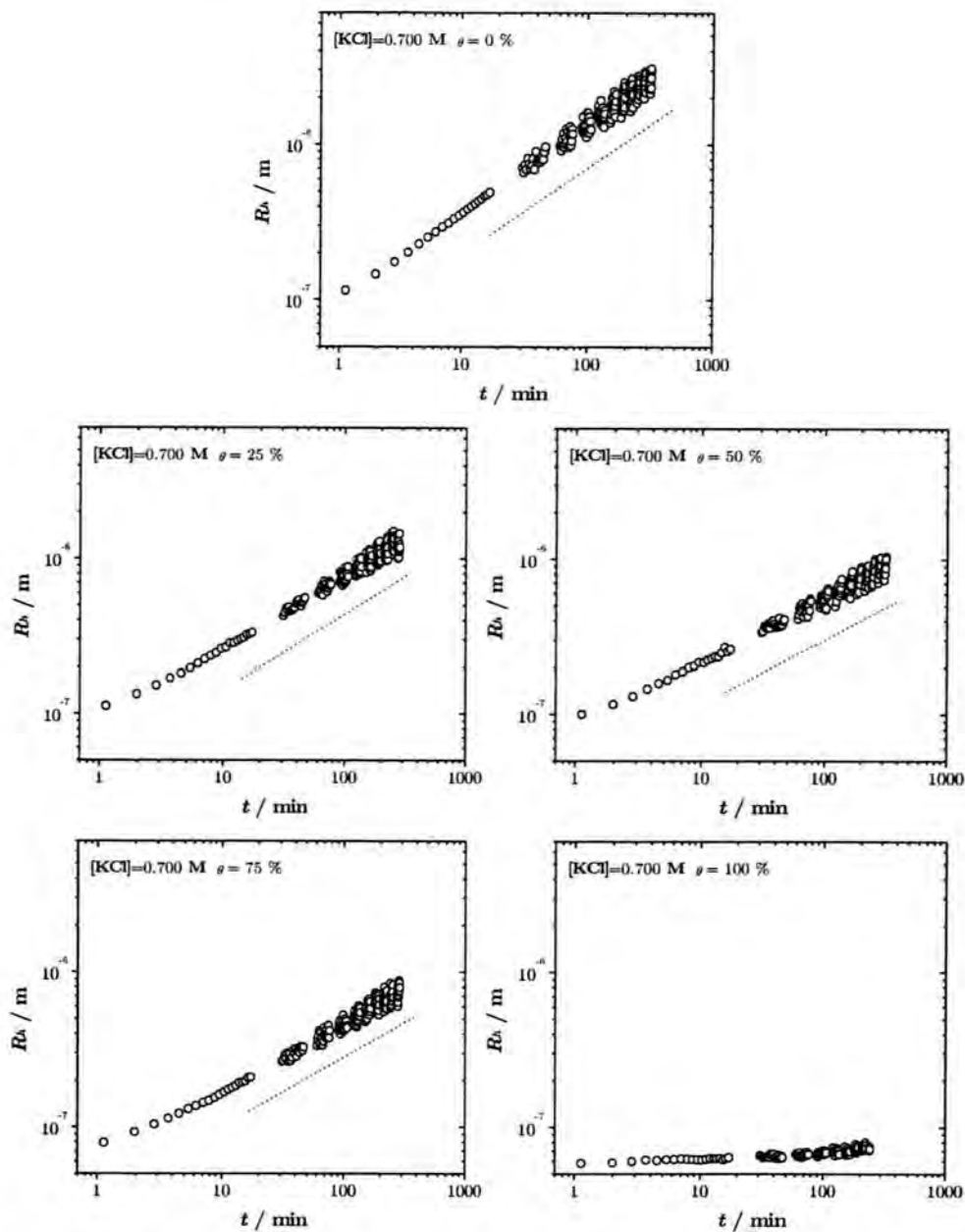


Figura 5.62: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.700 \text{ M}$

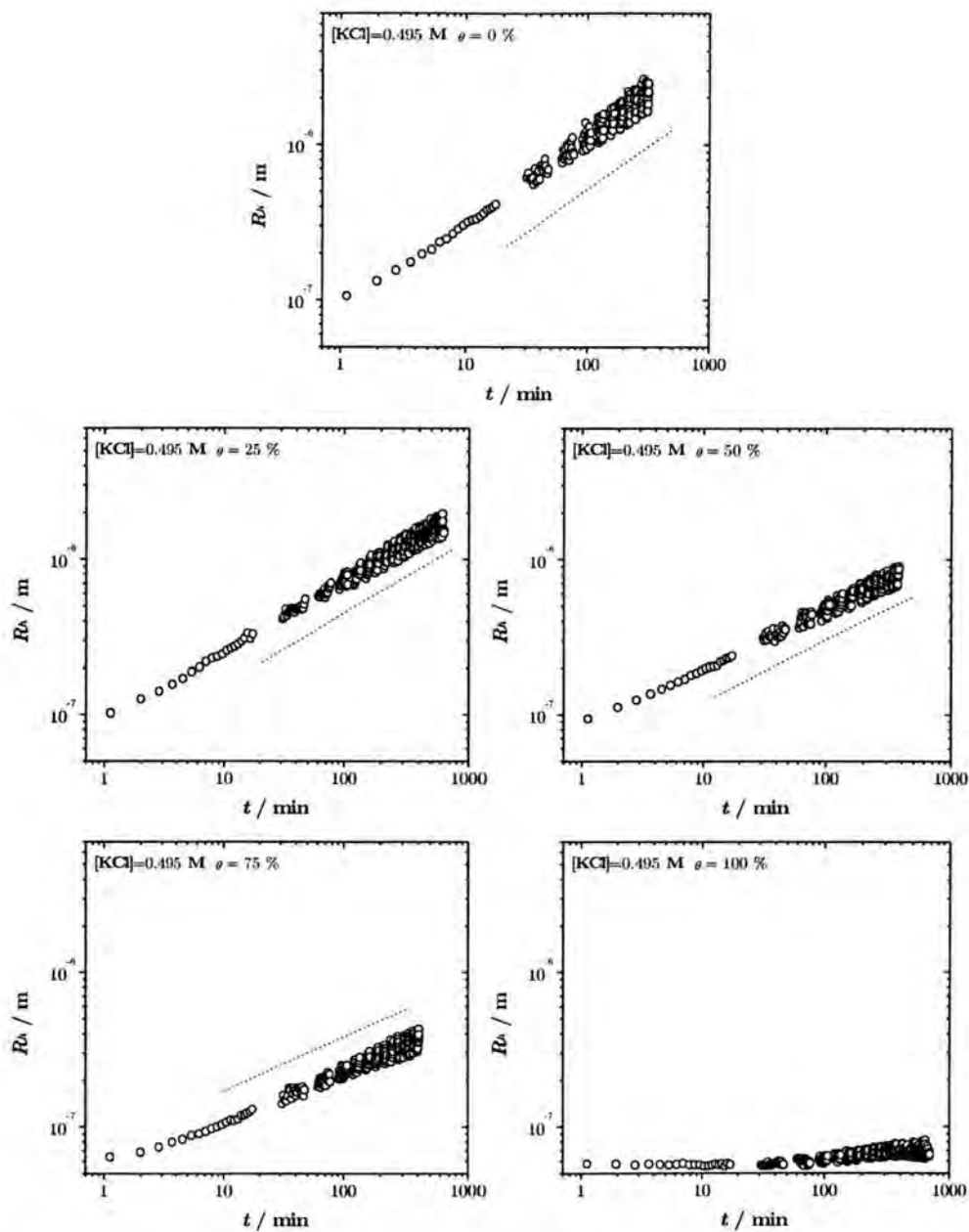


Figura 5.63: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.495 \text{ M}$

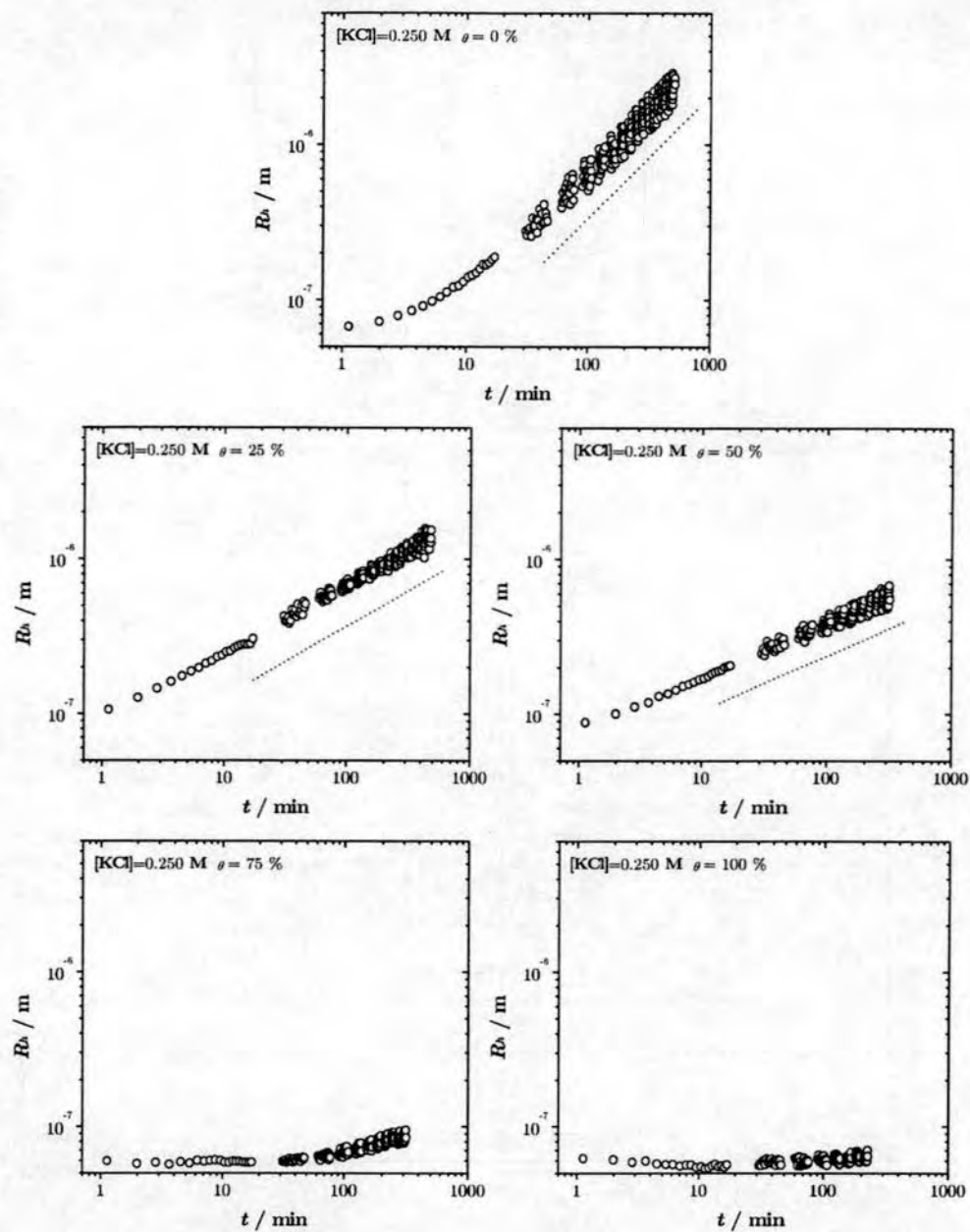


Figura 5.64: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.250 \text{ M}$

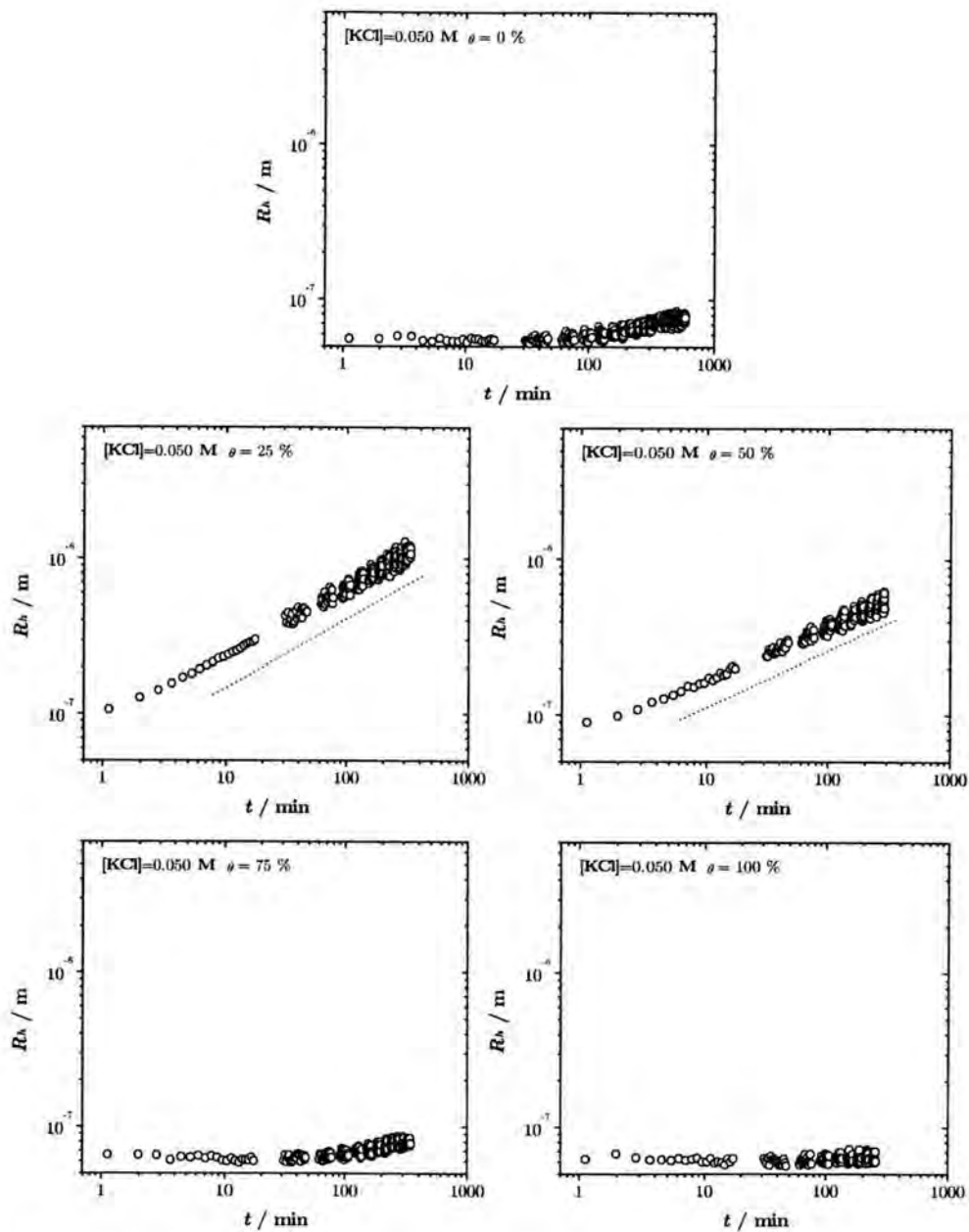


Figura 5.65: Evolución temporal del tamaño medio de los agregados para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.050$ M

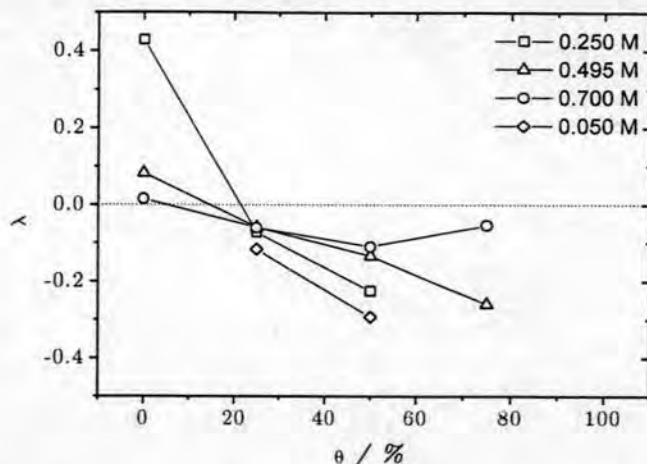


Figura 5.66: Influencia de la concentración iónica del medio en el parámetro λ como una función del grado de recubrimiento inicial de *BSA-m*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 3.2 donde la proteína tiene carga neta nula.

II) Velocidad de agregación

El primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada se normaliza por su valor a tiempo cero. Se considera también la influencia que tanto la dimensión fractal como el grado de homogeneidad del kernel tiene en el primer cumulante. Estableciendo la relación que dicha magnitud tiene con el tiempo, se observa una relación lineal propia del escalado temporal, de la cual se extrae información a tiempos cortos de agregación, mediante el tiempo de agregación característico del sistema. Las figuras 5.67, 5.68, 5.69 y 5.70 muestran esta dependencia lineal para las condiciones experimentales en las que se observa agregación.

Las velocidades cinéticas calculadas a partir del tiempo de agregación y de la concentración inicial de monómeros se representa en la figura 5.71. La gran similitud con la figura 5.59 es clara y la diferencia más interesante se observa a 0.495 M y 0.75 % de recubrimiento. Los comentarios hechos en aquella ocasión son válidos también ahora.

La probabilidad de agregación en diferentes configuraciones se refleja en las velocidades cinéticas, que para cada mecanismo de agregación se muestran en la tabla 5.6.

Al igual que para la *BSA-p* es el puenteo el mecanismo predominante sobre todo a bajas concentraciones de electrolito. Aproximadamente la mitad de las uniones que ocurren a alta fuerza iónica se dan en configuración

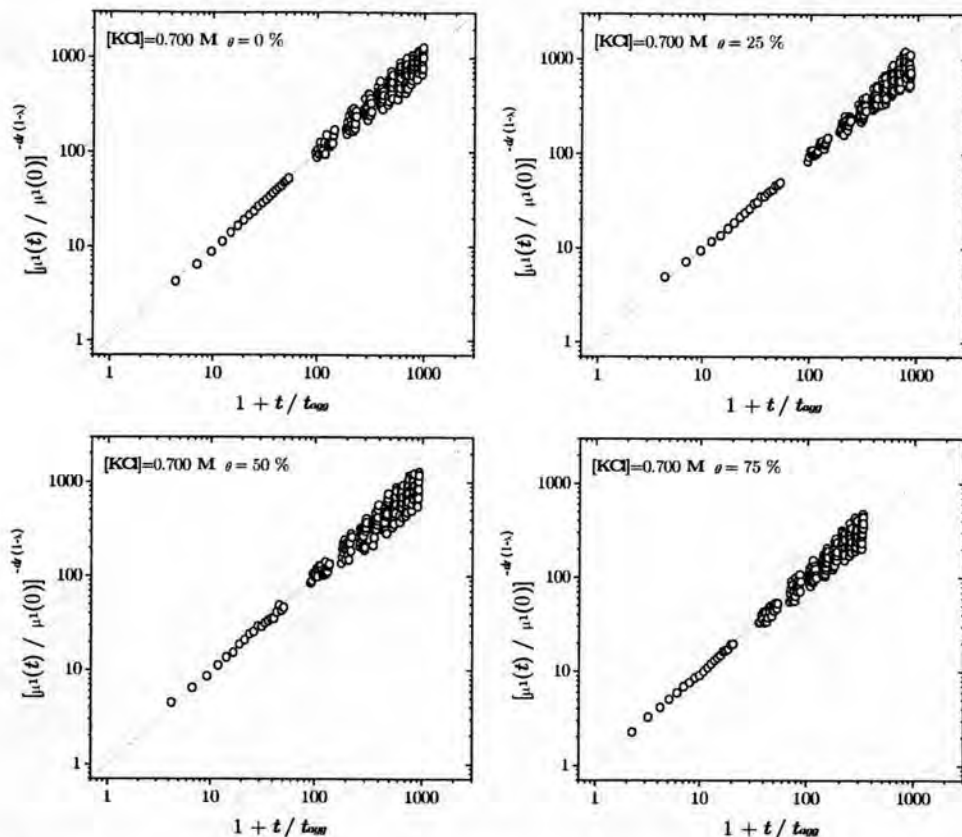


Figura 5.67: Dependencia temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl]=0.700$ M

de coagulación y la otra mitad en configuración de puenteo. La floculación débil no ocurre para ninguna de las fuerzas iónicas estudiadas.

