

~~T. Proo. 24/47~~
T 8 44

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS



Departamento de Física Aplicada

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 8/2/00.....
ENTRADA NUM. 457.....

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613385847
N.º Copia i 15921013

*Escalado Temporal en Procesos de
Agregación de Biocoloides*



01 FEB. 2000

Artur Schmitt
TESIS DOCTORAL

Escalado Temporal en Procesos de Agregación de Biocoloides

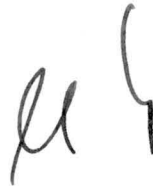
por

ARTUR SCHMITT

DIRECTORES DE LA TESIS



Dr. D. Antonio Fernández Barbero
Prof. Titular de Física Aplicada

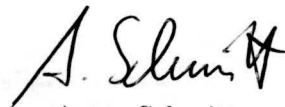


Dr. D. Miguel Cabrerizo Vilchez
Prof. Titular de Física Aplicada



Dr. D. Roque Hidalgo Álvarez
Catedrático de Física Aplicada

Trabajo presentado para aspirar al
GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS FÍSICAS



Artur Schmitt
Granada, Enero de 2000

A mis padres y a Naíma

Agradecimientos

- En primer lugar quiero agradecer al Dr. D. Roque Hidalgo Álvarez haberme dado la oportunidad de llevar a cabo este trabajo de investigación. Sin su confianza en mí, su apoyo continuo y sus consejos hubiera sido imposible realizar esta Tesis.
- Quiero hacer extensivo mi agradecimiento al Dr. D. Miguel Cabrerizo Vílchez que me ayudó, con tanta maestría, a resolver cualquier problema experimental surgido durante la realización de este trabajo.
- Por supuesto, no olvidaré mencionar al Dr. D. Antonio Fernández Barbero con quién he tenido la suerte de compartir innumerables horas no solo de laboratorio. Espero conservar su apoyo, sus consejos y, sin duda, su amistad.
- A mis compañeros Dña. María Tirado Miranda y D. Gerardo Odriozola Prego les agradezco todas las horas de discusión y su gran interés en este trabajo.
- Doy las gracias a D. Miguel Talavera Rubia por su ayuda en la evaluación de las fotos TEM y a D. Antonio Marín Franch por las horas de laboratorio que compartimos durante su estancia como becario de colaboración.
- Agradezco a los Dres. Dña. Jacqueline Forcada, D. Joxe Sarobe y Dña. Rosa Santos, del Grupo de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco, las medidas realizadas con el microscopio electrónico.
- Quiero hacer extensivo mi agradecimiento a todos los que participasteis de alguna forma en este trabajo y que no he podido mencionar personalmente en un espacio tan reducido. Me refiero, especialmente, a todos los compañeros del Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides en el seno del cual se desarrolló este trabajo.
- Doy las gracias a Dña. María José Caballero Gámiz por su aportación a la edición de esta Tesis.
- Agradezco a la Fundación *Gottlieb Daimler-und Karl Benz* y al *Ministerio de Asuntos Exteriores Español* el apoyo económico sin el cual este trabajo de investigación no hubiera sido posible.
- Doy las gracias al Departamento de Física Aplicada y todos los miembros del mismo por haber permitido la realización de esta Tesis.

Índice General

1	INTRODUCCIÓN	1
2	TEORÍA DE AGREGACIÓN	7
2.1	Cinética de agregación	7
2.1.1	La ecuación de Smoluchowski	8
2.1.2	Soluciones exactas	13
2.1.3	Soluciones aproximadas	25
2.1.4	Comparación con las soluciones analíticas conocidas	48
2.2	Descripción microscópica de la agregación	54
2.2.1	Movimiento Browniano y difusión	56
2.2.2	Agregación rápida o limitada por difusión – DLCA	57
2.2.3	Agregación lenta o limitada por reacción – RLCA	64
2.2.4	Agregación en presencia de moléculas adsorbidas	68
2.3	Interacciones entre partículas coloidales	82
2.3.1	La interfase sólido-líquido	82
2.3.2	Teoría de estabilidad coloidal	93
3	ADAPTACIÓN DEL DISPOSITIVO	113
3.1	Principio de funcionamiento	114
3.2	Descripción del estado previo del dispositivo	115
3.2.1	Óptica de entrada	116
3.2.2	Óptica de detección	117
3.2.3	Sistema de adquisición de datos	118
3.2.4	Célula de focalización hidrodinámica	118
3.2.5	Inyector de muestra	119
3.2.6	Tratamiento del agua	119
3.3	Adaptación a medidas de larga duración	121
3.3.1	Sistema óptico	122
3.3.2	Sistema de inyección de agua ultrapura	123
3.3.3	Sistema de inyección de la muestra	124

3.3.4	Programas informáticos de control, adquisición y evaluación de datos	125
3.4	Comprobación, ajuste y calibrado	130
3.4.1	Funcionamiento básico del dispositivo	130
3.4.2	Sistema de inyección de la muestra	135
3.4.3	Ruptura de los agregados	140
3.4.4	Estabilidad a largo tiempo	142
4	MATERIALES Y MÉTODOS	145
4.1	Materiales	145
4.1.1	Preparación de las nanopartículas	145
4.1.2	Preparación de los agentes coagulantes	157
4.2	Prep. de los complejos partícula-proteína	158
4.3	Procedimiento experimental	163
4.4	Obtención de información cinética	164
4.4.1	Velocidad inicial de agregación	164
4.4.2	Parámetros de escalado temporal	166
5	AGREGACIÓN CONTR. POR FUERZAS DLVO	185
5.1	Concentración inicial de partículas	185
5.1.1	Condiciones experimentales y distribuciones de tamaño obtenidas	186
5.1.2	Constante inicial de agregación	187
5.1.3	Comparación con soluciones analíticas	188
5.1.4	Escalado temporal	190
5.1.5	Discusión y resumen	195
5.2	Dependencia con la conc. electrolítica	199
5.2.1	Condiciones experimentales y distribuciones de tamaño obtenidas	200
5.2.2	Constante inicial de agregación	200
5.2.3	Comparación con soluciones analíticas	205
5.2.4	Escalado temporal	210
5.2.5	Discusión y resumen	217
5.3	Dependencia con el pH de la fase acuosa	219
5.3.1	Condiciones experimentales y distribuciones de tamaño obtenidas	219
5.3.2	Constante inicial de agregación	221
5.3.3	Comparación con soluciones analíticas	223
5.3.4	Escalado temporal	228
5.3.5	Discusión y resumen	234

6	AGREGACIÓN EN PRESENCIA DE BSA	237
6.1	Comprobaciones preliminares	238
6.2	Elección de las condiciones experimentales	240
6.3	Resultados experimentales	244
6.3.1	Serie I: AS2/BSA a 0.1 M KCl y pH 5.0	245
6.3.2	Serie II: AS2/BSA a 0.1 M KCl y pH 9.0	259
6.3.3	Serie III: AS8/BSA a 0.1 M KCl y pH 5.0	276
6.3.4	Serie IV: AS8/BSA a 0.1 M KCl y pH 9.0	292
6.3.5	Serie V: AS2/BSA a 1.0 M KCl y pH 5.0	309
6.3.6	Serie VI: AS2/BSA a 1.0 M KCl y pH 9.0	324
6.3.7	Serie VII: AS8/BSA a 1.0 M KCl y pH 5.0	343
6.3.8	Serie VIII: AS8/BSA a 1.0 M KCl y pH 9.0	360
7	RESUMEN Y CONCLUSIONES	381

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El auge de las Ciencias Naturales en la época moderna se debe en gran medida al desarrollo de nuevos instrumentos científicos. Estos no solo permiten medir fenómenos perceptibles con los cinco sentidos sino que también amplían la escala de procesos observables. Con los primeros telescopios, surgidos al principio del siglo XVII, llegó a manos de los científicos un instrumento adecuado para el estudio de fenómenos tan distantes como el movimiento de los planetas del sistema solar. La aparición de microscopios amplió la escala de observación a distancias pequeñas limitadas por la longitud de onda de la luz visible ($\approx 1 \mu m$). Con el descubrimiento de los rayos X y la radiactividad, surgieron técnicas de dispersión de la mencionada radiación que permitieron comprobar la estructura atómica de la materia ($< 1 nm$) y la existencia de partículas subatómicas ($< 1 fm$) [1].

Durante mucho tiempo, el interés de la mayoría de los científicos se centró en fenómenos que ocurrían a estas escalas, dejando de lado el estudio de sistemas mesoscópicos o coloidales con tamaños característicos comprendidos entre $1 nm$ y $1 \mu m$. Este hecho es todavía más sorprendente si se considera la omnipresencia de este tipo de sistemas en la vida diaria y su importancia en el ámbito industrial. Como ejemplo de sistemas con estructuras de tamaño coloidal se pueden mencionar pinturas y tintas, materiales cerámicos, cremas, geles y la mayoría de los alimentos como la leche, la mahonesa y los zumos naturales. Procesos tecnológicos, que ocurren a escala coloidal, son entre otros, la fabricación de papel, la extracción de petróleo, el tratamiento de aguas residuales y la descontaminación de suelos. Por tanto, el reducido interés histórico en el estudio de los sistemas coloidales, mostrado por parte de los científicos, debe buscarse más bien en la falta de técnicas adecuadas para su estudio, dado el alto grado de complejidad que presentan.

Durante las últimas décadas, esta situación ha cambiado y la Ciencia Coloidal se encuentra en el foco de atención de un número de científicos cada vez

mayor. Este interés creciente se debe principalmente al desarrollo de nuevas técnicas experimentales y modelos teóricos para la descripción de sistemas complejos de escala coloidal. El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral se enmarca en el ámbito de esta tendencia y está dedicado al estudio de un aspecto importante en el campo de la Ciencia Coloidal, la agregación. Este tipo de procesos juegan un papel importante no solo en el ámbito de las Ciencias sino también en el mundo de las aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo es el tratamiento de aguas residuales donde es necesario incrementar el tamaño de las partículas contaminantes antes de poder eliminarlas mediante filtración o centrifugación. La coagulación de la sangre e inmunoensayos basados en la reacción antígeno-anticuerpo son otros ejemplos para ilustrar la importancia de este tipo de procesos.

En suspensiones coloidales, el fenómeno de agregación ocurre cuando dos partículas se encuentran debido a su movimiento difusivo y se mantienen unidos dando lugar a un agregado de tamaño mayor. Se habla del régimen de agregación limitada por difusión (DLCA), si cada encuentro conduce a la formación de un enlace estable. Al régimen para el cual la probabilidad de unión es muy inferior a la unidad, se le denomina agregación limitada por reacción (RLCA). Estos regímenes se caracterizan por alcanzar un comportamiento universal tanto en la evolución temporal del proceso como en la morfología de los agregados formados. La estructura ramificada y el alto grado de autosimilitud de los agregados se describe, generalmente, mediante la geometría fractal. Las similitudes presentes en la evolución temporal de las concentraciones de los distintos tipos de agregados permiten reducir la distribución de tamaños a una única curva maestra mediante un cambio de escala. Esta curva se denomina función de escalado y es característica para un proceso de agregación dado.

Las suspensiones coloidales se mantienen estables debido a interacciones repulsivas que contrarrestan a las fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals, impidiendo de tal manera el acercamiento entre partículas. Existe una amplia gama de mecanismos que debilitan las interacciones repulsivas o ayudan a superarlas para permitir de esta forma la unión entre partículas.

La agregación inducida por sal ocurre cuando la doble capa eléctrica asociada a la superficie de las partículas se comprime debido a la presencia de iones en el seno de la fase continua, disminuyendo de esta manera el alcance de las interacciones repulsivas de origen electrostático. Este mecanismo se conoce también como agregación por apantallamiento de carga. La agregación por puenteo debe su nombre a los "puentes" que se forman entre dos partículas cuando una macromolécula se adsorbe simultáneamente en la superficie de ambas. Otros ejemplos de mecanismos de agregación son

la agregación por depleción¹, la agregación por neutralización de carga y la floculación débil entre partículas recubiertas con macromoléculas.

El objetivo de esta Tesis Doctoral consiste en el estudio de las propiedades de escalado temporal presentes en los procesos de agregación controlados por macromoléculas biológicas adsorbidas en la superficie de partículas coloidales. Como sistema experimental modelo, se emplean suspensiones monodispersas de microesferas de poliestireno y la Albúmina de Suero Bovino (BSA). Especial atención se ha prestado a la influencia del grado de recubrimiento con proteína, la importancia de las propiedades superficiales de las partículas soporte y a las características del medio de suspensión.

La evolución temporal de los procesos de agregación se analiza mediante la técnica de detección individualizada de partículas. El hecho de que las teorías de escalado temporal sean válidas únicamente para agregados grandes a tiempos largos, exige la adaptación del dispositivo existente en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, a medidas automatizadas de larga duración. Además, se plantea el problema de ampliar las teorías de agregación conocidas, dado que estas no contemplan la influencia de las macromoléculas adsorbidas.

Esta Memoria de Tesis Doctoral se divide en las siguientes unidades:

Capítulo I: Introducción

Se introduce y justifica el tema de este trabajo de investigación, presentando, además, la estructura del mismo.

Capítulo II: Teoría de agregación de sistemas coloidales

Este capítulo incluye toda la teoría necesaria para la descripción de los procesos de agregación. Su primera parte está dedicada a la descripción cinética de la agregación coloidal usando la ecuación de von Smoluchowski. Se exponen las soluciones exactas correspondientes a los kernel constante, suma y producto. A continuación se discuten las soluciones aproximadas, presentando la teoría de escalado temporal como aproximación para agregados grandes a tiempo largo. La segunda parte de este capítulo corresponde a la descripción microscópica de los procesos de agregación coloidal en base al movimiento Browniano de las partículas. Se

¹Fenómeno de agregación que ocurre en sistemas de partículas coloidales añadiendo macromoléculas no adsorbentes. En este caso, el empobrecimiento de macromoléculas en la zona de contacto entre dos partículas genera una fuerza atractiva debido a la presión osmótica.

definen los conceptos de agregación limitada por difusión (DLCA) y reacción (RLCA), para los cuales la teoría de agregación se amplía para la descripción de procesos de agregación en presencia de macromoléculas adsorbidas. El capítulo concluye con la descripción de la interfase sólido-líquido y la teoría clásica de estabilidad coloidal DLVO, incluyendo, además, fuerzas estructurales no consideradas por la misma.

Capítulo III: Adaptación del dispositivo de detección individualizada de partículas

Se explica brevemente el principio de funcionamiento y el estado previo del dispositivo de detección individualizada de partículas (SPOS). A continuación, se procede a la descripción de las modificaciones necesarias para su adaptación a medidas de larga duración. El capítulo concluye con la comprobación de funcionamiento, ajuste y calibrado del dispositivo.

Capítulo IV: Materiales y métodos

Se describe brevemente la preparación y caracterización de los sistemas experimentales usados en este trabajo. Se expone, además, el procedimiento establecido para las mediciones con el dispositivo SPOS y la evaluación de los resultados.

Capítulo V: Agregación controlada por fuerzas de tipo DLVO

Se procede a un estudio de fenómenos de agregación en ausencia de moléculas proteicas adsorbidas. En primer lugar, se comprueba la independencia de los procesos de la concentración inicial de partículas. A continuación, se expone una serie de medidas realizadas a distintas concentraciones electrolíticas. El capítulo concluye con un estudio de la influencia del pH de la fase acuosa.

Capítulo VI: Agregación de coloides poliméricos recubiertos con BSA

Este capítulo está dedicado al estudio experimental de fenómenos de agregación de coloides poliméricos recubiertos con BSA. En primer lugar, se establece el procedimiento necesario para garantizar el estado óptimo de las muestras utilizadas. A continuación, se realiza un estudio preliminar mediante la técnica PCS (Espectroscopía de Correlación Fotónica) para encontrar las regiones más interesantes que definen los parámetros experimentales como la concentración iónica y el pH de la fase acuosa. El estudio se

repite con otro tipo de partículas soporte para comprobar también la influencia de la densidad superficial de carga sobre los mecanismos de agregación. En total, se realizan ocho series de medidas que se analizan en base a la teoría de escalado temporal. Cada una concluye con un resumen de los resultados obtenidos los cuales se comparan con los que se obtienen de series anteriores con el fin de estudiar la influencia de los parámetros experimentales variados.

Capítulo VII: Resumen y conclusiones

Finalmente, se exponen los resultados y conclusiones más importantes del presente trabajo de investigación, destacando los aspectos novedosos en la descripción teórica y estudio experimental de los procesos de agregación de sistemas de partículas recubiertas por moléculas proteicas.

Capítulo 2

TEORÍA DE AGREGACIÓN DE SISTEMAS COLOIDALES

En este capítulo se desarrolla la teoría necesaria para la descripción de los procesos de agregación. Para ello, se comienza con una descripción puramente cinética basada en la ecuación de Smoluchowski. Esta ecuación se resuelve analíticamente para tres casos concretos. Se deducen también soluciones aproximadas que finalmente llevan al concepto de escalado temporal. A continuación se expone la teoría clásica de agregación que permite calcular las constantes cinéticas resolviendo la ecuación de difusión para partículas, con y sin interacciones. La teoría se amplía para incluir la descripción de fenómenos de agregación de partículas recubiertas por macromoléculas. El capítulo concluye con un resumen la teoría de estabilidad (DLVO) que proporciona los potenciales de interacción entre partículas coloidales, necesarias para el cálculo de las constantes cinéticas.

2.1 Cinética de agregación

Un sistema coloidal se puede considerar como un conjunto de partículas de tamaño mesoscópico dispersas en un medio continuo. Estas partículas difunden en el seno del medio continuo y cambian su posición debido al movimiento Browniano. Cuando dos o más partículas se acercan y realizan un choque, existe la posibilidad de que se forme, o no, una unión estable entre ellas. Este proceso elemental conduce entonces a la formación y al crecimiento de estructuras de mayor tamaño a partir de subunidades de tamaño menor.

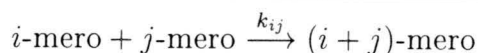
Se denomina *agregación controlada por difusión* (DLCA = Diffusion Limited Cluster Aggregation) a aquel proceso de agregación en el cual todos los choques entre partículas resultan efectivos y llevan a la formación de un

enlace estable. Cuando la probabilidad de unión es cero se dice que el coloide es cinéticamente estable, dado que su composición no cambia con el tiempo. En el resto de los casos se trata de un proceso de agregación controlado no sólo por la difusión sino también por la reactividad de las partículas.

2.1.1 La ecuación de Smoluchowski

La cinética de un proceso de agregación se describe generalmente a través de la evolución temporal de la *distribución de tamaño*, definida como conjunto de las concentraciones volumétricas, c_n , de todos los agregados de tipo n presentes en un sistema coloidal. En esta Tesis nos limitamos al estudio de sistemas formados por partículas constituyentes idénticas que se denominan monómeros y se le asigna el valor $n = 1$. Partículas formadas por 2, 3, 4, ..., x partículas constituyentes reciben el nombre de dímero, trímero, tetrámero, ..., x -mero, respectivamente. Por consiguiente, el volumen y la masa de un x -mero corresponde a x veces el de un monómero. Una muestra formada únicamente por monómeros se denomina *monodispersa*. Su distribución de tamaño es entonces $c_n = c_0 \delta_{1n}$ donde c_0 denomina la concentración total o inicial de partículas y δ_{xy} la delta de Kronecker.

Un proceso elemental de agregación, i. e. cuando dos agregados de tamaño i y j se unen irreversiblemente para formar un agregado de tamaño $(i + j)$, se puede esquematizar de la manera siguiente:



El parámetro $k_{ij} = k_{ji} \geq 0$ se denomina *constante de velocidad* o *constante cinética*. Esta constante contiene la información sobre la probabilidad de choque y formación de una unión estable que corresponde a este tipo de reacción. El conjunto de parámetros k_{ij} se denomina *kernel*. En general, el kernel depende no sólo del tamaño de los agregados sino también de las condiciones químicas y físicas del sistema. El kernel contiene, por lo tanto, toda la información física sobre el mecanismo de agregación.

Para suspensiones diluidas, es suficiente considerar únicamente colisiones entre dos partículas, dado que la probabilidad de choques entre más de dos partículas es despreciable. Entonces, existen dos posibilidades para alterar la concentración de los agregados de tamaño n .

1. La concentración de los agregados de tamaño n aumenta cuando un agregado de tamaño i y otro de tamaño j reaccionan para formar un agregado de tamaño $n = (i + j)$.

2. La concentración de los agregados de tamaño n disminuye cuando un agregado de tamaño n desaparece al reaccionar con otro de tamaño i para formar un agregado de tamaño $(n + i)$.

Para este caso, von Smoluchowski desarrolló el siguiente sistema de ecuaciones cinéticas para describir la evolución temporal de la distribución de tamaño [2, 3]:

$$\frac{dc_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} k_{ij} c_i c_j - c_n \sum_{i=1}^{\infty} k_{ni} c_i \quad (2.1)$$

donde $n = 1, 2, \dots, \infty$. Esta ecuación expresa la velocidad de agregación de un n -mero como suma de los términos de ganancia y pérdida descritos anteriormente.

La ecuación de Smoluchowski (ecuación 2.1) está basada en las hipótesis siguientes:

- Se supone que todos los agregados están uniformemente distribuidos en la suspensión y no existe correlación alguna entre los agregados.
- La velocidad de agregación depende únicamente del tamaño de los agregados. No influyen su conformación ni su orientación en el espacio. Esto significa que las constantes de cinéticas k_{ij} representan un promedio sobre las constantes cinéticas correspondientes a todas las posibles configuraciones y orientaciones de los agregados i y j .

Nótese que la ecuación de Smoluchowski describe únicamente la evolución temporal de la distribución de tamaño. La morfología de los agregados no influye de una manera explícita. Por consiguiente, la ecuación de Smoluchowski es incapaz de predecir la estructura espacial de los agregados. No obstante, esta afirmación no es del todo cierta, dado que el kernel, además, de depender del tamaño de los agregados, puede depender también de la morfología de los mismos.

Aunque no existe una solución analítica para un kernel arbitrario k_{ij} , se pueden enunciar unas características generales para todas las soluciones posibles.

1. La ecuación de Smoluchowski no contempla la fragmentación de los agregados. Esto implica que el tamaño medio de los agregados debe aumentar monótonamente.
2. Al final de un proceso de agregación se forma un único agregado grande que contiene todas las partículas iniciales. Esto significa que la concentración de agregados tiende a cero para tiempos grandes.

$$c_n \longrightarrow 0 \quad \text{para} \quad t \longrightarrow \infty \quad (2.2)$$

La solución $c_n(t) = 0$ supone una solución trivial de la ecuación de Smoluchowski.

3. En ausencia de fenómenos de transición de fase, el número total de partículas constituyentes debe mantenerse constante.

$$\sum_{n=1}^{\infty} n c_n(t) = c_0 = \text{cte.} \quad (2.3)$$

Para estudiar y resolver la ecuación de Smoluchowski es conveniente trabajar en forma adimensional e introducir las siguientes normalizaciones

$$\begin{aligned} X_n &= \frac{c_n}{c_0} & t_{agr} &= \frac{2}{c_0 k_{11}} \\ K_{ij} &= \frac{2k_{ij}}{k_{11}} & T &= \frac{t}{t_{agr}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Con estas normalizaciones, la ecuación de Smoluchowski se escribe de la forma siguiente

$$\boxed{\frac{dX_n}{dT} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} K_{ij} X_i X_j - X_n \sum_{i=1}^{\infty} K_{ni} X_i} \quad (2.5)$$

El problema consiste en resolver esta ecuación bajo condiciones iniciales monoméricas, es decir $X_n(t=0) = \delta_{1n}$.

Gran parte del comportamiento general de las soluciones de la ecuación 2.5 se puede estudiar analizando los momentos de la distribución de tamaño. El momento k -ésimo de la distribución de tamaño $X_n(t)$ se define como

$$M_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k X_n \quad (2.6)$$

donde la constante k representa un número entero.

Los momentos están relacionados con distintos promedios de la distribución de tamaño.

- Para $k = 0$ se obtiene

$$M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} X_n \quad (2.7)$$

que corresponde a la concentración normalizada total de agregados o partículas del sistema.

- En el caso de $k = 1$,

$$M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} nX_n \quad (2.8)$$

que representa la concentración total de partículas constituyentes de los agregados. M_1 es entonces proporcional a la masa y el volumen total de los agregados. En ausencia de cambios de fase, el momento M_1 debe mantenerse constante durante todo el proceso de agregación.

- Para valores de $k \geq 2$, M_k representa un tipo de promedio ponderado de la distribución de tamaño. Estos promedios carecen de una interpretación física simple.

Para analizar el comportamiento temporal de los momentos, operamos con $\sum_{n=1}^{\infty} n^k$ sobre la ecuación 2.5. Cambiando el orden de las sumatorias se obtiene para kernel que no conducen a la formación de un gel

$$\frac{dM_k}{dT} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} K_{ij} X_i X_j \left[(i+j)^k - i^k - j^k \right] \quad (2.9)$$

A continuación se presenta el análisis de esta ecuación para los distintos valores de k :

- Para $k = 0$, ecuación 2.9 se reduce a

$$\frac{dM_0}{dT} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} K_{ij} X_i X_j \leq 0 \quad (2.10)$$

El miembro derecho es estrictamente no positivo y, por consiguiente, el número total de agregados, representado por el momento M_0 , no puede aumentar nunca durante un proceso de agregación. Este resultado no es de extrañar, dado que la ecuación de Smoluchowski no considera la posibilidad de fragmentación de los agregados.

- En el caso de $k = 1$, se obtiene a partir de la ecuación 2.9 que

$$\frac{dM_1}{dT} = 0 \quad (2.11)$$

Esto significa que la concentración total de partículas constituyentes de los agregados se mantiene constante. Por consiguiente, esta ecuación representa la conservación de la masa total del sistema.

- Para los momentos de mayor orden ($k \geq 2$) se puede derivar la relación

$$\frac{dM_k}{dT} \geq 0 \quad (2.12)$$

con lo cual los momentos $M_{k \geq 2}$, que están relacionados con algún tipo de tamaño medio de los agregados, nunca decrecen y el sistema evoluciona hacia agregados de tamaño mayor. El resultado refleja, una vez más, que la ecuación de Smoluchowski no considera la posible fragmentación de los agregados.

Más relevantes que los propios momentos son los cocientes de dos momentos consecutivos. Estos resultan muy útiles para describir el estado de agregación de un sistema [4].

- El cociente M_1/M_0 representa el número medio de partículas constituyentes por agregado $\langle n_n \rangle$ y se puede interpretar como grado de agregación promediado en número. Este promedio es asequible por el dispositivo SPOS utilizado en esta Tesis.

$$\langle n_n \rangle = \frac{M_1}{M_0} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} nX_n}{\sum_{n=1}^{\infty} X_n} \quad (2.13)$$

La presión osmótica depende de este promedio.

- El cociente M_2/M_1 representa el promedio $\langle n_w \rangle$ de partículas constituyentes ponderado por el peso de los agregados. Se puede interpretar como grado de agregación promediado en peso.

$$\langle n_w \rangle = \frac{M_2}{M_1} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 X_n}{\sum_{n=1}^{\infty} nX_n} \quad (2.14)$$

La intensidad de la luz dispersada por el sistema depende del mismo.

- El cociente M_3/M_2 se denomina promedio $\langle n_z \rangle$ del grado de agregación, careciendo este de una interpretación física clara.

$$\langle n_z \rangle = \frac{M_3}{M_2} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^3 X_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 X_n} \quad (2.15)$$

Se emplea en el análisis de experimentos de dispersión de luz.

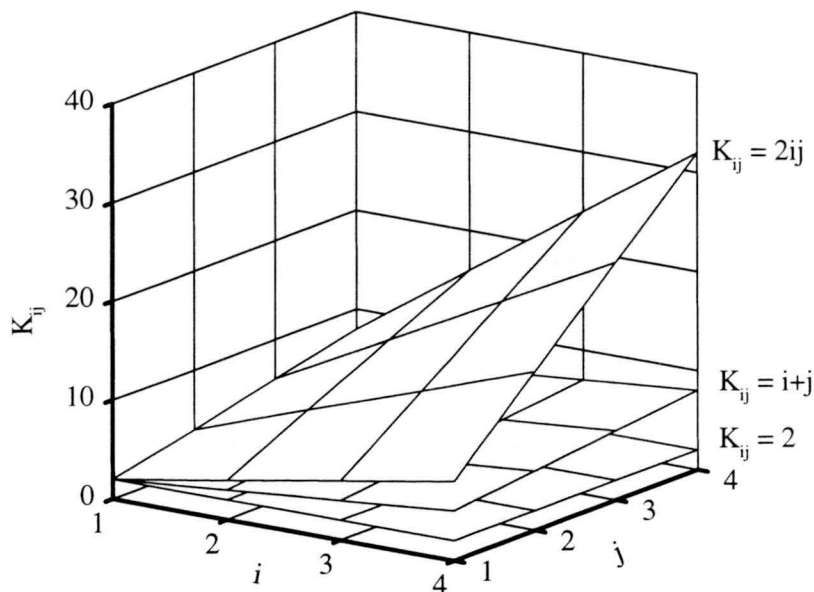


Figura 2.1: Dependencia de las constantes cinéticas K_{ij} de los parámetros i y j para los kernel constante, suma y producto.

2.1.2 Soluciones exactas

La solución de la ecuación de Smoluchowski depende de la forma concreta del kernel k_{ij} y de las condiciones de contorno. En general, no existe una solución analítica para kernel k_{ij} arbitrarios. A continuación se presentan las soluciones conocidas para el kernel constante $K_{ij} = K_{11} = 2$, el kernel suma $K_{ij} = (i + j)$ y el kernel producto $K_{ij} = 2ij$ suponiendo condiciones iniciales monoméricas, es decir $X_n(T=0) = \delta_{1n}$. La figura 2.1 representa la dependencia de las constantes cinéticas K_{ij} de los parámetros i y j para estos kernel. El estudio de las soluciones conocidas ayuda a comprender mejor el comportamiento y la variedad de los procesos descritos por la citada ecuación.

Kernel constante

La forma más simple de un kernel es el constante $k_{ij} = k_{11} = cte.$, es decir $K_{ij} = 2$. Esto significa que la probabilidad de formación de una unión estable es independiente del tamaño de los agregados.

Sustituyendo el kernel constante en la ecuación 2.5 y suponiendo condiciones iniciales monoméricas, se obtiene para la distribución de tamaño

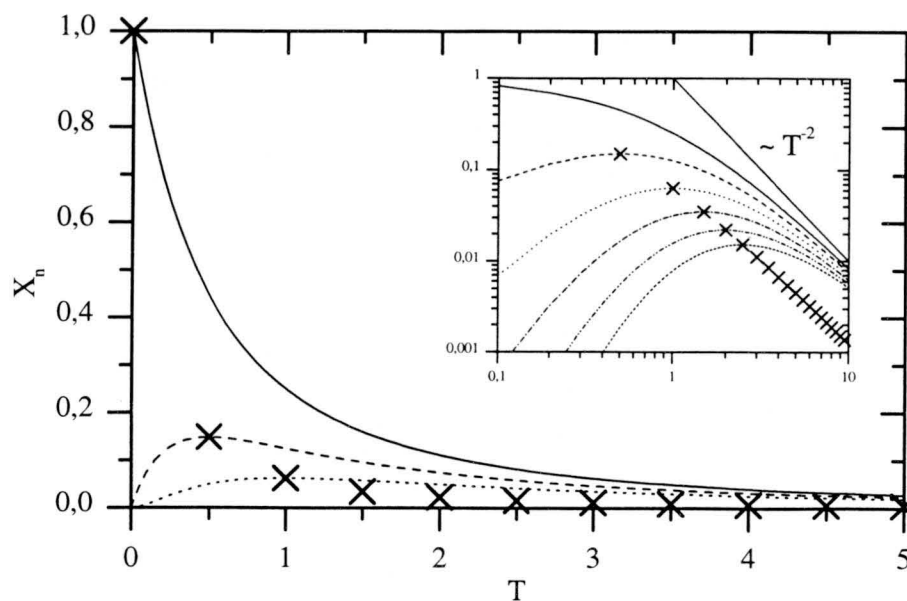


Figura 2.2: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tiempo T para el kernel constante ($K_{ij} = cte.$). Las curvas corresponden a monómeros, dímeros, trímeros, etc.. Los símbolos \times indican el punto donde los distintos agregados alcanzan su concentración máxima. La gráfica en la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica.

[5, 6, 7]

$$X_n = \frac{T^{n-1}}{(1+T)^{n+1}} \quad (2.16)$$

La figura 2.2 representa la evolución temporal de la distribución de tamaño para agregados hasta trímeros ($n = 3$) en escala lineal. Se observa que el número de monómeros decrece monótonamente conforme aumenta el tiempo. Los dímeros se forman a partir de dos monómeros, desapareciendo posteriormente al unirse con otras partículas para formar agregados de tamaño mayor. El mismo comportamiento cualitativo se observa para los agregados de mayor tamaño. La gráfica en la parte superior derecha de la figura 2.2 representa este comportamiento en escala logarítmica.

El símbolo (\times) indica el punto en el cual los distintos agregados alcanzan su concentración máxima. Este tiempo viene dado por

$$T_{max} = \frac{1}{2}(n-1) \quad (2.17)$$

Esta relación se representa en la figura 2.3. Obsérvese que T_{max} aumenta linealmente con el tamaño de los agregados. Por lo tanto, el tiempo que

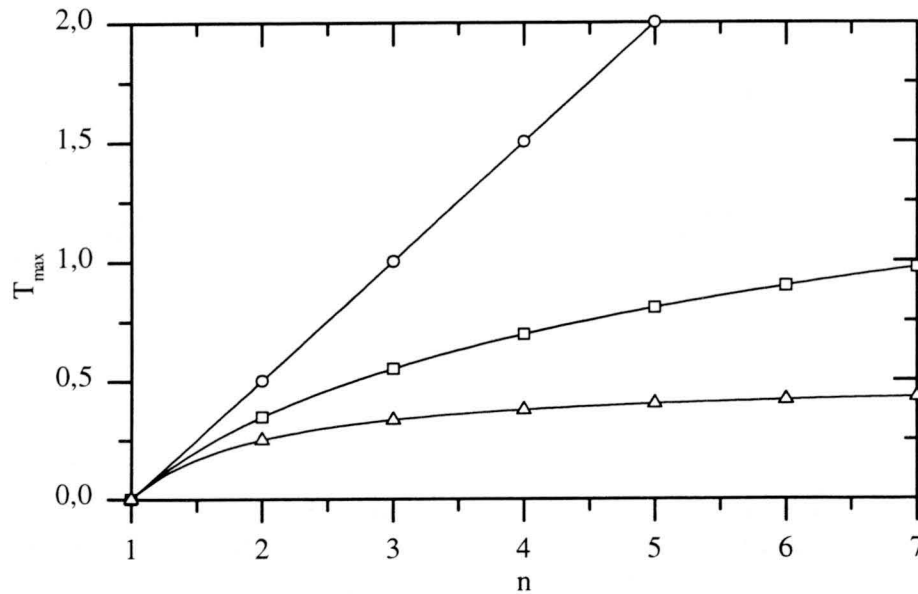


Figura 2.3: Tiempo de agregación en el cual los distintos agregados alcanzan su concentración máxima en función del tamaño de los mismos. Las curvas corresponden a la solución del kernel constante (○), kernel suma (□) y kernel producto (△).

transcurre entre dos máximos sucesivos es el mismo para dos agregados pequeños que para dos agregados de mayor tamaño. Esto es una consecuencia del kernel constante que establece que todos los agregados son igualmente reactivos.

El comportamiento de la distribución de tamaño X_n a tiempos cortos y largos se puede derivar de la ecuación 2.16 y viene dado por

$$X_n \approx \begin{cases} T^{n-1} & T \ll 1 \\ T^{-2} & T \gg 1 \end{cases} \quad (2.18)$$

En la parte superior derecha de la figura 2.2 se aprecia este comportamiento. A tiempos cortos, la pendiente de las curvas correspondiente a los agregados de tipo n crece con el tamaño de los mismos. A tiempos largos, todos los agregados alcanzan el mismo comportamiento tal como predice la ecuación 2.18.

Para agregados mayores ($n \gg 1$), 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

$$X_n \approx T^{-2} e^{-n/T} \quad (2.19)$$

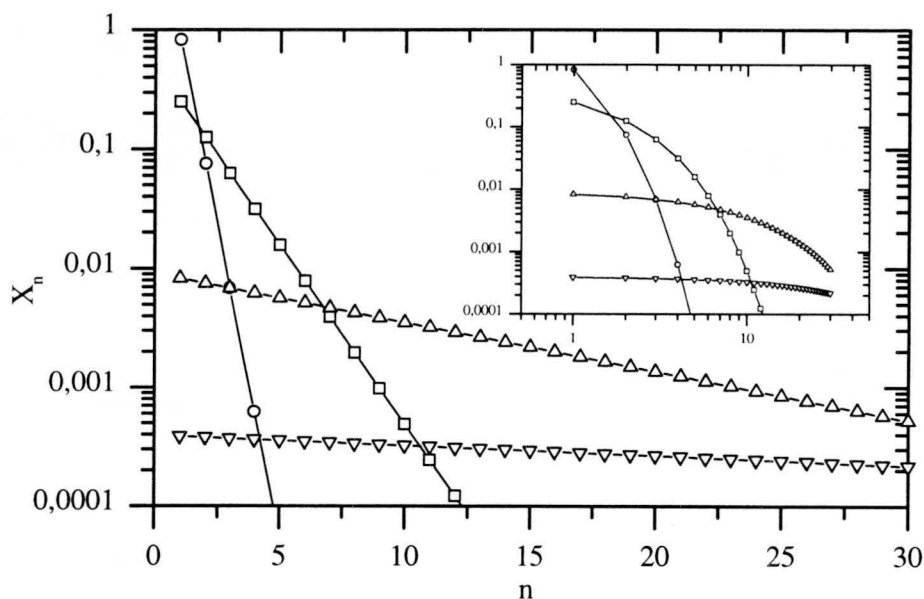


Figura 2.4: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tamaño de los agregados n para el kernel constante ($K_{ij} = cte.$). Las curvas corresponden a los tiempos de agregación $T = 0.1$ (\circ), $T = 1$ (\square), $T = 10$ (\triangle) y $T = 50$ (∇). La gráfica en la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica.

Este comportamiento se puede observar en la figura 2.4 que representa la distribución de tamaño X_n en función del tamaño de los agregados n a distintos tiempos de agregación. Se observa un comportamiento perfectamente lineal para todas las curvas, tal como predice la ecuación 2.19. La gráfica en la parte superior derecha representa el las mismas curvas, pero en escala logarítmica.

Para los distintos momentos M_k de la distribución de tamaño X_n , definidos por ecuación 2.6, se obtienen a partir de la solución dada por ecuación 2.16

$$M_0 = (1 + T)^{-1} \quad (2.20)$$

$$M_1 = 1 \quad (2.21)$$

$$M_2 = 1 + 2T \quad (2.22)$$

$$M_3 = 1 + 6T + 6T^2 \quad (2.23)$$

Introduciendo esos resultados en la definición de los promedios definidos an-

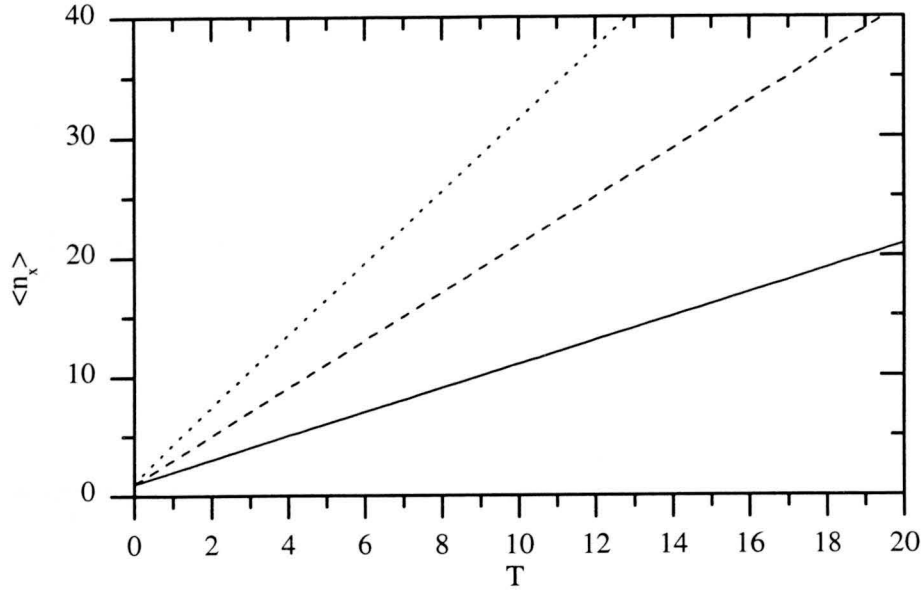


Figura 2.5: Evolución temporal de los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ de la distribución de tamaño para el kernel constante. Las curvas corresponden al promedio en número $\langle n_n \rangle$ (—), promedio en peso $\langle n_w \rangle$ (- - -) y promedio z $\langle n_z \rangle$ (- - -).

teriormente, tendremos que

$$\langle n_n \rangle = \frac{M_1}{M_0} = 1 + T \quad (2.24)$$

$$\langle n_w \rangle = \frac{M_2}{M_1} = 1 + 2T \quad (2.25)$$

$$\langle n_z \rangle = \frac{M_3}{M_2} = \frac{1 + 6T + 6T^2}{1 + 2T} \quad (2.26)$$

La figura 2.5 representa los tres promedios como función del tiempo de agregación T . Se observa que las tres curvas crecen de manera lineal prácticamente desde el comienzo de la agregación. Se aprecia también, que $\langle n_n \rangle \leq \langle n_w \rangle \leq \langle n_z \rangle$.

Kernel suma

La ecuación de Smoluchowski también ha sido resuelta analíticamente para el kernel suma. En este caso se acepta que la constante cinética de una reacción entre un i -mero y un j -mero es proporcional a la masa total de las

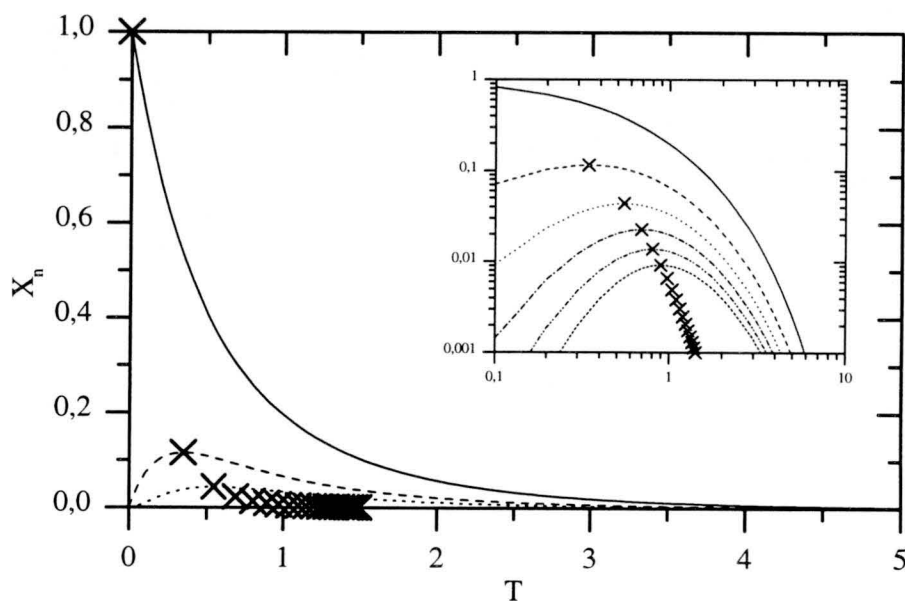


Figura 2.6: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tiempo T para el kernel suma ($K_{ij} = (i + j)$). Las curvas corresponden a monómeros, dímeros, trímeros, etc.. Los símbolos \times indican el punto donde los distintos agregados alcanzan su concentración máxima. La gráfica en la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica.

dos partículas involucradas, es decir $K_{ij} = (i + j)$. La solución obtenida para condiciones iniciales monoméricas es [5, 6]

$$X_n = \frac{(1 - b)(nb)^{n-1} e^{-nb}}{n!} \quad (2.27)$$

donde $b = (1 - e^{-T})$.

La figura 2.6 representa este resultado que, a simple vista, es muy similar al obtenido en el caso del kernel constante (ver figura 2.2). No obstante, existen diferencias muy significativas. Tal como cabe esperar, el proceso sucede a una velocidad mayor y los agregados alcanzan sus respectivos máximos mucho antes que en el caso del kernel constante. La posición de los máximos está indicada mediante el símbolo (\times) y corresponde la relación teórica

$$T_{max} = \frac{1}{2} \ln(n) \quad (2.28)$$

que se encuentra representada en la figura 2.3.

En la representación logarítmica (ver gráfica en la esquina superior derecha de la figura 2.6), se observa que los agregados de mayor tamaño desaparecen también antes que los pequeños y no se iguala el comportamiento de

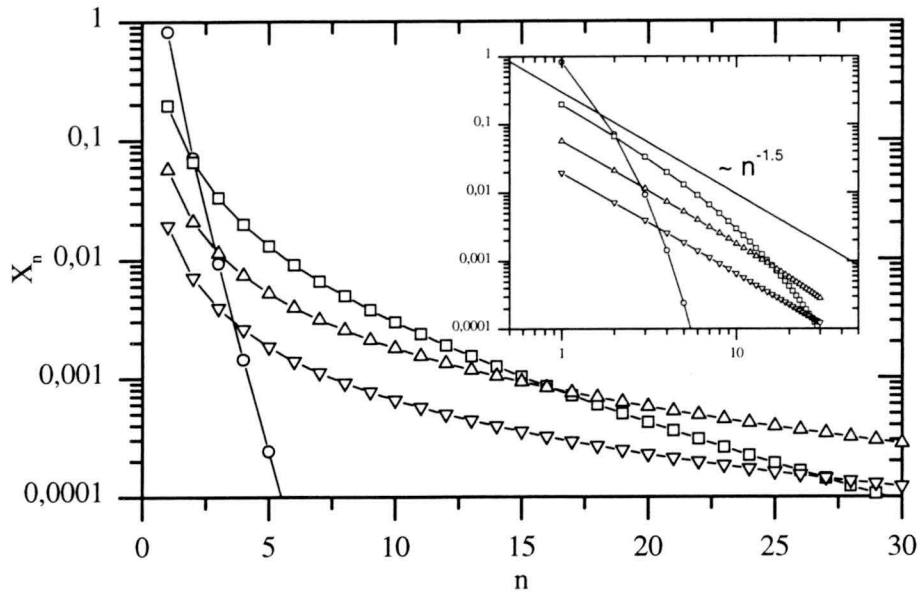


Figura 2.7: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tamaño de los agregados n para el kernel suma ($K_{ij} = (i + j)$). Las curvas corresponden a los tiempos de agregación $T = 0.1$ (\circ), $T = 1$ (\square), $T = 2$ (\triangle) y $T = 3$ (∇). La gráfica en la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica.

todos ellos a tiempos grandes. Esto es una consecuencia obvia del aumento de la velocidad de agregación con el tamaño de los agregados.

El comportamiento de la distribución de tamaño X_n a tiempos cortos y largos se puede aproximar por

$$X_n \approx \begin{cases} \left(\frac{n^{n-1}}{n!} \right) T^{n-1} & T \ll 1 \\ \left(\frac{n^{n-1} e^{-n}}{n!} \right) e^{-T} & T \gg 1 \end{cases} \quad (2.29)$$

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

La figura 2.7 muestra el comportamiento de la distribución de tamaño en función del tamaño de los agregados en escalas semilogarítmica y logarítmica.

Es obvio que el número de agregados disminuye con el tamaño de los mismos y la distribución de tamaño se acerca rápidamente al comportamiento, $X_n \sim n^{-1.5}$ predicho por la relación

$$X_n \approx \frac{e^{-T}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-ne^{-2T}}{2}\right) n^{-1.5} \quad (2.30)$$

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

Para los distintos momentos de la distribución de tamaño se obtiene a partir de la ecuación 2.27

$$M_0 = e^{-T} \quad (2.31)$$

$$M_1 = 1 \quad (2.32)$$

$$M_2 = e^{2T} \quad (2.33)$$

$$M_3 = -2e^{3T} + 3e^{4T} \quad (2.34)$$

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 del momento M_1 del tiempo 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.

Usando los resultados anteriores (ecuación 2.31 – 2.34) en la definición de los promedios definidos en la página 12, se obtiene

$$\langle n_n \rangle = e^T \quad (2.35)$$

$$\langle n_w \rangle = e^{2T} \quad (2.36)$$

$$\langle n_z \rangle = -2e^T + 3e^{2T} \quad (2.37)$$

El comportamiento temporal de los tres está representado en la figura 2.8, creciendo todos de forma exponencial. No obstante, resulta interesante destacar que los promedios $\langle n_w \rangle$ 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

Por último, se discutirá el kernel producto que 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, pudiendo dar lugar a la formación de un agregado de tamaño infinito en un tiempo finito. La apariencia de este gran agregado se considera como una transición de

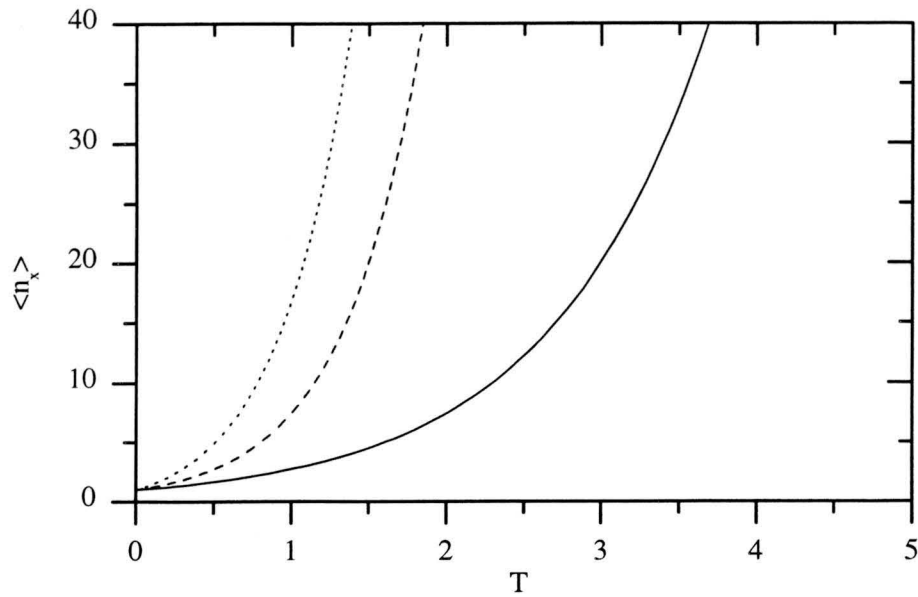


Figura 2.8: Evolución temporal de los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ de la distribución de tamaño para el kernel suma. Las curvas corresponden al promedio en número $\langle n_n \rangle$ (—), promedio en peso $\langle n_w \rangle$ (- - -) y promedio z $\langle n_z \rangle$ (- - -).

fase (sol-gel). Al agregado de tamaño infinito se le denomina *fase gel* y al momento en el que ésta aparece *tiempo de gelificación*.

Tomando $K_{ij} = 2ij$, se obtiene como solución de la ecuación de Smoluchowski para tiempos inferiores al tiempo de gelificación $T \leq T_{gel} = 0.5$

$$X_T = \frac{(2nT)^{n-1} \exp(-2nT)}{n \cdot n!} \quad (2.38)$$

La figura 2.9 representa estos resultados. 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 muy cerca del punto de gelificación. La posición exacta de los máximos viene dada por la ecuación

$$T_{max} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.39)$$

y está representada gráficamente en la figura 2.3.

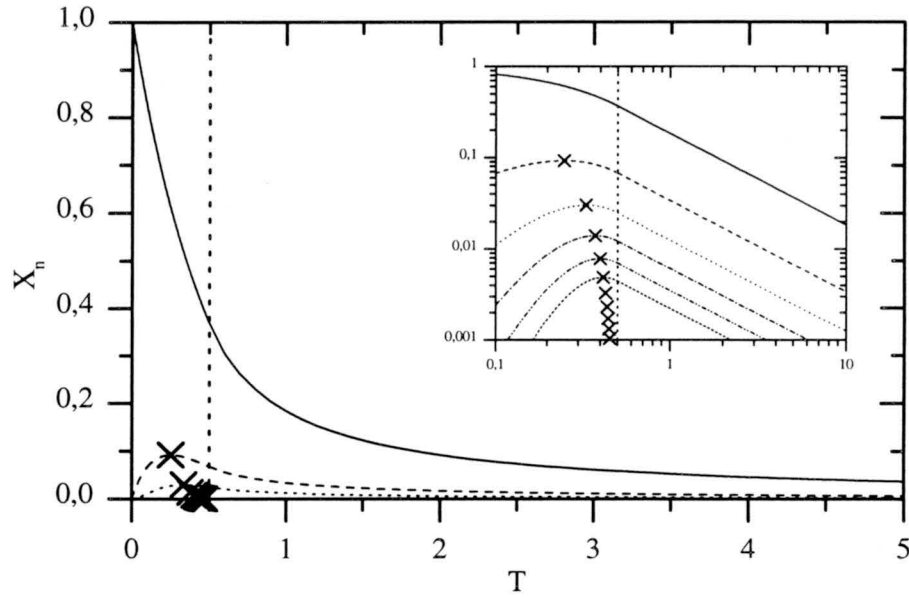


Figura 2.9: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tiempo T para el kernel producto ($K_{ij} = 2ij$). Las curvas corresponden a monómeros, dímeros, trímeros, etc.. Los símbolos \times indican el punto donde los distintos agregados alcanzan su concentración máxima. La gráfica en la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica. La línea vertical discontinua indica el comienzo de la gelificación.

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

$$X_n \approx \left(\frac{(2n)^{n-1}}{n \cdot n!} \right) T^{n-1}. \quad (2.40)$$

Este comportamiento temporal de la distribución de tamaño a tiempos cortos es muy parecido al de las demás soluciones discutidas anteriormente (ecuaciones 2.18 y 2.29). Dada esta similitud, se puede concluir que los primeros instantes de un proceso de agregación no proporcionan información suficiente para distinguir los diferentes kernel entre sí y el comportamiento inicial de la distribución de tamaño depende más bien de las condiciones iniciales monoméricas y, en menor grado, de la forma concreta del kernel.

Cerca del punto de gelificación se obtiene para $n \gg 1$, $T \leq T_{gel}$ y $n(1-2T)^2$ fijo, la aproximación

$$X_n \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-n(1-2T)^2}{2}\right) n^{-2.5} \quad (2.41)$$

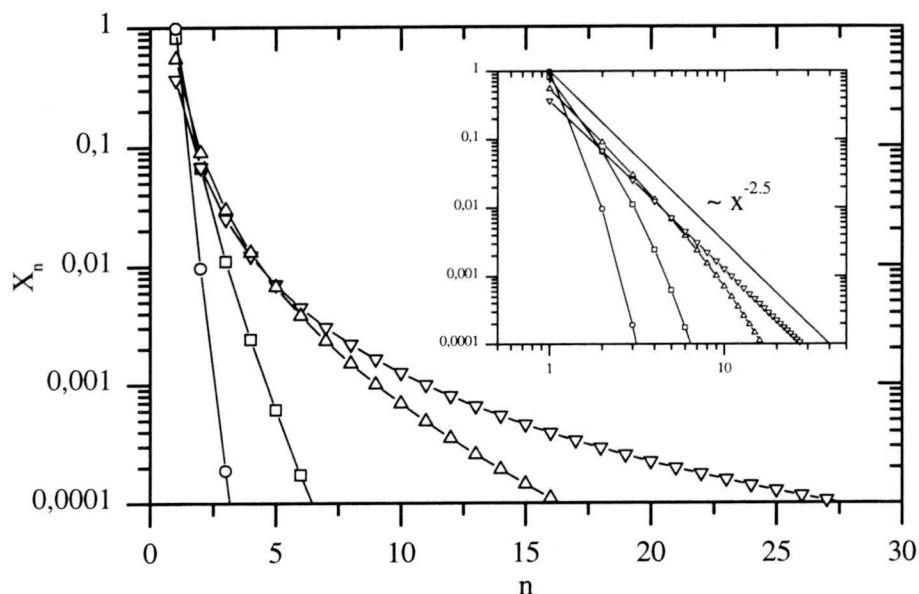


Figura 2.10: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tamaño de los agregados n para el kernel producto ($K_{ij} = 2ij$). Las curvas corresponden a los tiempos de agregación $T = 0.01$ (\circ), $T = 0.1$ (\square), $T = 0.3$ (\triangle) y $T = 0.5$ (∇). La gráfica en la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica.

En el punto de gelificación ($T = T_{gel}$), esta aproximación se reduce a

$$X_n \approx \frac{n^{-2.5}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.42)$$

Este comportamiento se puede observar en la figura 2.10 que representa la distribución de tamaño en función del tamaño de los agregados para 0.01, 0.1, 0.3 y 0.5 tiempos de agregación. La parte superior derecha de la figura representa los mismos datos en escala logarítmica. En esta representación se puede apreciar que la distribución de tamaño se acerca gradualmente al comportamiento predicho por la ecuación 2.42 para el punto de gelificación.

Para los momentos se obtiene en la fase pre-gel ($T \leq T_{gel}$)

$$M_0 = 1 - T \quad (2.43)$$

$$M_1 = 1 \quad (2.44)$$

$$M_2 = (1 - 2T)^{-1} \quad (2.45)$$

$$M_3 = (1 - 2T)^{-3} \quad (2.46)$$

Obsérvese que el sistema conserva la masa total antes de llegar al punto de

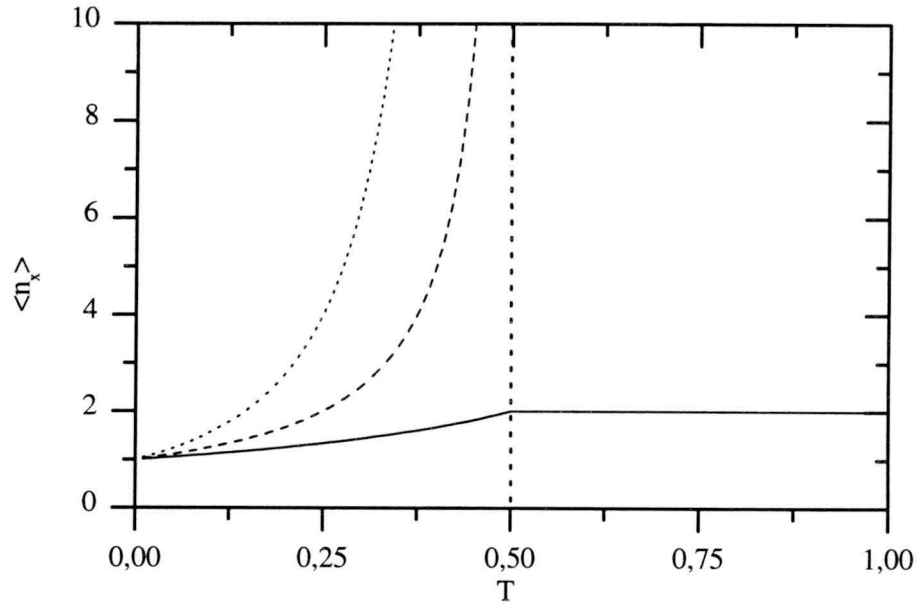


Figura 2.11: Evolución temporal de los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ de la distribución de tamaño para el kernel producto. Las curvas corresponden al promedio en número $\langle n_n \rangle$ (—), promedio en peso $\langle n_w \rangle$ (- - -) y promedio z $\langle n_z \rangle$ (- - -). La línea vertical discontinua indica el comienzo de la gelificación.

gelificación ($M_1 = 1 = \text{cte.}$). Los momentos superiores divergen en el punto de gelificación, indicando el comienzo de una transición de fase.

Utilizando los resultados anteriores se calcula para los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ según las ecuaciones 2.13 a 2.15 para $T \leq T_{gel}$

$$\langle n_n \rangle = (1 - T)^{-1} \quad (2.47)$$

$$\langle n_w \rangle = (1 - 2T)^{-1} \quad (2.48)$$

$$\langle n_z \rangle = (1 - 2T)^{-2} \quad (2.49)$$

La figura 2.11 representa la evolución temporal de los tres promedios. Obsérvese 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 [8, 9, 10]

$$X_n(T > T_{gel}) = \frac{X_n(T_{gel})}{2T} \quad (2.50)$$

Para los distintos momentos se obtiene en este caso

$$M_0 = \frac{1}{4T} \quad (2.51)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} \quad (2.52)$$

$$M_2 = \infty \quad (2.53)$$

$$M_3 = \infty. \quad (2.54)$$

Según estas ecuaciones, el número total de agregados ($\sim M_0$) disminuye monótonamente indicando que el proceso de agregación continúa avanzando. Pero 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 fase sol a la fase gel.

Los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ conservan los valores en el punto de gelificación y vienen dados por

$$\langle n_n \rangle = 2 \quad (2.55)$$

$$\langle n_w \rangle = \infty \quad (2.56)$$

$$\langle n_z \rangle = \infty \quad (2.57)$$

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.

La tabla 2.1 resume los resultados obtenidos para las distintas magnitudes en el caso de los kernel constante, suma y producto. 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, ($X_n(T \ll 1) \sim T^{n-1}$). Además, se conserva la masa total del sistema en los tres casos ($M_1 = \text{cte.}$) antes de llegar a la formación de la fase gel.

2.1.3 Soluciones aproximadas

Las soluciones de la ecuación de Smoluchowski discutidas en el apartado anterior permiten obtener una visión bastante general del comportamiento de la distribución de tamaño y su dependencia de la forma concreta del kernel. Dado que este 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 de esto.

Tabla 2.1: Resumen del comportamiento de las soluciones exactas

magnitud	kernel cte.	kernel suma	kernel producto	
			$(T \leq T_{gel})$	$(T > T_{gel})$
K_{ij}	2	$i + j$	$2ij$	
$X_n(T)$	$\frac{T^{n-1}}{(1+T)^{n+1}}$	$\frac{(1-b)(nb)^{n-1}e^{-nb}}{n!}$ $b = (1 - e^{-T})$	$\frac{(2nT)^{n-1}e^{-2nT}}{n \cdot n!}$	$\left(\frac{n^{n-1}e^{-n}}{n \cdot n!}\right) \frac{1}{2T}$
T_{max}	$\frac{1}{2}(n-1)$	$\frac{1}{2}\ln(n)$	$\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$	—
$X_n(T \ll 1)$	T^{n-1}	$\left(\frac{n^{n-1}}{n!}\right)T^{n-1}$	$\left(\frac{(2n)^{n-1}}{n \cdot n!}\right)T^{n-1}$	—
$X_n(T \gg 1)$	T^{-2}	$\left(\frac{n^{n-1}e^{-n}}{n!}\right)e^{-T}$	$\frac{e^{-\frac{n}{2}(1-2T)^2}}{\sqrt{2\pi}}n^{-2.5}$	—
$X_n(T \gg 1;$ $n \gg 1)$	$T^{-2}e^{-n/T}$ n/T fijo	$\frac{e^{-(\frac{n}{2}e^{-2T})}}{\sqrt{2\pi}}e^{-T}n^{-1.5}$ ne^{-2T} fijo	$T \approx T_{gel}$ $n(1-2T)^2$ fijo	
M_0	$(1+T)^{-1}$	e^{-T}	$1 - T$	$1/4T$
M_1	1	1	1	$1/2T$
M_2	$1 + 2T$	e^{2T}	$(1 - 2T)^{-1}$	∞
M_3	$1 + 6T + 6T^2$	$-2e^{3T} + 3e^{4T}$	$(1 - 2T)^{-3}$	∞
$\langle n_n \rangle$	$1 + T$	e^T	$(1 - T)^{-1}$	2
$\langle n_w \rangle$	$1 + 2T$	e^{2T}	$(1 - 2T)^{-1}$	∞
$\langle n_z \rangle$	$\frac{1 + 6T + 6T^2}{1 + 2T}$	$-2e^T + 3e^{2T}$	$(1 - 2T)^{-2}$	∞

En el apartado siguiente se introduce el esquema de clasificación de los kernel. A continuación se discute el comportamiento general de las soluciones de la ecuación de Smoluchowski para agregados pequeños y grandes en los límites de tiempos cortos y largos, respectivamente. La discusión de estas se restringirá a condiciones iniciales monoméricas.

Clasificación de los kernel según van Dongen y Ernst

Van Dongen y Ernst introdujeron dos parámetros para clasificar los kernel según el esquema siguiente [11, 12, 13]

$$\begin{array}{l}
 K_{(ai)(aj)} \approx a^\lambda K_{ij} \quad \lambda \leq 2 \\
 K_{i \ll j} \approx K_0 i^\mu j^\nu \quad \nu = (\lambda - \mu) \leq 1
 \end{array}
 \tag{2.58}$$

donde a es una constante positiva grande y K_0 un factor de escala. Las restricciones $\lambda \leq 2$ y $\nu \leq 1$ 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 2.58 que $K_{ij} \sim j^\nu$ y de allí que $\nu \leq 1$. De la misma manera se deduce para dos agregados grandes de tamaño j que $K_{jj} \approx j^\lambda K_{11}$ y a su vez que $\lambda \leq 2$. Sobre el exponente μ no existe restricción alguna.

El exponente λ se denomina *parámetro de homogeneidad* y relaciona la reactividad de dos agregados grandes con la de dos agregados de menor tamaño. La figura 2.12 esquematiza esta relación. Para $\lambda = 0$, por ejemplo, dos

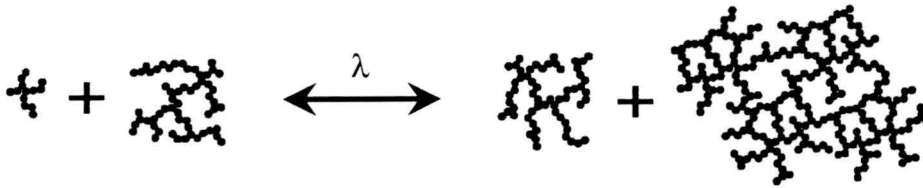


Figura 2.12:

agregados grandes resultarán igual de reactivos que dos agregados del mismo tipo, pero más pequeños. Para $\lambda > 0$, los agregados mayores presentan una reactividad más elevada 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 2.13 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 2.14). Para $\mu < 0$, los agregados grandes reaccionan más lentamente entre sí que con agregados pequeños. En el caso de $\mu > 0$, ocurre lo contrario y se favorecen las uniones entre agregados grandes. Únicamente cuando $\mu = 0$, todos los tipos de unión presentan la misma probabilidad.

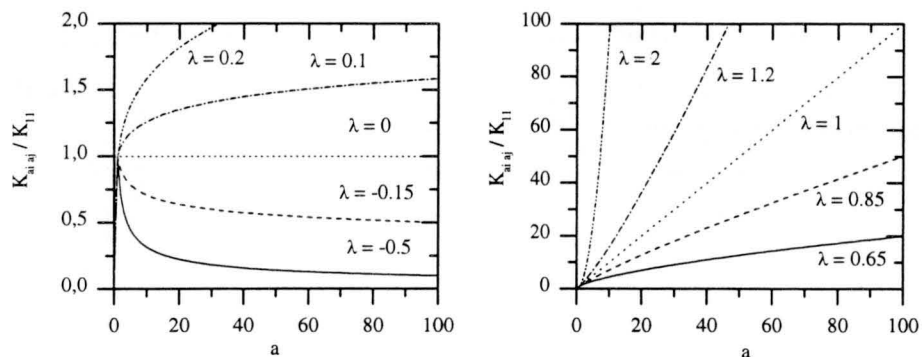


Figura 2.13: Dependencia de la constante cinética del cambio de escala para distintos valores del parámetro de homogeneidad λ (según [14, p. 66])

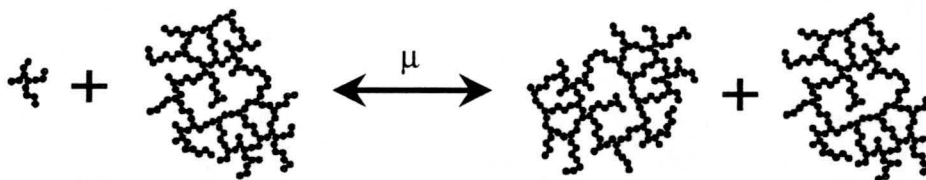


Figura 2.14:

En el caso de las soluciones exactas discutidas en el apartado 2.1.2 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 2.2 resume estos resultados.

Tabla 2.2: 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 cortos y largos. En el caso de tiempos largos se utilizará el esquema de clasificación de van Dongen y Ernst, mostrado en el apartado anterior.

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 según $X_n(T=0) = \delta_{1n}$. Después de un tiempo infinitesimal, la distribución de tamaño no se puede haber alejado mucho de las condiciones iniciales. Entonces,

$$\left. \begin{array}{l} X_1 \approx 1 \\ X_2 \approx 0 \\ X_3 \approx 0 \\ \vdots \end{array} \right\} \text{ para } T \approx 0 \quad (2.59)$$

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

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dX_1}{dT} = -K_{11}X_1^2 \\ \frac{dX_2}{dT} = \frac{1}{2}K_{11}X_1^2 \\ \frac{dX_3}{dT} = 0 \\ \vdots \end{array} \right\} \text{ para } T \approx 0 \quad (2.60)$$

Mediante simple integración se obtiene una solución aproximada para tiempos cortos

$$X_1(T \approx 0) \approx \frac{1}{1 + K_{11}T} \quad (2.61)$$

$$X_2(T \approx 0) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{K_{11}T}{1 + K_{11}T} \right) \quad (2.62)$$

$$X_3(T \approx 0) \approx 0 \quad (2.63)$$

⋮

Utilizando la aproximación $(1 + x)^y \approx (1 + yx)$, válida para $x \ll 1$, y despreciando términos de orden superiores a uno se obtiene [15]

$$X_1 \approx 1 - K_{11}T \quad (2.64)$$

$$X_2 \approx \frac{1}{2}K_{11}T \quad (2.65)$$

$$X_3 \approx 0 \quad (2.66)$$

⋮

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

Aproximación a tiempos cortos

Para tiempos cortos pero no infinitesimales, la distribución de tamaño $X_n(T)$ se puede desarrollar como serie de Taylor alrededor del tiempo inicial $T = 0$ según [16, 5, 17]

$$X_n(T) = \sum_{l=0}^{\infty} A_{nl} T^l \quad (2.67)$$

Los coeficientes A_{n0} vienen determinados por las condiciones iniciales $X_n(T=0) = A_{n0}$. Para obtener los coeficientes de órdenes superiores se introduce 2.67 en la ecuación de Smoluchowski. Igualando potencias iguales en T , se obtiene la siguiente relación de recurrencia para los coeficientes $A_{n,l>0}$

$$A_{nl} = \frac{1}{l} \sum_{k+m=l-1} \left(\frac{1}{2} \sum_{i+j=n} K_{ij} A_{ik} A_{jm} - A_{nk} \sum_{i=1}^{\infty} K_{ni} A_{im} \right) \quad (2.68)$$

A tiempos cortos de agregación y en ausencia de fenómenos de transición de fase, todos los sistemas conservan la masa (ver ecuación 2.11). Para el momento M_1 se obtiene entonces según ecuación 2.8

$$M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n \left(\sum_{l=0}^{\infty} A_{nl} T^l \right) = 1 \quad (2.69)$$

Igualando potencias en T se halla que

$$\sum_{n=1}^{\infty} n A_{nl} = \delta_{0l} \quad (2.70)$$

Esta relación impone una restricción sobre los coeficientes A_{nl} y para el caso de $l \geq 0$ se puede concluir que algunos de los coeficientes deben ser negativos. Resolver la ecuación 2.68 para todos los coeficientes A_{nl} es una tarea bastante difícil debido a las sumatorias infinitas y la no linealidad. Suponiendo condiciones iniciales monoméricas se obtienen para los primeros coeficientes A_{nl} los valores resumidos en la tabla 2.3. Obsérvese que la solución en primer orden en tiempo ($l = 1$) coincide con la aproximación para tiempos muy pequeños (ver ecuaciones 2.64 a 2.66).

Tabla 2.3: Coeficientes A_{nl} para condiciones iniciales monoméricas

A_{nl}	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	\dots
$n = 1$	1	$-K_{11}$	$\frac{1}{4}(4K_{11}^2 - K_{11}K_{12})$	\dots
$n = 2$	0	$\frac{1}{2}K_{11}$	$-\frac{1}{4}(2K_{11}^2 + K_{11}K_{12})$	\dots
$n = 3$	0	0	$\frac{1}{4}K_{11}K_{12}$	\dots
$n = 4$	0	0	0	\dots
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

Aproximación para agregados pequeños a tiempos largos

Para estudiar el comportamiento de la distribución de tamaño de agregados pequeños a tiempos largos se suele suponer que [12, 18, 19, 20]

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{X_n(T)}{X_1(T)} \right] = b_n \quad \text{para } \mu > 0 \quad (2.71)$$

donde las b_n son constantes independientes del tiempo y de las condiciones iniciales $X_n(T=0)$ y reflejan, por lo tanto, la naturaleza del proceso de agregación. La ecuación 2.71 es únicamente válida para kernel con $\mu > 0$.

Sustituyendo la relación 2.71 en la ecuación de Smoluchowski (ecuación 2.5) se obtiene

$$\frac{1}{X_1^2} \frac{dX_1}{dT} b_n = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} K_{ij} b_i b_j - b_n \sum_{i=1}^{\infty} K_{nj} b_i \quad (2.72)$$

Para $n = 1$, esta ecuación se reduce a

$$\frac{1}{X_1^2} \frac{dX_1}{dT} = - \sum_{i=1}^{\infty} K_{1i} b_i = -E_1 \quad (2.73)$$

donde $E_1 > 0$ es una constante de separación. La solución de esta ecuación diferencial se encuentra fácilmente siendo el resultado

$$X_1(T) = \frac{1}{C + E_1 T} \quad (2.74)$$

donde C es una constante de integración que depende de las condiciones iniciales. Resulta interesante destacar que el comportamiento a tiempos largos, $X_1(T \rightarrow \infty) \sim T^{-1}$, es válido para todos los kernel con $\mu > 0$ e independiente del valor de λ . Además, no depende de la constante C y tampoco de las condiciones iniciales.

Definiendo

$$E_n = \sum_{i=1}^{\infty} K_{ni} b_i \quad (2.75)$$

y suponiendo $b_1 = 1$, se obtiene a partir de las ecuaciones 2.72 y 2.73 la siguiente relación de recurrencia

$$b_n (E_n - E_1) = \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} K_{ij} b_i b_j \quad (2.76)$$

Operando con $\sum_{i=1}^L n$ sobre la ecuación 2.76 se obtiene

$$E_1 \sum_{n=1}^L n b_n = \sum_{n=1}^L \sum_{i=1+L-n}^{\infty} n K_{in} b_i b_n \quad (2.77)$$

Esta ecuación se puede resolver para $n \gg 1$ utilizando

$$b_n = C n^{-\tau} \quad (2.78)$$

donde C es una constante. La ecuación 2.77 se convierte en

$$E_1 \sum_{n=1}^L n^{1-\tau} \approx C \sum_{n=1}^L \sum_{i=1+L-n}^{\infty} K_{in} i^{-\tau} n^{1-\tau} \quad (2.79)$$

El símbolo " \approx " indica que la misma es únicamente válida para $n \gg 1$. De todas formas, para grandes valores de L se pueden despreciar los sumandos para valores pequeños de n y, en este límite, la ecuación 2.79 será bastante exacta.

Para continuar con el estudio de esta ecuación, se distinguen los casos $\tau < 2$ y $\tau > 2$

Caso $\tau < 2$: Las sumatorias de los dos miembros de la ecuación 2.79 divergen conforme $L \rightarrow \infty$. Utilizando la relación de homogeneidad 2.58 se obtiene

$$\frac{E_1 L^{2-\tau}}{2-\tau} \approx C L^{\lambda+3-2\tau} \int_0^1 dx \int_{1-x}^{\infty} dy K_{xy} x^{1-\tau} y^{-\tau} \quad (2.80)$$

Igualando potencias en L se deduce que

$$\tau = \lambda + 1 \quad (2.81)$$

Para la constante C se obtiene

$$C = \frac{E_1 b}{2 - \tau} \quad (2.82)$$

donde

$$\frac{1}{b} = \int_0^1 dx \int_{1-x}^{\infty} dy K_{xy} x^{1-\tau} y^{-\tau} \quad (2.83)$$

Caso $\tau > 2$: La sumatoria del miembro izquierdo de la ecuación 2.79 es convergente y se puede definir una función $S(\tau)$ tal que

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^L n^{1-\tau} = S(\tau) < \infty \quad (2.84)$$

Utilizando esta definición, se deduce de la ecuación 2.79 para kernel homogéneos (ver ecuación 2.58) en el límite $L \rightarrow \infty$

$$E_1 S(\tau) \approx CL^{\lambda+3-2\tau} b^{-1} \quad (2.85)$$

donde la constante b viene definida por la ecuación 2.83. Como el miembro izquierdo de la ecuación 2.85 converge a un valor constante conforme $L \rightarrow \infty$, se puede concluir que el exponente de L en el miembro derecho debe de ser nulo. Entonces, $\lambda + 3 - 2\tau = 0$ y de allí

$$\tau = \frac{1}{2}(\lambda + 3) \quad (2.86)$$

Para la constante C se obtiene

$$C = E_1 b S(\tau) \quad (2.87)$$

Resumiendo los casos anteriores, el comportamiento límite de la distribución de tamaño X_n para kernel con $\mu > 0$ y agregados no demasiado grandes ($1 \ll n < \langle n_z \rangle$) a tiempos largos ($T \gg 1$) viene dado según las ecuaciones 2.71 y 2.74 por

$$X_n(T) = C' T^{-1} n^{-\tau} \quad (2.88)$$

donde las constantes C' y τ se recogen en la tabla 2.4.

Estos resultados se pueden comparar únicamente con la solución conocida para el kernel producto, dado que los kernel constante y suma no cumplen la condición $\mu > 0$. Como se puede observar en la figura 2.10, la distribución de tamaño decrece como $n^{-2.5}$ en el caso del kernel producto. Este resultado concuerda con el obtenido a partir de la ecuación 2.86 que predice un valor de $\tau = 2.5$ para un kernel con $\lambda = 2$ y $\mu > 0$.

Tabla 2.4: Resumen de los coeficientes que describen el comportamiento de la distribución de tamaño para agregados no demasiados grandes a tiempos largos.

	$\lambda < 1$	$\lambda > 1$
τ	$\lambda + 1$	$\frac{1}{2}(\lambda + 3)$
C'	$\frac{b}{2 - \tau}$	$bS(\tau)$

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

En los años 40, se sospechaba que las distribuciones de tamaño $X_n(T)$ alcanzan a tiempos suficientemente largos un comportamiento que no dependía de las condiciones iniciales [21]. 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 [22, 23, 24, 25]. Este tipo de autosimilaridad en tiempo implica que todas ellas se pueden superponer mediante un simple cambio de escalas. De esta manera definen una curva maestra, llamada *función de escalado* cuya forma depende únicamente de los mecanismos de agregación. La existencia de esta función significa que la distribución de tamaño se puede describir mediante unos pocos parámetros que están relacionados entre sí por relaciones de escalado [26, 27]. Este fenómeno se conoce generalmente con el nombre de *escalado temporal*.

A continuación se desarrolla la teoría de escalado temporal según van Dongen y Ernst [11, 18, 13]. 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 ($1 < \lambda \leq 2$)

Sistemas que no conducen a la formación de un gel ($\lambda \leq 1$) Según las características fundamentales de escalado temporal, se propone una solución factorizada para la distribución de tamaño $X_n(T)$

$$\lim_{\substack{n, t \rightarrow \infty \\ n/s \text{ fijo}}} X_n(T) = g\Phi(n/s) \quad (2.89)$$

válida para agregados grandes ($n \gg 1$), tiempos largos ($T \gg 1$) y $n/\langle n_z \rangle$ fijo. Las funciones $g(T)$ y $s(T)$ dependen del tiempo y la función $\Phi(x)$ de

la variable n/s . Obsérvese que la función de escalado $\Phi(x)$ es, tal como se espera, independiente del tiempo y de las condiciones iniciales.

Para kernel que no conducen a la formación de un gel ($\lambda \leq 1$), se conserva la masa total del sistema y el primer momento de la distribución de tamaño se mantiene constante. La ecuación correspondiente es

$$M_1 = g \sum_{n=1}^{\infty} n\Phi(n/s) = 1 \quad (2.90)$$

Suponiendo $S \gg 1$ (que se justifica más tarde en la página 36), la suma se puede sustituir por una integral.

$$gs^2 \int_0^{\infty} dx \Phi(x)x = 1 \quad (2.91)$$

Aceptando la normalización

$$\int_0^{\infty} dx \Phi(x)x = 1 \quad (2.92)$$

se deduce de la ecuación 2.91 que $g = s^{-2}$. Con esta relación, la ecuación inicial se reduce a

$$X_n(T) = s^{-2}\Phi(n/s) \quad (2.93)$$

donde el exponente -2 es un consecuencia directa de la conservación de la masa total del sistema. Obsérvese que toda dependencia temporal de la distribución de tamaño está contenida en la función $s(T)$. La función de escalado $\Phi(x)$ depende, solamente, de un tamaño normalizado n/s .

Para encontrar las funciones $s(T)$ y $\Phi(x)$ se sustituye la ecuación 2.93 en la ecuación de Smoluchowski (ecuación 2.5) obteniendo

$$\begin{aligned} -s^{-3} \frac{ds}{dT} \left(x \frac{d\Phi(x)}{dx} + 2\Phi(x) \right) = & \quad (2.94) \\ s^{-4} \left(\frac{1}{2} \sum_{i+j=n} K_{ij} \Phi(i/s) \Phi(j/s) - \Phi(n/s) \sum_{i=1}^{\infty} K_{ni} \Phi(i/s) \right) \end{aligned}$$

Suponiendo otra vez que $s \gg 1$ se obtiene para kernel homogéneos (ver ecuación 2.58) la siguiente ecuación integral

$$-w \left(x \frac{d\Phi(x)}{dx} + 2\Phi(x) \right) = \quad (2.95)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2} \int_{\varepsilon x}^{(1-\varepsilon)x} dy K_{y, x-y} \Phi(y) \Phi(x-y) - \Phi(x) \int_{\varepsilon x}^{\infty} dy K_{x, y} \Phi(y) \right)$$

donde $y = i/s$, $x = n/s$ y $\varepsilon = 1/n$. $w > 0$ es una constante de separación de variables con la ecuación correspondiente para $s(T)$

$$w = s^{-\lambda} \frac{ds}{dT} \quad (2.96)$$

La ecuación 2.95 es válida para agregados grandes, es decir $n \rightarrow \infty$, que corresponde al límite $\varepsilon \rightarrow 0$. Los límites de integración han de tratarse con sumo cuidado, dado que las integrales convergen únicamente para kernel con $\mu < 0$. En el caso de $\mu \geq 0$, cada integral diverge aunque su suma no lo hace. Entonces, el límite debe calcularse después de realizar la suma.

Volviendo a la ecuación 2.96 se obtienen para la evolución temporal de la función $s(t)$

$$s(T) = \begin{cases} [C + (1 - \lambda) w T]^z & \lambda < 1 \\ C e^{wT} & \lambda = 1 \end{cases} \quad (2.97)$$

donde $z = (1 - \lambda)^{-1}$. C es una constante de integración relacionada con las condiciones iniciales de la distribución de tamaño.

La figura 2.15 muestra el comportamiento temporal de la función $s(T)$ para distintos valores de λ . En esta gráfica, se ha elegido el valor unidad para las constantes C y w . Obsérvese que la función $s(T)$ es siempre creciente y como consecuencia, alcanzará valores elevados a tiempos largos. Esto justifica la hipótesis de $s \gg 1$ para $T \rightarrow \infty$ hecha para deducir las ecuaciones 2.91 y 2.95.