5.3.3 Comparación entre látex-BSA-*p* y -BSA-*m* cuando la proteína presenta carga neta nula, negativa o positiva

Una vez finalizado el estudio de la agregación de partículas coloidales modificadas superficialmente se tiene una visión amplia de las respuestas que el conjunto látex-proteína tiene ante determinadas propiedades del sistema. La estabilidad de una dispersión coloidal se ve influenciada por la adición de macromoléculas y por las propiedades de éstas. La carga de las proteínas adsorbidas es uno de los principales factores que controlan tanto los meca-

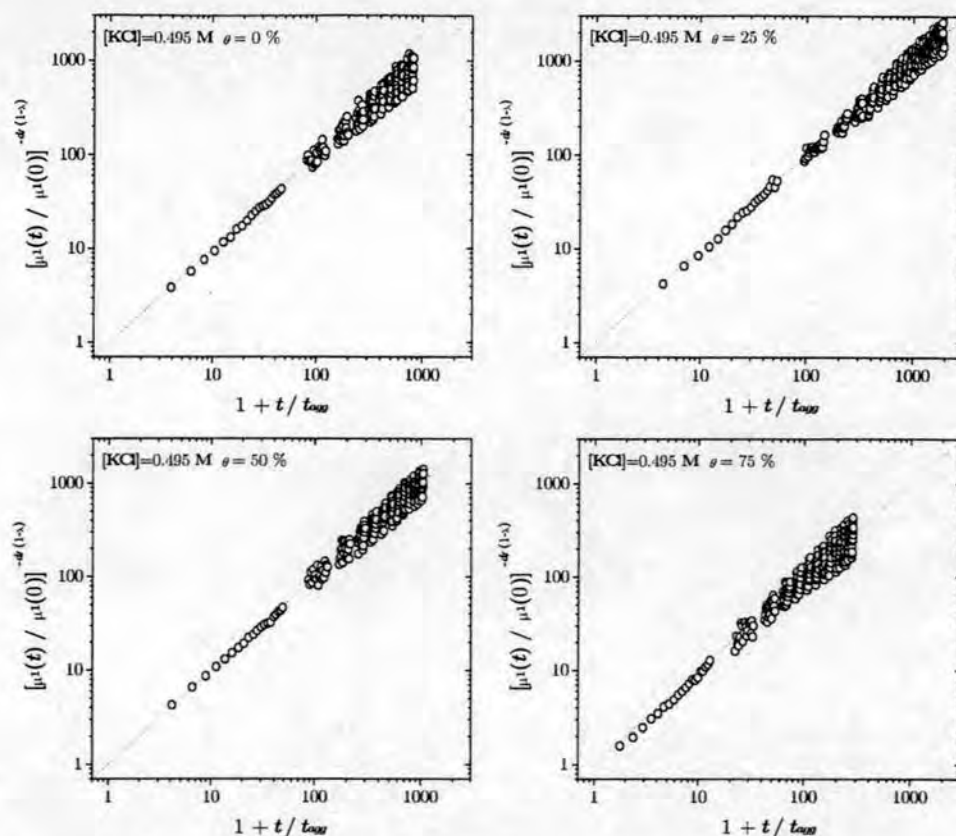


Figura 5.68: Dependencia temporal del primer cumulado de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a $pH\ 3.2$ y $[KCl] = 0.495\text{ M}$

nismos de agregación como la estructura de los agregados que se forman.

Las moléculas de *BSA* adsorbidas puede aumentar o disminuir el número de encuentros sucesivos entre partículas, dependiendo de la magnitud de la repulsión electrostática entre ellas. Cuando estos encuentros son prácticamente nulos el sistema permanece estable. La estabilidad estérica es uno de los procesos observados para recubrimientos superficiales completos y siempre que las moléculas de proteína tengan carga homogénea. Este método para conseguir la estabilidad de una suspensión coloidal es de gran interés en algunos procesos industriales. En la bibliografía se encuentran algunos tratamientos teóricos de la interacción estérica. Algunos modelos consideran la contribución dominante de la porción de polímero en el proceso de estabilización y la separación formal de las contribuciones debidas a los efectos

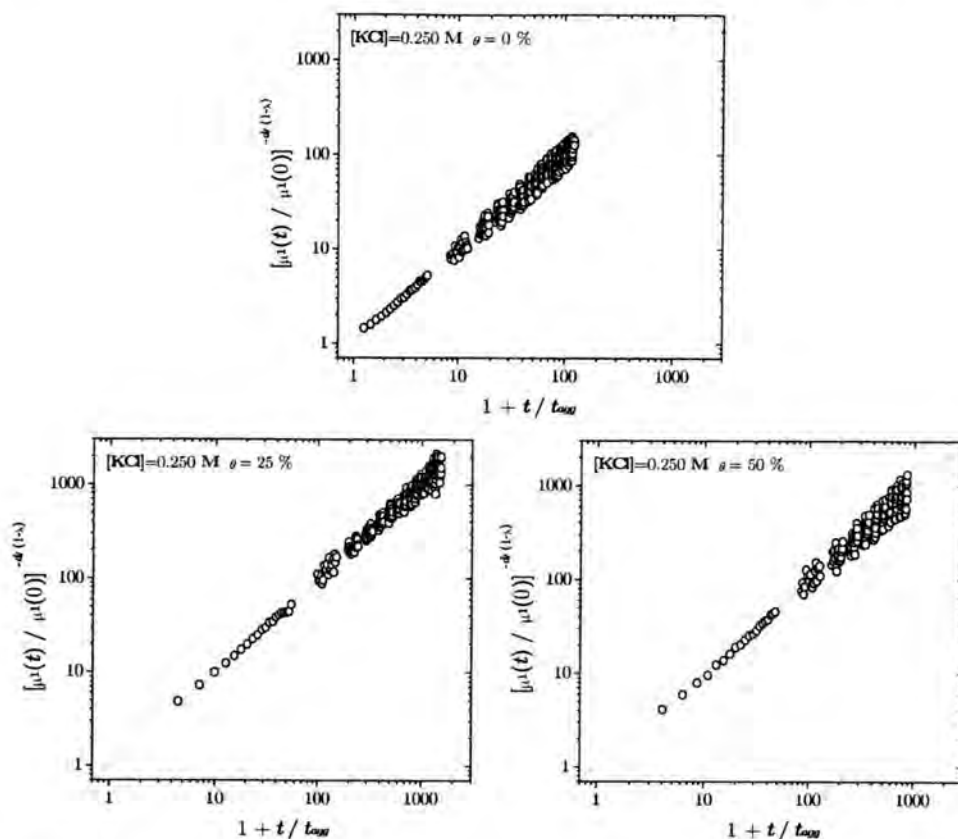


Figura 5.69: Dependencia temporal del primer cumulado de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada. Cada gráfica corresponde a partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.250 \text{ M}$

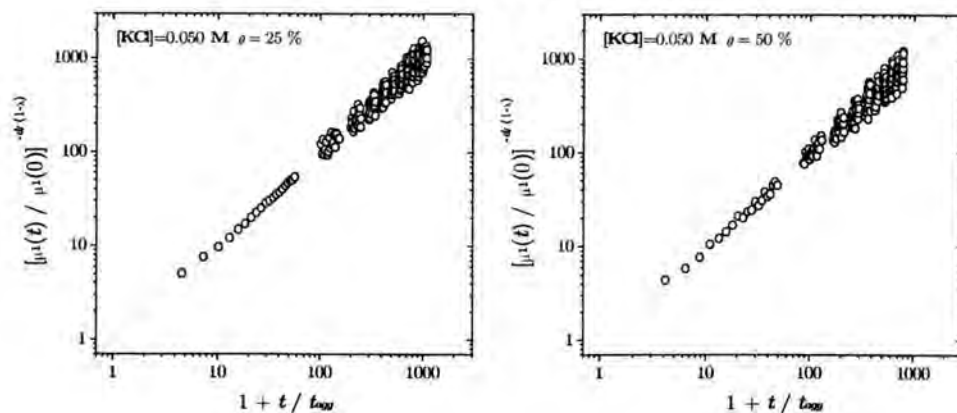


Figura 5.70: BSA-m agregando a pH 3.2 y $[KCl] = 0.050 \text{ M}$

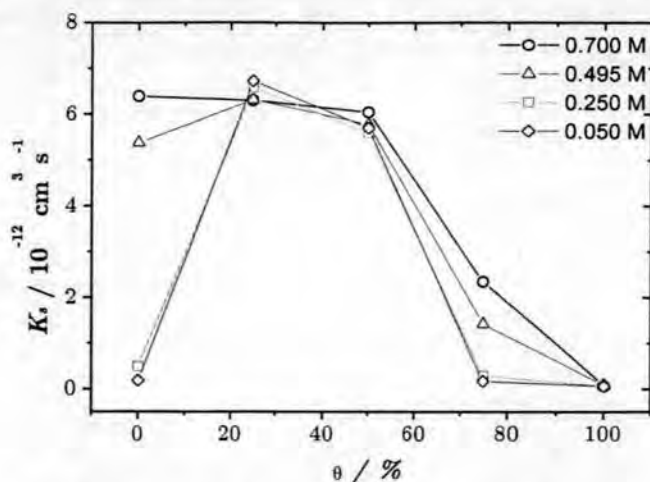


Figura 5.71: La velocidad de agregación se ve influida por la concentración iónica del medio y por el grado de recubrimiento inicial de *BSA*. Las agregaciones se realizaron a *pH* 3.2 donde la proteína tiene carga neta nula.

osmóticos así como a los efectos entrópicos [1-4]. Existen serias discrepancias cualitativas entre las diferentes teorías [1, 2]. Por otro lado, también se encuentran trabajos en los que se han utilizado varias técnicas experimentales para investigar la adsorción de polímeros [5]. Algunos experimentos se han llevado a cabo para medir directamente las fuerzas entre superficies cubiertas de polímero [6-10]. Cuando éste se adsorbe de forma irreversible en la interfase se espera que las fuerzas entre capas adsorbidas sean repulsivas cuando las superficies se han saturado de polímero. Además, en la medida de la fuerza frente al perfil de distancias entre las dos superficies, se espera que prevalezca una condición de equilibrio [3], lo que significaría que las moléculas de polímero entre las superficies no pueden abandonar esa zona. Todos estos trabajos son una muestra de la dificultad que entraña el estudio de los procesos de agregación con polímero adsorbido.

Según los resultados presentados en este trabajo, para superficies completamente recubiertas de *BSA* no siempre se consigue la estabilidad estérica. Debe asegurarse también, que entre los polímeros adsorbidos existan interacciones repulsivas capaces de mantener las partículas estables en disolución. Esto se consigue cuando la carga de las proteínas es homogénea y las interacciones electrostáticas entre entes con la misma carga originan la repulsión entre ellos. Cuando las proteínas tienen heterogeneidad en carga, las interacciones atractivas y repulsivas compiten por controlar el comportamiento

[KCl] / M	$k_c / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fd} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{fp} / 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
0.700	6.4 ± 0.6	0.0 ± 0.6	7.4 ± 0.9
0.495	5.7 ± 1.0	0.0 ± 0.5	7.0 ± 1.3
0.250	1.7 ± 1.3	0.0 ± 2.2	8.9 ± 3.0
0.050	1.5 ± 1.3	0.0 ± 1.7	9.2 ± 3.2

Tabla 5.6: Velocidades de agregación para la muestra látex-BSA-*m* agregando a *pH* 3.2 y diferentes concentraciones iónicas.

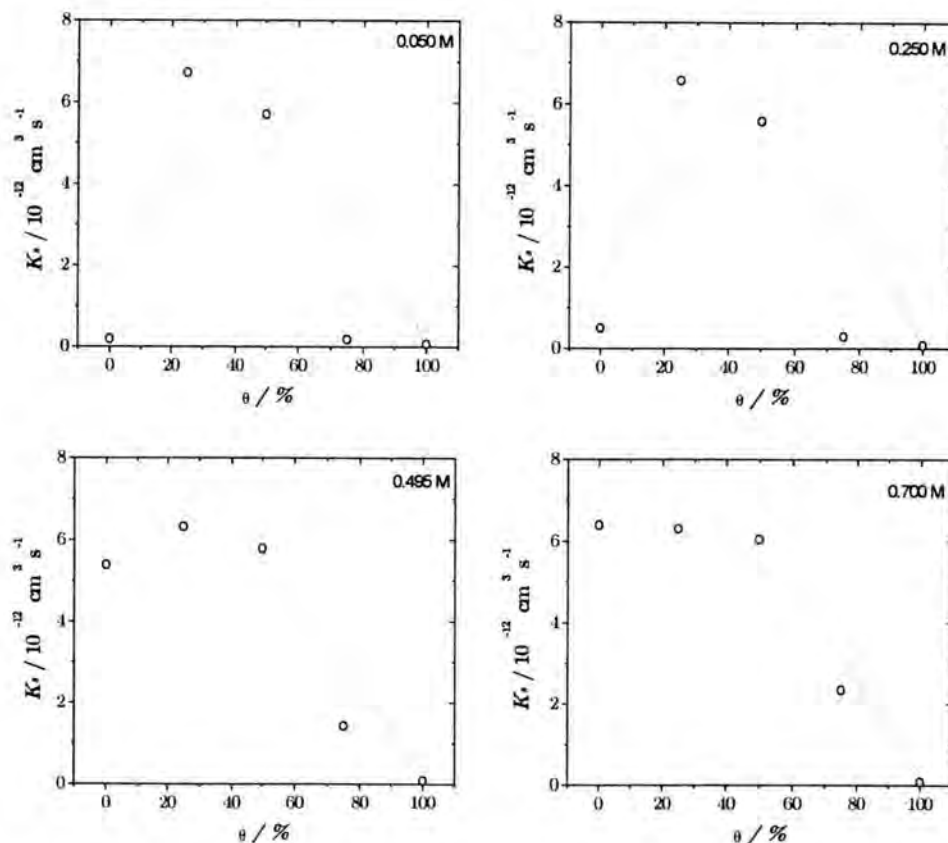


Figura 5.72: Velocidades cinéticas de agregación en función del grado de recubrimiento inicial de BSA-*m*. Las agregaciones se realizaron a cuatro concentraciones de electrolito y *pH* 3.2. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el primer capítulo para separar los diferentes mecanismos de agregación.

del sistema, según se ha mostrado en las series a pH 4.8. De igual forma que los polímero más grandes y con más carga consiguen mayor estabilidad estérica, también favorecen la agregación cuando tienen heterogeneidad en carga.

También se han encontrado interesantes comportamientos en la agregación entre partículas que no tienen un recubrimiento proteico completo. Las proteínas adsorbidas puede aumentar o disminuir el número de encuentros sucesivos entre partículas, incluso a bajas coberturas superficiales, dependiendo de la magnitud de la repulsión electrostática entre partículas. La floculación por puenteo es el factor que más afecta a la probabilidad de adhesión entre partículas coloidales [1, 7-9]. En su tratamiento, la floculación se atribuye a una energía de atracción que crece desde la adsorción de segmentos de polímero en diferentes partículas. Hay una fuerte evidencia de que la relación entre la eficiencia de la floculación y la concentración de polímeros generalmente muestra una máximo característico. En los resultados mostrados en este trabajo, ese máximo depende de las condiciones experimentales aunque siempre se encuentra a recubrimientos igual o menores a la mitad de la superficie. Cuando las proteínas tienen carga neta nula, y a muy bajas concentraciones salinas, la máxima probabilidad de colisión eficaz se desplaza a recubrimientos intermedios y algo mayores. No obstante, aunque la máxima probabilidad de colisión se predice a una cobertura superficial $\theta = \frac{1}{2}$ [2], en la literatura se encuentra que este máximo puede estar sobre un amplio intervalo de coberturas superficiales ($0.1 < \theta < 0.9$) [9], dependiendo de las condiciones experimentales.

Para una concentración de electrolito constante, la representación de la velocidad de agregación frente a la concentración de polímero, indica la existencia de una dosis óptima de polímero en la que el puenteo es máximo, comportamiento que ha sido muy observado [2, 7-9]. Sin embargo, este máximo se desplaza hacia concentraciones menores de polímero cuando la concentración de electrolito crece y finalmente, el máximo desaparece.

A bajas fuerzas iónicas, las velocidades de floculación exceden las velocidades de coagulación del sólido para algunas concentraciones de proteína. Esta observación está de acuerdo con otras encontradas en la bibliografía [8, 15]. Aunque la presencia de *BSA* adsorbida puede resultar en una ligera reducción en la repulsión de la doble capa entre las partículas que colisionan, estos resultados sugieren que el puenteo de polímero promueve los encuentros sucesivos de las partículas incluso en presencia de una repulsión electrostática considerable entre las partículas del sólido. Las curvas a alta concentración de electrolito indican que las velocidades de agregación de partícula para el sólido no se pueden ver aumentadas por la proteína.

En efecto, a concentraciones salinas suficientes para eliminar la repulsión de la doble capa entre partículas, cualquier cantidad de polímero reduce la velocidad de floculación comparada con la velocidad de coagulación de las partículas libres de proteína. También se concluye que los puentes de *BSA* entre partículas proporciona un considerable aumento de la velocidad de floculación solo hasta una fuerza iónica bien definida. Esta fuerza iónica es más pequeña que la *ccc* de las partículas solas. Se concluye que las diferencias en la velocidad de agregación entre floculación y coagulación se atribuyen únicamente a las moléculas de polímero localizadas en la interfases .

Las interacciones proteína-proteína han sido muy estudiadas tanto teórica como experimentalmente [18, 19]. Sin embargo, en la mayoría de los cálculos teóricos, donde se consideran las interacciones de corto alcance, dispersionales, electrostáticas y estéricas, las discrepancias con los resultados experimentales son importantes. No obstante, poco se conoce sobre las atracciones a largo alcance entre proteínas globulares (no necesariamente fuerzas de dispersión) que actúan entre coloides. Trabajos recientes [?] de mezclas coloide-polímero y soluciones de proteínas globulares, se interpretan en términos de un modelo simple de esferas duras con atracciones de corto-alcance.

Los resultados presentados en este capítulo, sugieren que el puenteo es mayor cuando la proteína adsorbida se extiende más lejos de la superficies de las partículas para superar la distancia sobre la cual opera la repulsión electrostática. Con esta observación, los polímeros con cadenas largas que penetren bastante en la disolución, podrán desarrollar contactos de puenteo entre partículas a pesar de la alta repulsión de la doble capa. No obstante, si el polímero es muy largo el efecto de las interacciones hidrodinámicas puede reducir apreciablemente la velocidad de floculación [16, 17].

Capítulo 6

Coeficiente estructural de agregados coloidales

Es bien conocido que la agregación coloidal produce agregados con una estructura interna descrita por la geometría fractal. Los agregados aleatorios son buenos fractales, pero la discusión actual está en la unicidad de la dimensión fractal para describir toda la estructura del agregado. Fractales con idéntica dimensión ocupan el espacio de diferente forma. Esta información adicional se encuentra contenida en el coeficiente estructural.

La dimensión fractal, d_f , establece el vínculo entre el número de monómeros por agregado, n , y el radio de giro del agregado, R_g , según la relación, $n = k_0(R_g / R_0)^{d_f}$, donde R_0 es el radio del monómero. El coeficiente estructural, k_0 , contiene la información adicional sobre la estructura del agregado. Para agregados con idéntica d_f , R_g y R_0 , pero con diferente coeficiente estructural, un valor más pequeño de k_0 implica que el número de monómeros dentro del agregado también es menor y por tanto, la distancia entre partículas será mayor. El coeficiente estructural está relacionado con esta distancia y junto con la dimensión fractal parametrizan como un objeto fractal rellena el espacio.

El prefactor o coeficiente estructural se determina fácilmente a partir de la relación anterior, midiendo n y R_g por técnicas independientes. Sin embargo, este método se descarta en este trabajo puesto que la dispersión dinámica de luz mide el tamaño medio de los agregados, a partir del cual se estima el número medio de partículas por agregado. El coeficiente de difusión medio de los agregados será el parámetro utilizado en este trabajo para caracterizar los procesos de agregación y obtener el coeficiente estructural. La primera sección del capítulo se dedica al cálculo del coeficiente de difusión de los agregados, como la media de los coeficientes de difusión

de los agregados individuales pesados por concentración en número y por la intensidad de la luz dispersada. Este estudio será posible cuando se conozca la población de agregados, lo que implica la existencia de un kernel de agregación capaz de describir los resultados experimentales. Será éste el objetivo de la segunda sección del capítulo. Una vez optimizado el kernel de agregación se realizarán los ajustes teoría-experimento para los coeficientes de difusión, finalizando el capítulo con la determinación del coeficiente estructural de los agregados.

6.1 Coeficiente de difusión de los agregados

La función de autocorrelación de campo para un sistema polidisperso de partículas que difunden, como por ejemplo una suspensión coloidal agregando, fue obtenida en el segundo capítulo y viene dada por [85, 77]:

$$\widehat{g}_E(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{I(q)} \sum_{n=1}^{\infty} N_n n^2 S(qR_g) P(qR_0) \exp(-\Gamma_n \tau) \quad (6.1)$$

Se ha cambiado la notación de concentración volúmica, c_n , empleada en el primer capítulo, a número de agregados con n partículas, N_n , por ser más intuitivo el desarrollo que se va a exponer. Obsérvese que N_n es una función del tiempo. $S(qR_g)$ es el factor de estructura de los agregados y depende del vector de dispersión, q , y de R_g que es el radio de giro para un agregado formado por n monómeros. El factor de forma, $P(qR_0)$, se relaciona con el radio del monómero, R_0 . En esta expresión, la razón de caída para un agregado de tamaño n , Γ_n , se relaciona con el coeficiente de difusión traslacional, D_n , y rotacional, D_n^{rot} , de la siguiente forma [48]:

$$\Gamma_n = D_n q^2 + 6D_n^{rot} \quad (6.2)$$

Este problema ya se planteó en la última sección del tercer capítulo, donde se mostró que para el sistema coloidal empleado en este trabajo, la contribución rotacional era despreciable frente a la traslacional, $D_n q^2 \gg 6D_n^{rot}$, para los agregados de todos los tamaños.

El límite cuando $\tau \rightarrow 0$ de la derivada logarítmica de $g(\tau)$, lleva a la siguiente expresión:

$$\left. \frac{d}{d\tau} \ln [\widehat{g}_E(\vec{q}, \tau)] \right|_{\tau \rightarrow 0} = \frac{-\sum_{n=1}^{\infty} N_n n^2 S(qR_g) D_n q^2}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n n^2 S(qR_g)} \quad (6.3)$$

Por otro lado, la función de autocorrelación de campo experimental se obtiene mediante el método de los cumulantes, según se expuso en el tercer

capítulo. Este método no es más que el desarrollo polinómico del logaritmo de la función de autocorrelación

$$\ln [\widehat{g}_E(\vec{q}, \tau)] = -\mu_1 \tau + \mu_2 \frac{\tau^2}{2!} + \mu_3 \frac{\tau^3}{3!} + \dots \quad (6.4)$$

donde μ_i son los cumulantes de la función $\widehat{g}_E(\vec{q}, \tau)$. De acuerdo con la ecuación 6.4, la derivada logarítmica de $\widehat{g}_E(\vec{q}, \tau)$ es el primer cumulante,

$$\left. \frac{d}{d\tau} \ln [\widehat{g}_E(\vec{q}, \tau)] \right|_{\tau \rightarrow 0} = -\mu_1 \quad (6.5)$$

Combinando las ecuaciones 6.3 y 6.5 queda finalmente [85]

$$\overline{D}(q) = \frac{\mu_1(q)}{q^2} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} N_n n^2 S(qR_g) D_n}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n n^2 S(qR_g)} \quad (6.6)$$

Esta expresión implica que el coeficiente de difusión medio, $\overline{D}(q)$, obtenido experimentalmente como μ_1/q^2 , se puede calcular teóricamente como una media del coeficiente de difusión, D_n , de agregados individuales pesado por la correspondiente intensidad dispersada y por la distribución de masa de los agregados.

Los procesos de agregación estudiados en el capítulo 5, se siguieron para un ángulo de dispersión de 60° y por tanto para un valor fijo del vector de dispersión. Por otro lado, la expresión 6.6 es válida para un tiempo dado pero, en un proceso de agregación se accede a la evolución temporal de $\overline{D}(q)$ y por tanto, en este trabajo se estudia la dependencia temporal del coeficiente de difusión medio.

Las condiciones iniciales en una agregación vienen dadas por las condiciones:

$$N_1(0) = N_0 \quad N_{n>1}(0) = 0 \quad (6.7)$$

Estrictamente, la condición de fin de agregación viene dada por:

$$N_{N_0}(t_f) = 1 \quad N_{n < N_0}(t_f) = 0 \quad (6.8)$$

Normalmente, $N_0 \gg 1$ por lo que $t_f \rightarrow \infty$. En cambio, se puede definir un pseudofin de agregación cuando dada una masa de corte M_c se cumpla:

$$N_{M_c}(t_f) \geq 1 \quad (6.9)$$

es decir, cuando el agregado máximo esté compuesto por M_c partículas. Esta masa de corte dependerá del tiempo una vez fijado el mecanismo o velocidad

de la agregación k_{ij} . Conociendo las poblaciones y el número de partículas iniciales se podría estimar la masa de corte para un tiempo t dado a través de la condición de cierre de la materia:

$$\sum_{n=1}^{M_c(t)} n N_n(t) = N_0 \quad (6.10)$$

Sin embargo, para determinados kernels no existe solución como es el caso del kernel constante, entonces la anterior ecuación deberá interpretarse como una inecuación:

$$\sum_{n=1}^{M_c(t)} n N_n(t) < N_0 \quad (6.11)$$

donde la masa de corte M_c apropiada será el primer valor tal que:

$$\left| \sum_{n=1}^{M_c(t)} n N_n(t) - N_0 \right| < \varepsilon \quad (6.12)$$

Así, por ejemplo, con las poblaciones del kernel constante se deduce analíticamente que la igualdad estricta en la ecuación anterior se dará únicamente con el límite $M_c(t) \rightarrow \infty, \forall t$.

Por tanto, considerando el carácter finito de la agregación, la ecuación 6.6 se escribe como:

$$\bar{D}(q, t) = \frac{\sum_{n=1}^{M_c} N_n(t) n^2 S(qR_g) D_n(t)}{\sum_{n=1}^{M_c} N_n(t) n^2 S(qR_g)} \quad (6.13)$$

donde se ha introducido la dependencia temporal en la población. La ecuación 6.13 da las curvas teóricas del coeficiente de difusión medio si el coeficiente de difusión, el factor de estructura y la distribución de tamaños se conocen.

Coeficiente de difusión de los agregados

El coeficiente de difusión traslacional de agregados individuales se expresa como una función del número medio de partículas por agregado, n ,

$$D_n = B n^{-1/d_f} \quad (6.14)$$

donde se ha utilizado la relación de Einstein-Stokes para agregados con estructura fractal y la relación entre el radio de giro y el número medio de partículas por agregado, $n = k_0(R_g/R_0)^{d_f}$. Obsérvese que se acepta que $R_g \simeq R_h$, como una aproximación adecuada para agregados coloidales, según se demuestra mediante simulaciones y experimentos. B es una constante

que contiene la dimensión fractal de los agregados, el coeficiente estructural y el coeficiente de difusión de los monómeros,

$$B = D_0 k_0^{1/d_f} \quad (6.15)$$

La dependencia del coeficiente de difusión medio con el coeficiente estructural se establece mediante el coeficiente de difusión traslacional de los agregados. Nótese, por tanto, que el estudio del coeficiente de difusión medio, ecuación 6.13, proporciona un método para determinar el coeficiente estructural de los agregados fractales.

Factor de estructura

El factor de estructura ha sido y sigue siendo extensamente estudiado en la literatura. Son varias las expresiones que se han propuesto con objeto de describir feacientemente los resultados experimentales. En el capítulo 2 se dedujo la expresión de $S(q)$ obtenida a partir de la teoría de dispersión de luz,

$$S(q) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (6.16)$$

Según esta definición, Lin y cols. [85, 84] calcularon $S(q)$ directamente desde agregados generados por ordenador, obteniendo las posiciones, \vec{r}_i , de las partículas $i = 1 \dots N$ pertenecientes a un agregado de N partículas. Los corchetes de la ecuación 6.16 indican un promedio del conjunto, que Lin y col. realizaron promediando cada agregado sobre diferentes orientaciones y a su vez promediando sobre diferentes agregados todos ellos con el mismo número de partículas. Posteriormente parametrizaron los resultados, ajustándolos a la forma

$$S(x) = \left(1 + \sum_{s=1}^m C_s x^{2s} \right)^{-d_f/2m} \quad x = qR_g \quad (6.17)$$

Para agregados obtenidos en condiciones de *DLCA*, obtuvieron: $m = 4$, $C_1 = 2m/3d_f$, $C_2 = 2.50$, $C_3 = -1.52$, $C_4 = 1.02$ y $d_f = 1.80$. De igual modo, para los agregados formados en condiciones *RLCA*, los coeficientes toman los valores: $m = 4$, $C_1 = 2m/3d_f$, $C_2 = 3.13$, $C_3 = -2.58$, $C_4 = 0.95$ y $d_f = 2.10$. Sin embargo, las dimensiones fractales experimentales obtenidas en el capítulo anterior difieren de los valores típicos 1.80 y 2.10, por lo que para cada situación experimental, el factor de estructura se aproximará a un polinomio interpolando o extrapolando los coeficientes del mismo entre los valores conocidos para *DLCA* y *RLCA*.

Por otro lado, el factor de estructura para agregados fractales muestra un comportamiento asintótico en ley de potencias [150],

$$S(qR_g) \sim (qR_g)^{-d_f} \quad (6.18)$$

válida en el intervalo $qR_0 \leq 1 \leq qR_g$. Este comportamiento límite se obtiene para tiempos de agregación largos y por tanto para estructuras fractales bien formadas. Se espera que cuanto más rápida sea la agregación antes se formarán los agregados y antes se alcanzará el comportamiento descrito por 6.18. Es evidente que ésta aproximación simplifica los cálculos.

Con 6.18 el coeficiente de difusión medio, ecuación 6.13, en un tiempo t es una media de $Bn^{-\frac{1}{d_f}}$ ponderada con el peso $nN_n(t)$ (número de partículas que forman agregados de tamaño n) siendo $n = 1 \dots M_c(t)$:

$$\bar{D}(t) = B \frac{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\frac{1}{d_f}} N_n(t)}{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n N_n(t)} \leq B \quad (6.19)$$

donde:

$$\bar{D}(0) = D_0 \frac{N_1(0)}{N_1(0)} = D_0 \quad (6.20)$$

y:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{D}(t) = B N_0^{-\frac{1}{d_f}} \simeq 0 \quad (6.21)$$

En este trabajo, utilizaremos dos formas para el factor de estructura, la más general dada por la ecuación 6.17 y la aproximación 6.18. Se pretende ver hasta que punto la aproximación puede describir los procesos de agregación y si las diferencias entre ambas expresiones son significativas.

6.2 Distribución de tamaño de los agregados

El mayor problema que se plantea en el estudio de la ecuación 6.13 es la obtención de una expresión adecuada de la población que mejor describa los datos experimentales. Como se mencionó en el capítulo 1, la ecuación de Smoluchowski es una aproximación de campo medio para la descripción de la cinética de los procesos de agregación y por tanto, capaz de proporcionar la distribución de tamaño de los agregados. Sin embargo, ésta define un sistema infinito de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales cuya solución analítica se conoce para algunas formas de kernels matemáticamente sencillas. En general, las formas deducidas a partir de modelos físicos, como, por

ejemplo, lo es el kernel Browniano, no presentan solución analítica y, por tanto, es necesario recurrir a métodos numéricos de resolución. El problema adicional que se plantea en este trabajo, es encontrar un kernel compatible con valores negativos del grado de homogeneidad y con dimensiones fractales elevadas como consecuencia de los fenómenos de reestructuración.

6.2.1 Kernel constante

Como se ha visto en el capítulo 1, el kernel Browniano modela la agregación controlada por la difusión de los agregados. No obstante, en la literatura el kernel constante ha sido utilizado como una conveniente aproximación al Browniano, dado que, además de reproducir aceptablemente bien a este tipo de procesos presenta solución analítica de la ecuación de Smoluchowski.

Cómo primera aproximación al problema, los datos experimentales en ausencia y en presencia de proteína se ajustarán con el kernel constante. También por simplicidad de cálculo se utilizará la aproximación 6.18 para el factor de estructura.

Para condiciones iniciales monoméricas, la distribución de tamaño para el kernel constante (este kernel es independiente del tamaño, es decir, $k_{ij} = k_{11} = cte$) se obtiene de la resolución analítica del sistema de ecuaciones de Smoluchowski y está dada por,

$$N_n \left(\frac{t}{t_{agr}} \right) = N_0 \frac{\left(\frac{t}{t_{agr}} \right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{t}{t_{agr}} \right)^{n+1}} \quad (6.22)$$

donde N_0 es el número inicial de monómeros y $t_{agr} = 2 / k_{11} N_0$ es el tiempo de agregación. Considerando esta población en la ecuación 6.19, el coeficiente de difusión medio se escribe de la forma,

$$\bar{D}(t) = B \frac{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\frac{1}{d_f}} \left(\frac{t}{t_{agr}} \right)^{n-1}}{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n \left(\frac{t}{t_{agr}} \right)^{n-1}} \quad (6.23)$$

Cómo se esperaba, esta ecuación es independiente de q . Nótese que la evolución temporal del coeficiente de difusión medio contiene información tanto de la cinética, t_{agr} , como de la estructura de los agregados, d_f .

La sumatoria del denominador se simplifica de la forma

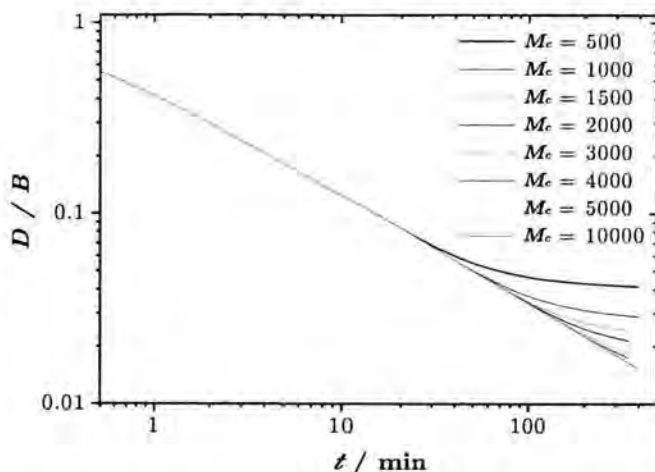


Figura 6.1: Estudio de convergencia del coeficiente de difusión medio con la población del kernel constante.

$$\bar{D}(t) = B \frac{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\frac{1}{d_f}} \left(\frac{t}{1+\frac{t}{t_{agg}}} \right)^{n-1}}{1 - \left(\frac{t}{1+\frac{t}{t_{agr}}} \right)^{M_c(t)} \left(1 + \frac{M_c(t)}{1+\frac{t}{t_{agr}}} \right)} \quad (6.24)$$

cuyo comportamiento asintótico para $t \gg t_{agr}$ es:

$$\bar{D} \simeq B \frac{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\frac{1}{d_f}}}{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n} = B \frac{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\frac{1}{d_f}}}{\frac{1}{2} M_c(t) (M_c(t) + 1)} \quad (6.25)$$

de donde se puede apreciar que dicho límite depende de la masa de corte asociada al tiempo t (tiempo largo). Si se representa $\log(\bar{D}/B)$ en función de $\log M_c$ se obtiene una recta de pendiente $(-1/d_f)$.

Lo que se podría denominar *convergencia* en el coeficiente de difusión no es más que encontrar aquella masa de corte, que estrictamente debería ser el número de partículas iniciales, a partir de la que la evolución temporal del coeficiente de difusión apenas varíe aunque siga haciéndolo infinitesimalmente. La figura 6.1 muestra la convergencia del cociente de sumatorias de la ecuación 6.24 para diferentes masas de corte, M_c . Los datos experimentales, t_{agr} y d_f utilizados corresponden a las partículas de látex agregando en

condiciones *DLCA*. La curva tiende a solapar a partir de M_c mayor de 3000. El ajuste de los datos experimentales se realizó para una masa de corte de 5000. Este límite se calculó para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Al coeficiente de difusión también puede aplicarse el escalado $t \gg t_{agr}$:

$$D_{eff} \simeq B \frac{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\frac{1}{d_f}-\lambda}}{\sum_{n=1}^{M_c(t)} n^{1-\lambda}} \quad (6.26)$$

Las curvas teóricas, según la ecuación 6.24, se ajustaron a las experimentales y los resultados se muestran en la figura 6.2 para agregaciones inducidas a alta concentración de sal, *pH* 4.8 y diferentes recubrimientos de *BSA-p*

La figura 6.2 presenta buen acuerdo teoría-experimento como se esperaba en principio, pues el kernel constante describe los procesos de agregación en el régimen *DLCA*. No obstante, a altos recubrimientos, se observa una ligera desviación que indica que el acuerdo teoría-experimento disminuye cuando las características de la agregación se alejan del régimen difusivo. El siguiente paso sería comprobar si la distribución de tamaños del kernel constante es válida para describir procesos de agregación caracterizados por un valor de λ mayor y menor que cero. El comportamiento de las partículas libres de proteína agregando a concentraciones salinas que se alejan de las condiciones de agregación rápida se muestran en la figura 6.3. Como se esperaba, el desacuerdo teoría-experimento es relevante. Cuanto mayor es el valor de λ y por tanto más lejos de las condiciones difusivas, las curvas teóricas con el kernel constante no reproducen los resultados experimentales..