Partiendo de la ecuación 2.97, se puede obtener el comportamiento de la función $s(T)$ a tiempos largos. Se deduce que, para $\lambda < 1$, la función $s(T)$ crece como una potencia en tiempo según

$$s(T) \sim T^z \quad \text{para} \quad \lambda < 1 \quad (2.98)$$

Para $\lambda = 1$, el crecimiento es exponencial y superior a cualquier potencia en tiempo.

Para estudiar las posibles soluciones $\Phi(x)$ de la ecuación 2.95, se justifica primero la libre elección de la normalización de la misma. A continuación se definen los momentos de la función $\Phi(x)$. Después se discute el comportamiento de las posibles soluciones $\Phi(x)$ para argumentos pequeños y grandes.

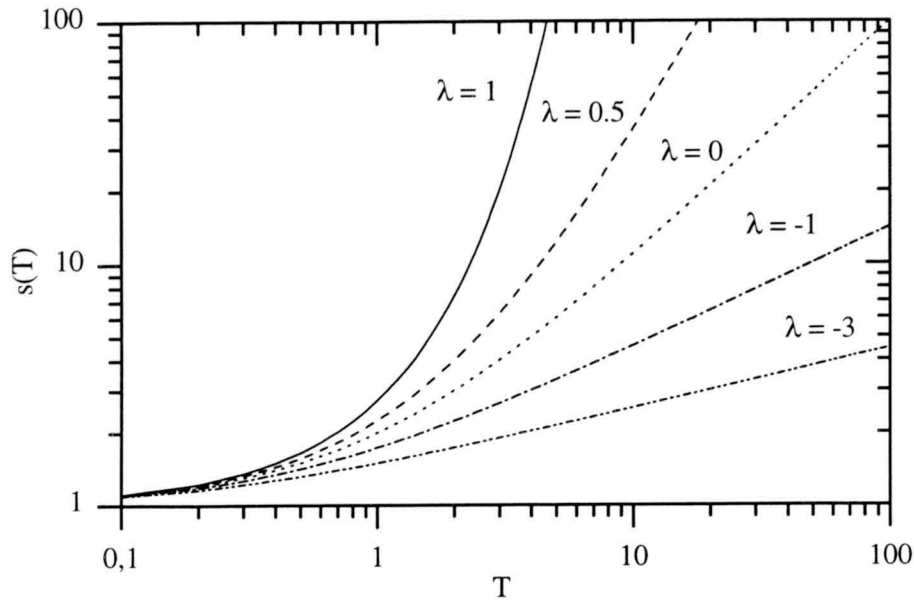


Figura 2.15: Comportamiento temporal de la función $s(T)$ para distintos valores de λ .

Una solución analítica para todos los argumentos se conoce únicamente para algunos kernel concretos.

Entonces, suponiendo que $\Phi(x)$ es una solución de la ecuación 2.95 correspondiente a la constante de separación w , se puede deducir que la función

$$\bar{\Phi}(x) = a\Phi(bx) \quad (2.99)$$

también lo es con la constante de separación

$$\bar{w} = awb^{-(1+\lambda)} \quad (2.100)$$

Aquí, a y b son constantes. La relación 2.99 implica que las soluciones $\Phi(x)$ de la ecuación 2.95 contienen dos constantes arbitrarias que justifica la libre elección de la normalización de la función $\Phi(x)$ realizada anteriormente (ver ecuación 2.92).

Los momentos de la función $\Phi(x)$ se definen de la misma manera que los momentos de la distribución de tamaño en la ecuación 2.6 según

$$p_\gamma = \int_0^\infty dx x^\gamma \Phi(x) \quad (2.101)$$

donde $-\infty < \gamma < \infty$ no necesariamente representa un número entero.

Comportamiento de $\Phi(x)$ para argumentos grandes

Para estudiar el comportamiento de $\Phi(x)$ para argumentos grandes se propone la solución

$$\Phi(x) = Ax^{-\theta}e^{-cx} \quad (2.102)$$

donde A , θ y c son constantes por determinar. Utilizando esta expresión en la ecuación 2.95, se obtiene

$$w(\theta + cx - 2)x^{-\theta} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2} A \int_{\varepsilon x}^{(1-\varepsilon)x} dy K_{y, x-y} [y(x-y)]^{-\theta} - x^{-\theta} \int_{\varepsilon x}^{\infty} dy K_{x,y} \Phi(y) \right) \quad (2.103)$$

Según la ecuación 2.58, la segunda integral se puede aproximar sustituyendo $K_{y \ll x}$ por $K_0 y^\mu x^\nu$. Utilizando, además, la relación de homogeneidad para kernel con $0 \leq \nu < 1$ y sustituyendo y por zx , se obtiene

$$wc \approx x^{-1}w(2 - \theta) - x^{\nu-1}K_0 p_\mu + \frac{1}{2} x^{\lambda-\theta} A \int_0^1 dz K_{z, 1-z} [z(1-z)]^{-\theta} \quad (2.104)$$

Para que wc adquiera un valor finito y en general no nulo cuando $x \rightarrow \infty$, se requiere que $\theta = \lambda$. Con esto, la solución asintótica para $\Phi(x \gg 1)$ será

$$\Phi(x \gg 1) \approx awcx^{-\lambda}e^{-cx} \quad \text{para} \quad 0 \leq \nu < 1 \quad (2.105)$$

donde el factor a se define como

$$a = \left[\frac{1}{2} \int_0^1 dx K_{x, 1-x} [x(1-x)]^{-\lambda} \right]^{-1} \quad (2.106)$$

Finalmente, la distribución de tamaño se obtiene haciendo uso de la ecuación de escalado (ecuación 2.93)

$$X_n(T) \approx awcs^{\lambda-2}n^{-\lambda}e^{-cn/s} \quad \text{para} \quad n \gg s, T \gg 1 \text{ y } 0 \leq \nu < 1 \quad (2.107)$$

Obsérvese que este resultado no depende del exponente μ y es válida para todos los valores del mismo, siempre que se cumpla la relación $0 \leq \nu < 1$.

Comportamiento de $\Phi(x)$ para argumentos pequeños

Para estudiar las soluciones de $\Phi(x)$ para argumentos pequeños han de considerarse los casos $\mu > 0$, $\mu = 0$ y $\mu < 0$.

Kernel con $\mu > 0$

En este caso, se opera con $\int_0^z dx$ sobre la ecuación 2.95, se obtiene mediante integración por partes y redefiniendo variables

$$wx^2\Phi(x) = \int_0^x dy \int_{x-y}^{\infty} dz K_{z,y} \Phi(z)\Phi(y) \quad (2.108)$$

Buscando una solución de la forma

$$\Phi(x \ll 1) = Dx^{-\tau} \quad (2.109)$$

la ecuación 2.108 se convierte en

$$wx^{2-\tau} \approx Dx^{\lambda+3-2\tau} \int_0^1 dy \int_{1-y}^{\infty} dz K_{z,y} y^{1-\tau} z^{-\tau} \quad (2.110)$$

Igualando las potencias en x en ambos miembros, se deduce que

$$\tau = \lambda + 1 \quad (2.111)$$

Resolviendo la ecuación 2.110 para D , se obtiene

$$D = wb \quad (2.112)$$

donde b viene definido por la ecuación 2.83.

El desarrollo de esta solución requiere que $x^2\Phi(x) \rightarrow 0$ conforme $x \rightarrow 0$. Esto implica que $\tau < 2$ o, según ecuación 2.111, $\lambda < 1$.

Resumiendo lo anterior, la solución para $\Phi(x \ll 1)$ será

$$\Phi(x \ll 1) \approx wbx^{-(\lambda+1)} \quad \text{para } \lambda < 1 \quad (2.113)$$

con lo cual se obtendría para la distribución de tamaño

$$X_n(T) \approx wbc s^{\lambda-1} n^{-(\lambda+1)} \quad \text{para } n \ll s; T \gg 1 \quad (2.114)$$

Esta solución se puede simplificar utilizando el comportamiento límite para $s(T)$ según ecuación 2.97

$$X_n(T) \approx \frac{b}{2-\tau} T^{-1} n^{-\tau} \quad \text{para } n \ll s; T \gg 1 \quad (2.115)$$

Obsérvese que esta ecuación coincide perfectamente con la solución aproximada obtenida en el apartado anterior (véase ecuación 2.88 para $\lambda < 1$).

Kernel con $\mu = 0$

En el caso $\mu = 0$ se puede utilizar el mismo planteamiento que en el caso $\mu > 0$ (ecuación 2.109). No obstante, los resultados correspondientes (ecuaciones 2.111 y 2.112) no son válidos, dado que la integral contenida en la constante b diverge para $\mu = 0$.

Para resolver este problema, van Dongen y Ernst proponen aproximar el kernel $K_{x \ll y}$ por $K_0 y^\lambda$, dado que la contribución predominante sobre $\Phi(x \ll 1)$ proviene del término de pérdida en la ecuación 2.95 y este acopla principalmente agregados de tamaños muy diferentes [11].

De esta manera se obtiene finalmente la solución

$$\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau} \quad \text{para } \tau = \left(2 - \frac{K_0 p_\lambda}{w}\right) < (\lambda + 1) \quad (2.116)$$

donde la constante de proporcionalidad para $\Phi(x)$ no se conoce y el parámetro p_λ viene definido por la ecuación 2.101 .

Kernel con $\mu < 0$

Para kernel con $\mu < 0$, se obtiene que la velocidad de agregación es máxima para reacciones entre agregados pequeños y grandes. Esto significa que el comportamiento de $\Phi(x)$ para argumentos pequeños viene determinado por el término de pérdida en la ecuación 2.95. Despreciando el de ganancia, esta ecuación se convierte en

$$w \left(x \frac{d\Phi(x)}{dx} + 2\Phi(x) \right) \approx \Phi(x) \int_0^\infty dy K_{x,y} \Phi(y) \quad (2.117)$$

Sustituyendo el kernel $K_{x,y}$ por su forma límite $K_0 x^\mu y^\nu$, se obtiene

$$x \frac{d\Phi(x)}{dx} \approx \Phi(x) \left(\frac{K_0 p_\nu x^\mu}{w} - 2 \right) \quad (2.118)$$

cuya solución es

$$\Phi(x \ll 1) \approx Cx^{-2} \exp \left[\left(\frac{K_0 p_\nu}{w\mu} \right) x^\mu \right] \quad (2.119)$$

donde C es una constante de integración. Para $x \rightarrow 0$, la solución encontrada se comporta principalmente como

$$\Phi(x \rightarrow 0) \sim \exp(-x^{-|\mu|}) \quad (2.120)$$

Esto significa que $\Phi(x)$ tiende a cero cuando $x \rightarrow 0$. Este resultado difiere bastante del comportamiento divergente encontrado para $\Phi(x \ll 1)$ en los casos de $\mu > 0$ y $\mu = 0$ (ver ecuaciones 2.113 y 2.116). Entonces, el comportamiento de la función $\Phi(x)$ para $x \ll 1$ permite distinguir inequívocamente entre kernel con $\mu < 0$ y $\mu \geq 0$.

Cuando se conoce la forma explícita del kernel, se puede encontrar una solución más exacta que la que proporciona la ecuación 2.117, dado que es posible lograr una mejor aproximación para la integral que aparece en el miembro derecho. Esto, generalmente, lleva a la introducción de correcciones a la solución encontrada anteriormente y se obtiene

$$\boxed{\Phi(x \ll 1) \approx Cx^{-\tau'} \exp \left[\left(\frac{K_0 p_\nu}{w\mu} \right) x^\mu + \dots \right]} \quad (2.121)$$

donde el exponente τ' está relacionado con diferentes momentos de la función $\Phi(x)$.

Relación entre la función $s(T)$ y los momentos de la distribución de tamaño M_k

Para obtener la función de escalado $\Phi(x)$ experimentalmente a partir de la distribución de tamaño $X_n(T)$, es imprescindible conocer la función $s(T)$ y relacionarla con alguna magnitud física medible. Esto, además, ayuda a aclarar la interpretación física de esta función, hasta ahora bastante abstracta.

Para ello, se parte de la definición de los momentos de la distribución de tamaño M_k (ecuación 2.6) y se sustituye la distribución de tamaño $X_n(T)$ por su límite de escalado según ecuación 2.93, obteniendo

$$M_k = s^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \Phi(n/s) \quad (2.122)$$

Para $s(T) \gg 1$, la suma se puede aproximar por una integral. Sustituyendo, además, la variable n por xs se obtiene

$$M_k \approx s^{k-1} \int_{1/s}^{\infty} dx x^k \Phi(x) \quad (2.123)$$

Para evaluar esta expresión hay que actuar con cautela, dado que el integrando diverge para algunos kernel cuando $(1/s) \rightarrow 0$. Se distinguen, entonces, los casos $\mu < 0$ y $\mu \geq 0$.

Kernel con $\mu < 0$

Para este tipo de kernel, se obtiene según ecuación 2.120 que el integrando $x^k \Phi(x)$ tiende a cero cuando $x \rightarrow 0$. Esto significa que el límite inferior en la ecuación 2.123 se puede establecer en cero sin problemas, resultando en la ecuación

$$M_k \approx s^{k-1} p_k \quad \forall k \quad (2.124)$$

Calculando el cociente entre dos momentos consecutivos, se obtiene

$$\frac{M_k}{M_{k-1}} \approx \left(\frac{p_k}{p_{k-1}} \right) s \quad \forall k \quad (2.125)$$

deduciéndose que la función s es directamente proporcional al cociente entre dos momentos consecutivos que a su vez está relacionado con los distintos promedios $\langle n_x \rangle$ de la distribución de tamaño (ver página 12). Entonces,

$$s(T) \sim \langle n_n \rangle, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle \quad (2.126)$$

Kernel con $\mu \geq 0$

Para estos kernel, la función de escalado $\Phi(x \ll 1)$ diverge como $x^{-\tau}$. Esto significa que el integrando en la función 2.123 pierde su comportamiento divergente para valores de k lo suficientemente grande, resultando

$$M_k \approx s^{k-1} p_k \quad k > \tau - 1 \quad (2.127)$$

Para $k \leq (\tau - 1)$, se utilizan las aproximaciones para $\Phi(x \ll 1)$ y $\Phi(x \gg 1)$ para obtener un valor aproximado para la integral en la ecuación 2.123.

$$M_k \approx s^{k-1} \left(C \int_{1/s}^1 dx x^{k-\tau} + awc \int_1^{\infty} dx x^{k-\lambda} e^{-cx} \right) \quad (2.128)$$

Debido a la exponencial, la segunda integral converge siempre y no supone problema alguno. La primera alcanza valores muy elevados para $s \gg 1$. Este hecho permite despreciar la aportación de la segunda integral, obteniendo finalmente

$$M_k \approx \begin{cases} \left(\frac{C}{\tau - 1 - k} \right) s^{\tau-2} & k < \tau - 1 \\ Cs^{\tau-2} \ln s & k = \tau - 1 \end{cases} \quad (2.129)$$

Para kernel que no conducen a la formación de un gel, el exponente τ es menor que dos. Esto implica que la ecuación 2.127 es válida para $k \geq 1$. Combinando, entonces, las ecuaciones 2.127 y 2.129, se obtiene para la función s

$$s \sim \begin{cases} \langle n_n \rangle, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle & \tau < 1 \\ \langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)}, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle & 1 < \tau < 2 \end{cases} \quad (2.130)$$

Utilizando este resultado en la definición de la función de escalado y combinándolo con las ecuaciones 2.109 y 2.116, se obtiene para kernel con $\mu \geq 0$

$$X_n(T \gg 1) \sim \begin{cases} \langle n_n \rangle^{\tau-2} n^{-\tau} & \tau < 1 & 1 \ll n \ll \langle n_n \rangle \\ \langle n_n \rangle^{-1} n^{-\tau} & 1 < \tau < 2 & 1 \ll n \ll \langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)} \end{cases} \quad (2.131)$$

Esta relación se puede simplificar para $\lambda < 1$ mediante la relación 2.98 que predice $s \sim T^z$. En este caso se obtiene

$$X_n(T \gg 1) \sim T^{-\omega} n^{-\tau} \quad 1 \ll n \ll s \quad \lambda < 1 \quad (2.132)$$

donde

$$\omega = z(2 - \tau) \quad \text{y} \quad z = \frac{1}{1 - \lambda} \quad (2.133)$$

La ecuación 2.133 representa una relación de escalado para los distintos exponentes y acopla la forma de la distribución de tamaño (τ) a su evolución temporal (ω).

Sistemas que conducen a la formación de un gel ($1 < \lambda \leq 2$) Para sistemas con $1 < \lambda \leq 2$, que conducen a la formación de un gel, se propone una solución en la región pre-gel de tipo

$$X_n(T \leq T_{gel}) = s^{-\tau} \Phi(n/s) \quad (2.134)$$

donde han de determinarse τ y Φ . Como en el caso $\lambda \leq 1$, la función $s(T)$ estará relacionada con los distintos promedios de la distribución de tamaño.

Sustituyendo la ecuación 2.134 en la ecuación de Smoluchowski, se obtiene

$$-w \left(x \frac{d\Phi(x)}{dx} + \tau \Phi(x) \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2} \int_{\varepsilon x}^{(1-\varepsilon)x} dy K_{y, x-y} \Phi(y) \Phi(x-y) - \Phi(x) \int_{\varepsilon x}^{\infty} dy K_{x, y} \Phi(y) \right) \quad (2.135)$$

donde

$$w = s^{\tau-2-\lambda} \frac{ds}{dT} \quad (2.136)$$

Para $\tau = 2$, estas dos relaciones se reducen a las mostradas para el caso de $\lambda \leq 1$.

Resolviendo la ecuación 2.136 se halla fácilmente

$$s(T) = (C - \sigma w T)^{-1/\sigma} \quad (2.137)$$

donde $\sigma = \lambda + 1 - \tau$ y C una constante de integración.

De la función $\Phi(x)$ se conoce únicamente el comportamiento límite. Para argumentos grandes, $x \gg 1$, se consigue el mismo resultado que en el caso de sistemas con $\lambda \leq 1$ (ecuación 2.105).

Para averiguar el comportamiento de la función $\Phi(x)$ para argumentos pequeños, se parte de la hipótesis

$$\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau} \quad (2.138)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.135, comprobaremos que

$$\tau = \frac{1}{2}(\lambda + 3) \quad (2.139)$$

lo cual significa que $\sigma = 1/2(\lambda - 1)$. Entonces, σ es positivo para $\lambda > 1$ y $s(T)$ diverge para $T \rightarrow \frac{C}{\sigma w} = T_{gel}$.

Resumiendo los resultados anteriores, podemos, finalmente, concluir que

$$\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\frac{1}{2}(\lambda+3)} \quad (2.140)$$

y

$$s(T) \sim \left(1 - \frac{T}{T_{gel}} \right)^{-\frac{2}{\lambda-1}} \quad (2.141)$$

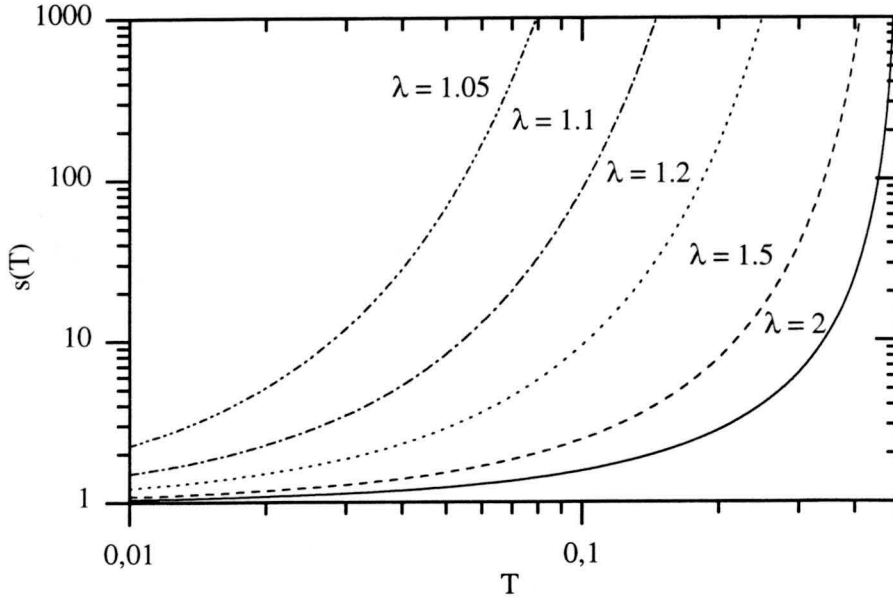


Figura 2.16: Comportamiento temporal de la función $s(T)$ para distintos valores de λ en el caso de $\lambda > 1$.

La figura 2.16 muestra el comportamiento temporal de la función $s(T)$ para distintos valores de λ . Obsérvese que, igual que en el caso $\lambda \leq 1$, la función $s(T)$ es siempre creciente y alcanza valores grandes. Todas las curvas divergen al alcanzar el punto de gelación, $T = T_{gel} = 1/2$ y, tal como se espera para los geles, se forman agregados de tamaño infinito a tiempos finitos.

Para relacionar s con los momentos M_k se sustituye la solución de escalado (ecuación 2.134) en la definición de los momentos M_k

$$M_k = s^{-\tau} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \Phi(n/s) \quad (2.142)$$

que, para s grande, se convierte en

$$M_k \approx s^{k-\tau+1} \int_{1/s}^{\infty} dx x^k \Phi(x) \quad (2.143)$$

Evaluando esta ecuación minuciosamente, se obtiene

$$M_k \approx \begin{cases} p_k s^{k-\tau+1} & k > \tau - 1 \\ \text{cte.} & k < \tau - 1 \end{cases} \quad (2.144)$$

Teniendo en cuenta que $\lambda \leq 2$ y, por lo tanto, $(\tau-1) \leq 1.5$, se despeja para la función s

$$s \sim \langle n_w \rangle^{1/(3-\tau)}, \langle n_z \rangle \quad 2 < \tau \leq 2.5 \quad (2.145)$$

mientras que

$$\langle n_n \rangle \sim \text{cte.} \quad (2.146)$$

Obsérvese que, en este caso, no existe relación alguna entre la función s y el promedio en número $\langle n_n \rangle$.

Resumen

En esta sección se exponen, brevemente, las fórmulas más importantes de cada uno de los apartados anteriores.

- **esquema de clasificación de los kernel:**

$$K_{ai aj} \approx a^\lambda K_{ij} \quad \lambda \leq 2$$

$$K_{i \ll j} \approx K_0 i^\mu j^\nu \quad \nu = (\lambda - \mu) \leq 1$$

- **región I:** tiempos muy cortos: $T \ll 1$
 todos los agregados: $1 \leq n \leq \infty$

distribución de tamaño X_n :

$$X_1(T) \approx \frac{1}{1 + K_{11}T} \approx 1 - K_{11}T$$

$$X_2(T) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{K_{11}T}{1 + K_{11}T} \right) \approx \frac{1}{2} K_{11}T$$

$$X_3(T) \approx 0$$

$$\vdots \quad \vdots$$

- **región II:** tiempos cortos: $T < 1$
 todos los agregados: $1 \leq n \leq \infty$

distribución de tamaño X_n :

$$X_n(T) = \sum_{l=0}^{\infty} A_{nl} T^l$$

- **región III:** tiempos largos: $T \gg 1$
 agregados pequeños: $1 \leq n < \langle n_z \rangle$
 kernel: $\mu > 0$

distribución de tamaño X_n :

$$X_n(T) \sim T^{-1} n^{-\tau} \quad \tau = \begin{cases} \lambda + 1 & \lambda < 1 \\ \frac{1}{2}(\lambda + 3) & 1 < \lambda \leq 2 \end{cases}$$

- **región IV:** tiempos largos: $T \begin{cases} \gg 1 & \lambda \leq 1 \\ \leq T_{gel} & 1 < \lambda \leq 2 \end{cases}$
 agregados grandes: $n \gg 1; n/s$ fijo

distribución de tamaño X_n :

$$X_n(T) \approx s^{-\theta} \Phi(n/s) \quad \theta = \begin{cases} 2 & \lambda \leq 1 \\ \frac{1}{2}(\lambda + 3) & 1 < \lambda \leq 2 \end{cases}$$

función de escalado s como función del tiempo normalizado:

$$s(T) \sim \begin{cases} T^{\frac{1}{1-\lambda}} & \lambda < 1 \\ e^{wT} & \lambda = 1 \\ \left(1 - \frac{T}{T_{gel}}\right)^{-\frac{2}{\lambda-1}} & 1 < \lambda \leq 2 \end{cases}$$

función de escalado s como función de los promedios $\langle n_x \rangle$:

$$s(T) \sim \begin{cases} \langle n_n \rangle, & \langle n_w \rangle, & \langle n_z \rangle & \tau < 1 \text{ ó } \mu < 0 \\ \langle n_n \rangle^{\frac{1}{2-\tau}}, & \langle n_w \rangle, & \langle n_z \rangle & 1 < \tau < 2 \\ & \langle n_w \rangle^{\frac{1}{3-\tau}}, & \langle n_z \rangle & 2 < \tau \leq 2.5 \end{cases}$$

función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos grandes:

$$\Phi(x \gg 1) \sim x^{-\lambda} e^{-cx} \quad 0 \leq \nu < 1$$

función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños:

$$\Phi(x \ll 1) \sim \begin{cases} x^{-\tau'} e^{x^{-|\mu|+\dots}} & \tau' \text{ depende del kernel} & \mu < 0 \\ x^{-\tau} & \tau = \left(2 - \frac{K_0 p \lambda}{w}\right) < (\lambda + 1) & \mu = 0 \\ x^{-\tau} & \tau = \begin{cases} 1 + \lambda & \lambda < 1 \\ \frac{1}{2}(\lambda + 3) & 1 < \lambda \leq 2 \end{cases} & \mu > 0 \end{cases}$$

2.1.4 Comparación con las soluciones analíticas conocidas

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

Kernel constante: $K_{ij} = 2$

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

- *Exponentes λ , μ , ν y constante K_0 :*

De la definición de los exponentes λ , μ y ν (ecuación 2.58) se deduce que

$$\begin{aligned} \lambda &= 0 \\ \mu &= 0 \\ \nu &= \lambda - \mu = 0 \\ K_0 &= 2 \end{aligned} \tag{2.147}$$

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

Para kernel con $\lambda \leq 1$, la distribución de tamaño $X_n(T)$ se puede factorizar para agregados grandes a tiempos largos según $X_n \approx s^{-2}\Phi(n/s)$. Comparando este resultado con el de la ecuación 2.19, que predice $X_n \approx T^{-2}e^{-n/T}$ en los mismos límites, se obtiene

$$\begin{aligned} s(T) &\approx T \\ \Phi(x) &\approx e^{-x} \end{aligned} \tag{2.148}$$

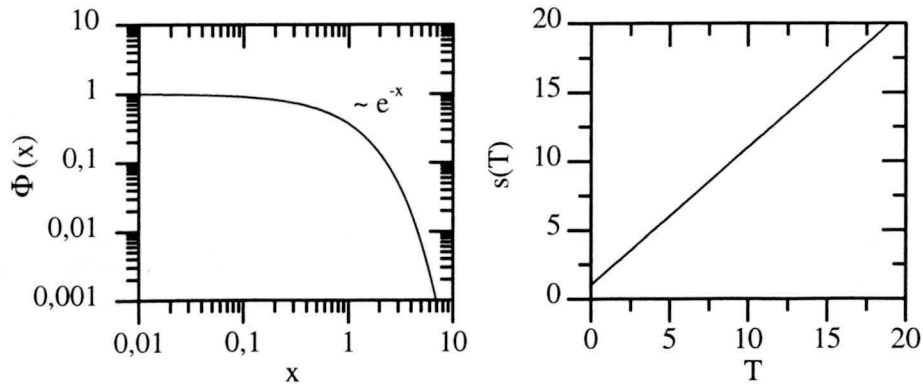


Figura 2.17: Comportamiento teórico de las funciones de escalado $s(T)$ y $\Phi(x)$ para el kernel constante ($K_{ij} = 2$).

La figura 2.17 representa las dos funciones.

Su forma analítica implica la normalización de las mismas y la elección de la constante de separación. A partir de las ecuaciones 2.96 y 2.101 se deduce que

$$\begin{aligned} w &= 1 \\ p_0 &= 1 \\ p_1 &= 1 \end{aligned} \quad (2.149)$$

- *Comportamiento teórico de la función $s(T)$:*

Según ecuación 2.97, el comportamiento teórico de la función $s(T)$ es para $\lambda = 0$ y $w = 1$:

$$s(T) = C + T \quad (2.150)$$

A tiempos largos ($T \gg C$), la constante C se puede despreciar y el resultado coincide perfectamente con el resultado anterior,

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

La ecuación 2.130 predice

$$s(T) \sim \langle n_n \rangle, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle \quad (2.151)$$

para kernel con $\tau = 0$ (El valor $\tau = 0$ se justifica a continuación.). 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 2.24 2.25 y 2.26 para $T \gg 1$.

- *Comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños:*

Para estos, la función de escalado $\Phi(x)$ alcanza el valor constante

$$\Phi(x \ll 1) \approx 1 \quad (2.152)$$

Este resultado concuerda perfectamente con la predicción teórica de la ecuación 2.116 que predice $\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau} \sim 1$ para $\tau = (2 - K_0 p_\lambda / w) = 0$.

- *Comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos grandes:*

El comportamiento límite de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos grandes es directamente

$$\Phi(x \gg 1) \approx e^{-x} \quad (2.153)$$

que coincide con la predicción $\Phi(x \gg 1) \sim x^{-\lambda} e^{-cx} \sim e^{-x}$ dada por la ecuación 2.105 para $\lambda = 0$ y $c = 1$

Kernel suma: $K_{ij} = (i + j)$

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

- *Exponentes λ , μ , ν y constante K_0 :*

Según la ecuación 2.58 se obtiene para los exponentes λ , μ , ν y la constante K_0

$$\begin{aligned} \lambda &= 1 \\ \mu &= 0 \\ \nu &= \lambda - \mu = 1 \\ K_0 &= 1 \end{aligned} \quad (2.154)$$

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

La ecuación 2.30 predice para la distribución de tamaño

$$X_n \approx \frac{e^{-T}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-ne^{-2T}}{2}\right) n^{-1.5} \quad (2.155)$$

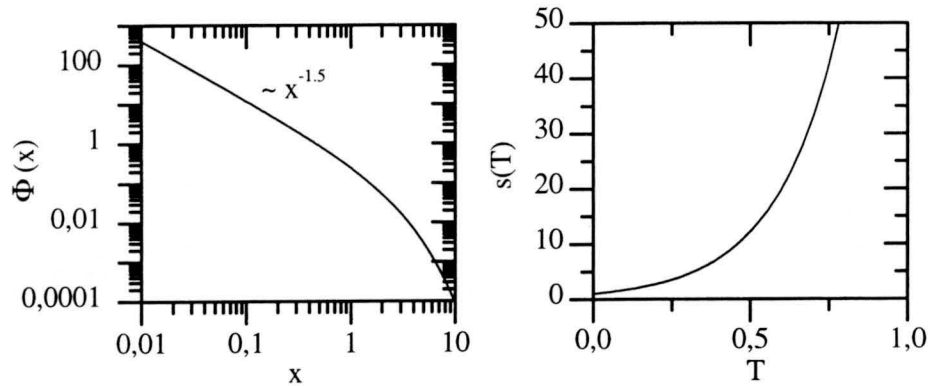


Figura 2.18: Comportamiento teórico de las funciones de escalado $s(T)$ y $\Phi(x)$ para el kernel suma ($K_{ij} = (i + j)$).

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

$$\begin{aligned} s(T) &\approx e^{2T} \\ \Phi(x) &\approx \frac{x^{-1.5} e^{-x/2}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (2.156)$$

factorizan la distribución de tamaño según $X_n \approx s^{-2} \Phi(n/s)$, válida para $\lambda \leq 1$. La representación gráfica de ambas funciones de escalado se muestra en la figura 2.18.

Sustituyendo este resultado en las ecuaciones 2.96 y 2.101, se obtiene para la constante de separación w y el momento p_1 de la función de escalado

$$\begin{aligned} w &= 2 \\ p_1 &= 1 \end{aligned} \quad (2.157)$$

- *Comportamiento teórico de la función $s(T)$:*

El comportamiento teórico de la función $s(T)$ viene dado por la ecuación 2.97 que predice

$$s(T) = C e^{2T} \quad (2.158)$$

para $\lambda = 1$ y $w = 2$. Sustituyendo $C = 1$, este resultado coincide con el obtenido anteriormente.

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

La ecuación 2.130 predice

$$s(T) \sim \langle n_n \rangle^2, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle \quad (2.159)$$

para kernel con $\tau = 1.5$ (El valor $\tau = 1.5$ se justifica a continuación.). 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 2.35, 2.36 y 2.37 concuerda perfectamente con este resultado.

- *Comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños:*

Para este tipo de argumentos, dicha función se comporta como una ley de potencias según

$$\Phi(x \ll 1) \sim x^{-1.5} \quad (2.160)$$

Este resultado concuerda con la ecuación 2.116 que predice $\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau} \sim x^{-1.5}$ para $\tau = (2 - \frac{K_0 p \lambda}{w}) = 1.5$.

- *Comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos grandes:*

Para argumentos grandes no existe predicción alguna, dado que la ecuación 2.105 es, tan solo, válida para kernel con $0 \leq \nu < 1$ y el kernel suma tiene un valor $\nu = 1$.

Kernel producto

El análisis del kernel producto conduce a los resultados siguientes:

- *Exponentes λ , μ , ν y constante K_0 :*

Utilizando la definición de los exponentes λ , μ , ν y la constante K_0 mediante la ecuación 2.58 se deduce que

$$\begin{aligned} \lambda &= 2 \\ \mu &= 1 \\ \nu &= \lambda - \mu = 1 \\ K_0 &= 1 \end{aligned} \quad (2.161)$$

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

Para kernel con $\lambda = 2$, la distribución de tamaño se puede factorizar según $X_n \approx s^{-2.5} \Phi(n/s)$. Comparando esta predicción con la ecuación

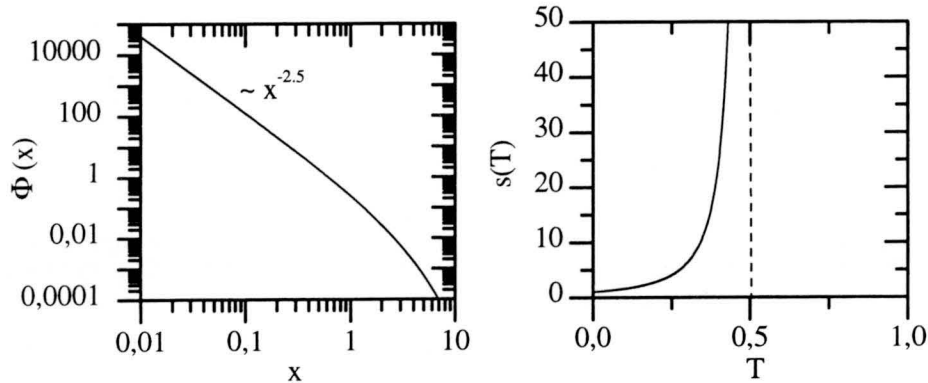


Figura 2.19: Comportamiento teórico de las funciones de escalado $s(T)$ y $\Phi(x)$ para el kernel producto ($K_{ij} = ij$).

2.41 que predice

$$X_n \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-n(1-2T)^2}{2}\right) n^{-2.5} \quad (2.162)$$

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

$$\begin{aligned} s(T) &\approx (1-2T)^{-2} \\ \Phi(x) &\approx \frac{x^{-2.5} e^{-x/2}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (2.163)$$

La figura 2.19 representa ambas funciones.

El resultado anterior implica para la constante de separación w según la ecuación 2.96

$$w = 4 \quad (2.164)$$

- *Comportamiento teórico de la función $s(T)$:*

La predicción teórica para la función $s(T)$, dada por la ecuación 2.141,

$$s(T) \sim \left(1 - \frac{T}{T_{gel}}\right)^{-\frac{2}{\lambda-1}} \sim (1-2T)^{-2} \quad (2.165)$$

coincide perfectamente con la solución analítica para $T_{gel} = 1/2$ y $\lambda = 2$.

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

En el caso de kernel que conducen a la formación de un gel, la función de escalado $s(T)$ se puede relacionar, exclusivamente, con los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ según la ecuación 2.145

$$s \sim \langle n_w \rangle^2, \langle n_z \rangle \quad (2.166)$$

para kernel con $\tau = 2.5$ (El valor de τ se justifica a continuación.). Esto significa 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 2.48 y 2.49. El promedio $\langle n_n \rangle = (1-T)^{-1}$ (ver ecuación 2.47) no se puede relacionar con la función $s(T)$ tal como predice la ecuación 2.146.

- *Comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños:*

La función de escalado $\Phi(x)$ se comporta como una ley de potencias según

$$\Phi(x \ll 1) \sim x^{-2.5} \quad (2.167)$$

para argumentos pequeños. Este resultado concuerda con la ecuación 2.138 que predice $\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau} \sim x^{-2.5}$ para $\tau = \frac{1}{2}(\lambda+3) = 2.5$ según la ecuación 2.139.

- *Comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos grandes:*

El valor de $\nu = 1$ impide una predicción de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos grandes según la ecuación 2.105.

Resumen

En los apartados anteriores se mostró la validez del formalismo de escalado temporal para las soluciones correspondientes a los kernel constante, suma y producto. Se encontraron las respectivas funciones de escalado $\Phi(x)$ y $s(T)$ y se comparó su comportamiento con las predicciones teóricas. La tabla 2.5 nos muestra los resultados anteriores de forma resumida.

2.2 Descripción microscópica de la agregación

El fenómeno de agregación coloidal se puede entender como un proceso que ocurre en dos pasos.

Tabla 2.5: Resumen de las propiedades de escalado temporal correspondientes a soluciones analíticas conocidas.

magnitud	kernel cte.	kernel suma	kernel producto
propiedades de los kernel			
K_{ij}	2	$i + j$	$2ij$
λ	0	1	2
μ	0	0	1
ν	0	1	1
K_0	2	1	1
escalado temporal de la distribución de tamaño			
$X_n(T)$	$s^{-2}\Phi(n/s)$	$s^{-2}\Phi(n/s)$	$s^{-\frac{1}{2}(\lambda+3)}\Phi(n/s)$
propiedades de la función $s(T)$			
$s(T)$	T	e^{2T}	$(1-2T)^{-2}$
$s(T)$ teórico	$[C + (1-\lambda)wT]^{\frac{1}{1-\lambda}}$	Ce^{wT}	$(1-2T)^{-\frac{2}{\lambda-1}}$
w	1	2	4
$s(\langle n_x \rangle)$	$\sim \langle n_n \rangle, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle$	$\sim \langle n_n \rangle^{\frac{1}{2-\tau}}, \langle n_w \rangle, \langle n_z \rangle$	$\sim -, \langle n_w \rangle^{\frac{1}{3-\tau}}, \langle n_z \rangle$
$\langle n_n \rangle$	$1+T$	e^T	$(1-T)^{-1}$
$\langle n_w \rangle$	$1+2T$	e^{2T}	$(1-2T)^{-1}$
$\langle n_z \rangle$	$\frac{1+6T+6T^2}{1+2T}$	$-2e^T + 3e^{2T}$	$(1-2T)^{-2}$
propiedades de la función $\Phi(x)$			
$\Phi(x)$	e^{-x}	$\frac{x^{-1.5}e^{-x/2}}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{x^{-2.5}e^{-x/2}}{\sqrt{2\pi}}$
$\Phi(x \ll 1)$ teórico	$x^{-\tau}$	$x^{-\tau}$	$x^{-\tau}$
$\Phi(x \gg 1)$ teórico	$x^{-\lambda}e^{-cx}$	—	—
τ	0	1.5	2.5
τ teórico	$\left(2 - \frac{K_0 p \lambda}{w}\right)$	$\left(2 - \frac{K_0 p \lambda}{w}\right)$	$\frac{1}{2}(\lambda+3)$
p_0	1	—	—
p_1	1	1	—

1. Las partículas difunden en el seno de un medio continuo.
2. Cuando dos partículas chocan, se pueden o no unir entre sí.

Dependiendo de cual de los dos pasos domina, se distinguirán dos regímenes de agregación. Un sistema agrega en el régimen de **Agregación Limitada por Difusión (ALD)**, en inglés *Diffusion Limited Cluster Aggregation (DLCA)*, cuando todos los choques llevan a la formación de un enlace permanente. Se denomina **Agregación Limitada por Reacción (ALR)**, en inglés *Reaction Limited Cluster Aggregation (RLCA)*, al proceso en el cual la probabilidad de unión es mucho menor que la unidad. Cabe destacar que existe una amplia región de transición entre los dos regímenes [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. En la bibliografía se encuentra también la terminología de *agregación rápida* para fenómenos de DLCA y *agregación lenta* para procesos de RLCA [30, 37].

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. En segundo lugar, se incluyen las fuerzas que actúan entre dos partículas para describir, de este modo, los fenómenos de agregación limitada por reacción. Pero antes de proceder, es conveniente recordar algunos conceptos básicos para la descripción de los fenómenos de difusión.

2.2.1 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 [38]. En honor a su descubridor se le denomina *movimiento Browniano*.

Una consecuencia directa del mismo 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. Generalmente, de una región con mayor concentración de materia dispersa se alejan más partículas de las que vuelven desde la región colindante con una concentración menor. Esto significa que hay un flujo neto de materia de una región de mayor a otra de menor concentración [39]. El proceso de difusión termina cuando la materia dispersada se encuentra 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) [40]. Las ecuaciones de Fick des-

criben 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 [39, 41, 42]

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} c(\vec{r}, t) - \frac{c(\vec{r}, t)}{k_B T} \left(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) \right) \quad (2.168)$$

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 que apunta en sentido del flujo y cuyo módulo corresponde al número de partículas que atraviesan una superficie unitaria A por unidad de tiempo. \mathcal{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 2.168 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 2.168 en la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.169)$$

obteniendo finalmente la segunda Ley de Fick

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \cdot \left[\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} c(\vec{r}, t) + \frac{c(\vec{r}, t)}{k_B T} \left(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) \right) \right] \quad (2.170)$$

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

2.2.2 Agregación rápida o limitada por difusión – DL-CA

La agregación rápida o limitada por difusión constituye el modelo más simple de un proceso de agregación. Este supone que cada partícula difunde libremente en el seno de la fase continua y al encontrarse dos partículas, se forma un enlace permanente entre ellas.

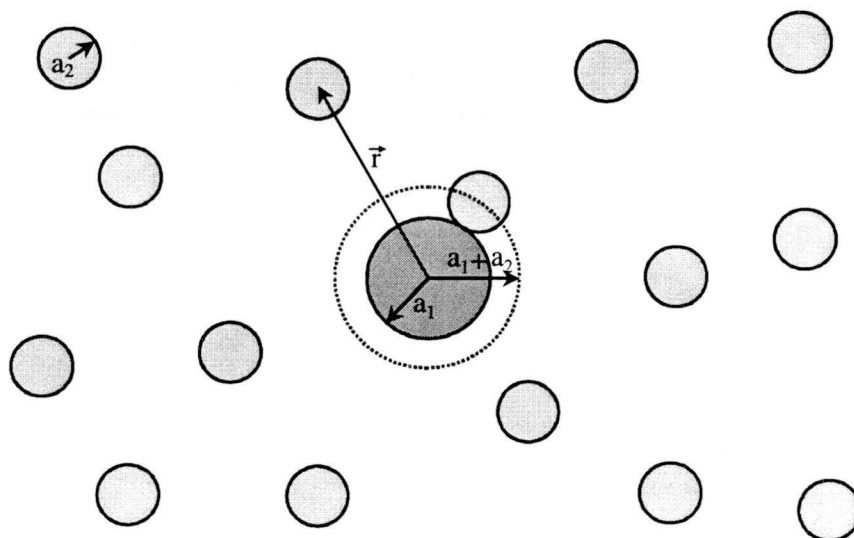


Figura 2.20: Esquema de la geometría considerada para la modelación teórica de los procesos de agregación (según [44]).

Von Smoluchowski desarrolló una descripción teórica para la agregación rápida de partículas esféricas en ausencia de interacciones entre las partículas [2, 3, 43, 41]. Para ello, considera una partícula esférica de radio a_1 fija en el origen del sistema de coordenadas. Esta se encuentra inicialmente rodeada por partículas esféricas de radio a_2 que difunden libremente en el seno de la fase continua. Al chocar con la central, se forma un enlace permanente y la partícula difusiva desaparece como partícula monomérica. Por lo tanto, la partícula central se puede considerar desde un punto de vista matemático como un sumidero perfecto de radio $a_1 + a_2$ (véase figura 2.20).

El problema consiste en hallar una expresión para el flujo de partículas de radio a_2 hacia la partícula central. Para ello, es necesario resolver la ecuación de difusión (ecuación 2.170) para las partículas difusivas. Considerando que las partículas difunden libremente, i. e. $V = 0$, la ecuación de difusión se puede expresar como

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(\vec{r}, t) = D_2 \Delta c_2(\vec{r}, t) \quad (2.171)$$

donde $c_2(\vec{r}, t)$ representa la concentración de partículas difusivas. Hay que mencionar que la ausencia de interacciones y la forma esférica de las partículas difusivas permite escribir el tensor de difusión \mathcal{D} como una constante D_2 [42].

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, que-

dando la ecuación como

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(r, t) = D_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} c_2(r, t) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} c_2(r, t) \right) \quad (2.172)$$

Esta ecuación ha de resolverse para las siguientes condiciones de contorno:

1. Al comienzo del proceso de difusión, las partículas se encuentran uniformemente distribuidas en todo el espacio, i. e.

$$c_2(r, t = 0) = c_{20} \quad (2.173)$$

donde c_{20} es la concentración inicial de partículas difusivas.

2. Muy lejos del origen, la concentración de partículas no se ve afectada por la presencia de la partícula central. Entonces,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c_2(r, t) = c_{20} \quad (2.174)$$

3. Cuando una partícula choca con la partícula central, se forma un agregado y, 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 por lo tanto,

$$c_2(r = (a_1 + a_2), t) = 0 \quad (2.175)$$

Con estas condiciones de contorno, la solución de la ecuación 2.172 es [41]

$$c_2(r, t) = c_{20} \left[1 - \frac{a_1 + a_2}{r} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r - (a_1 + a_2)}{2\sqrt{D_2 t}}} e^{-x^2} dx \right) \right] \quad (2.176)$$

Con este resultado, se puede calcular el flujo de partículas hacia la partícula central a partir de la primera Ley de Fick, quedando como

$$j_r(r, t) = -D_2 \frac{\partial}{\partial r} c_2(r, t) \quad (2.177)$$

Sustituyendo la solución dada por la ecuación 2.176 y evaluando la densidad radial de flujo a la distancia de choque, i. e. para $r = (a_1 + a_2)$, se obtiene finalmente

$$j_r(r = (a_1 + a_2), t) = -D_2 c_{20} \left(\frac{1}{a_1 + a_2} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right) \quad (2.178)$$

El flujo total de partículas a través de la esfera de radio (a_1+a_2) se halla multiplicando la ecuación 2.178 por el área de la superficie correspondiente, i. e. por $4\pi(a_1+a_2)^2$, resultando en

$$J_2(t) = -4\pi(a_1 + a_2)D_2 \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi D_2 t}} \right) c_{20} \quad (2.179)$$

Este flujo representa el número de partículas que chocan contra la partícula central en reposo. Ahora bien, 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) .

$$J_{12} = -4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}} \right) c_{20} \quad (2.180)$$

Esta relación es únicamente válida si el movimiento de las partículas es totalmente independiente. Como se verá más adelante, esta hipótesis no es válida 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 número 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

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_2}{dt} = J_{12}c_{10} = \\ -4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}} \right) c_{10}c_{20} \end{aligned} \quad (2.181)$$

Dado que esta ecuación presenta la forma típica de una ecuación cinética, el término

$$k_{(a_1 a_2)} = 4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \left(1 + \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}} \right) \quad (2.182)$$

se puede identificar como "constante" cinética para la reacción entre las dos especies de partículas [44]. Como se puede observar, esta velocidad de reacción depende explícitamente del tiempo. No obstante, para tiempos mucho mayores que

$$t \gg \frac{(a_1 + a_2)^2}{\pi(D_1 + D_2)} = t_{trans} \quad (2.183)$$

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 [45]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.184)$$

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 2.183 para partículas de igual tamaño $a_1 = a_2 = a$, se obtiene

$$t_{trans} = 12 \frac{\eta a^3}{k_B T} \quad (2.185)$$

Evaluando esta magnitud para valores típicos de $a \approx 300 \text{ nm}$, $T = 294 \text{ K}$ y $\eta = \eta_{H_2O}^{21^\circ C} = 0.978 \times 10^{-3} \text{ kg/sm}$ se obtiene para el tiempo de transición $t_{trans} = 0.08 \text{ s}$ [46]. Este valor es varios ordenes de magnitud inferior a la escala de tiempos típicos de agregación (ver página 62). Esto permite desprestigiar el término dependiente del tiempo en la ecuación 2.182 obteniendo finalmente

$$k_{(a_1 a_2)} = 4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \quad (2.186)$$

Utilizando la fórmula de Einstein-Stokes (ecuación 2.184), esta ecuación se transforma en

$$k_{(a_1 a_2)} = \frac{2k_B T}{3\eta} (a_1 + a_2)(a_1^{-1} + a_2^{-1}) \quad (2.187)$$

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

$$k_{(a_1 a_1)} = \frac{8k_B T}{3\eta} \equiv k_{11}^{Brown} \quad (2.188)$$

Esta constante determina la velocidad a la cual reaccionan partículas esféricas en ausencia de interacción entre ellas. Ha de destacarse que k_{11}^{Brown} 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 valores típicos de $T = 294 \text{ K}$ y $\eta_{H_2O}^{21^\circ C} = 0.978 \times 10^{-3} \text{ kg/sm}$ [46] se obtiene

$$k_{11}^{Brown} = 11.1 \times 10^{-18} \frac{m^3}{s} \quad (2.189)$$

El valor calculado para la constante cinética de Smoluchowski permite estimar el tiempo característico de agregación t_{agr} , definido por la ecuación

2.4. Para una concentración inicial típica del orden de $c_0 \approx 1 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$, se obtiene

$$t_{agr}^{Brown} = \frac{2}{c_0 k_{11}^{Brown}} \approx 1.8 \times 10^3 \text{ s} \approx 30 \text{ min} \quad (2.190)$$

Este valor es varios ordenes superior al tiempo de transición t_{trans} calculado en la página 61 y justifica que la independencia 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. 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

$$R_i = a_0 i^{1/d_f} \quad (2.191)$$

donde a_0 es el radio de las esferas constituyentes y d_f la dimensión fractal de los agregados [26, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 28]. En general, los valores de la dimensión fractal d_f observados para la agregación limitada por difusión oscilan alrededor de 1.75.

Sustituyendo el radio en la relación de Einstein-Stokes (ver ecuación 2.184) por el valor equivalente, dado por la ecuación 2.191, se obtiene para el coeficiente de difusión de un agregado fractal

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_0} i^{-1/d_h} \quad (2.192)$$

donde d_h es la dimensión fractal hidrodinámica que en un principio puede diferir de la dimensión fractal geométrica d_f . No obstante, hay evidencia de que $d_h \approx d_f$ [54, 55, 56].

Sustituyendo las ecuaciones 2.191 y 2.192 en la ecuación 2.186 se obtiene

$$k_{ij} = \frac{2k_B T}{3\eta} (i^{1/d_f} + j^{1/d_f})(i^{-1/d_h} + j^{-1/d_h}) \quad (2.193)$$

que se reduce a

$$k_{ij} = \frac{k_{11}^{Brown}}{4} (i^{1/d_f} + j^{1/d_f})(i^{-1/d_h} + j^{-1/d_h}) \quad (2.194)$$

si los pre-factores se expresan en términos de la constante cinética de Smoluchowski (ver ecuación 2.188). Este kernel describe los procesos de agregación controlados por difusión y se conoce generalmente como kernel Browniano.

La figura 2.21 muestra el kernel Browniano en una representación tridimensional, calculado para una dimensión fractal de $d_f = 1.75$. El valor de d_f

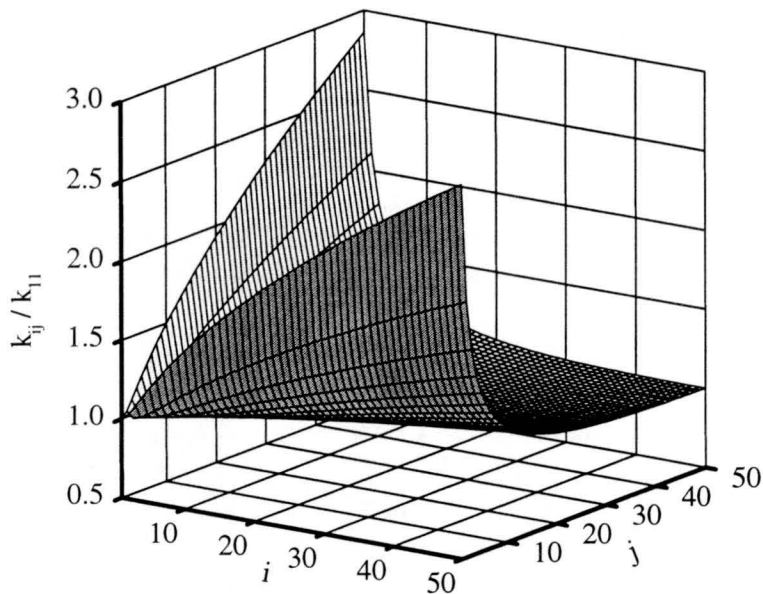


Figura 2.21: Dependencia de las constantes cinéticas normalizadas con el tamaño de los agregados i y j para el kernel Browniano. Los datos se calcularon a partir de la ecuación 2.194 usando una dimensión fractal de $d_f = 1.75$.

$= 1.75$ fue corroborado mediante experimentos y simulaciones para los procesos de agregación limitada por difusión [26, 49, 57]. Obsérvese que el kernel Browniano se mantiene constante para casi todos los tamaños. Únicamente las constantes cinéticas para la reacción entre partículas pequeñas y grandes se aprecia un incremento considerable. Pero incluso para agregados de tamaño $i = 50$, estos incrementos 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.

Según la definición dada por la ecuación 2.58, el kernel Browniano tiene

$$\lambda = \left(\frac{1}{d_f} - \frac{1}{d_h} \right) \quad \text{y} \quad \mu = -\frac{1}{d_f} \quad (2.195)$$

Suponiendo que $d_f = d_h \approx 1.75$, se calcula $\lambda = 0$ y $\mu = -0.57$. Estos valores concuerdan perfectamente con los valores de $\lambda = 0$ y $\mu < 0$, generalmente aceptados para los procesos de agregación limitada por difusión [58, 59].

2.2.3 Agregación lenta o limitada por reacción – RL-CA

En el apartado anterior se desarrolla 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 las partículas.

El problema consiste ahora en resolver la ecuación de difusión en presencia de interacciones, i. e. para $V \neq 0$, y calcular la constante cinética correspondiente. 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. En sus alrededores, se encuentran otras partículas esféricas de radio a_2 que difunden bajo la influencia de un potencial $V_{12}(r)$ debido a la interacción con la partícula central.

Aprovechando la simetría esférica del problema, la ecuación de difusión (ecuación 2.170) para las partículas de radio a_2 se puede escribir como [60, 44, 42]

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_2 r^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} c_2(r, t) + \frac{c_2(r, t)}{k_B T} \frac{\partial}{\partial r} V_{12}(r) \right) \right] \quad (2.196)$$

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

Resolviendo esta ecuación bajo las mismas condiciones de contorno que en el apartado anterior (ver página 59), y suponiendo que las partículas interactúan, exclusivamente, cuando se encuentran lo suficientemente cerca, i. e. $V_{12}(r \rightarrow \infty) = 0$, se encuentra la siguiente solución para tiempos mucho mayores que el de transición.

$$c_2(r) = \exp\left(-\frac{V_{12}(r)}{k_B T}\right) \left[c_{20} - \frac{J_{12}}{4\pi D_2} \int_r^\infty \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) dr' \right] \quad (2.197)$$

donde

$$J_{12} = \frac{4\pi D_2 c_{20}}{\int_{a_1+a_2}^\infty \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) dr'} \quad (2.198)$$

es el flujo de partículas de radio a_2 hacia la partícula central.

Siguiendo el mismo procedimiento que condujo a la ecuación 2.182, se obtiene finalmente para la constante cinética

$$k_{(a_1 a_2)} = \frac{4\pi(D_1 + D_2)(a_1 + a_2)}{W'_{(a_1 a_2)}} = \frac{k_{(a_1 a_2)}^{Brown}}{W'_{(a_1 a_2)}} \quad (2.199)$$

donde

$$W'_{(a_1 a_2)} = (a_1 + a_2) \int_{a_1+a_2}^{\infty} \frac{1}{r'^2} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) dr' \quad (2.200)$$

Esto significa que la constante cinética difiere de la constante cinética correspondiente a la difusión libre únicamente a través de un factor W' que recibe el nombre de *factor de estabilidad*. En ausencia de interacciones, i. e. para $V_{12} = 0$, el factor de estabilidad W' 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 mayor que uno. 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 [61, 62].

El desarrollo anterior consideraba que el coeficiente de difusión de las partículas es independiente de la distancia entre ellas. Esta hipótesis no es cierta, dado que dos partículas esféricas interactúan también a través del medio continuo que las rodea. Cuando una partícula se desplaza, mueve también el fluido a su alrededor y de esta forma, ejerce una fuerza neta sobre otra partícula cercana. Esta 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 [63, 64]. Honig y cols. mostraron que el coeficiente de difusión $D_{12}(r)$ para dos esferas de igual tamaño puede aproximarse por la expresión [64]

$$\frac{D_{12}(r)}{D_{12}^{\infty}} = \frac{6H^2 + 4aH}{6H^2 + 13aH + 2a^2} \quad (2.201)$$

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 2.22 muestra el coeficiente de difusión normalizado en función de la distancia normalizada entre las superficies de las 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

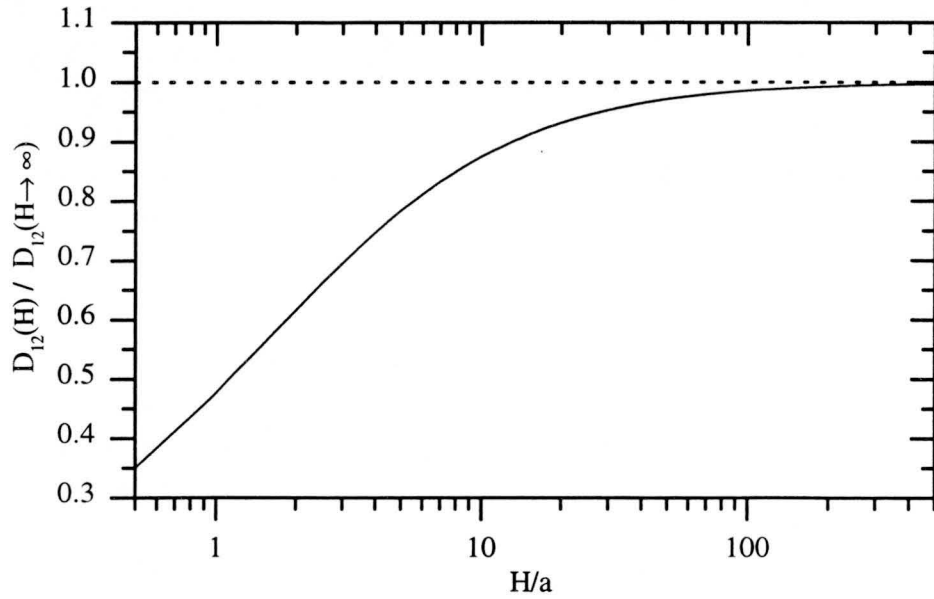


Figura 2.22: Coeficiente de difusión normalizado en función de la distancia normalizada entre las superficies de las dos partículas. $H = r - 2a$ es la menor distancia entre las superficies de las dos partículas. La curva se calculó según la ecuación 2.201.

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 constante cinética siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente dando como resultado para el flujo de partículas

$$J_{12} = \frac{4\pi D_{12}^{\infty} c_{20}}{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (2.202)$$

y la constante cinética k_{11}

$$k_{11} = \frac{4k_B T}{3\eta a \int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (2.203)$$

Con esta modificación, el factor de estabilidad se convierte en

$$W' = \frac{k_{11}^{Brown}}{k_{11}} = 2a \int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}(r')}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2} \quad (2.204)$$

Resulta interesante destacar que la integral en ecuación 2.204 diverge para $V_{12} = 0$ y el factor de estabilidad tiende a infinito. Esto significa que dos partículas, que no interactúan entre sí, 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 2.201). Suponiendo un potencial atractivo debido a fuerza de tipo London-van der Waals, la constante cinética se reduce a aproximadamente la mitad del valor correspondiente a la agregación limitada por difusión [64, 41].

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

$$W = \frac{k_{11}^{\text{sin repulsión}}}{k_{11}^{\text{con repulsión}}} = \frac{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}^{\text{con repulsión}}}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}}{\int_{2a}^{\infty} \frac{D_{12}^{\infty}}{D_{12}(r')} \exp\left(\frac{V_{12}^{\text{sin repulsión}}}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \quad (2.205)$$

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 2.204, 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 dos 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.

2.2.4 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. Esta hipótesis sigue siendo válida para partículas completamente recubiertas por macromoléculas. Entonces, las expresiones teóricas deducidas para las constantes cinéticas y el factor de estabilidad siguen siendo válidas si se trata de procesos de agregación irreversible. Únicamente será necesario incluir en los cálculos los potenciales de interacción correspondientes.

No obstante, la situación cambia drásticamente 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. Entonces, un choque entre dos partículas puede realizarse en tres posibles configuraciones [65]: 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 choque se realizan entre dos superficies con iguales características y, por lo tanto, pueden ser tratados como homo-coagulación rápida y lenta. Únicamente cuando una parte recubierta de una partícula choca 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 [66, 67].

La Mer y Smellie fueron pioneros en el desarrollo de una teoría para fenómenos de agregación de este tipo [68, 69, 70]. Estos autores partieron de la hipótesis de que las partículas agregan únicamente en la configuración de punteo y estimaron la probabilidad para que un choque entre dos partículas ocurra en esta configuración. La probabilidad de encontrar un parte recubierta en una partícula será 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 todos los choques lleva a la formación de un enlace estable y la constante cinética vendrá dada por

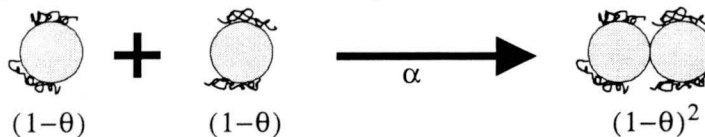
$$k_{11} \sim \theta(1 - \theta) \quad (2.206)$$

Este modelo predice correctamente que los procesos de agregación por punteo son más rápidos a recubrimientos intermedios, i. e. para $\theta \approx 50\%$. No obstante, no permite que partículas totalmente recubiertos y sin recubrir agreguen.

Agregación entre partículas monoméricas – El modelo unificado

Para superar las limitaciones del modelo de de La Mer ha de permitirse que las partículas no sólo agreguen en la configuración de puenteo. Es conveniente estudiar las tres posibles configuraciones por separado y calcular la probabilidad de que un choque se realice en una configuración dada. Además, hay que considerar que, únicamente, una fracción de todos los choques en una configuración dada, conducen a la formación de un enlace estable. Entonces, se distinguen los tres casos siguientes:

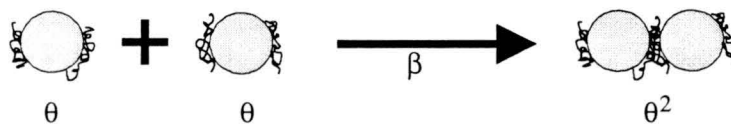
1. **agregación:** unión entre dos superficies no recubiertas



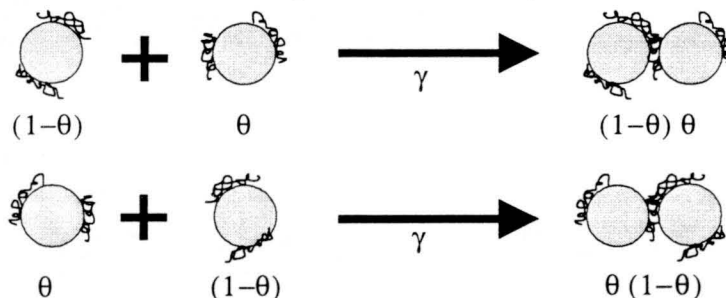
Esta configuración corresponde al caso de la agregación rápida y lenta. La probabilidad de encontrar dos partículas en ella es $(1-\theta)(1-\theta) = (1-\theta)^2$. La correspondiente probabilidad de unión es α .

2. **floculación débil:** unión entre dos superficies recubiertas

La unión entre dos partes recubiertas se puede tratar como el caso anterior. Aquí, la probabilidad de encontrar dos partículas en esta configuración es $\theta\theta = \theta^2$. La correspondiente probabilidad de unión es β .



3. **puenteo:** unión de 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. Esto hace que la pro-

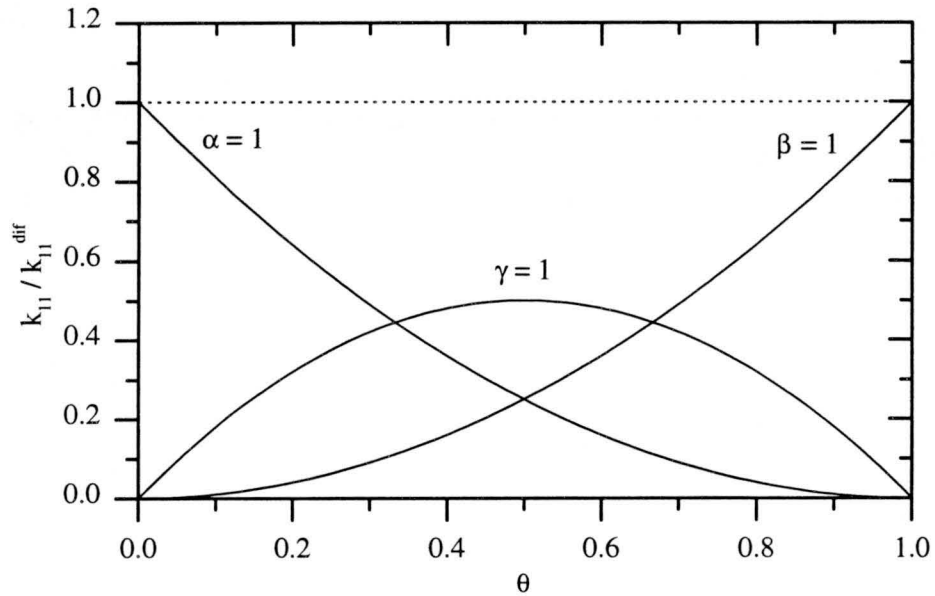


Figura 2.23: Constante cinética normalizada en función del recubrimiento de las partículas. Las curvas se calcularon según la ecuación 2.207 para los casos en que sólo una de las tres probabilidades de unión es distinta de cero.

babilidad de choque en esta configuración viene dada por $\theta(1-\theta) + (1-\theta)\theta = 2\theta(1-\theta)$ con una probabilidad de unión γ .

Finalmente, la constante cinética será proporcional a la suma de las probabilidades de que dos partículas choquen en una configuración dada y permanezcan unidas. Entonces el resultado se puede expresar como [65]

$$k_{11} = k_{11}^{dif} [\alpha(1-\theta)^2 + \beta\theta^2 + 2\gamma\theta(1-\theta)] \quad (2.207)$$

donde k_{11}^{dif} es la constante cinética para la agregación rápida (DLCA).

Las figuras 2.23 y 2.24 muestran la dependencia de la constante cinética con el grado de recubrimiento para distintos valores de α , β y γ . Para el caso de $\alpha = \beta = 0$ y $\gamma = 1$ se observa la típica campana para agregación por puenteo pura (ver figura 2.23). No obstante, no se puede concluir que no ocurra agregación por puenteo en el caso de que no se observe dicha campana. La figura 2.24 muestra un ejemplo calculado para $\alpha = \gamma = 1$ y $\beta = 0$. En este caso, la curva no tiene la forma de una campana aunque todos los choques en configuración de puenteo son eficaces.

La ecuación 2.207 engloba varios casos especiales considerados hasta la actualidad como separados:

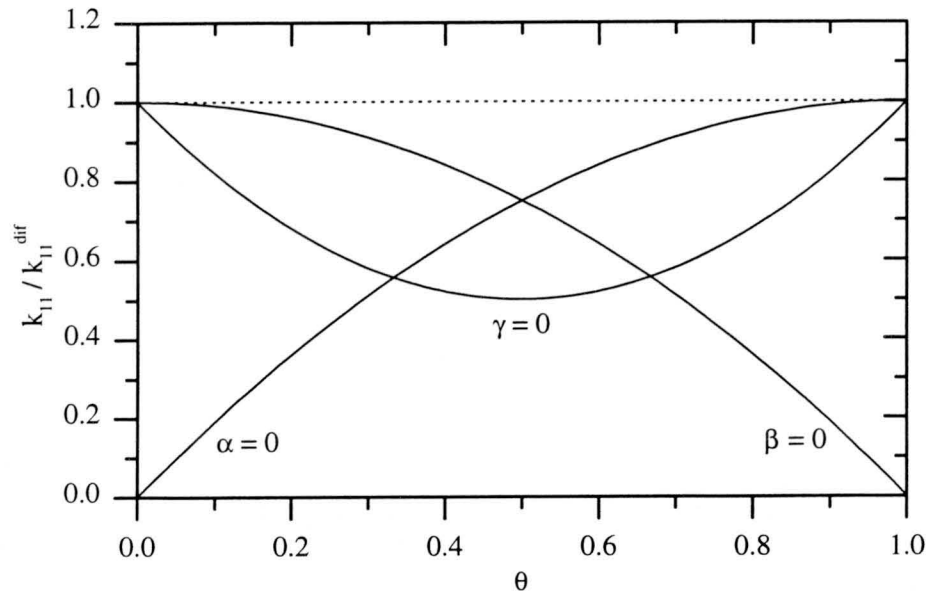


Figura 2.24: Constante cinética normalizada en función del recubrimiento de las partículas. Las curvas se calcularon según la ecuación 2.207 para los casos en que sólo una de las tres probabilidades de unión es cero.

1. **Puenteo puro, completamente activo:** $\alpha = \beta = 0, \gamma = 1$

Con estas condiciones, la ecuación 2.207 se convierte en

$$k_{11} = k_{11}^{dif} 2\theta(1 - \theta) \quad (2.208)$$

Según Hogg [71], esta ecuación es la forma correcta del modelo de La Mer.

2. **Puenteo puro, parcialmente activo:** $\alpha = \beta = 0, \gamma < 1$

$$k_{11} = k_{11}^{dif} 2\gamma\theta(1 - \theta) \quad (2.209)$$

Esta fórmula fue propuesta por Moudgil y cols. que explican el valor de γ como la raíz cuadrada de la fracción de configuraciones de puenteo activas [72].

3. **Únicamente puenteo completamente activo:** $\alpha \leq 1, \beta \leq 1, \gamma = 1$

En este caso, se obtiene la relación

$$k_{11} = k_{11}^{dif} [1 - (1 - \alpha)(1 - \theta)^2 - (1 - \beta)\theta^2] \quad (2.210)$$

propuesta por Molski [73].

En la literatura se encuentra una amplia gama de modelos para la descripción de los fenómenos de agregación en presencia de macromoléculas [66, 67]. 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 [74, 75, 76].

Agregación entre agregados

Todos los modelos de agregación por puenteo, presentados en el apartado anterior, describen la agregación en base a la reacción entre dos 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 (ver ecuación 2.194) 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 en 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 choque. Entonces, el kernel de agregación se puede expresar como

$$k_{ij} = k_{ij}^{Brown} f(\theta_{ij}) \quad (2.211)$$

donde k_{ij}^{Brown} representa el kernel Browniano dado por la ecuación 2.194.

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 choques entre partes recubiertas y no recubiertas de la superficie del agregado. Siguiendo el mismo razonamiento que condujo a la ecuación 2.207, 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

$$k_{ij} = k_{ij}^{dif} \left[\alpha(1 - \theta_i)(1 - \theta_j) + \beta\theta_i\theta_j + \gamma[\theta_i(1 - \theta_j) + \theta_j(1 - \theta_i)] \right] \quad (2.212)$$

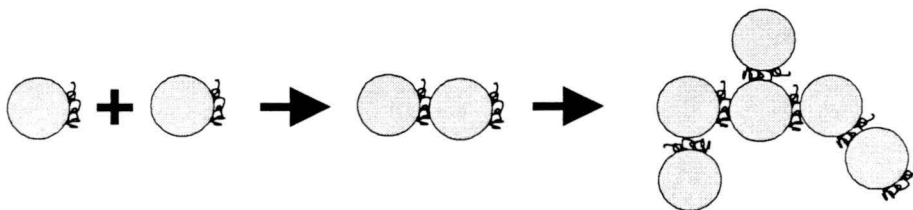
Los parámetros k_{11}^{dif} , α , β y γ tienen el mismo significado que en la ecuación 2.207.

Queda por determinar la dependencia del recubrimiento θ_i con el tamaño de los agregados. La manera 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 las probabilidades de unión α , β y γ para agregación, floculación débil y puenteo, respectivamente. 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 [77]. Su planteamiento se basa en la hipótesis siguiente: Al unirse dos agregados por el mecanismo de puenteo, se forma una zona 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 zona de contacto.

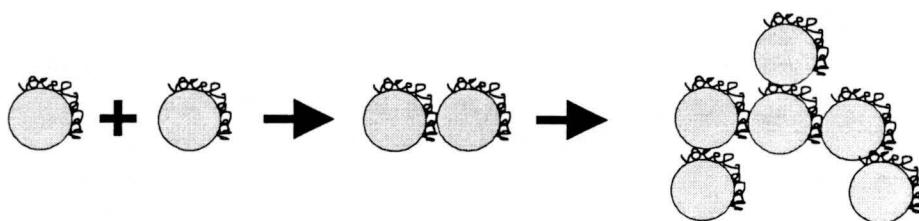
Para ilustrar este efecto, es conveniente distinguir los tres casos siguientes de agregación entre:

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



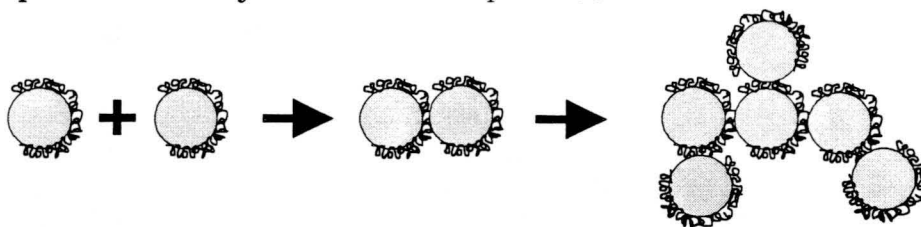
En cada enlace formado se emplea el mismo área en superficie recubierta y sin recubrir, pero porcentualmente, la disminución de superficie recubierta es mayor que el de superficie sin recubrir. Por este motivo, los agregados resultantes disponen cada vez de menos superficie recubierta.

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.

Para calcular el grado de recubrimiento θ_i de un agregado de tamaño i , se considera que el área de contacto A_c entre dos partículas monoméricas es una fracción c del área total A_1 de una partículas monomérica.

$$A_c = cA_1 \quad (2.213)$$

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

$$A_a(i) = iA_1 - 2(i-1)A_c \quad (2.214)$$

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. Por lo tanto, el área recubierta activa de un agregado viene dado por

$$A_r(i) = i\theta_1 A_1 - (i-1)A_c \quad (2.215)$$

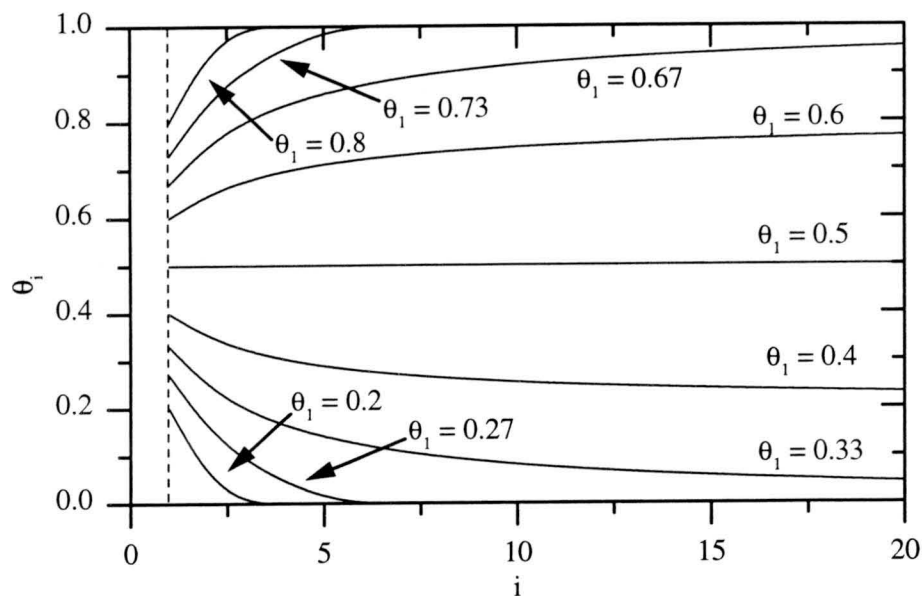


Figura 2.25: Dependencia del grado de recubrimiento efectivo θ_i con el tamaño de los agregados para distintos recubrimientos θ_1 de las partículas monoméricas constituyentes. La fracción c de la superficie de contacto en cada enlace es 0.33.

El grado de recubrimiento efectivo θ_i de un agregado de tamaño i se obtiene dividiendo la ecuación 2.215 por la ecuación 2.214 y sustituyendo A_c por cA_1 según la ecuación 2.213

$$\theta_i = \frac{A_r(i)}{A_a(i)} = \frac{i\theta_1 - (i-1)c}{i - 2(i-1)c} \quad (2.216)$$

La figura 2.25 muestra la dependencia del grado de recubrimiento efectivo θ_i con el tamaño de los agregados para distintos recubrimientos θ_1 . La fracción c de la superficie de contacto en cada enlace se fija en 0.33. Este valor es 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 2.25 confirma la imagen cualitativa expuesta anteriormente so-

bre 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 obtener fácilmente a partir de la ecuación 2.216 obteniendo

$$\theta_\infty = \frac{\theta_1 - c}{1 - 2c} \quad (2.217)$$

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 recubrimientos de las partículas monoméricas θ_1 fuera de este intervalo, i. e. 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

$$i_{lim} = \begin{cases} \frac{c}{c - \theta_1} & \text{para } \theta_1 < c \\ \frac{c}{c - (1 - \theta_1)} & \text{para } \theta_1 > 1 - c \end{cases} \quad (2.218)$$

La figura 2.26 muestra el tamaño límite i_{lim} y el recubrimiento límite θ_∞ como función del recubrimiento θ_1 de las partículas monoméricas para una fracción de la superficie de contacto de $c = 0.33$. Las curvas se calcularon a partir de las ecuaciones 2.218 y 2.217. 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 se acerca el recubrimiento θ_1 de las partículas monoméricas 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

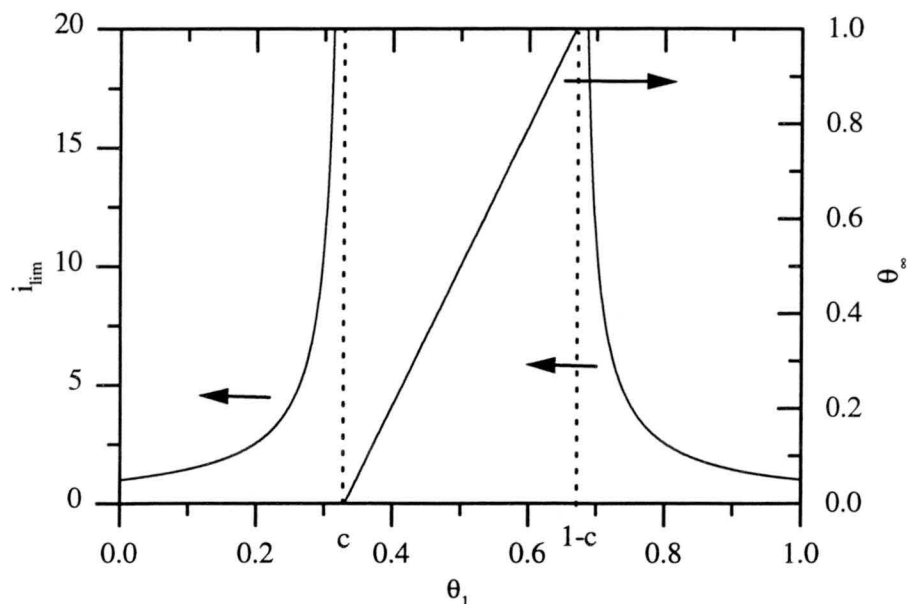


Figura 2.26: Tamaño límite i_{lim} y recubrimiento límite θ_{∞} como función del recubrimiento θ_1 de las partículas monoméricas. Según indican las flechas, la escala de la izquierda corresponde a las curvas del tamaño límite i_{lim} y la de la derecha a las curvas del recubrimiento límite θ_{∞} . La fracción de la superficie de contacto en cada enlace se fija en $c = 0.33$. Las líneas discontinuas indican la posición c y $(1-c)$.

según la ecuación 2.212. Las figuras 2.27 hasta 2.31 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 ($\alpha = \beta = 0$ y $\gamma = 1$).

La primera gráfica de la serie (figura 2.27) 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 de los agregados 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 segunda gráfica de esta serie (figura 2.28) corresponde al caso límite $\theta_1 = c = 0.33$. Aquí, las diferencias con el kernel Browniano ya son muy pronunciadas. Especialmente, para los agregados de mayor tamaño se observa un fuerte descenso en las constantes cinéticas. Solo para las reacciones entre agregados grandes y pequeños (regiones cercanas a los ejes), se mantienen

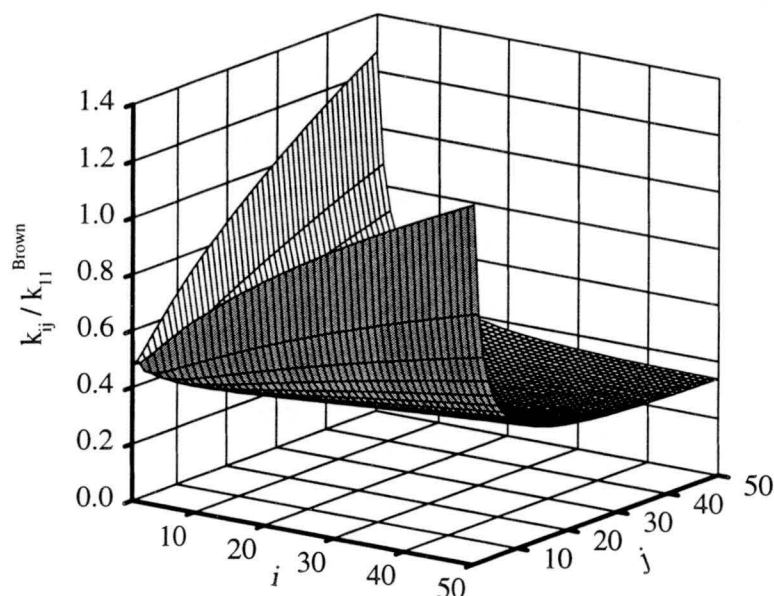


Figura 2.27: Dependencia de las constantes cinéticas normalizadas con el tamaño de los agregados i y j según las ecuaciones 2.212 y 2.216 para $c = 0.33$, $\theta_1 = 0.40$, $d_f = 1.75$, $\alpha = \beta = 0$ y $\gamma = 1$.

parecidos a los del kernel Browniano.

Para recubrimientos iniciales inferiores, las diferencias entre los kernel calculados y el kernel Browniano se hacen aun más acentuadas. La última figura de esta serie (figura 2.29) 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 forma del kernel cambia drásticamente si los agregados pueden unirse únicamente a través dos regiones de su superficie no recubiertas, i. e. para $\alpha = 1$ y $\beta = \gamma = 0$. La figura 2.30 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.

La forma de la gráfica se invierte si la única manera de unirse los agregados

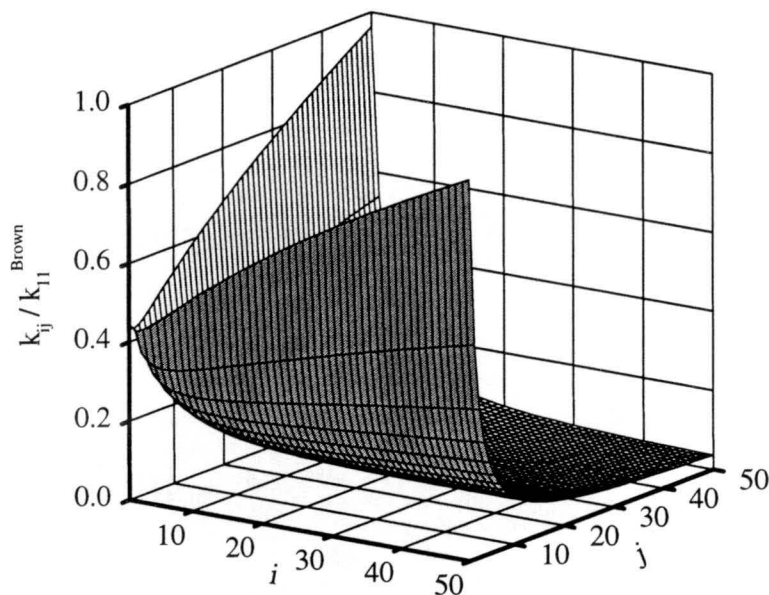


Figura 2.28: Dependencia de las constantes cinéticas normalizadas con el tamaño de los agregados i y j según las ecuaciones 2.212 y 2.216 para $c = 0.33$, $\theta_1 = 0.33$, $d_f = 1.75$, $\alpha = \beta = 0$ y $\gamma = 1$.

es a través de dos partes recubiertas de su superficie (ver figura 2.31). 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 dada por la ecuación 2.212.

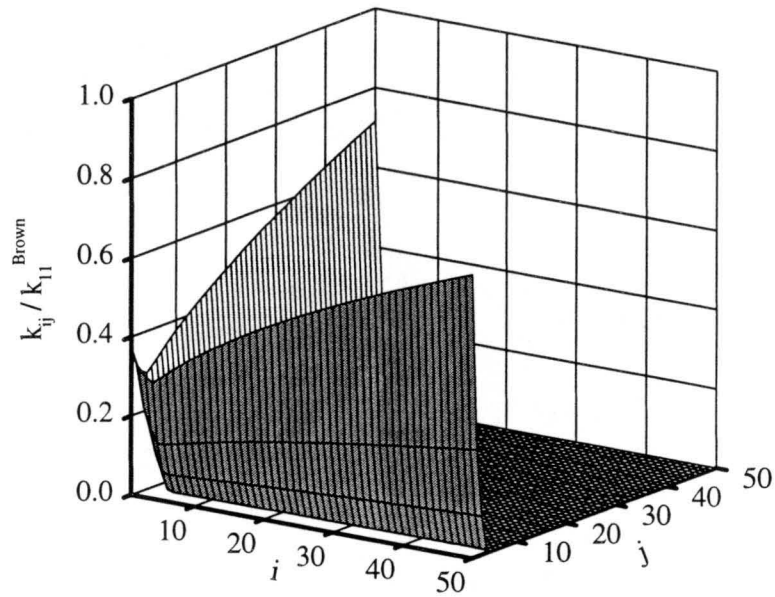


Figura 2.29: Dependencia de las constantes cinéticas normalizadas con el tamaño de los agregados i y j según las ecuaciones 2.212 y 2.216 para $c = 0.33$, $\theta_1 = 0.25$, $d_f = 1.75$, $\alpha = \beta = 0$ y $\gamma = 1$.

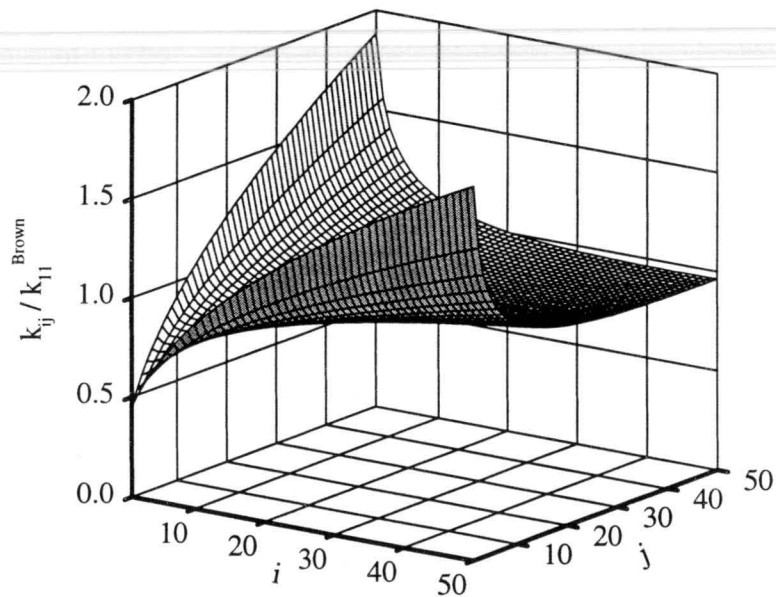


Figura 2.30: Dependencia de las constantes cinéticas normalizadas con el tamaño de los agregados i y j según las ecuaciones 2.212 y 2.216 para $c = 0.33$, $\theta_1 = 0.33$, $d_f = 1.75$, $\alpha = 1$ y $\beta = \gamma = 0$.

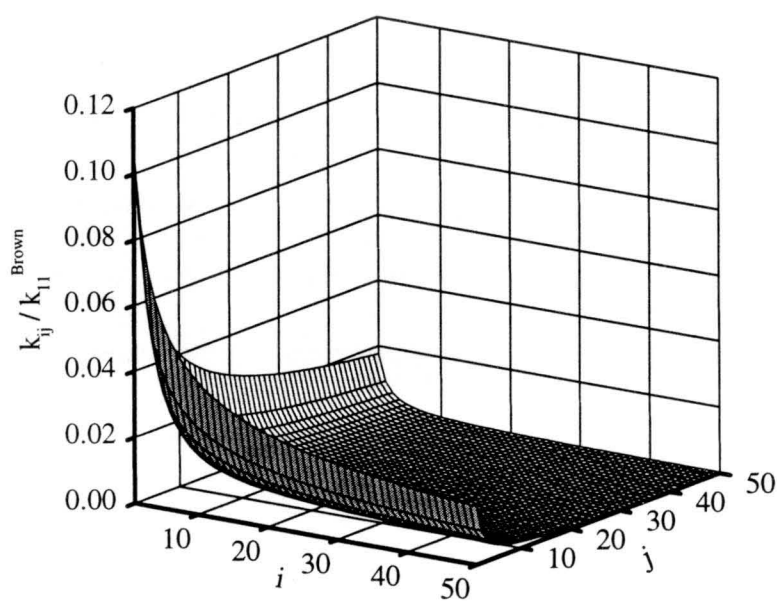


Figura 2.31: Dependencia de las constantes cinéticas normalizadas con el tamaño de los agregados i y j según las ecuaciones 2.212 y 2.216 para $c = 0.33$, $\theta_1 = 0.33$, $d_f = 1.75$, $\alpha = 0$, $\beta = 1$ y $\gamma = 0$.



2.3 Interacciones entre partículas coloidales

En la sección anterior se calculan las constantes cinéticas de agregación en base de un potencial de interacción $V_{12}(r)$. En este apartado 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.

2.3.1 La interfase sólido-líquido

La carga superficial de partículas coloidales se debe, generalmente, a la adsorción de portadores cargados (iones o electrones) o la disociación de grupos polares situados en su superficie. Esto hace que las partículas se repelan entre sí y, por lo tanto, se mantengan en suspensión.

Esta situación cambia cuando en el medio de suspensión existen iones móviles de ambos signos. Entonces, la carga superficial de las partículas coloidales atrae a los iones de signo opuesto (contraiones) y repele a los iones de igual signo (coiones). De esta manera, se forma una región enriquecida en contraiones y empobrecida en coiones cerca de la superficie de las partículas.

Modelo de Helmholtz

El modelo más simple para describir este fenómeno fue propuesto en 1879 por Helmholtz [39, 78]. Este considera que la formación de una capa fija de contraiones alrededor de la partícula cargada, que compensa exactamente la carga de la misma. En la parte izquierda de la figura 2.32 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 que forman las dos capas se conoce generalmente como *doble capa eléctrica*. Eléctricamente, la doble capa según el modelo de Helmholtz, se comporta como un condensador de placas paralelas y el potencial eléctrico depende linealmente de la posición entre las dos capas (ver figura 2.32).

Modelo de Gouy-Chapman

Aunque el modelo de Helmholtz explica algunos aspectos del comportamiento de interfases cargadas, no es muy realista y no considera que los iones en la fase acuosa están sometidos al movimiento Browniano que impide la formación de una estructura rígida de contraiones, teniendo que considerarse una distribución continua de contraiones que obedece a una ley estadística.

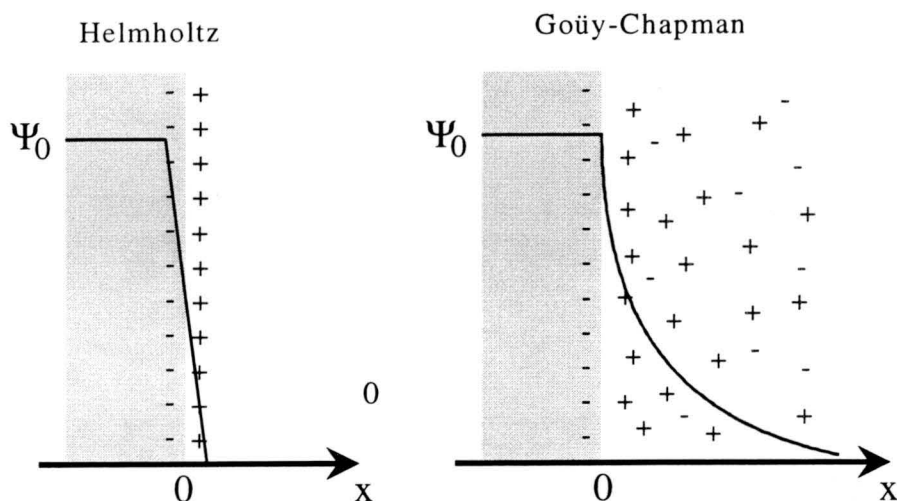


Figura 2.32: Esquema de doble capa eléctrica según los modelos de Helmholtz y Goüy-Chapman.

Cerca de la superficie se formara una capa difusa de contraiones que es consecuencia del equilibrio entre la atracción electrostática y el incremento en la presión osmótica debido a la mayor concentración de contraiones. A bajas concentraciones de electrólito, esta capa difusa se puede extender sobre distancias del orden de 100 nm . En la parte derecha de la figura 2.32 se muestra un esquema de la doble capa eléctrica según este modelo.

La primera teoría sobre la formación de la capa difusa fue propuesta independientemente por Goüy [79] y Chapman [80]. 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. El modelo trata a los iones como objetos puntuales y 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 Goüy y Chapman, basada en la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para partículas coloidales.

La ecuación de Poisson-Boltzmann

La energía de un ion de tipo i con valencia z_i , que se encuentra en un potencial eléctrico $\Psi(\vec{r})$, viene dada por

$$W_i = z_i e \Psi(\vec{r}) \quad (2.219)$$

donde e es la carga elemental.

Si la interfase se encuentra en equilibrio térmico, la concentración de iones se describe mediante la distribución clásica de Boltzmann, i. e.

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right) = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{k_B T}\right) \quad (2.220)$$

donde $k_B T$ es la energía térmica. Esta definición implica la elección del potencial de referencia

$$\Psi(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.221)$$

en un punto muy lejano de la interfase donde la concentración de los iones es n_{i0} .

La densidad de carga $\rho(\vec{r})$ en la posición \vec{r} viene dada como la suma de las aportaciones de todos los iones presentes y será entonces

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{k_B T}\right) \quad (2.222)$$

En equilibrio, el potencial eléctrico y la densidad de carga están relacionados a través de la ecuación de Poisson

$$\Delta \Psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon} \quad (2.223)$$

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 .

Combinando las ecuaciones 2.222 y 2.223 se obtiene la denominada ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\Delta \Psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (2.224)$$

Esta 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

$$\left| \frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T} \right| \ll 1 \quad (2.225)$$

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 2.224

se puede desarrollar en serie de Taylor según $e^{-x} \approx (1-x+\dots)$. Con esta aproximación, la ecuación de Poisson-Boltzmann se convierte en

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_i z_i n_{i0} \left(1 - \frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T} \right) \quad (2.226)$$

Utilizando la condición de que la solución es eléctricamente neutra, i. e. $\sum_i z_i n_{i0} = 0$, se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada

$$\Delta\Psi(\vec{r}) = \kappa^2 \Psi(\vec{r}) \quad (2.227)$$

donde

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i0}} \quad (2.228)$$

La simplificación de la ecuación de Poisson-Boltzmann para potenciales bajos se conoce generalmente 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 interfases planas y esféricas. A continuación se describen varios ejemplos para ilustrar las propiedades generales de la doble capa asociada a superficies planas y esféricas.

La doble capa plana

Se puede comprobar fácilmente que la solución para una interfase plana con una densidad superficial de carga σ , viene dada por

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.229)$$

donde x es la distancia de la superficie y Ψ_0 el potencial en la superficie tal como se puede observar en la figura 2.33. 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 2.220 una vez conocido el potencial eléctrico. La figura 2.34 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.

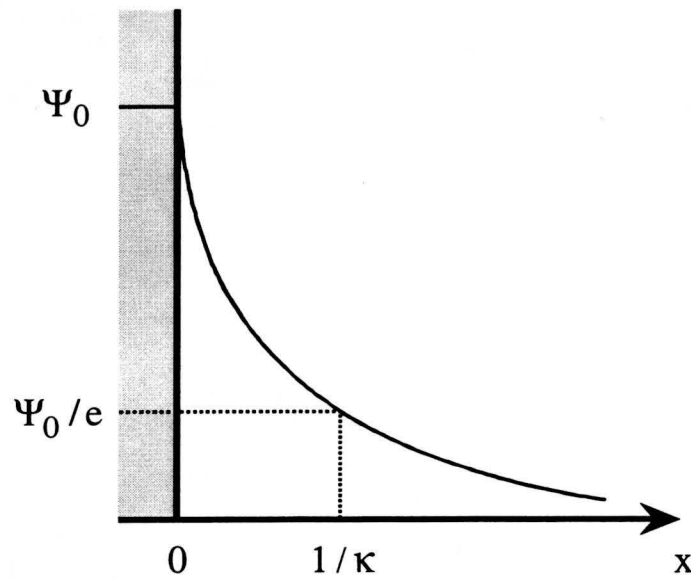


Figura 2.33: Esquema del potencial eléctrico en la capa difusa asociada a un plano infinito.

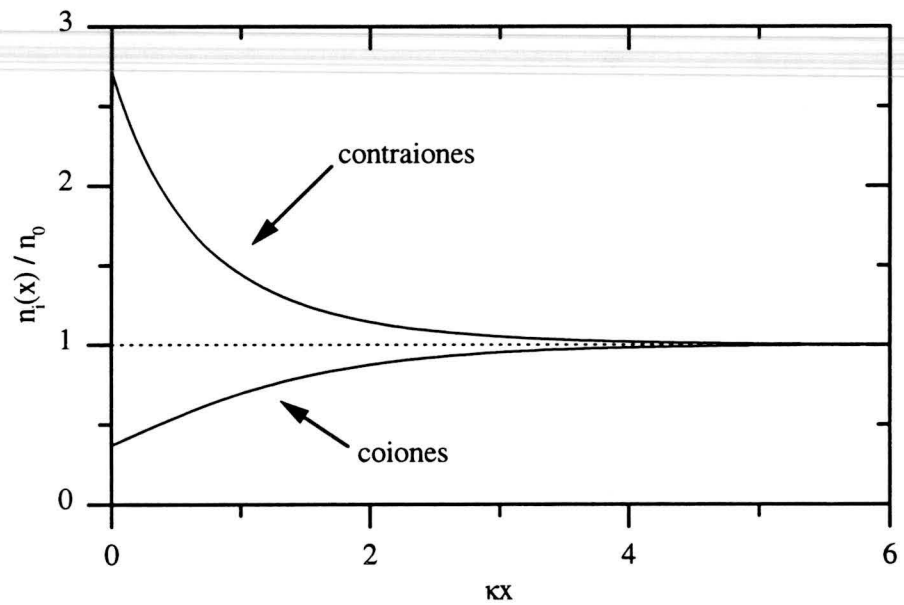


Figura 2.34: Dependencia de la concentración de contraiones y coiones cerca de una superficie plana para $\Psi_0 = ze/k_B T$.

La densidad de carga superficial en la interfase se puede calcular 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,

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho(x) dx = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{d^2 \Psi}{dx^2} dx = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \left[\frac{d\Psi}{dx} \right]_0^{\infty} \quad (2.230)$$

donde $\rho(x)$ se substituyó utilizando la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 2.224). Dado que el potencial y su derivada en el infinito desaparecen, i. e. $\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)_{x \rightarrow \infty} = 0$, se obtiene finalmente

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.231)$$

Utilizando la solución dada por la ecuación 2.229, se calcula para la densidad superficial de carga

$$\sigma_0 = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0 \quad (2.232)$$

La doble capa esférica

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

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r-a)) \quad (2.233)$$

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 calcula como

$$Q = \int_a^{\infty} \rho(x) 4\pi r^2 dr = -4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \int_a^{\infty} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) r^2 dr \quad (2.234)$$

donde $\rho(x)$ se substituyó mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 2.224) expresada en coordenadas esféricas. Dividiendo este valor por el área de la esfera y considerando que el potencial y su derivada desaparecen en el infinito, i. e. $\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)_{r \rightarrow \infty} = 0$, se obtiene finalmente para la densidad de carga superficial

$$\sigma_0 = -\frac{Q}{4\pi a^2} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{a^2} \int_a^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) dr = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=a} \quad (2.235)$$

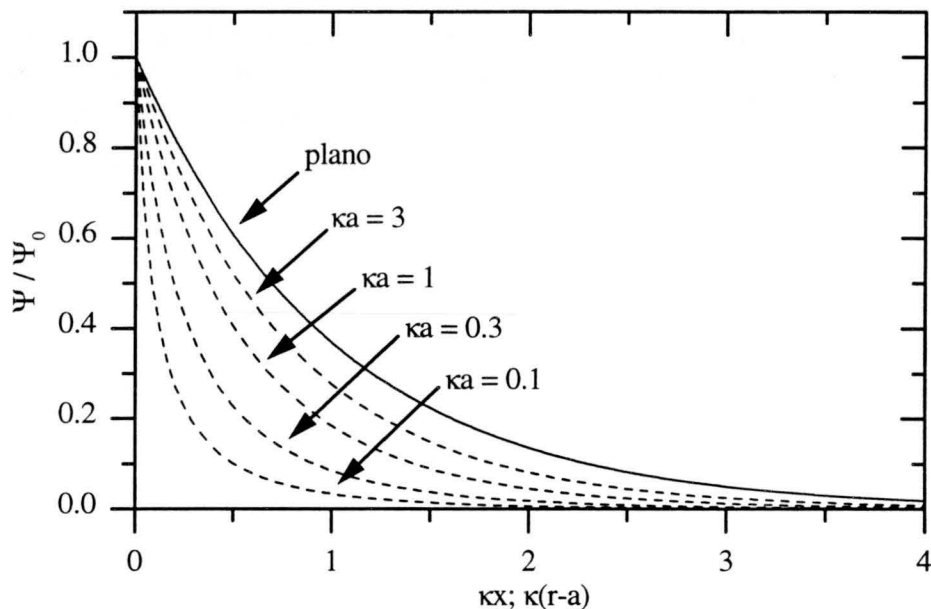


Figura 2.35: Potencial eléctrico normalizado como función de la distancia de la superficie normalizada. La línea continua representa el potencial correspondiente a una superficie plana según la ecuación 2.229. Las líneas discontinuas muestran el potencial para una superficie esférica a distintos valores de κa según la ecuación 2.233. Todas las curvas son soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada.

Con la solución dada por la ecuación 2.233, se calcula

$$\sigma_0 = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0 \left(1 + \frac{1}{\kappa a} \right) \quad (2.236)$$

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

Este comportamiento se puede observar también en la figura 2.35 que representa el potencial eléctrico como 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 y 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, i. e. para $\kappa a \gg 1$.

La doble capa entre dos planos

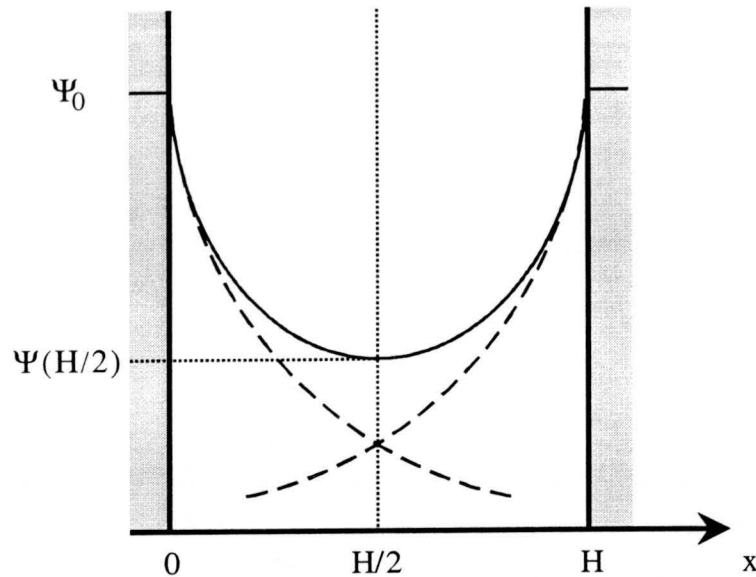


Figura 2.36: Esquema del potencial eléctrico de la capa difusa asociada a dos superficies planas. Las superficies se encuentran a una distancia H , siendo Ψ_0 el potencial en cada una de ellas. Las líneas discontinuas representan el potencial que tendría cada una de las placas en ausencia de la otra.

Para resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada entre dos planos paralelos se considera que los dos planos se encuentran en las posiciones $x = 0$ y $x = H$ y se toma como eje x la dirección perpendicular a ambas superficies (ver figura 2.36).

La condición de contorno correspondiente a este problema es que el potencial en la superficie de cada placa es Ψ_0 . Por lo tanto,

$$\Psi(x=0) = \Psi(x=H) = \Psi_0 \quad (2.237)$$

Se puede comprobar fácilmente que

$$\Psi(x) = \Psi_0 \frac{\cosh[\kappa(H/2 - x)]}{\cosh(\kappa H/2)} \quad (2.238)$$

es la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada (ecuación 2.227) que cumple las condiciones de contorno. La figura 2.37 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 $1/\kappa$.

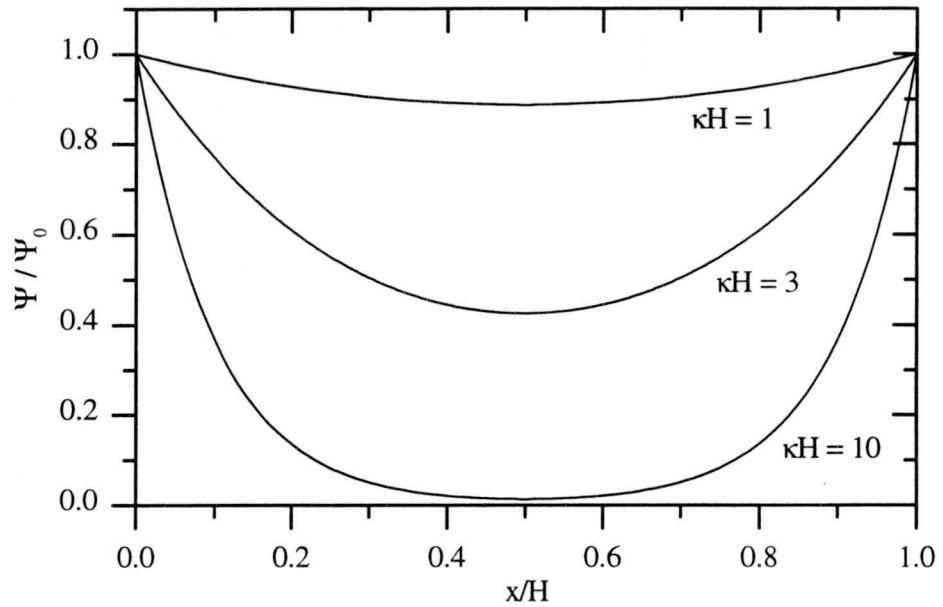


Figura 2.37: Potencial eléctrico normalizado como función de la distancia normalizada entre dos superficies planas. Las curvas son soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada y fueron calculadas según la ecuación 2.238 para distintos valores de κH .

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

$$\Psi(H/2) = \frac{\Psi_0}{\cosh(\kappa H/2)} \quad (2.239)$$

La densidad de carga superficial se puede obtener a partir de la ecuación 2.231, siendo el resultado

$$\sigma_0 = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0 \tanh\left(\frac{\kappa H}{2}\right) \quad (2.240)$$

En este caso, la densidad de carga superficial 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.

Obsérvese que tanto la ecuación 2.238 como la ecuación 2.240 incluyen como caso límite para $H \rightarrow \infty$ la solución correspondiente a una única placa infinita.

Soluciones exactas de la ecuación de Poisson-Boltzmann

La ecuación de Poisson-Boltzmann exacta (ecuación 2.224) es relativamente difícil de resolver y se conocen soluciones exactas únicamente para geometrías simples, como el caso de un plano infinito que se presenta a continuación.

La doble capa de un plano infinito

Para un plano infinito, el potencial eléctrico Ψ depende únicamente de la distancia del plano. En este caso, la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 2.224) se reduce a

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e\Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.241)$$

Esta ecuación se transforma en

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2n_0 z e}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sinh\left(\frac{z e\Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.242)$$

si se considera un único electrolito simétrico de valencia z cuya concentración en un punto muy lejano de la placa es n_0 .

Las condiciones de contorno correspondientes a este problema son

1. El potencial en la superficie de la placa es Ψ_0

$$\Psi(x=0) = \Psi_0 \quad (2.243)$$

2. El potencial y su derivada en el infinito desaparecen

$$\Psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.244)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación 2.242 por $2\frac{d\Psi}{dx}$ se obtiene

$$2\frac{d\Psi}{dx} \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2} \right) - \frac{4n_0 z e}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sinh\left(\frac{z e\Psi}{k_B T}\right) \frac{d\Psi}{dx} = 0 \quad (2.245)$$

que se transforma en

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 - 2n_0 k_B T \cosh\left(\frac{z e\Psi}{k_B T}\right) \right] = 0 \quad (2.246)$$

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

$$\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 - 2n_0 k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) = p_\infty \quad (2.247)$$

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

$$p_\infty = -2n_0 k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi_\infty}{k_B T} \right) = -2n_0 k_B T \quad (2.248)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación 2.247 se obtiene

$$\left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \frac{4n_0 k_B T}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left[\cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.249)$$

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

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\frac{2\kappa k_B T}{ze} \sinh \left(\frac{ze\Psi}{2k_B T} \right) \quad (2.250)$$

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 hace cero en el infinito.

La ecuación 2.250 se puede integrar tomando como potencial de referencia el potencial en el plano. El resultado es

$$\operatorname{tgh} \left(\frac{ze\Psi(x)}{4k_B T} \right) = \operatorname{tgh} \left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa x) \quad (2.251)$$

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 2.231 y 2.250 dando como resultado

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa k_B T}{ze} \sinh \left(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T} \right) \quad (2.252)$$

Para potenciales bajos, tanto el resultado para el potencial $\Psi(x)$ como para la densidad superficial de carga σ_0 se convierten en las aproximaciones calculadas mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada (ecuaciones 2.229 y 2.232).

Modelo de Stern

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

1. **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 por encima de las concentraciones de las correspondientes sales.
2. **Efecto de la adsorción específica:** Algunas superficies presentan una afinidad muy elevada para algunos tipos de iones, lo que causa 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 [81] y usar la teoría continua de Gouy-Chapman para describir la parte difusa a partir de esta capa compacta de iones que desde entonces se conoce como *capa de Stern*. El potencial en la superficie de la misma se denomina *potencial de Stern*. La figura 2.38 recoge un esquema de la interfase según el modelo de Stern. El esquema de la izquierda representa una superficie con una capa fija de iones adsorbidos. En este caso, el potencial decrece linealmente en el interior de la capa de Stern. En la región 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 una inversión del potencial. Superficies de este tipo se comportan como superficies con carga de signo opuesto.

2.3.2 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. En este

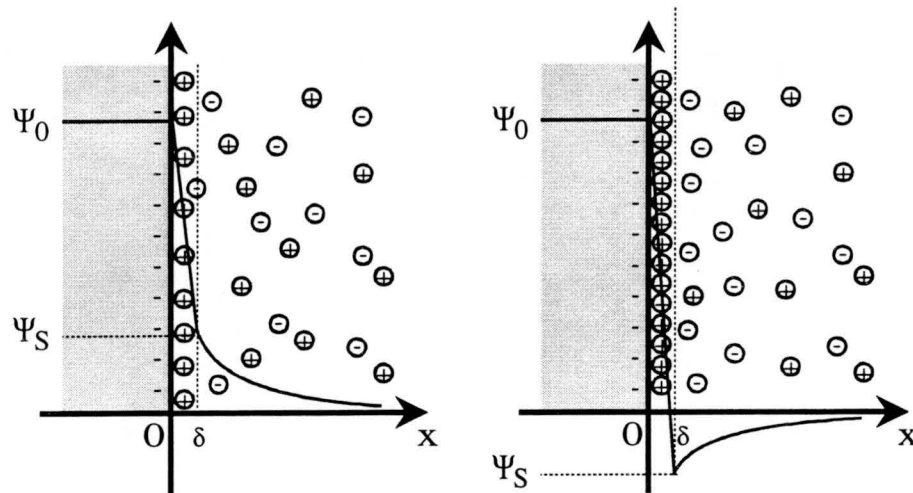


Figura 2.38: Esquema de doble capa eléctrica según el modelo de Stern.

caso, existe la posibilidad de que dos partículas superen esta barrera y se unan. El sistema será totalmente inestable en ausencia de una barrera.

En esta sección se desarrollará brevemente la teoría correspondiente a las dos fuerzas fundamentales que actúan entre partículas suspendidas en un medio acuoso, las fuerzas repulsivas causadas por 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, no 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 dos partículas esféricas.

Interacciones entre capas difusas de dos planos infinitos

Antes de comenzar el cálculo de la interacción entre dos partículas esféricas, es conveniente resolver el problema para dos planos infinitos. Para ello, se considera que las superficies de ambos planos se encuentran a un potencial

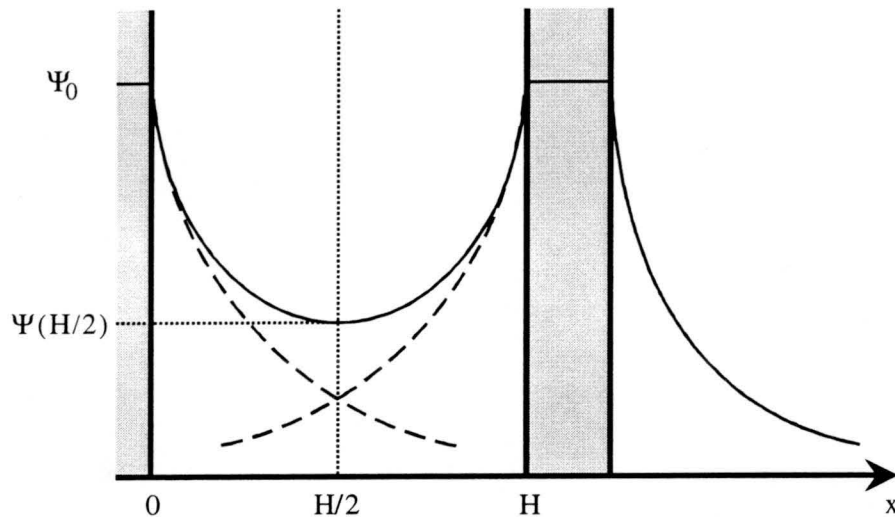


Figura 2.39: Esquema del potencial eléctrico de la capa difusa entre dos planos. Las superficies se encuentran a una distancia H , siendo Ψ_0 el potencial en cada una de ellas. Las líneas discontinuas representan el potencial que tendría cada una de las placas en ausencia de la otra.

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 $x = H$. La figura 2.39 recoge un esquema de esta configuración.

La distribución del potencial eléctrico se calcula de una manera muy similar al caso de una única superficie plana (ver página 84) con la diferencia de que las condiciones de contorno son ahora:

1. El potencial en cada placa es Ψ_0

$$\Psi(x=0) = \Psi(x=H) = \Psi_0 \quad (2.253)$$

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

$$\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=H/2} = 0 \quad (2.254)$$

3. El potencial y su derivada en el infinito desaparecen

$$\Psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.255)$$

Para simplificar la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann (ecuación 2.242) 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 2.247, se deduce que

$$2n_0k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = p_{H/2} \quad (2.256)$$

El valor de la constante $p_{H/2}$ en la ecuación 2.256 se obtiene, al igual que en el caso de la doble capa plana, a partir de las condiciones de contorno. Usando $d\Psi/dx|_{x=H/2} = 0$, se deduce

$$p_{H/2} = 2n_0k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi(H/2)}{k_B T}\right) \quad (2.257)$$

Obsérvese que el miembro derecho de la ecuación 2.256 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 2.220). Entonces se obtiene

$$2n_0k_B T \cosh\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) = k_B T [n_+ + n_-] = p_{osm} \quad (2.258)$$

donde

$$n_+ = n_0 \exp\left(\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad \text{y} \quad n_- = n_0 \exp\left(-\frac{ze\Psi}{k_B T}\right) \quad (2.259)$$

son las concentraciones de los iones positivos y negativos, respectivamente.

Según la ecuación 2.256, cualquier cambio en la presión osmótica es contrarrestado por el segundo término para mantener valor de la suma constante. Por este motivo, este término

$$p_{maxw} = -\frac{1}{2}\varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = -\frac{1}{2}\varepsilon_r \varepsilon_0 E^2 \quad (2.260)$$

recibe el nombre de *tensión de Maxwell*. Entonces, esta es la responsable de la presión osmótica más elevada en la capa difusa 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 entre en interior y un punto alejado de las placas que viene dado por

$$\Delta p = P = (p_{maxw} + p_{osm})_{interior} - (p_{maxw} + p_{osm})_{\infty} \quad (2.261)$$

Sustituyendo p_{maxw} y p_{osm} por las ecuaciones 2.258 y 2.260, se obtiene

$$P = \left(-\frac{1}{2}\varepsilon_r\varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 + 2n_0k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) \right)_{interior} - \left(-\frac{1}{2}\varepsilon_r\varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 + 2n_0k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) \right)_{\infty} \quad (2.262)$$

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

$$P = \left(-\frac{1}{2}\varepsilon_r\varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 + 2n_0k_B T \cosh \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right) \right)_{interior} - 2n_0k_B T \quad (2.263)$$

Utilizando finalmente las ecuaciones 2.256 y 2.257 se obtiene

$$P = p_{H/2} - 2n_0k_B T = 2n_0k_B T \left[\cosh \left(\frac{ze\Psi(H/2)}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.264)$$

Utilizando la aproximación $\cosh \approx 1 + \frac{1}{2}x^2$, válida para potenciales bajos, esta ecuación se convierte en

$$P = \frac{n_0 z^2 e^2}{k_B T} \Psi^2(H/2) = \frac{1}{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi^2(H/2) \quad (2.265)$$

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

$$\Psi(H/2) = 2\Psi_1(H/2) \quad (2.266)$$

donde $\Psi_1(H/2)$ es el potencial a una distancia $H/2$ que corresponde a una única capa difusa en ausencia la interacción con la otra. Según la ecuación 2.251, el valor de $\Psi_1(H/2)$ se puede aproximar para potenciales bajos por

$$\Psi_1(H/2) = \frac{4k_B T}{ze} \gamma \exp \left(-\kappa \frac{H}{2} \right) \quad (2.267)$$

donde

$$\gamma = \tanh \left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T} \right) \quad (2.268)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación 2.266 y el resultado después en 2.265, se obtiene

$$P(H) = 64n_0k_B T \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (2.269)$$

para la fuerza repulsiva por unidad de área y

$$V(H) = - \int_{\infty}^H P(H) dH = \frac{64n_0k_B T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (2.270)$$

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

Para obtener este potencial de interacción 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 para potenciales bajos. Obsérvese que el potencial repulsivo depende principalmente de la presión osmótica $n_0k_B T$ 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

$$\Psi(H/2) = \frac{\Psi_0}{\cosh(\kappa H/2)} \quad (2.271)$$

de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada (ver ecuación 2.239) para el cálculo de la presión según la ecuación 2.265. Con esta expresión se obtiene para la presión

$$P(H) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi_0^2}{2 \cosh^2(\kappa H/2)} \quad (2.272)$$

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 2.270, dando como resultado

$$V_{\Psi}(H) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0^2 \left[1 - \tanh\left(\frac{\kappa H}{2}\right) \right] \quad (2.273)$$

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

De la misma manera se calcula para el caso de la densidad superficial de carga constante, i. e. para $\sigma_0 = cte.$,

$$V_{\sigma}(H) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0^2 \left[\coth\left(\frac{\kappa H}{2}\right) - 1 \right] \quad (2.274)$$

utilizando la ecuación 2.240 para la dependencia del potencial superficial con la distancia entre las dos placas. En este caso, el potencial superficial

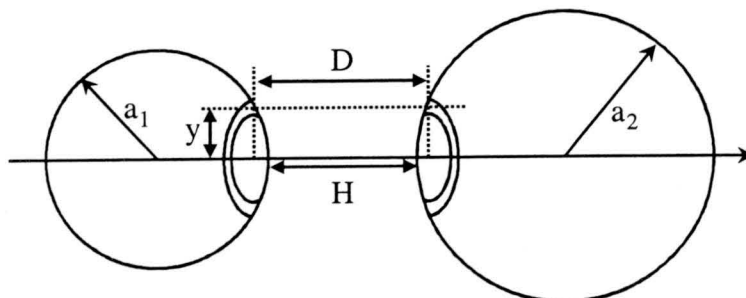


Figura 2.40: Esquema de la geometría considerada para el cálculo de la interacción entre dos dobles capas esféricas.

Ψ_0 corresponde al potencial superficial que presentan ambas placas a gran distancia de separación.

Obsérvese que ambas soluciones tienen como caso límite para $\kappa H \gg 1$ la solución dada por la ecuación 2.270 que es válida a distancias grandes tanto para el caso de potencial 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 para el sistema de dos esferas. Dada la complejidad de este problema se suele utilizar una aproximación propuesta por Derjaguin [82]. Este 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 como muestra la figura 2.40.

La aproximación consiste en considerar a todos los anillos como placas paralelas con las mismas propiedades que las esferas enteras. Entonces, la aportación dV de un anillo de la esfera 1 a la energía potencial de interacción con la otra esfera se calcula multiplicando su área con el potencial por unidad de área, correspondiente a la interacción de las dos placas paralelas separadas una distancia D . El potencial total de interacción se obtiene como suma de todas las aportaciones de los anillos de la partícula 1.

$$V(H) = \int dV = \int_0^{\infty} V_{\text{planos}}(D) 2\pi y dy \quad (2.275)$$

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 2.270)

Para evaluar la integral es necesario relacionar el radio y de los anillos con la distancia D . Como se puede deducir de la figura 2.40, esta relación viene dada por

$$D - H = a_1 + a_2 - \sqrt{a_1^2 - y^2} - \sqrt{a_2^2 - y^2} \quad (2.276)$$

Entonces,

$$dD = \left(\frac{1}{\sqrt{a_1^2 - y^2}} + \frac{1}{\sqrt{a_2^2 - y^2}} \right) y dy \quad (2.277)$$

Dado que únicamente las regiones más próximas aportan a la interacción total, se puede usar la aproximación $y \ll a_i$. Con esta, dD se convierte en

$$dD = \frac{a_1 + a_2}{a_1 a_2} y dy \quad (2.278)$$

y la ecuación 2.275 se puede expresar como

$$V(H) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_H^\infty V_{\text{planos}}(D) dD \quad (2.279)$$

Esta integral se puede resolver fácilmente 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 2.273 obteniendo para la interacción de las dos dobles capas esféricas

$$V_\Psi(H) = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \Psi_0^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H)] \quad (2.280)$$

Para el caso de carga superficial constante, se obtiene usando el potencial dado por la ecuación 2.274

$$V_\sigma(H) = -4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \Psi_0^2 \ln [1 - \exp(-\kappa H)] \quad (2.281)$$

Este método se puede aplicar también para calcular el potencial de interacción entre dos esferas con distintos potenciales superficiales [83].

La figura 2.41 muestra la energía potencial normalizada como función de la distancia normalizada entre las dos esferas para los casos de potencial y carga superficiales constantes. Se observa que ambas curvas convergen a grandes distancias y decaen exponencialmente con la misma. No obstante,

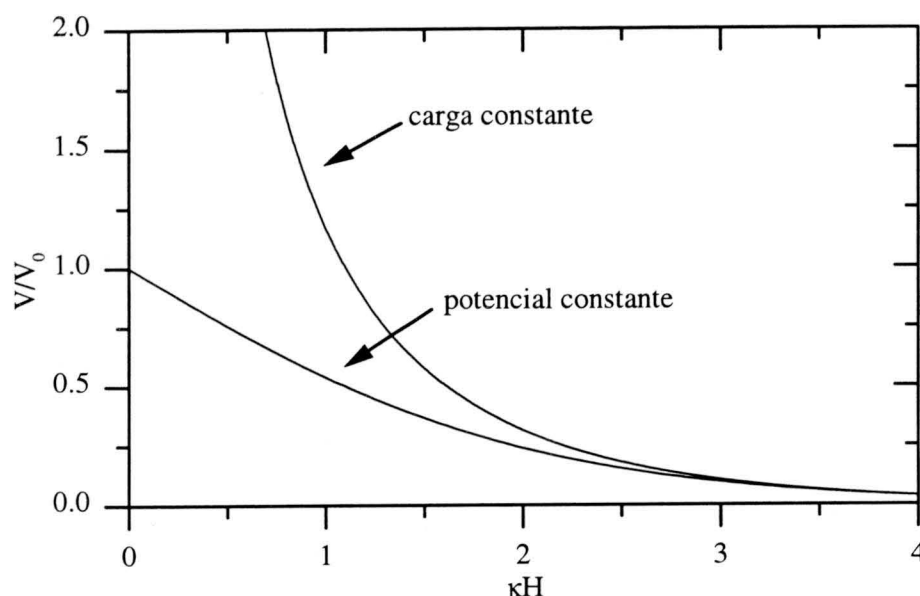


Figura 2.41: Energía potencial normalizada como función de la distancia mínima normalizada entre dos esferas. Las curvas fueron calculadas según las ecuaciones 2.280 y 2.281 y corresponden a los casos de potencial superficial y carga superficial constantes, respectivamente.

a distancias cortas, el potencial de interacción (con la restricción de carga superficial constante) diverge mientras que la curva para el caso del potencial superficial constante, converge al valor predeterminado de Ψ_0 .

Para potenciales más elevados debe emplearse la ecuación 2.270 dando como resultado

$$V(H) = 128\pi n_0 k_B T \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \left(\frac{\gamma}{\kappa} \right)^2 \exp(-\kappa H) \quad (2.282)$$

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 [84, 78]. En honor de su descubridor, 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 [85]. 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 este científico, 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 [39]:

1. Fuerzas de Keesom: interacciones entre dos dipolos permanentes,
2. Fuerzas de Debye: interacciones entre un dipolo permanente y otro inducido y
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 de van der Waals incluyendo únicamente las fuerzas de London.

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 [86].

London 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

$$V_{London}(r) = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (2.283)$$

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

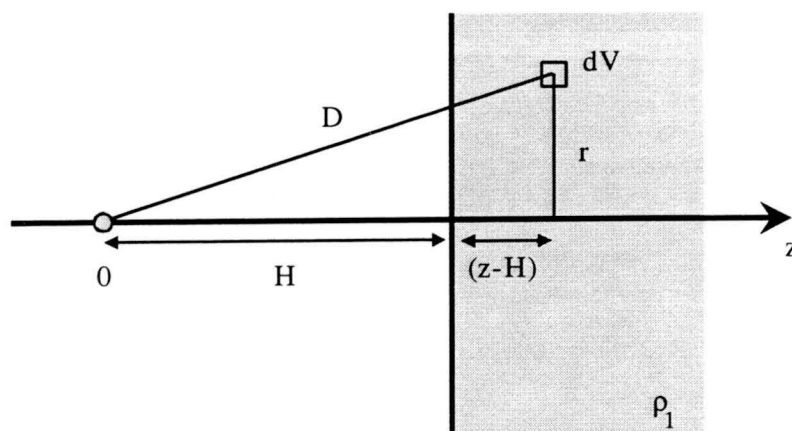


Figura 2.42: Geometría considerada para el cálculo de la interacción de una molécula con un semiespacio plano infinito.

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 [87].

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 al plano (ver figura 2.42).

La energía total de interacción se calcula considerando que cada elemento de volumen dV contiene $\rho_1 dV$ moléculas. Multiplicando el número de estas con la energía de interacción de London, dada por la ecuación 2.283, e integrando sobre todo el semiespacio, se obtiene

$$V_{MP}(H) = \int V_{London}(D) \rho_1 dV = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \int_H^\infty dz \int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{(z^2 + r^2)^3} \quad (2.284)$$

y finalmente,

$$V_{MP}(H) = -\frac{3}{24} \frac{\pi h\nu_0 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \frac{1}{H^3} \quad (2.285)$$

para la energía potencial de interacción V_{MP} entre una molécula y un semies-

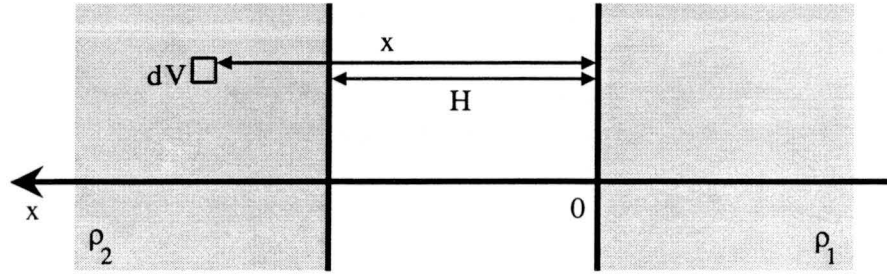


Figura 2.43: Geometría considerada para el cálculo de la interacción entre dos semiespacios planos.

pacio a una distancia H .

Interacción entre dos semiespacios planos

Para calcular la energía de interacción entre dos semiespacios planos separados una distancia H , se considera la geometría representada en la figura 2.43. Integrando sobre todo el semiespacio se obtiene finalmente

$$V_{PP}(H) = \int V_{MP}(x) \rho_2 dV = -\frac{3}{24} \frac{\pi h \nu_0 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \rho_2}{(4\pi \epsilon_r \epsilon_0)^2} \int_H^{\infty} \frac{A dx}{x^3} \quad (2.286)$$

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

$$E_A(H) \equiv \frac{V_{PP}(H)}{A} = -\frac{3}{48} \frac{\pi h \nu_0 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \rho_2}{(4\pi \epsilon_r \epsilon_0)^2} \frac{1}{H^2} = -\frac{A_{12}}{12\pi H^2} \quad (2.287)$$

donde la constante

$$A_{12} = \frac{3}{4} \frac{h \nu_0 \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \rho_2}{(4\pi \epsilon_r \epsilon_0)^2} \quad (2.288)$$

recibe el nombre de *constante de Hamaker*. Como se puede observar, la constante de Hamaker depende de los dos materiales en cuestión.

Interacción entre dos esferas

La teoría de Hamaker se puede aplicar también a geometrías más complejas como por ejemplo a la interacción entre dos esferas, obteniendo como resultado [78]

$$V(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left[\frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right] \quad (2.289)$$

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, i. e. para $a_1 = a_2 = a$, esta relación se convierte en

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left[\frac{2a^2}{H(4a + H)} + \frac{2a^2}{(2a + H)^2} + \ln \left(\frac{H(H + 4a)}{(2a + H)^2} \right) \right] \quad (2.290)$$

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

$$V(H) = -\frac{A_{12}a}{12H} \quad (2.291)$$

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 drásticamente hasta el punto de invertir el signo de la interacción y convertir el carácter de la interacción de atractivo a repulsivo y viceversa [78].

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

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{32} \quad (2.292)$$

Esta relación se puede aproximar por

$$A_{132} \cong \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (2.293)$$

2. Efecto de retardo

La teoría de London considera que el dipolo temporal formado en una molécula induce los dipolos en otras moléculas de manera inmediata y 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 que el campo eléctrico se propaga, solamente, con la velocidad de la luz y, 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, la configuración de ambos dipolos cambia y, por lo tanto, la intensidad de la interacción. A ello se le denomina efecto de retardo y 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 dos 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, aparte de la hipótesis de aditividad de las interacciones intermoleculares, son quizás las limitaciones más fundamentales de la teoría de Hamaker. Hoy en día, existen teorías más avanzadas y bastante más complejas que las evitan de manera natural [88, 89]. Sin embargo, la teoría de Hamaker puede considerarse como una aproximación aceptable para 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 [90, 91] y

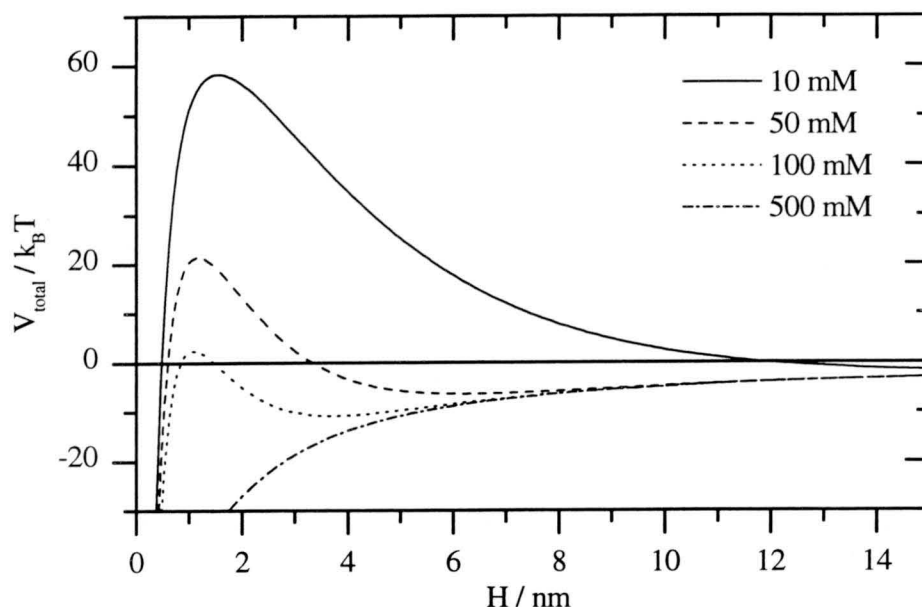


Figura 2.44: Energía potencial de interacción a distintas concentraciones de un electrólito simétrico de tipo [1:1] usando la aproximación de potencial superficial constante. Las curvas se calcularon partir de las ecuaciones 2.280 y 2.290 para partículas de radio $a = 300 \text{ nm}$ con un potencial superficial de $\Psi_0 = -25 \text{ mV}$ a una temperatura de 20° C . La constante de Hamaker se fijó en $1 \times 10^{-20} \text{ J}$.

por Verwey y Overbeek [92]. La hipótesis principal consiste en suponer que la interacción entre dos 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

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{el} \quad (2.294)$$

La figura 2.44 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 2.280 y 2.290 usando la aproximación de potencial superficial constante para partículas de radio $a = 300 \text{ nm}$ con un potencial superficial de $\Psi_0 = -25 \text{ mV}$ a una temperatura de 20° C . La constante de Hamaker se fijó en $1 \times 10^{-20} \text{ J}$.

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

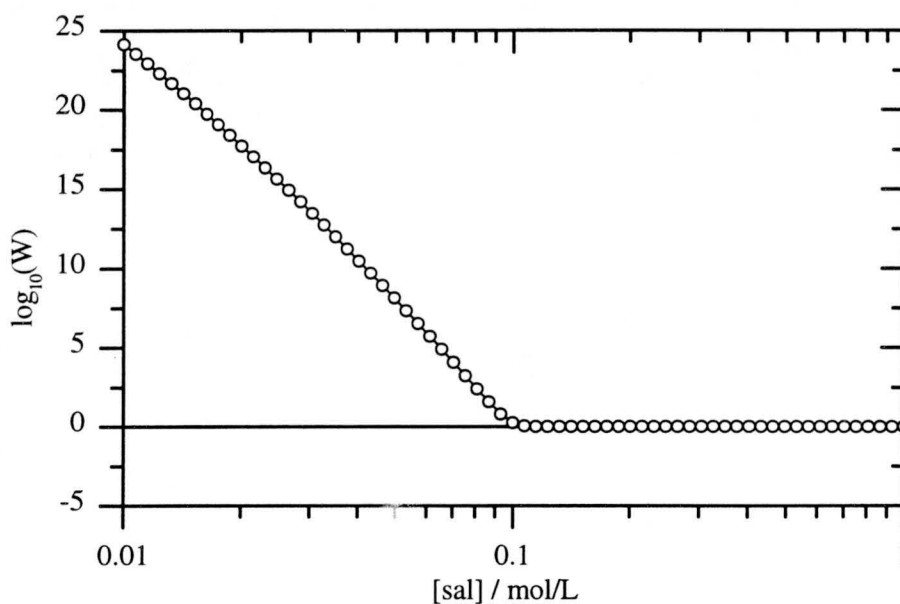


Figura 2.45: Factor de estabilidad en función de la concentración de un electrólito simétrico de valencia [1:1]. La curva se calculó partir de la ecuación 2.205 para partículas de radio $a = 300 \text{ nm}$ con un potencial superficial de $\Psi_0 = -25 \text{ mV}$ a una temperatura de 20° C . La constante de Hamaker se fijó en $1 \times 10^{-20} \text{ J}$.

electrólito. A continuación se aprecia un mínimo secundario generalmente no muy profundo. A distancias muy grandes, el potencial se acerca rápidamente a cero.

La forma de las curvas del potencial explica, al menos cualitativamente, el comportamiento de muchas suspensiones coloidales. Así 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 potencial disminuye y la probabilidad de superar este obstáculo energético aumenta. 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 dos partículas conlleva a la formación de un enlace estable.

Las curvas de energía de interacción entre dos partículas permiten también reproducir las curvas de estabilidad según la ecuación 2.205. La figura 2.45 representa el resultado en escala logarítmica calculado para partículas con las características descritas en el párrafo anterior. En la gráfica se dis-

tinguen dos zonas, 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 electrólito del medio hasta llegar a un límite cuando todos los choques entre dos 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 electrostático. No obstante, existen interacciones adicionales que deben incluirse en la teoría de estabilidad coloidal [42].

Fuerzas estructurales

Este tipo de interacciones aparece a distancias cortas ($\leq 5 \text{ nm}$) 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 son desfavorables y aumentan la energía libre del sistema. Entonces, 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* [93]. 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 [93].

Para incluir la aportación de las fuerzas estructurales a la energía total de interacción se escribe generalmente

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{el} + V_{estr} \quad (2.295)$$

donde el término V_{estr} corresponde a la energía de interacción relacionada con las fuerzas estructurales. En medios acuosos, valores positivos de V_{estr}

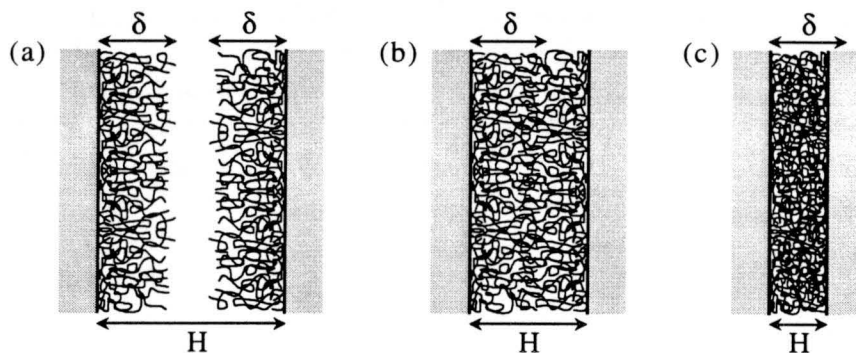


Figura 2.46: Interacción electrostérica entre dos superficies con macromoléculas adsorbidas. Se distinguen tres dominios: (a) $H > 2\delta$: dominio de no-penetración, (b) $\delta < H < 2\delta$: dominio de interpenetración y (c) $H < \delta$: dominio de interpenetración y compresión.

indican la presencia de *fuerzas de hidratación*, mientras que valores negativos corresponden a *interacciones hidrófobas* [78].

La descripción teórica completa de las fuerzas estructurales es altamente compleja. No obstante, resultados experimentales sugieren una dependencia exponencial de tipo [93]

$$V_{estr} \sim \pm E_{estr} \exp\left(-\frac{H}{\lambda_0}\right) \quad (2.296)$$

donde E_{estr} es del orden de $5 - 100 \text{ mJ/m}^2$ y λ_0 del orden de uno o dos nanómetros. Esta relación desprecia posibles oscilaciones causadas por el tamaño finito de los iones hidratados cerca de las superficies.

Fuerzas estéricas

Las fuerzas estéricas aparecen cuando existen capas de macromoléculas adsorbidas en 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 de grosor δ . En función de estas distancias se distinguen tres dominios de interacción [78] mostradas esquemáticamente en la figura 2.46:

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

A distancias mayores que el doble del grosor de las capas adsorbidas, las

macromoléculas adsorbidas no están en contacto físico y, por lo tanto, no pueden interactuar entre sí.

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

En este dominio, las dos capas de macromoléculas 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 disolventes buenos, esta eliminación incrementa la energía libre y conduce a la aparición de una fuerza repulsiva mientras que en disolventes malos ocurre lo contrario.

En este caso, el potencial asociado a estas interacciones de tipo osmóticas viene dado por [94, 95]

$$V_{osm}(H) = \frac{4\pi a}{\nu} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left[\left(\frac{H}{2\delta} \right) - \frac{1}{4} - \ln \left(\frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (2.297)$$

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 con su correspondiente pérdida en entropía configuracional. Este efecto 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 [96, 95]

$$V_{elas}(H) = \left(\frac{2\pi a}{M_w} \phi \delta \rho_{macr} \right) \left[\frac{H}{\delta} \ln \left(\frac{H}{\delta} \left(\frac{3 - H/\delta}{2} \right)^2 \right) - 6 \ln \left(\frac{3 - H/\delta}{2} \right) + 3 \left(1 + \frac{H}{\delta} \right) \right] \quad (2.298)$$

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

La figura 2.47 muestra las distintas aportaciones al potencial total de interacción para partículas recubiertas por una capa de macromoléculas de

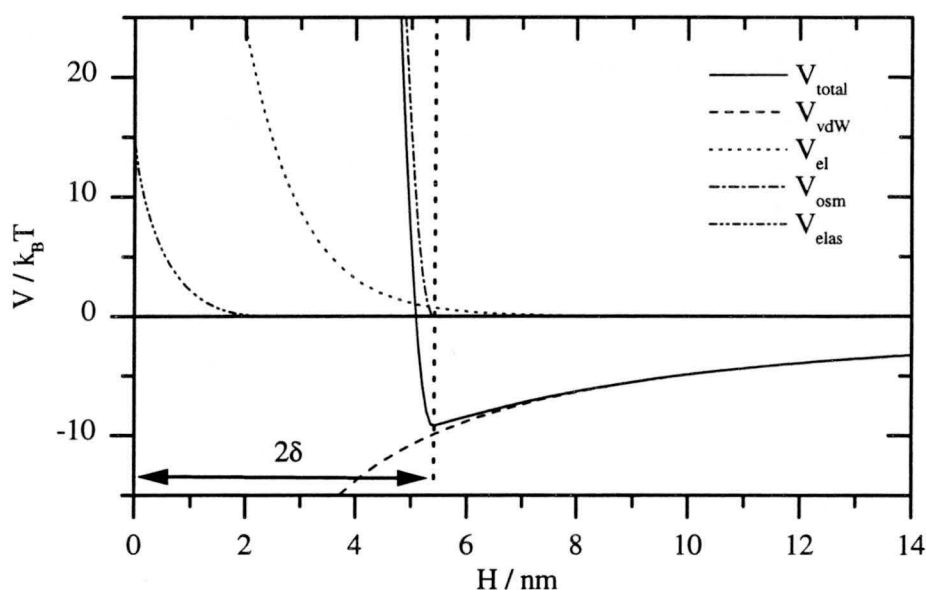


Figura 2.47: Energía potencial de interacción entre dos partículas recubiertas por macromoléculas. Las distintas aportaciones al potencial total se calcularon según las ecuaciones 2.280, 2.290, 2.297 y 2.298 usando los parámetros $a = 300 \text{ nm}$, $\Psi_0 = -25 \text{ mV}$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $A = 1 \times 10^{-20} \text{ J}$, $c = 100 \text{ mM}$, $\chi = 0.45$, $\phi = 0.25$, $\rho_{\text{macr}} = 850 \text{ kg/m}^3$, $M_w = 67 \text{ kDa}$, $\delta = 2.7 \text{ nm}$ y $\nu = 1.8 \times 10^{-5}$.

grosor $\delta = 2.7 \text{ nm}$. Las curvas fueron calculadas para una concentración salina de 100 mM , con los mismos parámetros que los de la gráfica 2.44. 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 electroestérico. 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 pura.

Capítulo 3

ADAPTACIÓN DEL DISPOSITIVO DE DETECCIÓN INDIVIDUALIZADA DE PARTÍCULAS

Este capítulo está dedicado a la puesta a punto y adaptación del dispositivo experimental utilizado para el seguimiento óptico de procesos de agregación a tiempos largos. En concreto se trata de un dispositivo de detección óptica individualizada de partículas de donde deriva su nombre SPOS (del inglés: **S**ingle **P**article **O**ptical **S**izer). El instrumento existente en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada fue construido por los doctores D. Miguel Cabrerizo Vílchez y D. Antonio Fernández Barbero [14, 36].

La característica más destacable del sistema SPOS consiste en su capacidad de detectar partículas coloidales individualizadas y de clasificarlas según su tamaño. Esto permite la obtención de la distribución de tamaño de partícula en la suspensión y el seguimiento de la misma en tiempo. Esta característica convierte este dispositivo en un instrumento idóneo y versátil para el estudio detallado de la cinética de los procesos de agregación coloidal.

En los apartados siguientes se presenta una breve descripción del dispositivo y de su funcionamiento. Se exponen su adaptación y ampliación para medidas de larga duración. Se describen los programas informáticos para la realización del control del instrumento y la evaluación de los datos obtenidos. El capítulo concluye con un apartado sobre ajustes y comprobaciones realizadas para garantizar su correcto funcionamiento.

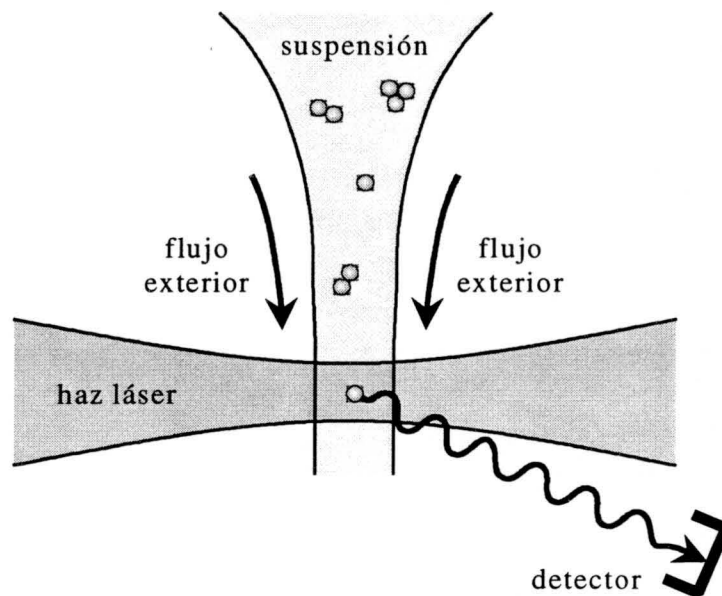


Figura 3.1: Esquema del fundamento del dispositivo de detección individualizada de partículas SPOS

3.1 Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento del dispositivo SPOS está basado en la dispersión de luz por una partícula nanoscópica. Según Lord Rayleigh, la intensidad I dispersada por una partícula con un diámetro mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente es proporcional al cuadrado del volumen V de la misma [97]. Es decir

$$I \sim V^2. \quad (3.1)$$

Esta fuerte dependencia de la intensidad de la luz dispersada con el volumen del dispersor permite la determinación unívoca del tamaño del mismo mediante medida directa de la intensidad de la luz dispersada. Para partículas de mayor tamaño, esta relación deja de ser válida y el tratamiento de este fenómeno necesita teorías más complejas como la de Rayleigh-Gans-Debye o la de Mie [97]. No obstante, para la luz dispersada a ángulos pequeños ambas teorías predicen una dependencia semejante a la descrita por la teoría de Rayleigh.

Los diseñadores del dispositivo SPOS se basaron en este principio físico para construir un instrumento capaz de discriminar las partículas coloidales según su tamaño. Para ello, tuvieron que resolver los siguientes problemas:

- separación o aislamiento de las partículas
- creación de un volumen iluminado lo más pequeño posible
- detección de la intensidad de luz dispersada a bajo ángulo
- discriminación de los pulsos de luz dispersada (correspondientes al paso de cada partícula)
- almacenamiento de los datos
- control del instrumento

En el caso de nuestro instrumento, la separación de las partículas se consigue mediante focalización hidrodinámica que consiste en inyectar la suspensión de partículas muy lentamente en un flujo laminar rápido de agua. De tal manera, se fabrica un hilo muy fino y alargado de suspensión en el cual aumenta la distancia entre las partículas. A continuación, el flujo de suspensión cruza perpendicularmente un haz láser focalizado en el mismo punto de intersección. En este punto se forma entonces un volumen iluminado lo suficientemente pequeño para evitar la presencia simultánea de más de una partícula. Cuando una partícula atraviesa la zona iluminada, dispersa luz en todas las direcciones. La óptica de detección elimina la luz no deseada (reflejos, luz directa, etc.), seleccionando únicamente la luz dispersada por la partícula a bajo ángulo. Esta fracción de la radiación dispersada se focaliza sobre el diafragma de entrada de un fototubo que convierte la señal luminosa en una señal eléctrica. Un conversor analógico-digital permite que la señal sea recogida y almacenada por un ordenador que a su vez se encarga de evaluarla. Mediante unas salidas digitales, el ordenador se utiliza también para el control del dispositivo. La figura 3.1 resume gráficamente el principio de funcionamiento del instrumento.

3.2 Descripción del estado previo del dispositivo

La figura 3.2 muestra un esquema de bloques del dispositivo SPOS previo a su ampliación y adaptación en este trabajo de Tesis Doctoral. En los distintos grupos funcionales del mismo, se distinguen las siguientes partes:

- fuente de luz láser y óptica de entrada
- célula de focalización hidrodinámica

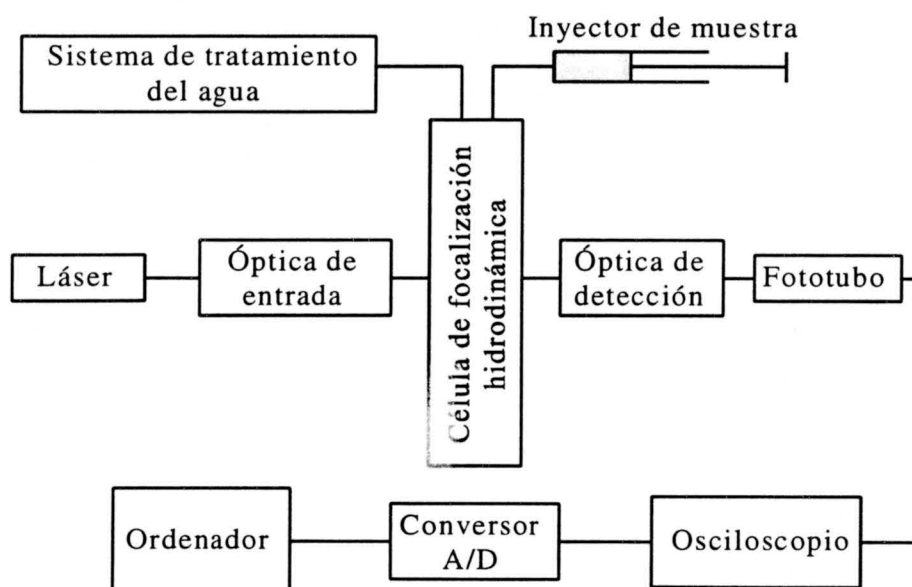


Figura 3.2: Esquema de bloques del dispositivo de detección individualizada de partículas según [14, p. 195]

- óptica de detección y fotomultiplicador
- osciloscopio
- conversor analógico–digital y ordenador
- sistema de producción e inyección de agua
- inyector de muestra

A continuación, se describen en detalle las distintas partes del instrumento.

3.2.1 Óptica de entrada

La óptica de entrada está formada por un láser de He-Ne de 10 *mW* de potencia, un filtro espacial, un sistema de dos lentes cilíndricas y un objetivo de microscopio, todo ello montado sobre un banco óptico, situado a su vez sobre una mesa antivibratoria.

El **láser** proporciona un haz de luz colimada y linealmente polarizada. Su modo oscilatorio de trabajo es TEM₀₀ (**T**ransversal **E**lectro-**M**agnético en modo 00) cuyo perfil transversal es una función gaussiana. La longitud

de onda de la radiación emitida es de 632.8 nm , el diámetro del haz de 0.68 mm y su divergencia angular de 1.2 mrad .

El perfil real del haz de luz difiere ligeramente de una gaussiana ideal deseada, presentando irregularidades y variaciones locales debido a imperfecciones en los espejos de la cavidad resonante del láser. Para corregir este defecto se utiliza un filtro espacial formado por dos lentes y dos diafragmas. La primera lente esférica con una focal de 10 mm concentra la radiación incidente sobre un diafragma de $20 \mu\text{m}$ donde se produce un patrón de difracción en forma de anillos concéntricos. Para volver a colimar el haz divergente y aumentar su diámetro, se coloca la segunda lente a su distancia focal de 100 mm . El segundo diafragma de 4.0 mm de diámetro selecciona el máximo principal de orden cero y bloquea los de orden superior. El haz de luz así seleccionado presenta el perfil gaussiano predicho para el máximo principal de difracción, eliminándose el ruido del haz inicial directo del láser. El precio a pagar por esta mejora en el perfil de intensidad, necesaria para el funcionamiento correcto del algoritmo de detección, es una disminución en la intensidad del haz láser.

A continuación el haz atraviesa un sistema formado por dos lentes cilíndricas de 40 mm de focal separadas una de otra una distancia ligeramente superior al doble de la distancia focal. De esta manera se obtiene un haz ligeramente convergente en una dirección y colimado en la otra dirección perpendicular al eje óptico.

Para conseguir una zona iluminada lo más pequeña posible se focaliza el haz en la zona de la intersección con el flujo de partículas mediante una lente de 30.8 mm de focal. Debido a la presencia de las lentes cilíndricas ya no es posible concentrar toda la luz incidente en un solo punto, sino existen dos focos distintos para las dos direcciones perpendiculares al eje óptico. Por consiguiente, la sección transversal de los focos ya no es circular sino alargada o elíptica.

El flujo de partículas se posiciona en el centro del foco alargado en dirección perpendicular al mismo. De esta manera se consigue que una pequeña fluctuación en la posición del foco o del flujo de partículas no altere la intensidad de la luz incidente sobre ellas.

3.2.2 Óptica de detección

Cuando una partícula atraviesa el volumen iluminado, dispersa luz en todas las direcciones y se produce un pulso de luz que ha de ser detectado por un sistema óptico.

El primer elemento del sistema de detección consiste en un diafragma en forma de anillo concéntrico al eje óptico, que selecciona la luz dispersada entre

2.7 y 3.2 grados y bloquea el haz directo. A continuación, la luz seleccionada se focaliza mediante una lente de 22.5 mm de focal sobre un diafragma de 0.3 mm de diámetro. De esta manera se eliminan los reflejos en las ventanas de entrada y salida de la célula y se deja pasar únicamente la luz dispersada por las partículas en el volumen de iluminación.

La luz dispersada se proyecta sobre la ventana de entrada de un fotomultiplicador con máxima sensibilidad a la longitud de onda de 650 nm. El fotomultiplicador convierte la señal óptica en una corriente eléctrica cuya intensidad es proporcional a la intensidad de la luz incidente. Un transductor eléctrico incorporado al fotomultiplicador convierte la corriente en una tensión eléctrica para facilitar su procesamiento mediante un sistema informático.

3.2.3 Sistema de adquisición de datos

La señal de salida del fotomultiplicador alimenta a una tarjeta de conversión analógico-digital (ADC) con una frecuencia de muestreo de 250 kHz. Un ordenador personal controla la tarjeta de conversión, ejecutando simultáneamente un programa de reconocimiento y clasificación de los pulsos según su altura.

La señal de salida del fotomultiplicador se visualiza siempre mediante un osciloscopio para proporcionar un mecanismo de control del alineamiento del dispositivo, ya que un desajuste en este se traduce automáticamente en una asimetría de los pulsos detectados.

3.2.4 Célula de focalización hidrodinámica

La célula de focalización hidrodinámica constituye la parte fundamental del dispositivo SPOS y es sin duda la pieza más crítica del instrumento, dado que es allí donde deben coincidir de manera estable el flujo de partículas, el foco elíptico del haz láser incidente y el foco del sistema óptico de detección.

La figura 3.3 muestra un esquema de la célula de focalización hidrodinámica. En ella se inyecta la suspensión de partículas muy lentamente en el seno de un flujo de agua a mayor velocidad, produciéndose así una reducción del diámetro del mismo y la separación de las partículas. La concentración óptima de partículas depende de los flujos de dispersión y del volumen de la zona iluminada. En nuestro caso se sitúa alrededor de los $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

Los dos flujos interiores están rodeados por otro flujo de agua que permite alejar las ventanas de la célula del volumen iluminado sin que se produzcan variaciones en el índice de refracción. Esto garantiza que los reflejos causados por las ventanas no se recojan como señal por el sistema óptico de detección.

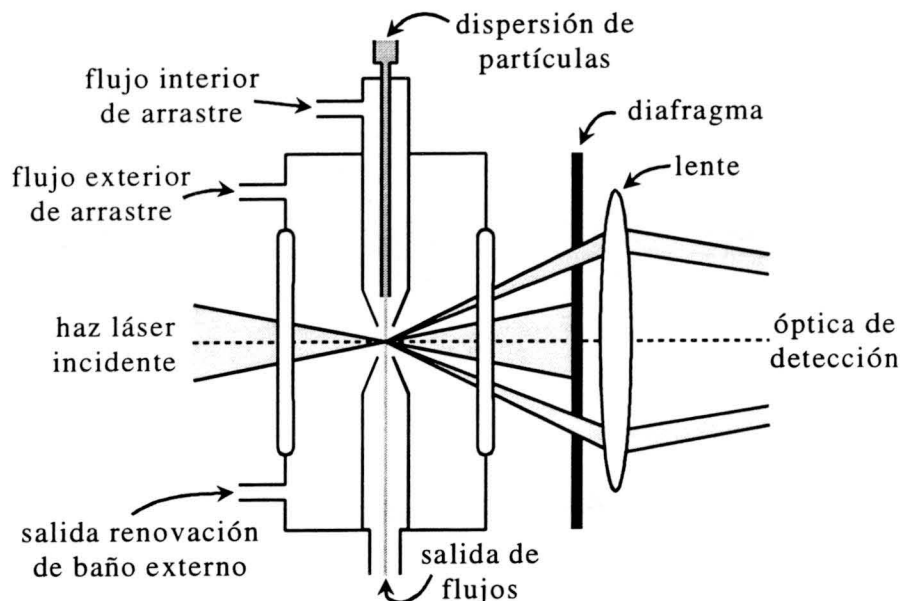


Figura 3.3: Célula de focalización hidrodinámica según [14, p. 202]

3.2.5 Inyector de muestra

La figura 3.4 es un dibujo del inyector formado por una jeringa de $10 \mu\text{L}$ montada sobre un carril mecánico. Un tornillo micrométrico, impulsado por un motor eléctrico mediante un mecanismo de desmultiplicación, empuja el émbolo de la jeringa, generando la velocidad de inyección necesaria.

El diseño del inyector es un punto crítico en el funcionamiento del instrumento. Inestabilidades en la velocidad de inyección causan fluctuaciones en el número de partículas detectadas y, por lo tanto, ha de garantizarse la velocidad constante de inyección durante el proceso de medida.

Debido al reducido volumen de inyección, este tipo de inyector permite únicamente tres medidas de una distribución de tamaño de una muestra. Además, no dispone de un sistema de reposición automática de muestra, lo que requiere la continua presencia del operador. Además, el operador debe actuar con extrema precaución al reponer la muestra para evitar que los flujos de dispersión y de arrastre se mezclen y den lugar a la contaminación de la célula por partículas de la muestra.

3.2.6 Tratamiento del agua

El agua utilizada para los flujos de arrastre en la focalización hidrodinámica debe presentar un alto grado de pureza para evitar la detección de partículas

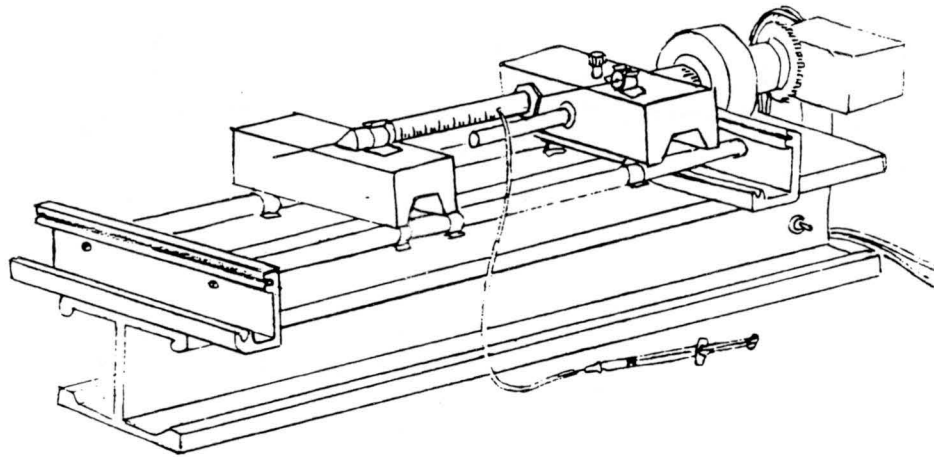


Figura 3.4: Inyector de muestra según [14, p. 204]

y burbujas contaminantes. En nuestro caso se utiliza agua desionizada mediante un proceso de ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción sobre carbón activado. Esta se almacena en un frasco de Mariotte [38], destilándose antes de su uso para eliminar el gas en disolución. Posteriormente pasa a un recipiente intermedio y de allí mediante una bomba centrífuga a un filtro tangencial de 7 μm de poro. El agua no filtrada vuelve al recipiente intermedio para ser reciclada. El agua filtrada se conduce directamente a la célula de focalización hidrodinámica. Justamente antes de llegar a la misma, el flujo de agua se divide en dos ramas. Dos válvulas de control permiten la regulación independiente de ambos flujos.

Este sistema de suministro de agua ultrapura presenta el inconveniente que el operador del instrumento debe estar pendiente para controlar los niveles de agua en los distintos recipientes. Esto impide una vez más la automatización de las medidas. También existe la posibilidad de que la bomba centrífuga introduzca fluctuaciones en la presión del agua suministrada para los flujos de arrastre. Este comportamiento se traduciría en una fluctuación en la anchura y posición del volumen iluminado, lo que reduciría la estabilidad y fiabilidad del dispositivo. Otro inconveniente está relacionado con la contaminación acústica producida por la bomba y soportada por el sufrido operador.

Una descripción más detallada del instrumento y su construcción se encuentra en la referencia [14, pp. 191–236].

3.3 Adaptación a medidas de larga duración

El objetivo de esta Tesis es el estudio completo de la cinética de los procesos de agregación por puenteo mediante la detección individualizada de partículas. Esto significa que el seguimiento de la agregación debe realizarse durante un tiempo prolongado tomando un número elevado de datos.

Como se mencionó en el apartado 3.2.4, la concentración óptima de partículas en la muestra debe estar al rededor de $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Según la ecuación 2.190, el tiempo característico de agregación para un proceso de coagulación rápida a esta concentración inicial de partículas se sitúa alrededor de media hora. El estudio completo de un experimento de agregación requiere el seguimiento durante varios tiempos característicos. Esto implicaría la presencia del operador durante como mínimo medio día en el cual se encargaría de la toma de muestras, la inyección en el dispositivo, el control de los niveles de agua ultrapura y el control de los programas de adquisición de datos.

Otra manera de conseguir un estudio completo de la agregación consiste en trabajar con muestras más concentradas diluyéndolas antes de realizar las medidas correspondientes. Al aumentar la concentración de partículas se recorta el tiempo característico de agregación y, por lo tanto, disminuye la duración de un experimento completo. Como la medida de una distribución de tamaño y el cambio de la muestra requiere aproximadamente media hora se obtendrían entre diez y veinte puntos durante una jornada de trabajo. Esto aumenta considerablemente las imprecisiones y márgenes de error.

Una solución a este problema consiste en la "congelación" del estado de agregación mediante dilución de la muestra. Esto produce una disminución de la actividad del agente coagulante, lo que se traduce en un aumento de las fuerzas repulsivas de origen electrostático, responsables (en su caso) de la estabilidad del sistema. Además, implica una desaceleración del proceso por disminución de la concentración de partículas, lo que reduce la probabilidad de encuentros dando lugar a la paralización casi completa de la agregación.

Durante el proceso de dilución actúan fuerzas de cizalladura cuya magnitud podría ser suficiente para romper los agregados formados, alternando así la distribución de tamaño. La magnitud de estas fuerzas depende principalmente de la velocidad de mezcla y, por lo tanto, de la habilidad del operador, introduciéndose así una fuente adicional de errores e imprecisiones difícilmente controlables. Para muestras inicialmente inestables generalmente no es posible conseguir una elevada estabilidad por dilución.

Por lo expuesto anteriormente se pone de manifiesto que el dispositivo tal como fue construido puede ser adaptado y ampliado para la realización de medidas de larga duración reduciéndose la intervención del operador y evitando la dilución de las muestras al medir. Esta adaptación del dispositivo

debe garantizar:

- la estabilidad de los flujos durante un tiempo prolongado
- el alineamiento estable de la óptica de entrada y detección
- la inyección continua y controlada de muestra
- el control automatizado de la adquisición de datos y del dispositivo en general

Estos objetivos implican la modificación de los siguientes componentes del dispositivo:

- el sistema óptico de entrada y de detección
- el sistema de inyección de agua
- el sistema de inyección de la muestra
- los programas de control y adquisición de datos

En los apartados siguientes se describen brevemente las modificaciones realizadas para conseguir los objetivos anteriormente descritos.