El siguiente paso, consiste en estudiar las agregaciones en presencia de proteína. Como se vió en el capítulo 5, presentan evoluciones temporales rápidas caracterizada por valores negativos de λ . Como ejemplo para comprobar si el kernel constante proporciona una buena aproximación para el estudio de estos sistemas, se eligieron dos condiciones experimentales diferentes: látex-*BSA-p* con un recubrimiento del 50% agregando a 0.250 M y 0.050 M y *pH* 4.8. En estas condiciones, el grado de homogeneidad del kernel tomaba un valor de $\lambda = -0.258$ y $\lambda = -0.382$, respectivamente. Los resultados se muestran en la figura 6.4

Claramente, no existe acuerdo teoría-experimento y cuanto más negativo es el valor de λ , y por tanto, más nos alejamos del régimen *DLCA* el kernel constante peor describe el coeficiente de difusión medio experimental.

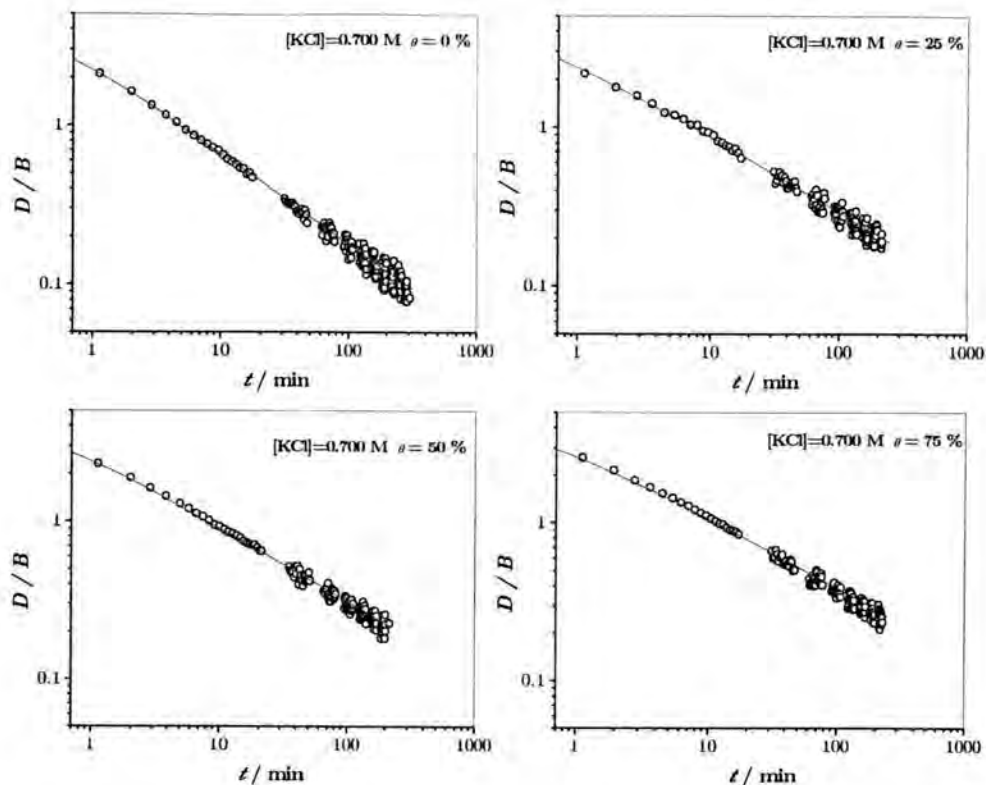


Figura 6.2: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por el factor B para partículas coloidales con diferentes grados de cobertura de BSA-p agregando a pH 4.8.y $[\text{KCl}] = 0.700 \text{ M}$. Las curvas teóricas se obtuvieron con la población del kernel constante.

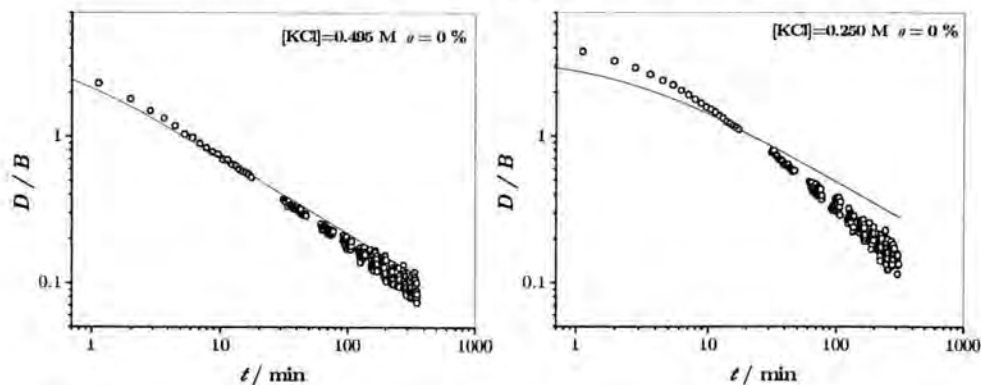


Figura 6.3: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por el factor B para partículas coloidales en ausencia de proteína agregando a pH 4.8.y $[\text{KCl}] = 0.495 \text{ M}$ y 0.250 M . Las curvas teóricas se obtuvieron con la población del kernel constante.

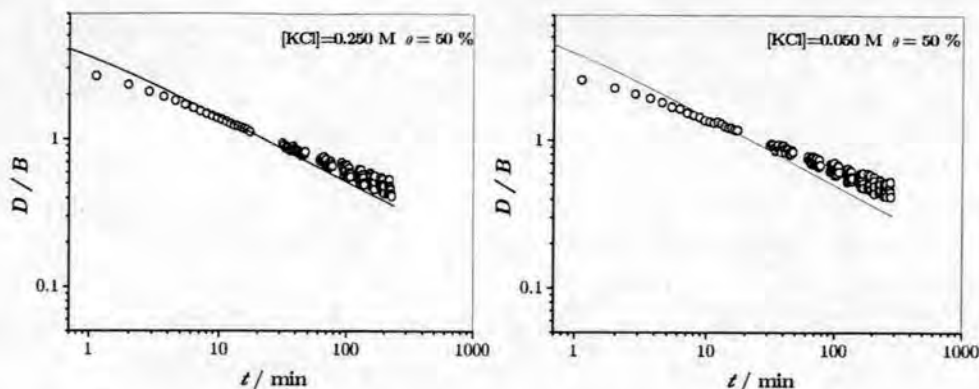


Figura 6.4: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por el factor B para partículas coloidales con un recubrimiento del 50 a pH 4.8. Las curvas teóricas se obtuvieron con la población del kernel constante.

No debe olvidarse que nuestro interés está en buscar un kernel capaz de generar una distribución de agregados adecuada para cada situación experimental presentada en el capítulo anterior. La unicidad del kernel es fundamental puesto que el objetivo es determinar el coeficiente estructural de los agregados en cada condición, lo que implica que una buena comparación entre las diferentes estructuras podrá realizarse siempre que se utilice el mismo kernel de agregación para todos los casos.

6.2.2 Kernel de agregación

La mayoría de los kernels que se encuentran en la literatura son funciones homogéneas de i y j [81, 60] y sus propiedades dependen en gran medida del grado de homogeneidad λ , que permite escribirlos como $k_{ai,aj} \propto a^\lambda k_{ij}$.

Hasta ahora se ha comprobado como el kernel constante es capaz de describir los procesos de agregación que ocurren en un régimen *DLCA* o muy próximo al difusivo. En estas condiciones todo contacto entre agregados da lugar a la formación de un enlace, independientemente del número de contactos que se establezcan durante un choque siempre el resultado será la formación de un nuevo agregado. Cuando el sistema experimental se aleja de estas condiciones, no se encuentra el acuerdo teoría-experimento y se hace necesario buscar otro kernel de agregación. En la literatura se encuentran algunos capaces de ajustar las agregaciones en el régimen de transición entre los dos comportamientos límite. Recientemente, un kernel propuesto por Schmitt y col. [126] considera contactos múltiples entre los agregados y reproduce con gran acierto tanto los resultados de simulaciones como los

datos experimentales obtenidos por dos técnicas diferentes de dispersión de luz. Se basa en considerar que no todos los contactos entre agregados dan lugar a la formación de un enlace pero que un choque que involucre un número grande de contactos tendrá una probabilidad mayor de generar un nuevo agregado. Obsérvese que justamente, estas son las condiciones que aparecen cuando el sistema se aleja del régimen de agregación rápida. La expresión analítica para el kernel de contactos múltiples es

$$k_{ij} = \frac{k_{11}^{Smol} p_{11}}{4} \left(i^{\frac{1}{d_f}} + j^{\frac{1}{d_f}} \right) \left(i^{-\frac{1}{d_h}} + j^{-\frac{1}{d_h}} \right) (ij)^{\frac{3(d_f - d_{fD})}{d_f d_{fD}}} \quad (6.27)$$

donde p_{11} es la probabilidad de formación de enlace para un contacto entre partículas y el término $Q_{ij} = (ij)^{3(d_f - d_{fD})/d_f d_{fD}}$ contiene la influencia del número promedio de contactos entre agregados. El producto $p_{11}Q_{ij}$ representa la probabilidad de formación de enlaces para un choque entre dos agregados. d_{fD} es la dimensión fractal de los agregados que se forman en el régimen *DLCA*. Obsérvese que bajo estas condiciones de agregación rápida, $p_{11}Q_{ij}$ toma el valor unidad y el kernel de contactos múltiples se reduce al Browniano. Por tanto, este kernel describe tanto los procesos *DLCA* como los regímenes intermedios [108] y podría ser una buena alternativa para describir los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior. Sin embargo, aplicando la condición de homogeneidad del kernel se obtiene

$$\lambda = \frac{6(d_f - d_{fD})}{d_f d_{fD}} + \frac{1}{d_f} - \frac{1}{d_h} \quad (6.28)$$

y es en esta expresión de λ donde encontramos el principal problema. Según las dimensiones fractales obtenidas por dispersión estática de luz, el grado de homogeneidad del kernel nunca tomará valores menores que cero. Cuando la agregación se aleje del régimen *DLCA*, λ crece conforme lo haga d_f . Este kernel, por tanto, podrá describir la región de transición en ausencia de proteína pero desde luego no será capaz de describir los resultados experimentales cuando las partículas agregan con proteína adsorbida.

Estudiemos detenidamente las contribuciones que recogen los kernels más comúnmente empleados en la bibliografía. El kernel Browniano, según se comentó en el primer capítulo, presentaba un valor independiente del tamaño cuando los agregados involucrados en la reacción tenían el mismo tamaño. Esta característica se reflejaba en el valor nulo del grado de homogeneidad del kernel. Físicamente, este comportamiento se debe a que a pesar de que grandes tamaños de agregados implican secciones eficaces grandes, también involucran movilidades pequeñas y los efectos se contrarrestan. No ocurre lo mismo cuando se trata de constantes de velocidad que implican tamaños

diferentes. En este caso, la elevada movilidad del agregado pequeño y la gran sección eficaz del grande dan lugar a constantes de velocidad mayores. En definitiva el kernel Browniano tiene en cuenta el peso que la difusión de los agregados tiene en la reacción.

Por otro lado, cuando la difusión de los agregados deja de ser el factor predominante en el proceso de agregación y éste está controlado por la reactividad de los agregados, el término difusivo pierde peso en el kernel que describe la agregación. Un ejemplo, se encuentra en el kernel suma

$$k_{ij} = \frac{1}{2} k_{11} (i + j) \quad (6.29)$$

que se propone para describir el régimen *RLCA*. En este caso, el factor predominante es el tamaño de los agregados y el término difusivo es despreciable frente al primero. El kernel suma se caracteriza por $\lambda = 1$.

Broide, introduciendo el concepto de la probabilidad de formación de enlace, propuso el siguiente kernel para describir los procesos de agregación lenta [11],

$$k_{ij} \sim \left(i^{-\frac{1}{d_f}} + j^{-\frac{1}{d_f}} \right) P_{ij} \quad (6.30)$$

donde P_{ij} es una función que contiene dicha probabilidad. Dado que durante un choque es probable que los agregados se toquen en más de un punto, consideró que P_{ij} debería ser proporcional al número de partículas constituyentes contenidas en un cascarón de espesor ΔR cercano a la superficie de cada agregado. Haciendo uso de la expresión $R_i \sim i^{1/d_f}$, dedujo

$$\Delta i \sim \frac{di}{dR} \Delta R \sim i^{(d_f-1)/d_f} \quad (6.31)$$

lo cual es válido para estructuras fractales. Físicamente, Δi representa una cantidad proporcional al número de sitios de posible unión de un agregado. Suponiendo que $P_{ij} \sim \Delta i \Delta j$ se obtiene finalmente

$$k_{ij} = \frac{1}{2} k_{11} \left(i^{-\frac{1}{d_f}} + j^{-\frac{1}{d_f}} \right) P_{ij} \quad (6.32)$$

Este kernel considera explícitamente la difusión y la reactividad superficial de los agregados. No obstante, no tiene en cuenta el efecto de su sección eficaz (cuanto más grande, mayor es la probabilidad de colisión). Este kernel, en principio podría ser buen candidato para ajustar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Aplicando la condición de homogeneidad del kernel se obtiene,

$$\lambda = \frac{(2d_f - 3)}{d_f} \quad (6.33)$$

Esta relación sólo permite valores positivos del parámetro λ , que crece según aumenta la compactación de los agregados. Por otra parte, este resultado se esperaba puesto que estos kernels han sido propuestos para explicar la agregación en condiciones *RLCA*, aunque este objetivo no se haya conseguido con precisión. Obsérvese que un valor de $d_f = 2.1$, aceptado para *RLCA* implica $\lambda = 0.57$, que se aleja del valor unidad asociado al régimen de agregación lento, obteniéndose para $\lambda = 1$ agregados que rellenan todo el espacio con $d_f = 3$.

Los regimenes de agregación clásicos, responden al patrón de que un aumento en λ corresponde a un crecimiento en d_f , indicando que el predominio de la reactividad de agregados grandes da lugar a estructuras más compactas. De acuerdo con el repaso de los conceptos físico-matemáticos que encierran los kernels más conocidos, el kernel capaz de ajustar los comportamientos observados en los resultados presentados en este trabajo, debe tener una forma más general sin establecer relaciones muy definidas entre λ y d_f .

La naturaleza estadístico-difusiva del kernel Browniano se refleja en el hecho de que el kernel normalizado k_{ij} / k_{11} representa la razón cuadrática entre las medias aritmética y geométrica del coeficiente de difusión de los agregados i -ésimo y j -ésimo o también el producto entre las medias aritmética y armónica:

$$\frac{k_{ij}}{k_{11}} = \left[\frac{\langle D \rangle_a}{\langle D \rangle_g} \right]^2 = \langle D \rangle_a \langle D \rangle_h \quad (6.34)$$

de ahí que $k_{ij} \leq k_{11}$.

El tratamiento de los kernels debe ser similar a las constantes de reacciones químicas donde a través del producto de constantes asociadas a reacciones elementales o intermedias (directas o inversas) se puede obtener la constante de la reacción global. Todos los kernels conocidos se pueden generar a partir de la siguiente base infinita y numerable:

$$\left\{ k_{ij}^{(\alpha)} \right\}_{\alpha \in \mathbb{R}} \quad k_{ij}^{(\alpha)} \equiv \frac{1}{2} k_{11} (i^\alpha + j^\alpha) \quad (6.35)$$

donde el grado de homogeneidad λ asociado al kernel elemental $k_{ij}^{(\alpha)}$ coincide con α y cuyo signo dará idea de la reactividad de un agregado particular con agregados mayores o menores como se aprecia de la derivada de $k_{ij}^{(\alpha)}$:

$$\left(\frac{\partial k_{ij}^{(\alpha)}}{\partial i} \right)_j = \frac{1}{2} k_{11} \alpha i^{\alpha-1} \leq 0 \quad (6.36)$$

$\frac{k_{ij}}{k_{11}}$	$f(k_{ij}^{(\alpha)})$	λ	μ
$\frac{1}{4} \frac{\left(i^{-\frac{1}{d_f}} + j^{-\frac{1}{d_f}}\right)^2}{(ij)^{-\frac{1}{d_f}}}$	$\frac{k_{ij}^{(\frac{1}{d_f})} k_{ij}^{(-\frac{1}{d_f})}}{k_{11}^2}$	0	$-\frac{1}{d_f}$
1	$\frac{k_{ij}^{(0)}}{k_{11}}$	0	0
$\frac{1}{2}(i+j)$	$\frac{k_{ij}^{(1)}}{k_{11}}$	1	0
$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j}\right)$	$\frac{k_{ij}^{(-1)}}{k_{11}}$	-1	-1
ij	$\frac{k_{ij}^{(1)}}{k_{ij}^{(-1)}}$	2	1
$\frac{1}{ij}$	$\frac{k_{ij}^{(-1)}}{k_{ij}^{(1)}}$	-2	-1

Tabla 6.1: kernels generados a partir de $k_{ij}^{(\alpha)}$

La reactividad entre agregados de igual tamaño i es proporcional a $k_{11}^{(\alpha)}$, por la condición de kernel homogéneo, donde la constante de proporcionalidad será i^α . El comportamiento asintótico del kernel en el caso de que interaccionen agregados masivos con agregados pequeños viene dado por:

$$k_{ij}^{(\alpha)} \underset{j \gg i}{\sim} \frac{1}{2} k_{11} j^\alpha \Rightarrow \mu = 0 \tag{6.37}$$

En la tabla 6.1 se muestran los kernels más simples generados a partir de $k_{ij}^{(\alpha)}$.

Los kernels de la primera y segunda fila corresponden al kernel Browniano y constante, respectivamente. También se puede observar como tanto el kernel suma como el producto se generan a partir de $k_{ij}^{(\alpha)}$.

De acuerdo con las características físicas y matemáticas que presentan los diferentes kernel, se debe proponer uno que pueda explicar todos los comportamientos experimentales mostrados en el capítulo 5. No se debe olvidar que el objetivo de este capítulo es obtener el coeficiente estructural de los agregados, por lo que el procedimiento de obtención debe ser el mismo en todos los casos. En esta línea, se propone un kernel homogéneo de la forma,

$$k_{ij} = \frac{1}{2} k_{11} (i^\lambda + j^\lambda) \tag{6.38}$$

que considera directamente la reactividad de los agregados. Obsérvese que se reduce al kernel suma cuando $\lambda = 1$. Esta relación no establece ninguna limitación sobre la estructura fractal de los agregados.

La elección de este kernel se justifica físicamente como sigue: un valor negativo de λ implica el predominio de la reactividad entre agregados pequeños. Éstos difunden más rápidamente que los agregados mayores y presentan una sección eficaz más pequeña que los agregados más grandes. Estas características se reflejan en el segundo término de la expresión 6.38, que para $\lambda < 0$ se convierte en un término difusivo, despreciando la contribución de la sección eficaz de los agregados. Cuando $\lambda = 0$, el kernel 6.38 se reduce al kernel constante, y por tanto, debe ajustar los resultados de agregación rápida. Si $\lambda > 0$ la sección eficaz de los agregados cobra mayor importancia que la difusión de los mismos, en buen acuerdo con el predominio de la reactividad entre agregados grandes. La figura 6.5 representa en el plano ij los valores que toman las constantes de formación de $(i+j)$ -meros para el kernel propuesto en la ecuación 6.38 con para valores de λ que van desde -0.3 hasta 0.4 .