3.3.1 Sistema óptico

El sistema óptico de entrada y el de detección generalmente no precisan ningún tipo de control o reajuste durante un experimento prolongado. El único problema que se presentó fue que el flujo de dispersión se desplazaba ligeramente y salía del volumen de máxima sensibilidad de detección que viene determinado por la focal de la lente y el diafragma de entrada del fotomultiplicador. Ésto implicaba una alteración en la intensidad detectada y, por lo tanto, en el tamaño registrado por el dispositivo.

La solución a este problema consistió en aumentar el volumen de máxima sensibilidad de detección, cambiando el diafragma de 0.3 *mm* por otro de 0.8 *mm* de diámetro. De tal manera, un pequeño desplazamiento del flujo de dispersión no da lugar a una disminución ficticia de la intensidad detectada. Ha de destacarse que esta modificación no eleva la intensidad de la señal detectada ni conduce a la detección de reflejos.

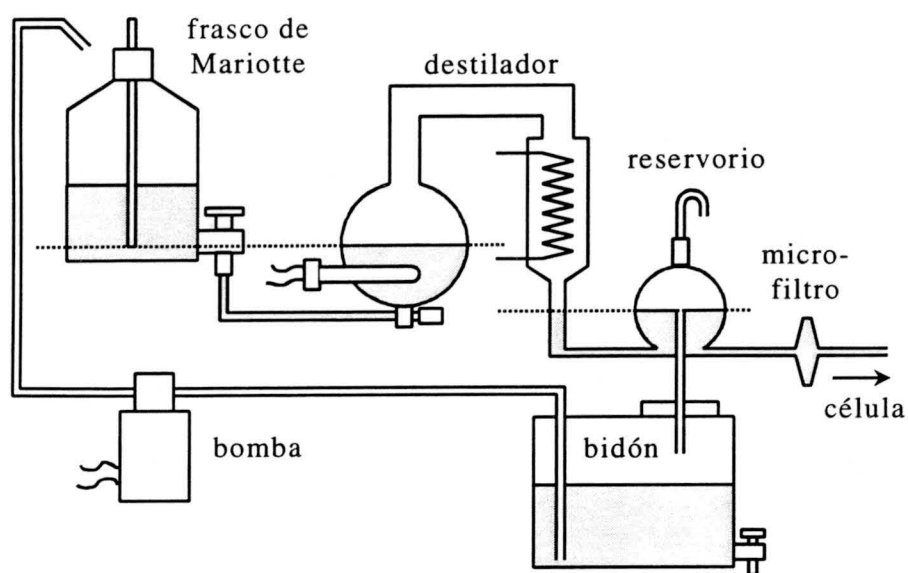


Figura 3.5: Sistema de producción y suministro continuado de agua ultrapura

3.3.2 Sistema de inyección de agua ultrapura

Los problemas suministro de agua ultrapura, anteriormente comentados, se resolvieron mediante el sistema de inyección del agua por gravedad representado en la figura 3.5 que consiste de tres partes funcionales:

Suministro continuo de agua

El suministro continuo de agua al destilador se garantiza mediante un frasco de Mariotte [38] de 10 litros (Duran, Schott). Debido a un tubo de vidrio en su interior que baja casi hasta el fondo del mismo, mantiene la presión del agua en la salida a la presión atmosférica. De esta manera, el nivel del agua en el destilador permanece siempre a una altura fija (ver línea interrumpida) hasta que se haya agotado el agua suministrada. Así, la producción de agua destilada queda asegurada durante 14 horas.

Inyección del agua por gravedad

El sistema de inyección de agua por presión producida por una bomba centrífuga se sustituyó por un sistema de inyección por gravedad. Este sistema consiste en un recipiente de almacenamiento con un tubo en su interior que mantiene el nivel de agua destilada a una altura fija (ver línea interrumpida)

actuando como sumidero para el agua sobrante. La finalidad de este recipiente es la de garantizar una presión hidrostática constante. De tal forma se eliminan las pulsaciones y fluctuaciones causadas por la bomba.

Filtros para la eliminación de partículas ajenas

Como se ha descrito anteriormente, la destilación del agua no es suficiente para eliminar por completo las partículas contaminantes. Para ello, se empleaba en el dispositivo anterior un filtro tangencial que requería para su funcionamiento el flujo continuo de agua a una presión elevada. Este flujo se producía mediante una bomba centrífuga que se ha tenido que eliminar por los motivos descritos en el apartado anterior.

En el dispositivo ampliado, la eliminación de las partículas ajenas se consiguió mediante un microfiltro con poros de $0.22 \mu\text{m}$ de diámetro (Millipore Millipak 20) interpuesto en el suministro de agua destilada. Este filtro de gran superficie activa permite el paso del agua sin introducir fluctuaciones ni pulsaciones. Además, mantiene la presión hidrostática de salida constante. Debido al suministro de agua ya filtrada y destilada, el microfiltro apenas se llena de sustancias y, por lo tanto, no se atora ni requiere ser reemplazado durante un tiempo largo.

3.3.3 Sistema de inyección de la muestra

El sistema de inyección de la muestra es quizás el punto más crítico para la adaptación del dispositivo para medidas de larga duración. Debe garantizarse el suministro continuo y controlable de muestra.

Este objetivo se ha solucionado utilizando una bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3). Este tipo de bombas es capaz realizar una extracción continua de la muestra del reactor e inyectarla en la célula de medida. Además, dispone de salidas electrónicas que permiten el control de la velocidad y el sentido de rotación del cabezal de la bomba mediante tensiones eléctricas que pueden ser generadas fácilmente por un ordenador. De esta forma, el ordenador se encarga directamente de controlar la inyección de muestra.

El aspecto más problemático de este tipo de bombas consiste en que no pueden producir un flujo constante. Las pulsaciones en el flujo producido alteran el número de partículas inyectadas en la célula por unidad de tiempo y, por lo tanto, la concentración de partículas detectadas. Este problema se superó realizando las medidas durante un período completo o múltiplo de este, eliminando así las fluctuaciones correspondientes.

Los tubos de la bomba peristáltica son otro punto crítico del sistema nuevo de inyección. Debido a su reducido diámetro pueden dar lugar a la

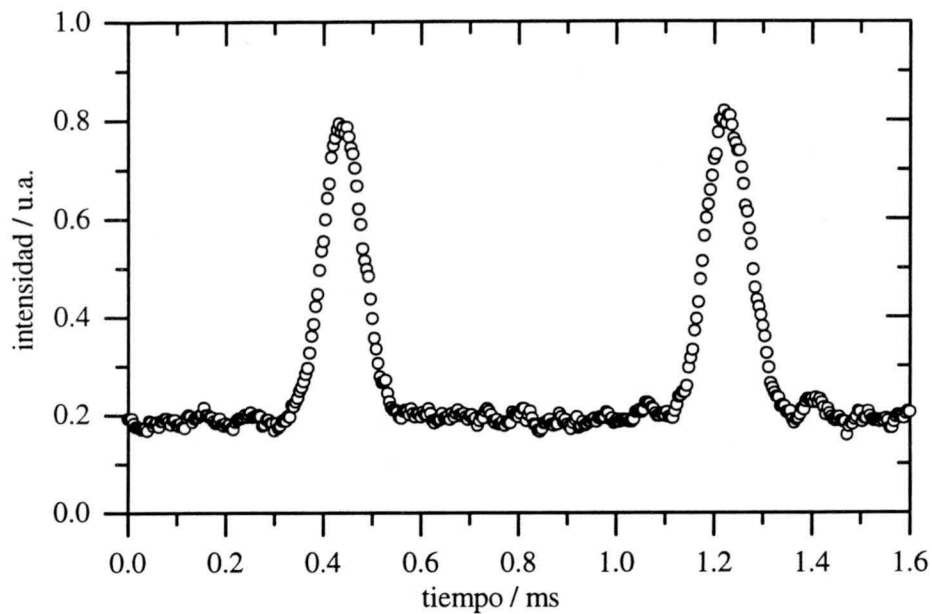


Figura 3.6: Pulsos típicos de luz dispersada por partículas coloidales

adsorción de los agregados en la superficie interior de los mismos. Para evitar este efecto, se utilizaron tubos de un material lo más inerte posible. En nuestro caso se trataba de tubos de teflón (Gilson; referencia: 817741A) de un diámetro interior de medio milímetro.

3.3.4 Programas informáticos de control, adquisición y evaluación de datos

Los programas informáticos, necesarios para el funcionamiento del dispositivo SPOS, se pueden clasificar en dos grupos: programas de control de las medidas y programas de evaluación de los resultados.

Programas de control y adquisición de datos

Este programa se encarga del control del dispositivo, la detección de los pulsos y el almacenamiento de los datos obtenidos. Antes de entrar en la descripción del mismo, es conveniente recordar los dos algoritmos implementados para la discriminación de los pulsos de luz dispersada [14, 36].

Algoritmos de detección

La figura 3.6 representa dos pulsos típicos detectados por el dispositivo. El perfil de cada pulso es independiente del tipo de partícula y viene determi-

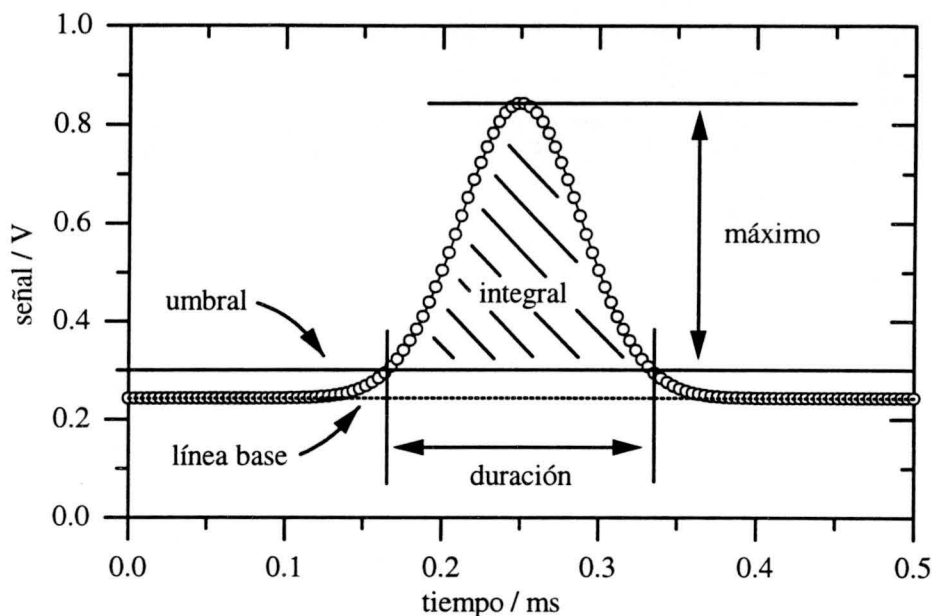


Figura 3.7: Definición gráfica de los conceptos de máximo, integral, umbral, línea base y duración de un pulso típico

nado por el perfil del haz de luz en el volumen de iluminación. Únicamente la intensidad de los pulsos, i. e. su altura, está relacionada con el tamaño de las partículas dispersoras. Los algoritmos de detección deben entonces registrar estos pulsos y averiguar su intensidad. Para ello, se implementaron dos algoritmos, uno que detecta la altura de los pulsos y otro que registra la integral de los mismos [14, 36]. El primer algoritmo está basado en la detección de los máximos locales en la señal mediante la simple comparación de un punto muestreado de la señal con los datos colindantes. Para minimizar el tiempo de cálculo, se analizan únicamente señales que superan el valor umbral fijado por el operador. El segundo algoritmo determina la integral de los pulsos de luz dispersada, sumando los valores muestreados de la señal durante el tiempo cuando esta supera el valor umbral. Dada el perfil constante de los pulsos, la suma detectada es proporcional a la intensidad de los mismos. La figura 3.7 muestra un esquema de un pulso típico para aclarar los conceptos de de máximo, integral, umbral, línea base y duración de los mismos.

Estructura del programa

El programa de medida es capaz de utilizar ambos algoritmos de detección de pulsos en tiempo real, es decir a la vez que se generan en la célula de focalización hidrodinámica. Aparte de la detección de los pulsos, se encarga también del control de la tarjeta de conversión analógico-digital y de los

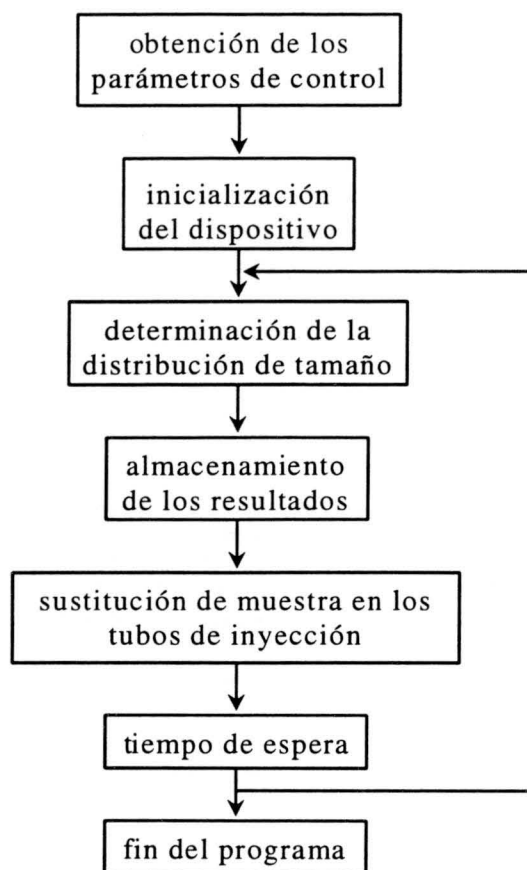


Figura 3.8: Esquema de bloques del programa de control del dispositivo SPOS

periféricos del dispositivo. En la figura 3.8 se pueden apreciar la estructura del programa y la secuencia de los distintos pasos a seguir. A continuación se describen brevemente las distintas partes del programa de control y los objetivos correspondientes.

- **Obtención de los parámetros de control:** Como primer paso se fijan todos los parámetros necesarios para el funcionamiento correcto del dispositivo, entre ellos, la duración de cada medida, el número de medidas, el tiempo de espera entre dos medidas consecutivas y el nombre de los ficheros.
- **Inicialización del dispositivo:** A continuación se inicializa el dispositivo, tanto la tarjeta de conversión analógico-digital como la bomba

de inyección de muestra y la memoria necesaria para el almacenamiento de los datos obtenidos.

- **Medición de la distribución de tamaño:** Esta operación es la parte principal del programa que se encarga de transferir los datos de la tarjeta de conversión a la memoria RAM del ordenador y detectar los pulsos aplicando uno de los dos algoritmos descritos en el apartado anterior.
- **Almacenamiento de los resultados:** Una vez terminada la medida de una distribución de tamaño, se almacena en un formato en un formato que añade al cuerpo de datos una cabecera con los parámetros utilizados.
- **Sustitución de muestra en los tubos de inyección:** Después de cada medida de distribución de tamaño se reemplaza la muestra en los tubos de inyección para asegurar que la medida posterior se realiza sobre una muestra que agregada en el reactor y no en los tubos de la bomba de inyección.
- **Tiempo de espera:** Después del cambio de la muestra se espera un tiempo mínimo de 10 segundos que garantiza que los flujos en la célula de focalización hidrodinámica se han estabilizado antes de comenzar con la medida siguiente. Se puede programar un tiempo de espera adicional en el caso de experimentos con una cantidad reducida de muestra.

Programas de corrección y evaluación de los resultados

Finalizado un experimento, se dispone de una serie de ficheros que contienen la información completa sobre la distribución de tamaño a un tiempo de reacción dado. El paso siguiente consiste en la corrección de estos datos y la obtención de la información sobre la evolución temporal de la distribución de tamaño en una muestra. Para ello, se desarrollaron varios programas que se encargan básicamente de la eliminación del ruido base, la integración automatizada de los histogramas y la corrección del tiempo muerto. La constante cinética así como la función de escalado, se obtienen a partir de los datos corregidos. La figura 3.9 muestra un esquema de bloques de estos programas:

Eliminación del ruido base

Antes de comenzar con una serie de medidas debe realizarse una medida de control de ruido y contaminación. Ésta consiste en la determinación de la

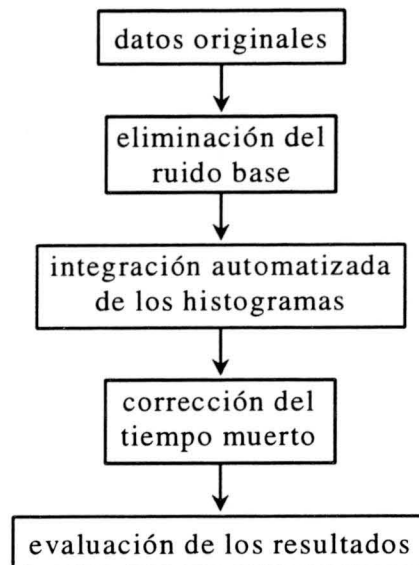


Figura 3.9: Esquema de bloques de los programas de evaluación de los resultados

distribución de tamaño de las partículas contaminantes presentes en los flujos de arrastre y las disoluciones utilizadas para la preparación de las dispersiones coloidales. Es evidente que este tipo de contaminación estará presente en todas las medidas de la serie. Por lo tanto, este ruido inicial o ruido base puede eliminarse restando la distribución obtenida sin partículas de las de una serie de medidas correspondientes a un experimento de coagulación.

Integración automatizada de los histogramas

Las distribuciones de tamaño obtenidas están almacenadas en forma de histogramas de 4096 canales. Cada uno de estos canales contiene el número de partículas detectado con un tamaño dado. A continuación se determinan los intervalos de canales que corresponden a un tipo de agregado. Este dato ha de facilitarse al programa de integración automatizada de la serie completa de histogramas antes de su ejecución. Como resultado se obtiene un fichero con la evolución temporal del número de agregados distintos. El tiempo transcurrido se extrae directamente de la cabecera de los ficheros que contienen la información sobre las distribuciones de tamaño.

Corrección del tiempo muerto

La corrección del tiempo muerto se realiza únicamente para las medidas realizadas mediante el algoritmo de detección de la integral de los pulsos.

En este caso, el ordenador almacena el tiempo muerto de cada medida en la cabecera de la distribución correspondiente. La corrección del tiempo muerto consiste simplemente en incrementar el número de partículas detectadas la misma proporción que el tiempo muerto presenta con respecto al tiempo total de una medida. De esta manera se obtiene un fichero con la evolución del número corregido de agregados. Toda evaluación posterior de datos se basa en estos ficheros.

Evaluación de los datos

A partir de los datos sobre la evolución temporal del número corregido de agregados se pueden realizar los cálculos necesarios para completar la evaluación de los resultados. En nuestro caso se desarrollaron programas para la obtención de la constante inicial de velocidad, el cálculo de los momentos de las distribuciones y la función de escalado temporal.

3.4 Comprobación, ajuste y calibrado

En el apartado anterior se describen los cambios introducidos en el dispositivo para adaptarlo a medidas de larga duración. En este apartado se presentan las comprobaciones más importantes realizados para demostrar que los cambios introducidos no afectan al funcionamiento básico del dispositivo y permitan medidas estables de larga duración. Se hará especial hincapié en el sistema de inyección de muestra, dado que ha sido sustituido por completo.

3.4.1 Funcionamiento básico del dispositivo

El dispositivo SPOS está diseñado para medir la distribución de tamaño en una muestra coloidal. Esto significa que el instrumento tiene que ser capaz de detectar el número y el tamaño de todas las partículas presentes. Para ello, ha de garantizarse que el instrumento esté bien alineado y que los pulsos de luz dispersada por las partículas se formen correctamente. También han de establecerse los intervalos óptimos de concentración y tamaño de partícula.

Control de la forma de los pulsos

En primer lugar se demuestra que el dispositivo está alineado y los pulsos se forman correctamente.

- **Alineamiento:** En la figura 3.10 se muestran dos pulsos pequeños y otro de mayor altura que corresponden a dos partículas monoméricas

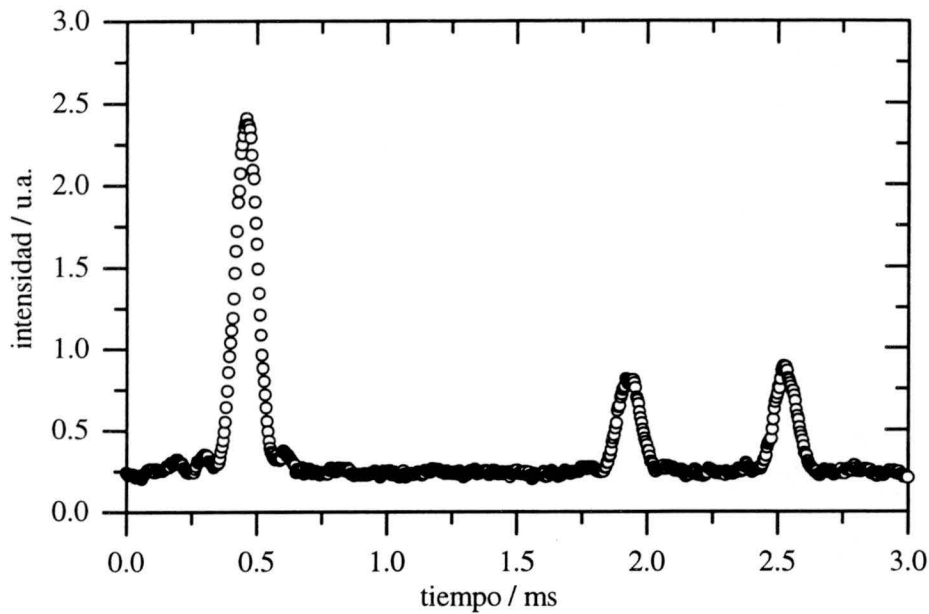


Figura 3.10: Forma de los pulsos de luz dispersada por monómeros y dímeros

aisladas y a un agregado formado por dos partículas monoméricas, respectivamente. Como se ha explicado en el apartado 3.3.4, la forma de los pulsos representa el perfil del haz y, por consiguiente, tiene ser igual para todas las partículas. Se observa que la forma de los pulsos responde a una Gaussiana cuya altura depende del tamaño de los dispersores tal como se espera. Las imperfecciones de la señal y la fluctuación de la línea base están originados por el ruido electrónico. Los pequeños picos que se aprecian cercano al pulso de mayor tamaño corresponden a máximos secundarios de difracción.

- **Flujos de arrastre:** Con respecto a los flujos de arrastre, se comprobó que su caudal depende linealmente de la posición de las válvulas correspondientes. Además, se demostró que cada uno de los flujos puede ser regulado por separado, sin alterar los demás flujos hasta caudales muy elevados.
- **Flujo de dispersión:** Los flujos de dispersión y de arrastre interior son los responsables de la focalización hidrodinámica de la muestra. Por lo tanto, la regulación controlada de los mismos es un punto clave para el funcionamiento del dispositivo. Por este motivo se comprobó que la anchura del flujo de dispersión y la velocidad de las partículas dependen únicamente de la velocidad de inyección y el caudal del flujo

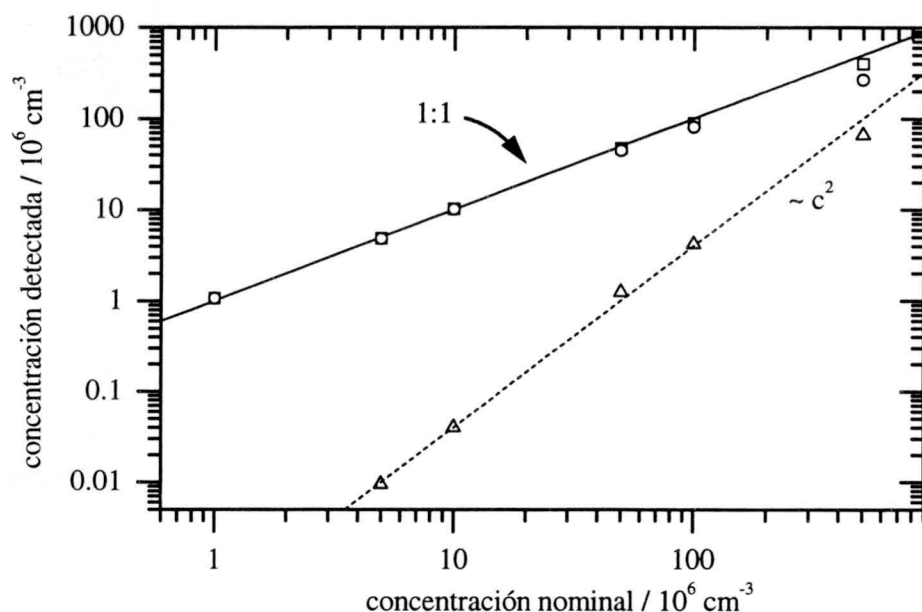


Figura 3.11: Comparación entre las concentraciones nominal y detectada mediante los algoritmos de detección del máximo (○) y de la integral (□). El símbolo (△) corresponde al número de coincidencias detectadas por unidad de volumen. La línea continua representa la igualdad (1:1) y la línea discontinua una curva de segundo orden.

interior de arrastre.

Respuesta en concentración

En este apartado se intenta averiguar el intervalo de concentración de partículas que el dispositivo es capaz de detectar correctamente. Para ello, se prepararon y midieron muestras con concentraciones conocidas de partículas monoméricas de AS8. La concentración detectada se calculó dividiendo el número medido de partículas por el volumen de muestra inyectado. Se tuvo en cuenta que una coincidencia, es decir dos partículas presentes simultáneamente en el volumen iluminado, corresponden a dos partículas monoméricas.

La figura 3.11 muestra la concentración de partículas detectada mediante ambos algoritmos de detección en función de la concentración conocida. Se observa un alto grado de linealidad que se extiende sobre aproximadamente dos décadas en concentración. Únicamente a concentraciones superiores a 10^8 cm^{-3} se detecta una desviación significativa de la linealidad. El mejor ajuste lineal a la curva de la concentración total resulta en la relación de c_{det}

$= (0.96 \pm 0.01)c_{nom}$ siendo c_{det} la concentración detectada y c_{nom} la concentración nominal de las muestras. La diferencia observada se explica teniendo en cuenta el error experimental de la concentración de la muestra madre a partir de la cual se preparan las muestras diluidas. Las causas posibles de estos errores son la cantidad medida de solvente, el contenido sólido, la cantidad de la muestra almacenada y el tamaño medio de las partículas.

Resulta interesante destacar que las concentraciones medidas con el dispositivo SPOS son siempre ligeramente inferiores a las concentraciones nominales. Esto hace sospechar que existe un error sistemático en la determinación de uno de los parámetros utilizados en la preparación de las muestras madre. El más probable es el tamaño de las partículas obtenido mediante microscopía electrónica. Suponiendo que la microscopía electrónica infraestima el tamaño de las partículas, se calcularía siempre una concentración nominal mayor que la real.

En la figura 3.11 se muestra también el número de coincidencias detectadas por unidad de volumen de la muestra. Se observa que la dependencia es parabólica (ver línea discontinua). Para explicar este hecho partimos de que la probabilidad de encontrar una partícula en el volumen iluminado es proporcional a su concentración y que la presencia de una partícula es independiente de la presencia de otra. Entonces, la probabilidad de encontrar dos partículas simultáneamente en el volumen iluminado debe de ser proporcional al cuadrado la probabilidad de encontrar una sola partícula lo cual coincide perfectamente con la observación experimental. Esto se considera como una prueba adicional del correcto funcionamiento del dispositivo.

Poder resolutivo y respuesta en intensidad

Para comprobar el poder resolutivo del dispositivo y su respuesta en intensidad, se prepararon varias mezclas de partículas monodispersas de distinto tamaño.

- **Poder resolutivo** La figura 3.12 representa el histograma obtenido mediante el algoritmo de detección de la integral para una mezcla de cinco muestras monodispersas. Se observan cinco picos claramente distinguibles que muestra el elevado poder resolutivo del dispositivo. El número de partículas detectadas viene dado por el área bajo los picos. La forma de los mismos depende no sólo del grado de homogeneidad de las muestras sino también de la respuesta en intensidad del dispositivo.
- **Respuesta en intensidad** La teoría de Rayleigh predice que la intensidad de luz dispersada por una partícula a bajo ángulo respecto al haz incidente es proporcional al cuadrado del volumen del dispersor

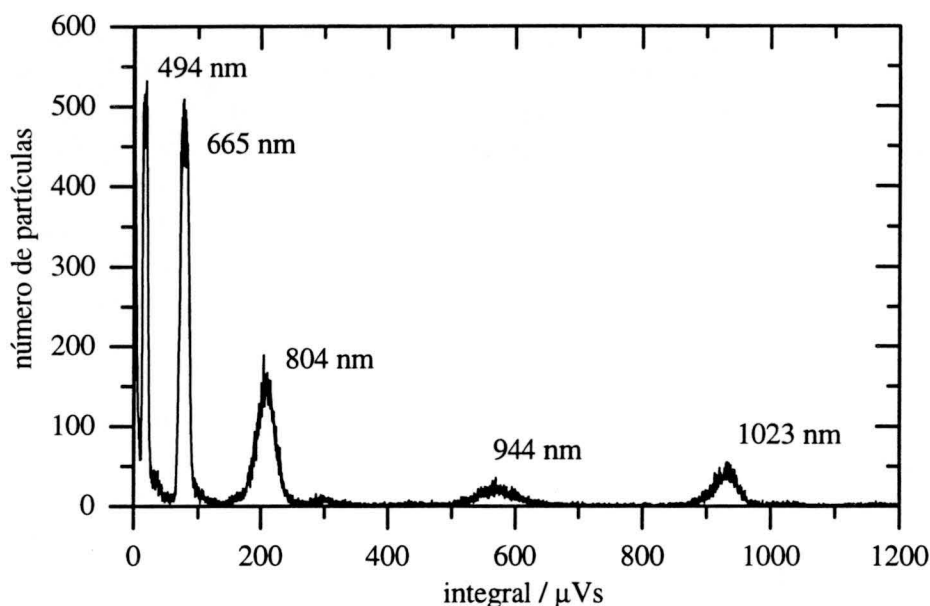


Figura 3.12: Histograma correspondiente a una mezcla de las muestras AS1 (494 nm), AS9 (665 nm), RP804 (804 nm), RP944 (944 nm) e IDC1023 (1023 nm). Todas las muestras son suspensiones acuosas de partículas esféricas y monodispersas de poliestireno. Los números entre paréntesis indican el diámetro de las partículas.

(ver ecuación 3.1). Esta fuerte dependencia es la causa por la cual la detección de las partículas se realiza con este dispositivo a bajo ángulo. Para comprobarla, se calculó la intensidad detectada mediante los dos algoritmos para partículas de distintos tamaños. Para ello, se tuvo en cuenta que ambos algoritmos detectan la intensidad a partir del umbral fijado y no a partir de la línea base de la señal (ver figura 3.7). La figura 3.13 representa los resultados en función del diámetro de las partículas. Se observa una clara ley de potencias en ambos casos. Únicamente para tamaños muy elevados existe una desviación significativa debido a que la dispersión de Rayleigh deja de ser válida a tamaños elevados. El mejor ajuste resulta en un exponente de (5.05 ± 0.13) para algoritmo de detección del máximo y (4.95 ± 0.15) para algoritmo de detección de la integral. Ambos valores coinciden dentro de su margen de error y se acercan al valor de 6 predicho por la teoría de Rayleigh. Las diferencias se deben al ángulo de detección no nulo y al hecho que los tamaños de los dispersores son del orden de la longitud de onda de la luz incidente (632.8 nm). Por lo tanto, se debe recurrir a la teoría de Mie para calcular la dependencia exacta. Para el caso de nuestro dispositivo, los

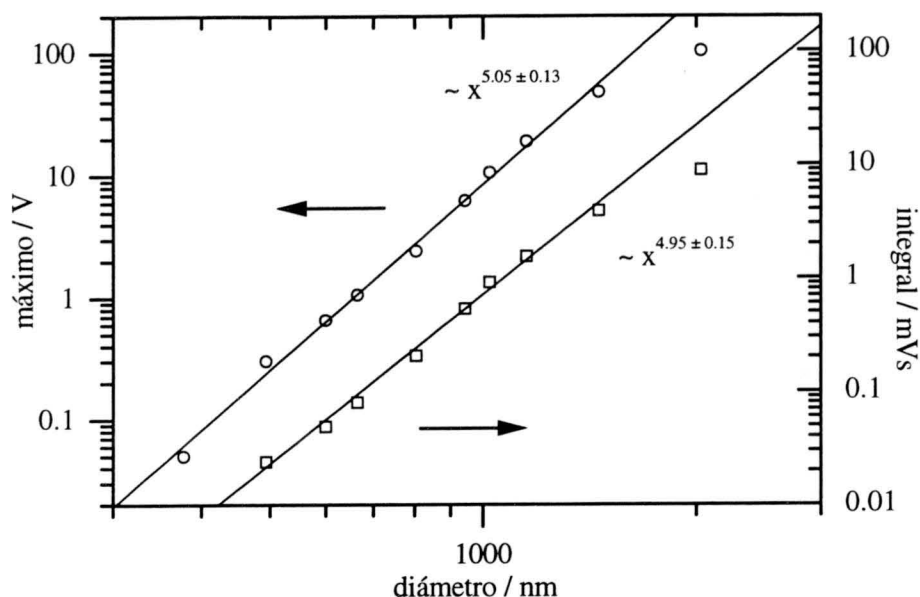


Figura 3.13: Intensidad de la luz dispersada en función del tamaño de las partículas dispersoras. Los símbolos (○) y (□) corresponden a los algoritmos de detección del máximo y de la integral de los pulsos, respectivamente. Las líneas indican el mejor ajuste potencial.

cálculos correspondientes predicen un exponente al rededor de cinco de acuerdo con los resultados experimentales [98].

La misma comprobación se llevo a cabo utilizando agregados formados por hasta seis partículas monodispersas. En este caso se obtuvo un exponente de (5.5 ± 0.1) [36].

3.4.2 Sistema de inyección de la muestra

En este apartado se describen las comprobaciones realizadas para mostrar el funcionamiento correcto del nuevo inyector. Se hará especial hincapié en la eliminación de las pulsaciones e interferencias y la posible ruptura de los agregados. El apartado concluye con una comparación de ambos sistemas de inyección.

Funcionamiento de la bomba de inyección

En primer lugar se averiguó la relación entre la velocidad de rotación nominal del cabezal de la bomba peristáltica y el flujo de muestra correspondiente. Como se puede observar en la figura 3.14, la relación es perfectamente

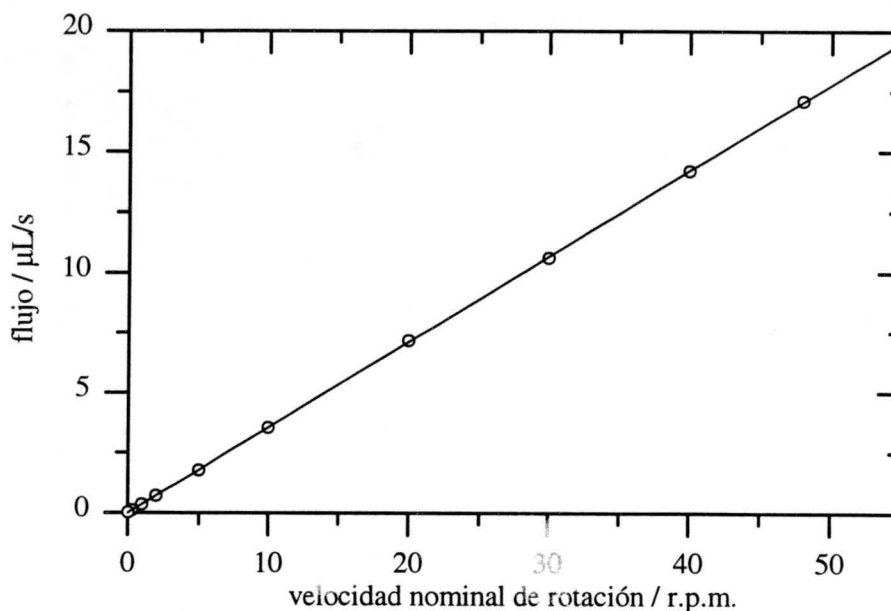


Figura 3.14: Flujo de muestra en función de la velocidad nominal de inyección. La línea corresponde a la proporcionalidad.

lineal con un factor de proporcionalidad de $0.356 \mu\text{L/s/r.p.m.}$ para los tubos de inyección de plástico. Para los tubos de inyección de teflón se obtuvo un factor de proporcionalidad de $0.441 \mu\text{L/s/r.p.m.}$ Estos factores permiten calcular el volumen inyectado una vez conocidas la duración del experimento y la velocidad de rotación.

En segundo lugar, se comprobó que el flujo de muestra no depende del estrangulamiento de los tubos de inyección. Para ello, se midió el flujo de muestra en función de la posición de la tuerca que tensa el muelle del cabezal de la bomba de inyección. Se observó una variación inferior a un 5 % una vez establecido el flujo de muestra.

En último lugar, se averiguó la importancia, amplitud y frecuencia de las pulsaciones introducidas por la bomba peristáltica. Para ello, se inyectó la muestra AS2 a una concentración de $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ midiendo durante cada segundo el número de partículas inyectadas. La figura 3.15 muestra los resultados para diferentes velocidades de inyección. Los resultados correspondientes a las distintas velocidades de inyección están desplazadas ligeramente para evitar que se superpongan las curvas. Se observa que el número de partículas inyectadas se mantiene constante durante más de dos tercios del período de las pulsaciones y la amplitud de las pulsaciones disminuye conforme aumenta la velocidad de inyección. Los picos observados al final de las pulsaciones desaparecen a partir de 0.03 r.p.m. .

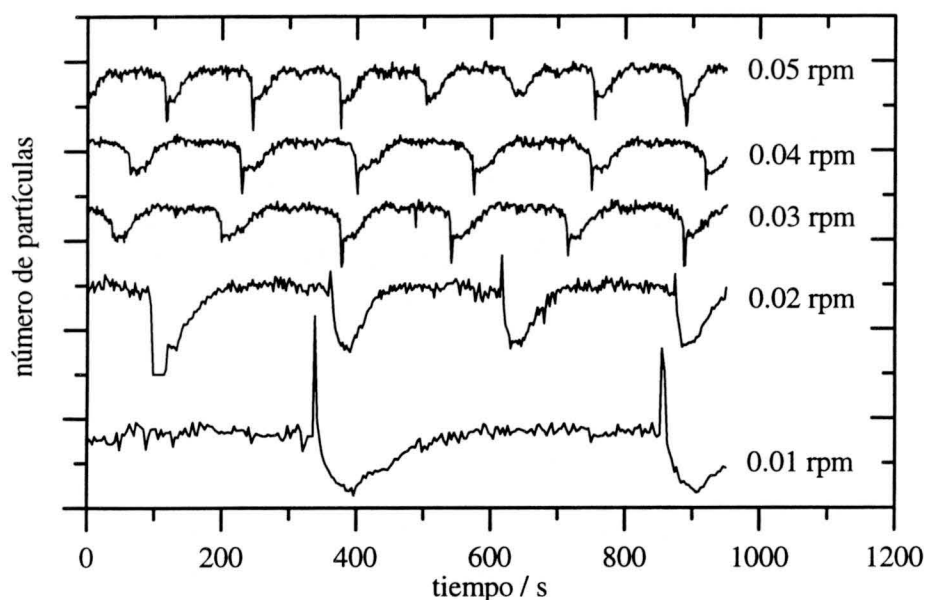


Figura 3.15: Número de partículas detectadas en función del tiempo a distintas velocidades de inyección. Las curvas corresponden a la muestra AS2 a una concentración de $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Se aprecia que el periodo de las pulsaciones no varía cuando la velocidad nominal de inyección aumenta de 0.03 r.p.m. a 0.04 r.p.m.

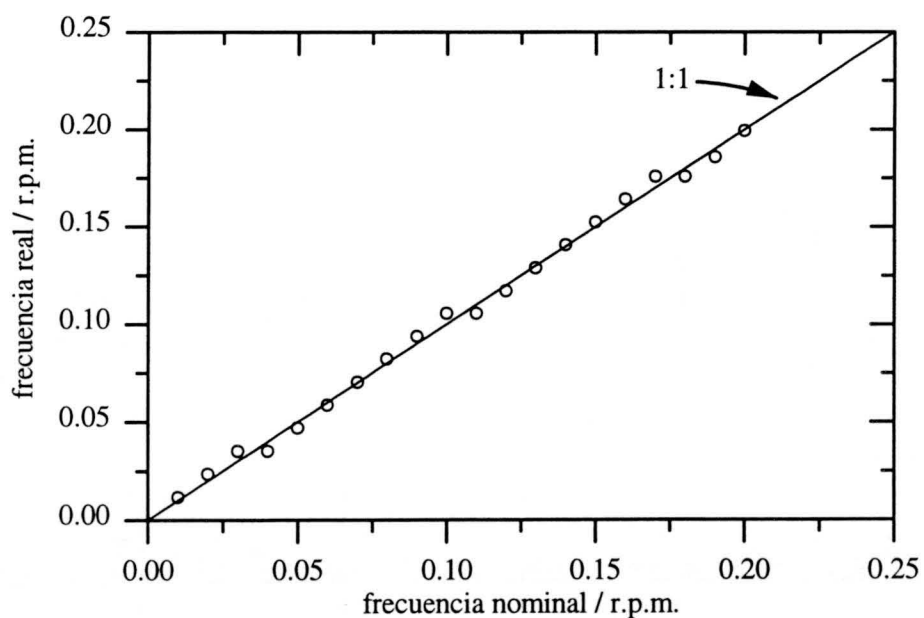


Figura 3.16: Relación entre la frecuencia nominal y real de inyección. La línea representa la igualdad.

Para la velocidad nominal de inyección más baja posible (0.01 *r.p.m.*) se obtiene una duración de las pulsaciones de 512 *s* que se reduce a la mitad para una velocidad de 0.02 *r.p.m.* y a un tercio para 0.03 *r.p.m.*. Esto significa que la duración real de las pulsaciones viene dada por $t = 512 \text{ s}/n$ siendo n un número natural. Como el cabezal dispone de diez rodillos, una vuelta completa del mismo tarda 5120 *s/n* con lo cual se calcula una frecuencia de 0.0117 *r.p.m.* $\times n$. Por consiguiente, la velocidad real de inyección aumenta en pasos discretos de 0.0117 *r.p.m.* mientras que la bomba indica presenta una sensibilidad de 0.01 *r.p.m.*. Esto significa que el valor indicado por la pantalla ha de considerarse únicamente como valor aproximado.

En la figura 3.16 se representa la frecuencia real como función de la frecuencia nominal de inyección. Se observa que, efectivamente, la frecuencia real crece más rápidamente que la frecuencia nominal y, para compensar este efecto, se repiten algunos valores como entre 0.03 *r.p.m.* y 0.04 *r.p.m.*. El mismo efecto se observa en la figura 3.15 para la duración de las pulsaciones, dado que el período de las pulsaciones es el mismo para las velocidades nominales de inyección de 0.03 *r.p.m.* y 0.04 *r.p.m.*.

Esta observación es muy importante para evitar posibles errores sistemáticos a la hora de calcular el volumen inyectado y la concentración de partículas en la muestra. Como se muestra a continuación también tiene importancia en la determinación de la duración de una medida.

Eliminación de pulsaciones e interferencias

Debido a las pulsaciones introducidas por la bomba peristáltica, el número de partículas inyectadas depende del tiempo y fluctúa regularmente con período dado por la frecuencia de inyección. Por consiguiente, el número de partículas detectadas depende del momento en el cual se realiza la medida (ver figura 3.15).

Para evitar el efecto de estas pulsaciones, el número de partículas ha de medirse durante un período entero o un múltiplo del mismo. La figura 3.17 muestra el número de partículas detectadas en función del tiempo para la muestra AS2 a una concentración de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. La muestra se inyectó a una velocidad nominal de 0.02 *r.p.m.* con un período correspondiente de pulsación de 256 *s*. El número de partículas se midió durante 512 *s*, 256 *s*, 128 *s* y 64 *s*. Las pulsaciones se observan claramente para duraciones de medida inferiores a su período y desaparecen cuando se mide durante un período entero o el doble del mismo. Nótese que el número de partículas detectadas es proporcional al tiempo de medida. Todas las medidas presentadas en esta Tesis se realizaron midiendo siempre durante un período entero de la frecuencia de inyección más baja posible.

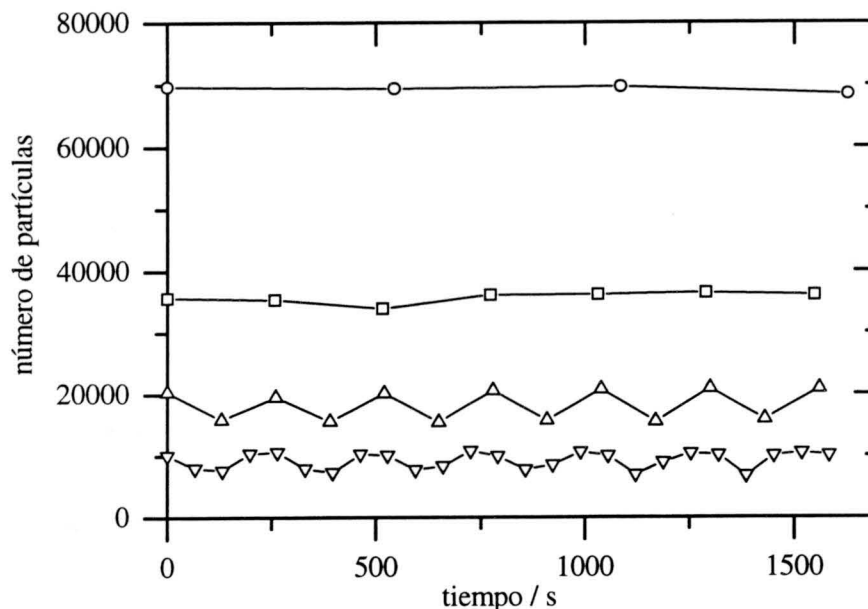


Figura 3.17: Número de partículas detectadas en función del tiempo para la muestra AS2 a $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ inyectada a una velocidad nominal de 0.02 r.p.m.. Las curvas corresponden a una duración de las medidas de (○) 512 s, (□) 256 s, (△) 128 s y (▽) 64 s.

Como se mencionó en el apartado 3.3.4, después de cada medida se espera un tiempo prefijado, se reemplaza la muestra durante un tiempo dado y se vuelve a esperar unos diez segundos antes de comenzar la siguiente medida. Esta secuencia de pasos de una duración determinada implica que entre una medida y otra transcurre siempre el mismo tiempo. Por lo tanto, existe una coherencia entre la frecuencia de las pulsaciones introducidas por la bomba peristáltica y la frecuencia con la cual se mide el número de partículas. En casos muy poco frecuentes, la superposición coherente de ambas frecuencias puede originar latidos tal como se observa en la figura 3.18. Para eliminar la coherencia entre una medida y otra se introdujo un tiempo de espera aleatorio del orden de medio período de las pulsaciones de la bomba de inyección.

Comparación con el método de inyección por jeringa

En los apartados anteriores se mostró que el sistema de inyección nuevo funciona correctamente. En este apartado se comparan los dos sistemas para verificar las mejoras.

Para ello, se escogió la muestra del sistema AS8 ligeramente agregada. La figura 3.19 muestra la distribución de tamaño hasta trímeros en función del

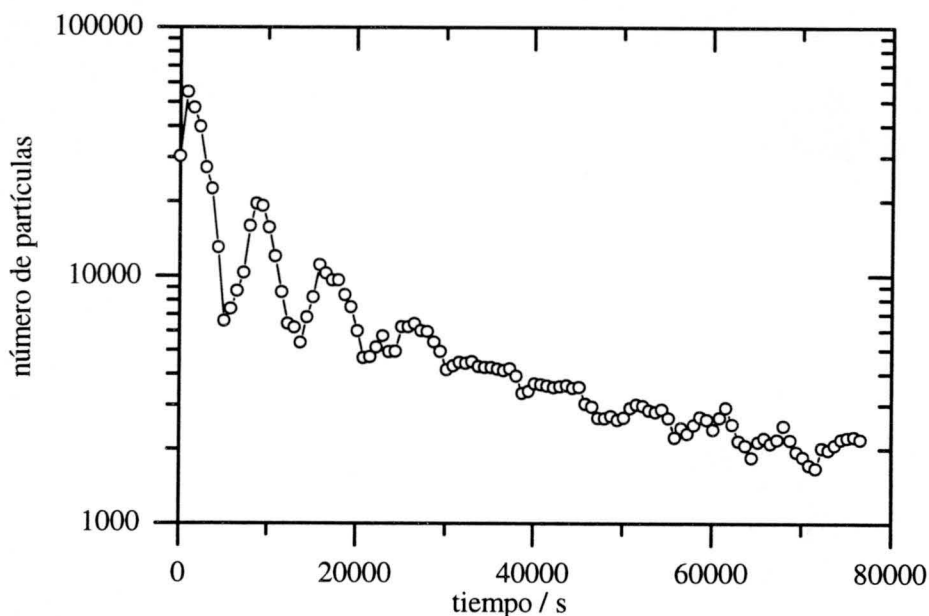


Figura 3.18: Número de monómeros en función del tiempo para la muestra AS1 a una concentración inicial de partículas de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, una concentración de electrólito de 0.5 M KCl y un pH de 6.4. Se observan los latidos causados por la superposición coherente de las frecuencias de medida e inyección.

tiempo. En la parte izquierda de la gráfica se representan medidas sucesivas obtenidas mediante la bomba peristáltica como inyector. Las medidas de la parte derecha se realizaron con el inyector formado por la jeringa.

Como se puede observar, el número de partículas contadas es similar en ambos casos. Pero las medidas con la bomba peristáltica presentan un alto grado de reproducibilidad mientras que las medidas con la jeringa como inyector fluctúan considerablemente. Estas fluctuaciones se deben principalmente a la contaminación que introduce el operador en la célula al rellenar la jeringa manualmente.

Es evidente, que la sustitución de la jeringa ha aumentado sustancialmente la reproducibilidad de los resultados obtenidos aparte de la automatización que incorpora.

3.4.3 Ruptura de los agregados

Uno de los puntos más críticos del dispositivo SPOS es la posible ruptura de los agregados. Los flujos de arrastre en la célula de focalización hidrodinámica ejercen fuerzas de cizalla sobre los agregados cuya intensidad puede

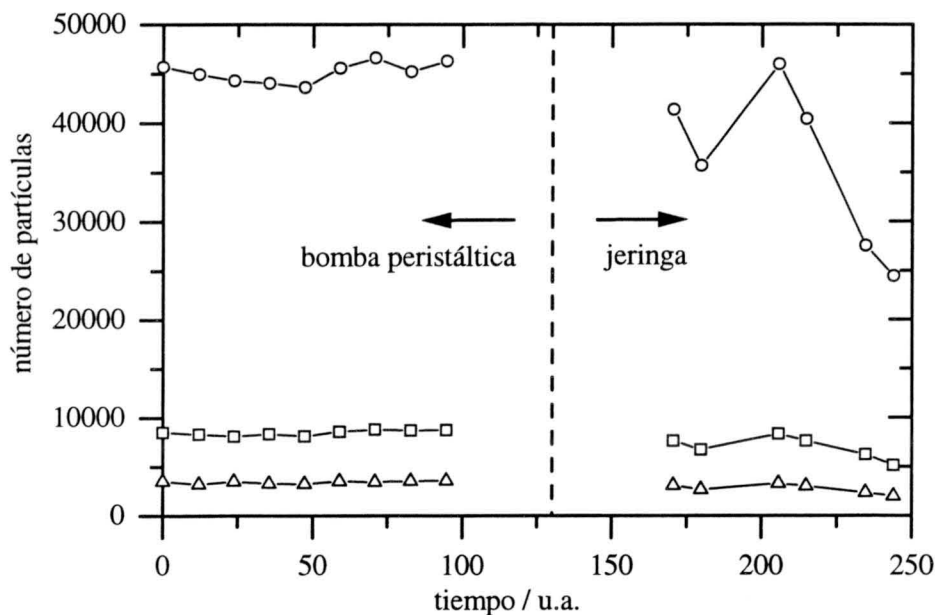


Figura 3.19: distribución de tamaño para una muestra del sistema AS8 ligeramente agregada. Los puntos corresponden a monómeros (○), dímeros (□) y trímeros (△).

ser suficiente para romper los enlaces entre las partículas constituyentes de un agregado. La desintegración de un agregado en dos agregados menores alteraría la distribución de tamaño en una muestra y falsearía los resultados.

Para mostrar que esto no sucede, se midió la distribución de tamaño de una muestra agregada en función de la intensidad de las fuerzas de cizalla. La intensidad de estas fuerzas aumenta conforme aumenta el caudal y con éste la velocidad de los flujos de arrastre. Al mismo tiempo disminuye la duración de los pulsos de luz dispersada por los agregados. Si se mide, entonces, la distribución de tamaño de una muestra agregada en función de la duración de los pulsos debería observarse una alteración en la distribución de tamaño en caso ruptura.

Para comprobar la ruptura de los agregados en presencia de moléculas proteicas adsorbidas, se eligió la muestra AS8 a una concentración de $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ con un 75 % de la superficie de las partículas recubierta por BSA. La concentración de electrólito fue 0.1 mM de KCl y el pH se fijó en 9.1 mediante un tampón de borato. La figura 3.20 muestra la distribución de tamaño obtenida. Cada punto corresponde al promedio de tres medidas. La distribución de tamaño permanece inalterada para duraciones comprendidas entre 50 μs y 200 μs . La alteración observada a duraciones largas se debe al hecho de que con pulsos tan largos o partículas tan lentas deja de cumplirse

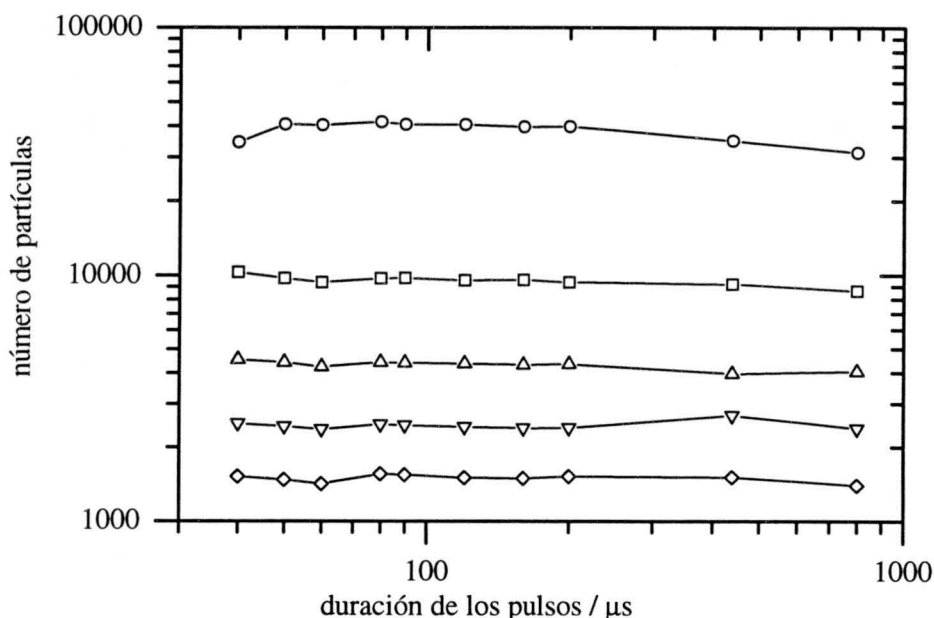


Figura 3.20: Distribución de tamaño para la muestra AS8 con un recubrimiento por moléculas de BSA de un 75 % a una concentración inicial de $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, fuerza iónica de 0.1 mM de KCl y un pH de 9.1. Los puntos corresponden a monómeros (\circ), dímeros (\square), trímeros (\triangle), tetrameros (∇) y pentámeros (\diamond).

la condición de detección individualizada. Para duraciones de los pulsos inferiores a $50 \mu s$, el sistema de detección no dispone de tiempo suficiente para discriminar los pulsos correctamente aunque en este caso existe la posibilidad de ruptura de los agregados. Dado que la duración típica de los pulsos de luz dispersada está alrededor $150 \mu s$, se puede concluir que no se produce ruptura alguna.

3.4.4 Estabilidad a largo tiempo

Para finalizar hemos de confirmar que los cambios realizados permiten medir la distribución de tamaño de una muestra durante un tiempo muy largo. Para ello, se realizó una medida automatizada de un sistema estable de partículas AS9. La duración completa de la medida fue de 5 días y la concentración de la muestra de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Dado que el número de monómeros supera al de dímeros en casi dos ordenes de magnitud, se puede concluir que la muestra es prácticamente monodispersa.

La secuencia de medidas de este experimento se realizó siempre con un tiempo de espera aleatorio tal como se describió en el apartado 3.4.2. Con

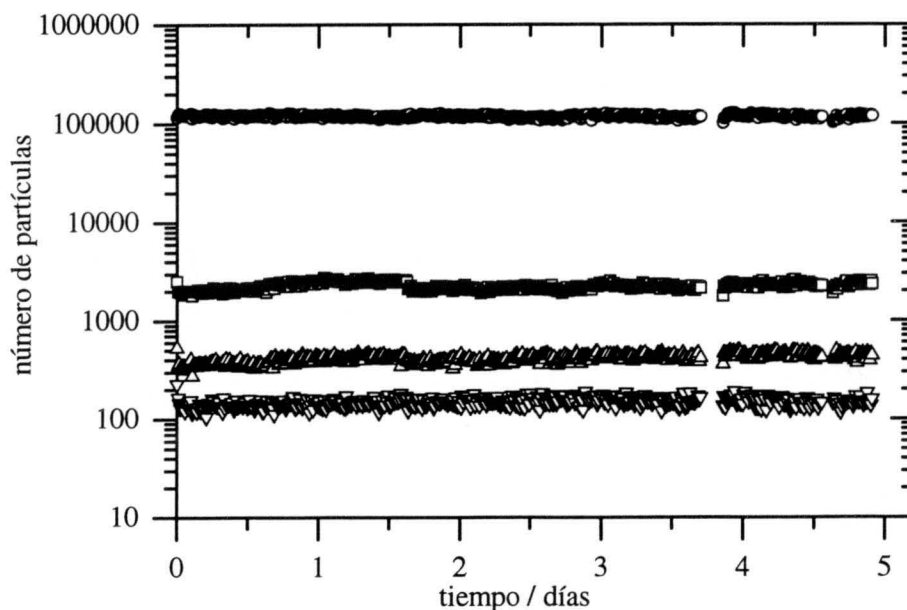


Figura 3.21: distribución de tamaño medida para la muestra AS9 durante varios días. Los puntos corresponden a monómeros (\circ), dímeros (\square), trímeros (\triangle) y tetrámeros (∇). Los saltos al cabo de un día reflejan la sustitución de una muestra antigua por otra recién preparada a una concentración de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

esto, se evitan posibles interferencias causadas por la superposición coherente de las frecuencias de inyección y medida. Como se puede observar en la gráfica, las curvas son prácticamente rectas y estable en el tiempo.

Las curvas representadas en la gráfica son totalmente continuas durante los cinco días que duró el experimento. La pequeña falta de continuidad en las curvas durante el cuarto día se debe a la saturación del disco duro del ordenador de control por la cantidad de ficheros de datos almacenados. La continuidad de las curvas confirman que el dispositivo es totalmente estable y capaz de seguir las distribuciones de tamaño durante un tiempo largo, objetivo de las alteraciones del dispositivo.

Capítulo 4

MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo se divide en cuatro partes. En la primera parte se describe brevemente la síntesis de las suspensiones de partículas esféricas y los procesos de purificación correspondientes. Además, se detallan los materiales usados. A continuación, se comenta el proceso de fabricación de los complejos partícula-proteína, su caracterización y almacenamiento. En el tercer apartado se describe el protocolo utilizado para los experimentos de agregación. La última parte de este capítulo está dedicada a la descripción de los métodos utilizados para la obtención de los parámetros de interés tal como las constantes cinéticas y los exponentes de escalado temporal.

4.1 Materiales

Esta Tesis está dedicada al estudio de fenómenos de agregación en sistemas coloidales modelo. En este caso se utilizaron nanopartículas esféricas de poliestireno suspendidas en agua. A continuación, se describe brevemente cómo se obtuvieron y caracterizaron estos sistemas experimentales.

4.1.1 Preparación de las nanopartículas

Las nanopartículas de poliestireno se prepararon en ausencia de surfactantes mediante proceso de polimerización en emulsión siguiendo el procedimiento propuesto por Goodwin y cols. [99]. Para ello, fue necesario la puesta a punto de un nuevo tipo de reactor de síntesis.

Puesta a punto del reactor

El reactor utilizado para la síntesis fue montado según un modelo existente en el *Grupo de Ingeniería Química* de la *Universidad del País Vasco*. La figura

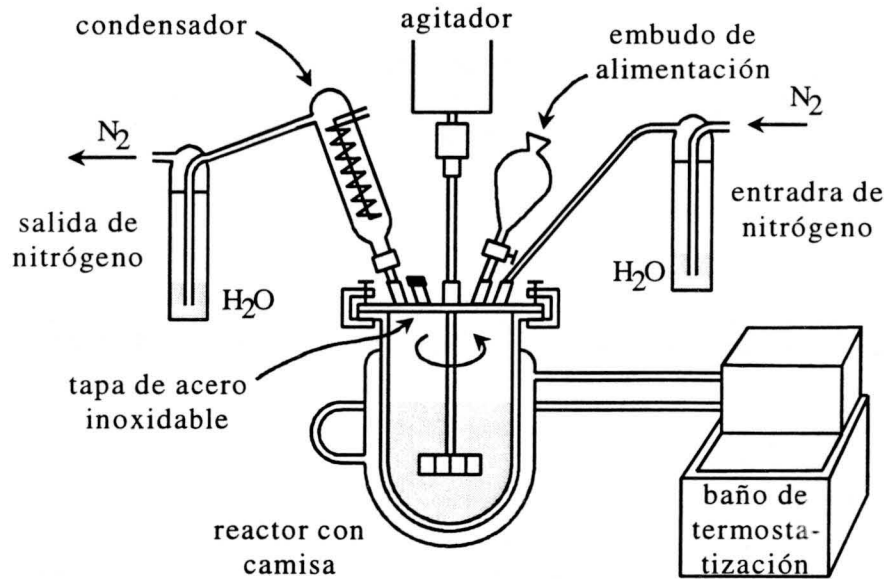


Figura 4.1: Esquema del reactor utilizado para la síntesis de los sistemas coloidales modelo.

4.1 recoge un esquema del mismo. Se trata de un reactor en discontinuo (inglés: "batch reactor") formado por un recipiente de vidrio con una tapa de acero inoxidable. Una camisa de agua que rodea al recipiente permite estabilizar la temperatura con la ayuda de un baño de termostatación. La tapa dispone de un orificio en su centro para acoger la varilla de un agitador. Además, dispone de varios racores que permiten el suministro continuo de nitrógeno y la alimentación del reactor mediante un embudo equipado con una llave de paso. Dos botellas de lavado de gases garantizan la pureza del nitrógeno entrante e impiden la redifusión del oxígeno atmosférico en el reactor. Un condensador refrigerado por agua evita el escape de sustancias volátiles.

Síntesis de las partículas

Para la síntesis de las nanopartículas de poliestireno se utilizó el procedimiento propuesto por Goodwin y cols. [99]. Este parte de agua con una concentración dada de bicarbonato potásico (KHCO₃) que sirve de tampón para estabilizar el pH de la fase acuosa. Al mismo tiempo se burbujea nitrógeno (N₂) por la disolución para eliminar el oxígeno disuelto en la misma. A continuación, se añade el estireno recién destilado. Una vez estabilizada la temperatura, se inicia el proceso de polimerización añadiendo persulfato

potásico ($K_2S_2O_8$). Toda la mezcla se agita durante 24 horas a una frecuencia constante de 350 r.p.m..

Goodwin et cols. establecieron la siguiente relación empírica ente las concentraciones de los distintos reactivos y el diámetro de las partículas obtenidas [99]

$$\log d = 0.238 \left(\log \frac{[I][M]^{1.723}}{[P]} + \frac{4929}{T} \right) - 0.827 \quad (4.1)$$

donde d es el diámetro de las partículas de poliestireno en nm . $[M]$ representa la concentración de estireno en moles por litro y $[P]$ e $[I]$ las concentraciones del iniciador (persulfato potásico) y la fuerza iónica total de la fase acuosa en milimoles por litro. T es la temperatura en Kelvin.

La relación 4.1 permite elegir las condiciones óptimas para la síntesis de partículas monodispersas de un tamaño deseado. Además, proporciona la posibilidad de obtener partículas de igual tamaño pero con una densidad de carga superficial diferente. Para ello, han de mantenerse constantes la concentración de estireno $[M]$, la temperatura T y el cociente $[I]/[P]$. Variando ahora la cantidad del iniciador se obtienen partículas de distintas densidades de carga superficial, dado que la carga superficial procede directamente de los radicales producidos térmicamente del mismo.

El objetivo de la síntesis fue conseguir partículas de tamaño y carga adecuados para el estudio a realizar. Para ello, tenían que cumplir las siguientes condiciones:

1. Las partículas obtenidas tenían que ser analizables mediante el dispositivo SPOS. Esto significa que las muestras requieren un alto grado monodispersidad y un diámetro comprendido entre 500 nm y 1000 nm .
2. Para estudiar la influencia del tamaño de las partículas, se requieren muestras con tamaños diferentes. Debido a las limitaciones del dispositivo, el intervalo de tamaño útil es de 500 nm a 1000 nm .
3. Para investigar el efecto de la carga superficial en los procesos de agregación es conveniente disponer de partículas de igual tamaño pero con diferentes densidades de carga superficial. En este trabajo, el objetivo fue conseguir partículas con una densidad de carga comprendida entre 0.5 $\mu C/cm^2$ y 5.0 $\mu C/cm^2$
4. Las partículas han de constituir un sistema modelo, apto para estudiar la influencia de las macromoléculas adsorbidas en su superficie. Esto impide el uso de cualquier sustancia activa en la superficie (surfactante) durante el proceso de síntesis.

Para conseguir estos objetivos, es decir partículas modelo sin surfactantes pero con tamaños y densidades de carga superficial distintas, se sintetizaron dos series de partículas:

1. **Serie en carga:** La serie de partículas de igual tamaño pero con diferentes densidades de carga superficial se basó en la experiencia de van der Put [100]. En su Tesis Doctoral comenta las condiciones experimentales para conseguir tres sistemas de partículas monodispersas con un diámetro comprendido entre 500 nm y 600 nm y una densidad de carga superficial de $-1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $-4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $-9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente.
2. **Serie en tamaño:** Las partículas de distintos tamaños se sintetizaron con el objetivo de obtener una serie de sistemas con un diámetro comprendido entre 500 nm y 1000 nm y una densidad de carga lo más baja posible. Las condiciones experimentales necesarias se establecieron directamente a partir de la formula 4.1.

Todas las cantidades de los reactivos se calcularon para un volumen final de 800 cm³ de muestra. Esto significa una cantidad de 720 cm³ de agua y 80 cm³ de estireno. El agua fue desionizada mediante ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico y carbón activado. La cantidad de estireno corresponde a una concentración de 0.87 M. La velocidad de agitación se fijó en 350 r.p.m.. El oxígeno y dióxido de carbono (CO₂) atmosféricos se eliminaron haciendo pasar nitrógeno (N₂) por el reactor antes y durante el proceso de síntesis. Las concentraciones variables para cada muestra, como las concentraciones de iniciador (K₂S₂O₈) y tampón (KHCO₃), la temperatura y el tiempo de reacción, se resumen en la tabla 4.1. Bajo estas condiciones se obtuvieron los resultados siguientes:

1. **Serie en carga:**

- Las muestras AS1 y AS2, sintetizadas en presencia de tampón, reproducen la experiencia de van der Put satisfactoriamente.
- Los cuatro intentos de síntesis sin tampón (AS3 – AS6) no dan resultados satisfactorios. En los procesos de síntesis de las muestras AS3 y AS4 no se inicia la polimerización y, por consiguiente, ambas muestras se pierden por completo. En el caso de las muestras AS5 y AS6 se obtienen dispersiones de partículas con un fuerte olor a estireno. Esto significa una conversión incompleta de estireno a poliestireno y, por lo tanto, un tamaño de las partículas muy inferior al deseado.

Tabla 4.1: Concentraciones de los reactivos y condiciones experimentales en la síntesis de las distintas muestras.

muestra	persulfato potásico (mM)	bicarbonato potásico (mM)	temperatura (°C)	tiempo de reacción (horas)
AS1	3.74	5.00	70	26.5
AS2	1.85	10.0	70	25.5
AS3	0.371	–	70	–
AS4	0.371	–	70	–
AS5	0.371	–	70	28.0
AS6	0.371	–	70	27.5
AS7	0.500	48.5	70	24.0
AS8	0.925	5.00	70	23.0
AS9	0.500	15.0	70	22.5
AS10	0.500	28.5	70	23.5
AS11	0.500	18.5	65	24.0

- La muestra AS8 se sintetiza con la intención obtener partículas parecidas a las de la muestra AS2 con una densidad de carga superficial inferior. Para ello, se disminuyó la cantidad de iniciador y tampón manteniendo constante el cociente entre ambos.

2. Serie en tamaño:

- Las partículas AS7 se sintetizaron para conseguir partículas con un tamaño alrededor de 1 μm . Todo el proceso de síntesis se realizó satisfactoriamente con la excepción de que, al final de la síntesis, la suspensión presentó un aspecto coagulado. Un intento de resuspender la muestra mediante aplicación de ultrasonidos dio un resultado aceptable.
- La síntesis de las partículas AS8 se realizó con la intención de conseguir partículas parecidas a la muestra AS2 con una densidad de carga menor.

- Las condiciones para la síntesis de las partículas AS9 a AS11 se eligieron para conseguir partículas con un tamaño comprendido entre 800 *nm* y 1000 *nm*. No se consigue este objetivo debido a varios problemas técnicos. En general se observa un bajo grado de conversión causado probablemente por una fuga de estireno.

La posible presencia de moléculas no polimerizadas de estireno y de sales en las muestras obtenidas hacen imprescindible un proceso de purificación y limpieza de los productos

Purificación de los productos

La eliminación de todas las sustancias no deseadas en las muestras se llevó a cabo mediante el procedimiento siguiente:

1. **Filtración:** Todas las muestras obtenidas se filtraron inmediatamente después de la síntesis por lana de vidrio hervida y lavada.
2. **Destilación a baja presión:** Las muestras con un fuerte olor a estireno (AS5 y AS6) se destilaron a baja presión (30 *mmHg*) y una temperatura de 45° *C* para, así, eliminar las moléculas de estireno no polimerizadas.
3. **Sustitución del solvente:** Para eliminar los electrólitos se aplicó a todas las muestras el procedimiento de sustitución del solvente a través de una membrana con poros de 0.4 μm . Esta permite el paso de líquido con electrólitos y partículas pequeñas y retiene las partículas grandes. El proceso se terminó cuando la conductividad del agua eliminada se parecía a la del agua entrante.
4. **Intercambio iónico:** Para posibilitar la valoración de la carga superficial mediante valoración ácido-base era necesario sustituir los contraiones de los grupos superficiales $-OSO_3^-$ por protones H^+ mediante resinas de intercambio iónico. Todas las muestras se trataron con una resina mixta (Serdolit MB3; Serva).

Después de la limpieza de los productos, el proceso de obtención de las partículas modelo continuaba con la caracterización de las mismas.

Caracterización de las partículas obtenidas

La caracterización de las suspensiones limpias se basa en la determinación de magnitudes físicas como el contenido en sólido, el tamaño medio e índice

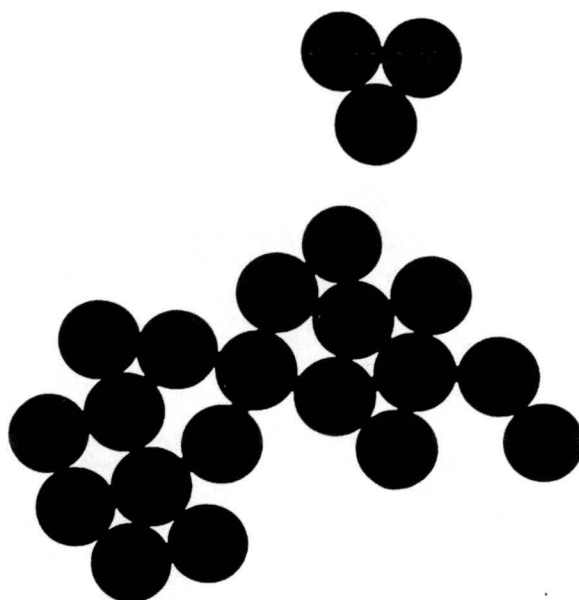


Figura 4.2: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la muestra AS2.

de polidispersidad, densidad superficial de carga, entre otros. Las medidas se realizaron de la manera siguiente:

1. **Contenido en sólido:** Para obtener el contenido en sólido de las suspensiones se pesó un volumen de aproximadamente 1 cm^3 de cada muestra. A continuación se secaron a una temperatura de 60° C hasta estabilizarse su peso. Una vez eliminada toda el agua, se calculó el contenido en sólido como cociente entre el peso de la fracción seca y el peso de la suspensión.
2. **Datos geométricos de las partículas:** La geometría de las partículas se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando para ello, los dispositivos disponibles en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y el Grupo de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco. Las figuras 4.2 y 4.3 muestran dos ejemplos de micrografías obtenidas para las muestras AS2 y AS8, respectivamente.

El análisis de las micrografías se centró en los siguientes aspectos geométricos de las partículas:

- **Forma:** En todas las micrografías obtenidas se observa un alto grado de esfericidad para todas las partículas.

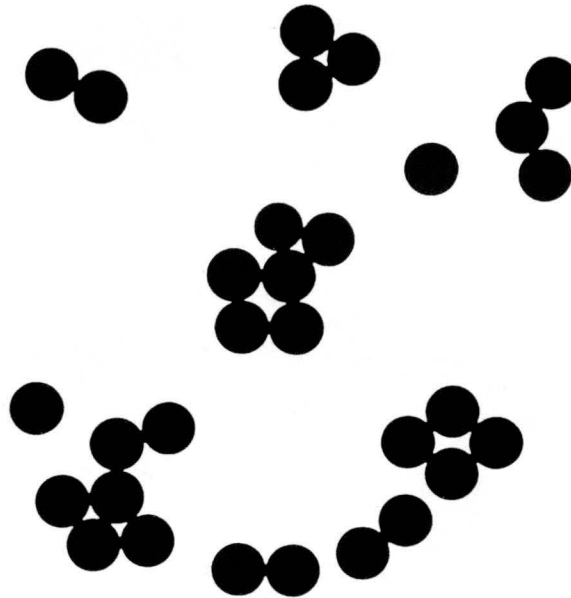


Figura 4.3: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la muestra AS8.

- **Diámetro medio $\langle d_n \rangle$:** El diámetro medio de las partículas se obtuvo midiendo los diámetros de las partículas en todas las micrografías. Para ello, se utilizó una tableta con puntero conectada a un ordenador. Con el puntero se marcaron tres puntos en el borde de cada partícula y el ordenador calculó el diámetro correspondiente a una circunferencia definida por las coordenadas de los tres puntos¹. El diámetro medio se calculó como

$$\bar{d} = \langle d_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i \quad (4.2)$$

donde d_i representa el diámetro de la partícula número i y N el número total de partículas medidas. Para conseguir datos estadísticamente fiables se procuró medir como mínimo 300 partículas para cada muestra. La tabla 4.2 recoge los diámetros medios para cada muestra.

- **Índice de polidispersidad (p.d.i.):** El índice de polidispersidad se define como el cociente entre el tamaño medio en peso $\langle d_w \rangle$ y

¹El programa correspondiente fue desarrollado por los compañeros del grupo de investigación I-8

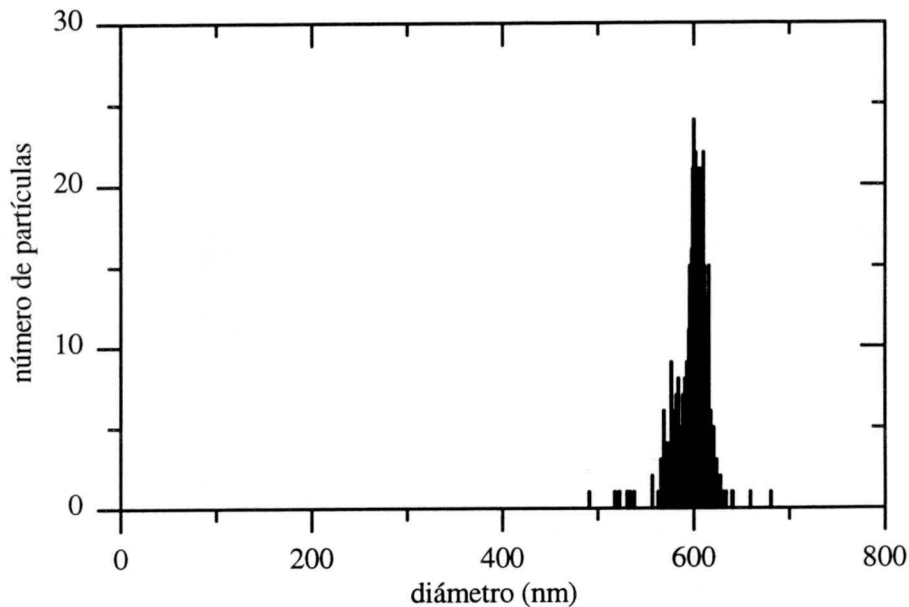


Figura 4.4: Histograma de diámetros para la muestra AS2.

el tamaño medio en número $\langle d_n \rangle$, es decir como

$$p.d.i. = \frac{\langle d_w \rangle}{\langle d_n \rangle} = \frac{N \sum_{i=1}^N d_i^4}{\sum_{i=1}^N d_i^3 \sum_{i=1}^N d_i} \quad (4.3)$$

En líneas generales, este coeficiente cuantifica el grado de homogeneidad en tamaño de las partículas sintetizadas. Para partículas monodispersas, su valor es la unidad. Suspensiones con un p.d.i. superior a 1.05 se consideran polidispersas. La tabla 4.2 resume los valores obtenidos para cada muestra. Obsérvese que en ningún caso, el valor del p.d.i. supera el valor de 1.02. Por lo tanto, todas las muestras se pueden considerar altamente monodispersas. Lo mismo se observa en los histogramas de los diámetros que muestran las figuras 4.4 y 4.5 para las partículas AS2 y AS8, respectivamente. Se aprecia claramente que las distribuciones de diámetros son muy estrechas y alcanzan su máximo muy cerca del diámetro medio $\langle d_n \rangle$.

3. **Densidad superficial de carga σ :** La densidad superficial de carga de las partículas se determinó mediante valoración conductimétrica.

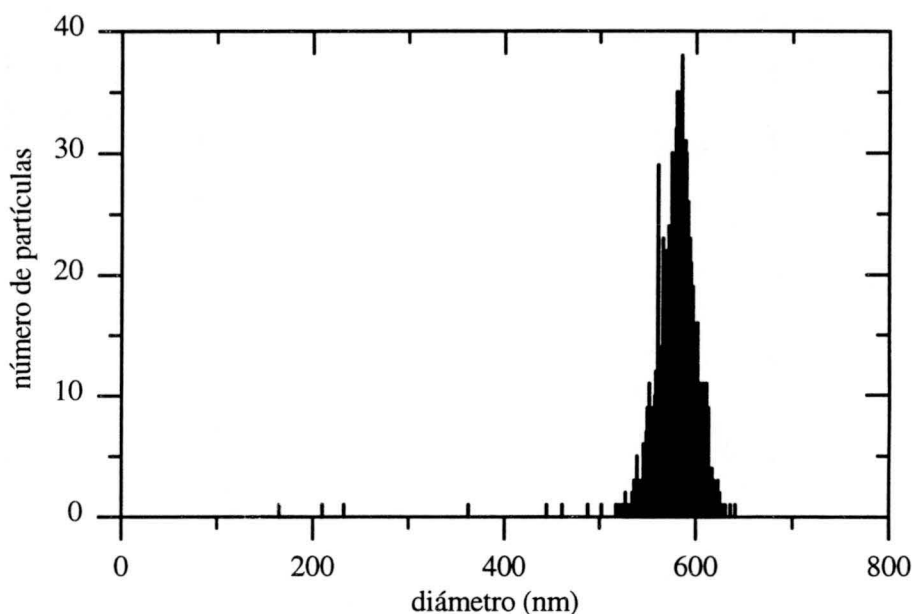


Figura 4.5: Histograma de diámetros para la muestra AS8.

Para ello, se prepararon 50 cm^3 de suspensión de partículas con un total de 10 m^2 de superficie interna. La temperatura se estabilizó a 25° C mediante un baño de termostatación. El dióxido de carbono (CO_2) atmosférico disuelto en la muestra se eliminó burbujeando continuamente nitrógeno (N_2) por la misma. A continuación, se registró la conductividad de la muestra como función de la cantidad de valorador añadido (en este caso una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración de aproximadamente 30 mM). Para todas las muestras, la conductividad disminuyó inicialmente para luego aumentar. Las figuras 4.6 y 4.7 muestran, como ejemplo, las curvas de valoración conductimétrica para las muestras AS2 y AS8, respectivamente. El punto de flexión indica la cantidad de valorador necesaria para sustituir todos los protones H^+ de los grupos superficiales $-\text{OSO}_3^-$ por iones de sodio Na^+ . La densidad superficial de carga se obtiene dividiendo la carga equivalente de los iones Na^+ de valorador añadido entre el área total de las partículas. La tabla 4.2 recoge los valores para todas las partículas sintetizadas con sus respectivos márgenes de error.

4. **Movilidad electroforética:** El comportamiento electroforético de las partículas se averiguó mediante medidas de la movilidad electroforética en función de la concentración electrolítica. Para ello, se empleó el

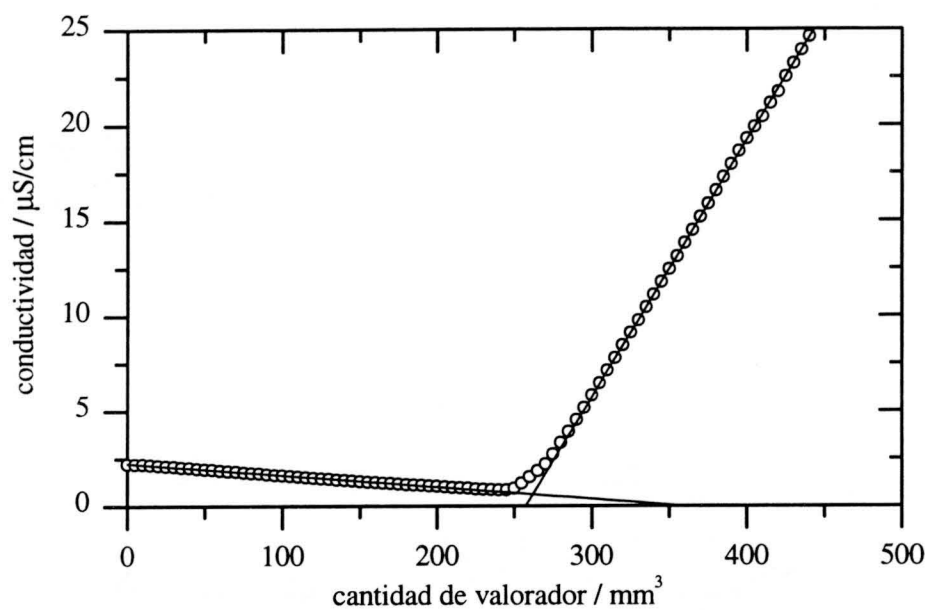


Figura 4.6: Valoración conductimétrica de la muestra AS2.