El kernel de la forma 6.38 ha sido utilizado en algunos trabajos encontrados en la bibliografía. Meakin y Ernst [100] lo aplican al estudio de los procesos de coagulación-fragmentación confirmando su validez mediante simulaciones. En ese trabajo, los valores negativos de λ los obtuvieron decreciendo la movilidad de los agregados en el algoritmo de simulación. Por otro lado, Olivier y Sorensen [110] utilizan el kernel 6.38 con valores positivos del parámetro λ , y más concretamente el grado de homogeneidad del kernel es la inversa de la dimensión fractal. En este trabajo se estudia un proceso de agregación lento.

Para poder obtener la solución de la ecuación 6.13 es necesario conocer la distribución de tamaños con el kernel propuesto, lo que implica la resolución de la ecuación de Smoluchowski con dicho kernel. Como no existe solución analítica en este caso, se planteó la resolución numérica. Los ajustes para la *BSA-p* agregando a pH 4.8 y $[KCl] = 0.700$ M, 0.495 M, 0.250 M y 0.050 M se muestran en las figuras 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9, respectivamente. Se observa que con el kernel propuesto en la ecuación 6.38 existe buen acuerdo con los puntos experimentales, mejorando el ajuste representando en las gráficas 6.2, 6.3 y 6.4.

6.3 Coeficiente estructural de agregados coloidales

El coeficiente estructural, en algún sentido, indica como de lejos está un objeto fractal de ser un invariante traslacional, cuantificando la presencia de

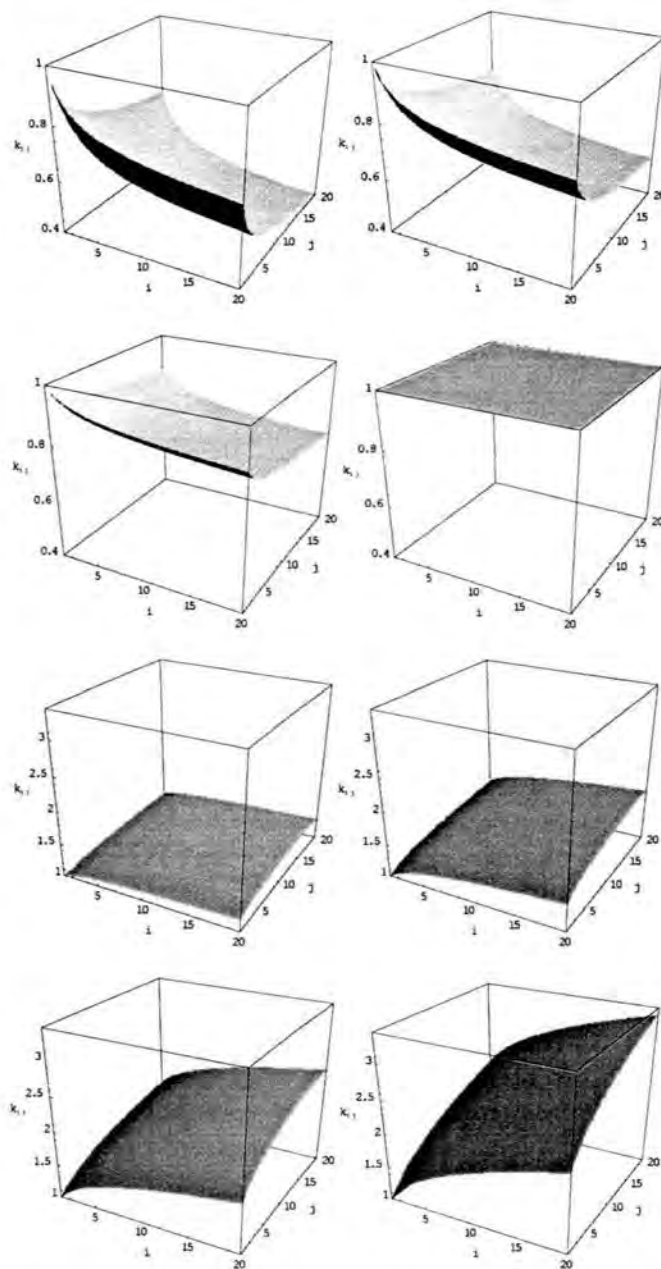


Figura 6.5: Representación tridimensional del kernel propuesto en función de los tamaños de los agregados i y j . Las figuras corresponden a un aumento progresivo del grado de homogeneidad del kernel desde -0.3 hasta 0.4 .

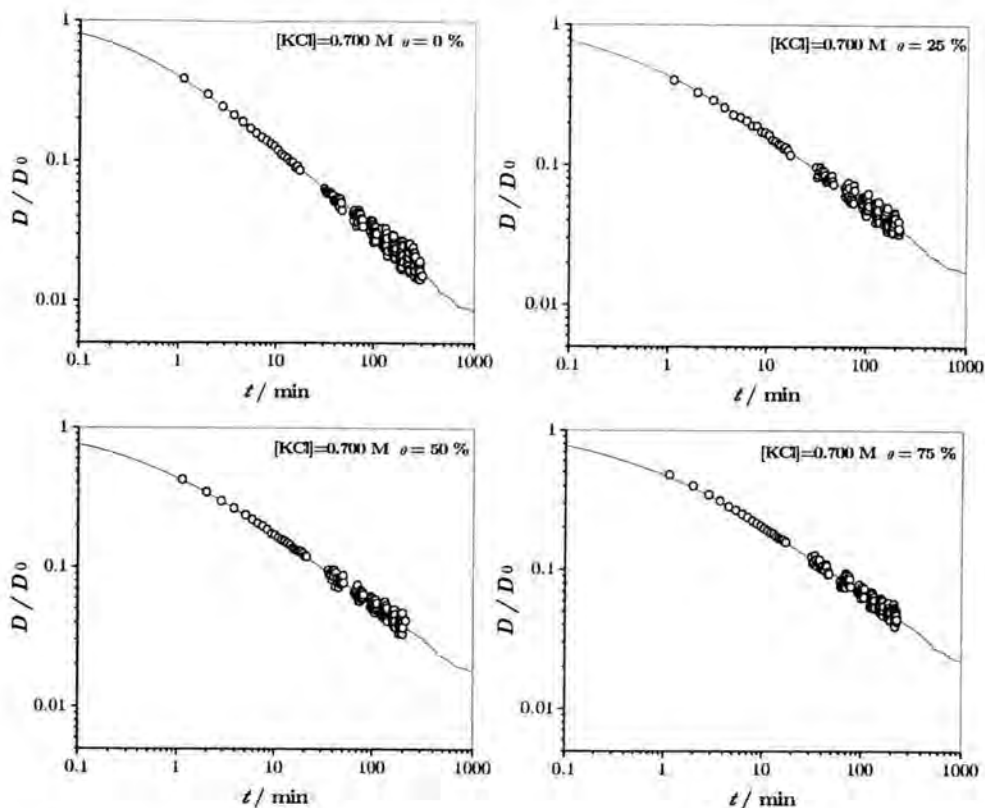


Figura 6.6: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por D_0 . Las medidas se realizaron a pH 4.8, $[KCl]=0.700$ M y con la $BSA-p$. Las curvas teóricas corresponden al ajuste con el kernel propuesto.

huecos de gran tamaño en la estructura fractal.

A lo largo de este trabajo, se ha señalado que el volumen de un objeto fractal, R^{d_f} , crece más rápido que su masa, $M(R)$. En este sentido, se puede escribir, $M(R) = A(R) R^{d_f}$, con la condición para A de que $\log A / \log R \rightarrow 0$. La distribución de huecos, se relaciona con las fluctuaciones alrededor de la ley R^{d_f} . El coeficiente estructural se define como la variación en A . Para estructuras fractales matemáticas el coeficiente estructural es periódico, mientras que para fractales aleatorios, como es el caso de los agregados, el coeficiente estructural es aperiódico.

Oh y Sorensen encuentran la dependencia del coeficiente estructural con el solapamiento de los monómeros en el agregado [109]:

$$k_0 = k_0^{(1)} \delta^{d_f} \quad (6.39)$$

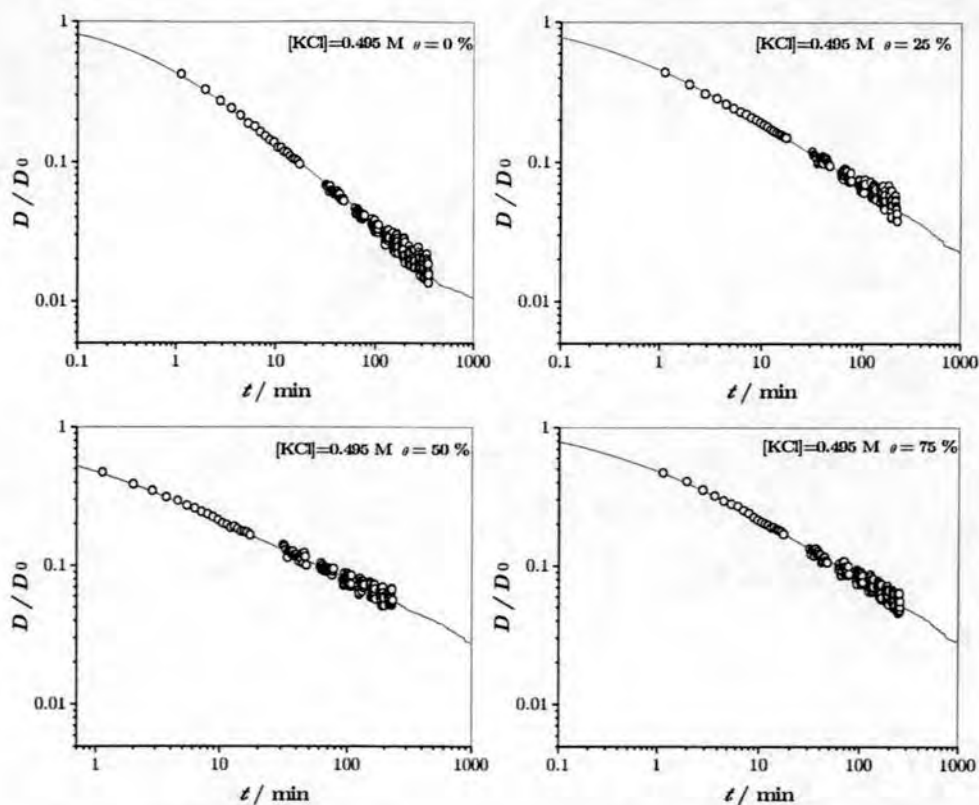


Figura 6.7: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por D_0 . Las medidas se realizaron a pH 4.8, $[KCl] = 0.495$ M y con la $BSA-p$. Las curvas teóricas corresponden al ajuste con el kernel propuesto.

donde $\delta = 2R_0 / l$, con l la distancia centro-centro y $k_0^{(1)}$ el coeficiente estructural para agregados en los que $\delta = 1$. Además, k_0 crece cuando aumenta el solapamiento entre partículas. Esta descripción viene de argumentos simples, y se corrobora con simulaciones y experimentos de imágenes de agregados en 3D para los que se encuentran valores grandes de k_0 .

Los trabajos de Oh y Sorensen se dirigen al estudio de aerosoles, donde los monómeros se solapan. En este trabajo, las correlaciones se extienden a sistemas en los que existe una separación extra entre monómeros. La relación tiene una forma similar con

$$\delta = \frac{2R_0}{2R_0 + S} \tag{6.40}$$

donde S es la distancia superficie-superficie.

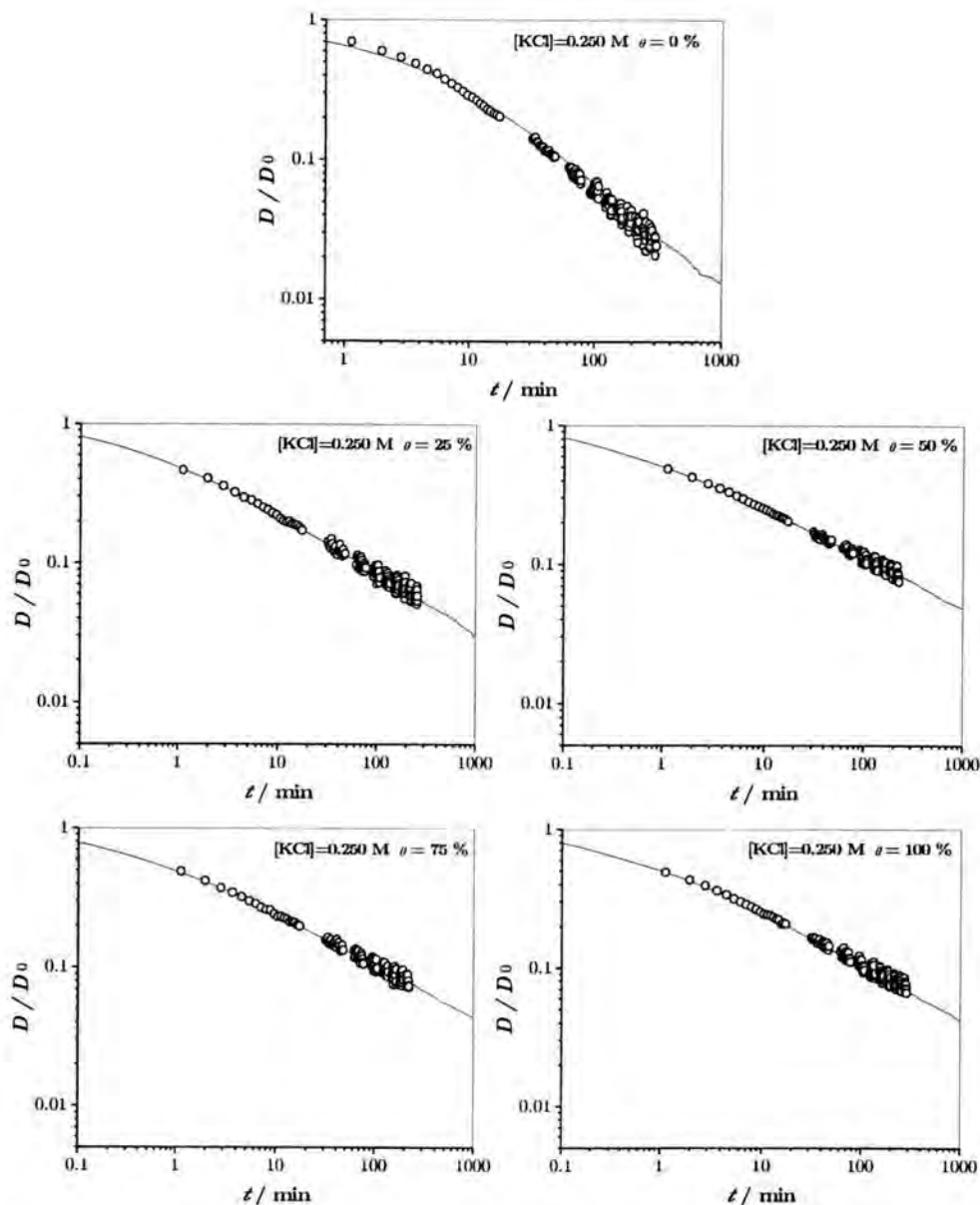


Figura 6.8: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por D_0 . Las medidas se realizaron a pH 4.8, $[\text{KCl}] = 0.250 \text{ M}$ y con la BSA-p . Las curvas teóricas corresponden al ajuste con el kernel propuesto.

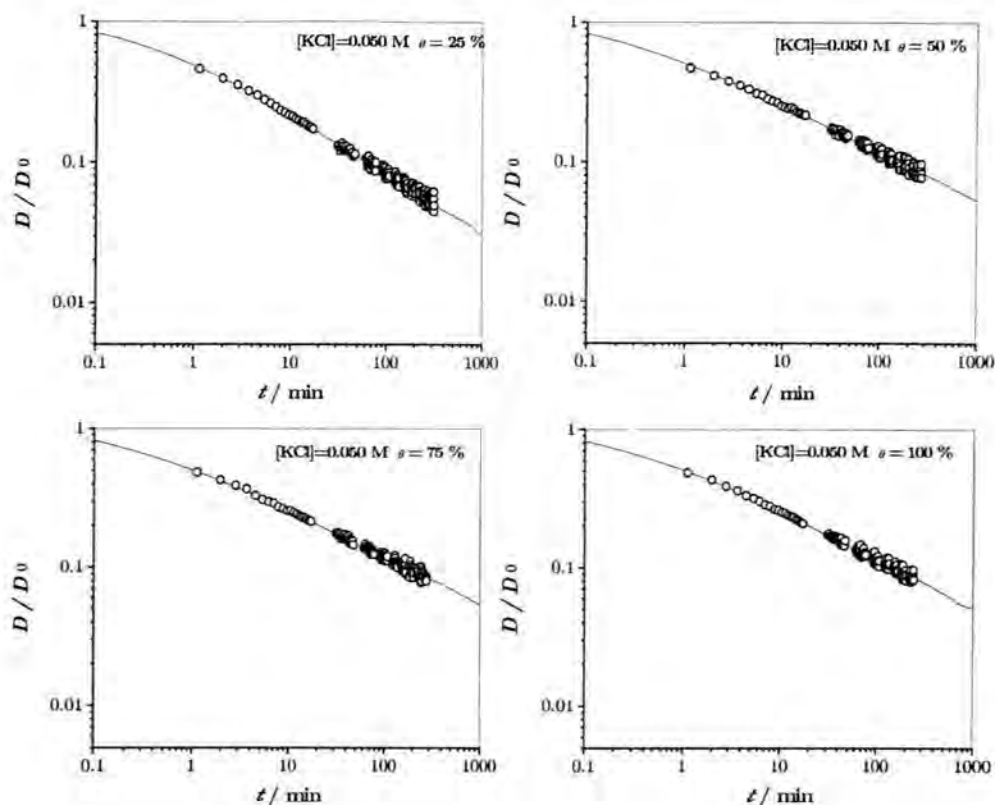


Figura 6.9: Coeficiente de difusión medio de los agregados normalizado por D_0 . Las medidas se realizaron a pH 4.8, $[\text{KCl}] = 0.050 \text{ M}$ y con la *BSA-p*. Las curvas teóricas corresponden al ajuste con el kernel propuesto.

En definitiva, el coeficiente estructural contiene información sobre el interior de la estructura de los agregados. En este trabajo lo vamos a utilizar para cuantificar la distancia entre la superficie de las partículas de látex, cuando éstas forman parte de una estructura fractal. En ausencia de proteína se espera que esta distancia sea nula o al menos, casi nula. No obstante, en presencia de proteína esa distancia dependerá de la cantidad de polímero situado entre dos partículas. Como se ha probado experimentalmente, en algunas situaciones experimentales, como por ejemplo colisiones Brownianas de partículas cubiertas de polímero, es improbable que haya tiempo para que el polímero escape. En este caso, es razonable suponer que, tan pronto como comience la interacción, el polímero está atrapado en el gap entre las partículas y solo el solvente puede abandonar este gap. Por tanto, los monómeros que forman los agregados están forzados a localizarse a una cierta

distancia.

Del ajuste de las curvas experimentales, figuras 6.6-6.9, se obtuvo el parámetro B , que recordemos se relacionaba con el coeficiente estructural según la ecuación 6.15. En ausencia de proteína, B y D_0 son prácticamente iguales, obteniéndose $k_0^{(1)} = 0.998$, lo que significa que la superficie de las partículas que componen el agregado están en contacto. Este valor cercano a la unidad, está en buen acuerdo con el obtenido en otros experimentos [14, 141] y en simulaciones *DLCA* [132] donde se obtuvo $k_0 = 1.19$. De forma análoga, se determinaron los coeficientes estructurales, k_0 , para agregados formados por partículas con un determinado grado de recubrimiento inicial. En presencia de proteína se observa un descenso en el coeficiente estructural respecto al obtenido cuando los monómeros están libres de polímero. A partir de la relación 6.39 se calcularon los valores de δ considerando la dimensión fractal para cada situación experimental. Finalmente, la distancia entre superficies de dos partículas primarias adyacentes, S , se obtuvo de la relación 6.40. Los resultados obtenidos como una función del grado de recubrimiento inicial se muestran en la figura 6.10 para la *BSA-p* y en la figura 6.11 para la *BSA-m*, agregando a cuatro concentraciones de electrolito y diferentes valores de pH .

Independientemente de la fuerza iónica en el medio, se observa un aumento de la distancia entre partículas cuando aumenta el recubrimiento inicial. Sin embargo, las distancias mostradas en las anteriores gráficas, no implican que el espesor de la capa adsorbida sea el allí mostrado o la mitad de esa separación. Recordemos que en las agregaciones descritas en el capítulo anterior, la formación de un enlace podía producirse en diversas configuraciones. Así, por ejemplo, en una configuración de coagulación, la distancia será nula; en configuración de puenteo, la separación será la debida al espesor de la proteína adsorbida en una de las partículas por la zona donde ocurra el contacto; si la configuración predominante es la floculación débil, la distancia entre superficies dependerá del grosor de la proteína adsorbida en una y otra partícula. Separar los diferentes mecanismos es complejo y siempre se hablará de la mayor o menor probabilidad de que ocurra una u otra configuración. Por consiguiente, la cantidad de proteína presente entre las superficies de dos partículas dependerá de la configuración en que se hayan unido. De esta forma, los resultados obtenidos son un promedio de las diferentes configuraciones de unión presentes bajo unas determinadas condiciones experimentales. Únicamente para partículas totalmente recubiertas o totalmente desnudas, la distancia entre partículas proporcionará información de las dimensiones de la molécula adsorbida.

Otro factor que interesa considerar es la forma en que las moléculas de *BSA* se adsorben en las partículas. La estructura de esta proteína globular

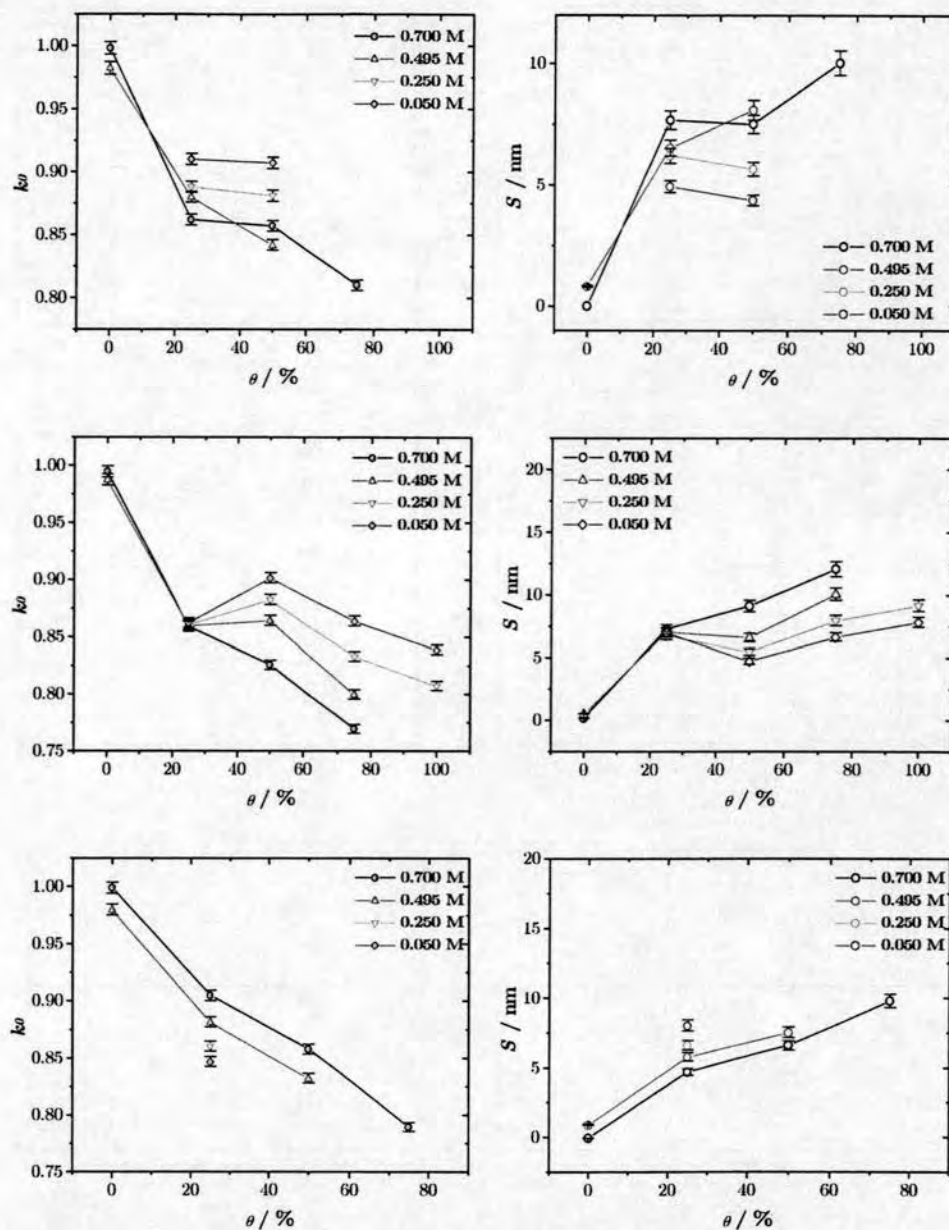


Figura 6.10: Coeficiente estructural y separación media entre partículas para la BSA-p. La primera fila corresponde a pH 3.2, la segunda a pH 4.8 y la tercera a pH 9

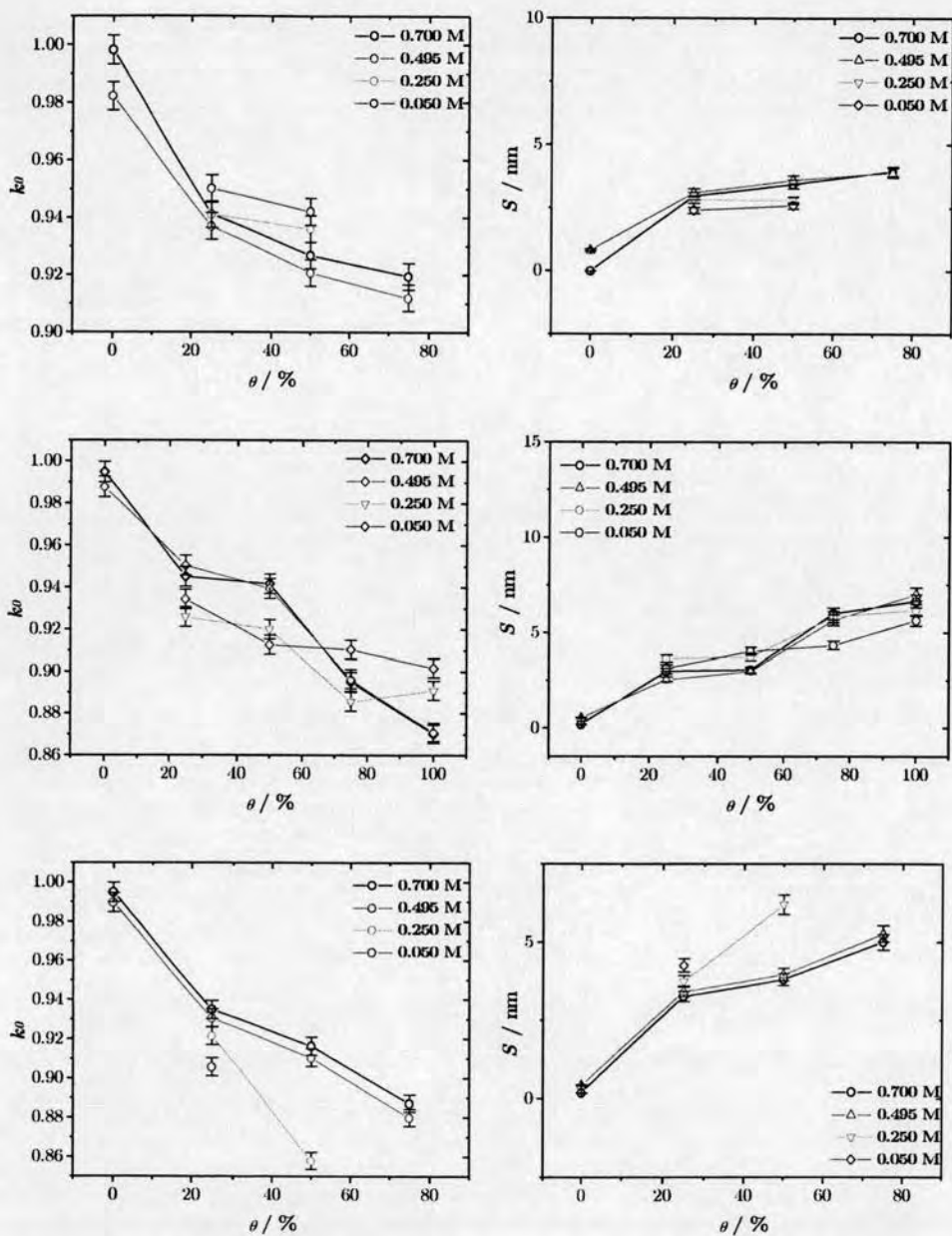


Figura 6.11: Coeficiente estructural y separación media entre partículas para la BSA-m. La primera fila corresponde a pH 3.2, la segunda a pH 4.8 y la tercera a pH 9

es elipsoidal, de dimensiones $11.6 \text{ nm} \times 2.7 \text{ nm} \times 2.7 \text{ nm}$, como se vió en el tercer capítulo. La mayoría de los estudios de adsorción indican que la *BSA* se adsorbe en la superficie de las partículas por el lado de mayor dimensión, lo que implica que el espesor de la molécula será alrededor de 2.7 nm . Sin embargo, de nuevo estamos ante un proceso probabilístico donde no se puede asegurar que toda la adsorción se realizó en esa posición. Aunque será la configuración más probable, es posible que algunas moléculas de *BSA* presenten un espesor de 11.6 nm e incluso un valor entre 11.6 nm y 2.7 nm si la molécula se adsorbió con cierta inclinación.

Todas estas objeciones implican que los valores mostrados en la figura 6.11 deben ser entendidos como promedios que dependerán de las características específicas de cada situación experimental. El caso más simple corresponde a los monómeros sin proteína, que según se observa en la gráfica, las partículas que forman el agregado están en contacto directo. Por el contrario, monómeros completamente recubiertos forman estructuras fractales pero con una distancia de separación que deber ser el doble del espesor de la capa de proteína adsorbida. Obsérvese que, en estas condiciones, el único mecanismo de agregación posible es el de floculación débil y $S \simeq 6 \text{ nm}$ implica que el espesor de la moléculas de proteína adsorbida en cada partícula es alrededor de 3 nm . Este resultado está en buen acuerdo con las dimensiones aceptadas para la *BSAm* y además indica que la mayor parte de la adsorción ocurre paralela al semieje mayor. Para recubrimientos intermedios, las conclusiones que se extraen no son tan claras puesto que ahí se deben considerar todas las probabilidades antes mencionadas. Para un recubrimiento del 50% , se obtiene $S \simeq 3 \text{ nm}$ lo que indica que el mecanismo de agregación predominante es el puenteo. Sin embargo, no deben descartarse la presencia de coagulación que tendería a disminuir este valor y de floculación débil que tendería a aumentarlo. También se debe considerar que todas las moléculas de proteína no tienen porque tener el mismo espesor y con toda probabilidad no se habrán adsorbido de la misma forma en todos los recubrimientos. Lo que si se puede garantizar que para un recubrimiento dado las diferencias observadas se atribuyen únicamente al mecanismo de agregación predominante, que dependerá de las características del medio y de las propiedades del polímero adsorbido. Por último, comentar que la diferencia debida a la concentración de electrolito en el medio, es mínima y posiblemente esté relacionada con la compresión de la doble capa eléctrica.

La figura 6.10 muestra las distancias de separación entre las partículas que componen los agregados para el sistema látex-*BSA-p*. Las curvas muestran tendencias similares a las de la figura 6.11 aunque las diferencias cuantitativas son importantes. Este resultado está en buen acuerdo con las

características de la *BSA-p* que se presentaron en el tercer capítulo, donde se determinó que esta proteína está compuesta fundamentalmente por dímeros y agregados de orden superior en menor cantidad. En este caso, la pregunta adicional sería ¿cómo están unidas esos agregados de proteína? De esta unión dependerá el espesor que una molécula de *BSA-p* tenga al adsorberse en la superficie de las partículas. Para 100 % el mecanismo de agregación será la floculación débil encontrándose una distancia de separación entre la superficie de las partículas de $S \simeq 10$ nm, lo que implicaría un espesor de 5 nm. Sin embargo, parece bastante extraño que los agregados de proteína se presenten estructura de dos monocapas, una encima de la otra. Una explicación más probabilística lleva a imaginar que el espesor no es uniforme y probablemente la unión ocurra entre un espesor de 2.7 nm y otro espesor mayor correspondiente a una proteína adsorbida con cierta inclinación. Para todos los recubrimientos se encuentran separaciones mayores que con la *BSA-m*.

Estos resultados soportan la interpretación física del coeficiente estructural en términos de la separación entre monómeros. La barrera estérica introducida por la presencia de las moléculas de proteína prohíbe que las partículas entren en contacto puesto que la distancia entre partículas debe de ser al menos dos veces el espesor de la capa de proteína. Los valores obtenidos están en buen acuerdo con las dimensiones de las dos proteínas empleadas.

La evidencia de que k_0 se relaciona con el empaquetamiento de las esferas en el espacio confirma que el coeficiente estructural contiene información adicional importante sobre la estructura interna de los agregados y, por tanto, la dimensión fractal es insuficiente para caracterizar la estructura del agregado. En este punto, cabe plantearse la cuestión de si existe alguna relación entre la dimensión fractal y la separación entre monómeros. No se establece ningún tipo de correlación entre ambas magnitudes, estando el S más relacionado con el mecanismo de agregación.

Resumen y conclusiones

Esta Tesis Doctoral concluye con un breve resumen del trabajo previamente expuesto. De forma paralela, se irán extrayendo las conclusiones de mayor relevancia obtenidas en este estudio.

- En el primer capítulo se presenta una descripción teórica de los procesos de agregación clásicos. La cinética de agregación se estudia en el marco de la ecuación de Smoluchowski, con especial atención a los kernels homogéneos. Estos kernel dan lugar a comportamientos de escalado temporal que facilitan el estudio de la distribución de tamaños a tiempos largos y cortos. La estructura aleatoria y ramificada de los agregados coloidales se describe mediante la geometría fractal. Sin embargo, estos aspectos no son independientes y un ejemplo claro de la relación cinética-estructura se obtiene en los regímenes universales de agregación.

No obstante, esta descripción no es suficiente para explicar los comportamientos observados cuando las partículas coloidales se modifican mediante la adsorción de proteínas. Se hace necesario incluir en la descripción cinética, la presencia de tres mecanismos de agregación presentes cuando existe proteína en el medio: coagulación, floculación débil y floculación por puenteo. La influencia de estos mecanismos se recoge en un modelo que relaciona la velocidad de agregación con el grado de recubrimiento de los monómeros.

El capítulo finaliza, con un estudio de los potenciales de interacción entre partículas coloidales. De nuevo, la presencia de proteína implica nuevos términos en el potencial de interacción total, que para partículas desnudas consta del potencial repulsivo electrostático y del atractivo de London-van der Waals. Las fuerzas estructurales y los potenciales osmótico-estérico deben ser considerados en una descripción más general.

- El segundo capítulo se dedica al estudio de la dispersión de luz, por ser esta la técnica utilizada en este trabajo. En la primera parte se resuelve el problema electromagnético de la dispersión partiendo de las ecuaciones de Maxwell. Posteriormente, se particulariza tanto a la dispersión estática como a la dinámica de luz para obtener las expresiones que contengan los parámetros medibles de interés, como el coeficiente de difusión de los agregados y la dependencia angular de la intensidad dispersada. Sin embargo, el tránsito teoría-experimento requiere la optimización del dispositivo experimental y del sistema de medida. En esta línea, se comprobó la correcta alineación del dispositivo, la ausencia de dispersión múltiple y se determinó la concentración óptima de medida.
- Una vez desarrollada la teoría necesaria y optimizado el dispositivo de medida, se prepararon los sistemas experimentales. Estos fueron purificados como medida prioritaria previa a cualquier estudio experimental. La parte más tediosa fue la de adsorber las moléculas de proteína en la superficie de las partículas debido, sobre todo, a la extremada dificultad para conseguir complejos estables. Se seleccionaron y caracterizaron partículas con diferente grado de recubrimiento. El capítulo finaliza con la exposición del procedimiento seguido para extraer información de los datos experimentales. La intensidad dispersada como una función del vector de dispersión alcanza un comportamiento asintótico independiente del tiempo de donde se obtiene la dimensión fractal de los agregados. Por otro lado la cinética del proceso de agregación se analizó a tiempos cortos y a tiempos largos. El primero se obtuvo del comportamiento límite temporal del tamaño medio de los agregados, de donde se obtiene el grado de homogeneidad del kernel que da cuenta de la reactividad de los mismos. El comportamiento a tiempos cortos se refleja en la velocidad cinética de agregación, obtenida del escalado temporal del primer cumulante de la función de autocorrelación de la intensidad dispersada.
- El estudio de los procesos de agregación en ausencia de proteína se abordó en el cuarto capítulo. El escalado espacial y el temporal se observó en todas las situaciones experimentales. Se comprobó la existencia de una pequeña interacción residual entre las partículas del látex agregando a en diferentes condiciones de la fase acuosa. Esa interacción residual, que tiene su origen en un apantallamiento incompleto de la carga superficial del látex, se reflejó tanto en los parámetros cinéticos como en la dimensión fractal de los agregados. Sin embargo,

el efecto observado fue pequeño y dentro de los errores experimentales se considera que el comportamiento del látex en la agregación no se ve influenciado en gran medida por el pH del medio.