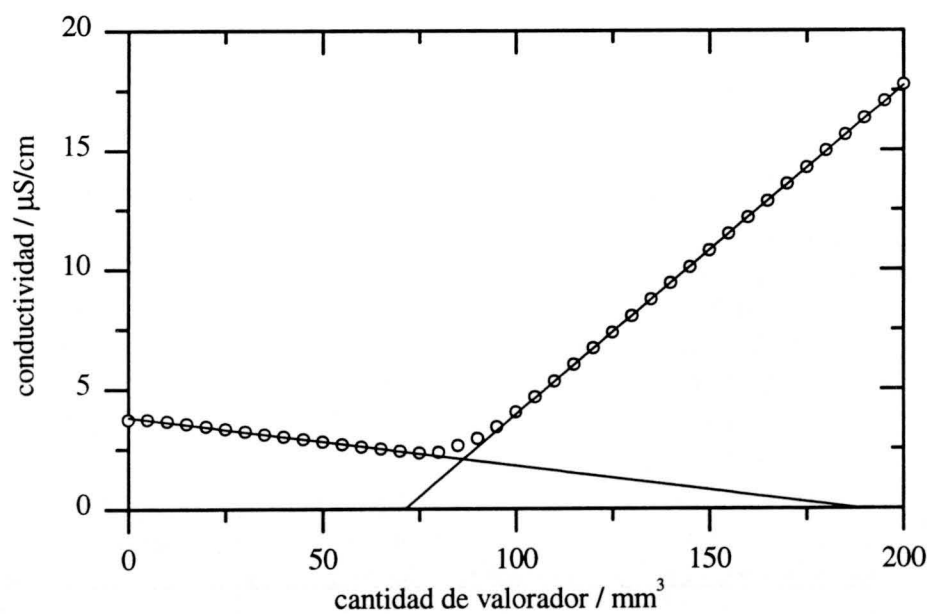


Figura 4.7: Valoración conductimétrica de la muestra AS8.

Tabla 4.2: Características de las partículas de poliestireno sintetizadas

muestra	contenido en sólido (%)	diámetro medio (nm)	i.p.d.	densidad superficial de carga ($\mu C/cm^2$)
AS1	6.14	494 \pm 13	1.002	-8.8 \pm 0.5
AS2	6.79	600 \pm 17	1.002	-7.6 \pm 0.4
AS5	0.98	241 \pm 20	1.017	-1.2 \pm 0.1
AS6	1.44	287 \pm 17	1.010	-1.8 \pm 0.1
AS7	1.69	1154 \pm 92	1.012	-4.0 \pm 0.2
AS8	6.87	580 \pm 27	1.005	-2.4 \pm 0.1
AS9	5.74	665 \pm 37	1.006	-1.6 \pm 0.1
AS10	3.65	638 \pm 45	1.008	-5.4 \pm 0.3
AS11	3.71	661 \pm 18	1.002	-4.0 \pm 0.2

dispositivo comercial *Zetasizer IV* de la empresa *Malvern Instruments*. La movilidad se midió para una sal monovalente y otra bivalente. En nuestro caso se eligieron Cloruro Potásico (KCl) y Sulfato de Magnesio ($MgSO_4$).

Las figuras 4.8 y 4.9 muestran los resultados obtenidos para las partículas AS2 y AS8, respectivamente. A baja concentración salina, se observa para ambos electrólitos un pequeño máximo en el valor absoluto de la movilidad electroforética. Esta observación contradice la teoría clásica del comportamiento electrocinético de partículas coloidales. Posibles explicaciones son la adsorción de coiones [101, 102, 103, 104], la existencia de cadenas cargadas de polielectrólitos en la superficie ("capa peluda") [105, 106, 107] o la conducción superficial anómala [108, 109]. A alta concentración salina, el valor absoluto de la movilidad electroforética disminuye debido a la compresión de la doble capa eléctrica presente en la superficie de las partículas. También ha de tenerse en cuenta que a concentraciones salinas altas, las partículas pueden agregar. Esto implica no solo un aumento significativo en los errores experimentales sino también una pérdida de significado físico de los resultados obtenidos. El comportamiento descrito anteriormente se observó den-

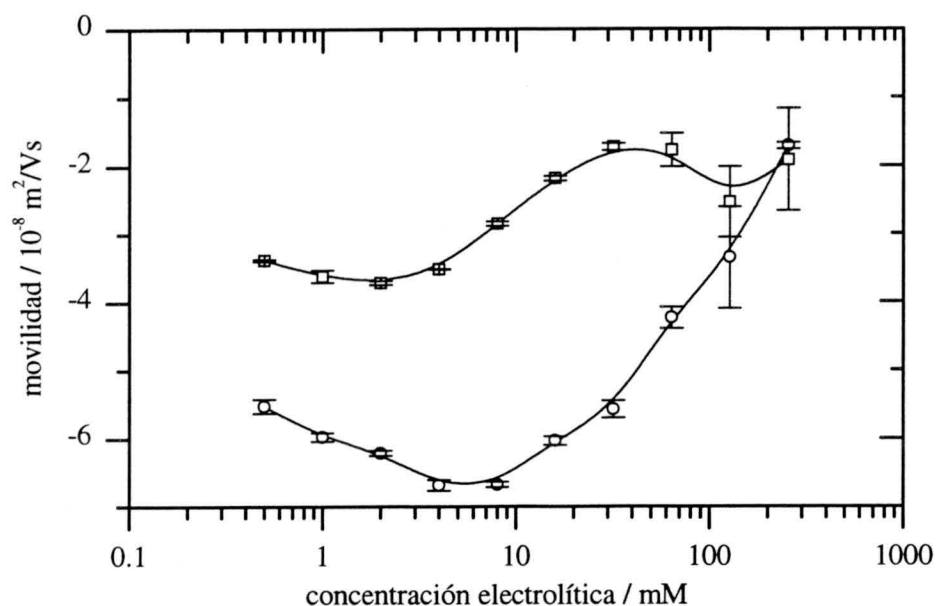


Figura 4.8: Movilidad electroforética en función de la concentración electrolítica para las partículas AS2. Los símbolos (\circ) y (\square) corresponden a los electrolitos Cloruro Potásico (KCl) y Sulfato de Magnesio (MgSO_4), respectivamente.

tro de los correspondientes márgenes de error para todas las muestras sintetizadas.

Almacenamiento

Todas las muestras se almacenaban a una temperatura de 5°C para evitar el crecimiento de microorganismos y ralentizar la posible transformación de los grupos superficiales sulfato en grupos hidroxilo.

4.1.2 Preparación de los agentes coagulantes

Las disoluciones salinas, empleadas en esta Tesis, se prepararon siempre usando reactivos de grado analítico de la casa *Merck* y agua ultrapura obtenida mediante ósmosis inversa y tratada con resinas de intercambio iónico y carbón activado. Para las medidas de la movilidad electroforética se emplearon los electrolitos Cloruro Potásico (KCl) y Sulfato de Magnesio (MgSO_4). Todos los experimentos de agregación se indujeron usando Cloruro Potásico (KCl).

Una gran parte de los experimentos de agregación, presentados en esta Tesis, se realizaron a un pH fijo, estabilizado mediante tampones de baja con-

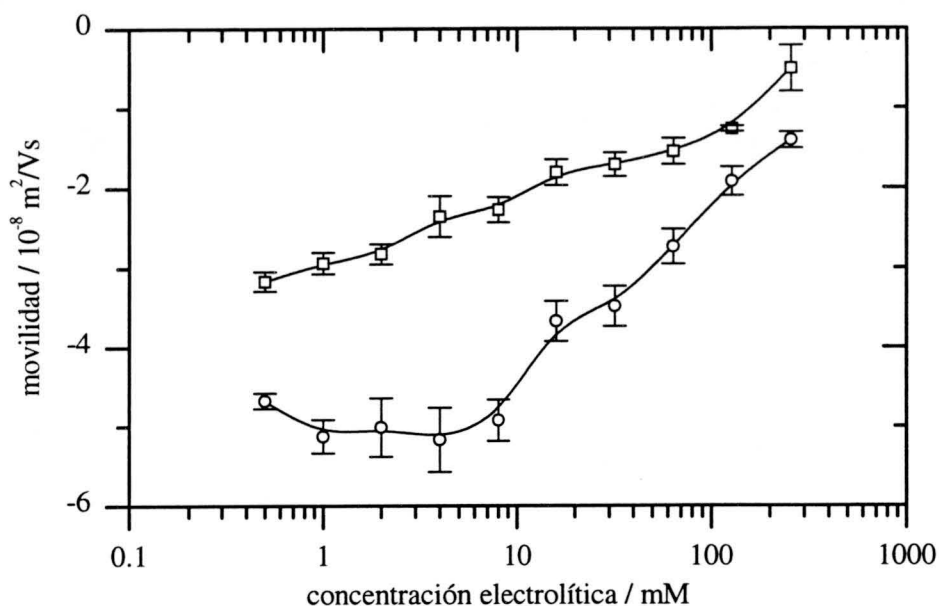


Figura 4.9: Movilidad electroforética en función de la concentración electrolítica para las partículas AS8. Los símbolos (○) y (□) corresponden a los electrolitos Cloruro Potásico (KCl) y Sulfato de Magnesio (MgSO₄), respectivamente. Las barras de error representan la desviación estándar de tres medidas consecutivas.

concentración iónica ($\approx 2 \text{ mM}$). Según el intervalo de pH deseado, se emplearon los siguiente tampones

- pH 4 – pH 5: tampón de acetato (Ácido Acético, CH₃COOH)
- pH 6 – pH 7: tampón de fosfato (Sodio di-Hidrógeno Fosfato, PO₄H₂Na)
- pH 8 – pH 10: tampón de borato (Ácido Bórico, H₃BO₃)

4.2 Preparación y caracterización de los complejos partícula-proteína

Para estudiar la influencia del estado de la superficie de las partículas en la cinética de agregación, fue necesario cambiar las características superficiales de una manera controlada. En esta Tesis, se adsorbieron distintas cantidades de la proteína *Albúmina del Suero Bovino* (o en Inglés: *Bovine Serum Albumin* (BSA)) para conseguir partículas con un grado de recubrimiento conocido.

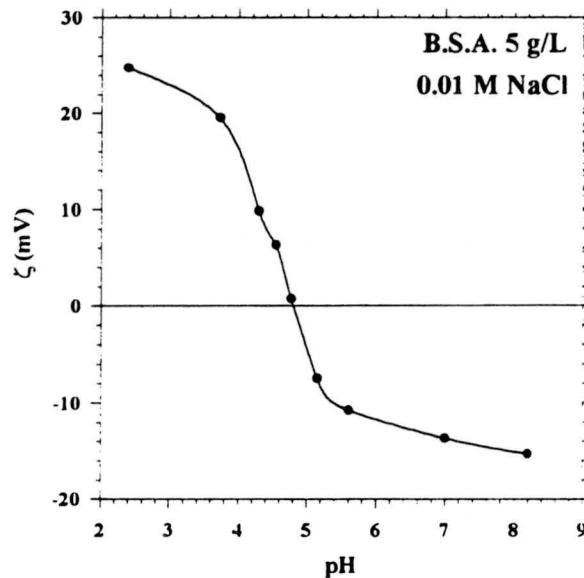


Figura 4.10: Movilidad electroforética de la proteína BSA como función del pH del medio de suspensión según [113, p. 275].

Propiedades de la BSA

La BSA es una de las proteínas más estudiadas y la más abundante en el suero bovino con una concentración típica de 0.05 g/cm^3 [110]. Su estructura es globular en forma elipsoidal con unas dimensiones de $11.6 \text{ nm} \times 2.7 \text{ nm} \times 2.7 \text{ nm}$ [111, 112]. Otro dato de interés es su peso molecular de $M_w=67 \text{ kDa}$.

La carga neta de la BSA depende del pH de la fase acuosa. En la figura 4.10 se muestra el potencial ζ de las moléculas en suspensión como función del pH del medio. Se observa que las moléculas de BSA tienen su punto isoeléctrico en pH 4.7 [113]. A un pH menor que 4.7, la proteína posee una carga neta positiva y si el pH es mayor, la carga neta es negativa.

Adsorción de la BSA

La preparación de las partículas recubiertas con BSA se realizó en tres pasos [114]

1. **Preparación de las disoluciones proteicas:** Como primer paso, se disolvieron 0.5 g de BSA (Pentex, order-nr. 81-0032, Lote: 468) en 10 ml de agua ultrapura. A continuación, la disolución se dializó durante dos días cambiando varias veces el agua. La concentración final de las

muestras se determinó midiendo la adsorbancia a una longitud de onda de 280 nm obteniendo como resultado $c=30.2 \text{ mg/ml}$. Las disoluciones se congelaron en porciones de 1 ml para su almacenamiento.

2. **Adsorción de la proteína:** Se prepararon 14 tubos de centrífuga con 6.5 ml de tampón de acetato ajustado a pH 5. A cada tubo, se le añadió la cantidad requerida de disolución proteica. Se rellenaron con H₂O hasta conseguir un volumen total de 7.0 ml. Se midió la adsorbancia a una longitud de onda de 280 nm mediante espectrofotometría para corroborar las concentraciones proteicas en cada tubo. Finalmente, se añadió 1.0 ml de suspensión de partículas con una superficie total disponible de 0.4 m². Las muestras se agitaron brevemente y se colocaban durante dos horas en una incubadora (70 r.p.m.; 25° C). Al final del proceso de adsorción, las muestras se centrifugaron (1.2×10⁴ r.p.m., 15° C, 30 min) para separar las partículas recubiertas de la fase fluida. Las partículas precipitadas se resuspendieron en agua tamponada a pH 7 y se almacenaban 3 ml de cada tubo a una temperatura de 5° C. El resto de las muestras se volvió a centrifugar y se resuspendió a pH 9 para garantizar la estabilidad de los complejos partícula-proteína. De estas muestras se guardan también 3 ml de cada tubo. A todas las muestras guardadas se le añadió sodio azida (NaN₃) a una concentración final de 0.05% como conservante.
3. **Determinación de la isoterma de adsorción:** La cantidad adsorbida de proteína en cada muestra se determinó espectrofotométricamente. Antes de medir su adsorbancia, se filtró el sobrenadante con filtros de baja afinidad (tamaño de poro de 100 nm) para eliminar cualquier partícula coloidal restante que pudiera falsear los resultados. La cantidad de proteína adsorbida por unidad de superficie se calculó como diferencia entre las cantidades iniciales y restantes en el sobrenadante.

Isotermas de adsorción

En esta Tesis se prepararon dos series de partículas con distintos grados de recubrimiento proteico, una con las partículas AS2 y otra con las partículas AS8. Se seleccionaron estas partículas debido a sus características geométricas prácticamente idénticas. La única diferencia significativa reside en la densidad de carga superficial. La carga superficial de la muestra AS2 casi triplica la de las partículas AS8 (ver tabla 4.2). Esto permite estudiar la influencia de esta característica en los procesos de agregación y adsorción.

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de proteína adsorbida como función de la cantidad de proteína ofrecida inicialmente para la adsor-

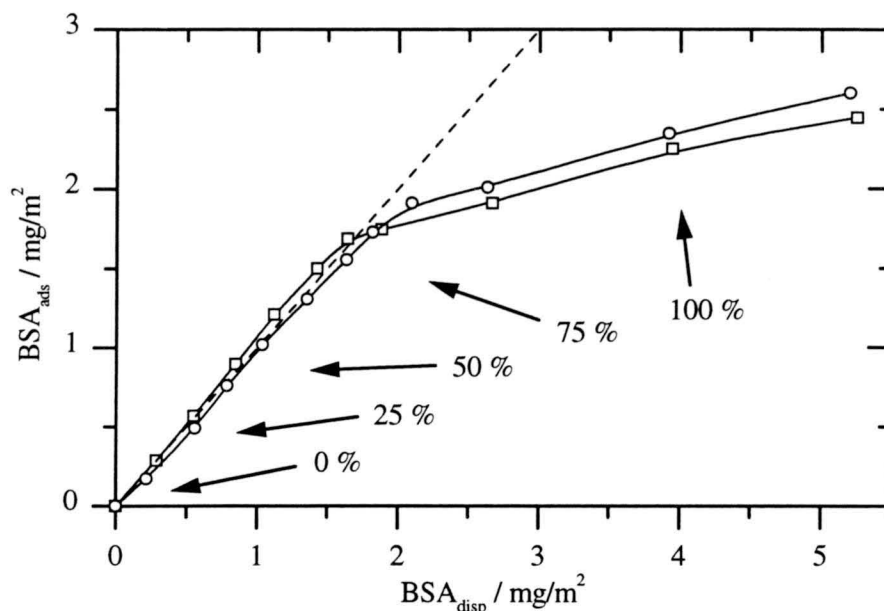


Figura 4.11: Isoterma de adsorción de BSA para las partículas AS2 (○) y AS8 (□). La gráfica representa la cantidad de proteína adsorbida como función de la cantidad de proteína disponible por unidad de superficie de las partículas. La línea discontinua representa la igualdad. Las flechas indican las zonas con distintos grados de recubrimiento.

ción. Las figura 4.11 muestra las curvas correspondientes a las muestras AS8 y AS2. Se observa que a concentraciones por debajo de aproximadamente 2 mg/m^2 , toda la proteína proporcionada se adsorbe. Este comportamiento es típico para superficies con una alta afinidad para la adsorción. A concentraciones más elevadas, la proteína en exceso ya no se adsorbe y la isoterma llega a un nivel final que corresponde a superficies completamente recubiertas con proteína. Esta observación permitió seleccionar muestras con distintos grados de recubrimiento. Las flechas en la figura indican las zonas con distintos grados de recubrimiento de cada una de las cuales se eligió una muestra para los experimentos de agregación. Las muestras seleccionadas se denominaron "ASx/BSA y%" según la partícula (AS2 o AS8), la sustancia adsorbida (BSA) y el grado de recubrimiento (y%). Las muestras con un recubrimiento de un 100% fueron elegidas de la zona de saturación y las muestras de 75%, 50% y 25% de la zona de alta afinidad. La muestra con un recubrimiento del 0% fue tratada como todas las demás, con la única diferencia de que no se añadió proteína alguna.

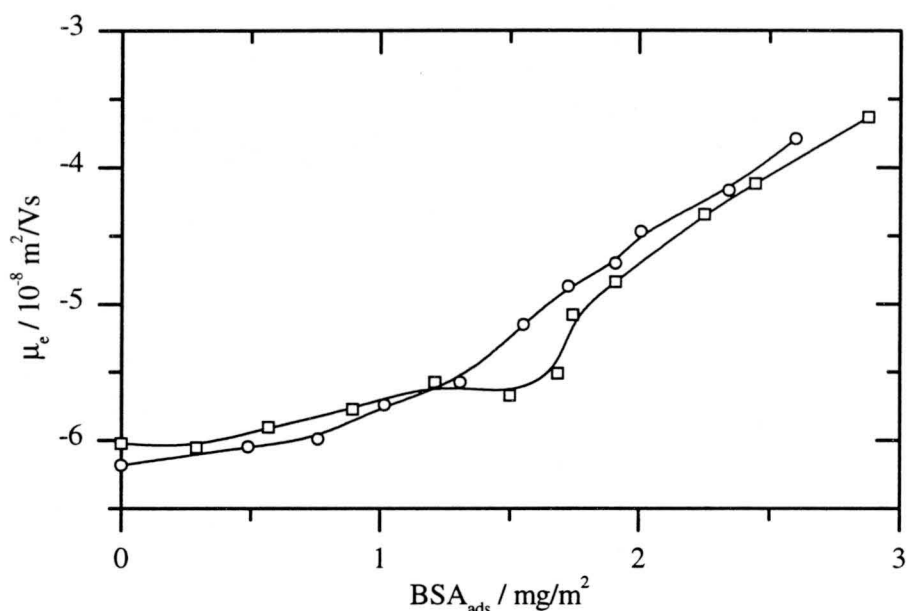


Figura 4.12: Movilidad electroforética en función de la cantidad de proteína adsorbida para las partículas AS2 (○) y AS8 (□) a pH 9.

Caracterización electroforética de los complejos

La caracterización electroforética de los complejos partícula-proteína se realizó midiendo su movilidad electroforética en condiciones similares a las de los experimentos de agregación a realizar.

La figura 4.12 muestra los resultados obtenidos a pH 9 como función de la cantidad de proteína adsorbida. Se observa que el comportamiento de los dos sistemas, AS2 y AS8 es muy parecido. A recubrimientos bajos se reproducen los resultados obtenidos para las partículas sin tratar (ver figuras 4.8 y 4.7 a baja concentración salina.). El valor absoluto de la movilidad de los complejos partícula-proteína disminuye conforme aumenta el recubrimiento. Esta observación resulta contradictoria a la idea intuitiva que en estas condiciones, la BSA aporta carga neta negativa a la carga superficial total de los complejos, hecho que debería plasmarse en un incremento en la movilidad de los complejos. No obstante, ha de tenerse en cuenta que las partículas arrastran consigo una fracción de la parte difusa de su doble capa eléctrica con una cantidad considerable de contraiones. Este efecto es la razón de que la carga neta transportada por la partícula será menor que su carga superficial. Este desplazamiento del plano de deslizamiento puede dar lugar a una disminución de la movilidad de la partícula. Entonces, el descenso en la movilidad electroforética observado es consecuencia del balance entre estos

dos efectos.

No se presentan datos de movilidad electroforética a pH 5 debido a la baja estabilidad de los complejos partícula-proteína en estas condiciones. Cerca del punto isoeléctrico de la proteína, las partículas agregan y medidas de movilidad electroforética carecerían de sentido.

4.3 Procedimiento experimental

Todos los experimentos de agregación siguieron el siguiente protocolo:

1. **Comprobación del dispositivo SPOS:** Antes de comenzar con el seguimiento de un proceso de agregación, se comprobaba el alineamiento y funcionamiento correcto del dispositivo.
2. **Preparación de las muestras:** Se preparan dos disoluciones, una con el agente coagulante y otra con las partículas por agregar, ambas muestras al doble de su concentración final deseada. A continuación, se realizaba por lo menos una medida de la distribución de tamaño de las partículas no deseadas que pudiera haber habido en la disolución del agente coagulante. Esta medida servía para corregir las distribuciones de tamaño medidos. La suspensión de partículas se sometía a ultrasonido para romper cualquier agregado que se pudiera haber formado durante el almacenamiento de las muestras. El estado de monodispersidad de la suspensión de partículas se comprobaba mediante una medida de la distribución de tamaño. Esta se utilizaba también como medida correspondiente al tiempo cero de agregación.
3. **Mezcla de los reactivos:** Las dos muestras se mezclaban lo más rápido posible mediante un dispositivo en forma de "Y". Al mismo tiempo se disparó un cronómetro para medir el tiempo transcurrido.
4. **Medida de la distribución de tamaño:** Se procedía con la determinación automatizada de la distribución de tamaños durante el tiempo adecuado.
5. **Obtención de los datos cinéticos:** La obtención de datos cinéticos consiste en integrar las distribuciones de tamaño y calcular los números de monómeros hasta heptámeros como función del tiempo. Al mismo tiempo se calcula también el número total de partículas. Los datos obtenidos se almacenan finalmente para su futura evaluación.

4.4 Obtención de información cinética

En este apartado se explica como extraer la información cinética a partir de evolución temporal de la distribución de tamaño medida mediante el dispositivo SPOS.

4.4.1 Velocidad inicial de agregación

La velocidad inicial de agregación se define como una única constante cinética que describe los primeros instantes de un proceso de agregación. Dado que en este trabajo siempre se parte de condiciones iniciales monoméricas, esta constante corresponde a la constante cinética k_{11} que describe la formación de dímeros a partir de dos monómeros.

La velocidad inicial de agregación se puede obtener fácilmente a partir de la evolución temporal de la concentración de las partículas monoméricas, c_1 . Para ello, se representa la inversa de la raíz cuadrada de c_1 como función del tiempo. En el caso del kernel constante, la ecuación 2.16 predice un crecimiento lineal en tiempo.

$$\frac{1}{\sqrt{X_1}} = 1 + T \quad (4.4)$$

Sustituyendo las variables normalizadas por las variables experimentalmente accesibles, se obtiene según las ecuaciones 2.4

$$\frac{1}{\sqrt{c_1}} = \left[\frac{1}{\sqrt{c_0}} + \left(\frac{1}{t_{agr} \sqrt{c_0}} \right) t \right] \quad (4.5)$$

Esta relación permite calcular el tiempo de agregación t_{agr} a partir de la intersección y la pendiente de la curva que mejor ajusta los primeros instantes del proceso de agregación. Usando finalmente la definición del tiempo de agregación $t_{agr} = 2/c_0 k_{11}$ y la concentración inicial de partículas c_0 conocida, se calcula la constante inicial de agregación k_{11} como

$$k_{11} = \frac{2}{t_{agr} c_0} \quad (4.6)$$

Obtener la constante de agregación de la manera descrita anteriormente implica la hipótesis de que la solución del kernel constante describe satisfactoriamente los primeros instantes de cualquier proceso de agregación. Es evidente que esto no sucederá en todos los casos. Por lo tanto, será preferible, utilizar un método libre de una hipótesis concreta sobre el kernel de agregación.

Para ello, se podría, en un principio, utilizar la aproximación a tiempos cortos que parte de la hipótesis de la ausencia de agregados de tamaño mayor que dos. Entonces será suficiente considerar únicamente la constante cinética para la formación de dímeros. En este caso, la ecuación 2.61 predice para la inversa de la concentración de los monómeros un comportamiento lineal con el tiempo

$$\frac{1}{X_1} \approx 1 + K_{11}T = 1 + 2T \quad (4.7)$$

Expresando las variables normalizadas en términos de las variables medibles según las ecuaciones 2.4, se obtiene

$$\frac{1}{c_1} \approx \frac{1}{c_0} + k_{11}t \quad (4.8)$$

Ajustando una línea recta a los primeros puntos en la curva $1/c_1$ como función del tiempo, se puede calcular la constante de agregación k_{11} directamente a partir de la pendiente correspondiente. La constante ajustada sería totalmente libre de cualquier hipótesis sobre el kernel.

Desgraciadamente, el segundo planteamiento no proporciona resultados satisfactorios, dado que en todos los procesos de agregación, la presencia de dímeros (aún en una baja proporción) implica que estos se unirán rápidamente con otras partículas para formar agregados de mayor tamaño. Entonces, la hipótesis de la ausencia de agregados de tamaño mayor que dos falla con la presencia de unos cuantos dímeros. Por lo tanto, un modelo, como el del kernel constante, que tiene en cuenta la formación de agregados de mayor tamaño, siempre ajustará los primeros instantes de un proceso de agregación mejor que un modelo que no lo considere.

Esto se puede comprobar fácilmente utilizando las soluciones analíticas conocidas. Las figuras 4.13, 4.14 y 4.15 representan los resultados obtenidos para las soluciones de los kernel constante, suma y producto, respectivamente. Cada figura consta de dos gráficas: una que corresponde al ajuste basado en el modelo $k_{ij} = cte.$ y otra basada en el modelo de ausencia de agregados de mayor tamaño. Los puntos de la gráfica representan datos teóricos, calculados a partir de las soluciones conocidas para $K_{11} = 2$ y $X_1(t = 0) = 1$, y las curvas continuas los ajustes teóricos según las ecuaciones 4.4 y 4.7. En los tres casos se observa que el ajuste para $k_{ij} = cte.$ se acerca siempre mejor a los datos que el ajuste correspondiente a la ausencia de partículas mayores. Este resultado no es de extrañar, dado que la hipótesis $k_{ij} = cte.$ reproduce bastante mejor a cualquier kernel real que la solución aproximada la cual considera a la constante k_{11} como única constante cinética no nula.

Por este motivo se utilizará en este trabajo únicamente el ajuste basado en la solución del kernel constante. Este método permite, además de calcular

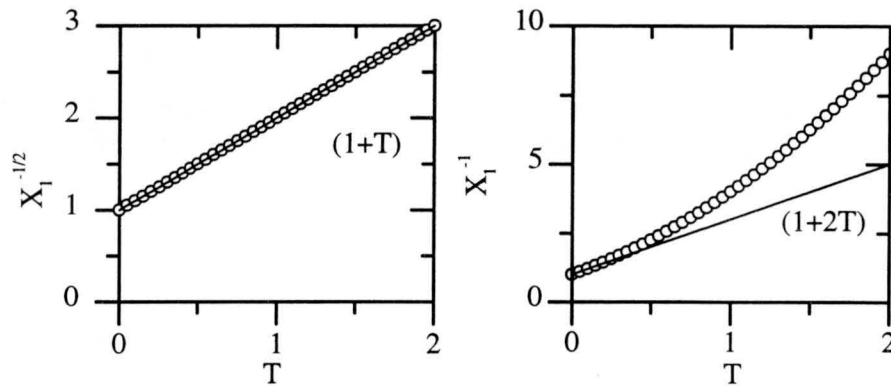


Figura 4.13: Obtención de la velocidad inicial de agregación para el kernel constante. La gráfica izquierda corresponde a la solución según la ecuación 4.5 para el kernel $k_{ij} = cte.$. La gráfica derecha representa la solución aproximada según ecuación 4.8 a tiempos cortos. Las curvas continuas muestran el ajuste correcto en cada caso.

la constante cinética inicial k_{11} , comprobar hasta que grado se acerca un proceso medido a la solución $k_{ij} = cte.$. Si la curva $1/\sqrt{c_1}$ se aproxima a una recta, el proceso en cuestión se comportará prácticamente como la solución $k_{ij} = cte.$. En el caso contrario, la solución mencionada no servirá para la descripción de este proceso.

4.4.2 Parámetros de escalado temporal

Los procesos reales de agregación no se podrán modelar mediante las pocas soluciones analíticas de la ecuación de Smoluchowski conocidas. Para extraer información física de un proceso estudiado es imprescindible recurrir a soluciones aproximadas. Una de estas soluciones, aplicadas en los últimos años con bastante éxito, es la del *escalado temporal*.

El escalado temporal se basa en la hipótesis que, a tiempos largos, no habrá diferencia esencial entre la evolución temporal de los agregados de mayor tamaño. Por ejemplo, la evolución temporal de la concentración de los 34-meros y la de los 35-meros se comportarán prácticamente de la misma manera y rescalando, se puede conseguir que estas curvas se superpongan para formar una única curva maestra llamada *función de escalado*. Esta curva maestra será común para todos los agregados y dependerá únicamente del kernel de agregación. Como el kernel contiene toda la información física del proceso, la función de escalado será, por lo tanto, un fiel reflejo del mecanismo de agregación y servirá para caracterizar y clasificar los distintos procesos de agregación.

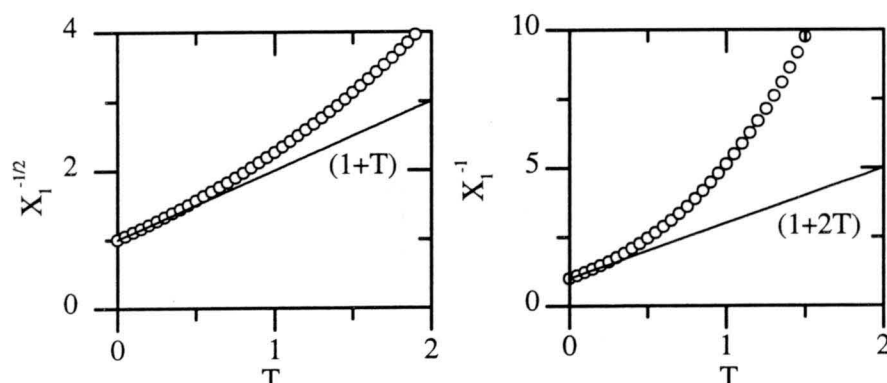


Figura 4.14: Obtención de la velocidad inicial de agregación para el kernel suma. La gráfica izquierda corresponde a la solución según la ecuación 4.5 para el kernel $k_{ij} = cte.$. La gráfica derecha representa la solución aproximada según ecuación 4.8 a tiempos cortos. Las curvas continuas muestran el ajuste correcto en cada caso.

En los apartados siguientes se describe cómo se obtiene la función de escalado y los parámetros correspondientes para las soluciones analíticas conocidas. A continuación, se aplica el protocolo establecido a una medida real y se introduce un parámetro de ajuste que permite obtener las propiedades de escalado temporal a partir de datos experimentales.

Ejemplos conocidos

El seguimiento experimental de un proceso de agregación con el dispositivo SPOS proporciona, además de la concentración total de agregados, la concentración de monómeros, dímeros, trímeros, tetrameros, pentámeros y hexámeros como función del tiempo. El problema consiste ahora en extraer de estos datos la función de escalado y los parámetros correspondientes.

Para mostrar este proceso, se generan datos parecidos a los datos experimentales a partir de las soluciones analíticas para el kernel constante, suma y producto. A continuación, se aplica sobre estos datos el formalismo de escalado temporal y se comparan los resultados con las soluciones conocidas.

Kernel constante La figura 4.16 muestra una distribución de tamaño calculada para el kernel constante, $K_{ij} = 2 = cte.$, a partir de la ecuación 2.16. Los datos corresponden a agregados hasta hexámeros y tiempos hasta $T = 5$, es decir hasta cinco tiempos de agregación t_{agr} .

Para calcular la función de escalado $\Phi(x)$ se recurre a la ecuación 2.93 que se puede considerar como la ecuación principal de escalado temporal para

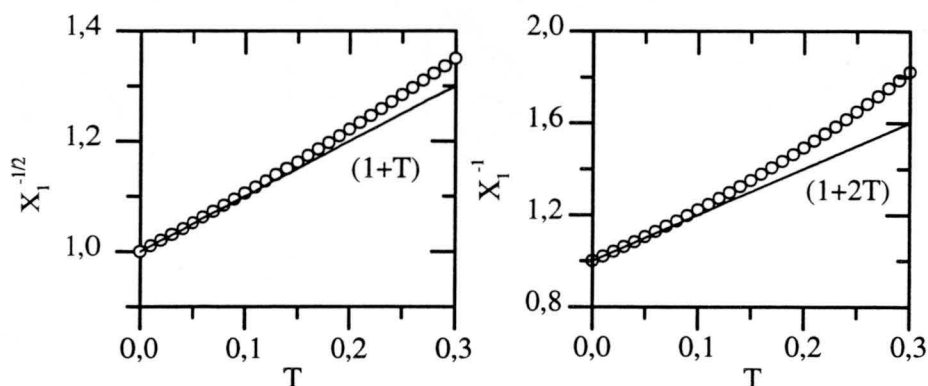


Figura 4.15: Obtención de la velocidad inicial de agregación para el kernel producto. La gráfica izquierda corresponde a la solución según la ecuación 4.5 para el kernel $k_{ij} = cte.$. La gráfica derecha representa la solución aproximada según ecuación 4.8 a tiempos cortos. Las curvas continuas muestran el ajuste correcto en cada caso.

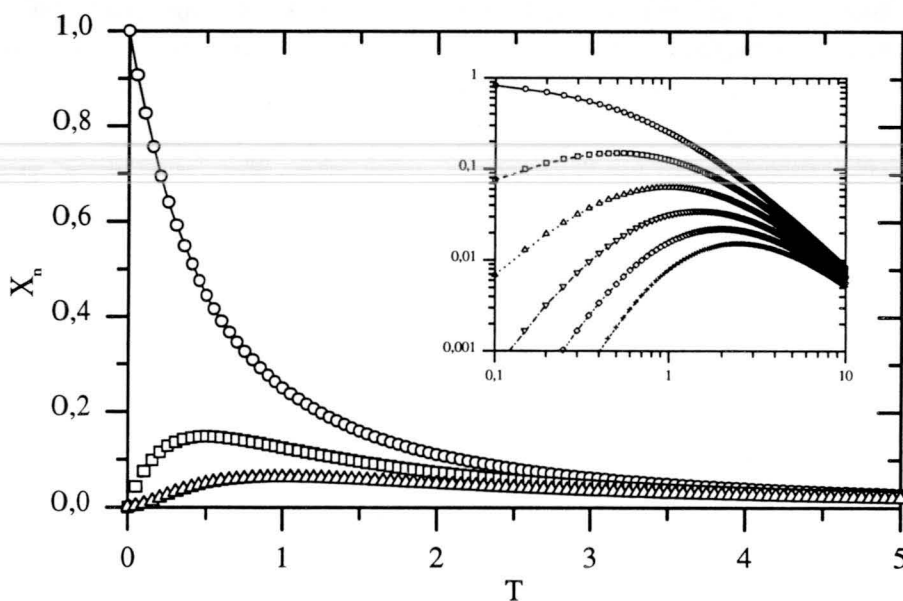


Figura 4.16: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tiempo T para el kernel constante ($K_{ij} = cte.$). Las curvas corresponden a monómeros (\circ), dímeros (\square), trímeros (\triangle), tetrámeros (∇), pentámeros (\diamond) y hexámeros ($+$). La gráfica de la parte superior derecha representa la evolución de las especies en escala logarítmica.

sistemas que conservan la masa total y no conducen a la formación de un gel ($\lambda \leq 1$). De esta ecuación se despeja para la función de escalado

$$\Phi(x) = s(T)^2 X_n(T) \quad \text{donde} \quad x = \frac{n}{s(T)} \quad (4.9)$$

El problema fundamental consiste en identificar la función $s(T)$ y relacionarla con alguna magnitud medible. Según las ecuaciones 2.126 y 2.130, la función $s(T)$ es directamente proporcional a una potencia de los distintos promedios $\langle n_x \rangle$. En el caso del dispositivo SPOS, es accesible el promedio $\langle n_n \rangle$. Su relación con la función $s(T)$ es

$$s \sim \begin{cases} \langle n_n \rangle & \tau < 1 \\ \langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)} & 1 < \tau < 2 \end{cases} \quad (4.10)$$

para un kernel con $\lambda \leq 1$. Obsérvese que la relación exacta depende del exponente τ que caracteriza la forma de la distribución como función del tamaño de los agregados para kernel con $\mu \geq 0$. Su obtención experimental se basa en la ecuación 2.131 que predice para agregados pequeños a tiempos largos

$$X_n(T \gg 1) \sim n^{-\tau} \quad (4.11)$$

Como se puede observar en la figura 2.4, la distribución de tamaño correspondiente al kernel constante alcanza el comportamiento analítico predicho por la ecuación 4.11 a tiempos largos con un exponente $\tau = 0$. Por lo tanto, la función $s(T)$ será directamente proporcional al promedio $\langle n_n \rangle$ tal como lo predice la ecuación 4.10. Este resultado permite ahora calcular la función de escalado $\Phi(x) = s^2 X_n$ y la variable $x = n/s$ a partir de los datos representados en la figura 4.16 y la evolución teórica para $s(T) \sim \langle n_n \rangle = 1 + T$ dada por la ecuación 2.24.

El resultado obtenido se muestra en la figura 4.17. Los valores de la variable x decrecen conforme avanza el tiempo debido a que la función $s(T)$ es siempre creciente en el tiempo. Se observa claramente que las seis curvas, correspondientes a monómeros hasta hexámeros, alcanzan un comportamiento límite similar a tiempos largos, es decir x pequeños, y definen una única curva maestra que, a su vez, coincide con la predicción teórica de la ecuación 2.148, $\Phi(x) = e^{-x}$.

La ecuaciones 2.126 y 2.130 permiten relacionar la función $s(T)$ directamente con el promedio $\langle n_z \rangle$. En este caso no interviene el parámetro τ lo cual evita un paso en la obtención de la función de escalado $\Phi(x)$. La figura 4.18 representa el resultado suponiendo $s(T) \sim \langle n_z \rangle = (1 + 6T + 6T^2)/(1 + 2T)$

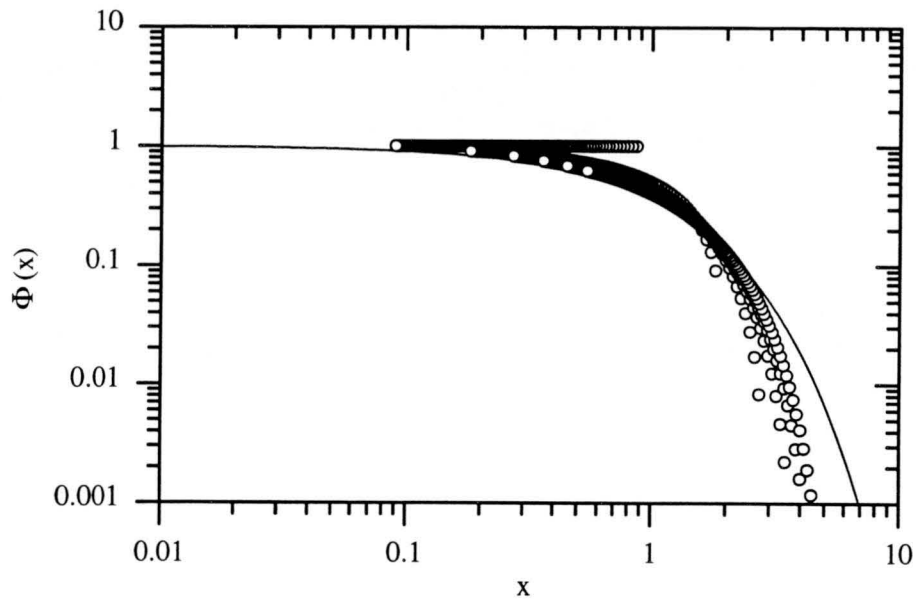


Figura 4.17: Función de escalado $\Phi(x)$ calculada para el kernel constante a partir de datos teóricos. Como función $s(T)$ se utilizó el promedio $\langle n_n \rangle$. La curva continua representa la predicción teórica $\Phi(x) = e^{-x}$

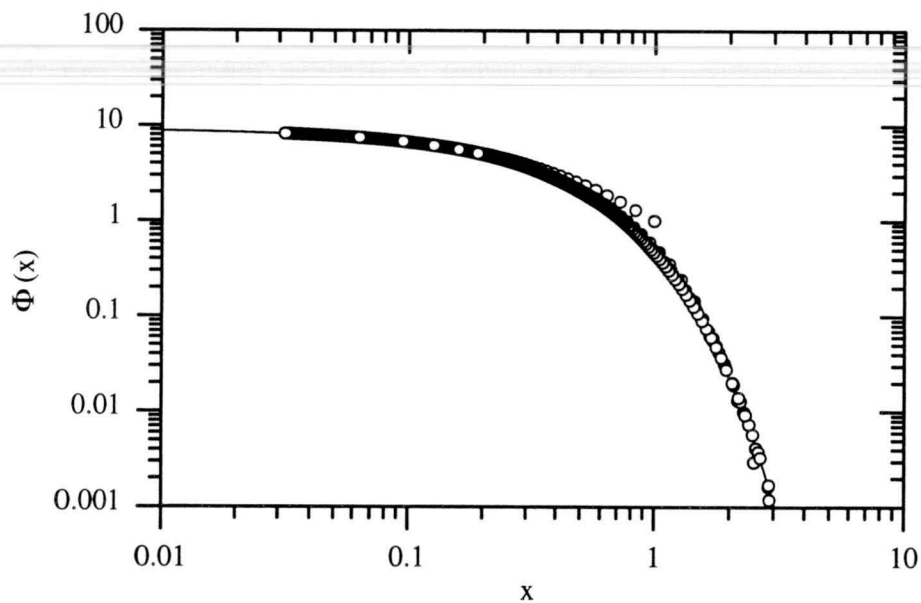


Figura 4.18: Función de escalado $\Phi(x)$ calculada para el kernel constante a partir de datos teóricos. Como función $s(T)$ se utilizó el promedio $\langle n_z \rangle$. La curva continua representa la predicción teórica.

según la ecuación 2.26. Se observa que las seis curvas de la distribución de tamaño hasta hexámeros alcanzan el comportamiento límite en un tiempo muy corto. Únicamente en la curva correspondiente a los monómeros se aprecia una diferencia significativa para los primeros cinco datos. Es evidente que, utilizando el promedio $\langle n_z \rangle$, el escalado temporal se pone de manifiesto bastante antes que en el caso del promedio $\langle n_n \rangle$. Esta observación indica que el escalado temporal se establece durante los primeros instantes de los procesos de agregación cuando estos parten de condiciones iniciales monoméricas [36].

Desgraciadamente, el promedio $\langle n_z \rangle$ no es accesible experimentalmente y, por lo tanto, no queda otro remedio que utilizar el promedio $\langle n_n \rangle$ para el cálculo de las propiedades de escalado temporal. No obstante, la forma de la curva de escalado $\Phi(x)$ y el comportamiento límite de la función $s(T)$ coinciden en ambos casos. Esto implica que las propiedades fundamentales de escalado temporal se pueden conseguir a partir de datos experimentales obtenidos mediante el dispositivo SPOS.

El comportamiento asintótico de las funciones $s(T)$ y $\Phi(x)$ puede ser utilizado para obtener, o por lo menos estimar, los exponentes λ y μ .

Para ello, se evalúa el comportamiento límite de la función $s(T)$ a tiempos largos. La ecuación 2.98 predice para la función $s(T)$ a tiempos largos un crecimiento como una potencia del tiempo según

$$s(T) \sim T^z \quad (4.12)$$

donde $z = 1/(1-\lambda)$. Esta fórmula es válida únicamente para kernel con $\lambda < 1$. En el caso de $\lambda = 1$, el crecimiento es exponencial. Representando la función $s(T)$ en escala logarítmica se puede ajustar una línea recta a tiempos largos cuya pendiente depende únicamente de λ . En el caso del kernel constante, la función $s(T)$ a tiempos largos es directamente proporcional al tiempo y, por consiguiente, se obtendría $z = 1$ y de allí $\lambda = 0$. Este resultado concuerda perfectamente con la teoría que predice para el kernel constante $\lambda = 0$.

El valor del exponente μ no se puede estimar tan fácilmente y en general, es posible asegurar únicamente el signo del mismo. Para ello, se analiza el comportamiento de la función $\Phi(x)$ para argumentos pequeños. Tal como se describe en el apartado 2.1.3 (página 41), la función $\Phi(x)$ presenta un comportamiento creciente para $\mu < 0$, mientras que para $\mu \geq 0$, la función $\Phi(x)$ es constante o decreciente. El kernel constante es un kernel con $\mu = 0$ y, conforme con lo expuesto anteriormente, la función de escalado $\Phi(x)$ no presenta comportamiento creciente alguno para argumentos pequeños, tal como se puede observar en las figuras 4.17 y 4.18.

Kernel suma El análisis de los datos del kernel suma se realiza de la misma manera que el del kernel constante. A partir de la ecuación 2.27 se

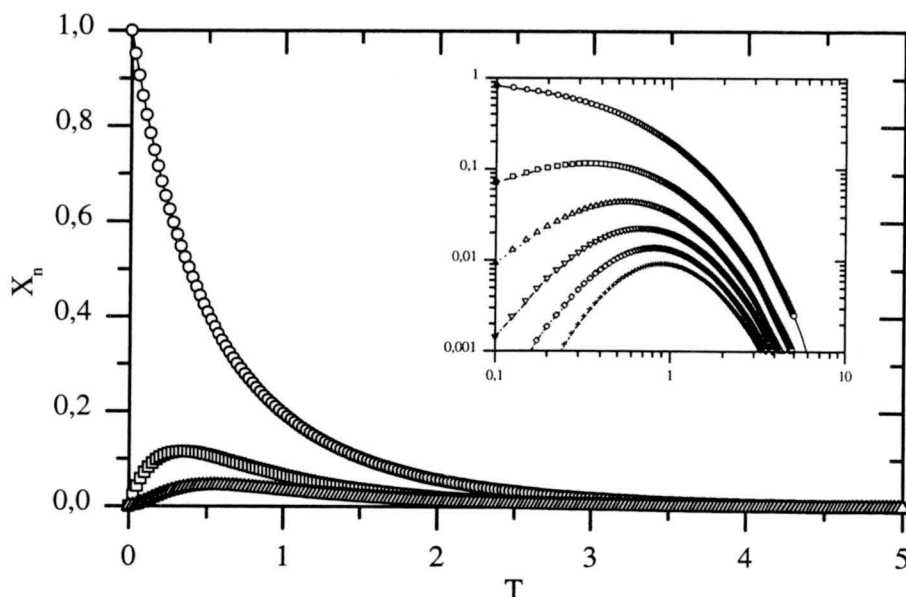


Figura 4.19: distribución de tamaño $X_n(T)$ en función del tiempo T para el kernel suma ($K_{ij} = i + j$). Las curvas corresponden a monómeros (\circ), dímeros (\square), trímeros (\triangle), tetrámeros (∇), pentámeros (\diamond) y hexámeros ($+$). La gráfica de la parte superior derecha representa los mismos datos en escala logarítmica.

calculan "datos" teóricos parecidos a medidas experimentales. La figura 4.19 representa estos datos calculados a partir de la ecuación 2.27 hasta $T = 5$ para agregados hasta hexámeros.

Para identificar la función $s(T)$, es necesario obtener el valor del exponente τ a partir de la representación de la distribución de tamaño como función del tamaño de los agregados. Como se puede observar en la figura 2.7, la distribución alcanza en pocos instantes el comportamiento límite, $X_n \sim n^{-\tau} \sim n^{-1.5}$, predicho por la ecuación 4.11. Esto permite identificar el exponente $\tau = 1.5$.

Utilizando el resultado para τ en la ecuación 4.10, permite relacionar la función $s(T)$ con el promedio $\langle n_n \rangle$ según

$$s(T) \sim \langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)} \sim \langle n_n \rangle^2 \quad (4.13)$$

Sustituyendo el promedio $\langle n_n \rangle$ por su valor teórico se obtiene según la ecuación 2.35

$$s(T) \sim e^{2T} \quad (4.14)$$

Suponiendo ahora que $\lambda \leq 1$, es decir que el proceso estudiado no conduce a la formación de una fase gel, se puede calcular la función de escalado $\Phi(x)$

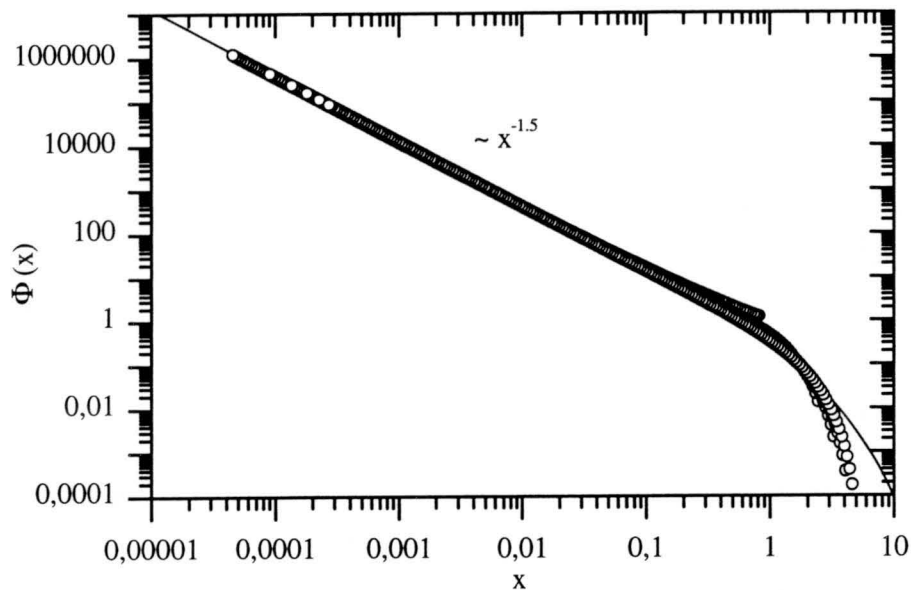


Figura 4.20: Función de escalado $\Phi(x)$ calculada para el kernel suma a partir de datos teóricos. Como función $s(T)$ se utilizó el promedio $\langle n_n \rangle$. La curva continua representa la predicción teórica $\Phi(x) = x^{-1.5}e^{-x/2}/\sqrt{2\pi}$

según la ecuación 4.9. La figura 4.20 muestra el resultado correspondiente. Igual que en el caso del kernel constante, los datos se aproximan de forma inmediata a la curva teórica, $\Phi(x) = x^{-1.5}e^{-x/2}/\sqrt{2\pi}$, dada por la ecuación 2.156.

Otra posibilidad de identificar la función $s(T)$ consiste en suponer que es proporcional al promedio $\langle n_z \rangle$ según las ecuaciones 2.126 y 2.130. En este caso se obtiene $s(T) \sim \langle n_z \rangle \sim -2e^T + 3e^{2T}$. Esta relación predice el mismo comportamiento a tiempos largos que la relación utilizada anteriormente, es decir $s(T) \sim e^{2T}$. La figura 4.21 representa la función de escalado correspondiente a este caso. Como es de esperar, el resultado obtenido coincide con el resultado anterior e, igual que en el caso del kernel constante, el escalado se establece en pocos instantes.

El valor de λ se puede obtener a partir de la ecuación 4.14 que establece para la función $s(T)$ un crecimiento exponencial. Comparando este resultado con la ecuación 2.97 se establece fácilmente que $\lambda = 1$.

Dado que la función de escalado $\Phi(x)$ decrece para argumentos pequeños, se puede asegurar únicamente que el exponente μ no puede ser negativo, es decir $\mu \geq 0$. Este resultado concuerda perfectamente con la predicción teórica $\mu = 0$ para el kernel suma.

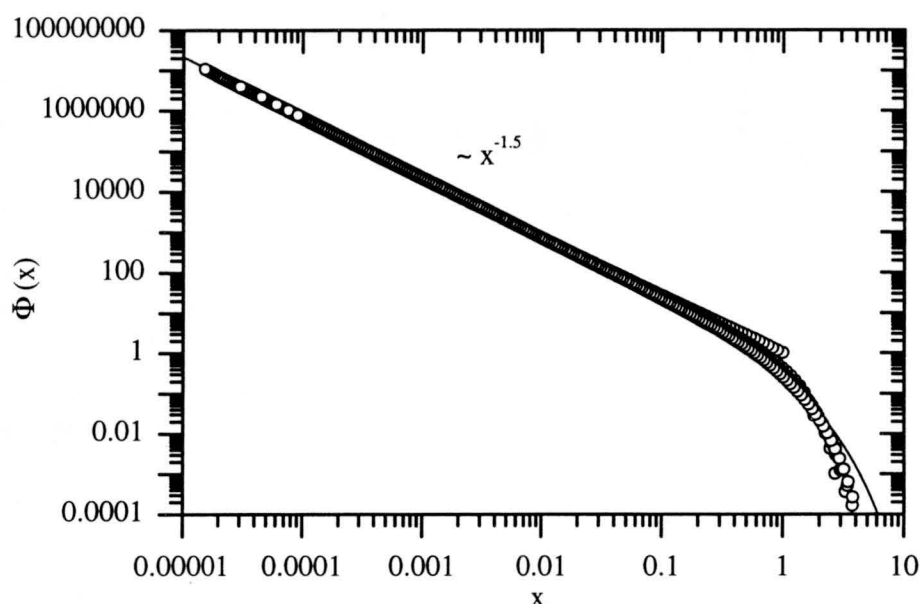


Figura 4.21: Función de escalado $\Phi(x)$ calculada para el kernel suma a partir de datos teóricos. Como función $s(T)$ se utilizó el promedio $\langle n_z \rangle$. La curva continua representa la predicción teórica.

Kernel producto El kernel producto presenta la característica de que conduce a la formación de una fase gel. Como se puede observar en la figura 2.10, la distribución de tamaño alcanza cerca del tiempo de gelación un comportamiento descrito por un exponente $\tau = 2.5$. En este caso, la ecuación 2.145 permite expresar función $s(T)$ únicamente en términos de los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ y no es posible relacionarla con el promedio $\langle n_n \rangle$. Esto impide el tratamiento de los datos como en los casos anteriores, dado que los promedios $\langle n_w \rangle$ y $\langle n_z \rangle$ no son experimentalmente accesibles. No obstante, en el apartado 2.1.4 (página 53) se demuestra la existencia de escalado temporal también en este caso.

Distribuciones de tamaño: Resultados experimentales

Para el análisis de datos reales, obtenidos mediante el dispositivo SPOS, se puede utilizar el procedimiento descrito en los apartados anteriores. Este procedimiento se basa en la obtención del exponente τ a partir de la distribución de tamaño. El exponente τ se utiliza entonces para relacionar el promedio $\langle n_n \rangle$ con la función $s(T)$. Una vez identificada $s(T)$, se procede al cálculo de la función de escalado $\Phi(x)$ y de los parámetros λ y μ .

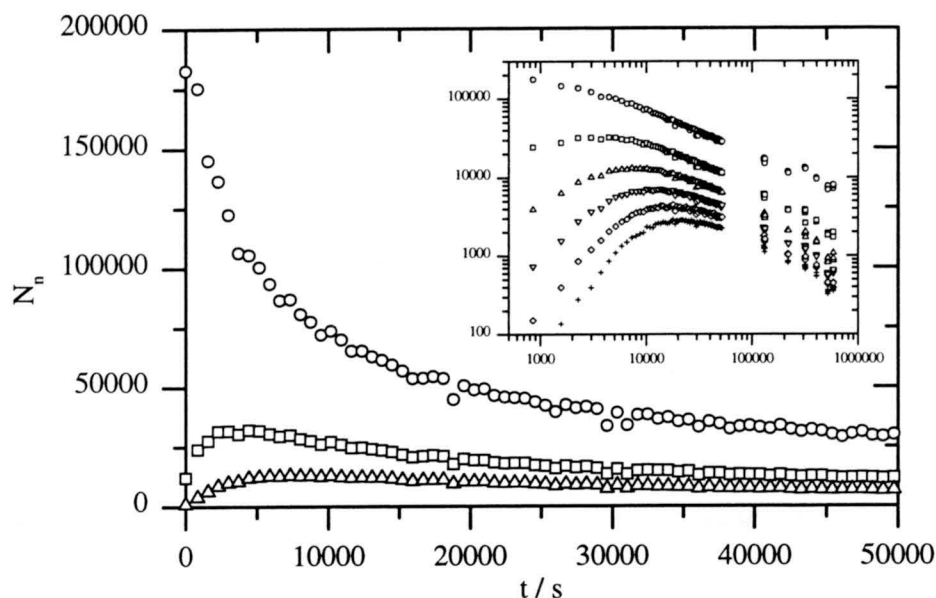


Figura 4.22: distribución de tamaño N_n en función del tiempo t para las partículas AS8 completamente recubiertas por la proteína BSA. La agregación se indujo aumentando la concentración de cloruro potásico a 1.0 M y fijando el pH en 5.0 mediante un tampón de acetato de baja fuerza iónica. La temperatura fue estabilizada en 21° C. Las curvas corresponden a monómeros (\circ), dímeros (\square), trímeros (\triangle), tetrámeros (∇), pentámeros (\diamond) y hexámeros ($+$). La gráfica en la parte superior derecha representa las mismas curvas en escala logarítmica.

Método basado en la obtención del exponente τ : La figura 4.22 recoge la distribución de tamaño para partículas AS8 agregadas a una concentración de cloruro potásico de 1.0 M y un pH de 5.0, fijado mediante un tampón de acetato de baja fuerza iónica. Las partículas se encuentran completamente recubiertas por la proteína BSA. La temperatura fue estabilizada en $(21 \pm 1)^\circ \text{C}$.

Para obtener el exponente τ , se representa la distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados n . La figura 4.23 muestra esta representación en escala logarítmica para los tiempos $t_1 = 131 \text{ ks}$, $t_2 = 402 \text{ ks}$ y $t_3 = 514 \text{ ks}$. En los tres casos, se observa una ley de potencias, $N_n(t \gg t_{agr}) \sim n^{-\tau}$, tal como predice la ecuación 2.131 para kernel con $\mu \geq 0$. Ajustando una línea recta a las tres curvas, se obtienen los exponentes $\tau_1 = (1.42 \pm 0.02)$, $\tau_2 = (1.53 \pm 0.06)$ y $\tau_3 = (1.65 \pm 0.08)$ para los tres tiempos, respectivamente.

Se observa un ligero aumento en τ conforme avanza el tiempo. Esto significa que el proceso de agregación correspondiente no ha alcanzado todavía

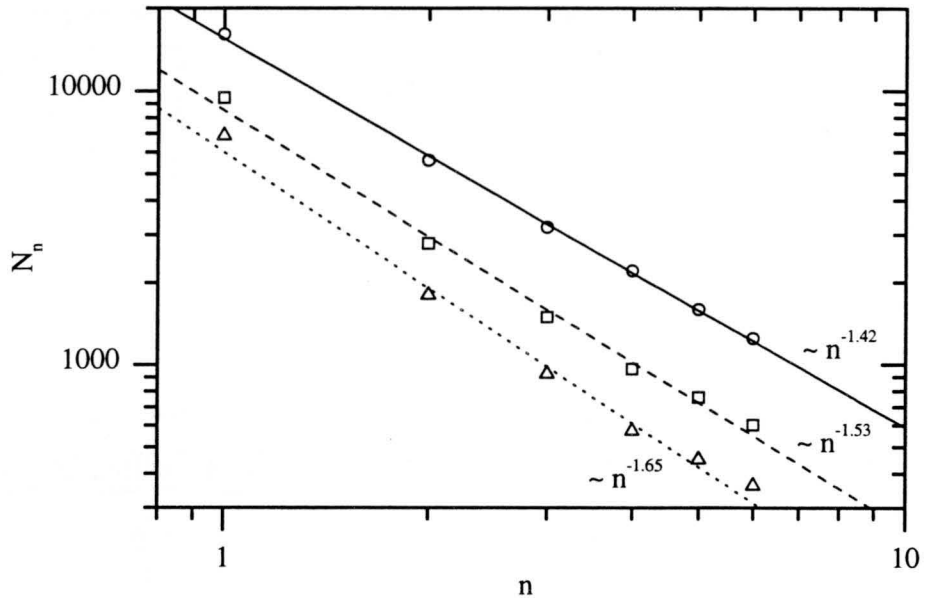


Figura 4.23: distribución de tamaño N_n en función del tamaño n de los agregados para las partículas AS8 completamente recubiertas por la proteína BSA. La agregación se indujo aumentando la concentración de cloruro potásico a 1.0 M y fijando el pH en 5.0 mediante un tampón de acetato de baja fuerza iónica. La temperatura fue estabilizada a 21° C. Las curvas corresponden a los tiempos $t_1 = 131$ ks (\circ), $t_2 = 402$ ks (\square) y $t_3 = 514$ ks (\triangle). Las líneas (—), (---) y (- - -) representan los mejores ajustes con los exponentes correspondientes $\tau_1 = 1.42$, $\tau_2 = 1.53$ y $\tau_3 = 1.65$.

su comportamiento límite y el valor de τ no se puede obtener de estos datos. No obstante, esto no es del todo cierto, dado que se detecta también un aumento significativo en el error experimental. Este aumento se debe fundamentalmente a la disminución del número de partículas detectadas y al correspondiente empeoramiento en la estadística. Considerando ahora que los valores de τ_2 y τ_3 coinciden, dentro de sus respectivos márgenes de error, no se puede hablar de una clara tendencia creciente sino más bien del comienzo del comportamiento límite. Partiendo de esta hipótesis un valor aceptable para τ sería el promedio de los valores de τ_2 y τ_3 , resultando en $\tau = (1.59 \pm 0.07)$.

Una vez identificado τ , se procede al cálculo de la función de escalado $s(t)$ a partir del promedio $\langle n_n \rangle$ según la ecuación 2.130 que establece para

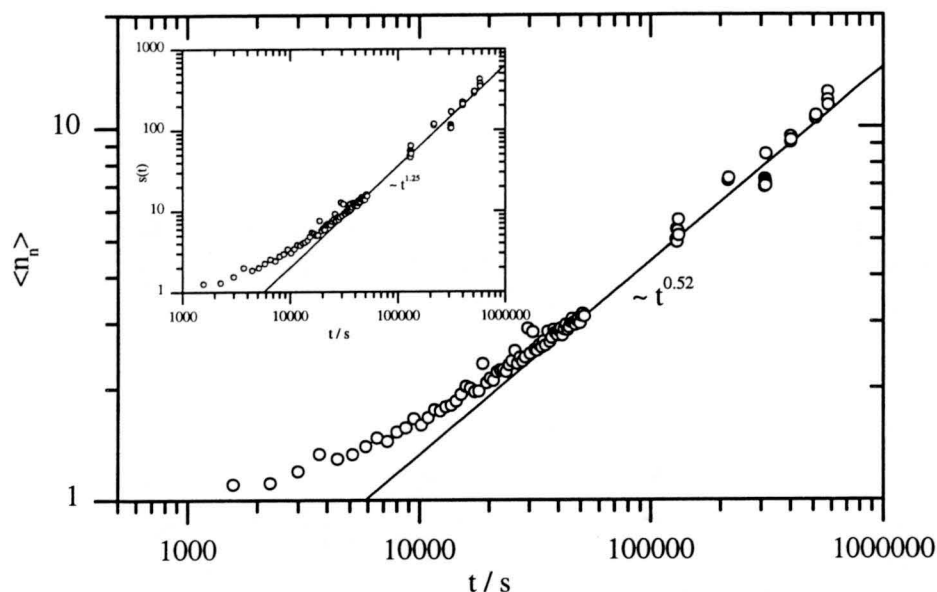


Figura 4.24: Tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$ en función del tiempo para los datos de la figura 4.22. La gráfica en la parte superior izquierda muestra la función de escalado $s(t)$ calculada como $\langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)}$. Las líneas continuas representan el comportamiento asintótico de ambas curvas.

kernel con $\tau < 2$ que no conducen a la formación de una fase gel ($\lambda \leq 1$)

$$s \sim \begin{cases} \langle n_n \rangle & \tau < 1 \\ \langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)} & 1 < \tau < 2 \end{cases} \quad (4.15)$$

La figura 4.24 muestra la evolución temporal del promedio $\langle n_n \rangle$, calculado como cociente entre el número inicial de partículas y el número total de agregados en cada instante del tiempo. La curva parte del valor unidad, dado que todos los experimentos presentados en esta tesis parten de condiciones iniciales monoméricas. A tiempos largos, la curva alcanza un comportamiento límite en forma de potencia en el tiempo

$$\langle n_n \rangle \sim t^w \quad (4.16)$$

representado en la gráfica por una línea continua. Para el exponente w se obtiene un valor de $w = (0.52 \pm 0.02)$. Elevando el promedio $\langle n_n \rangle$ a

$$\alpha = \frac{1}{2 - \tau} \quad (4.17)$$

se obtiene finalmente la función

$$s(t) \sim \langle n_n \rangle^\alpha \sim \langle n_n \rangle^{\frac{1}{2-\tau}} \quad (4.18)$$

que muestra la gráfica en la parte superior izquierda de la figura 4.24. Para el valor de α se calcula $\alpha = (2.4 \pm 0.4)$.²

Una vez identificada la función $s(t)$, se puede proceder al cálculo del parámetro de homogeneidad λ . Para ello, se utiliza la relación 2.98, válida para kernel con $\lambda < 1$, que establece

$$s(t) \sim t^z \quad (4.19)$$

donde $z = 1/(1 - \lambda)$. Combinando esta relación con las ecuaciones 4.16 y 4.18 se obtiene la relación siguiente entre los exponentes w , α y λ

$$w \alpha (1 - \lambda) = 1 \quad (4.20)$$

de donde se despeja para $\lambda = (0.20 \pm 0.16)$.

Una vez conocida la función $s(t)$, se puede calcular la función $\Phi(x)$ directamente a partir de su definición dada por la ecuación 2.93

$$\Phi(x) = s(t)^2 X_n(t) = s(t)^2 \frac{N_n(t)}{N_0} \quad (4.21)$$

donde $x = n/s(t)$.

La figura 4.25 muestra la función de escalado obtenida para los datos representados en la figura 4.22. Se observa que las seis curvas diferentes de la figura 4.22 colapsan en una única curva maestra y prácticamente todos los puntos experimentales se alinean a lo largo de esta misma curva. Esto demuestra que la función de escalado $\Phi(x)$ se puede considerar como una distribución reducida de tamaño que caracteriza un proceso de agregación.

Para analizar la congruencia de los parámetros obtenidos con la correspondiente predicción teórica, se puede analizar el comportamiento límite de la función $\Phi(x)$ que se conoce únicamente para argumentos grandes y pequeños.

Para argumentos grandes, el comportamiento de la función $\Phi(x)$ viene dado por la ecuación 2.105 que es válida para $0 \leq \nu < 1$ y predice

$$\Phi(x \gg 1) \approx x^{-\lambda} e^{-cx} \quad (4.22)$$

Como se puede observar, este comportamiento es independiente del exponente μ . La gráfica en la parte inferior izquierda de la figura 4.25 muestra la

²El incremento tan considerable en el error se debe a la proximidad del valor de $\tau = 1.59$ al valor 2.

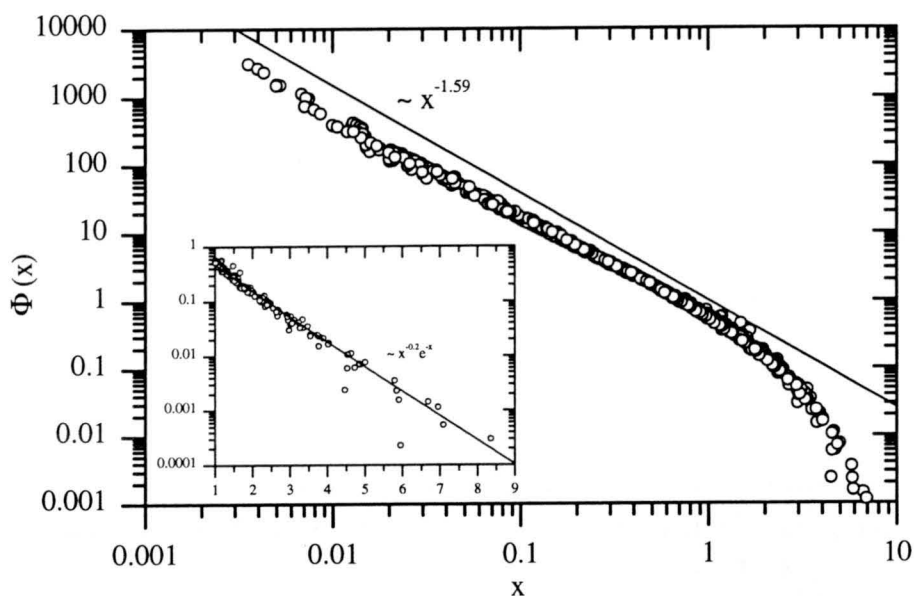


Figura 4.25: Función de escalado $\Phi(x)$ calculada para los datos de la figura 4.22 utilizando como función $s(t)$ el promedio $\langle n_n \rangle^{1/(2-\tau)}$. La curva continua representa la predicción teórica para argumentos pequeños $\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau}$. La gráfica de la parte inferior izquierda muestra el comportamiento de $\Phi(x)$ para argumentos grandes en escala semilogarítmica. La curva continua corresponde a la predicción teórica $\Phi(x \gg 1) \sim x^{-\lambda} e^{-cx}$.

función de escalado experimental para argumentos grandes en escala semilogarítmica. Se puede observar que la relación teórica, representada por la curva continua, se cumple perfectamente.

A continuación, se analiza el comportamiento de la función $\Phi(x)$ para argumentos pequeños. Como se puede observar en la figura 4.25, la función de escalado experimental muestra un comportamiento decreciente. Esto implica según los argumentos explicados en la página 41 que este proceso de agregación corresponde a un kernel con $\mu \geq 0$. En este caso, las ecuaciones 2.113 y 2.116 predicen, para kernel que no conducen a la formación de una fase gel ($\lambda \leq 1$),

$$\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau} \quad (4.23)$$

donde $\tau \leq \lambda + 1$. Como se puede observar en la figura 4.25, el comportamiento límite de la función $\Phi(x)$ para argumentos pequeños concuerda con esta relación teórica que predice un comportamiento en forma de una ley de potencias. El único problema que surge con esta interpretación se encuentra en la condición $\tau \leq \lambda + 1$, dado que los valores obtenidos para τ y λ son

(1.59 ± 0.07) y (0.20 ± 0.16), respectivamente. Una posible explicación de esta discordancia reside en una posible acumulación de errores experimentales. En un primer lugar, se podría pensar que la distribución de tamaño no haya alcanzado todavía su verdadero comportamiento límite para tiempos grandes y, por consiguiente, el valor obtenido para τ no corresponde al valor verdadero. Otra posibilidad de explicar las diferencias observadas consiste en los errores experimentales acumuladas en la obtención del promedio $\langle n_n \rangle$. Este promedio se calcula dividiendo el número total de partículas monoméricas por el número total de agregados detectados. Conforme avanza el tiempo, el número total de agregados disminuye y los errores experimentales y estadísticos cometidos en la obtención del promedio $\langle n_n \rangle$ crecen con el tiempo. Además, ha de considerarse también el efecto de la sedimentación que afectaría preferentemente a los agregados de un tamaño mucho mayor que el tamaño medio. Otra posible fuente de error sería la posible ruptura de los agregados de un tamaño elevado cuando estos atraviesan los tubos de inyección del dispositivo. En este caso, el promedio $\langle n_n \rangle$ detectado será menor que el promedio real y, por lo tanto, el valor real de λ mayor que el valor detectado. No obstante, hay que destacar que la distribución de tamaño escala perfectamente y, salvo la condición de $\tau \leq \lambda + 1$ que se puede explicar como consecuencia de errores experimentales, se cumplen todas las predicciones de la teoría de escalado.

Método alternativo sin conocimiento previo del exponente τ : El procedimiento para el cálculo de las funciones de escalado $s(t)$ y $\Phi(x)$ descrito en el apartado anterior se basa en la estimación del exponente τ . Todos los cálculos sucesivos se harían imposible sin previo conocimiento de este parámetro.

Generalmente, el exponente τ se obtiene a partir del comportamiento límite de la distribución de tamaño para agregados pequeños. En el caso del kernel suma, la distribución de tamaño alcanza este comportamiento límite de una manera casi inmediata. En la figura 2.7 se observa que la distribución alcanza su comportamiento límite ($X_n \sim n^{-\tau}$ con $\tau = 1.5$) tras dos tiempos de agregación.

Desgraciadamente, esto no es siempre así y la distribución de tamaño no siempre alcanza su comportamiento límite de una manera tan rápida. En el caso del kernel constante, por ejemplo, se observa que la distribución de tamaño alcanza su comportamiento límite ($X_n \sim n^{-\tau}$ con $\tau = 0$) muy lentamente (ver figura 2.4) y ni siquiera al cabo de 50 tiempos de agregación, la distribución es completamente plana.

Esto demuestra las dificultades que presenta el procedimiento descrito

anteriormente. Por consiguiente, se requiere otro procedimiento para la obtención de las propiedades de escalado temporal que no estime el exponente τ a partir de la distribución de tamaño.

Para ello, se parte de la ecuación 4.15 que permite expresar la función $s(t)$ como potencia del promedio $\langle n_n \rangle$. Esta ecuación establece que

$$s(t) \sim \langle n_n \rangle^\alpha \quad \text{donde} \quad \alpha = \begin{cases} 1 & ; \quad \tau < 1 \\ \frac{1}{2 - \tau} & ; \quad 1 < \tau < 2 \end{cases} \quad (4.24)$$

y es válida para kernel que no conducen a la formación de geles ($\lambda \leq 1$).

La distribución de tamaño muestra su comportamiento de escalado temporal únicamente con la función $s(t)$ elegida correctamente. Este hecho permite utilizar el exponente α como parámetro de ajuste que se varía hasta encontrar la función de escalado $\Phi(x)$. Una vez encontradas las funciones de escalado $s(t)$ y $\Phi(x)$, se procede, como en el caso anterior, al cálculo de los exponentes de escalado τ y λ y la estimación de μ .

Para mostrar la validez de este procedimiento, se analizan los mismos datos que sirvieron de ejemplo para el procedimiento anterior. La figura 4.26 muestra la función de escalado $\Phi(x)$ obtenida en función del parámetro de ajuste α . Para valores pequeños de α , la distribución de tamaño no escala, dado que se observan varias curvas bien separadas. Para valores de α entre 2.0 y 2.5 la distribución de tamaño escala claramente y todas las curvas se superponen para formar una única curva maestra. Para valores superiores de α se detectan discontinuidades en las curvas y, por consiguiente, la distribución de tamaño no escala. Esto significa que existe un único valor de α para el que se manifiesta el escalado.

En este caso, el valor de α que mejor escala la distribución de tamaño es $\alpha = (2.3 \pm 0.2)$. El error experimental de α se elige de tal forma que los posibles valores de α abarquen todo intervalo de α para el que se observa el escalado temporal en un grado suficiente. Dado que el valor de α , determinado mediante este procedimiento, coincide perfectamente con el valor de α calculado anteriormente, se obtienen para las funciones de escalado $s(t)$ y $\Phi(x)$ prácticamente las mismas curvas que se muestran en las figuras 4.24 y 4.25, respectivamente.

El valor del exponente τ se despeja a partir de la ecuación 4.18, resultando en $\tau = (1.57 \pm 0.04)$. Utilizando el valor conocido del exponente $w = (0.52 \pm 0.02)$ que describe el comportamiento asintótico del promedio $\langle n_n \rangle$ en la ecuación 4.20, se obtiene para el parámetro de homogeneidad $\lambda = (0.16 \pm 0.10)$. A partir del comportamiento de la función de escalado para argumentos pequeños se concluye que $\mu \geq 0$.

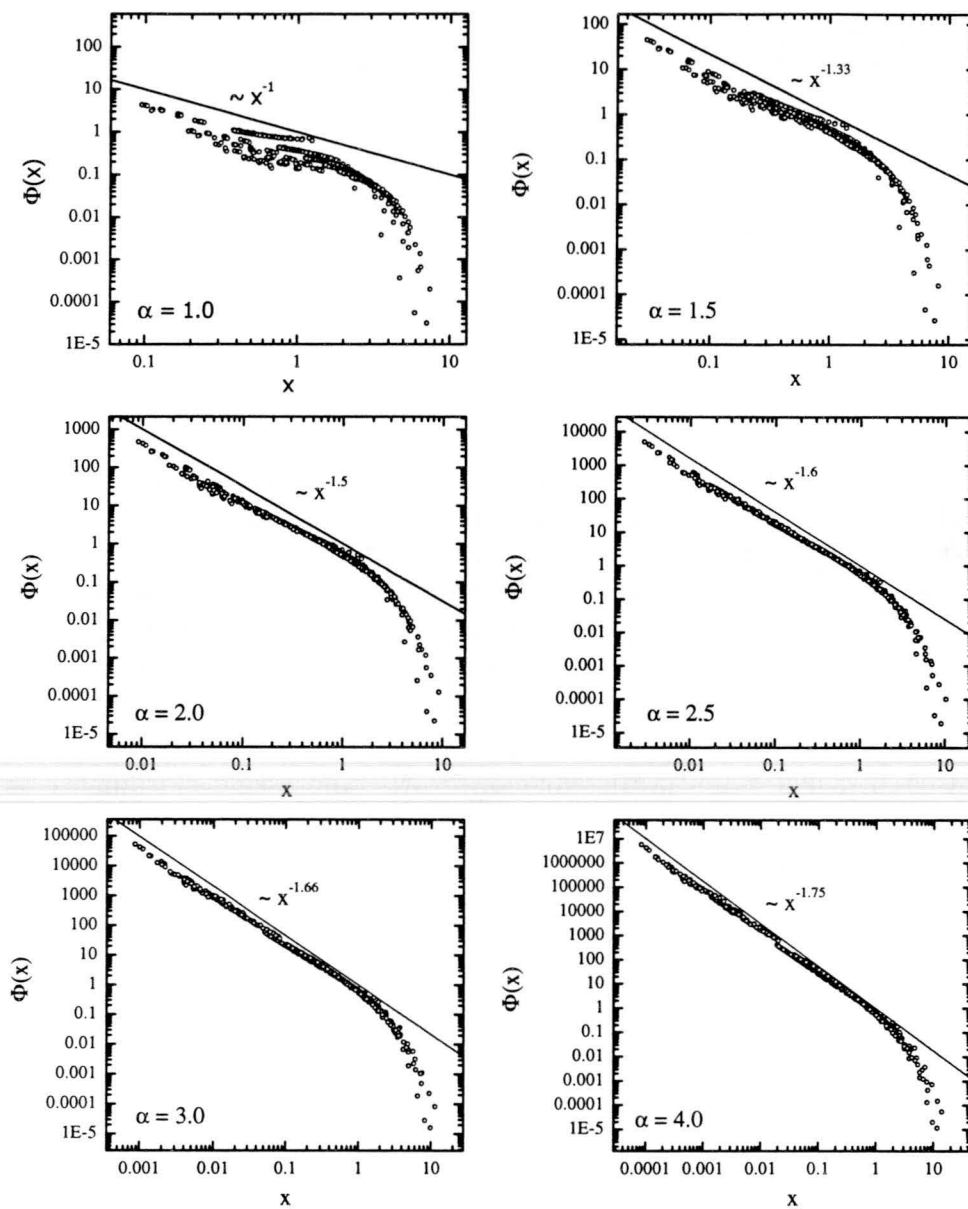


Figura 4.26: Función de escalado $\Phi(x)$ calculada para los datos de la figura 4.22 utilizando como función $s(t)$ el promedio $\langle n_n \rangle^\alpha$. La curva continua representa la predicción teórica para argumentos pequeños $\Phi(x \ll 1) \sim x^{-\tau}$ donde $\tau = 2 - 1/\alpha$.

Tabla 4.3: Comparación de los parámetros de escalado temporal obtenidos mediante los métodos basados en la obtención de τ y α .

parámetro	método basado en τ	método basado en α
τ	1.59 ± 0.07	1.57 ± 0.04
α	2.4 ± 0.4	2.3 ± 0.2
λ	0.20 ± 0.16	0.16 ± 0.10
μ	≥ 0	≥ 0

La tabla 4.3 reúne los valores de los exponentes característicos de escalado temporal calculados mediante ambos métodos. Como se puede observar, todos los valores coinciden dentro de sus respectivos márgenes de error. Esto demuestra que ambos métodos son válidos y permiten obtener las características de escalado temporal de una manera equivalente.

Capítulo 5

AGREGACIÓN CONTROLADA POR FUERZAS DE TIPO DLVO

En este capítulo se estudiarán fenómenos de agregación que tienen lugar únicamente bajo la influencia de las fuerzas consideradas en la teoría clásica de la estabilidad coloidal, generalmente conocida como teoría DLVO. Esta teoría considera dos tipos de interacciones, una fuerza atractiva de tipo London-van der Waals y otra fuerza repulsiva de origen electrostático.

Las fuerzas de tipo London-van der Waals dependen fundamentalmente de los materiales constituyentes de las partículas y del medio de suspensión. Esto hace que prácticamente no pueden ser modificadas para un sistema experimental dado. Las fuerzas repulsivas, causadas por el solapamiento de la doble capa eléctrica, dependen principalmente de dos parámetros, la concentración de iones en el medio de suspensión y la densidad de carga superficial de las partículas suspendidas. En este capítulo se estudiará la influencia de ambos parámetros en los procesos de agregación.