El objetivo de este capítulo fue el estudio de los procesos de agregación controlados por fuerzas tipo DLVO. Al variar la concentración de electrolito de la fase acuosa, se observó una transición gradual desde el régimen DLCA al RLCA, según disminuía el apantallamiento de la carga superficial de las partículas. Para agregación rápida, el grado de homogeneidad del kernel era prácticamente cero y los agregados formados presentaban una estructura fractal ramificada caracterizada por $d_f \sim 1.75 - 1.80$. También la velocidad de agregación obtenida estaba en buen acuerdo con los valores aceptados en la literatura para agregaciones controladas por la difusión de los agregados. A concentraciones menores de electrolito, el parámetro λ alcanzó el valor de 0.5 para agregaciones lentas, no observándose en ningún caso $\lambda = 1$ que es el valor teórico aceptado para un régimen de agregación RLCA. Los agregados formados en estas condiciones presentaban una estructura interna más compacta que se cuantificó en un aumento progresivo de la dimensión fractal, obteniéndose $d_f \sim 2.2$ para las agregaciones más lentas. El cambio gradual observado tanto en λ como en d_f también se obtuvo en k_c , como consecuencia de un descenso en la velocidad de agregación del sistema cuando disminuía el apantallamiento de la carga superficial y por tanto aumentaba la importancia de las interacciones entre partículas.

- En el capítulo quinto se aborda el estudio de los procesos de agregación en un sistema coloidal modificado superficialmente mediante la adsorción de proteínas. Es este el tema central de la tesis y donde se aplicará todo el desarrollo expuesto en capítulos previos. Se divide en tres bloques dependiendo del estado de carga neta de la proteína adsorbida. En cada parte, se estudia la agregación del sistema variando el apantallamiento de la carga superficial, el grado de recubrimiento y el tipo de proteína adsorbida. La influencia de estos factores en la desestabilización del sistema, se cuantifica mediante los parámetros cinéticos, λ y k_c , y el parámetro estructural, d_f . Para cada situación experimental, se determinó la aportación de los mecanismos de coagulación, floculación débil y floculación por puenteo como una función del grado de recubrimiento.

En presencia de proteína se forman agregados más compactos que los obtenidos controlados por fuerzas DLVO únicamente. Las macromolé-

culas adsorbidas dan origen a la aparición de interacciones estéricas y elásticas que deben de ser consideradas en adición a las interacciones electrostáticas repulsivas y las atractivas de London van der Waals. En esta situación, los monómeros dentro del agregado se reorganizan dando lugar a estructuras más compactas. El tipo de BSA adsorbida influyó notablemente en la estructura de los agregados, siendo más ramificados los que crecen cuando la proteína está en estado monomérico.

A altas fuerzas iónicas la evolución del sistema está controlado por la difusión de los agregados mayoritariamente, aunque en presencia de proteína se observan ligeras desviaciones del régimen DLCA. Cuando disminuye la concentración de electrolito en el medio y la proteína tiene carga neta nula, crece la velocidad de agregación del sistema alcanzando, a muy baja fuerza iónica, valores superiores al aceptado para agregación rápida. En estos casos, el grado de homogeneidad del kernel es negativo indicando un predominio de las interacciones entre agregados pequeños. Estos comportamientos se observaron sobre todo con la *BSA-p* que es donde existe un mayor número de dominios de carga con signo opuesto. Monómeros recubiertos completamente mantienen la estabilidad del coloide debido a interacciones repulsivas de origen estérico. Sin embargo, esta estabilidad se perdía cuando la concentración de electrolito en el medio no era suficiente para apantallar la carga superficial. El análisis de todos estos resultados parecía indicar la existencia de una interacción atractiva de origen electrostático.

Para confirmar o desechar la hipótesis anterior, se repitieron todas las series con diferentes condiciones electroquímicas de la fase acuosa, ahora la carga neta de las proteínas era positiva. A altos recubrimientos iniciales, las interacciones estéricas mantenían la estabilidad del sistema. A recubrimientos bajos e intermedios se encontraban comportamientos similares a los observados a *pH* 4.8, de nuevo los mecanismos de agregación se caracterizaban por valores negativos del grado de homogeneidad. En estas condiciones también existen dominios superficiales con carga eléctrica de diferente signo, la proteína cargada positivamente y la superficie del látex no recubierta con carga negativa.

Finalmente, el estudio se concluyó repitiendo todas las series a *pH* 9, donde la carga neta de la *BSA* es negativa al igual que la del látex. En estas condiciones las agregaciones se caracterizaron por valores

positivos de λ que iba creciendo según aumentaban las interacciones entre partículas. A recubrimientos altos el sistema permanecía estable.

El mecanismo de agregación predominante fue la agregación por puente a recubrimientos intermedios. Cuando la proteína tiene carga neta nula y a bajas fuerzas iónicas, la floculación débil es el mecanismo que da lugar a los agregados a altos recubrimientos iniciales. En cuanto al recubrimiento, se observó que cuando la superficie de la partículas se recubría menos del 50 % la agregación se favorecía considerablemente.

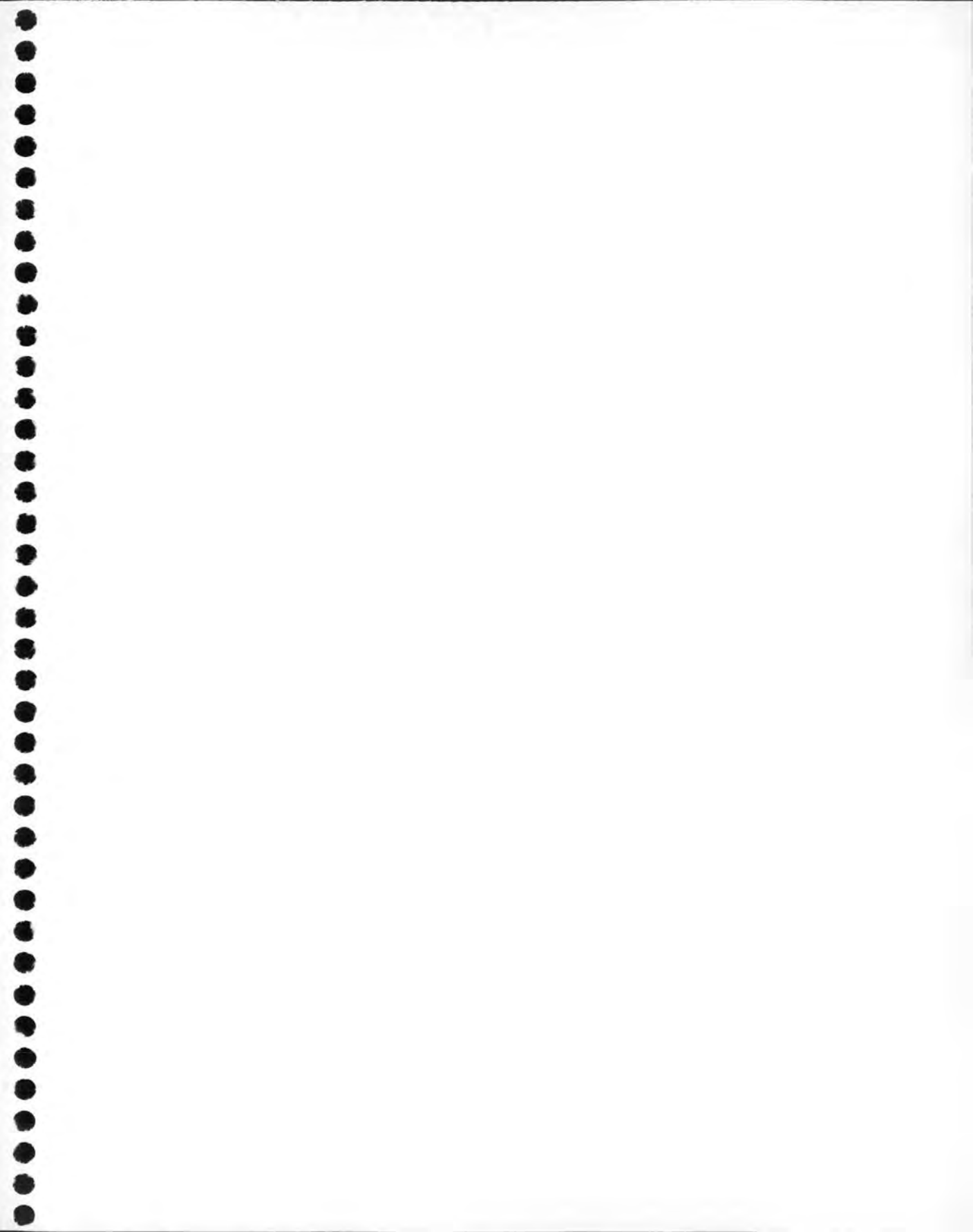
- El último capítulo está dedicado al estudio más profundo de las estructuras fractales a través del coeficiente estructural. Este parámetro, bastante descuidado en la bibliografía, presenta un especial interés al dar cuenta de la diferente posición ocupada por los monómeros dentro de dos agregados con igual dimensión fractal. Para obtener este parámetro se planteó la caracterización temporal del coeficiente de difusión mediante una expresión que combinaba las características cinéticas y estructurales de la agregación. El problema principal a resolver fue la determinación de la población de los agregados que pudiera describir la variedad de condiciones experimentales expuestas en el capítulo quinto. La solución se planteó mediante la resolución numérica de la ecuación de Smoluchowski a partir de un kernel propuestos. El mejor ajuste teoría-experimento permitió obtener el coeficiente estructural de los agregados y, a partir de él, se pudo estimar la separación entre las superficie de los monómeros que componen el agregado.





Apéndice





Apéndice A

Función densidad de probabilidad

Debido a la naturaleza aleatoria de los procesos de agregación, es difícil conocer en cada instante la posición exacta de todas las partículas que componen el sistema. Esta indeterminación hace imposible resolver el sistema de ecuaciones de Newton que proporciona la evolución del sistema. Entonces, el estudio de los procesos de agregación se realiza desde una óptica probabilística, determinando magnitudes promedio que caractericen el sistema.

Imaginemos un conjunto de sistemas con N partículas cada uno y que sean macroscópicamente idénticos. Las variables termodinámicas para cada sistema son las mismas, pero naturalmente microscópicamente cada uno de los sistemas está en un estado diferente, es decir, las coordenadas de posición y los momentos de las partículas en cada sistema y en un determinado instante son diferentes. El espacio de las fases para partículas esféricas se define como un espacio de $6N$ -dimensiones ($3N$ posiciones y $3N$ momentos) por cada uno de los sistemas. Los valores instantáneos de las posiciones y momentos especifican el microestado de un sistema, y está representado por un punto simple en el espacio de las fases. La evolución de las posiciones y momentos en un sistema están descritos por una curva en el espacio de las fases. Supongamos que se hace una fotografía de todo el conjunto de sistemas, y que el microestado de cada uno de ellos en el conjunto está determinado a partir de esa fotografía. De esta forma, a cada uno de los sistemas se le asigna un punto simple en el espacio de las fases, resultando una distribución de puntos del conjunto. La densidad de puntos es proporcional a la probabilidad de encontrar un sistema simple en un microestado y en un tiempo particular. Se define la *función densidad de probabilidad*, $P(\vec{X}, t)$

de encontrar un sistema con esas propiedades macroscópicas [27] como

$$P(\vec{X}, t) d\vec{X} = \text{probabilidad de que las posiciones y momentos} \\ \text{estén en } (\vec{X}, \vec{X} + d\vec{X}) \text{ en un tiempo } t \quad (\text{A.1})$$

donde $\vec{X} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ y su diferencial se expresa como $d\vec{X} = (d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N, d\vec{p}_1, \dots, d\vec{p}_N)$. La función densidad de probabilidad debe estar normalizada cuando se integre sobre la variable \vec{X} ,

$$\int d\vec{X} P(\vec{X}, t) = 1 \quad (\text{A.2})$$

Se define una función $f \equiv f(\vec{X})$ de las posiciones y de los momentos. La variable macroscópica correspondiente a esta función se obtiene promediando sobre la colectividad, y está dada por [4]

$$\langle f \rangle = \int d\vec{X} P(\vec{X}, t) f(\vec{X}) \quad (\text{A.3})$$

También se puede definir la función densidad de probabilidad para una variable estocástica f en lugar de para \vec{X} , reescribiendo la anterior ecuación como

$$\langle f \rangle = \int df P(f, t) f \quad (\text{A.4})$$

Esta función densidad de probabilidad está relacionada con la anterior, de la forma

$$P(f, t) = \int d\vec{X} P(\vec{X}, t) \delta(f - f(\vec{X})) \quad (\text{A.5})$$

como se puede comprobar sustituyéndola en la ecuación A.4, y considerando que $\int df \delta(f - f(\vec{X})) f = f(\vec{X})$. La expresión A.5 para $P(f, t)$ es simplemente un contador de la extensión del subconjunto en el espacio de las fases, donde $f(\vec{X})$ toma un valor numérico particular f , pesado con la densidad local de puntos.

En ocasiones resulta interesante trabajar con una función densidad de probabilidad que establece las siguientes relaciones:

$$P(\vec{X}, t, \vec{X}_0, t_0) d\vec{X} d\vec{X}_0 = \text{probabilidad de que las posiciones} \\ \text{y momentos estén en } (\vec{X}, \vec{X} + d\vec{X}) \\ \text{en un tiempo } t \text{ y en } (\vec{X}_0, \vec{X}_0 + d\vec{X}_0) \\ \text{en un tiempo } t_0 < t \quad (\text{A.6})$$

Por definición la conexión con la primera función densidad de probabilidad es,

$$P(\vec{X}, t) = \int d\vec{X}_0 P(\vec{X}, t, \vec{X}_0, t_0) \quad (\text{A.7})$$

Equivalentemente, se puede definir la función densidad de probabilidad como $P(f, t, g, t_0)$ donde f y g son dos funciones y $P(f, t) = \int dg P(f, t, g, t_0)$. Dos variables estocásticas son estadísticamente independientes cuando cumplen $P(f, t, g, t_0) = P(f, t) P(g, t_0)$. El promedio sobre la comunidad, $\langle fg \rangle$, viene dada por el producto de los promedios $\langle f \rangle$ y $\langle g \rangle$. Para intervalos temporales muy grandes, $t - t_0$, las funciones de fase son siempre estadísticamente independientes.

A.1 Función densidad de probabilidad condicional

Consideremos de nuevo la imagen de la colectividad anterior que permitió determinar el microestado de cada uno de los sistemas en la colectividad. Consideremos únicamente aquellos sistemas que en un tiempo $t_0 < t$ estaban en un microestado particular \vec{X}_0 . Este subconjunto de sistemas en la colectividad es ella misma una colectividad, y la función densidad de probabilidad para este nuevo conjunto viene dada por A.6. La función densidad de probabilidad para \vec{X} tienen la restricción de que el sistema estaba en un microestado \vec{X}_0 en un tiempo t_0 . Estas son las llamadas *funciones densidad de probabilidad condicionales* y se notan como $P(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)$. Por tanto,

$$P(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0) d\vec{X} = \text{la probabilidad de que las posiciones y momentos estén en } (\vec{X}, \vec{X} + d\vec{X}) \text{ en un tiempo } t \text{ dado que sus valores fueron } \vec{X}_0 \text{ en un tiempo } t_0 < t \quad (\text{A.8})$$

De forma análoga, se define $P(f, t | f_0, t_0)$ como la probabilidad de que la función tome el valor f en un tiempo t si valía f_0 en t_0 .

Por definición la conexión entre la función densidad de probabilidad condicional y la discutida en A.6 es

$$P(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0) = \frac{P(\vec{X}, t, \vec{X}_0, t_0)}{P(\vec{X}_0, t_0)} \quad (\text{A.9})$$

El promedio sobre la colectividad de la función densidad de probabilidad de una función estocástica f , si $f = f_0$ en un tiempo t_0 , se nota como $\langle f \rangle_{f_0}$,

$$\langle f \rangle_{f_0} = \int df P(f, t | f_0, t_0) f \quad (\text{A.10})$$

Este promedio suele ser función del tiempo. La función f evoluciona en tiempo de forma diferente para cada sistema de la colectividad, puesto que hay algunos microestado diferentes \vec{X}_0 que satisfacen $f_0 = f(\vec{X}_0)$. El promedio de la colectividad es la media de todas las posibles evoluciones.

A.2 Función densidad de probabilidad reducida

Es frecuente encontrar promedios de variables estocásticas que son funciones de una o de solo dos coordenadas de posición. La media de la colectividad de una función de fase con dos coordenadas de posición, \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , es

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_2 P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

donde

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \int d\vec{r}_3 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{A.12})$$

P_2 se conoce como *función densidad de probabilidad de dos partículas* o simplemente como *función densidad de probabilidad de segundo orden*. De forma análoga, el promedio sobre la colectividad de las funciones de fase de justo una coordenada de posición son promedios con respecto a la función densidad de probabilidad reducida de primer orden,

$$P_1(\vec{r}_1, t) = \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{A.13})$$

Las funciones densidad de probabilidad reducidas de orden mayor, como por ejemplo $P_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t)$ se define de forma similar.

La probabilidad de encontrar una partícula en una posición \vec{r} y en un tiempo t es proporcional a la densidad macroscópica $\rho(\vec{r}, t)$, que es el promedio en número de partículas por unidad de volumen en \vec{r} y en un tiempo t

$$P_1(\vec{r}_1, t) = \frac{1}{N} \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{A.14})$$

De las ecuaciones A.13 y A.14, se observa que la densidad de partículas se determina conociendo la posición de cada partícula independientemente de la posición de las demás

$$\begin{aligned} P_1(\vec{r}_1, t) &= \frac{1}{N} \rho(\vec{r}, t) \\ &= \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Cuando el sistema está en equilibrio térmico, la función densidad de probabilidad para las coordenadas de posición se hace independiente del tiempo y es proporcional a la distribución de Boltzmann

$$P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp\{-\beta\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\}}{Q(N, T, V)} \quad (\text{A.16})$$

donde $\beta = 1/k_B T$ con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. $Q(N, T, V)$ es la función de partición en la colectividad canónica

$$Q(N, T, V) = \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \exp\{-\beta\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\} \quad (\text{A.17})$$

Cuando la energía potencial total Φ se conoce, la función densidad de probabilidad reducida se puede calcular para sistemas en equilibrio, sin embargo las integrales en las ecuaciones A.13 y A.12 son muy complicadas. El principal propósito de la mecánica estadística del equilibrio es encontrar buenas aproximaciones para las primeras funciones densidad de probabilidad reducida para sistemas en equilibrio, bien desde las ecuaciones A.13 y A.12 o bien por otros medios.