5.1 Dependencia con la concentración inicial de partículas

Todos los modelos conocidos para la descripción teórica de los procesos de agregación consideran únicamente reacciones binarias entre las partículas, estando por tanto su intervalo de validez limitado a sistemas muy diluidos. Antes de comenzar el estudio de los procesos de agregación, es conveniente comprobar bajo que condiciones experimentales se cumple esta hipótesis y los procesos estudiados son independientes de la concentración inicial de

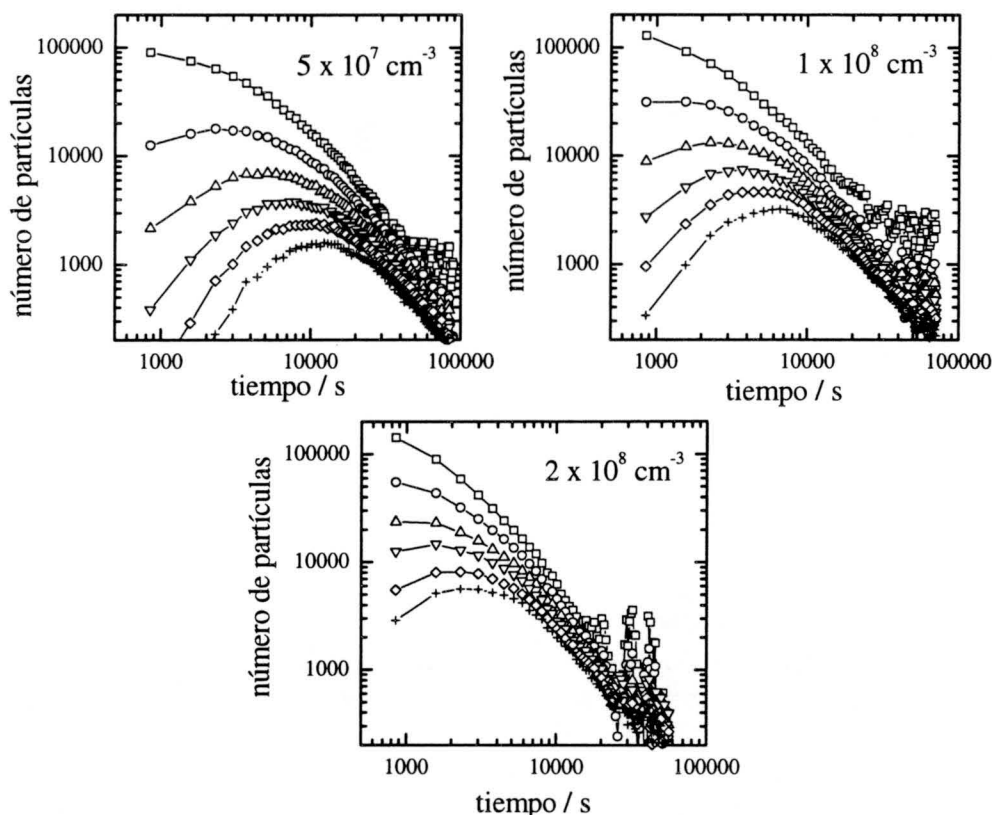


Figura 5.1: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS8, agregada a pH 5.7, 0.5 M KCl y distintas concentraciones iniciales de partículas. Los datos de (\square) hasta ($+$) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

partículas.

5.1.1 Condiciones experimentales y distribuciones de tamaño obtenidas

Para esta comprobación, se utilizó la muestra AS8 que se agregó a una concentración inicial de partículas monoméricas de 0.5 , 1 y $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. El proceso de agregación se inició elevando la concentración salina a 0.5 M KCl . El pH de la fase acuosa se estabilizó en 5.7 mediante un tampón de fosfato. Bajo estas condiciones se espera que las muestras agreguen en el régimen de agregación rápida.

La figura 5.1 muestra las distribuciones de tamaño obtenidas mediante el dispositivo SPOS. Se observa para las tres concentraciones el comporta-

miento típico esperado para agregación rápida. Las partículas monoméricas desaparecen monótonamente mientras que las curvas correspondientes a los agregados de mayor tamaño muestran un máximo. Este máximo se explica como consecuencia de las condiciones iniciales monoméricas, i. e. los agregados tienen que formarse antes de que desaparezcan al reaccionar con otros agregados. A tiempos muy largos, el comportamiento de las curvas no se puede distinguir claramente debido al aumento de los errores experimentales que vienen causados por la disminución en el número de partículas detectadas. No obstante, se puede apreciar que la evolución temporal de las concentraciones de todos los agregados alcanza rápidamente un comportamiento límite muy parecido en los tres casos estudiados. La única diferencia, que claramente distingue los tres casos, es que los procesos de agregación avanzan más rápidamente a concentraciones iniciales de partículas más elevadas. Esto es una consecuencia directa del incremento en la concentración de partículas y no necesariamente está relacionado con un cambio en las constantes cinéticas de agregación.

5.1.2 Constante inicial de agregación

Para aclarar este aspecto es conveniente calcular la constante cinética k_{11} que, junto con la concentración inicial de partículas, determina la escala temporal de los procesos de agregación (ver ecuación 2.4).

Para ello, se representa la inversa de la raíz cuadrada de la concentración de los monómeros como función del tiempo tal como muestra la figura 5.2. En todos los casos se observa una dependencia inicial perfectamente lineal. Únicamente a tiempos largos, los errores experimentales y el empeoramiento en la estadística del conteo provocan una fluctuación de los datos alrededor de la línea recta ajustada. De la pendiente de la misma, se obtiene la constante cinética k_{11} según el método descrito en la sección 4.4.1.

Los resultados obtenidos se resumen en forma gráfica en la figura 5.3 que representa la constante cinética k_{11} como función de la concentración inicial de partículas. En los tres casos estudiados, los valores k_{11} están muy cerca de $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, generalmente aceptado para procesos de agregación rápida [41].

También se aprecia que los valores obtenidos disminuyen ligeramente conforme aumenta la concentración inicial de partículas. Esta tendencia no es muy pronunciada y, dentro de los márgenes de error, tampoco es significativa. Por este motivo, la constante inicial de agregación k_{11} se puede considerar independiente de la concentración inicial de partículas.

El número reducido de datos experimentales en un intervalo tan pequeño de concentraciones estudiadas se debe a las limitaciones del dispositivo que

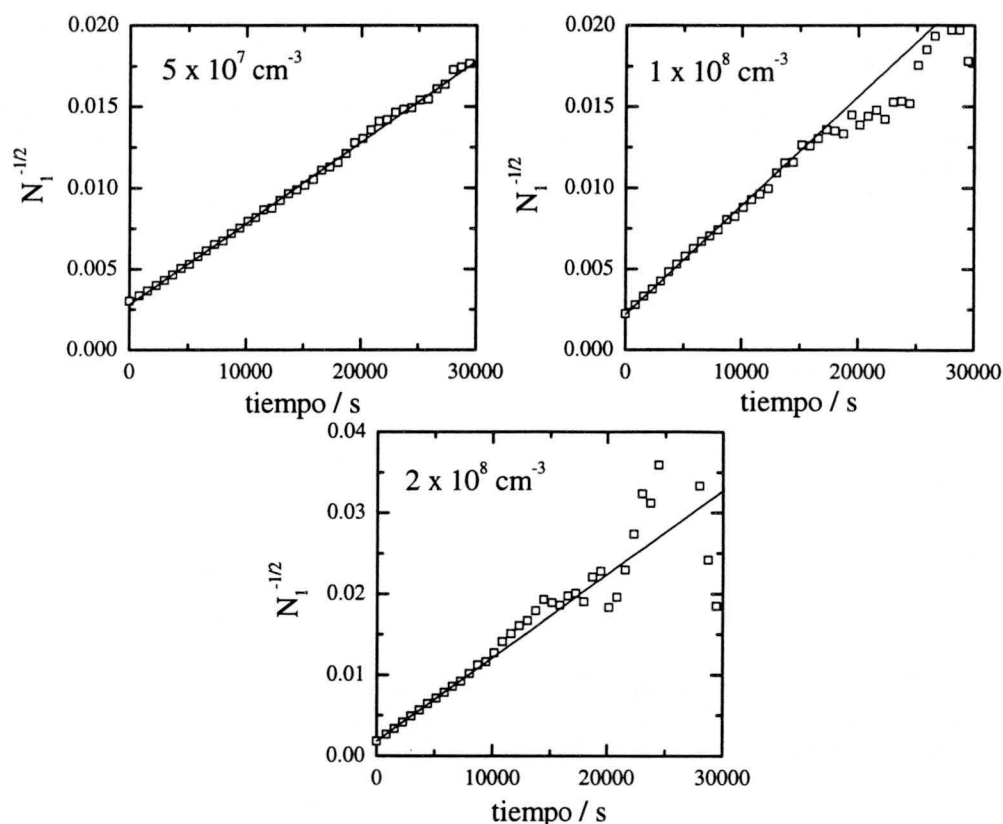


Figura 5.2: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

no permiten extender el intervalo de concentraciones sin perder fiabilidad estadística o la condición de detección individualizada de las partículas.

5.1.3 Comparación con soluciones analíticas

Para un análisis más detallado de los datos es conveniente normalizar los mismos según la ecuación 2.4. Esta normalización del tiempo y de la concentración de los agregados permite comparar las distribuciones de tamaño entre sí y contrastarlos con soluciones analíticas conocidas.

Las figuras 5.4 y 5.5 representan los datos normalizados junto con las soluciones correspondientes a los kernel constante y suma, respectivamente. Se observa claramente que las distribuciones experimentales de tamaños se pueden describir satisfactoriamente mediante la solución correspondiente al kernel constante. El kernel suma reproduce los datos únicamente a tiempos

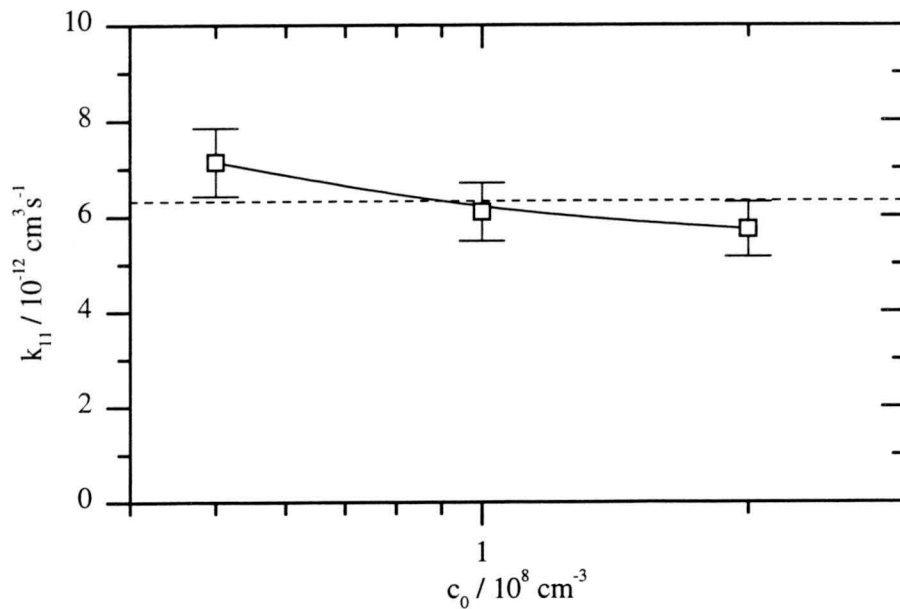


Figura 5.3: Constante inicial de agregación k_{11} como función de la concentración inicial de partículas. La línea continua sirve únicamente de guía al ojo. La línea discontinua representa el promedio de los tres valores.

muy cortos mientras que a tiempos largos falla por completo.

Otra posibilidad de contrastar los datos con las soluciones conocidas consiste en representar la concentración normalizada de un tipo de agregado en función de la de otro. Este tipo de representación ofrece dos ventajas. En primer lugar, depende únicamente de la normalización en concentración y en segundo lugar, no precisa conocimientos sobre la escala de tiempo.

La figura 5.6 muestran la concentración normalizada de los dímeros como función de la de los monómeros. Se observa que en los tres casos estudiados, los datos experimentales se pueden describir muy satisfactoriamente por la solución del kernel constante. Este tipo de representación pone de manifiesto que la solución del kernel suma no describe, ni siquiera, los primeros instantes de agregación que corresponden a concentraciones de monómeros elevados, i. e. a la parte derecha de cada gráfica. La representación de la concentración normalizada de los trímeros como función de la de los dímeros confirma esta hipótesis (ver figura 5.7). Cabe destacar que esta conclusión no se podría haber deducido directamente a partir de la representación de las distribuciones de tamaño como función del tiempo.

El hecho de que los datos se aproximen a la solución del kernel constante en los tres casos estudiados muestra que no existe diferencia significativa entre ellos. Por lo tanto, también de la forma de las distribuciones de tamaño se

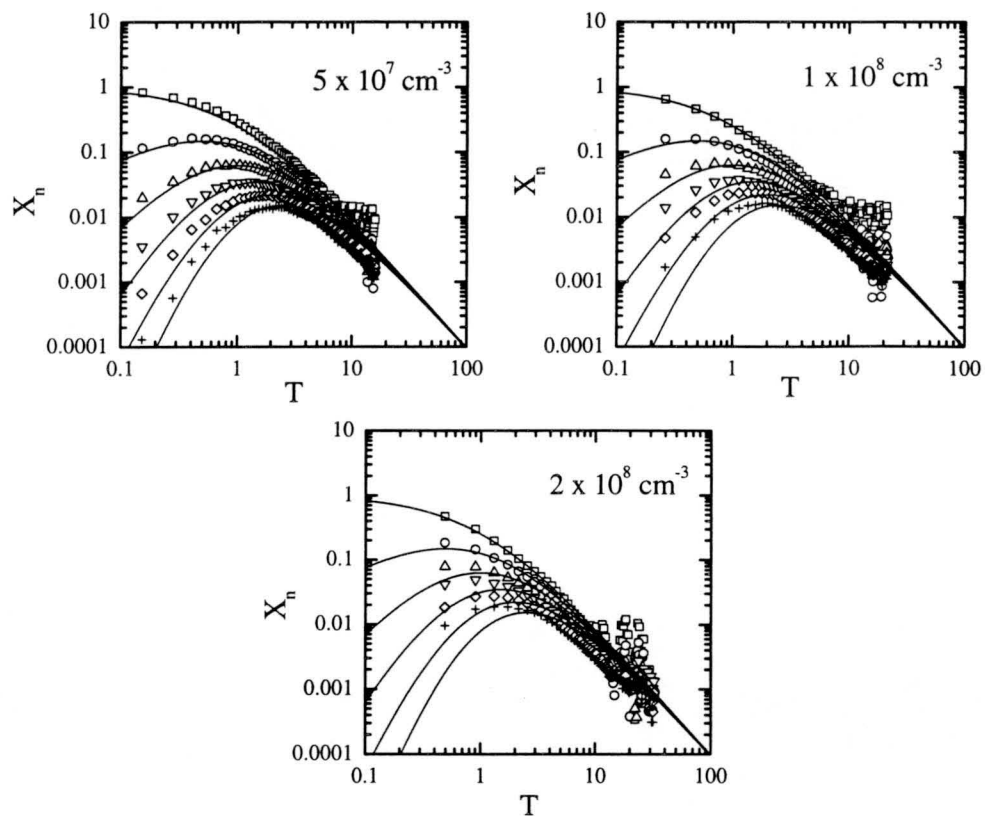


Figura 5.4: Comparación de la evolución temporal experimental y teórica de la distribución normalizada de tamaños. Los datos corresponden a los de la figura 5.1. Las líneas representan la solución del kernel constante dado por la ecuación 2.16.

puede concluir que los procesos son independientes de la concentración inicial de partículas en el intervalo estudiado.

5.1.4 Escalado temporal

Para la obtención de las características de escalado temporal se aplica el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2 del capítulo 4 sobre materiales y métodos. Este procedimiento relaciona la función de escalado $s(t)$ mediante un exponente α con el tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$.

La figura 5.8 muestra el tamaño medio de los agregados, $\langle n_n \rangle$, en función del tiempo en escala logarítmica. Tal como se espera a partir de la ecuación 4.16, todas las curvas muestran un comportamiento límite en forma de potencia del tiempo, $\langle n_n \rangle(t \rightarrow \infty) \sim t^w$. Las líneas continuas representan

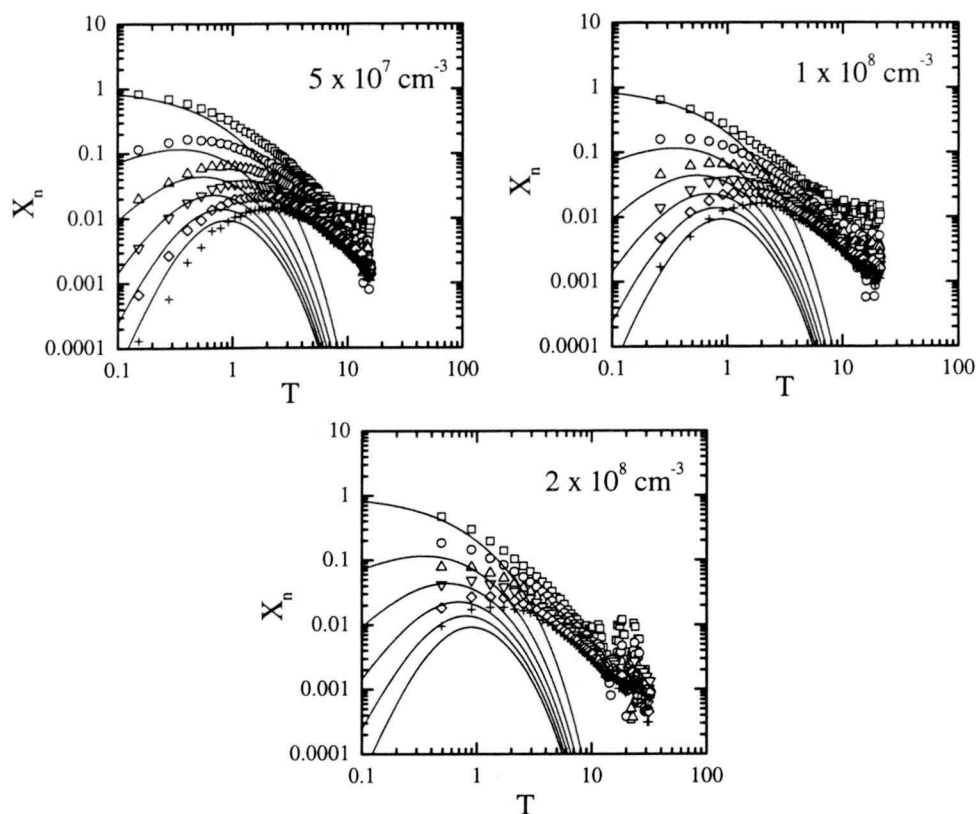


Figura 5.5: Comparación de la evolución temporal experimental y teórica de la distribución normalizada de tamaños. Los datos corresponden a los de la figura 5.1. Las líneas representan la solución del kernel suma dado por la ecuación 2.27.

el mejor ajuste. Obsérvese que el aumento en los errores experimentales a tiempos grandes dificulta el ajuste del exponente w .

Los valores obtenidos para el exponente w se resumen, de manera gráfica, en la figura 5.9 que lo representa como función de la concentración inicial de partículas. En este caso, se observa que los tres valores obtenidos para w oscilan entre 1.2 y 1.4 y, dentro de sus respectivos márgenes de error, se pueden considerar como constante. El valor medio $w = 1.3$ de las tres medidas difiere significativamente de la unidad, valor esperado como solución correspondiente al kernel constante (ver ecuación 2.24). Esto indica que los procesos estudiados no se pueden describir completamente mediante esta solución analítica. No obstante, la diferencia entre el valor medio y la unidad no es tan grande para que el kernel constante deje de servir como una aproximación.

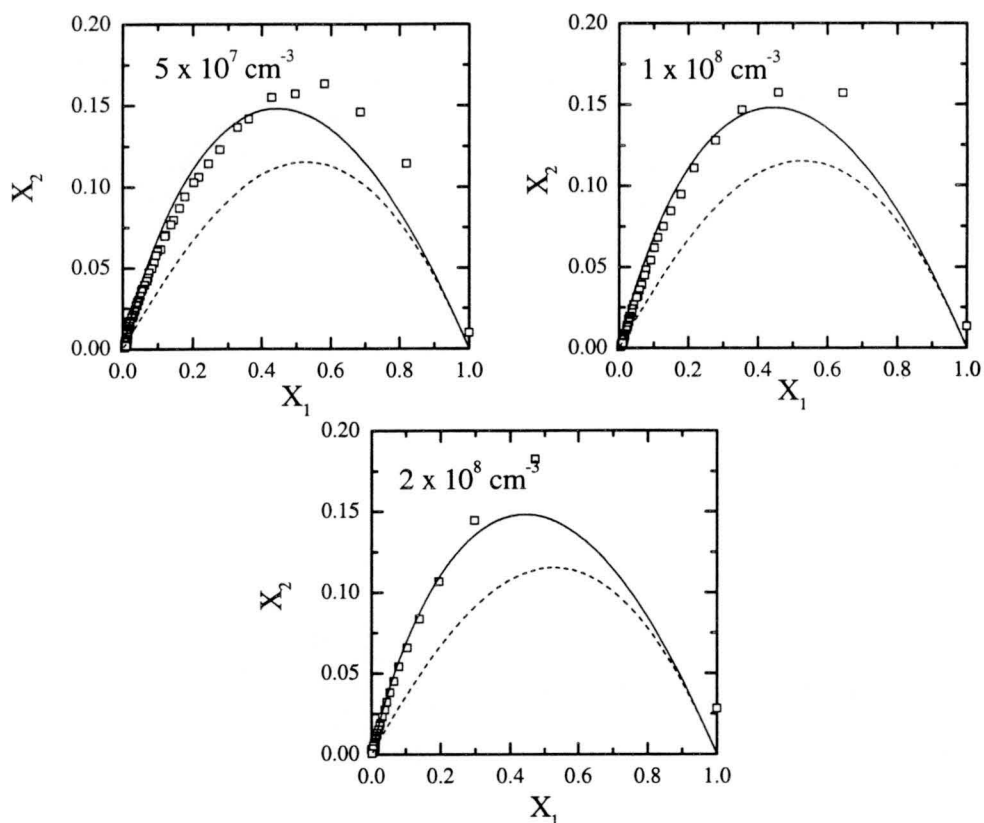


Figura 5.6: Número normalizado de dímeros como función del número normalizado de monómeros para los datos corresponden a los de la figura 5.1. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

Se acepta generalmente que los procesos de agregación rápida se describan mediante el kernel Browniano dado por la ecuación 2.194. Este kernel tiene $\mu < 0$ y $\lambda = 0$ y, por lo tanto, $s(t) \sim \langle n_n \rangle \sim t$ (ver ecuaciones 2.126 y 2.97). Esto significa que también el kernel Browniano tiene $w = 1$ y, por consiguiente, el proceso estudiado tampoco se puede modelar completamente mediante el mismo.

Para continuar el análisis de los datos se procede con la estimación del exponente τ que caracteriza la forma de la distribución de tamaño a tiempos largos y determina el comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños. La figura 5.10 muestra la distribución de tamaño en función del tamaño de los agregados a varios tiempos. En todos los casos se observa que la distribución alcanza el comportamiento en forma de ley de potencias, $N_n \sim n^{-\tau}$, predicho por las ecuaciones 2.115 y 2.116 para kernel

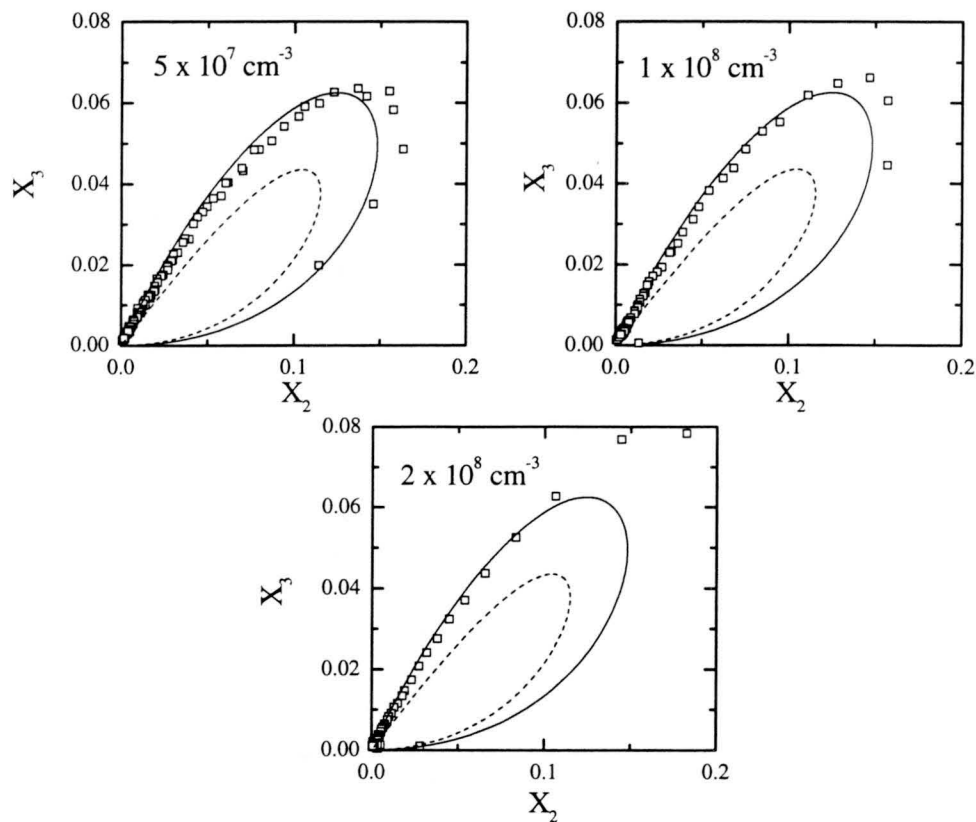


Figura 5.7: Número normalizado de trímeros como función del número normalizado de dímeros para los datos corresponden a los de la figura 5.1. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

con $\mu \geq 0$. Los valores ajustados para el exponente τ se recogen en la tabla 5.1.

Una vez conocido el valor del exponente τ , es posible calcular las funciones de escalado $s(t)$ y $\Phi(x)$. Dado que $\tau < 1$, la función $s(t)$ es directamente proporcional al tamaño medio $\langle n_n \rangle$ según la ecuación 2.130. Esto implica que el exponente de ajuste α , que relaciona $s(t)$ con $\langle n_n \rangle$, tomaría el valor unidad. Para comprobar esta afirmación, se estimó el valor de α mediante el procedimiento descrito en la sección 4.4.2. La figura 5.11 muestra los mejores ajustes obtenidos para la función de escalado $\Phi(x)$. A las tres concentraciones iniciales estudiadas, la distribución escala mejor para un valor de α ligeramente mayor que la unidad.

La figura 5.12 muestra el exponente α como función de la concentración inicial de partículas. Se aprecia que α disminuye ligeramente con c_0 .

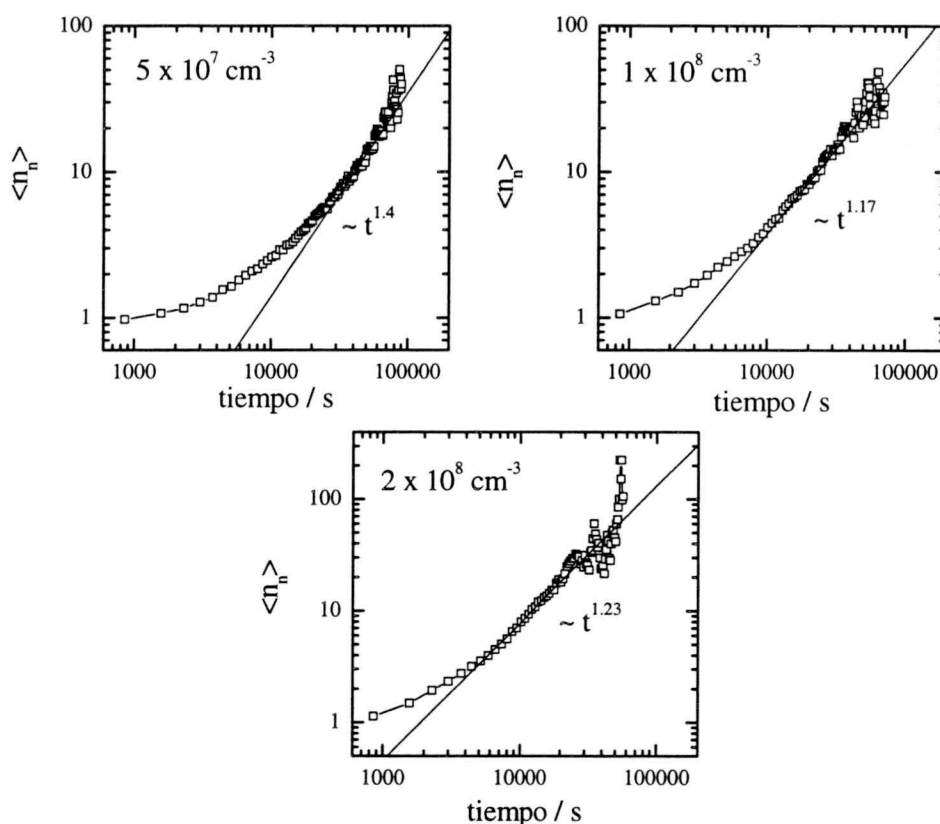


Figura 5.8: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de partículas.

No obstante, esta tendencia no es significativa y se puede afirmar que α es independiente de la concentración inicial de partículas. Lamentablemente, los márgenes de error no permiten afirmar con certeza que las diferencias observadas entre α y la unidad sean significativas.

Usando los valores obtenidos para los exponentes w y α se puede calcular el valor del exponente de homogeneidad λ directamente a partir de la ecuación 4.20. Los resultados obtenidos se representan en forma gráfica en la figura 5.13. Se observa que λ es prácticamente independiente de c_0 . El valor medio de λ es aproximadamente $\lambda \approx 0.3$. Esto significa que los procesos estudiados no agregan exactamente en el régimen de agregación rápida que se caracteriza por $\lambda = 0$.

Para obtener el exponente de escalado μ , es necesario analizar el comportamiento de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños. Como se puede observar en la figura 5.11, la función es siempre decreciente. Esto significa que el exponente μ no puede ser negativo, dado que en tal caso

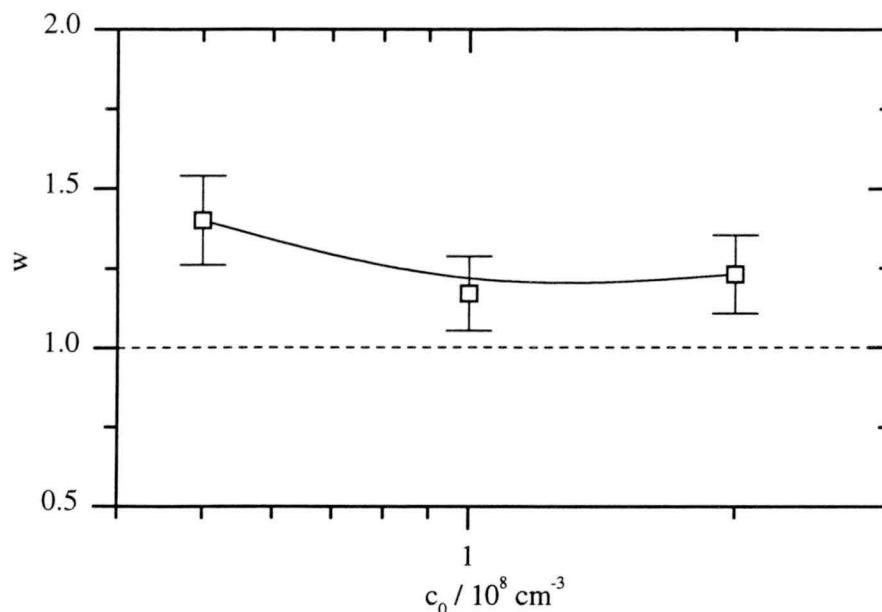


Figura 5.9: Exponente w como función de la concentración inicial de partículas.

debería observarse un máximo en la función de escalado. Para acotar los posibles valores de μ , se analiza la condición $\tau = \lambda + 1$, válida para $\mu > 0$. En el caso de $\mu = 0$, esta condición se convierte en $\tau < \lambda + 1$ (ver ecuación 2.116). Como se puede observar fácilmente en la tabla 5.1, para las tres concentraciones siempre se cumple la desigualdad $\tau < \lambda + 1$. Por este motivo, se concluye que todos los procesos de agregación presentados en esta sección tienen $\mu \approx 0$.

La forma de la función de escalado $\Phi(x)$ para argumentos pequeños está en buen acuerdo con esta afirmación. La ecuación 2.116 predice que $\Phi(x) \sim x^{-\tau}$ para kernel con $\mu = 0$. En la figura 5.11 se puede observar que la función de escalado $\Phi(x)$ decrece en forma de una ley de potencias con un exponente menor que la unidad. Desgraciadamente, las fluctuaciones y errores experimentales no permiten determinar el valor del exponente τ con mayor exactitud.

5.1.5 Discusión y resumen

En esta sección se analizó la evolución temporal de la distribución de tamaño para tres muestras idénticas que agregan a distintas concentraciones iniciales de partículas. Las condiciones experimentales se eligieron de tal forma que todas las muestras agregaran a una concentración salina muy por encima de

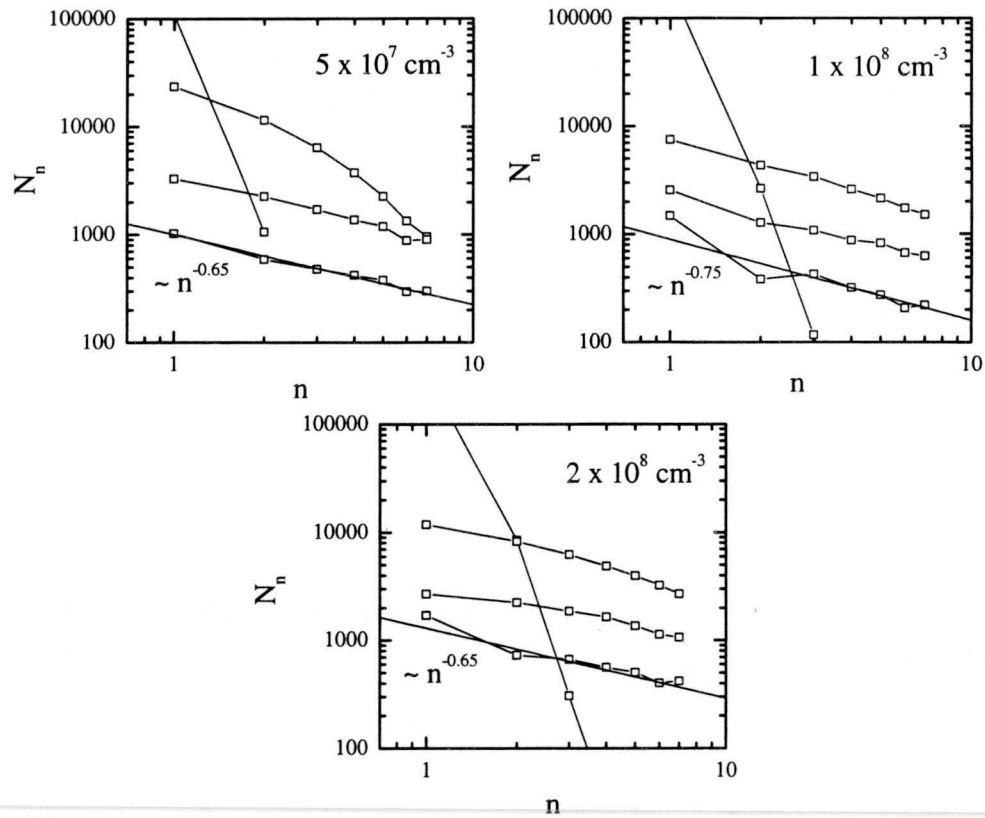


Figura 5.10: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

Tabla 5.1: Resumen de los exponentes de escalado como función de la concentración inicial de partículas

c_0 (10^8 cm^{-3})	w	α	τ	λ	μ
0.5	1.40 ± 0.14	1.20 ± 0.12	0.65 ± 0.13	0.40 ± 0.12	≈ 0
1.0	1.17 ± 0.11	1.15 ± 0.11	0.75 ± 0.15	0.26 ± 0.15	≈ 0
2.0	1.23 ± 0.12	1.10 ± 0.11	0.65 ± 0.13	0.26 ± 0.15	≈ 0

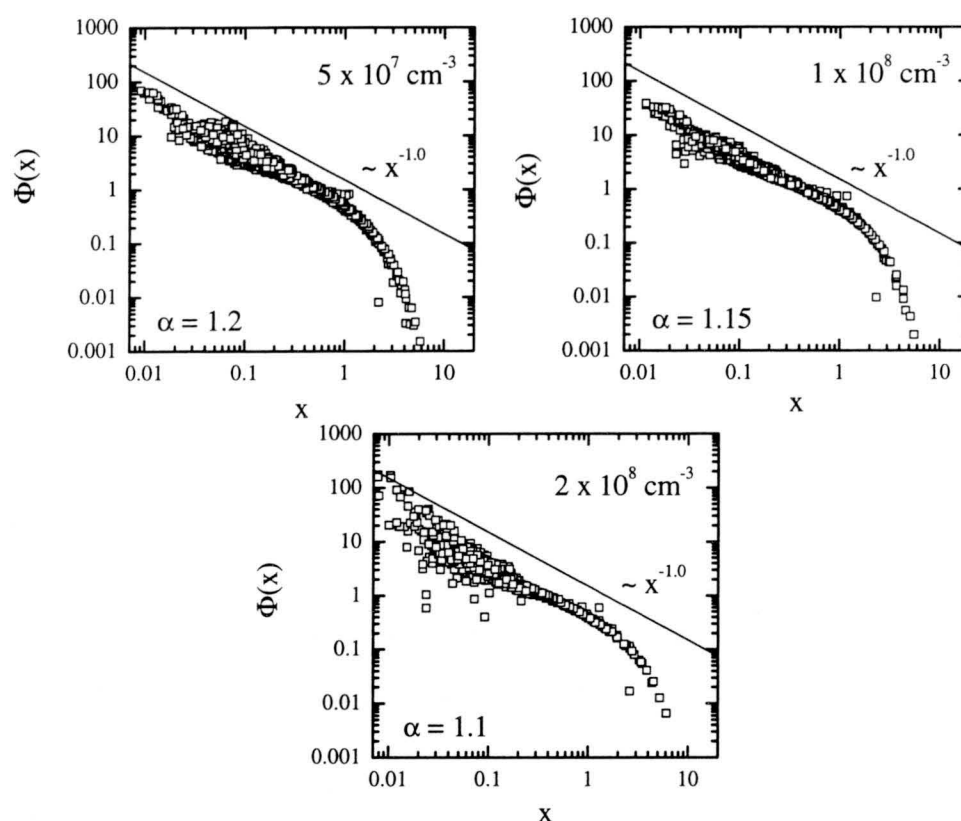


Figura 5.11: Función de escalado $\Phi(x)$ para distintas concentraciones iniciales de partículas. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

su concentración crítica de coagulación (c.c.c.). El fin de esta sección consistía en comprobar si – en el intervalo de concentraciones de trabajo – los procesos de agregación no dependían de la concentración inicial de partículas y la teoría de agregación para sistemas diluidos describía los procesos satisfactoriamente.

Los resultados obtenidos muestran claramente que tanto la constante inicial de agregación como los parámetros de escalado son prácticamente independientes de la concentración inicial de partículas. Este resultado no es de extrañar, dado que en condiciones típicas de trabajo, las partículas están inicialmente separadas más de 35 veces su diámetro y el volumen disponible para cada una de ellas es 5×10^4 veces su volumen propio.

También se puede afirmar que los procesos de agregación estudiados se producen cerca del régimen de agregación limitada por difusión. Un indicio para ello, es el hecho de que las distribuciones de tamaño se pueden describir

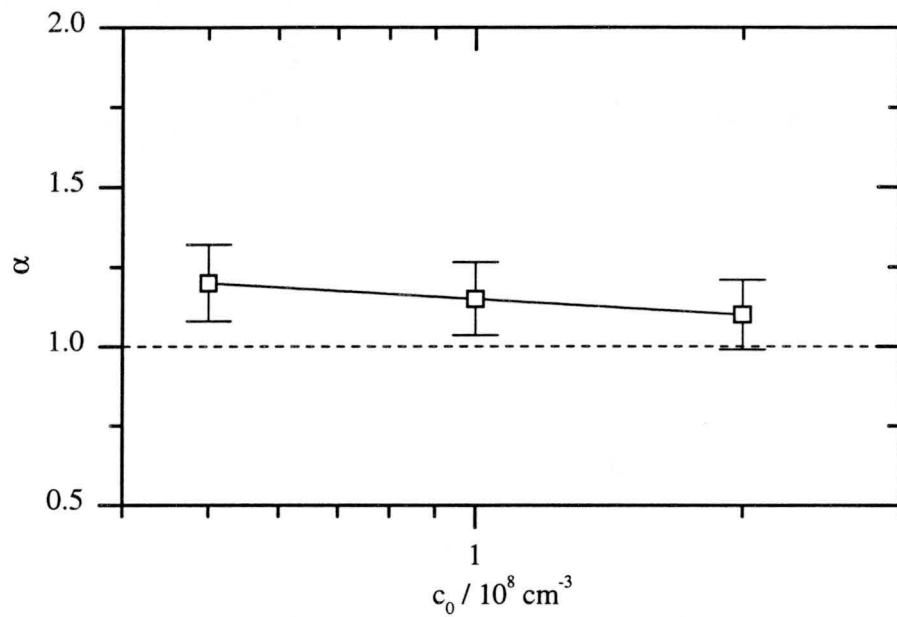


Figura 5.12: Exponente α como función de la concentración inicial de partículas..

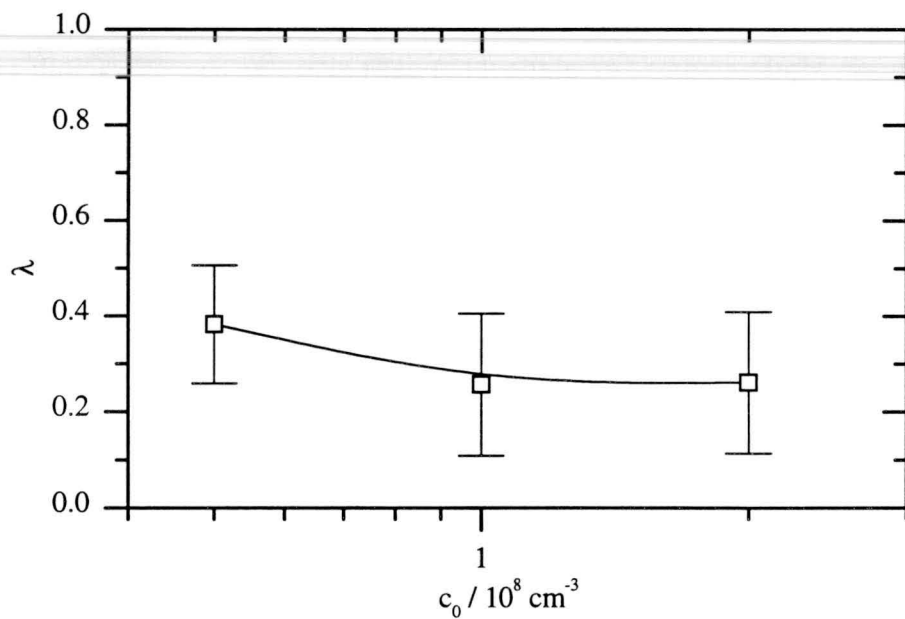


Figura 5.13: Exponente de homogeneidad λ como función de la concentración inicial de partículas.

con un buen grado de aproximación mediante los kernel constante y Browniano. Otro argumento a favor de esta hipótesis es la constante inicial de agregación que se encuentra muy cerca del valor generalmente aceptado para los procesos de agregación rápida. Únicamente los valores obtenidos para los exponentes $\lambda \approx 0.3$ y $\mu \approx 0$ difieren ligeramente de los valores $\lambda = 0$ y $\mu < 0$, esperados para procesos de agregación rápida.

5.2 Dependencia con la concentración electrolítica

En esta sección se estudiará la influencia de la concentración salina sobre el mecanismo de agregación. Generalmente, la agregación coloidal se puede considerar como un procesos que ocurre en dos pasos. Primero, dos partículas colisionan debido a su movimiento difusivo. A continuación, reaccionan o no para formar un agregado estable. Dependiendo de cual de los dos pasos predomine, se distinguen dos regímenes límite: la agregación controlada por reacción (RLCA) y la agregación controlada por difusión (DLCA). También existe una amplia zona de transición entre entre ambos regímenes límites.

A baja concentración iónica, la doble capa eléctrica de las partículas suspendidas está muy extendida y origina, por lo tanto, una fuerza repulsiva que supera a las fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals. Aparece entonces una barrera potencial que hace la reacción entre dos partículas prácticamente imposible. De esta manera, las partículas no agregan y permanecen en suspensión. En este caso, se dice que la suspensión es cinéticamente estable.

A concentraciones electrolíticas mayores, el grosor de la doble capa eléctrica disminuye gradualmente y con éste la altura de la barrera potencial. Por lo tanto, la probabilidad de superar la barrera potencial se incrementa y las partículas agregan con una probabilidad apreciable. En este caso, el factor determinante del proceso de agregación es la reacción entre las partículas y no la difusión de las mismas. Entonces, se espera que un sistema experimental con estas característica agregue en el régimen de agregación limitada por reacción (RLCA).

A concentraciones electrolíticas muy elevadas, la doble capa eléctrica se encuentra completamente comprimida y la barrera potencial desaparece por completo. En este caso, cada una de las colisiones entre dos partículas suspendidas lleva necesariamente a la formación de un enlace estable y se alcanza el régimen de agregación limitada por difusión (DLCA).

El objetivo de esta sección es un estudio detallado de este tipo de pro-

cesos de agregación causados por el apantallamiento de la carga superficial de las partículas mediante una disolución electrolítica añadida al medio de suspensión.

5.2.1 Condiciones experimentales y distribuciones de tamaño obtenidas

Esta serie de experimentos de agregación inducida por apantallamiento de la carga superficial se realizó con las partículas AS2 a una concentración inicial de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. El pH de la fase acuosa se estabilizó en 5.0 mediante un tampón acético de baja fuerza iónica. La temperatura de los experimentos de agregación se mantenía durante la realización de todos los experimentos en 21° C . Se realizó una serie de seis experimentos a unas concentraciones de 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M, 0.7 M y 1.0 M de cloruro potásico (KCl).

La figura 5.14 muestra las distribuciones de tamaño obtenidas. A simple vista se observa que los procesos inducidos a 0.05 M y 0.1 M de KCl evolucionan mucho más lentamente que los procesos inducidos a mayor concentración salina. También se aprecia que las curvas correspondientes a los distintos tipos de agregados están más separadas entre sí.

A concentraciones salinas más elevadas, no se aprecia diferencia alguna entre las distintas distribuciones de tamaño. Esto indica que estos procesos ya están teniendo lugar en el régimen de agregación rápida. Por lo tanto, se espera que la transición de agregación lenta a rápida tenga lugar a concentraciones electrolíticas entre aproximadamente 0.1 M y 0.2 M.

5.2.2 Constante inicial de agregación

La constante inicial de agregación se determinó utilizando el procedimiento descrito en el apartado 4.4.1. La figura 5.15 recoge la representación gráfica de la inversa de la raíz cuadrada de la concentración de los monómeros como función del tiempo. En todos los casos se observa un comportamiento lineal que concuerda con la solución correspondiente al kernel constante.

La constante inicial de agregación, k_{11} , se calculó a partir de la pendiente de la recta que mejor ajusta los datos. Los resultados obtenidos se representan en forma gráfica en la figura 5.16. En la gráfica, se pueden distinguir dos regiones: A bajas concentraciones salinas se observa un incremento muy pronunciado en la velocidad de agregación mientras que a concentraciones salinas elevadas, se alcanza un nivel aproximadamente constante alrededor de aproximadamente $(5-6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. La existencia de una velocidad límite de agregación sugiere que este límite corresponde al régimen de agregación

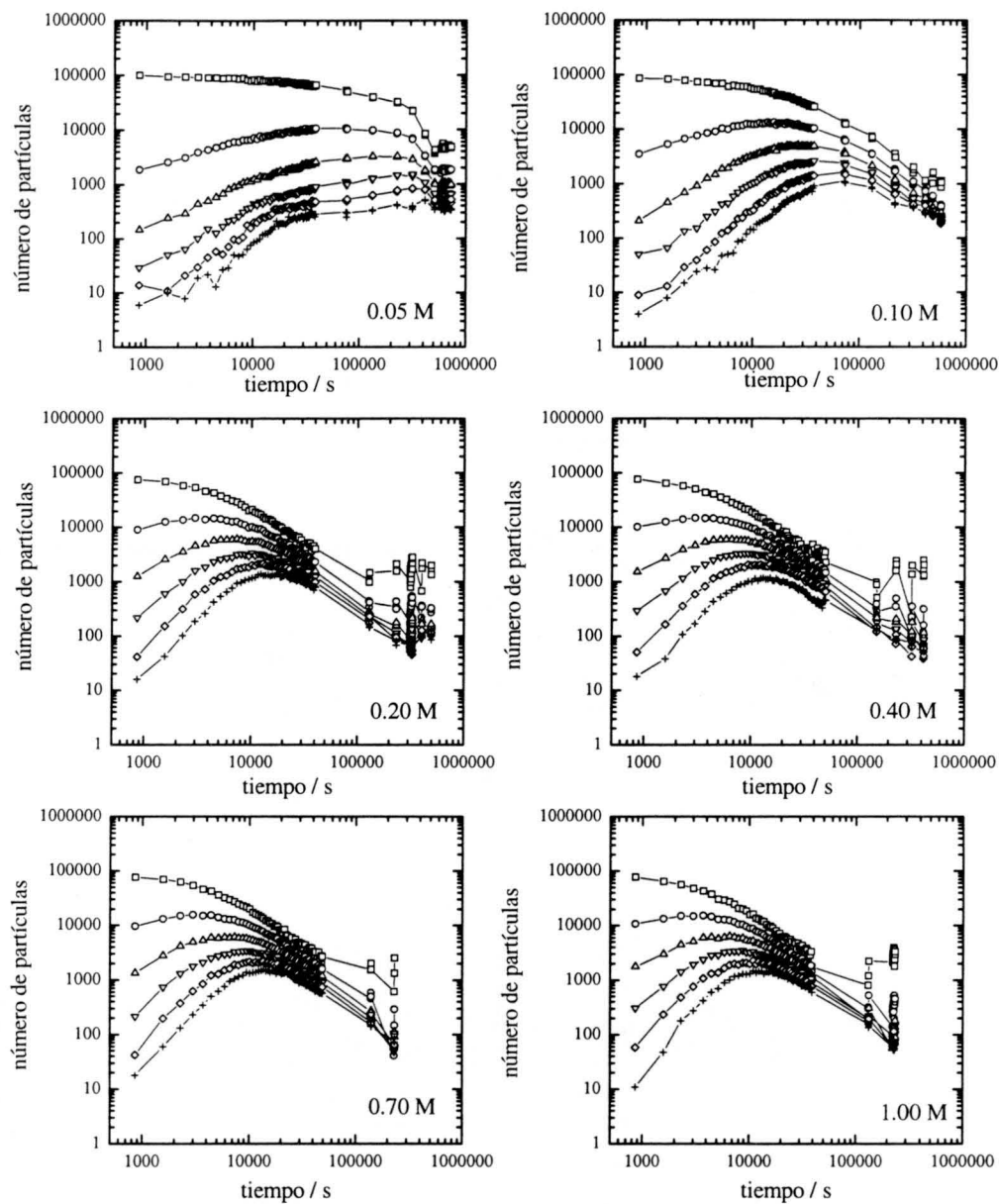


Figura 5.14: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y distintas concentraciones del electrolito KCl. Los datos de (□) hasta (+) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente..

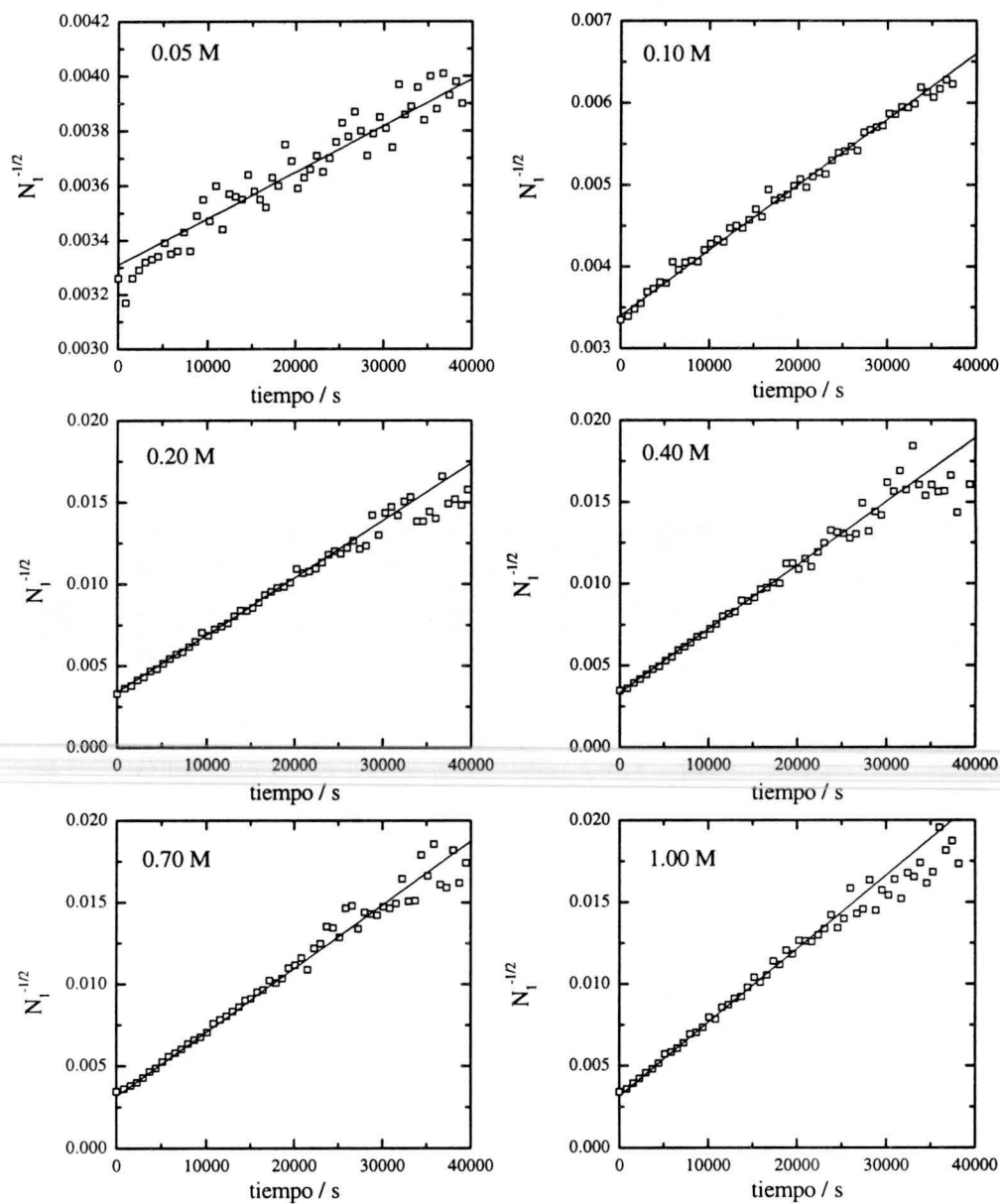


Figura 5.15: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

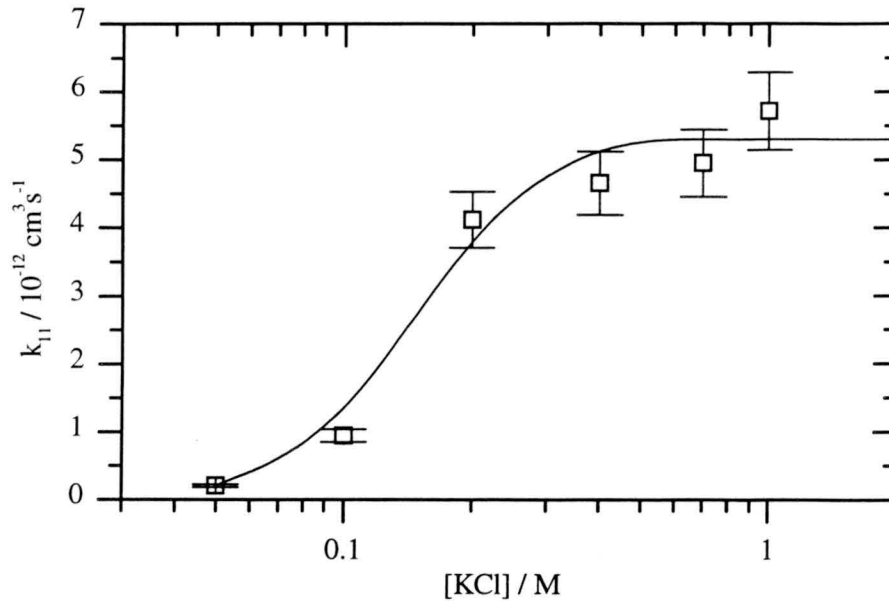


Figura 5.16: Constante inicial de agregación k_{11} como función de la concentración iónica.

rápida o agregación controlada por difusión. El valor límite medido está en buen acuerdo con el valor de $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, generalmente aceptado para procesos de agregación rápida [41]. La concentración salina en la cual ocurre la transición de agregación lenta a rápida se conoce generalmente como concentración crítica de coagulación (c.c.c.). En nuestro caso, la concentración crítica de coagulación se encuentra cerca de 0.2 M KCl .

El ajuste teórico de la dependencia de la velocidad de agregación con la concentración electrolítica se suele realizar mediante el factor de estabilidad definido por la ecuación 2.205 como inversa del cociente entre la velocidad de agregación y su valor límite. La figura 5.17 muestra el factor de estabilidad como función de la concentración salina. También en esta representación se distinguen claramente las dos regiones encontradas anteriormente en la figura 5.16. El ajuste teórico se realizó utilizando la ecuación 2.205 incluyendo únicamente las dos fuerzas consideradas en la teoría DLVO, i. e. las fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals según la ecuación 2.290 y las interacciones repulsivas de origen electrostático según la ecuación 2.280. El tamaño finito de los contraiones se tuvo en cuenta contemplando una capa de Stern de varios grosores δ .

En el caso estudiado, se emplearon iones de potasio K^+ como contraiones. El radio de este tipo de cationes es 0.133 nm sin y 0.33 nm con la capa de hidratación [93]. Por este motivo se ajustaron tres curvas correspondientes a

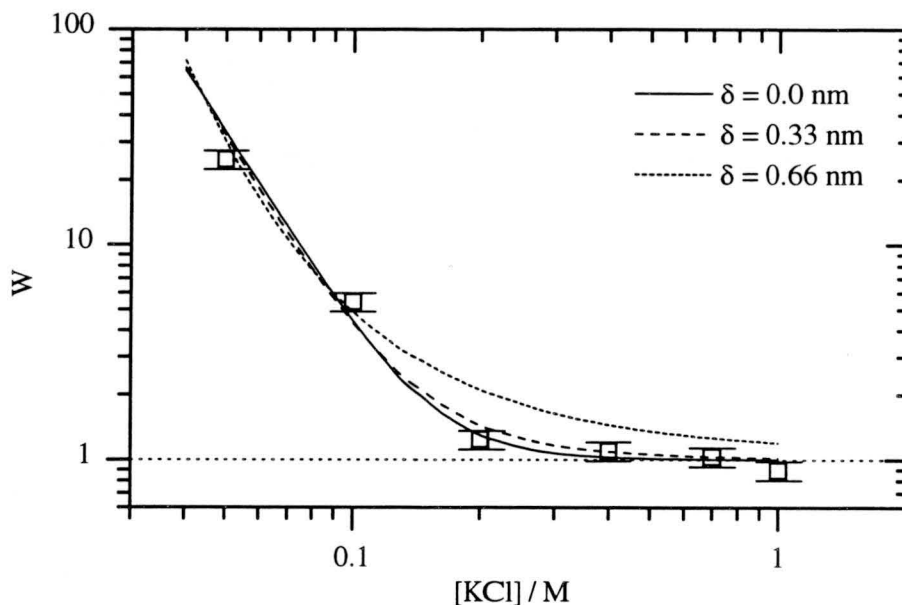


Figura 5.17: Factor de estabilidad W como función de la concentración iónica. Las líneas representan los mejores ajustes según la ecuación 2.205 para distintos grosores δ de la capa de Stern.

los casos de $\delta = 0 \text{ nm}$, 0.33 nm y 0.66 nm . El ajuste se realizó considerando partículas con un radio de 300 nm que agregan a una temperatura de 21° C . Como parámetros de ajuste se utilizaron el potencial eléctrico en la capa de Stern ψ_S y la constante de Hamaker A . La tabla 5.2 resume los valores obtenidos en cada caso. Como se puede observar en la figura 5.17, los ajustes correspondientes a un grosor de la capa de Stern δ por debajo del diámetro de los contraiones hidratados reproducen las curvas experimentales con un grado de concordancia muy satisfactorio. Únicamente las curvas de que considera la que la capa de Stern esté formada por contraiones completamente hidratados no es capaz de ajustar los datos experimentales. Esto indica que la capa de Stern no puede estar formada por iones completamente hidratados y, al entrar en contacto con la superficie de las partículas, pierden una parte de su capa de hidratación [115].

Para la constante de Hamaker se ajustan valores comprendidos entre 10^{-21} J y 10^{-20} J . Estos resultados están en buen acuerdo con los valores tanto experimentales como teóricos que se encuentran en la literatura [116, 117, 118, 119, 120, 121]. Hasta la actualidad no se conoce un valor exacto de la constante de Hamaker para el sistema poliestireno-agua-poliestireno [122] lo cual impide un estudio más profundo de este aspecto de los ajustes realizados. Lo mismo ocurre con los valores ajustados para el potencial de

Tabla 5.2: Parámetros de ajuste para las curvas de estabilidad (gráfica 5.17) considerando distintos espesores de la capa de Stern.

δ (nm)	ψ_S (mV)	A (10^{-20} J)
0.0	-9.2	0.088
0.33	-10.8	0.28
0.66	-14.5	0.955

Stern ψ_S .

5.2.3 Comparación con soluciones analíticas

El siguiente paso en el análisis de las distribuciones de tamaño lo constituye la comparación con soluciones analíticas conocidas. Las figuras 5.18 y 5.19 muestran las distribuciones normalizadas de tamaños junto con las soluciones correspondientes a las del kernel constante y suma, respectivamente. Se observa claramente que ninguna de las dos soluciones analíticas es capaz de modelar el proceso de agregación ocurriendo a la concentración salina más baja de 50 mM KCl. A concentraciones electrolíticas más elevadas, la solución analítica correspondiente al kernel constante se puede considerar como una aproximación buena para los datos experimentales. Por consiguiente, ninguna de las distribuciones experimentales puede presentar características del kernel suma.

Estas observaciones no se confirman representando el número normalizado de dímeros como función del de monómeros y el de trímeros como función del de dímeros. En las figuras 5.20 y 5.21 se puede apreciar que la solución del kernel suma ajusta bastante bien los datos obtenidos para la concentración electrolítica más baja de 0.05 M KCl. A las concentraciones salinas intermedias de 0.1 M y 0.2 M, las distribuciones se pueden reproducir muy satisfactoriamente mediante la solución correspondiente al kernel constante. A concentraciones salinas muy por encima de la concentración crítica de coagulación se observa una discrepancia entre los datos experimentales y la solución del kernel constante únicamente para valores de X_1 próximo a 1.0. Para valores de $X_1 < 0.4$, las distribuciones se ajustan a la solución del kernel constante.

Como resultado de la comparación con las soluciones analíticas se puede

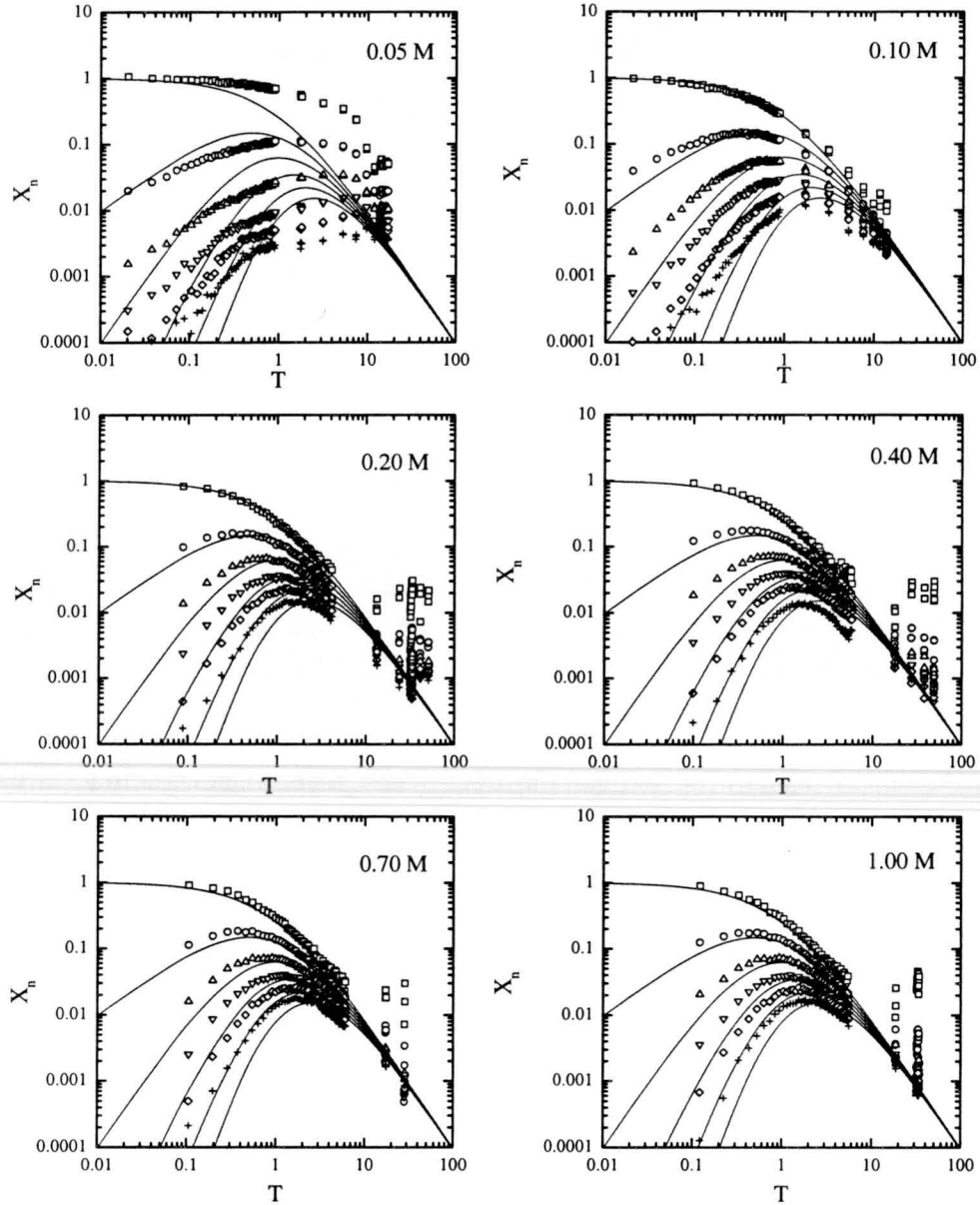


Figura 5.18: Comparación de la evolución temporal experimental y teórica de la distribución normalizada de tamaños. Los datos corresponden a los de la figura 5.14. Las líneas representan la solución del kernel constante dado por la ecuación 2.16.

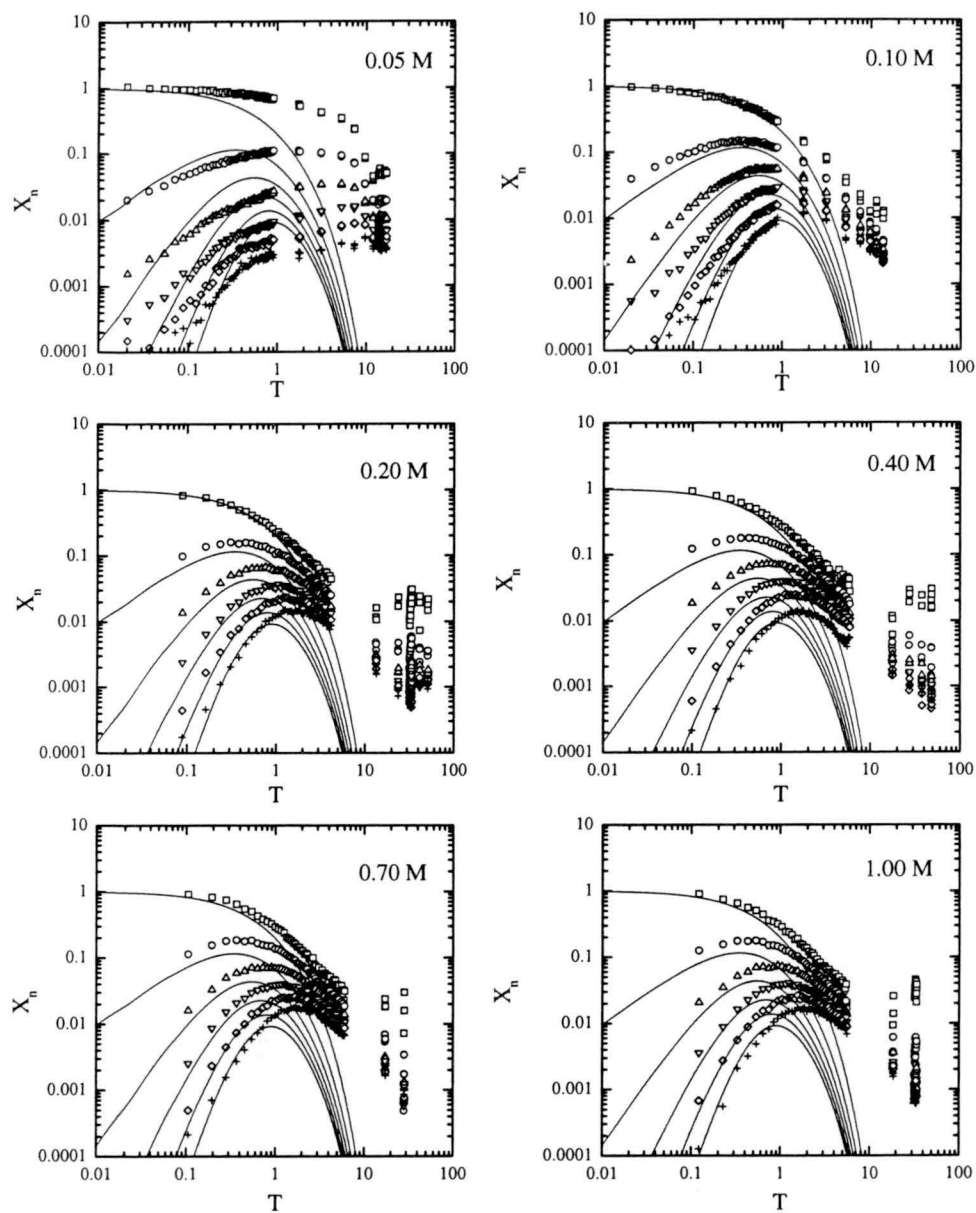


Figura 5.19: Comparación de la evolución temporal experimental y teórica de la distribución normalizada de tamaños. Los datos corresponden a los de la figura 5.14. Las líneas representan la solución del kernel suma dado por la ecuación 2.27.

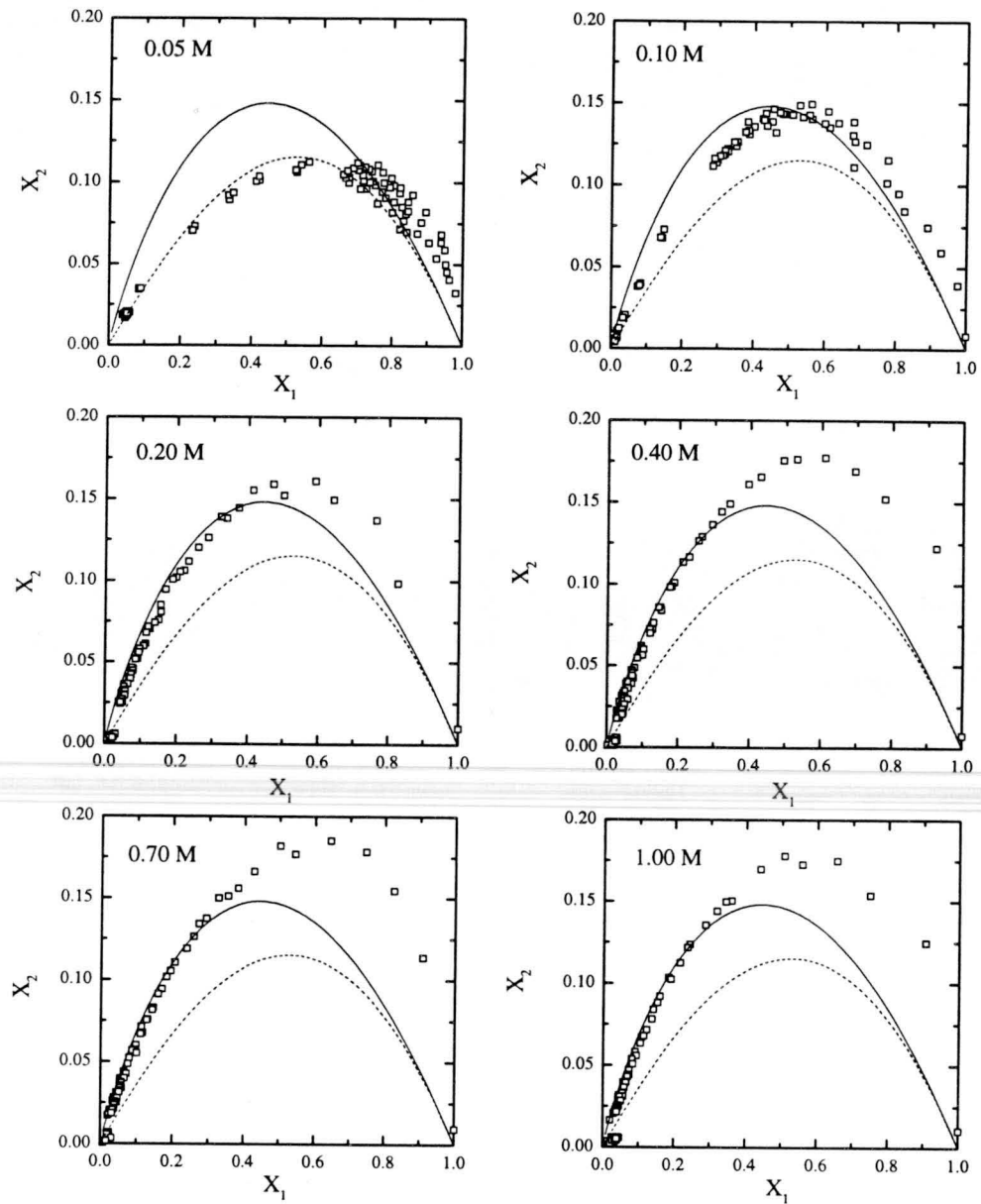


Figura 5.20: Número normalizado de dímeros como función del número normalizado de monómeros para los datos corresponden a los de la figura 5.14. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

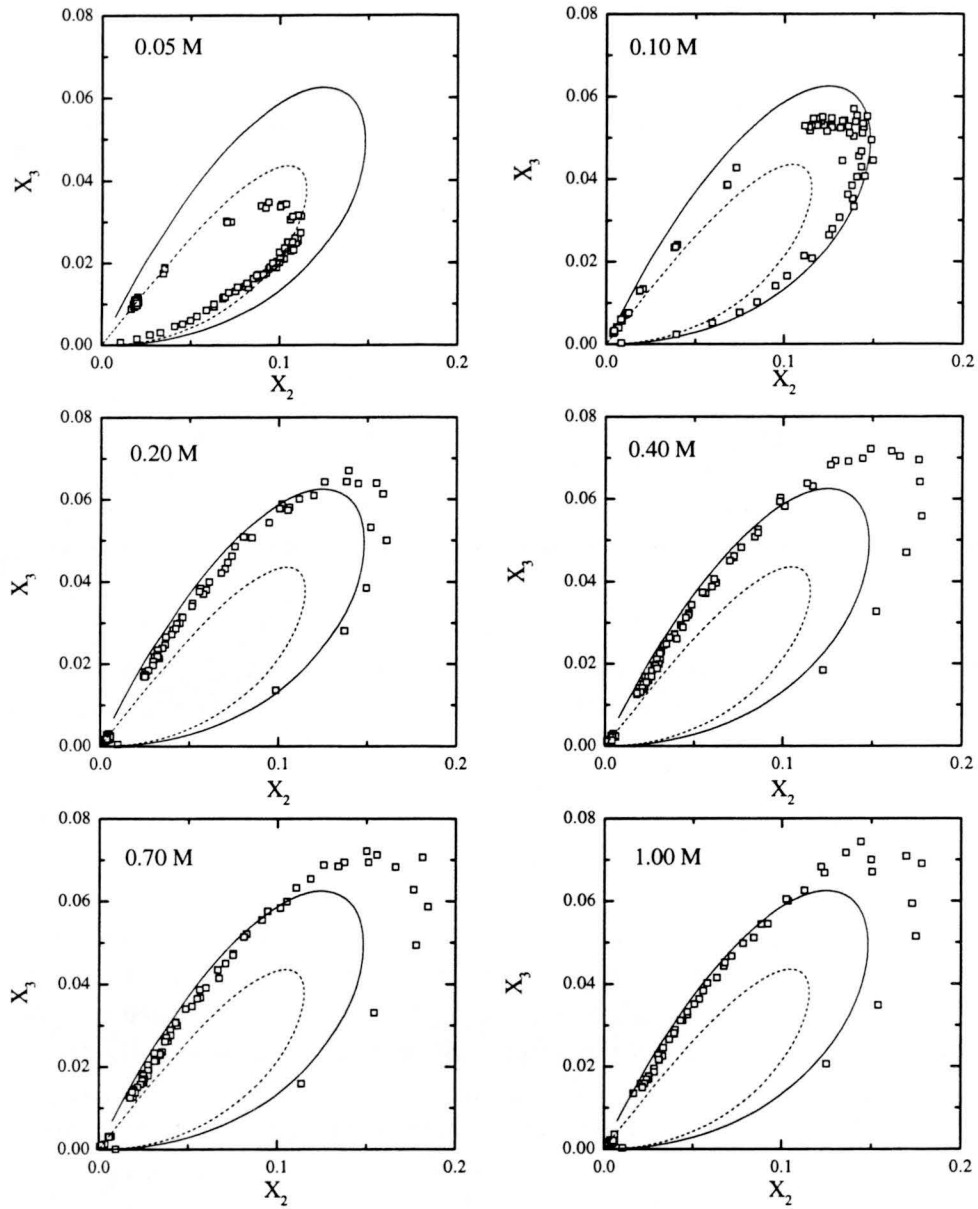


Figura 5.21: Número normalizado de trímeros como función del número normalizado de dímeros para los datos corresponden a los de la figura 5.14. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

concluir, que ni el kernel constante ni el kernel suma reproducen los datos satisfactoriamente. No obstante, existe cierta afinidad de los datos con la solución del kernel suma para concentraciones salinas bajas y con la solución del kernel constante para concentraciones salinas más elevadas. De esta observación se puede deducir que el kernel suma es más apropiado para la descripción del proceso de agregación lenta y el kernel constante para el de agregación rápida. No obstante, no ha de olvidarse que ninguno de los dos describe el proceso de agregación completamente.

5.2.4 Escalado temporal

Antes de obtener las propiedades de escalado temporal de las distribuciones de tamaño, es conveniente analizar el comportamiento del tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$. La figura 5.22 muestra el tamaño medio $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para las distintas concentraciones estudiadas.

A todas las concentraciones salinas se observa un comportamiento límite en forma de una ley de potencias. En la figura 5.23 se representan los valores del exponentes w como función de la concentración electrolítica.

A concentraciones salinas elevadas, se obtiene un exponente alrededor de 0.8 que es significativamente inferior que la unidad. Por lo tanto, los procesos de agregación correspondientes no pueden ser descritos ni mediante la solución del kernel constante, dado que para este kernel se espera una crecimiento límite lineal del tamaño medio de los agregados (ver ecuación 2.24). El kernel Browniano tampoco puede explicar el valor del exponente encontrado. Este kernel tiene $\lambda = 0$ y $\mu < 0$. Esto implica que, según las ecuaciones 2.97 y 2.126, la función de escalado $s(t)$ crece linealmente y es proporcional a $\langle n_n \rangle$. Por lo tanto, también para el caso del kernel Browniano, el tamaño medio de los agregados debería crecer linealmente con el tiempo.

A la concentración salina más baja se observa un exponente w bastante elevado y existe incluso la posibilidad de ajustar la curva de $\langle n_n \rangle(t)$ mediante una función exponencial. Muchos autores consideran el crecimiento exponencial del tamaño medio como una característica de los procesos de agregación controlada por reacción (RLCA) [29]. Según la ecuación 2.97, este comportamiento puede ser explicado únicamente mediante kernel con $\lambda = 1$. No obstante, los datos experimentales no permiten excluir la posibilidad de un crecimiento límite en forma de una ley de potencias con un exponente elevado. Este aspecto se discutirá más en adelante junto con la dependencia del exponente λ con la concentración salina.

El análisis del comportamiento de escalado continúa con la estimación del exponente τ que caracteriza el comportamiento de la distribución de tamaño a tiempos largos. La figura 5.24 muestra la distribución de tamaños como

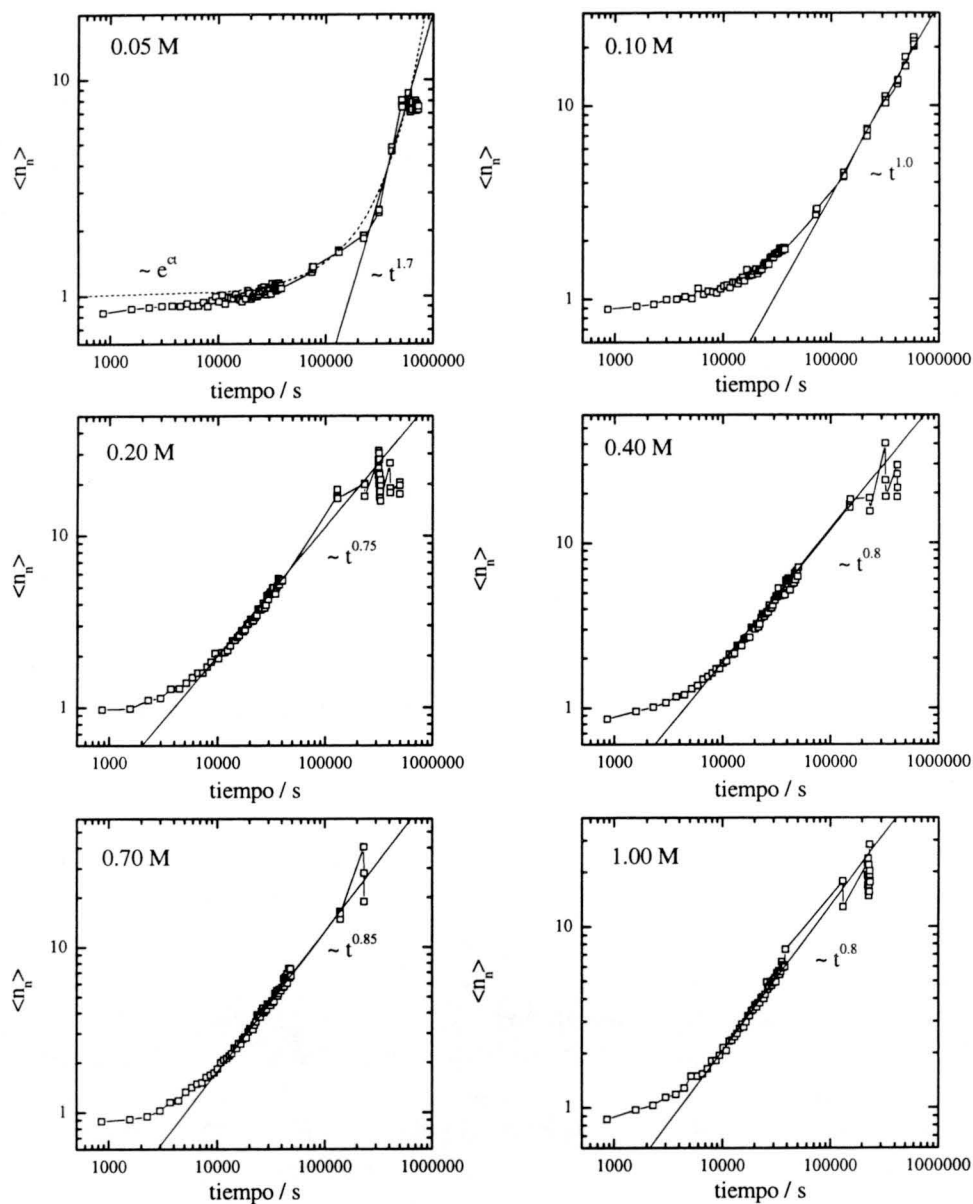


Figura 5.22: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para distintas concentraciones salinas. Las líneas continuas representan el comportamiento a tiempos largos como ley potencia. La línea discontinua corresponde al ajuste de un comportamiento exponencial.

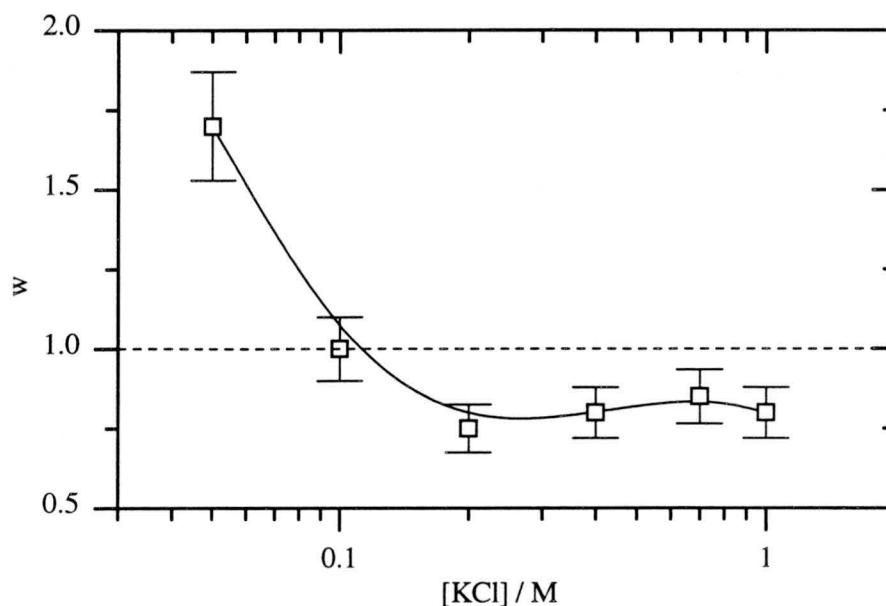


Figura 5.23: Exponente w como función de la concentración iónica.

función del tamaño de los mismos a varios tiempos distintos.

A la concentración salina más baja, la distribución de tamaño alcanza un comportamiento en forma de la ley de potencias, $n^{-\tau}$, predicha por la ecuación 2.115 para kernel con $\mu > 0$. El mejor ajuste a la curva experimental de obtiene para $\tau = 1.5 \pm 0.2$. Este valor es característico del kernel suma (ver ecuación 2.30) y fue encontrado por varios autores para la agregación controlada por reacción [44, 29] aunque únicamente algunos de ellos observan un crecimiento exponencial del tamaño medio de los agregados. Los demás autores detectan, también para el caso de la agregación lenta, un crecimiento en forma de una ley de potencias.

El comportamiento de la distribución de tamaño a concentraciones más elevadas difiere bastante de las observaciones mencionadas en el párrafo anterior. En este caso, la distribución de tamaño decrece como una función exponencial cuya pendiente disminuye conforme aumenta el tiempo. Este comportamiento es una característica del kernel constante (ver ecuación 2.19) que indica que el exponente τ toma el valor cero.

El punto clave del análisis de las propiedades de escalado temporal consiste en calcular la función de escalado. Para ello, se utilizó el procedimiento basado en la obtención del parámetro de ajuste α . La figura 5.25 muestra los resultados obtenidos para la función de escalado $\Phi(x)$. Como se puede observar, las distribuciones de tamaño escalan ya a tiempos de agregación muy cortos y definen una única curva maestra a todas las concentraciones

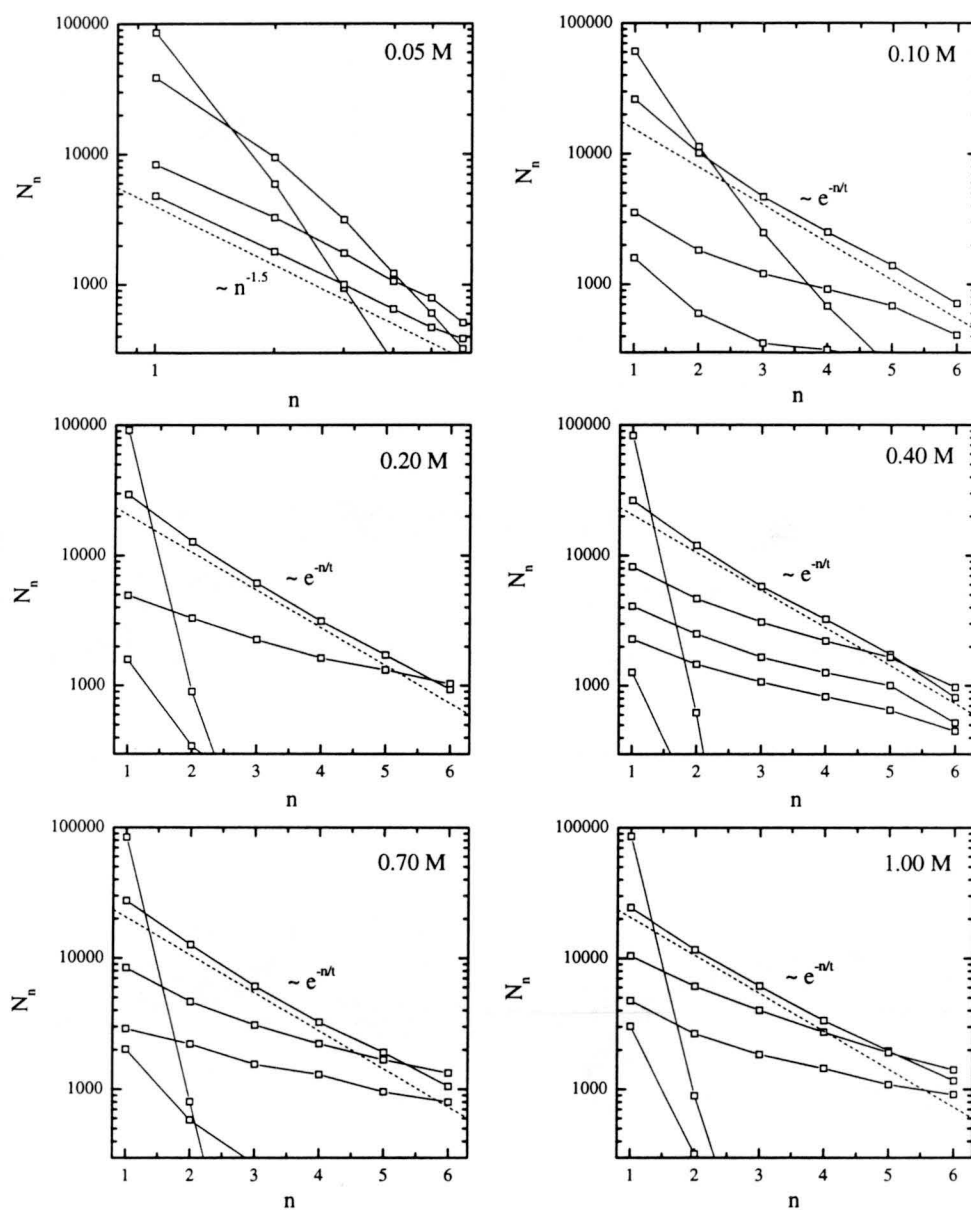


Figura 5.24: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

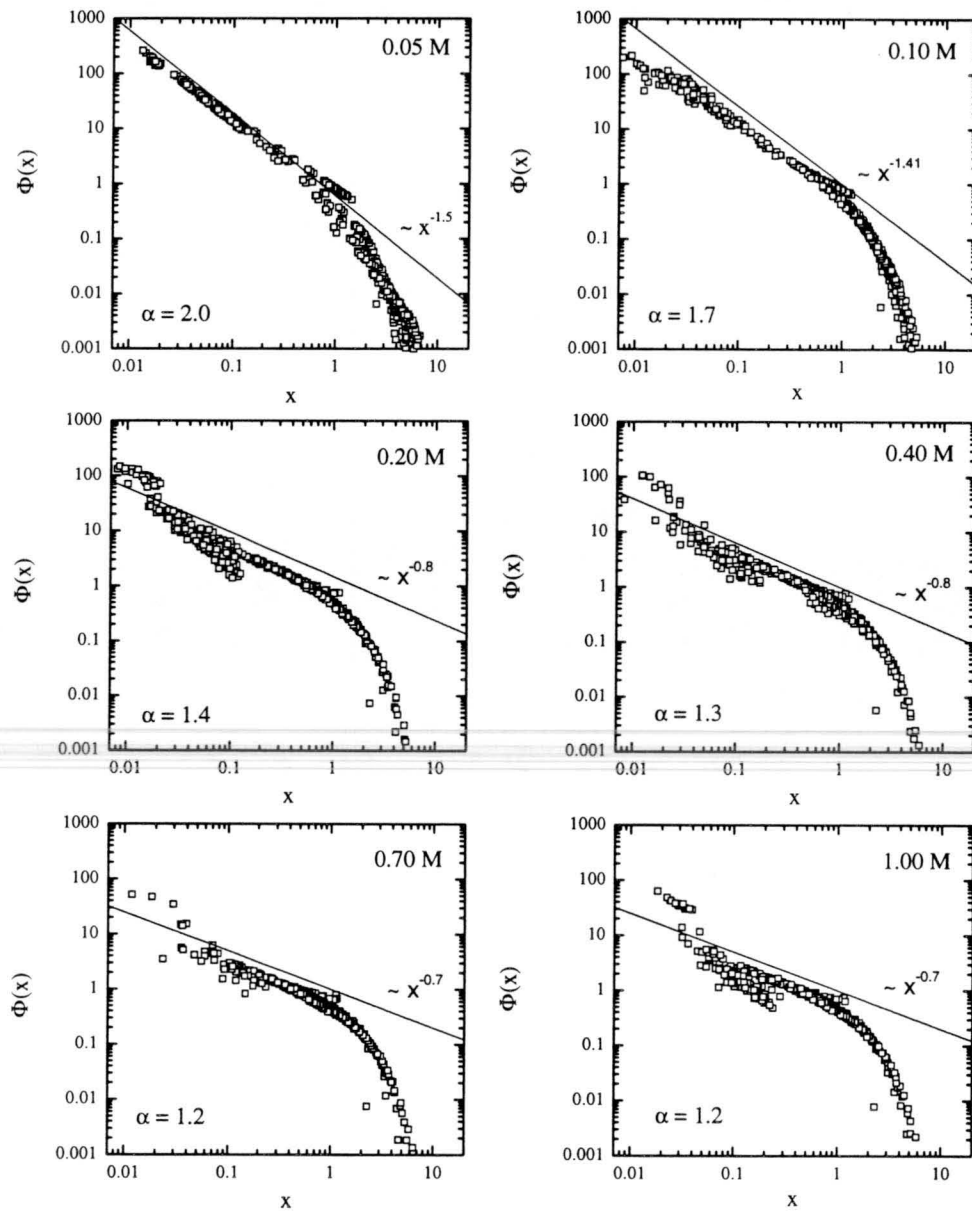


Figura 5.25: Función de escalado $\Phi(x)$ para distintas concentraciones salinas. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

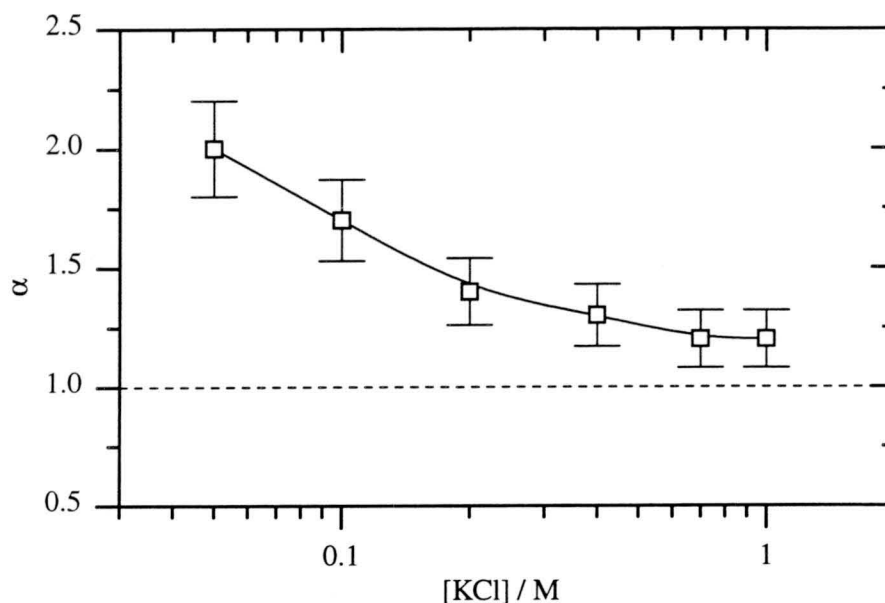


Figura 5.26: Exponente α como función de la concentración iónica.

salinas estudiadas. Únicamente a tiempos muy largos, i. e. argumentos x muy pequeños, se detectan fluctuaciones considerables originados por errores experimentales y el número escaso de partículas contadas.

La figura 5.26 muestra el exponente α ajustado como función de la concentración salina. Se observa que α disminuye, conforme incrementa la concentración electrolítica, desde aproximadamente 2 hasta la unidad. Sorprendentemente, esta transición es muy gradual y no se aprecia para este parámetro el mismo cambio brusco que se observó para la constante cinética. Esto indica que α no está directamente relacionado con los regímenes de agregación y su interpretación no se puede realizar de manera inmediata.

No obstante, el parámetro α junto con el exponente w permiten la obtención del exponente de escalado λ según la ecuación 4.20. Los resultados obtenidos se resumen de manera gráfica en la figura 5.27. El exponente λ muestra, al contrario de lo que ocurre con la dependencia del parámetro α , una transición que se puede relacionar claramente con la transición de la agregación lenta a la rápida. Los datos indican que esta transición ocurre de la misma forma que en la curva de estabilidad (ver figura 5.17).

Se observa que el valor de λ disminuye conforme aumenta la concentración salina hasta que alcanza el valor de $\lambda = 0$ cuando entra en el régimen de agregación controlada por difusión. Muchos autores consideran el valor de $\lambda = 0$ como una característica de la agregación controlada por difusión (DLCA) [58, 31, 32, 36, 35].

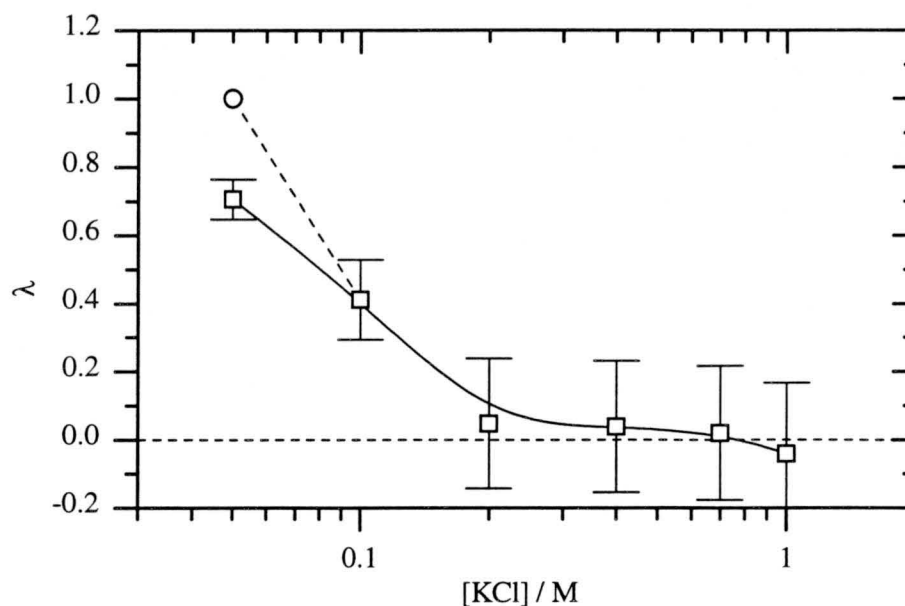


Figura 5.27: Exponente de homogeneidad λ como función de la concentración iónica. La línea continua sirve únicamente de guía al ojo. El punto (\circ) junto con la línea discontinua representan la forma de la curva suponiendo $\lambda = 1$ para la agregación limitada por reacción.

El valor más elevado, detectado para el exponente λ es (0.71 ± 0.06) y corresponde a la concentración salina más baja. Este valor se encuentra justamente entre los dos valores mencionados en la bibliografía. Unos autores encuentran un valor experimental de $\lambda \approx 0.5$ [44, 37] mientras que otros obtienen tanto experimentalmente como mediante simulación un valor de $\lambda = 1$ [28, 52, 53, 123]. El valor unidad para el exponente de homogeneidad λ implica según la ecuación 2.97 un crecimiento exponencial del tamaño medio de los agregados. Para nuestros datos existe la posibilidad de considerar el crecimiento del tamaño medio $\langle n_n \rangle$ tanto exponencial como en forma de una ley de potencias. Esto indica que el proceso en cuestión se encuentra ya muy cerca del régimen límite de la agregación limitada por reacción pero no lo ha alcanzado por completo.

El valor exacto del exponente de homogeneidad λ para los procesos de agregación controlados por reacción sigue siendo un problema abierto. Los datos presentados en esta Tesis favorecen el límite $\lambda = 1$ para esta clase de procesos. El límite exacto no se pudo detectar, dado que los procesos de agregación se ralentizan tanto que, bajo condiciones óptimas de detección, precisarían un tiempo de medida superior a un mes. Lamentablemente, los errores experimentales y la escasez de datos experimentales no permiten de-

Tabla 5.3: Resumen de los exponentes de escalado como función de la concentración iónica de la fase acuosa

[KCl] (M)	w	α	τ	λ	μ
0.05	1.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.71 ± 0.06	≥ 0
0.1	1.0 ± 0.1	1.7 ± 0.2	≈ 0	0.41 ± 0.12	≈ 0
0.2	0.75 ± 0.08	1.4 ± 0.2	≈ 0	0.05 ± 0.19	≈ 0
0.4	0.80 ± 0.08	1.3 ± 0.1	≈ 0	0.04 ± 0.19	≈ 0
0.7	0.85 ± 0.09	1.2 ± 0.1	≈ 0	0.02 ± 0.20	≈ 0
1.0	0.80 ± 0.08	1.2 ± 0.1	≈ 0	-0.04 ± 0.21	≈ 0

terminar con más precisión la forma exacta de la transición entre agregación lenta y rápida. No obstante, los datos presentados en la figura 5.27 indican que esta transición ocurre de manera gradual y finaliza justamente al alcanzar la concentración crítica de coagulación.

El análisis de las propiedades de escalados temporal concluye con la estimación del exponente μ . Para para ello, ha de analizarse la forma de la función de escalado $\Phi(x)$. Dado que $\Phi(x)$ decrece monótonamente para todos los procesos de agregación estudiados, se puede concluir que μ no puede ser negativo. Para acotar los posibles valores de μ , se analiza la condición de que τ puede ser más pequeño que $\lambda + 1$ únicamente para $\mu = 0$ (ver ecuación 2.116). Esta condición se cumple, tal como se puede apreciar en la tabla 5.3, a todas las concentraciones salinas con la excepción de la más baja. Por lo tanto, se concluye que μ puede ser positivo para procesos de agregación lenta mientras que para la agregación rápida se espera un valor nulo para el exponente μ .

5.2.5 Discusión y resumen

El objetivo de esta sección consistía en estudiar como afecta el apantallamiento de la carga superficial de las partículas suspendidas al mecanismo de agregación. Para ello, se coagularon seis muestras a distintas concentraciones iónicas.

A bajas concentraciones salinas, las muestras agregan muy cerca del

régimen de agregación lenta o limitada por reacción (RLCA). En este caso, se observó que ni la solución del kernel constante ni la del kernel suma pueden reproducir satisfactoriamente las curvas de las distribuciones de tamaño. No obstante, se encontraron algunas características que los procesos estudiados comparten con la solución del kernel suma. Por lo tanto, se concluye que el kernel suma es más afín a los procesos de agregación lenta que el kernel constante pero ninguno de ellos es capaz de describir los procesos de la agregación limitada por reacción (RLCA).

Por encima de la concentración crítica de coagulación, las muestras agregan en el régimen de agregación rápida o limitada por difusión (DLCA). Aquí se encontró que la solución del kernel constante puede considerarse como una buena aproximación para las distribuciones de tamaño. No obstante, existen ciertos aspectos que tampoco pueden explicarse con este kernel de agregación.

La constante inicial de agregación k_{11} aumenta conforme incrementa la concentración salina y, a partir de la concentración crítica de agregación, llega al valor de aproximadamente $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, generalmente aceptado para la agregación controlada por difusión. Las curvas de estabilidad correspondientes pueden ajustarse satisfactoriamente mediante la teoría DLVO incluyendo una capa de Stern con un grosor del orden del radio de los contraiones.

También se estudiaron las características de escalado temporal en las distribuciones de tamaño obtenidos. Se encontró que todas las distribuciones de tamaño alcanzan el límite de escalado temporal a tiempos relativamente cortos. La tabla 5.3 recoge los exponentes de escalado correspondientes como función de la concentración iónica. Como se puede observar, el exponente de homogeneidad λ se acerca al límite de $\lambda = 1$ para los procesos de agregación lenta. A concentraciones salinas por encima de la concentración crítica de coagulación, los sistemas experimentales agregan en el régimen de agregación rápida lo cual se pone de manifiesto por el valor cero encontrado para el exponente λ . En todos los casos, la función de escalado decrece monótonamente lo cual implica un exponente de escalado μ no negativo.

Resumiendo se puede afirmar que los resultados obtenidos demuestran la existencia de una transición gradual de la agregación controlada por reacción (RLCA) a la agregación controlada por difusión (DLCA) conforme aumenta la concentración salina de la fase acuosa y con ella el grado de apantallamiento de la carga superficial de las partículas. A partir de la concentración crítica, todas las muestras agregan en el régimen de agregación limitada por difusión.

5.3 Dependencia con el pH de la fase acuosa

En la sección anterior se estudio la influencia del grado de apantallamiento de la carga superficial sobre el mecanismo de agregación. Se confirmó que un sistema agrega cada vez más cerca del régimen de agregación limitada por difusión conforme aumenta el grado de apantallamiento.

En esta sección se estudiará la cuestión de si el mecanismo de agregación se ve afectado por la presencia de la doble capa comprimida en la superficie de las partículas. En un principio, se puede sospechar que, incluso con la carga superficial completamente apantallada, permanece una interacción repulsiva residual que puede afectar al mecanismo de agregación y alejarlo del régimen de agregación limitada por difusión. Para estudiar este fenómeno es necesario agregar los sistemas experimentales a una concentración salina elevada y luego eliminar de una forma controlada la doble capa eléctrica comprimida.

La carga superficial de las partículas de poliestireno, usadas en esta Tesis, se debe únicamente a grupos sulfatos. Esto permite alterar la densidad superficial de carga variando el pH de la fase acuosa. A un pH por encima de un valor crítico, todos los grupos sulfatos se encuentran completamente desprotonados y, por lo tanto, cargados negativamente. En este caso, las partículas presentan la máxima carga neta posible. A un pH por debajo de este valor crítico, los grupos sulfato empiezan a protonarse y perder su carga neta. De esta manera, la partícula se descarga y la doble capa eléctrica desaparece.

5.3.1 Condiciones experimentales y distribuciones de tamaño obtenidas

Para el estudio de la influencia de una posible interacción residual originada por la doble capa eléctrica comprimida sobre los mecanismos de agregación, se realizó una serie de medidas a alta concentración salina como función del pH de la fase acuosa.

Para ello, se seleccionaron las partículas AS8 a una concentración inicial de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. La concentración electrolítica se estableció en 0.5 M de cloruro potásico (KCl). Durante todos los experimentos, la temperatura se mantuvo constante en 21° C .

Se realizó una serie de ocho medidas a distintos valores del pH de la fase acuosa. El pH se estableció en 1.9 añadiendo directamente ácido clorhídrico. Los demás valores del pH se estabilizaron mediante tampones de baja fuerza iónica. Para las medidas a pH 3.3, 4.1 y 5.7 se empleó un tampón de acetato, para el pH 6.4 otro de fosfato y finalmente, para los pH 8.1, 9.0 y 9.9 otro de borato.

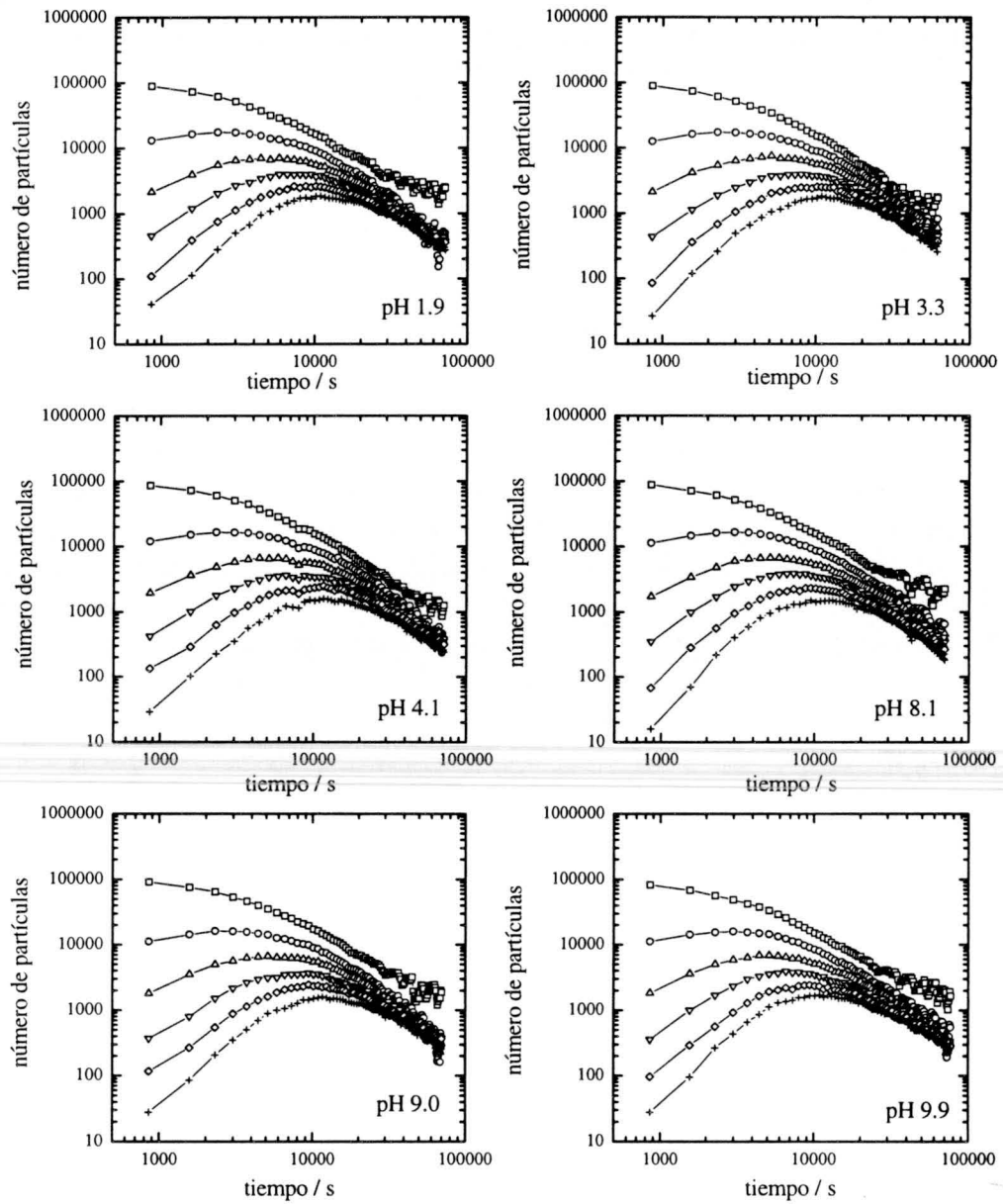


Figura 5.28: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS8 agregada a 0.5 M KCl y distintos pH. Los datos de (□) hasta (+) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

La figura 5.28 muestra las distribuciones de tamaño medidas mediante el dispositivo SPOS. La figura incluye únicamente seis de las ocho medidas debido a limitaciones de espacio en la página. Se observa que todos los procesos mostrados agregan de forma rápida, parecida a la de los experimentos presentados en las primeras dos secciones de este capítulo. A simple vista no se aprecian grandes diferencias entre los distintos procesos mostrados. Únicamente a los pH 3 y 4, las distribuciones presentan una forma ligeramente más estrecha a tiempos largos que los demás procesos mostrados en la figura. No obstante, esta diferencia puede estar causada errores experimentales en la detección de los monómeros a tiempos largos.

5.3.2 Constante inicial de agregación

El siguiente paso en el estudio de la cinética de agregación consiste en la obtención de la constante inicial de agregación k_{11} según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.1. La figura 5.29 muestra la inversa de la raíz cuadrada de la concentración de las partículas monoméricas como función del tiempo. A todos los pH se observa una dependencia lineal muy parecida. De la pendiente ajustada y la concentración inicial de partículas se calcula la constante inicial de agregación.

La figura 5.30 representa los resultados obtenidos para la constante cinética k_{11} como función del pH de la fase acuosa. Todos los valores medidos fluctúan, dentro de sus respectivos márgenes de error, alrededor de un valor medio de $6.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. Este valor concuerda perfectamente con el valor de $(6 \pm 3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, generalmente aceptado para procesos de agregación rápida [41]. Esta observación indica que, todos los procesos de esta serie de experimentos ocurren bajo condiciones muy cercanas al régimen de agregación limitada por difusión (DLCA).

Cabe destacar que las fluctuaciones de los datos alrededor del valor medio no parece ser del todo aleatoria. Se detecta que, a pH bajos, los datos generalmente superan la media mientras que a pH elevados, no alcanzan este nivel. Esto significa que las muestras a pH bajos agregan ligeramente más rápidamente que a pH elevados. Esto hace sospechar que existe un tipo de interacción residual que depende del pH del medio de suspensión y es capaz de desacelerar los procesos de agregación aunque la doble capa se encuentre completamente comprimida. Desgraciadamente, los errores experimentales no permiten asegurar esta observación con certeza.

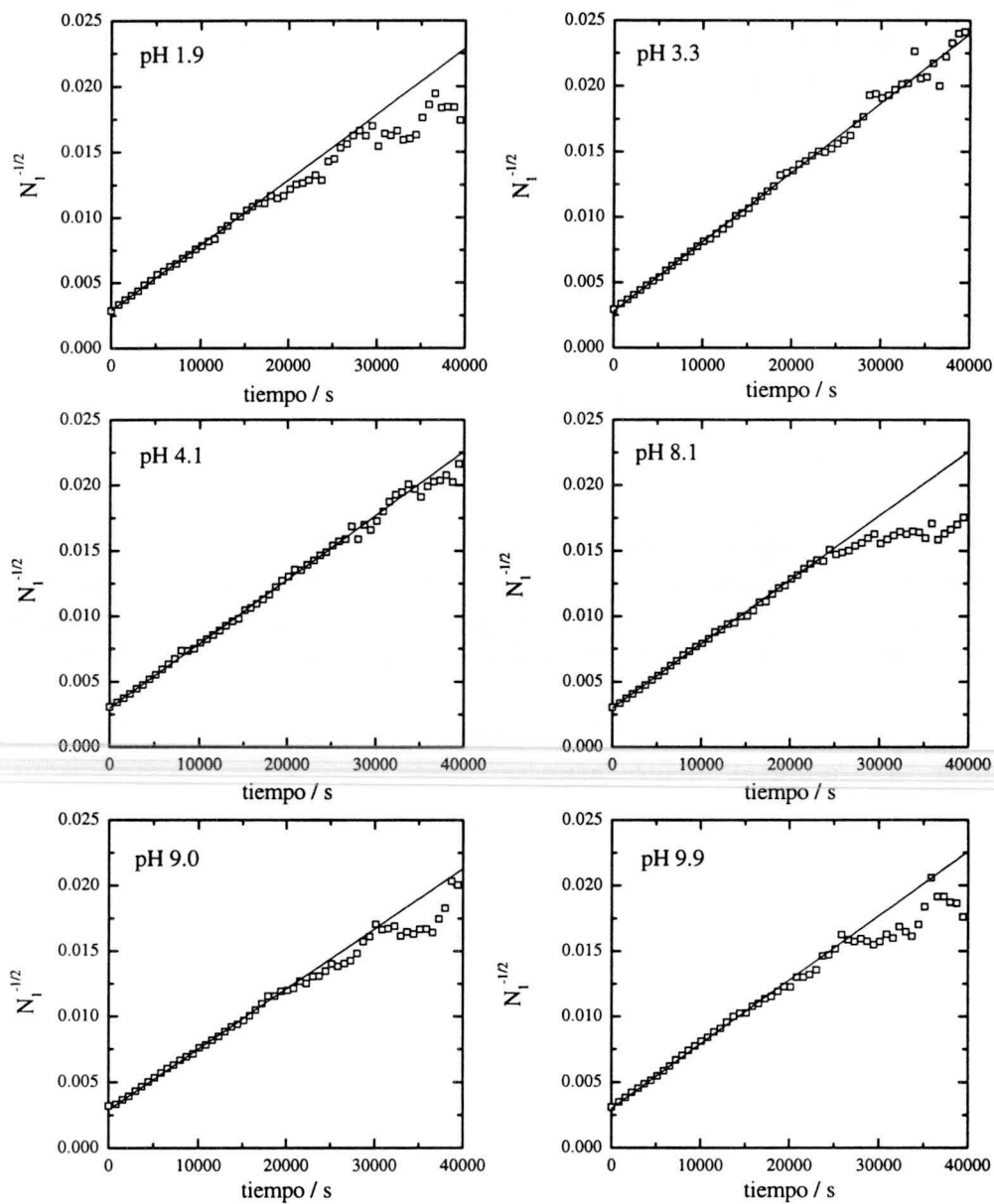


Figura 5.29: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

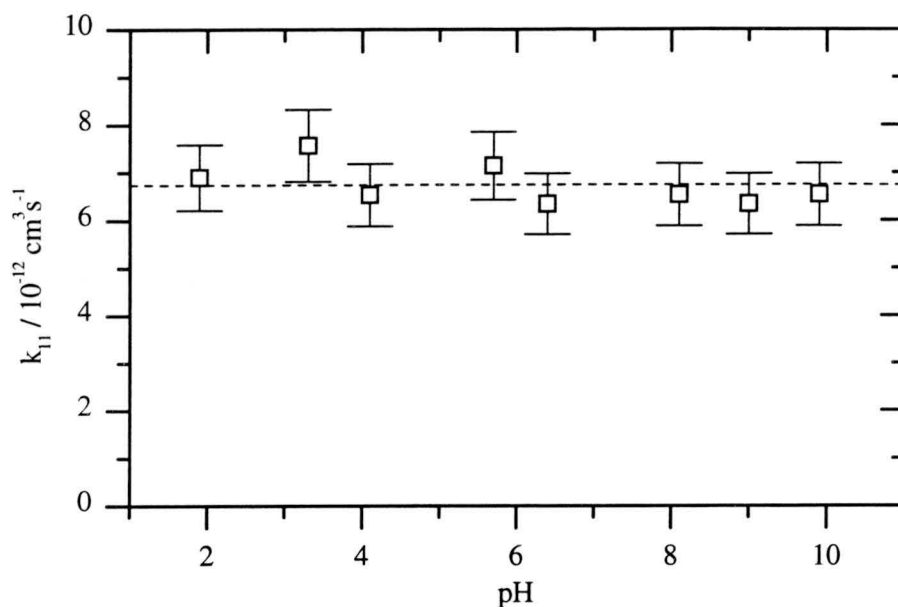


Figura 5.30: Constante inicial de agregación k_{11} como función del pH. La línea sirve únicamente de guía al ojo y representa el valor medio de $6.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$.

5.3.3 Comparación con soluciones analíticas

La comparación de las distribuciones normalizadas de tamaño con las soluciones analíticas correspondientes al kernel constante y suma se muestra en las figuras 5.31 y 5.32. Como se puede observar, la solución del kernel constante se puede considerar como una aproximación satisfactoria para las distribuciones de tamaño a todos los pH. La solución del kernel suma no es capaz de reproducir las curvas y únicamente en los primeros instantes de los procesos de agregación se observa un acuerdo aceptable con las curvas experimentales.

Un comportamiento parecido se detecta tanto en la representación del número normalizado de dímeros como función del de los monómeros como en la del número normalizado de trímeros como función del de los dímeros que muestran las figuras 5.33 y 5.34, respectivamente. En ambas figuras se observa que las curvas experimentales se aproximan a la solución del kernel constante y están muy lejos de la solución del kernel suma.

Dado que la solución del kernel constante se puede considerar como una buena aproximación para los procesos de agregación rápida, se concluye que todos los procesos estudiados se producen muy cerca de este régimen de agregación [15, 124].

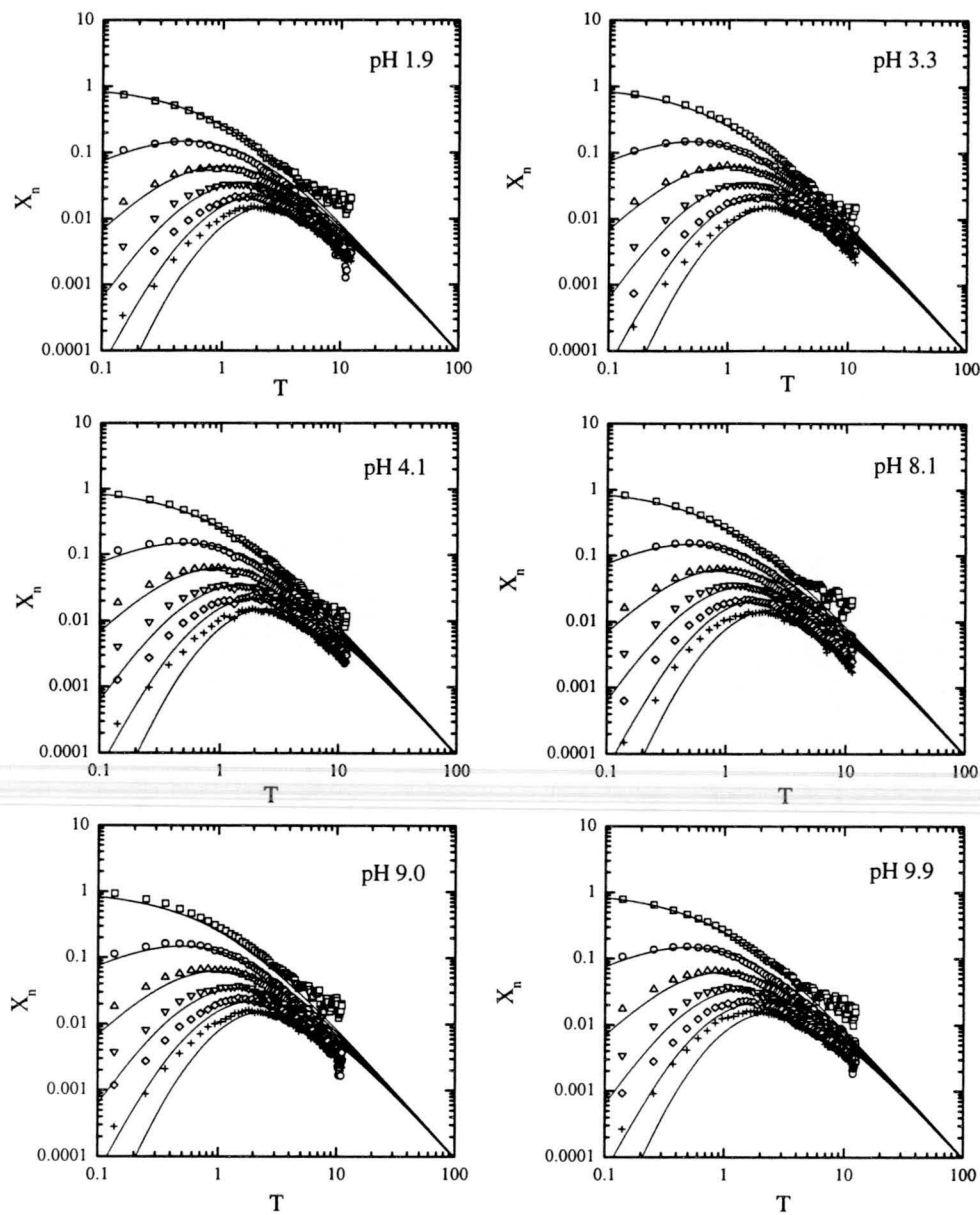


Figura 5.31: Comparación de la evolución temporal experimental y teórica de la distribución normalizada de tamaños. Los datos corresponden a los de la figura 5.28. Las líneas representan la solución del kernel constante dado por la ecuación 2.16.

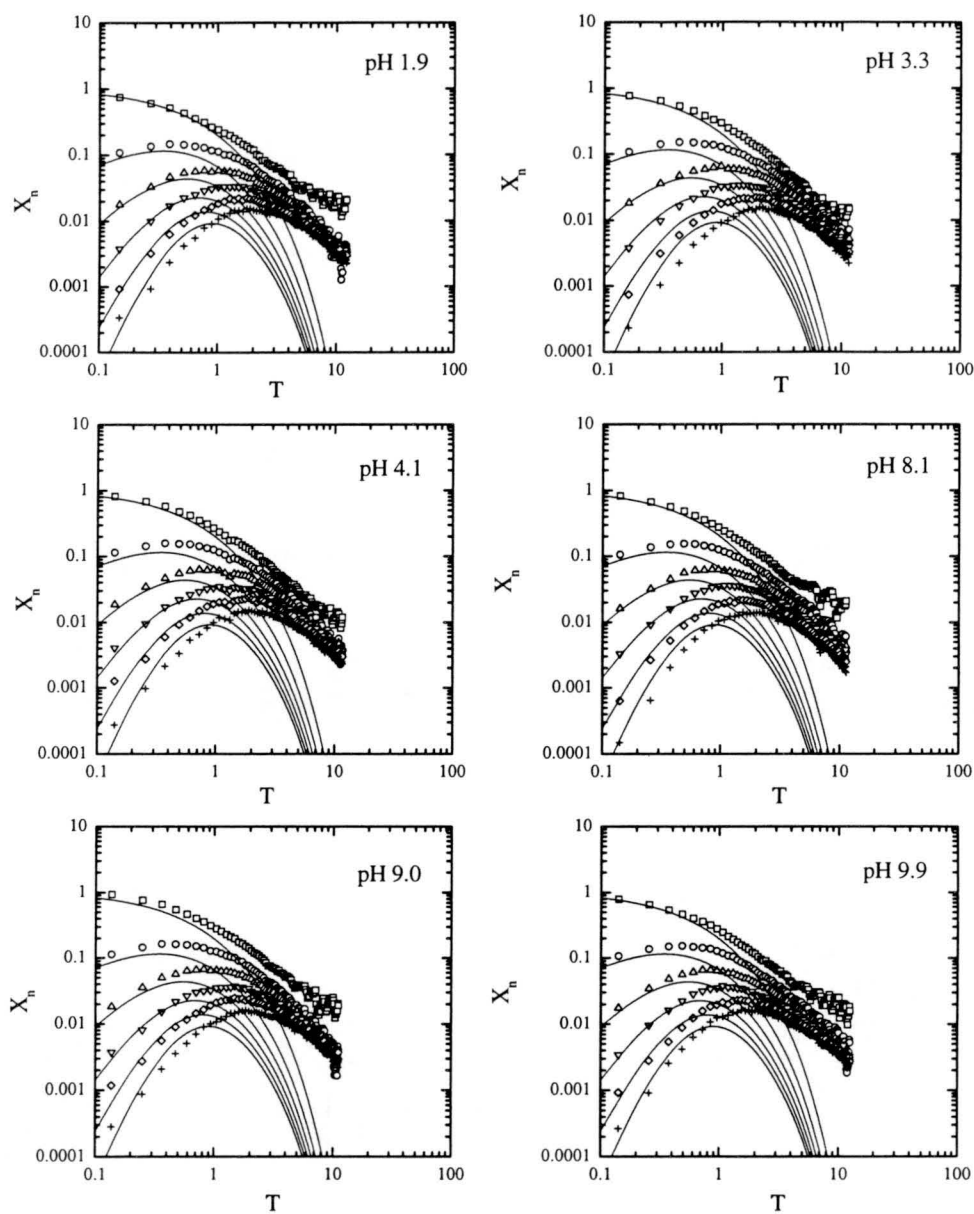


Figura 5.32: Comparación de la evolución temporal experimental y teórica de la distribución normalizada de tamaños. Los datos corresponden a los de la figura 5.28. Las líneas representan la solución del kernel suma dado por la ecuación 2.27.

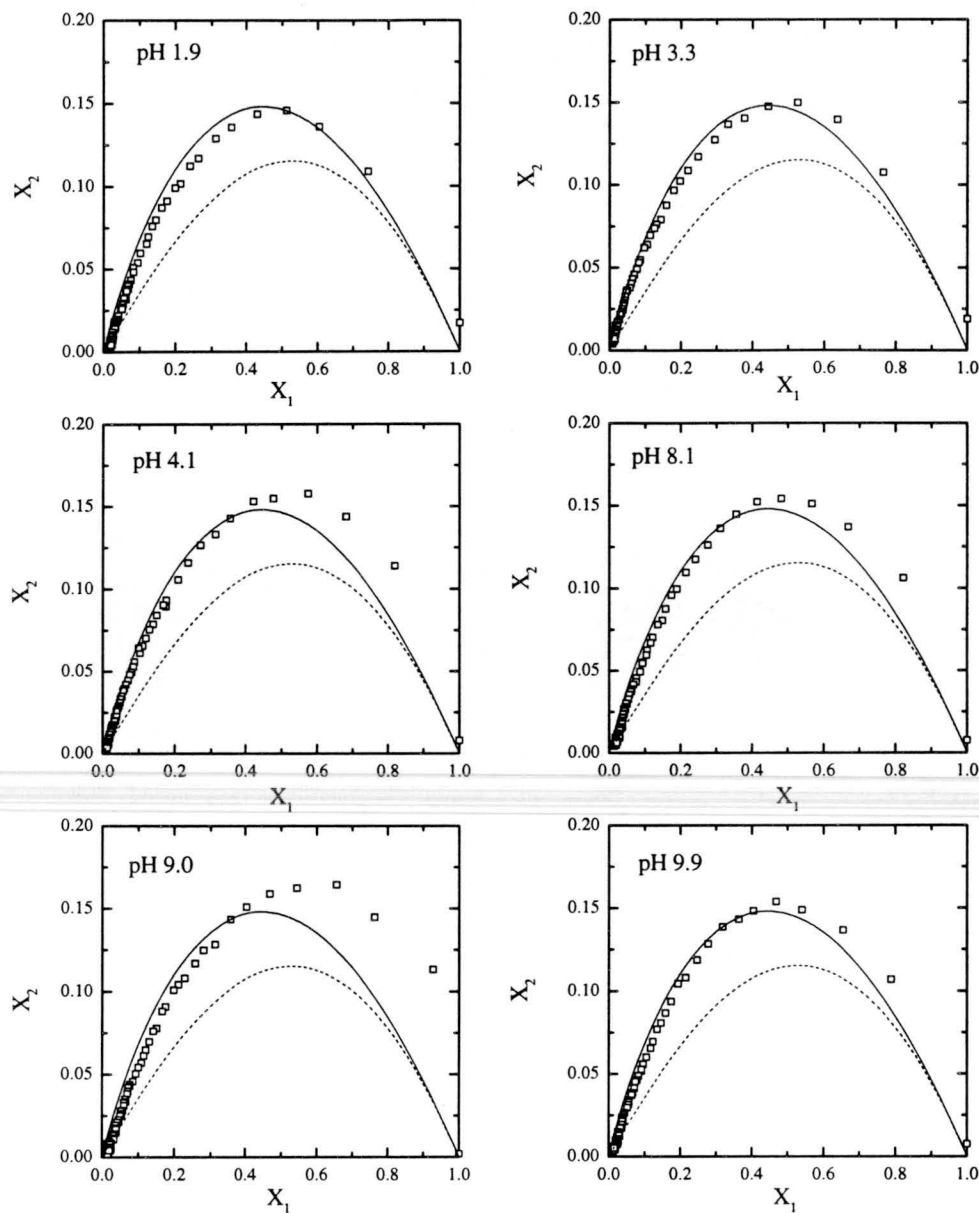


Figura 5.33: Número normalizado de dímeros como función del número normalizado de monómeros para los datos corresponden a los de la figura 5.28. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- -), respectivamente.

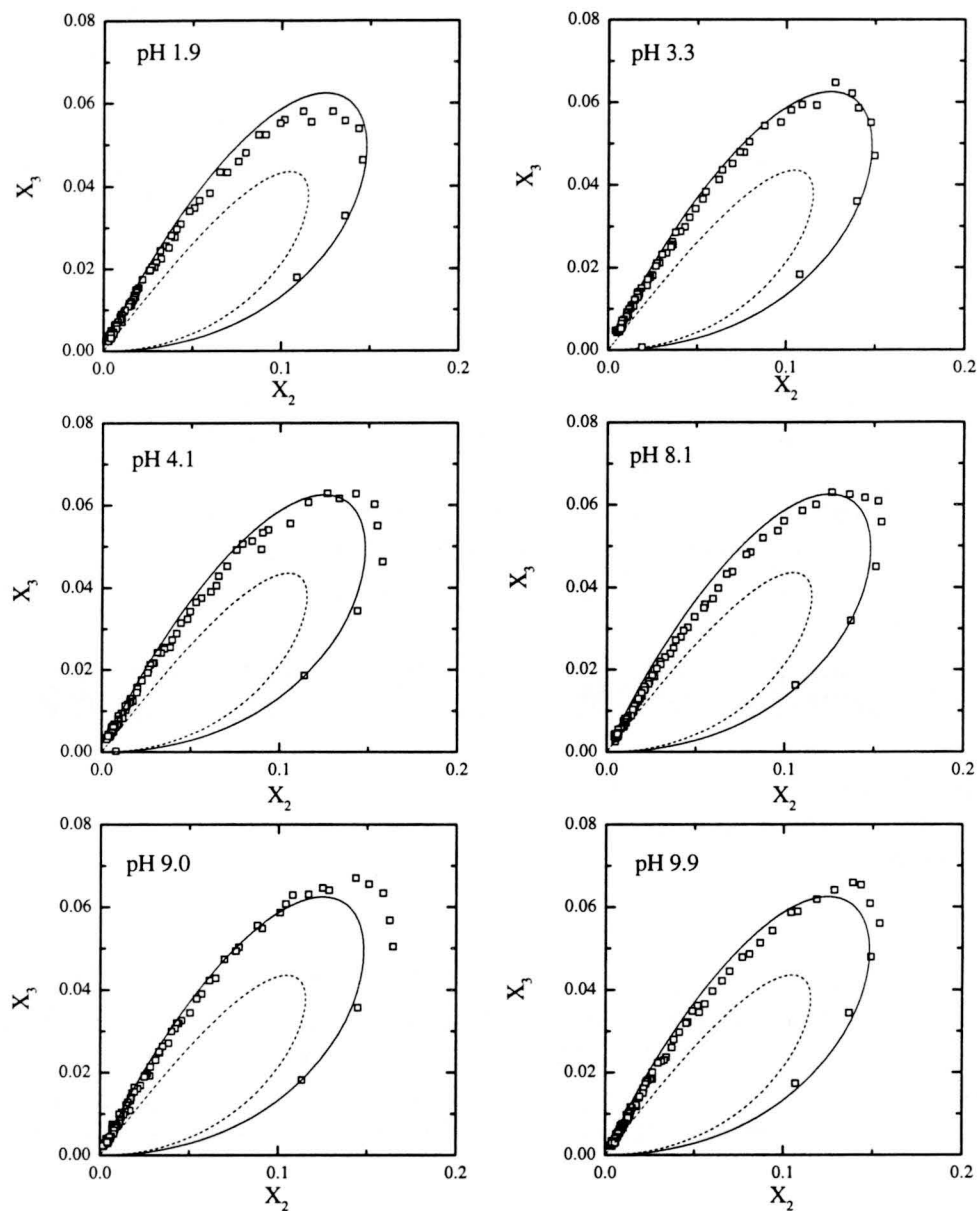


Figura 5.34: Número normalizado de trímeros como función del número normalizado de dímeros para los datos corresponden a los de la figura 5.28. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

5.3.4 Escalado temporal

La figura 5.35 muestra la dependencia del tamaño medio de los agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para distintos pH. Esta curva alcanza, a todos los pH estudiados, un comportamiento límite en forma de una ley de potencias con un exponente w muy cerca o ligeramente por encima de la unidad. Esta observación confirma que los procesos estudiados ocurren cerca del régimen de agregación limitada por difusión, dado que en tal caso se espera un valor de $w = 1$.

La dependencia exacta del exponente w del pH del medio de suspensión se puede apreciar en la figura 5.36. La curva mostrada presenta una forma muy curvada sin tendencia clara. Los dos máximos locales, observados cerca de los pH 5 y 9 no se pueden relacionar con ninguna característica física de los sistemas experimentales. Debido a los amplios márgenes de error, estos máximos tampoco son muy significativos. Por lo tanto, se concluye que el exponente w no presenta ninguna tendencia clara y su valor oscila ligeramente por encima de la unidad. No obstante, esta observación deja claro que los procesos no corresponden completamente al régimen de agregación controlada por difusión.

La forma de la distribución de tamaño se representa en la figura 5.37. A todos los pH estudiados se observa una dependencia exponencial del número de agregados detectados con el tamaño correspondiente. También se aprecia que inclinación de las curvas representadas disminuye conforme aumenta el tiempo. Este comportamiento indica que la distribución de tamaño tiende a igualarse. Por lo tanto, la relación $N_n \sim n^{-\tau}$ (ver ecuación 2.131) se puede cumplir únicamente para $\tau = 0$.

La obtención de la función de escalado, $\Phi(x)$, se basa en el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2. La figura 5.38 representa los resultados obtenidos. Se observa que las distribuciones de tamaño escalan perfectamente a todos los pH estudiados. El ensanchamiento de las curvas a argumentos pequeños se debe al empeoramiento de estadística a tiempos largos.

A simple vista, no existe diferencia aparente alguna entre todas las curvas mostradas en la figura 5.38 y todas decrecen monótonamente. Únicamente al pH más bajo, se insinúa que la función de escalado pueda tener la forma de una campana con su máximo cerca del principio de la curva en $x = 0.1$. Este máximo se considera como una característica de los procesos de agregación limitada por difusión y se suele detectar cerca de $x = 0.1$ [37, 59, 35]. Desgraciadamente, las fluctuaciones de los datos para tiempos largos, i. e. a argumentos x pequeños, no permiten distinguirlo claramente e impiden así una discusión más en detalle.

El cálculo de la función de escalado $\Phi(x)$ está basado en el ajuste del

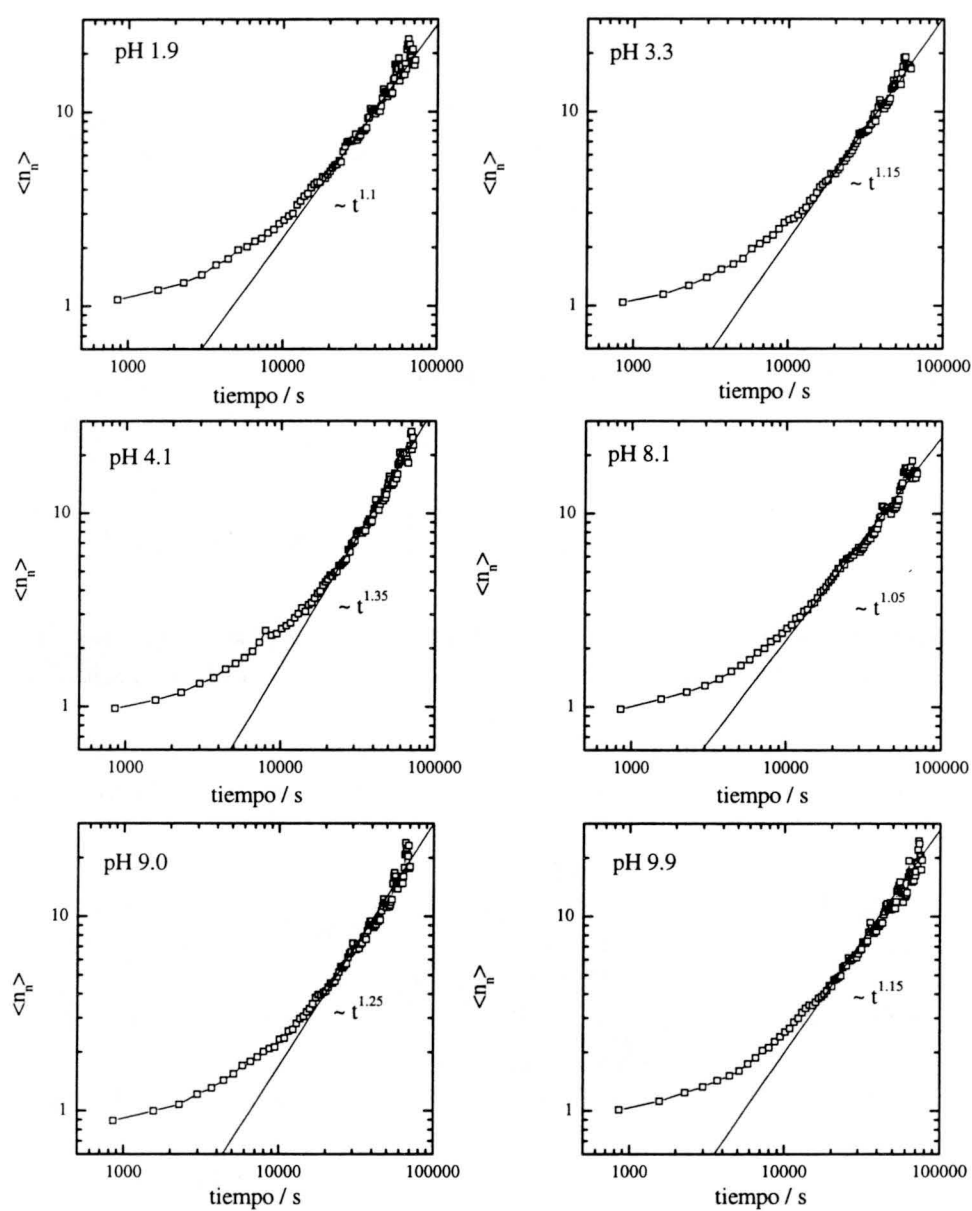


Figura 5.35: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para distintos pH.

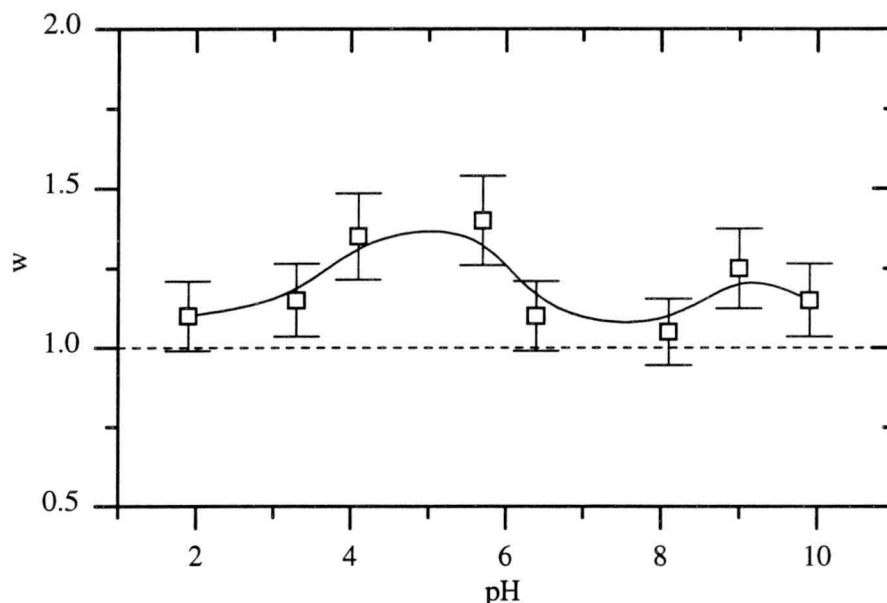


Figura 5.36: Exponente w como función del pH.

exponente α que relaciona el tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$ con el tamaño medio escalado $s(t)$ según $s(t) \sim \langle n_n \rangle^\alpha$ (ver ecuación 4.24). La figura 5.39 muestra la dependencia de este exponente con el pH del medio de suspensión. Se observa que α adquiere valores próximos a la unidad para pH ácidos y neutros. A pH básicos, α crece ligeramente hasta alcanzar valores cerca de 1.3.

Una vez obtenidos los exponentes w y α , se procede al cálculo del exponente de homogeneidad λ según la ecuación 4.20. La figura 5.40 representa los resultados obtenidos como función del pH. Se encuentran valores comprendidos entre 0.2 y 0.4. Esto implica que ninguna de las muestras está agregando en el régimen de agregación limitada por difusión (DLCA) aunque las diferencias no pueden ser muy pronunciadas.

A pHs muy ácidos, se detecta para el exponente λ una ligera tendencia a incrementar hasta alcanzar a partir de pH 4, valores aproximadamente constantes entre 0.3 y 0.4. La línea discontinua en la figura 5.40 visualiza esta tendencia que se puede entender en base a las características superficiales de las partículas.

La carga superficial de las partículas se debe a grupos sulfatos. Estos grupos se encuentran completamente desprotonados y, por lo tanto, cargados negativamente a un pH bien por encima de la constante de equilibrio de disociación (pK). A pHs inferiores, los grupos sulfatos se reprotonan y por consiguiente dejan de aportar carga neta. Esta transición se espera cerca de

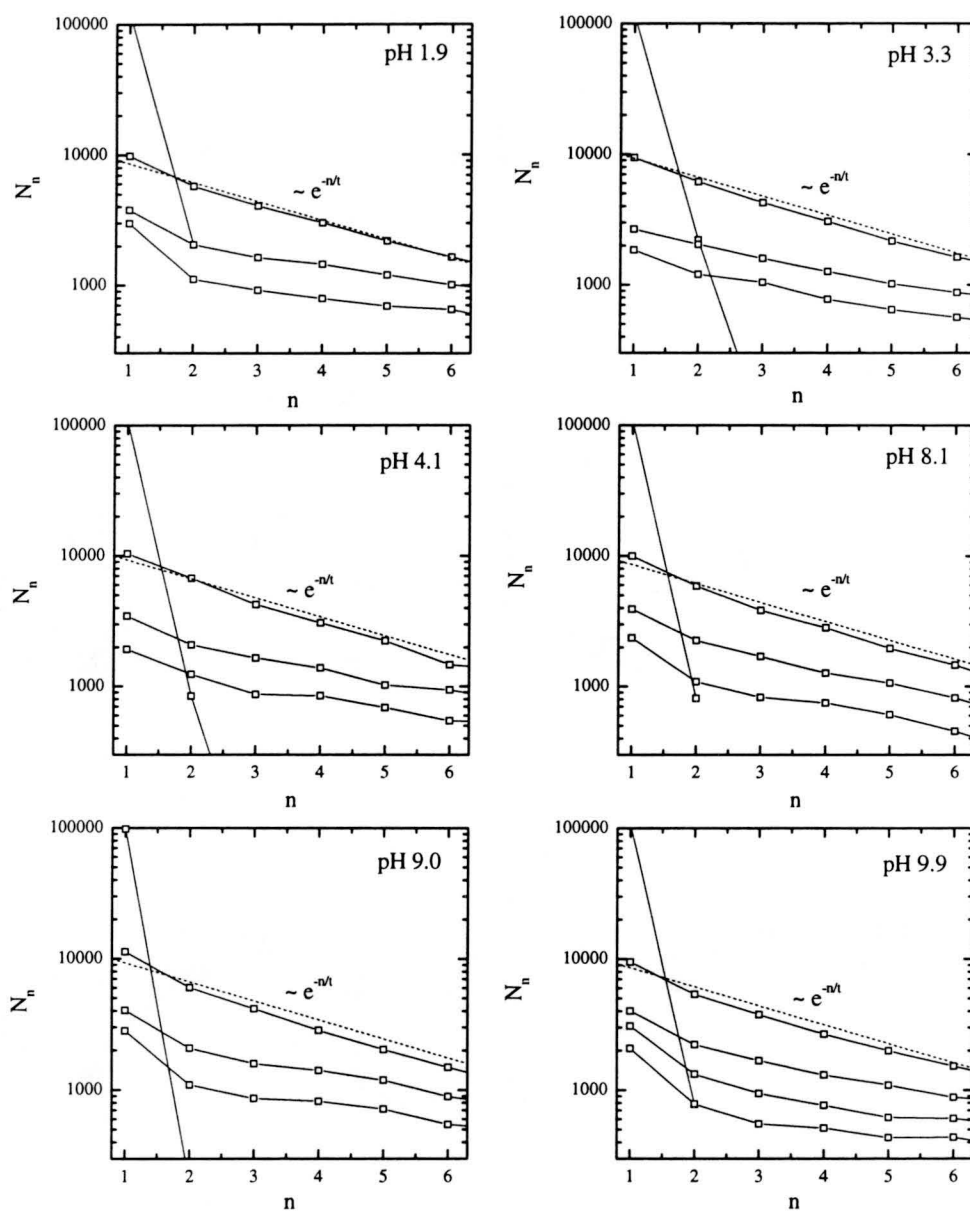


Figura 5.37: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

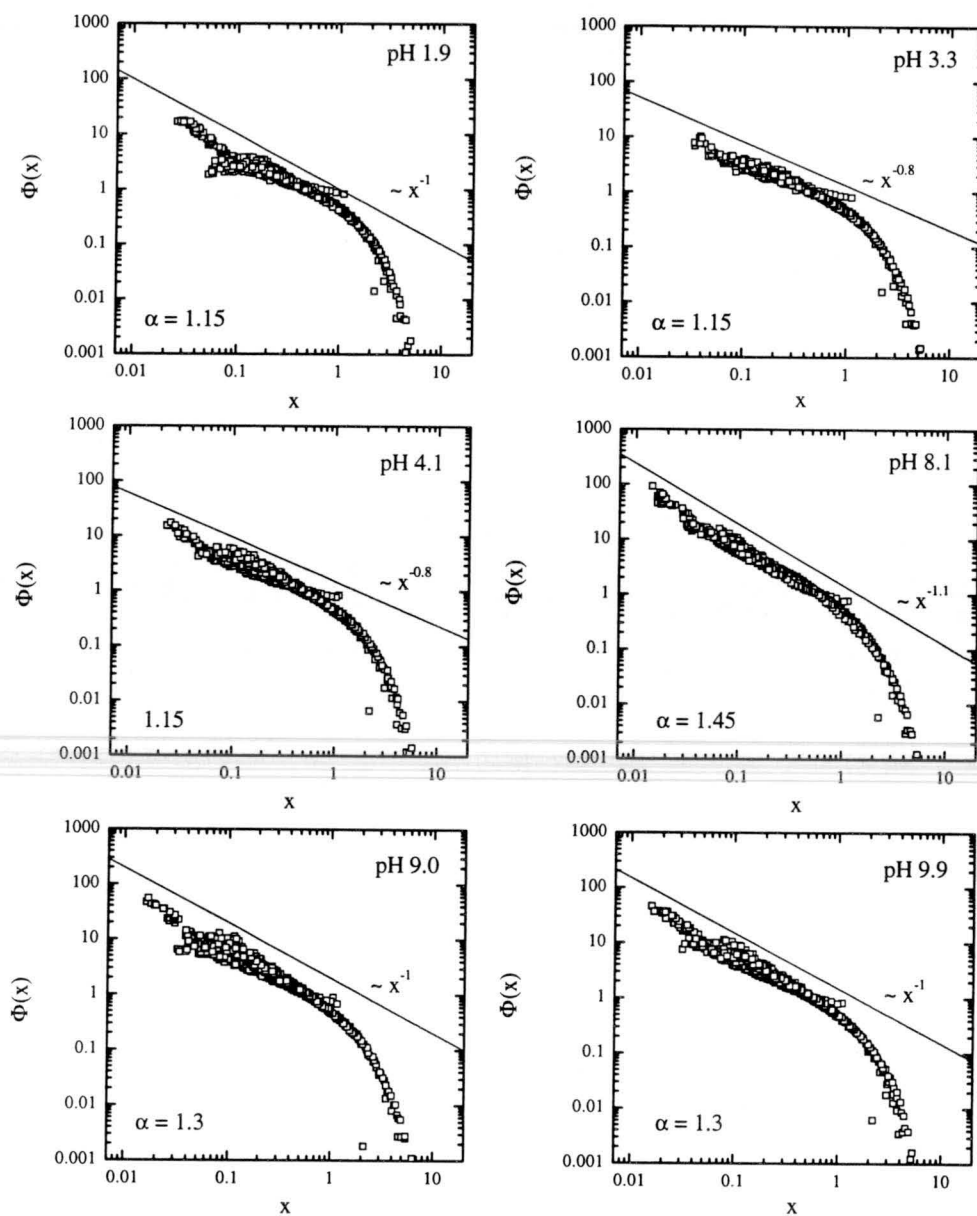
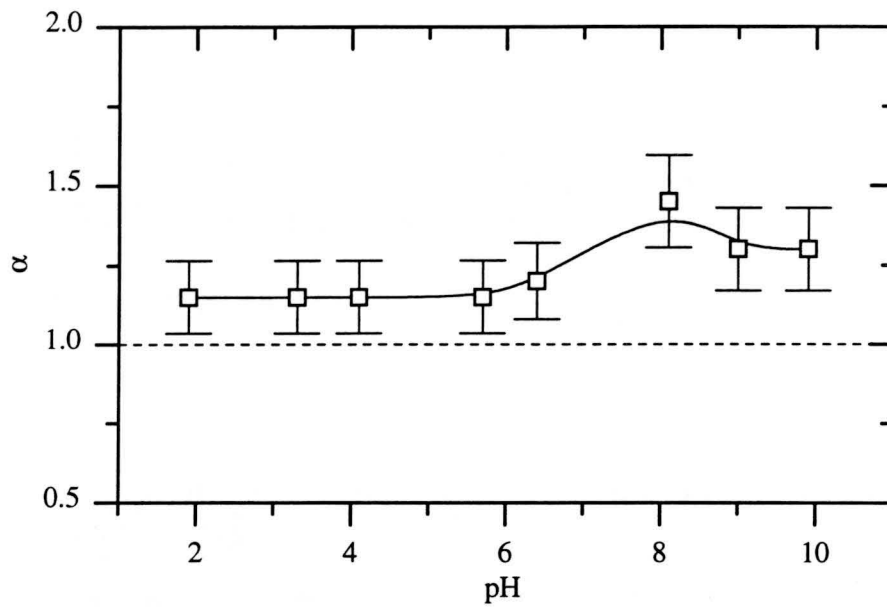
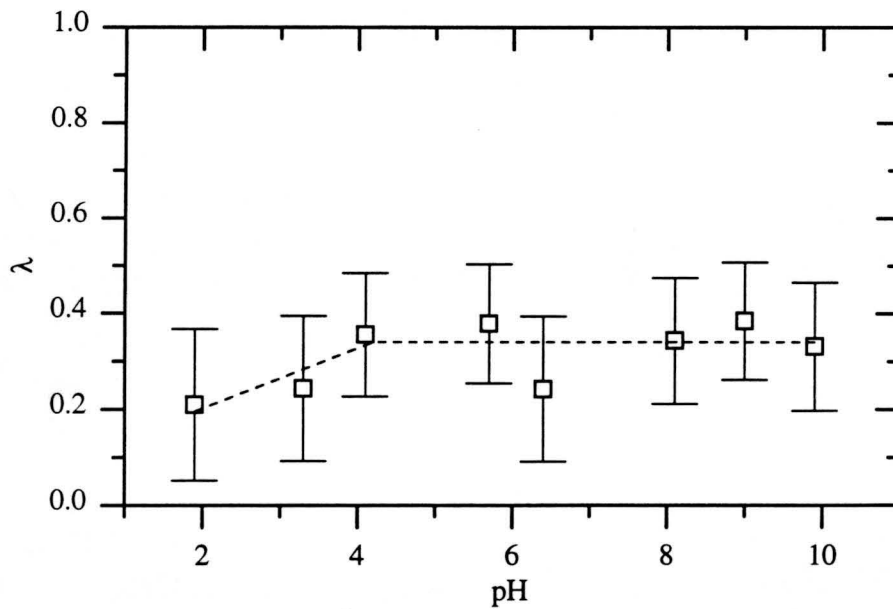


Figura 5.38: Función de escalado $\Phi(x)$ para distintos pH. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

Figura 5.39: Exponente α como función del pH.Figura 5.40: Exponente de homogeneidad λ como función del pH.

un pH correspondiente a la constante de equilibrio de disociación de ácido sulfúrico. Según referencia [46], ésta se encuentra en $\text{p}K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{25^\circ\text{C}} = 1.92$ para ácido sulfúrico en disolución acuosa.

Entonces, conforme disminuye el pH de la fase acuosa, las partículas perderán gradualmente su carga superficial y con ésta su doble capa eléctrica. Por lo tanto, el efecto restante de las fuerzas repulsivas de origen electrostático desaparecen gradualmente y las partículas agregarían finalmente sólo bajo la influencia de las fuerzas atractivas de tipo London-van der Waals. La eliminación de interacciones repulsivas supondría que el régimen de agregación se acercará cada vez más al régimen de agregación limitada por difusión (DLCA) caracterizado por $\lambda = 0$.

La tendencia, observada en la figura 5.40 para el exponente λ parece confirmar esta hipótesis. Desgraciadamente, los amplios márgenes de error no permiten asegurar esta observación con certeza y únicamente quedan indicios de la existencia de una interacción repulsiva restante que no pudo ser eliminada completamente mediante apantallamiento y compresión de la doble capa eléctrica.

La discusión de las propiedades de escalado temporal termina con la estimación del exponente μ . Para ello, se analiza primero la forma de la función de escalado $\Phi(x)$. Como la función $\Phi(x)$ decrece a todos los pH estudiados, se concluye que μ no puede ser negativo en ningún caso. Únicamente al pH más bajo, la forma de la curva $\Phi(x)$ se puede interpretar como parte de una campana. En este caso, μ tendría un valor negativo. Dado que esta tendencia no es muy evidente, se concluye únicamente que μ tendrá un valor cerca de cero que puede ser tanto positivo como negativo.

Para agotar el intervalo de los posibles valores de τ , se estudia la condición $\tau = \lambda + 1$, válida para kernel con $\mu > 0$ (ver ecuación 2.111). Para $\mu = 0$, τ puede ser menor que $\lambda + 1$. Como se puede observar en la tabla 5.4, se cumple siempre que $\tau < \lambda + 1$. Por lo tanto, se concluye que el exponente μ presenta un valor nulo prácticamente a todos los pH estudiados.

5.3.5 Discusión y resumen

El objetivo de esta sección consistía en comprobar si la presencia de una doble capa eléctrica comprimida a altas concentraciones salinas afecta de alguna forma a los procesos de agregación. Para ello, se eligió un sistema de partículas con grupos sulfato en su superficie y se realizó una serie de agregaciones a altas concentraciones variando el pH de la fase acuosa.

A un pH elevado, todos los grupos sulfatos se encuentran disociados y, por lo tanto, cargadas negativamente. Bajo estas condiciones, existe una doble capa eléctrica muy comprimida en la superficie de las partículas. A

Tabla 5.4: Resumen de los exponentes de escalado como función del pH de la fase acuosa

pH	w	α	τ	λ	μ
1.9	1.1 ± 0.1	1.15 ± 0.12	≈ 0	0.21 ± 0.16	≈ 0
3.3	1.15 ± 0.12	1.15 ± 0.12	≈ 0	0.24 ± 0.15	≈ 0
4.1	1.35 ± 0.14	1.15 ± 0.12	≈ 0	0.36 ± 0.13	≈ 0
5.7	1.4 ± 0.1	1.15 ± 0.12	≈ 0	0.38 ± 0.12	≈ 0
6.4	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	≈ 0	0.24 ± 0.15	≈ 0
8.1	1.05 ± 0.11	1.45 ± 0.15	≈ 0	0.34 ± 0.13	≈ 0
9.0	1.25 ± 0.13	1.3 ± 0.1	≈ 0	0.38 ± 0.12	≈ 0
9.9	1.15 ± 0.12	1.3 ± 0.1	≈ 0	0.33 ± 0.13	≈ 0

un pH por debajo de un valor crítico, los grupos superficiales se protonan y se neutraliza su carga neta. Entonces, se espera que la doble capa eléctrica comprimida desaparezca conforme disminuye el pH de la fase acuosa.

Los resultados obtenidos demuestran que el sistema experimental elegido agrega a todos los pH muy cerca del régimen de agregación limitada por difusión. Motivo para esta afirmación fue la forma de la distribución de tamaño parecida a la solución del kernel constante y la alta constante inicial de agregación obtenida. Se detectó la tendencia según la cual los procesos a pH bajos son ligeramente más rápidos que los procesos a pH elevados.

Las distribuciones de tamaño se investigaron también con respecto a las propiedades de escalado temporal. Se encontró que todas las distribuciones escalan perfectamente y la forma de las funciones de escalado obtenidas es muy parecida a todos los pH. Únicamente al pH más bajo, la función de escalado no es siempre decreciente y su forma se podría interpretar como parte de una campana. Esto indica que este proceso de agregación se parece más al régimen de agregación limitada por difusión que los demás procesos estudiados.

El exponente de homogeneidad λ confirma esta tendencia. A pH no muy bajos, λ es del orden de 0.3 lo cual deja claro que los procesos de agregación

correspondientes no se encuentran completamente controlados por difusión. Únicamente a los pH más bajos, se detecta un ligero descenso en los valores de λ . Esto concuerda con la hipótesis que los procesos de agregación a bajos pH se parecen más al régimen de agregación limitada por difusión que los procesos a pH más elevados.

Finalmente, se puede afirmar que los resultados experimentales obtenidos indican que la doble capa eléctrica comprimida se pone de manifiesto como fuerza repulsiva residual y ralentiza los procesos de agregación alejándolos de tal forma del mecanismo de la agregación limitada por difusión.

Capítulo 6

AGREGACIÓN DE COLOIDES POLIMÉRICOS RECUBIERTOS CON BSA

Como se comentó en la introducción, el objetivo principal de esta Tesis consiste en el estudio de procesos de agregación controlados por macromoléculas biológicas adsorbidas en la superficie de partículas coloidales. Para ello, se empleará como sistema modelo la Albúmina de Suero Bovino (BSA; del inglés: **B**ovine **S**erum **A**lbumin) adsorbida en la superficie de partículas de poliestireno.

Se estudiarán los procesos de agregación de estos biocoloides como función del grado de recubrimiento con moléculas proteicas. De esta forma se logrará separar las aportaciones de los tres mecanismos de agregación posibles, i. e. la formación de uniones entre dos superficies libre de proteínas, entre una superficie libre y otra recubierta y finalmente, entre dos superficies recubiertas. Estos tres mecanismos se conocen generalmente como agregación, puenteo y floculación débil.

Además del grado de recubrimiento con BSA, se analizará la influencia del estado de carga de las moléculas de BSA adsorbidas, la densidad de carga superficial de las partículas soporte y la concentración electrolítica de la fase acuosa. Antes de comenzar el estudio de estos parámetros se realizarán medidas con suspensiones estables de los complejos partícula/proteína para asegurar, así, las concentraciones óptimas de partículas y la ausencia de agregados, formados durante el procesos de adsorción de la proteína. Para hallar las zonas más idóneas donde realizar un seguimiento más detallado de los procesos de agregación, se empleará la técnica de espectroscopía de correlación fotónica (PCS). De este rápido análisis preliminar se extraerán las condiciones experimentales óptimas para ocho series de medidas. Comparan-

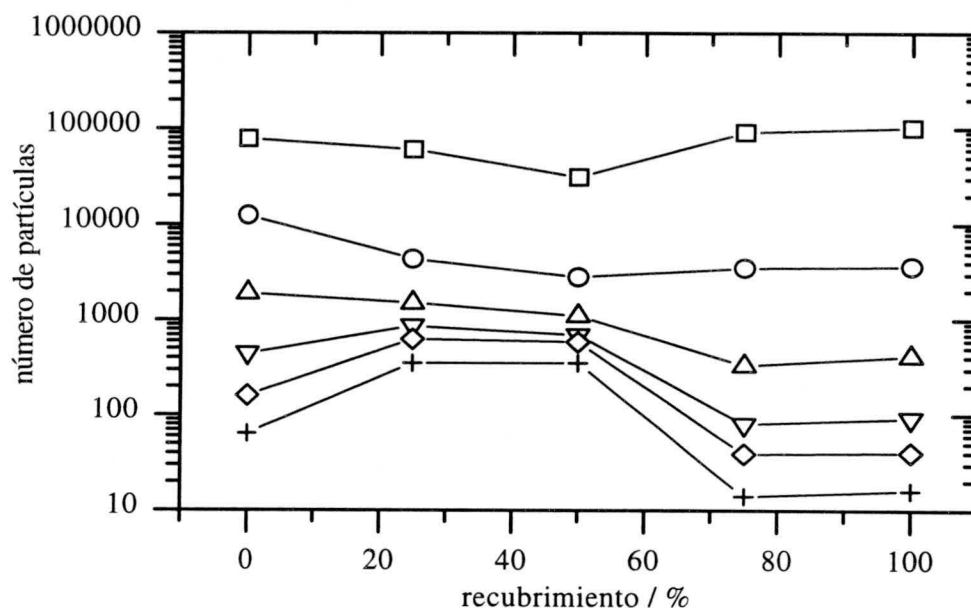


Figura 6.1: Distribución de tamaño de las muestras AS2/BSA almacenadas a pH9 como función del grado de recubrimiento. Las medidas se realizaron con muestras diluidas sin aplicación de ultrasonidos. Los datos de (□) hasta (+) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

do los resultados de una serie con las anteriores, que se realizaron cambiando únicamente el valor de un sólo parámetro experimental, se podrá extraer información sobre la influencia de cada uno de los parámetros arriba mencionados.

6.1 Comprobaciones preliminares

La preparación y caracterización de los complejos partícula-proteína ya se describieron en la sección 4.2 del capítulo sobre materiales y métodos. El proceso de adsorción de la proteína requiere, entre otras fases, la centrifugación, decantación y resuspensión de los complejos. Durante las mismas, actúan fuerzas que pueden dar lugar a que, por lo menos, algunas de las partículas se unan y formen agregados. Además, existe la posibilidad de que se pierda una parte de los complejos formados durante el proceso de decantación. Por lo tanto, antes de proceder al estudio detallado de los procesos de agregación, es conveniente realizar algunas medidas preliminares para comprobar el estado de agregación y las concentraciones de las muestras almacenadas.