A.3 Función de correlación de pares

En el apartado anterior se ha estudiado un tipo de función densidad de probabilidad de gran interés en este trabajo, como es la densidad macroscópica $\rho(\vec{r}, t)$. Ahora se estudia otro tipo también de gran importancia, como es la *función de correlación de pares*, $g(r, t)$, que se define para tener en cuenta la interacción entre partículas. Si no existe interacción entre las partículas, la función densidad de probabilidad en posiciones para dos partículas, $P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ se podría escribir como el producto de las densidades de probabilidad de cada una de ellas por separado. Sin embargo, al existir interacción, se debe tener en cuenta la correlación entre las partículas mediante la llamada función de correlación de pares

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = P_1(\vec{r}_1, t) P_1(\vec{r}_2, t) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (\text{A.18})$$

De forma análoga, la función de correlación de tres partículas g_3 considera los efectos de interacciones para la función densidad de probabilidad de orden tres, P_3 ,

$$\begin{aligned} P_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) &= P_1(\vec{r}_1, t) P_1(\vec{r}_2, t) P_1(\vec{r}_3, t) g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) \\ &= \frac{1}{N^3} \rho(\vec{r}_1, t) \rho(\vec{r}_2, t) \rho(\vec{r}_3, t) g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Para distancias grandes entre dos partículas, no existe interacción entre las partículas y la función de correlación de pares toma el valor 1. En el caso de fluidos isotrópicos y homogéneos en equilibrio, la función de correlación de pares depende únicamente de $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ y puede ser desarrollada como una serie de potencias de la densidad $\bar{\rho} = N/V$ como

$$g(r) = g_0(r) + \bar{\rho}g_1(r) + \bar{\rho}^2g_2(r) + \dots \quad (\text{A.20})$$

El término $g_0(r)$ describe las interacciones entre dos partículas sin considerar los efectos de las demás. Esta es importante en el caso de sistemas diluidos donde las interacciones entre tres o más partículas son despreciables. De acuerdo con A.14 y A.17, con $P_1 \equiv 1/V$, se obtiene

$$g_0(r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = V^2 \frac{\exp\{-\beta V(r)\}}{\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp\{-\beta V(r)\}} \quad (\text{A.21})$$

donde $V(r)$ es la energía potencial de una colectividad de justamente dos partículas, llamada potencial de interacción par. Notemos que

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp\{-\beta V(r)\} &= \int d\vec{r}_2 \int d(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \exp\{-\beta V(r)\} \\ &= V \left\{ \int d\vec{r} [\exp\{-\beta V(r)\} - 1] + V \right\} \\ &\approx V^2 \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

puesto que la integral en la última ecuación es de orden R_V^3 , con R_V el intervalo del potencial de interacción par, por tanto

$$g_0(r) = \exp\{-\beta V(r)\} \quad (\text{A.23})$$

que es la función de correlación de pares y se puede utilizar para calcular promedios de la colectividad en sistemas diluidos. En general, esta función no incluye interacciones de órdenes mayores.

Bibliografía

- [1] José Aguilar Peris. *Diccionario de Física*. Alhambra, Madrid, 1987.
- [2] S. G. Ash y E. J. Clayfield. *J. Colloid Interface Sci.*, **55**:645, 1976.
- [3] D. Asnaghi, M. Carpineti, M. Giglio y M. Sozzi. *Phys. Rev. A*, **45**:1018, 1992.
- [4] R. Balescu. *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*. John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [5] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten y F. Leyvraz. *Phys. Rev. Lett.*, **58**(0):274-277, 1987.
- [6] H. Benoit, R. Ullman y A. J. de Vries. *J. Chem. Phys.*, **59**:889, 1962.
- [7] A. A. Berlin, V. N. Kislenko y M. A. Moldovanov. *Colloid Polym. Sci.*, **270**:1042, 1992.
- [8] B. Berne y R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley Interscience, New York, 1990.
- [9] G. Bolle, C. Cametti, P. Codastefano y P. Tartaglia. *Phys. Rev. A*, **35**(2):837-841, 1987.
- [10] R. Botet y R. Jullien. **17**:2517, 1984.
- [11] M. L. Broide. *Experimental Study of Aggregation Kinetics: Dynamic Scaling of Measured Cluster-Size Distributions*. Tesis Doctoral, Massachusetts Institute of Technology, U.S.A., 1988.
- [12] M. L. Broide y R. J. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **64**(17):2026-2029, 1990.
- [13] M. L. Broide y R. J. Cohen. *J. Colloid Interface Sci.*, **153**(2):493-508, 1992.
- [14] J. Cai, N. Lu y C. M. Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **171**:470, 1995.
- [15] J. Callejas-Fernández, M. Tirado-Miranda, A. Schmitt y A. Fernández-Barbero. *Anales de Física*, **94**(2):73, 1998.
- [16] M. Carpineti y M. Giglio. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **46**:73, 1993.
- [17] S. Chandrasekhar. **15**:1, 1943.
- [18] D. L. Chapman. **25**:475, 1913.

- [19] S. H. Chen y J. Teixeira. *Phys. Rev. Lett.*, **57**:2583, 1986.
- [20] Benjamin Chu. *Laser Light Scattering*. Academic Press, Inc., London, 2ª edición, 1991.
- [21] V. S. J. Craig. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **129**:75, 1997.
- [22] B. V. Derjaguin. **69**:155, 1934.
- [23] B. V. Derjaguin y L. Landau. **14**:633, 1941.
- [24] B. V. Derjaguin y L. Landau. **11**:802, 1941.
- [25] B. V. Derjaguin, Y. Radinovich y NN. V. Churaev. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**:63, 1982.
- [26] J. K. G. Dhont. *Physica A*, **120**:238, 1983.
- [27] J. K. G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [28] A. Di Biasio, G. Bolle, C. Cametti, P. Codastefano, F. Sciortino y P. Tartaglia. *Phys. Rev. E*, **50**(2):1649–1652, 1994.
- [29] E. Dickinson y L. Eriksson. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**:1, 1991.
- [30] R. L. Drake. A general mathematical survey of the coagulation equation. Presentado en G. M. Hidy y J. R. Brock, editores, *Topics in Current Aerosol Research*. Pergamon Press, New York, 1972.
- [31] S. S. Dukhin y M. Semnikhin. **32**:360, 1970.
- [32] I. E. Dzyaloshinski, E. M. Lifshitz y L. P. Pitaevski. **10**:165, 1961.
- [33] R. Eienthal y M. J. Danson. *Enzyme Assays. A practical Approach*, tomo 8. Oxford University Press, 1993.
- [34] O. El Gholabzouri. *Efecto de la composición del medio líquido sobre las propiedades electrocinéticas de los sistemas coloidales modelo*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1998.
- [35] A. V. Elgersma, R. L. J. Zsom, W. Norde y J. Lyklema. *J. Colloid Interface Sci.*, **138**:145, 1990.
- [36] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia y R. A. Williams. *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1995.
- [37] M. H. Ernst. Kinetics of clustering in irreversible aggregation. Presentado en L. Pietronero y Tosatti E., editores, *Fractals in Physics*. North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [38] M. H. Ernst, R. M. Ziff y E. M. Hendriks. *J. Colloid Interface Sci.*, **97**:266, 1984.
- [39] F. Evans y H. Wennerström. *The Colloidal Domain*. Wiley-VCH, New York, 2ª edición, 1999.

- [40] F. Family y D. P. Landau. *Kinetics of Aggregation and Gelation*. North-Holland, Amsterdam, 1984.
- [41] F. Family, P. Meakin y T. Vicsek. *J. Chem. Phys.*, **83**(8):4144-4150, 1985.
- [42] A. Fernández Barbero, M. Cabrerizo, R. Martínez y R. Hidalgo Álvarez. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**:269, 1993.
- [43] A. Fernández Barbero. *Estudio de agregación en fluidos complejos: Escalado espacial y temporal*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1994.
- [44] A. Fernández Barbero, M. A. Cabrerizo Vílchez, R. Martínez García y R. Hidalgo Álvarez. *Phys. Rev. E*, **53**(5B):4981-4989, 1996.
- [45] A. Fernández Barbero, A. Martín Rodríguez, J. Callejas Fernández y R. Hidalgo Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **162**:257, 1994.
- [46] Antonio Fernández Barbero, Artur Schmitt, Miguel Ángel Cabrerizo Vílchez y Rafael Martínez García. *Physica A*, **230**(1-2):53-74, 1996.
- [47] A. Fick. *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie*, **94**:59, 1855.
- [48] R. Finsy. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **52**:79-143, 1994.
- [49] E. W. Fischer. **160**:120, 1958.
- [50] R. Forrest y T. A. Witten. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **12**:L109, 1979.
- [51] S. K. Friedlander. *Smoke, Dust and Haze*. Wiley-Interscience, New York, 1977.
- [52] S. K. Friedlander y C. S. Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, **22**:126, 1966.
- [53] F. Galisteo. *Adsorción de proteínas sobre coloides modelo*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1992.
- [54] A. E. González. *Phys. Lett. A*, **171**:293-297, 1992.
- [55] G. Götty. **9**:457, 1910.
- [56] J. Gregory. *Crit. Rev. Envir. Control*, **19**(3):185, 1989.
- [57] M. Guzman, M. A. Martín, M. Morán y M. Reyes. *Estructuras Fractales y sus aplicaciones*. Editorial Labor, S.A., Barcelona, 1993.
- [58] H. C. Hamaker. **4**:1058, 1937.
- [59] B. D. Hames y D. Rickwood. *Gel Electrophoresis of Protein. A practical Approach*. Oxford University Press, 1990.
- [60] E. M. Hendriks, M. H. Ernst y R. M. Ziff. **31**:519, 1983.
- [61] D. C. Henry. **25**:106, 1931.
- [62] R. Hidalgo Álvarez, F. J. de las Nieves, A. J. Van der Linde y B. H. Bijsterbosch. *Colloid Polym. Sci.*, **267**:853, 1989.

- [63] R. Hidalgo Álvarez, A. Martín, A. Fernández, D. Bastos, F. Martínez y F. J. de las Nieves. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **67**:1-118, 1996.
- [64] R. Hogg. *J. Colloid Interface Sci.*, **102**(1):232, 1984.
- [65] R. Hogg, T. W. Healy y D. W. Fuerstenau. *Trans. Faraday Soc.*, **62**:1638, 1966.
- [66] H. Holthoff, A. Schmitt, A. Fernández Barbero, M. Borkovec, M. A. Cabrerizo Vílchez, P. Schurtenberger y R. Hidalgo Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **192**(2):463-470, 1997.
- [67] E. P. Honig, G. J. Roeberson y P. H. Wiersema. *J. Colloid Interface Sci.*, **36**:97, 1971.
- [68] E. Hückel. **25**:204, 1924.
- [69] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [70] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press Ltd., London, 2ª edición, 1992.
- [71] E. Jakeman, C. J. Oliver y R. E. Pike. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **3**:45, 1970.
- [72] R. Jullien y R. Botet. *Aggregation and Fractal Aggregation*. World Scientific, 1987.
- [73] Milton Kerker. *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic Press, Inc., London, 1969.
- [74] M. Kolb. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(17):1653-1656, 1984.
- [75] M. Kolb, R. Botet y R. Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:1123, 1983.
- [76] D. E. Koppel. *J. Chem. Phys.*, **57**(11):4814-4820, 1972.
- [77] A. S. Kyriakidis, S. G. Yiantsios y A. J. Karabelas. *J. Colloid Interface Sci.*, **195**:299, 1997.
- [78] V. K. La Mer. *Disc. Faraday Soc.*, **42**:248, 1966.
- [79] V. K. La Mer y R. H. Smellie. *J. Colloid Sci.*, **11**:704, 1956.
- [80] F. S. Lai, S. K. Friedlander, J. Pich y G. M. Hidy. *J. Colloid Interface Sci.*, **39**:395, 1972.
- [81] F. Leyvraz y J. Tschudi. *Phys. Rev. A*, **15**:1951, 1982.
- [82] E. M. Lifshitz. **2**:73, 1956.
- [83] M. Y. Lin. *Phys. Rev. Lett.*, **A41**:2005, 1990.
- [84] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein y P. Meakin. *Phys. Rev. A*, **41**(4):2005-2020, 1990.
- [85] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. Klein, R. C. Ball y P. Meakin. **2**:3093-3113, 1990.

- [86] Lindner y Zemb, editores. *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*. North-Holland, 1991.
- [87] F. London. **63**:245, 1930.
- [88] Pashley R. M. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**:153, 1981.
- [89] Pashley R. M. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**:531, 1981.
- [90] Pashley R. M. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**:57, 1982.
- [91] B. B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco, 1982.
- [92] J. E. Martin. *Phys. Rev. A*, **36**:3415, 1987.
- [93] J. E. Martin, J. P. Wilconson, D. Schaefer y J. Odinek. *Phys. Rev. A*, **41**:4379, 1990.
- [94] J. A. Martín Molina. *Mecanismos de estabilidad coloidal: Teoría y aplicación a inmunoensayos*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1999.
- [95] A. Martín Rodríguez. *Síntesis, caracterización y aplicaciones de coloides poliméricos funcionalizados*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1993.
- [96] P. Meakin. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:1119, 1983.
- [97] P. Meakin. *Phys. Rev. B*, **29**:2930, 1984.
- [98] P. Meakin. **65**(2):237-267, 1992.
- [99] P. Meakin, Z. Chen y J. M. Deutch. *J. Chem. Phys.*, **82**:3786, 1985.
- [100] P. Meakin y M. H. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **60**(24):2503-2506, 1988.
- [101] B. R. Midmore, D. Diggins y R. J. Hunter. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**:521, 1988.
- [102] A. Molski. *Colloid Polym. Sci.*, **267**:371, 1989.
- [103] Walter J. Moore. *Physical Chemistry*. Longman Group Ltd., Harlow, Inglaterra, 5ª edición, 1972.
- [104] B.M. Moudgil, B.D. Shah y H.S. Soto. *J. Colloid Interface Sci.*, **119**(2):466, 1987.
- [105] M. G. Noro y D. Frenkel. *Europhys. Lett.*, **48**(3):332, 1999.
- [106] R. W. O'Brien y L. R. White. **74**:1607, 1978.
- [107] G. Odriozola. *Agregación reversible de sistemas coloidales en medios binarios*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2000.
- [108] G. Odriozola, M. Tirado Miranda, A. Schmitt, F. Martínez-López, J. Callejas Fernández, R. Martínez García y R. Hidalgo Álvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **240**:90, 2001.

- [109] C. Oh y C. M. Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **193**:17, 1997.
- [110] B. J. Olivier y C. M. Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**(1):139-146, 1990.
- [111] J. L. Ortega Vinuesa. *Estabilidad coloidal de interfases estructuradas: aplicación a inmunoensayos*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1995.
- [112] J. L. Ortega Vinuesa, P. Tengvall y I. Lundström. *J. Colloid Interface Sci.*, **207**:228, 1998.
- [113] J. L. Ortega Vinuesa, P. Tengvall y I. Lundström. *Thin Solid Films*, **324**:257, 1998.
- [114] J.T.G. Overbeek. tomo tomo 1. Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [115] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Plenum Press, Londres, 1985.
- [116] J. M. Peula García. *Mecanismos de Estabilidad en Fluidos Coloidales Sensibilizados*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1995.
- [117] A. M. Puertas, A. J. Maroto, F. J. Fernández Barbero y F. J. de las Nieves. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **151**:473, 1999.
- [118] A. M. Puertas, A. J. Maroto, F. J. Fernández Barbero y F. J. de las Nieves. *Phys. Rev. E*, **59**:1943, 1999.
- [119] P. Pusey y J. G. Rarity. **62**:411, 1987.
- [120] M. Quesada, J. Puig, J.M. Delgado, J.A. Molina y R. Hidalgo Álvarez. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **8**:303, 1997.
- [121] M. Quesada Pérez. *Estructuras en líquidos coloidales: Interacción entre partículas y cargas efectivas*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1999.
- [122] J. G. Rarity y R. J. G. Seabrook. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **89**:423, 1989.
- [123] J. Revilla, A. Elaïssari, P. Carriere y C. Pichot. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**:405, 1996.
- [124] M. Salou, B. Siffert y A. Jada. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **142**:9, 1998.
- [125] A. Schmitt, A. Fernández Barbero, M.A. Cabrerizo Vilchez y R. Hidalgo Álvarez. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **110**:105, 1998.
- [126] A. Schmitt, G. Odriozola, A. Moncho-Jordá, J. Callejas Fernández, R. Martínez García y R. Hidalgo Álvarez. *Phys. Rev. E*, **62**(6):8335-8343, 2000.
- [127] T. Schumann. **66**:195, 1940.
- [128] J. E. Seebergh y J. C. Berg. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **100**:139-153, 1995.
- [129] H. Shirahama, K Takeda y T. Suzawa. *J. Colloid Interface Sci.*, **109**:552, 1986.

- [130] R. H. Smellie y V. K. La Mer. *J. Colloid Sci.*, **23**:589, 1958.
- [131] H. Sonntag y K. Streng. *Coagulation Kinetics and Structure Formation*. Plenum Press, New York, 1987.
- [132] C. Sorensen y G. Roberts. *J. Colloid Interface Sci.*, **186**:447, 1997.
- [133] C. M. Sorensen y T. W. Taylor. *Phys. Rev. A*, **33**(2):1411–1413, 1986.
- [134] L. A. Spielman. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**:562, 1970.
- [135] O. Stern. **30**:508, 1924.
- [136] A. Swerin, L. Ödberg y L. Wägberg. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **113**:25, 1996.
- [137] T. W. Taylor y C. M. Sorensen. *Phys. Rev. A*, **36**:5415, 1987.
- [138] M. Thorn y M. Seesselberg. *Phys. Rev. Lett.*, **72**(22):3622, 1994.
- [139] M. Tirado Miranda. *Agregación en fluidos coloidales: Escalado dinámico en estructuras fractales*. Memoria de Licenciatura, Universidad de Granada, 1997.
- [140] M. Tirado Miranda, A. Schmitt, J. Callejas Fernández y A. Fernández Barbero. *Langmuir*, **15**:3437–3444, 1999.
- [141] M. Tirado Miranda, A. Schmitt, J. Callejas Fernández y A. Fernández Barbero. *Langmuir*, **16**:7541, 2000.
- [142] A. Valstar, M. Almgren, W. Brown y M. Vasilescu. *Langmuir*, **16**:922, 2000.
- [143] H.C. Van der Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover, 1981.
- [144] J. D. van der Waals. pág. 132, 1909.
- [145] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst. **18**:2779, 1985.
- [146] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **54**(13):1396–1399, 1985.
- [147] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst. **50**(1/2):295–329, 1988.
- [148] B. M. Verdegan y M. A. Anderson. *J. Colloid Interface Sci.*, **25**:372–381, 1993.
- [149] E. J. W. Verwey y J. T. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, 1948.
- [150] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore, 2ª edición, 1992.
- [151] T. Vicsek y F. Family. *Phys. Rev. Lett.*, **52**(19):1669–1672, 1984.
- [152] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmet y A. Jones. *Colloids Surf.*, **17**:261, 1986.
- [153] G. K. Von Schulthess, G. B. Benedek y R. W. DeBlois. *Macromolecules*, **13**:939, 1980.
- [154] M. von Smoluchowski. **17**:557, 1916.

- [155] M. von Smoluchowski. *92*:129-168, 1917.
- [156] C. S. Wang y S. K. Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **24**:170, 1967.
- [157] R. C. Weast, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Florida, 61^a edición, 1981.
- [158] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin y J. Sung. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(17):1657-1660, 1984.
- [159] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin y J. Sung. *Phys. Rev. Lett.*, **54**:1416, 1985.
- [160] D. A. Weitz y M. Oliveria. *Phys. Rev. Lett.*, **52**:1433, 1984.
- [161] L. T. Weng, P. Bertrand, J. J. Stone-Masui y W. E. E. Stone. *Langmuir*, **13**:2943, 1997.
- [162] J. P. Wilcoxon, J. E. Martin y D. W. Schaefer. *Phys. Rev. A*, **39**:2675, 1989.
- [163] P. Wiltzius. *Phys. Rev. Lett.*, **58**:710, 1987.
- [164] T. A. Witten y L. M Sander. *Phys. Rev. Lett.*, **47**:1400, 1981.
- [165] Z. Zhou. *Physica A*, **177**:93, 1991.
- [166] R. M. Ziff. Aggregation kinetics via Smoluchowski's equation. Presentado en F. Family y D. P. Landau, editores, *Kinetics of Aggregation and Gelation*. North-Holland, Amsterdam, 1984.
- [167] R. M. Ziff, M. H. Ernst y E. M. Hendriks. **16**:2293, 1983.