El estado de agregación de las muestras almacenadas se puede compro-

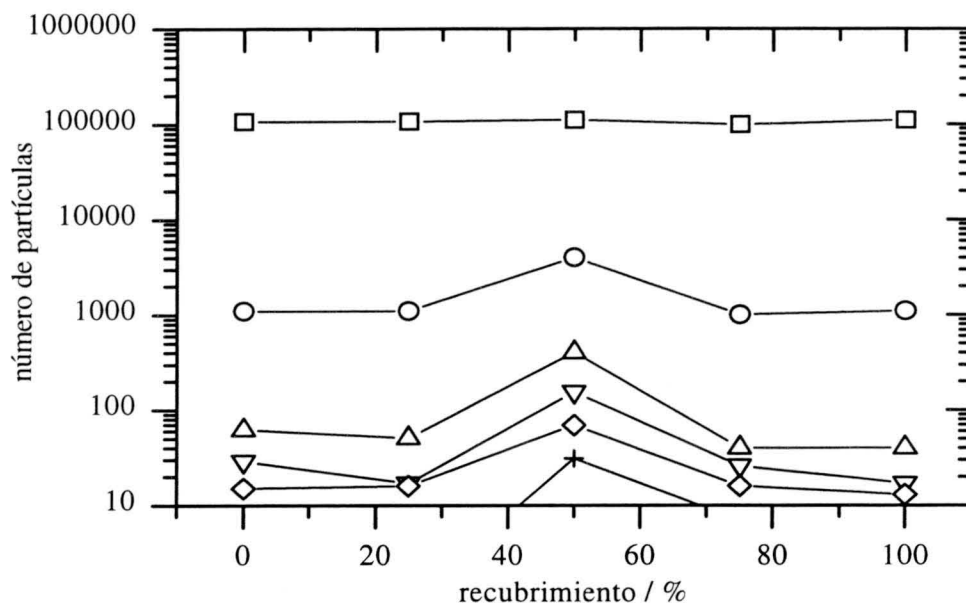


Figura 6.2: Distribución de tamaño de las muestras AS2/BSA almacenadas a pH9 como función del grado de recubrimiento. Las medidas se realizaron con muestras diluidas con aplicación de ultrasonidos durante media hora. Los datos de (□) hasta (+) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

bar fácilmente mediante el dispositivo SPOS. Para ello, se midió la distribución de tamaño de todas las muestras almacenadas. La figura 6.1 recoge un ejemplo para los complejos AS2/BSA almacenadas a pH9. Como se puede observar, se detectan agregados a todos los grados de recubrimiento. Generalmente, la concentración de dímeros es aproximadamente un orden de magnitud menor que la de los monómeros. De ello se deduce que el número de partículas monoméricas formando dímeros es del orden de un 20 % del número de monómeros libres. Por lo tanto, todas las muestras almacenadas han de considerarse como pre-agregadas. El estado de agregación es más pronunciado para las partículas con un recubrimiento intermedio. Esto indica que la fuerza que une a este tipo de agregados es de mayor intensidad que la que une a las partículas poco y muy recubiertas.

Para asegurar que las muestras usadas para los experimentos de agregación parten de condiciones iniciales monoméricas, se les aplicó ultrasonidos durante aproximadamente 30 *min*. La figura 6.2 muestra las distribuciones de tamaño obtenidas. En este caso, se observa que la concentración de dímeros decreció aproximadamente un orden de magnitud más, y se sitúa en dos órdenes de magnitud por debajo de la concentración de los dímeros.

Ahora, únicamente un 2 % de las partículas monoméricas se encuentra en forma de dímeros. La concentración de agregados de mayor tamaño es incluso otro orden de magnitud más baja y el número de ellos se acerca al límite de detección del dispositivo. Únicamente las muestras con un 50 % de la superficie de las partículas recubierta con proteína se encuentran ligeramente más agregadas. No obstante, también en este caso, el estado de preagregación mejoró sustancialmente. Esto significa que, después de la aplicación de ultrasonidos durante media hora, las muestras se pueden considerar en buena aproximación como monodispersas. Por este motivo, todos los procesos de agregación presentados en este capítulo se realizaron con muestras tratadas con ultrasonidos durante un mínimo de 30 *min*, justamente antes del comienzo de los experimentos.

Finalmente, ha de mencionarse que las mismas medidas presentadas en este apartado se utilizaron para determinar las concentraciones de las muestras almacenadas.

6.2 Elección de las condiciones experimentales

De especial interés, para este estudio, es la influencia de los siguientes parámetros sobre los mecanismos de agregación:

1. El grado de recubrimiento con BSA
2. El estado de carga de las macromoléculas adsorbidas
3. La densidad de carga superficial de las partículas
4. La concentración electrolítica de la fase acuosa

Dado que el estudio completo de un proceso de agregación tiene una duración superior a un día, fue necesario reducir el número de medidas al mínimo posible. La elección de los parámetros se basó en los criterios siguientes:

1. El grado de recubrimiento con BSA

El mecanismo de agregación depende fundamentalmente de este parámetro. Las partículas sin recubrimiento alguno agregan en los regímenes de agregación limitada por difusión o reacción. A recubrimientos intermedios, se espera que el mecanismo de puenteo acelere los procesos de agregación mientras que a recubrimientos muy elevados, las macromoléculas adsorbidas los ralentizarán. Teniendo esto presente, se decidió realizar medidas a los cinco recubrimientos 0 %, 25 %, 50 %, 75 % y 100 %.

50 %, 75 % y 100 %. Hemos de señalar que el grado de recubrimiento 0 % significa que las partículas fueron tratado de la misma manera que las demás, con la única diferencia que no se añadió proteína alguna. También se realizó siempre una medida de control con partículas que no sufrieron el proceso de adsorción. Estas medidas se identifican mediante el símbolo (– %).

2. El estado de carga de las macromoléculas adsorbidas

El estado de carga de las moléculas adsorbidas se puede cambiar fácilmente a través del pH del medio de suspensión. Como se mostró en la figura 4.10, las moléculas de BSA presenta carga neta negativa a un pH por encima de 4.7, y carga neta positiva a un pH por debajo de este valor. En su punto isoelectrico (pH 4.7), la carga neta de la proteína es nula. No obstante, incluso a este pH, existen partes de las moléculas de BSA con carga positiva y negativa. En esta Tesis, se decidió realizar dos series de medidas, una a pH 5.0, cerca del punto isoelectrico donde la BSA adsorbida no aporta carga neta, y otra a pH 9.0, donde la carga negativa neta de las moléculas adsorbidas de BSA incrementa la carga total de las partículas. Se esperaron, con ello, importantes diferencias en el comportamiento de ambas series.

3. La densidad de carga superficial de las partículas

A los pH, elegido en el apartado anterior, la densidad superficial de carga de partículas con grupos sulfato es prácticamente constante. Por este motivo, la única forma de estudiar la influencia de este parámetro sobre el mecanismo de agregación es realizar los estudios con diferentes sistemas de partículas. Para no complicar, innecesariamente, el análisis de los resultados, es conveniente usar partículas con características muy similares. Por este motivo, se han elegido los sistemas AS2 y AS8. Como se puede apreciar en la tabla 4.2, la densidad de carga superficial de las partículas AS2 es tres veces mayor que la de las partículas AS8. Todas las demás características no presentan diferencias significativa alguna.

4. La concentración electrolítica de la fase acuosa

Un punto clave en la elección de los parámetros experimentales, fue la concentración electrolítica de la fase acuosa. De este parámetro depende el grosor de la doble capa eléctrica y, por tanto, la intensidad y el alcance de la interacción repulsiva de origen electrostático. A concentraciones electrolíticas muy bajas, la interacción repulsiva predomina y las partículas no pueden acercarse para formar agregados. Bajo estas condiciones, las partículas permanecen en suspensión y no se observa

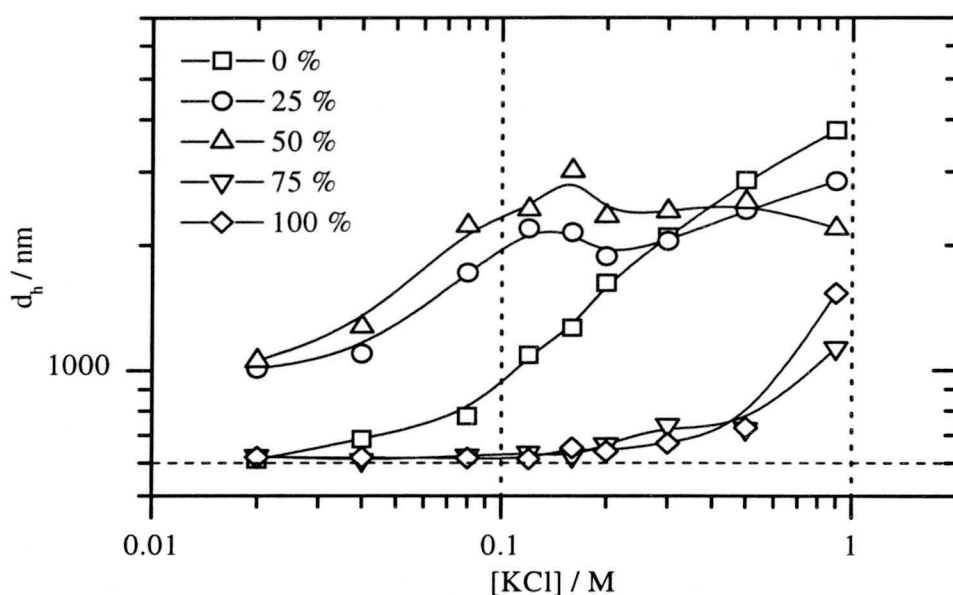


Figura 6.3: Diámetro hidrodinámico medio de los complejos AS2/BSA agregados a pH 9.0 como función de la concentración electrolítica de la fase acuosa. Las medidas se realizaron un día después de haber efectuado la mezcla entre muestra y disolución salina. La línea discontinua horizontal representa el diámetro de las partículas monoméricas.

agregación alguna. A concentraciones salinas intermedias, la intensidad de las fuerzas repulsivas se reduce sustancialmente y la probabilidad de que dos partículas superen la barrera de potencial aumenta. Al mismo tiempo disminuye el grosor de la barrera. Por lo tanto, una macromolécula, presente en la zona de contacto, puede actuar como un puente para unir dos partículas irreversiblemente. Entonces, el mecanismo de puenteo aumentaría la probabilidad de unión a concentraciones salinas intermedias. A concentraciones salinas muy elevadas, la doble capa eléctrica se encuentra muy comprimida y las partículas pueden agregar a través de cualquiera de los mecanismos mencionados anteriormente. Existe, incluso, la posibilidad de que partículas completamente recubiertas agreguen a pesar de las interacciones repulsivas de origen electroestérico. Estos argumentos dejan claro que la elección adecuada de la concentración salina permite estudiar una amplia gama de mecanismos de agregación.

En esta Tesis se optó por realizar un estudio previo y, así, detectar las concentraciones electrolíticas óptimas para observar el máximo número

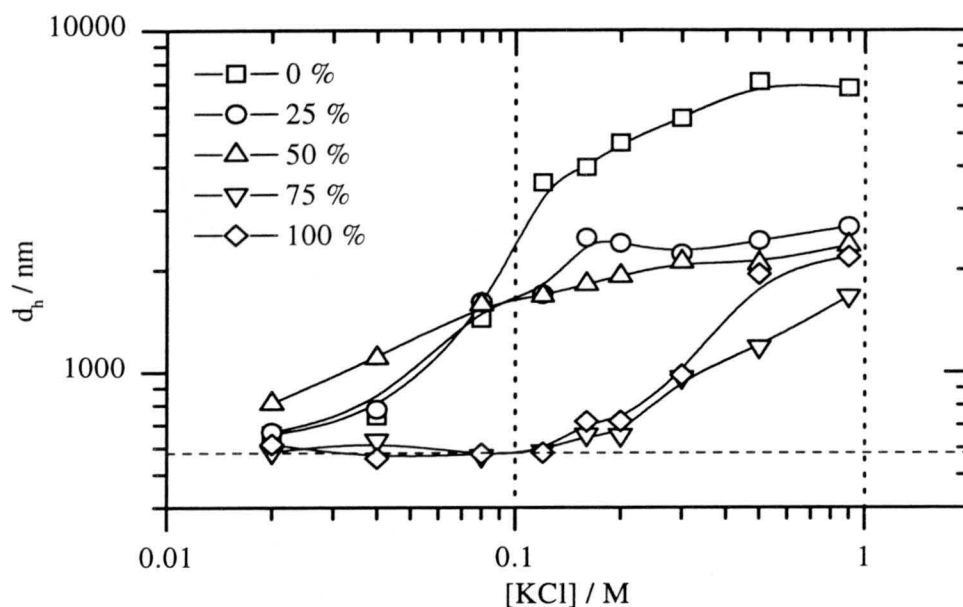


Figura 6.4: Diámetro hidrodinámico medio de los complejos AS8/BSA agregados a pH 9.0 como función de la concentración electrolítica de la fase acuosa. Las medidas se realizaron un día después de haber efectuado la mezcla entre muestra y disolución salina. La línea discontinua horizontal representa el diámetro de las partículas monoméricas. Las líneas continuas sirven únicamente de guía al ojo.

posible de procesos de agregación controlados por distintos mecanismos de agregación. Para ello, se empleó la técnica de espectroscopía de correlación fotónica o PCS (del inglés: **Photon Correlation Spectroscopy**) la cual analiza las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada por una muestra coloidal. De esta información, se determina el coeficiente de difusión medio de las partículas y, mediante la ecuación de Einstein-Stokes (ver ecuación 2.184), el radio hidrodinámico medio R_h .

Para obtener una primera idea sobre los procesos de agregación a estudiar se determinó el radio hidrodinámico medio R_h los complejos AS2/BSA y AS8/BSA al día siguiente de haber efectuado la mezcla entre una muestra monodispersa y la disolución salina. Las medidas se realizaron a pH 9.0, dado que a este pH se esperaba una mayor la influencia de la proteína adsorbida sobre los mecanismos de agregación.

Las figuras 6.3 y 6.4 representan los resultados obtenidos para los sistemas AS2/BSA y AS8/BSA, respectivamente. En el caso del sistema AS2/BSA, se observa que el tamaño alcanzado por las partículas

no recubiertas (0 %) aumenta conforme se incrementa la concentración electrolítica. A concentraciones salinas bajas, las partículas con un grado de recubrimiento intermedio (25 % y 50 %) agregan más rápidamente que las partículas no recubiertas. Sin embargo, a concentraciones electrolíticas elevadas, el tamaño alcanzado es muy parecido al de las partículas sin recubrimiento. Esto significa que, a baja concentración salina, debe existir un mecanismo adicional que acelera los procesos de agregación. Para estudiar este efecto, se decidió realizar medidas a una concentración salina de 0.1 M KCl, indicado en la figura 6.3 mediante una línea discontinua. Esta concentración salina resulta interesante, dado que, para el sistema AS8/BSA, se observa el efecto contrario, i. e. las partículas con un recubrimiento intermedio agregan más lentamente que las partículas sin recubrimiento. Por lo tanto, la presencia de las macromoléculas parece dificultar la agregación.

Como se puede observar en las figuras 6.3 y 6.4, las muestras con un alto grado de recubrimiento agregan únicamente a concentraciones salinas muy elevadas. Para poder caracterizar este tipo de agregación de partículas estabilizadas electrostéricamente, se eligió como segunda concentración salina la de 1.0 M KCl. Esta permite estudiar también la agregación rápida, esperada para las partículas sin recubrimiento.

Para las partículas con un grado de recubrimiento intermedio, las dos concentraciones salinas elegidas ofrecen, además, la posibilidad de investigar la similitud aparente entre los procesos a concentraciones electrolíticas superiores a aproximadamente 0.1 M de KCl.

En resumen, se decidió estudiar los procesos de agregación para

- los grados de recubrimiento – %, 0 %, 25 %, 50 %, 75 % y 100 %,
- las partículas AS2 y AS8,
- las concentraciones salinas de 0.1 M y 1.0 M KCl y
- los pH 5.0 y 9.0.

Los resultados obtenidos se presentarán en la sección siguiente.

6.3 Resultados experimentales

Esta sección se dedica a la presentación y evaluación de los resultados obtenidos para las condiciones experimentales elegidas en la sección anterior. Los resultados se agruparán en ocho series. Cada serie recoge las medidas

para un tipo de partícula, una concentración electrolítica y un pH dados. La variable independiente de cada serie será el grado de recubrimiento con BSA. Todas las medidas se realizaron a una temperatura constante de $21^{\circ} C$, con una concentración inicial de partículas monoméricas de $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

6.3.1 Serie I: AS2/BSA a 0.1 M KCl y pH 5.0

La primera serie de medidas corresponde a la agregación de las partículas AS2 a una concentración iónica de 0.1 M KCl y un pH de 5.0. Bajo estas condiciones, la doble capa eléctrica de las partículas no se encuentra completamente comprimida y, por lo tanto, existe una barrera repulsiva que frena los procesos de agregación. Además, las moléculas adsorbidas de BSA no presentan carga neta y, en consecuencia, no alteran el estado de la doble capa eléctrica.

Distribuciones de tamaño obtenidas

La figura 6.5 muestra la evolución temporal de las distribuciones de tamaño obtenidas a distintos grados de recubrimiento mediante el dispositivo SPOS. Se observa que todos los procesos de agregación mostrados agregan de una manera muy parecida y, a simple vista, la presencia de las moléculas de BSA en la superficie de las partículas no parece tener influencia alguna sobre el mecanismo de agregación. La forma de las curvas se parece a la de los procesos de agregación rápida, estudiados en el capítulo anterior (ver apartado 5.2). También ha de destacarse que todos los agregados alcanzan un comportamiento muy similar, a tiempos no muy largos. En esta zona, únicamente el comportamiento de los monómeros se desvía bastante del de los demás agregados. Este efecto es probablemente un artefacto del dispositivo causado por errores experimentales.

Constante inicial de agregación

Uno de los primeros parámetros que se puede calcular de los datos experimentales es la constante inicial de agregación. Para ello, se representa la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo, tal como se muestra en la figura 6.6. También en este tipo de representación se observa un comportamiento muy parecido a todos los grados de recubrimiento. Las curvas crecen linealmente a tiempos cortos para luego desviarse de este comportamiento.

La constante cinética, k_{11} , calculada según la ecuación 4.6 a partir de la pendiente de las rectas ajustadas, se representa de manera gráfica en la figura

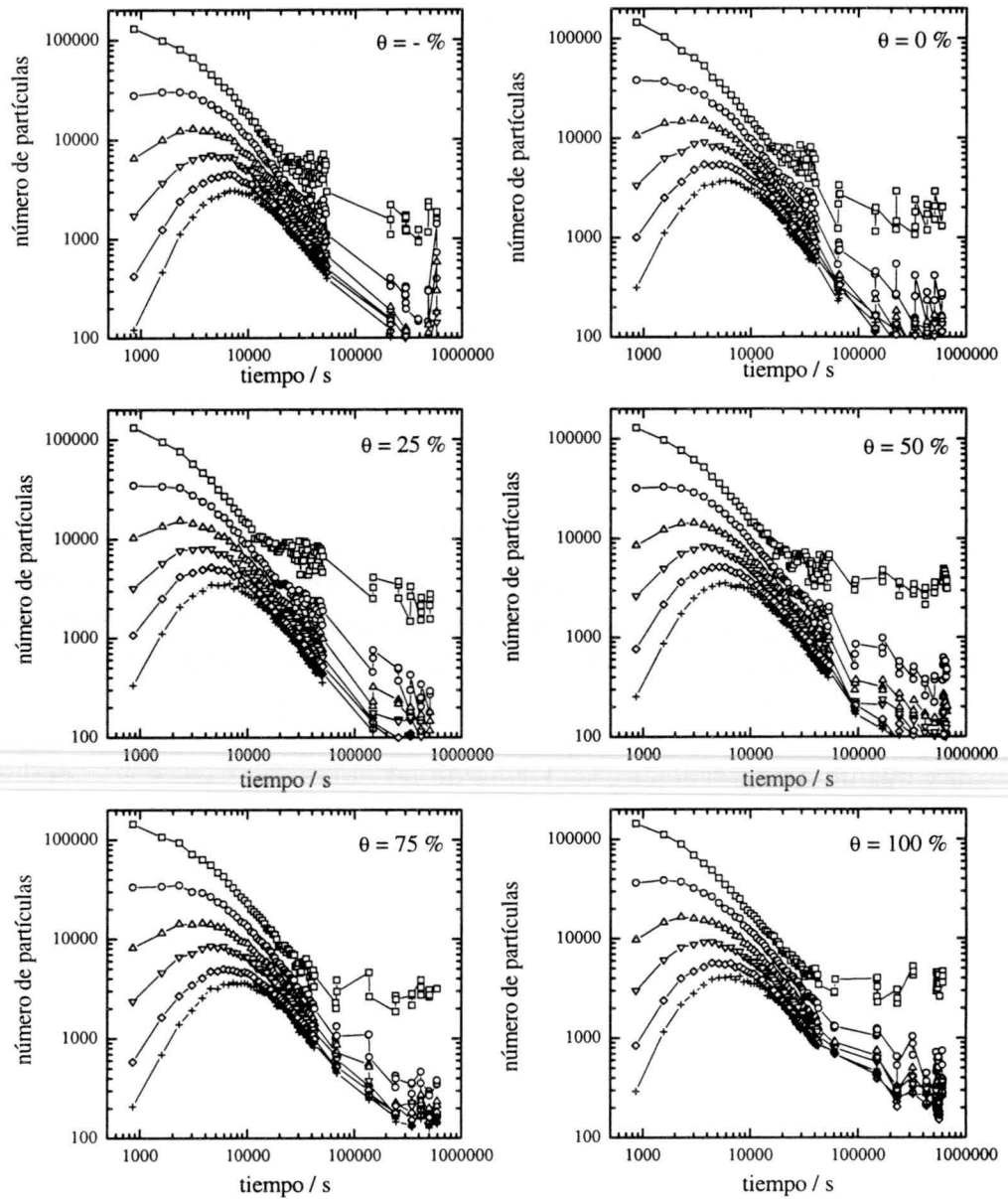


Figura 6.5: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta ($+$) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

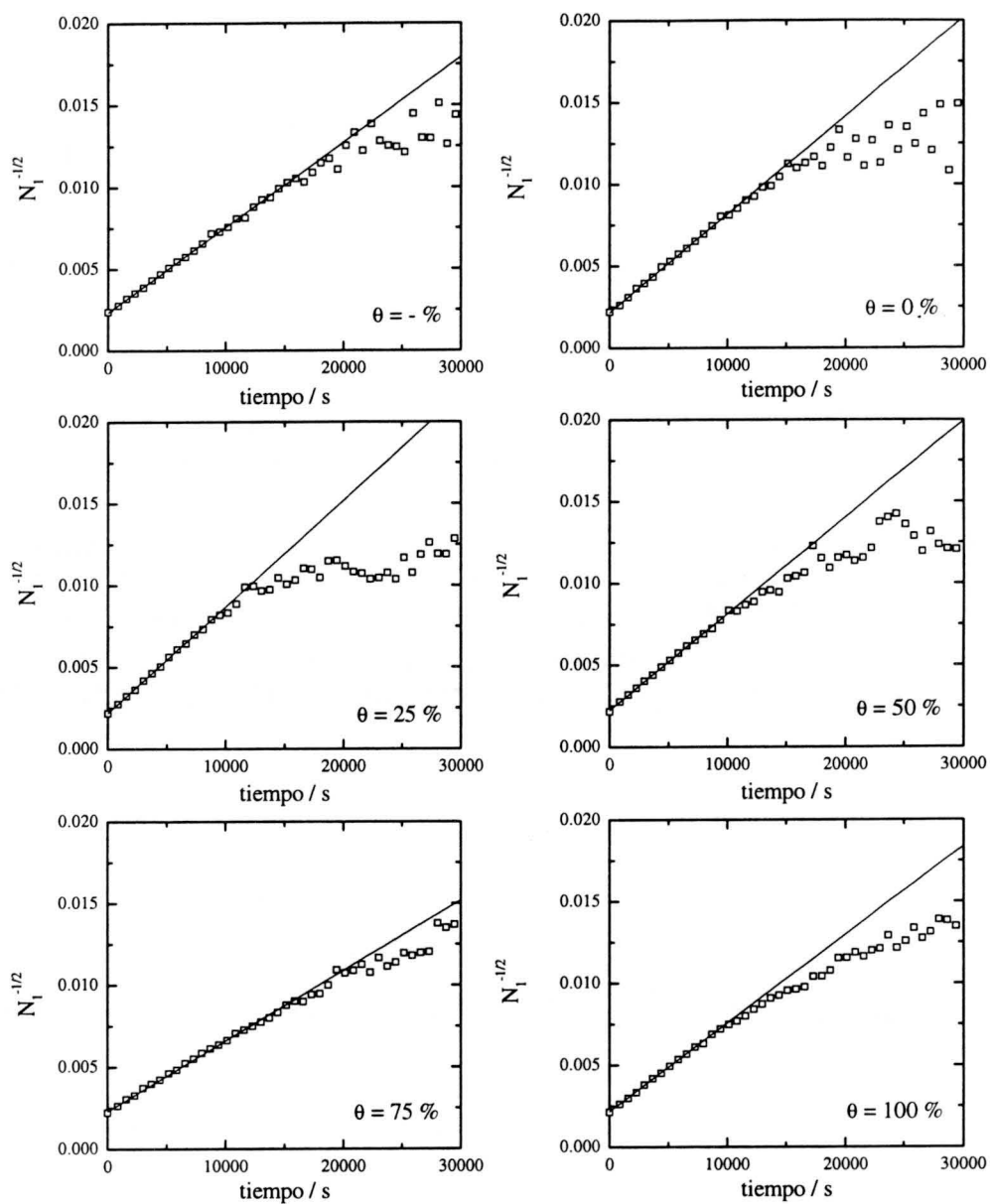


Figura 6.6: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

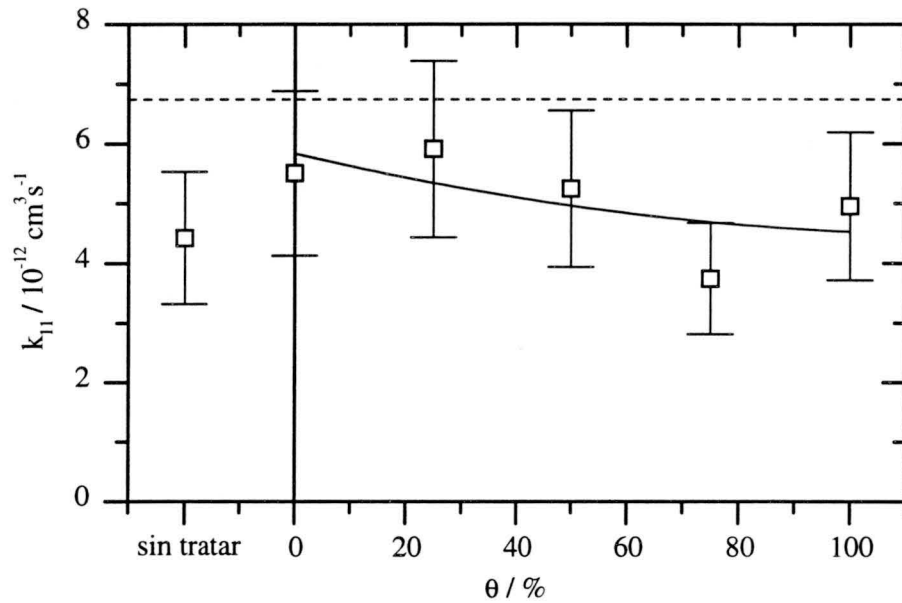


Figura 6.7: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. La línea discontinua indica el valor esperado para los procesos de agregación rápida.

6.7. A todos los grados de recubrimiento, la constante cinética se encuentra dentro de sus respectivos márgenes de error cerca de aproximadamente $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. Esto significa que los sistemas experimentales están agregando a una velocidad alta pero significativamente menor que la velocidad correspondiente a la agregación limitada por difusión. También se observa una ligera tendencia decreciente conforme aumenta el grado de recubrimiento.

La forma de la curva se puede ajustar utilizando el modelo unificado descrito en la sección 2.2.4 del capítulo sobre la teoría de agregación. Este modelo expresa la velocidad de agregación en función de las probabilidades de unión α , β y γ , correspondientes a los mecanismos de agregación, floculación débil y puenteo, respectivamente. El ajuste se realizó según la ecuación 2.207, usando como constante cinética para la agregación rápida el valor de $k_{11}^{dif} = 6.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, obtenido experimentalmente en el capítulo anterior.

El resultado del ajuste se resume en la tabla 6.1. El valor de $\alpha = (0.87 \pm 0.12)$, obtenido para la probabilidad de unión para el mecanismo de agregación, es ligeramente menor que la unidad. Esto significa que no todos los choques entre dos partículas no recubiertas llevan a la formación de un enlace

Tabla 6.1: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

α	0.87 ± 0.12
β	0.67 ± 0.12
γ	0.70 ± 0.22

estable. Por lo tanto, existe una barrera energética que dificulta el contacto entre las partículas tal como se espera para un sistema que agrega a una concentración salina por debajo de la concentración crítica de coagulación.

Para la probabilidad de unión en configuración de puenteo se obtuvo $\gamma = (0.70 \pm 0.22)$. Este valor es inferior al valor ajustado para la probabilidad de unión en entre dos partículas no recubiertas. Por lo tanto, se puede concluir que, en este caso, la proteína no ayuda a la formación de un enlace estable sino más bien lo dificulta. Este resultado es sorprendente, dado que se esperaba que la presencia de macromoléculas, en la superficie de una partícula, ayudara a superar la barrera de potencial mediante el efecto de puenteo.

El resultado obtenido para la probabilidad de unión entre dos partículas totalmente recubiertas es más sorprendente todavía, dado que se esperaba que partículas totalmente recubiertas por macromoléculas, presentaran un alto grado de estabilidad causado por fuerzas de tipo electrostérico. No obstante, se obtiene un valor de $\beta = (0.67 \pm 0.12)$ que indica que las partículas totalmente recubiertas agregan con una probabilidad parecida a la del puenteo. Entonces, se puede concluir que, bajo las condiciones experimentales de esta serie de medidas, no se observa el efecto de la estabilización electrostérica.

Comparación con soluciones analíticas

Una posibilidad de comparar las distribuciones experimentales con las soluciones analíticas correspondientes a los kernel constante y suma, consiste en representar el número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros y el número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros, tal como muestran las figuras 6.8 y 6.9, respectivamente. Se observa que las distribuciones experimentales se aproximan a la solución del kernel constante y no presentan ninguna característica

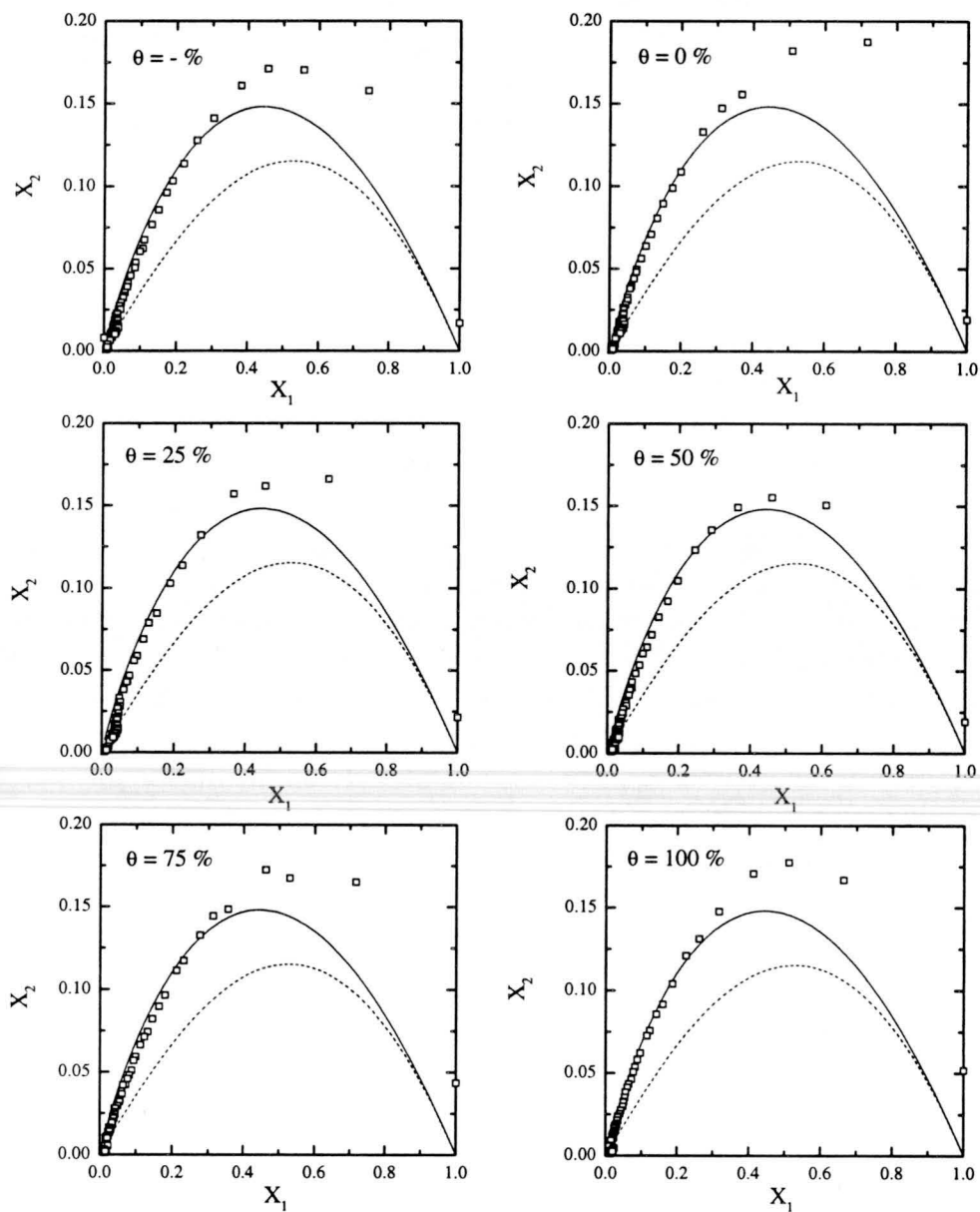


Figura 6.8: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.5. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

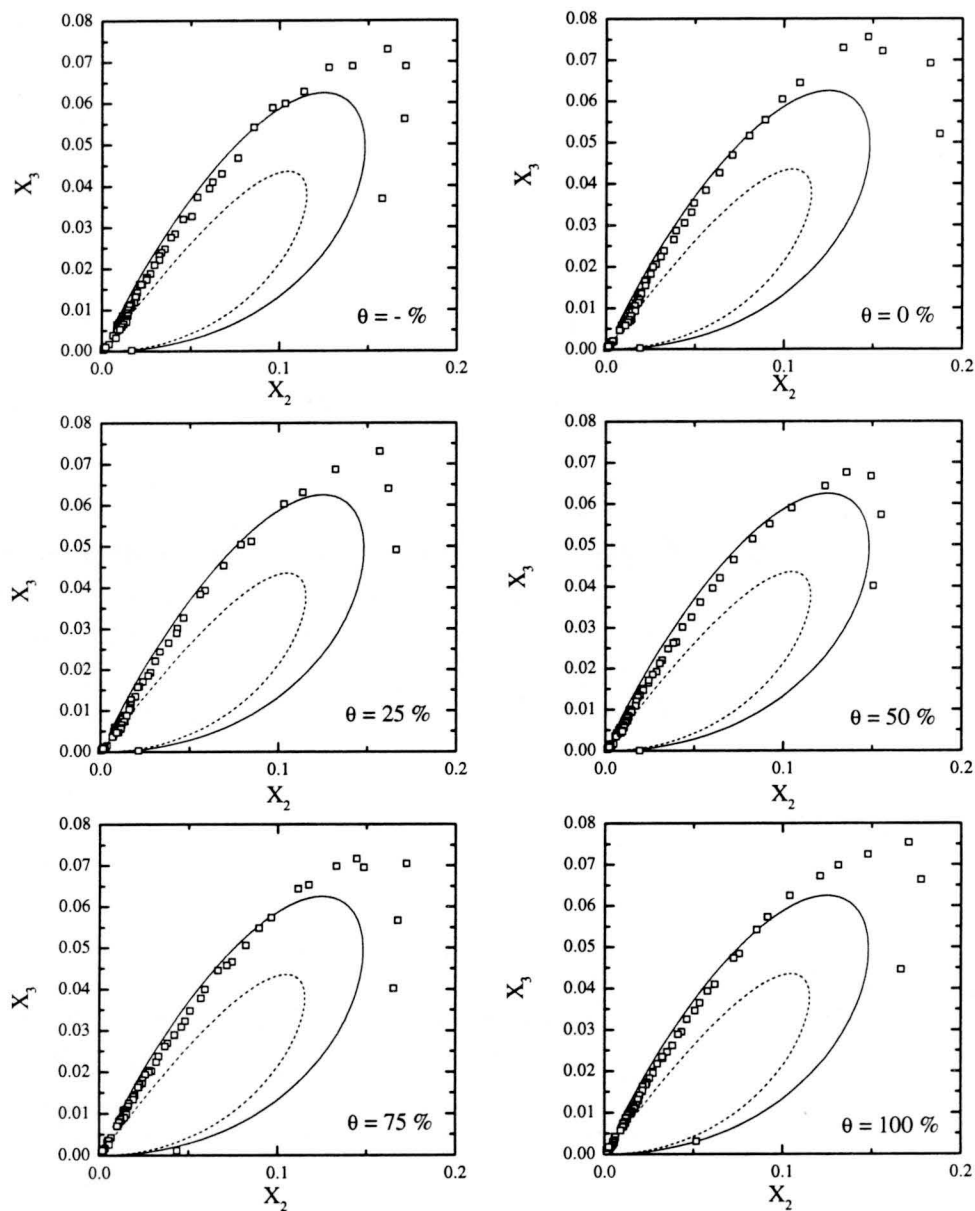


Figura 6.9: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.5. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

del kernel suma. Únicamente a tiempos muy cortos se aprecia una diferencia considerable para los grados de recubrimiento bajos y altos. A recubrimientos intermedios, la concordancia entre los datos experimentales y la solución del kernel constante es casi perfecta.

Escalado temporal

Para el estudio de las propiedades de escalado temporal de las distribuciones de tamaño es conveniente analizar primero la evolución temporal del tamaño medio de los agregados. Como se puede observar en la figura 6.10, el tamaño medio de los agregados alcanza rápidamente un comportamiento límite en forma de una ley de potencias para todos los grados de recubrimiento. Esto indica que las distribuciones de tamaño alcanzan el escalado temporal muy rápidamente.

La figura 6.11 muestra los exponentes w que mejor ajustan las curvas como función del grado de recubrimiento. Todos los valores obtenidos son muy parecidos entre sí y significativamente inferiores a la unidad. Esto confirma que los procesos de agregación correspondientes no están completamente controlados por la difusión, dado que en tal caso se esperaría un valor de $w = 1$.

La estimación del exponente de escalado τ , que controla la forma de la distribución de tamaño a tiempos largos, se basa en la representación de la concentración de agregados en función de su tamaño. La figura 6.12 muestra tal representación a distintos tiempos. A todos los grados de recubrimiento, la distribución alcanza un comportamiento que puede describirse mediante una ley de potencias en forma de $N_n \sim n^{-\tau}$ según la ecuación 2.132. Este comportamiento es incompatible con la solución analítica del kernel constante que predice una dependencia exponencial (ver ecuación 2.19).

La tabla 6.2 recoge los mejores ajustes para el exponente τ . A todos los recubrimientos se obtienen valores próximas a la unidad. También se detecta que τ disminuye conforme aumenta el grado de recubrimiento lo cual sugiere la existencia de un cambio en el mecanismo de agregación.

El punto clave en el análisis de las propiedades de escalado temporal consiste en el cálculo de la distribución de escalado $\Phi(x)$ según el método descrito en el apartado 4.4.2. La figura 6.13 muestra los resultados obtenidos. Se detecta que todas las distribuciones de tamaño escalan y definen una única curva maestra. A todos los grados de recubrimiento, la tendencia de la función $\Phi(x)$ es decreciente. Esto demuestra que el exponente de escalado μ no puede ser negativo.

Para el cálculo de la distribución de escalado $\Phi(x)$ se utilizó el exponente α como parámetro. Este parámetro de ajuste relaciona el tamaño medio

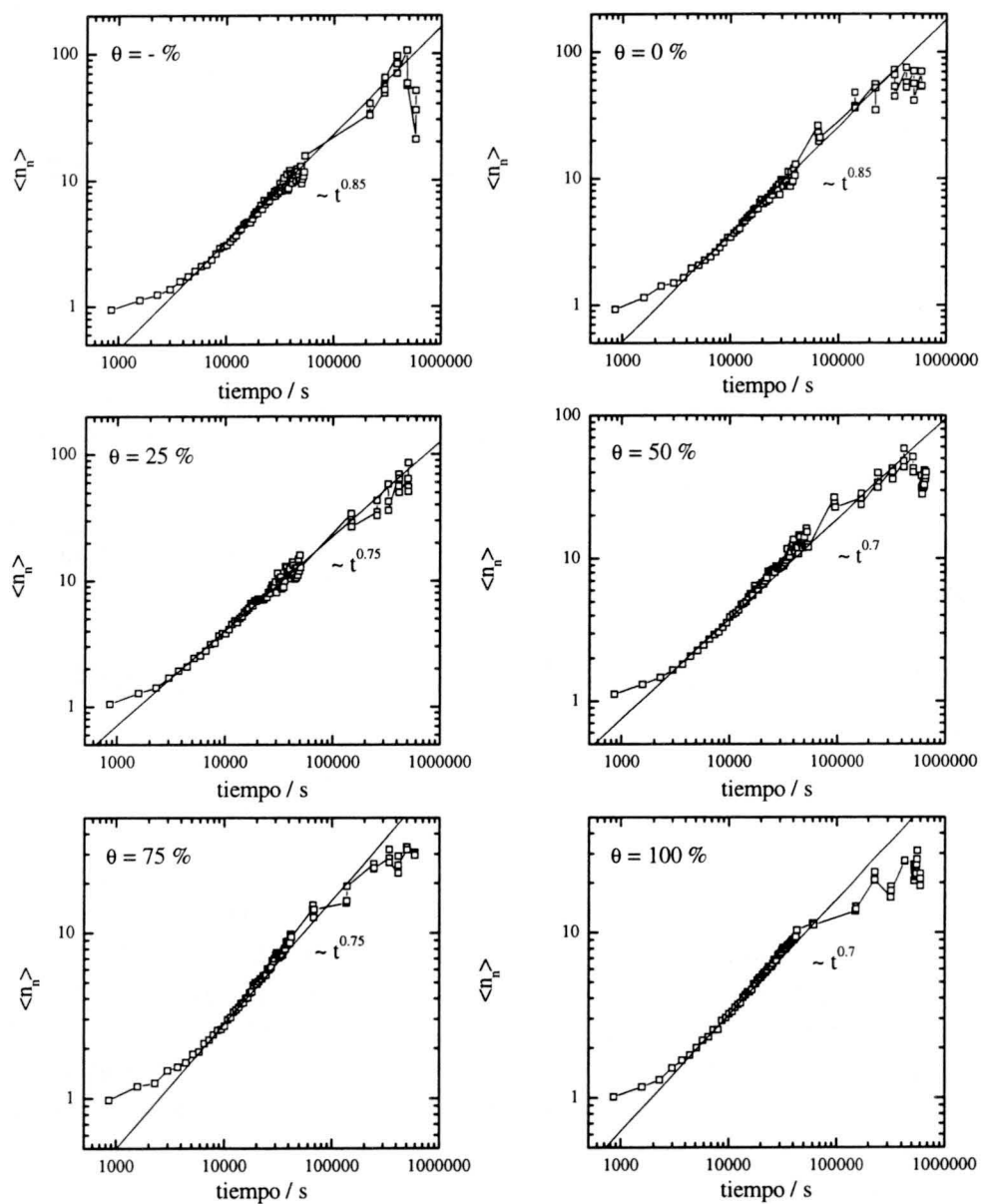


Figura 6.10: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

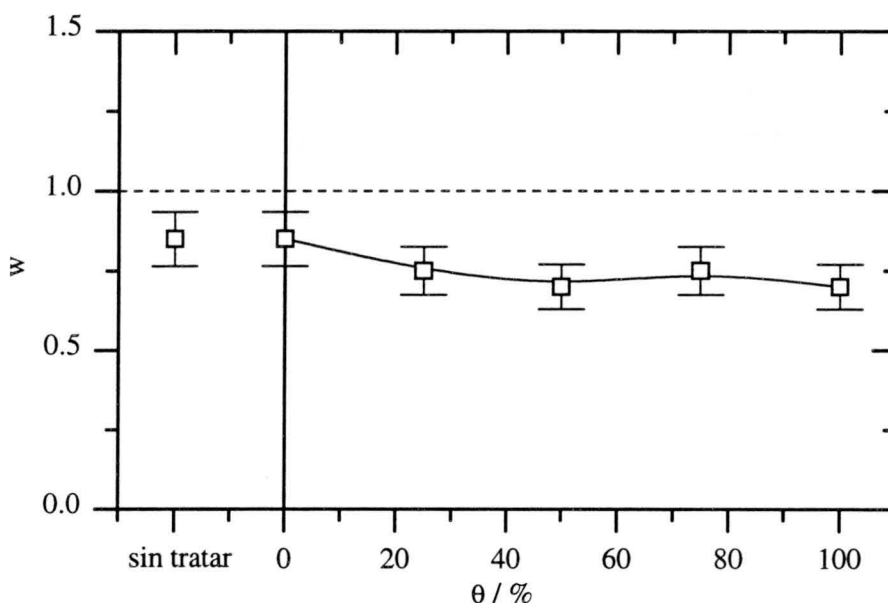


Figura 6.11: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

de los agregados $\langle n_n \rangle$ con la función de escalado $s(t)$. En la figura 6.14 se representa este exponente en función del grado de recubrimiento. Como se puede observar, el valor de α es prácticamente independiente del grado de recubrimiento y se encuentra cerca de 1.3.

Una vez conocidos los valores de los exponentes w y α , se procede con el cálculo del exponente de escalado λ según la ecuación 4.20. Los resultados obtenidos se representan en forma gráfica en la figura 6.15. En ausencia de macromoléculas adsorbidas, las partículas de AS2 agregan con un λ ligeramente positivo. A recubrimientos bajos e intermedios, se obtienen un valores muy próximos a cero, mientras que a recubrimientos elevados, el valor de λ es ligeramente negativo. Esta tendencia no es muy significativa y, dentro de los márgenes de error, λ se puede considerar como cero para todos los grados de recubrimiento. No obstante resulta llamativo encontrar valores de λ no positivos. Más adelante se dará una posible explicación a este fenómeno (ver página 272).

Del exponente de escalado μ se puede obtener únicamente información sobre su signo. De la forma de la función de escalado $\Phi(x)$ se deduce que μ no puede ser negativo. Para acotar más los posibles valores, se analiza la condición de que τ puede ser menor que $\lambda + 1$ únicamente para $\mu = 0$ (ver ecuación 2.116). Dentro de los márgenes de error, esta condición no se cumple en ningún caso (ver tabla 6.2). Esto impide acotar más los posibles

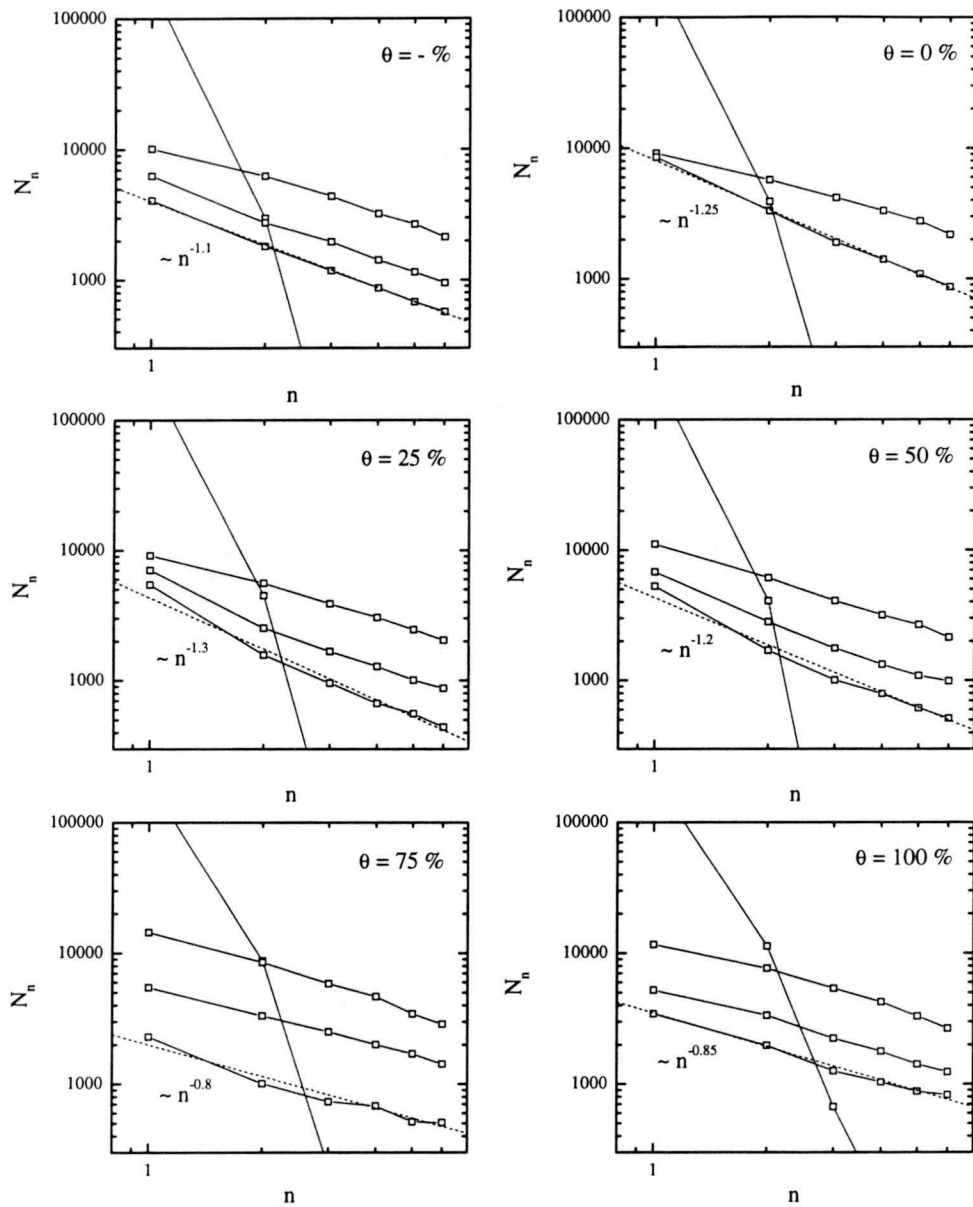


Figura 6.12: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

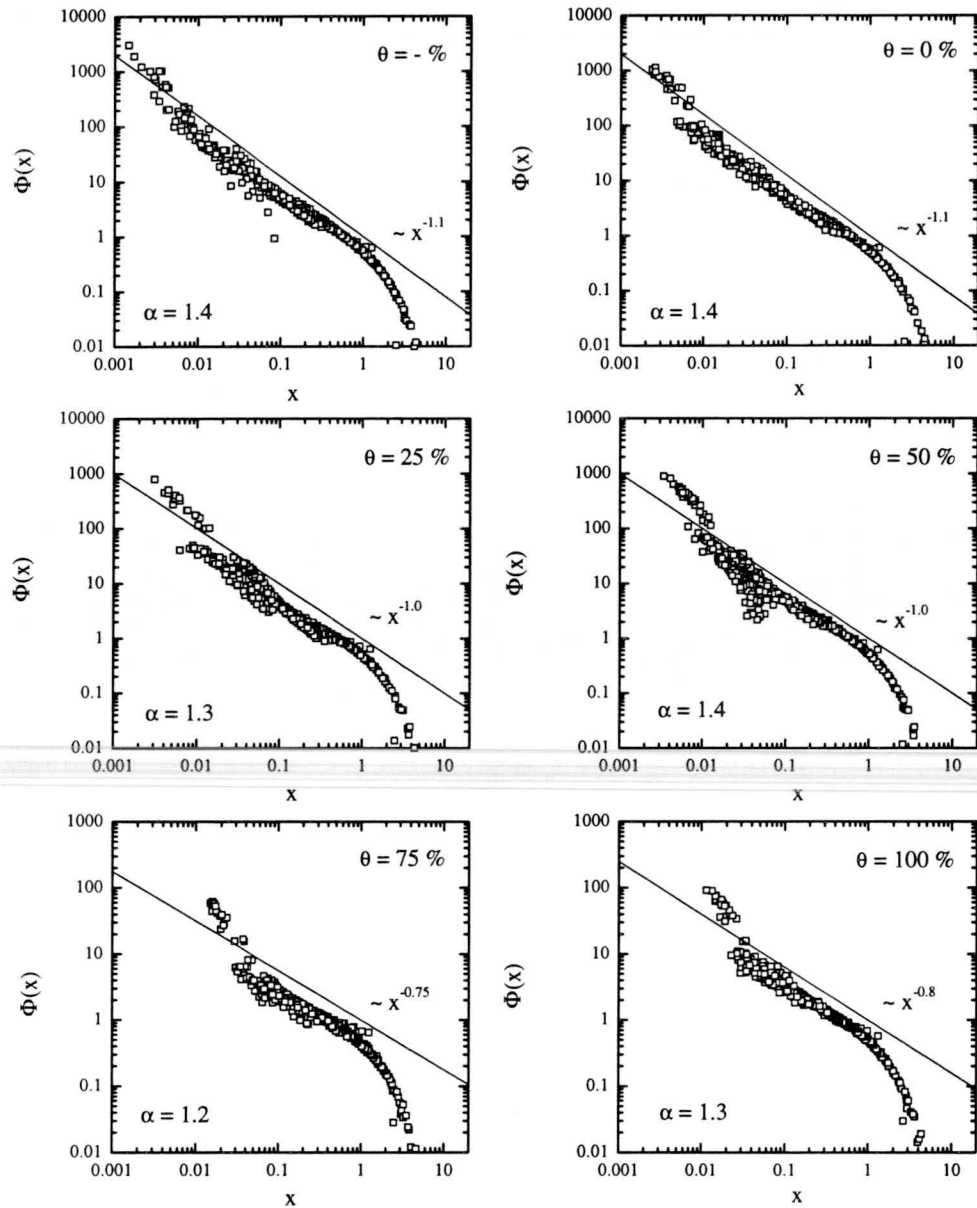


Figura 6.13: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

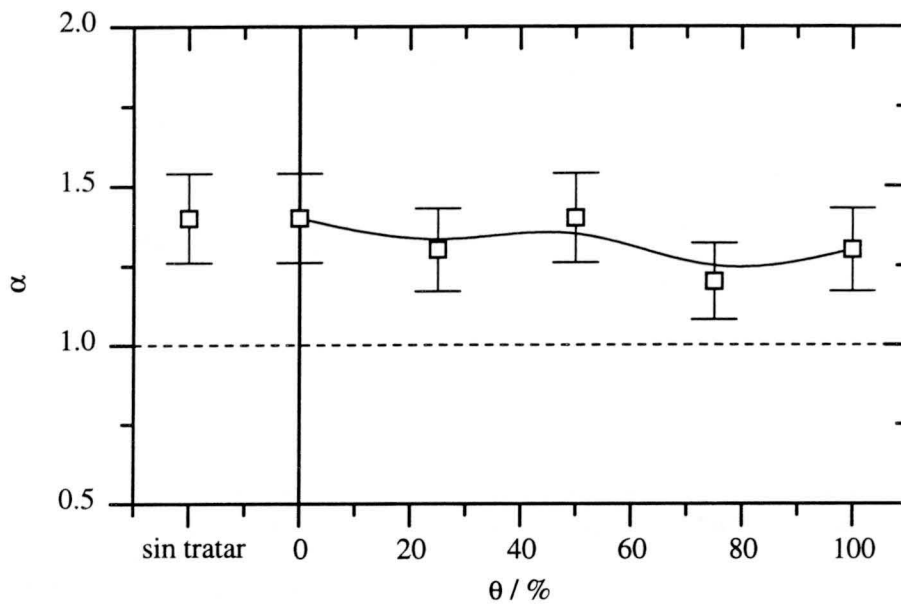


Figura 6.14: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2 agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

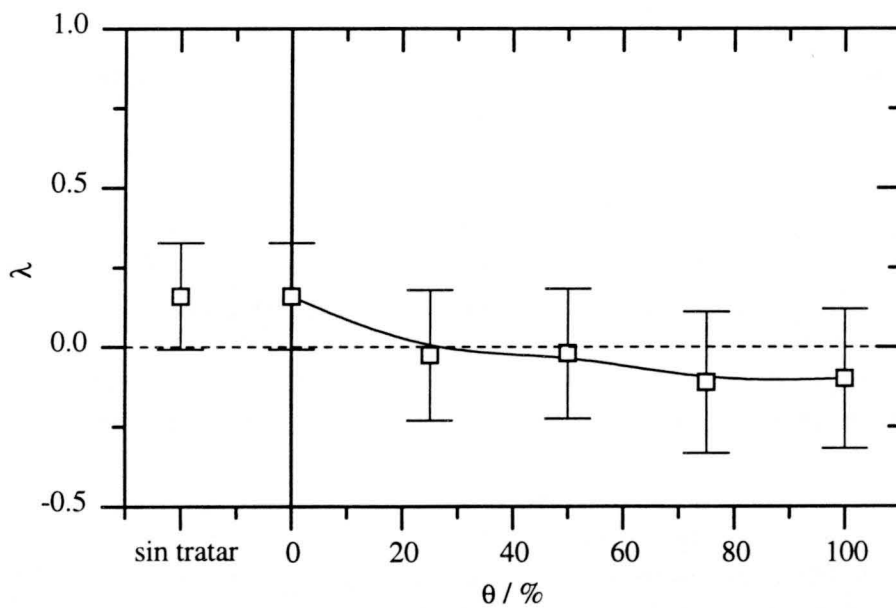


Figura 6.15: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

Tabla 6.2: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	0.85 ± 0.09	1.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.16 ± 0.17	≥ 0
0	0.85 ± 0.09	1.4 ± 0.1	1.25 ± 0.13	0.16 ± 0.17	≥ 0
25	0.75 ± 0.08	1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.1	-0.03 ± 0.21	≥ 0
50	0.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	-0.02 ± 0.20	≥ 0
75	0.75 ± 0.08	1.2 ± 0.1	0.8 ± 0.1	-0.11 ± 0.22	≥ 0
100	0.7 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.85 ± 0.09	-0.10 ± 0.22	≥ 0

valores de μ y se confirma la observación anterior de que $\mu \geq 0$.

Discusión y resumen

En esta sección de resultados experimentales se ha presentado una serie de medidas a baja concentración salina y un pH cerca del punto isoeléctrico de las proteínas adsorbidas. Se observa que todos los sistemas experimentales agregan con una velocidad de agregación elevada, cercana a la del régimen de agregación rápida. La solución analítica del kernel constante reproduce muchas características de las distribuciones de tamaño, pero no es capaz de describirlas por completo. Tampoco lo consigue el kernel Browniano, dado que este requiere un exponente de escalado μ negativo.

La dependencia de la velocidad de agregación con el grado de recubrimiento puede ser ajustada mediante el modelo unificado que tiene como parámetros de ajuste las probabilidades de unión en las distintas configuraciones. Se obtiene que las partículas no recubiertas agregan con una probabilidad elevada pero significativamente menor que la unidad. Por lo tanto, debe existir una barrera de potencial que dificulta la unión entre ellos. La probabilidad de unión en configuración de puenteo es menor que en configuración de agregación. Esto significa que el efecto de puenteo supone más bien un obstáculo para la unión entre las partículas. En configuración de agregación débil no se observa el efecto de la estabilización electrostática y las partículas completamente recubiertas agregan casi con la misma probabilidad que la de

punteo. Entonces se puede concluir que, en las condiciones experimentales de esta serie de experimentos, la presencia de moléculas proteicas adsorbidas dificulta la formación de un enlace estable entre dos partículas coloidales, tanto en configuración de puenteo, como en la de la floculación débil.

La forma de la curva de λ en función del grado de recubrimiento no se puede interpretar tan fácilmente. Para ello, es conveniente recordar que el exponente λ contiene información sobre el mecanismo de agregación y relaciona la reactividad de los agregados a distintas escalas. Un valor positivo de λ significa que los agregados de mayor tamaño son más reactivos que los de menor. Para $\lambda < 0$, la tendencia se invierte y los agregados grandes agregan más lentamente que los pequeños. Únicamente para $\lambda = 0$, la velocidad de agregación es independiente de la escala y los agregados de mayor tamaño son igual de reactivos que los de escala menor. $\lambda = 0$ es una característica de la agregación limitada por difusión mientras que $\lambda = 1$ corresponde a los procesos limitado por reacción.

En esta serie se encuentran valores de λ muy próximos a cero. Esto indica que todos los sistemas estudiados agregan en un régimen cercano a la agregación limitada por difusión y los agregados de mayor tamaño reaccionan, prácticamente, con la misma velocidad que los agregados de menor tamaño.

Resumiendo, se concluye que la presencia de proteína en la superficie de las partículas de AS2 apenas altera el mecanismo de agregación cuando el sistema agrega a una concentración salina de 0.1 M KCl en el punto isoelectrico de la proteína.

6.3.2 Serie II: AS2/BSA a 0.1 M KCl y pH 9.0

La segunda serie de medidas se realizó con los mismos complejos partícula-proteína que la primera. De las condiciones experimentales se cambió únicamente el pH del medio de suspensión de 5.0 a 9.0. La concentración salina se mantuvo en 0.1 M KCl. Bajo estas condiciones experimentales, las moléculas de BSA se encuentra muy por encima de su punto isoelectrico y, por consiguiente, tienen carga neta negativa. Esto significa que la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie de las partículas 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 y los frene.

La carga neta de las moléculas de proteína dará lugar a fuertes interacciones repulsivas entre las mismas. Esto hace sospechar que el efecto de la interacción electroestérica se potenciará y las partículas recubiertas con BSA presenten un alto grado de estabilidad.

Distribuciones de tamaño obtenidas

La figura 6.16 muestra las distribuciones de tamaño obtenidos mediante el dispositivo SPOS para los distintos grados de recubrimiento estudiados. Ya en esta representación se detecta claramente que los procesos transcurren más lentamente que en la serie anterior. También se observa que la presencia de moléculas proteicas adsorbidas cambia la forma de las curvas drásticamente.

Las partículas no tratadas, y sin proteína adsorbida, agregan lentamente y las curvas de las distribuciones de tamaño correspondientes están bastante separadas entre sí. A grados de recubrimientos bajos e intermedios, los complejos partícula-proteína agregan con una velocidad mayor y las distintas curvas de las distribuciones de tamaño están más juntas entre sí. Únicamente la curva de los monómeros se separa bastante de las demás. La situación cambia bastante para recubrimientos elevados. En este caso, se observa que los procesos ocurren a una escala de tiempo incluso más lenta que la de las partículas sin recubrimiento. Además, se observa que las curvas de los distintos agregados están cada vez más separadas entre sí. El estancamiento en la concentración de los monómeros, detectada a tiempos y recubrimientos elevados, se deben probablemente a errores experimentales.

Constante inicial de agregación

La figura 6.17 muestra la inversa de la raíz cuadrada de la concentración de las partículas monoméricas como función del tiempo. En ningún de los casos mostrados se observa un comportamiento lineal. Esto deja claro, que la solución del kernel constante no puede ajustar estos datos de forma alguna.

La única posibilidad de estimar la constante inicial de agregación, i. e. la constante cinética k_{11} , consiste en ajustar una línea recta durante los primeros instantes de los procesos estudiados. De esta manera se obtiene la aproximación para la constante cinética k_{11} representada en la figura 6.18. En este caso, se observa un máximo a un recubrimiento del 50 % que se considera como una característica de los procesos de agregación por puenteo.

Para confirmar que el mecanismo de puenteo es el mecanismo de agregación predominante, se ajustó el modelo unificado que se describe en la sección 2.2.4. El mejor ajuste dio como resultado las probabilidades de unión en configuración de agregación, puenteo y floculación débil resumidas en la tabla 6.3.

El valor de $\alpha = (0.12 \pm 0.04)$ indica que, aproximadamente, uno de cada diez choques entre dos partículas monoméricas lleva a la formación de un enlace estable. Por tanto, existe una barrera de potencial entre las partículas que frena los procesos de agregación.

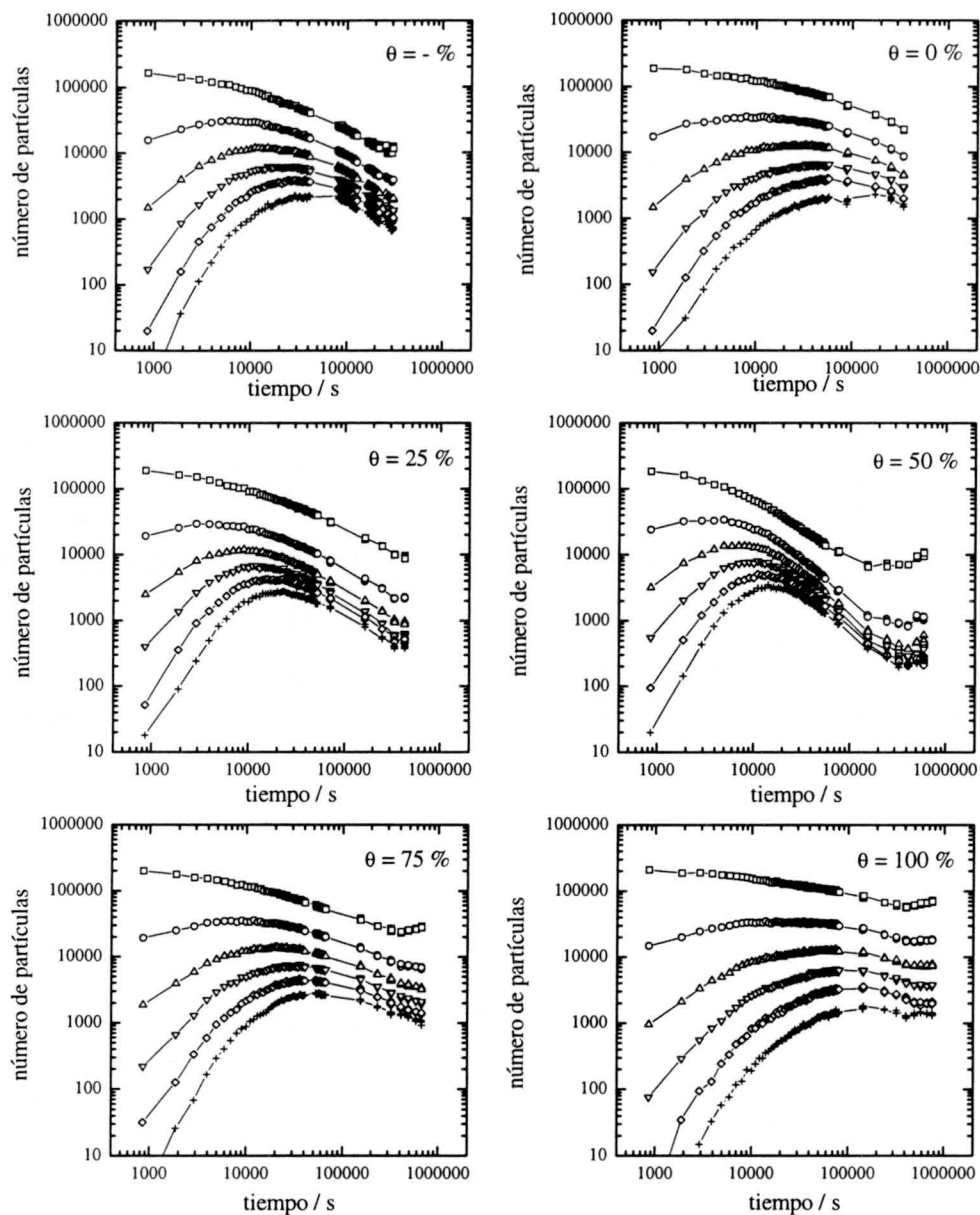


Figura 6.16: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta ($+$) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

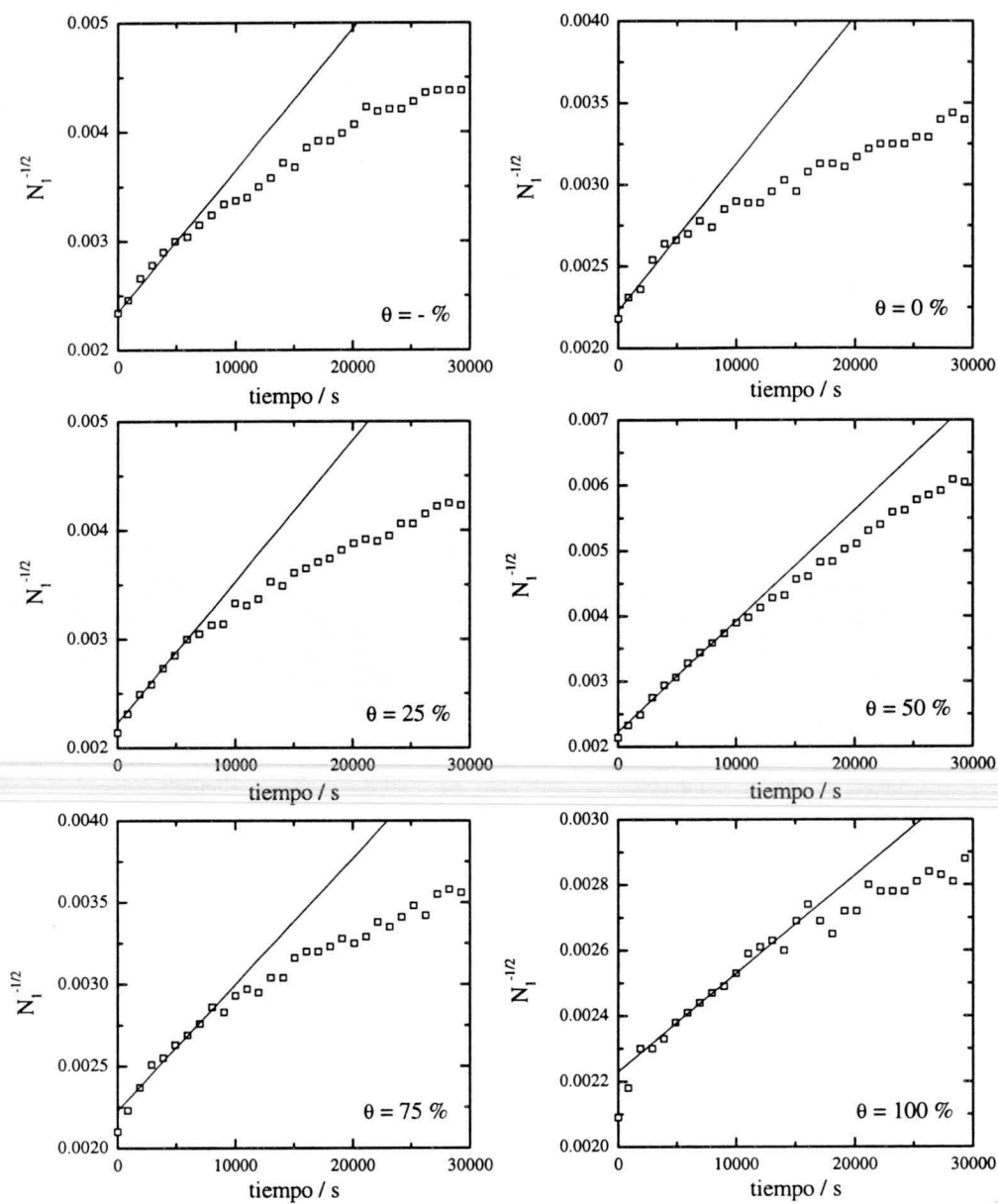


Figura 6.17: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

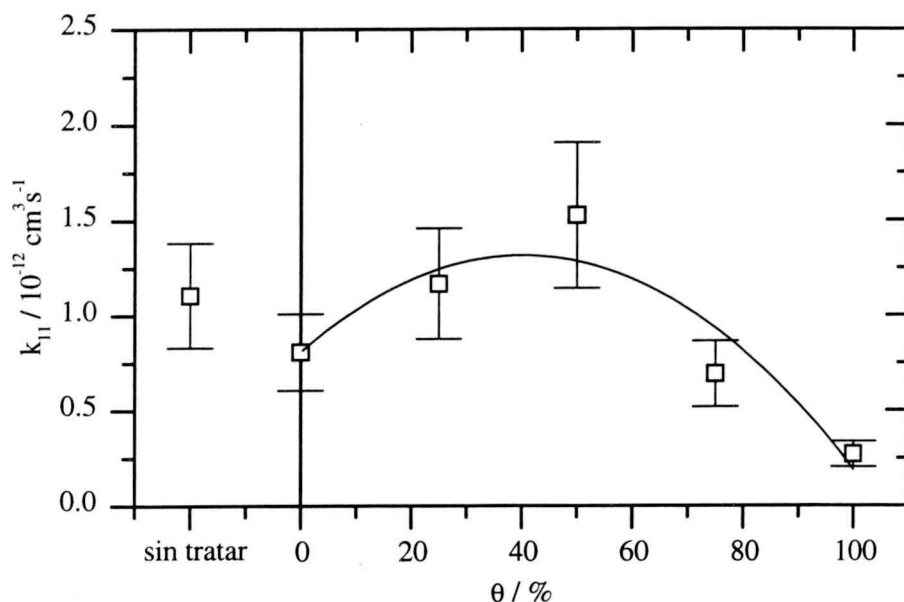


Figura 6.18: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207.

Para la probabilidad de unión en configuración de puenteo se obtiene $\gamma = (0.31 \pm 0.06)$. Este valor es casi tres veces mayor que la probabilidad de agregación sin proteína. Por consiguiente, la presencia de la proteína en una de las superficies involucradas en un choque, ayuda a superar la barrera de potencial. Y esto ocurre a pesar de la carga neta negativa que aportan las moléculas de BSA adsorbidas. También deja claro que el mecanismo de puenteo es el mecanismo de agregación predominante bajo las condiciones experimentales de esta serie.

El valor de $\beta = (0.03 \pm 0.04)$ indica que la probabilidad de unión entre dos partículas recubiertas es prácticamente nula. Por lo tanto, el fenómeno de estabilización electroestérica es completamente activo e impide la unión entre dos partículas completamente recubiertas. Esto significaría que las muestras con un grado de recubrimiento de un 100 % no podrían formar agregados en absoluto. No obstante, se observa que la distribución de tamaño correspondiente evoluciona aunque muy lentamente (ver figura 6.16). De este modo, una parte de los monómeros se consume poco a poco para formar agregados de mayor tamaño. Existen varias posibilidades para explicar este fenómeno. En primer lugar, se puede pensar en una posible desorción de partes de la proteína adsorbida. Aunque otros autores encontraron que este fenómeno es despreciable para las moléculas de BSA a tiempos cortos, no se puede

Tabla 6.3: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

α	0.12 ± 0.04
β	0.03 ± 0.04
γ	0.31 ± 0.06

descartar esta posibilidad a tiempos largos [114]. 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 fuerza atómica (AFM; del inglés: **A**tom**F**orce **M**icroscopy) que confirmen este hecho [125, 126, 127]. En este caso, las partículas pueden agregar también a través del mecanismo de puenteo.

Comparación con soluciones analíticas

Las figuras 6.19 y 6.20, permiten comparar las distribuciones de tamaño con soluciones analíticas. Como se puede observar, la solución del kernel constante describe mejor los primeros instantes de los procesos de agregación, mientras que la solución del kernel suma los aproxima mejor a tiempos largos. Así pues, ni la solución del kernel constante, ni la del kernel suma son capaces de reproducir completamente las curvas experimentales. En términos generales, se puede concluir que ninguno de los procesos de agregación estudiados puede ser descrito mediante soluciones analíticas conocidas.

Escalado temporal

El análisis de las propiedades de escalado temporal en las distribuciones de tamaño comienza con el estudio de la evolución temporal del tamaño medio $\langle n_n \rangle$. La figura 6.21 muestra $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo a diferentes grados de recubrimiento. Para todos los casos estudiados se observa, al menos a tiempos no muy largos, el comportamiento en forma de una ley de potencias predicho por la ecuación 4.16. La figura 6.22 muestra los valores del exponente w en función del grado de recubrimiento. La forma de la curva es muy parecida a la de la constante inicial de agregación, dado que presenta un máximo a recubrimientos intermedios. Este comportamiento confirma que el

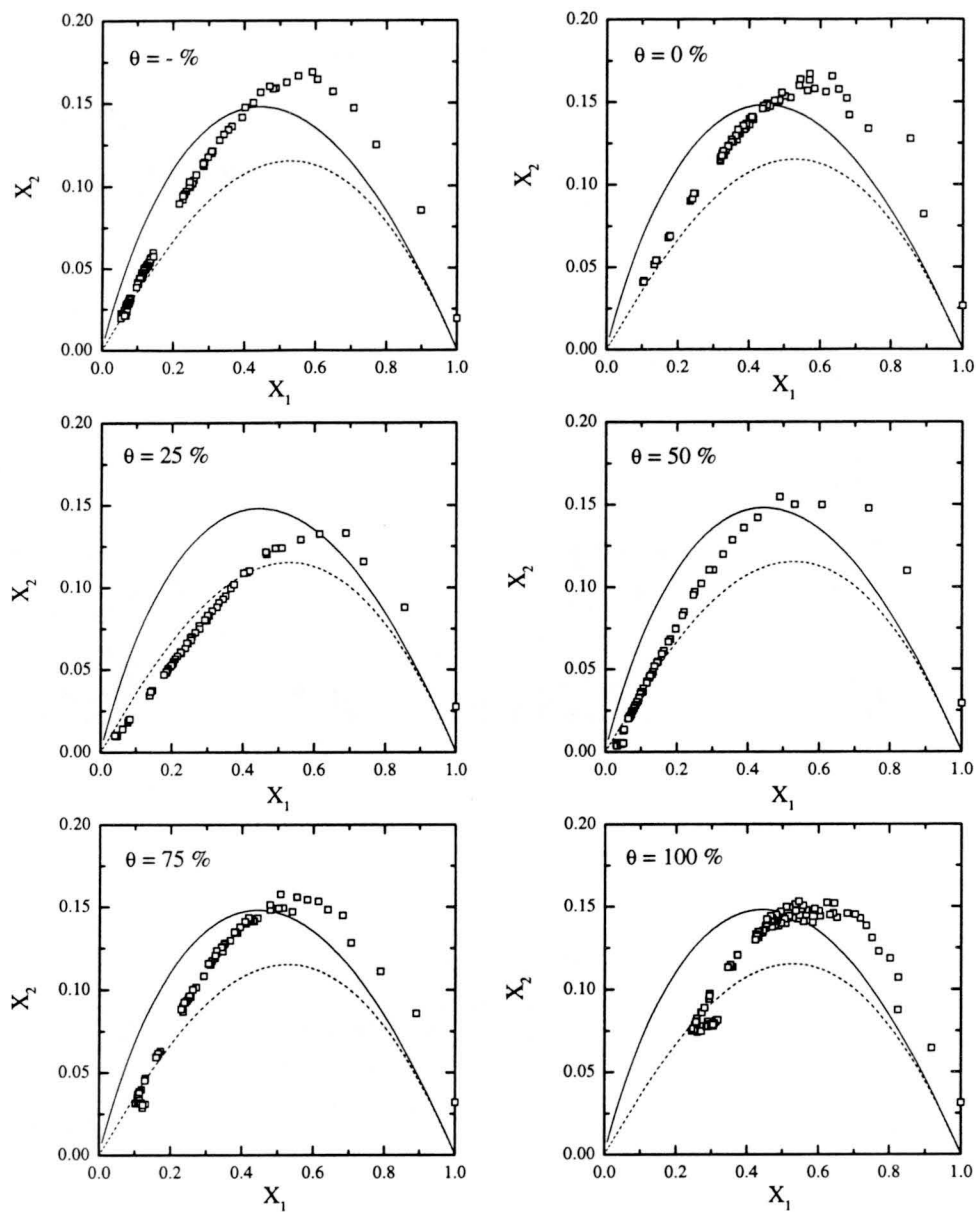


Figura 6.19: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.16. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

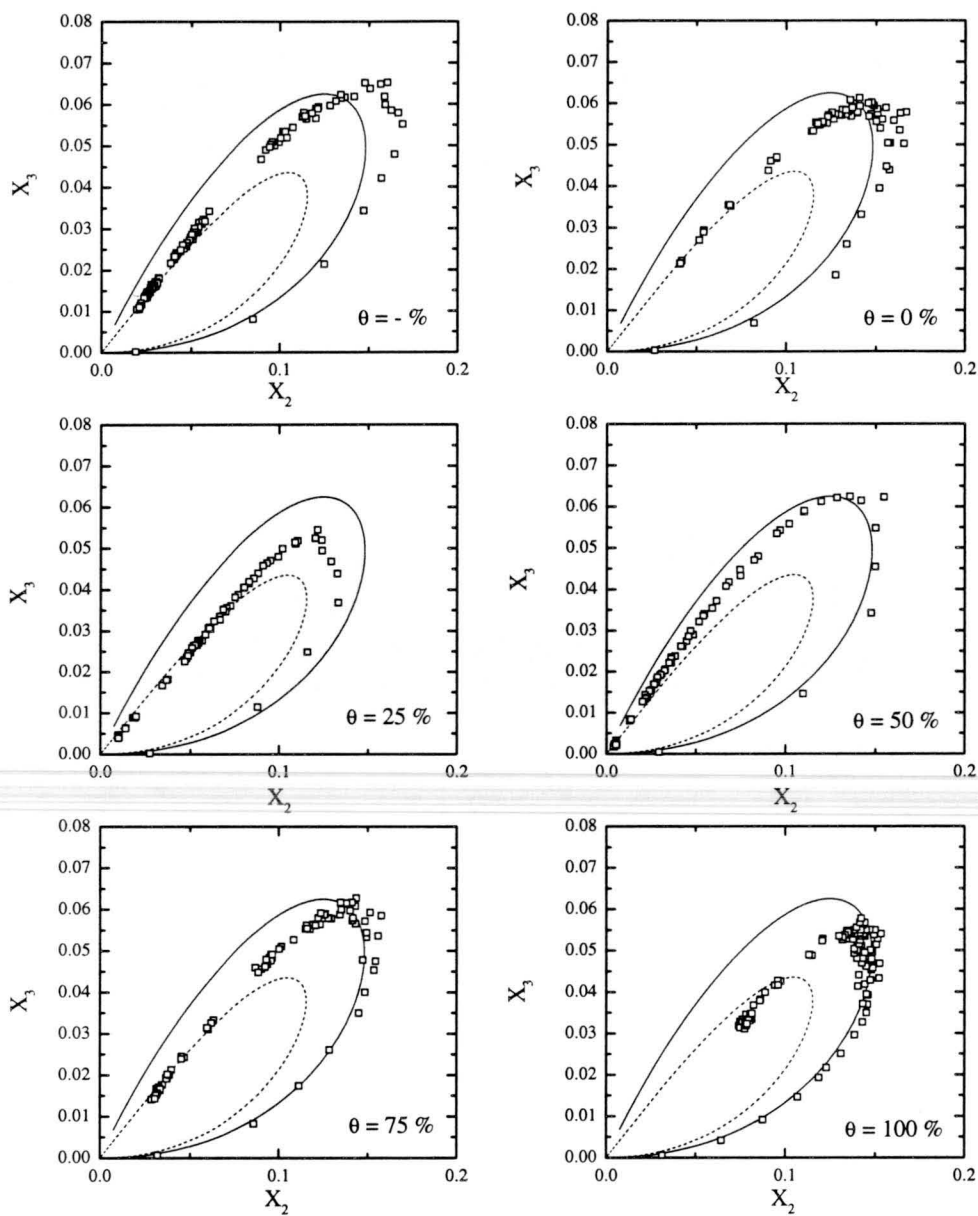


Figura 6.20: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.16. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

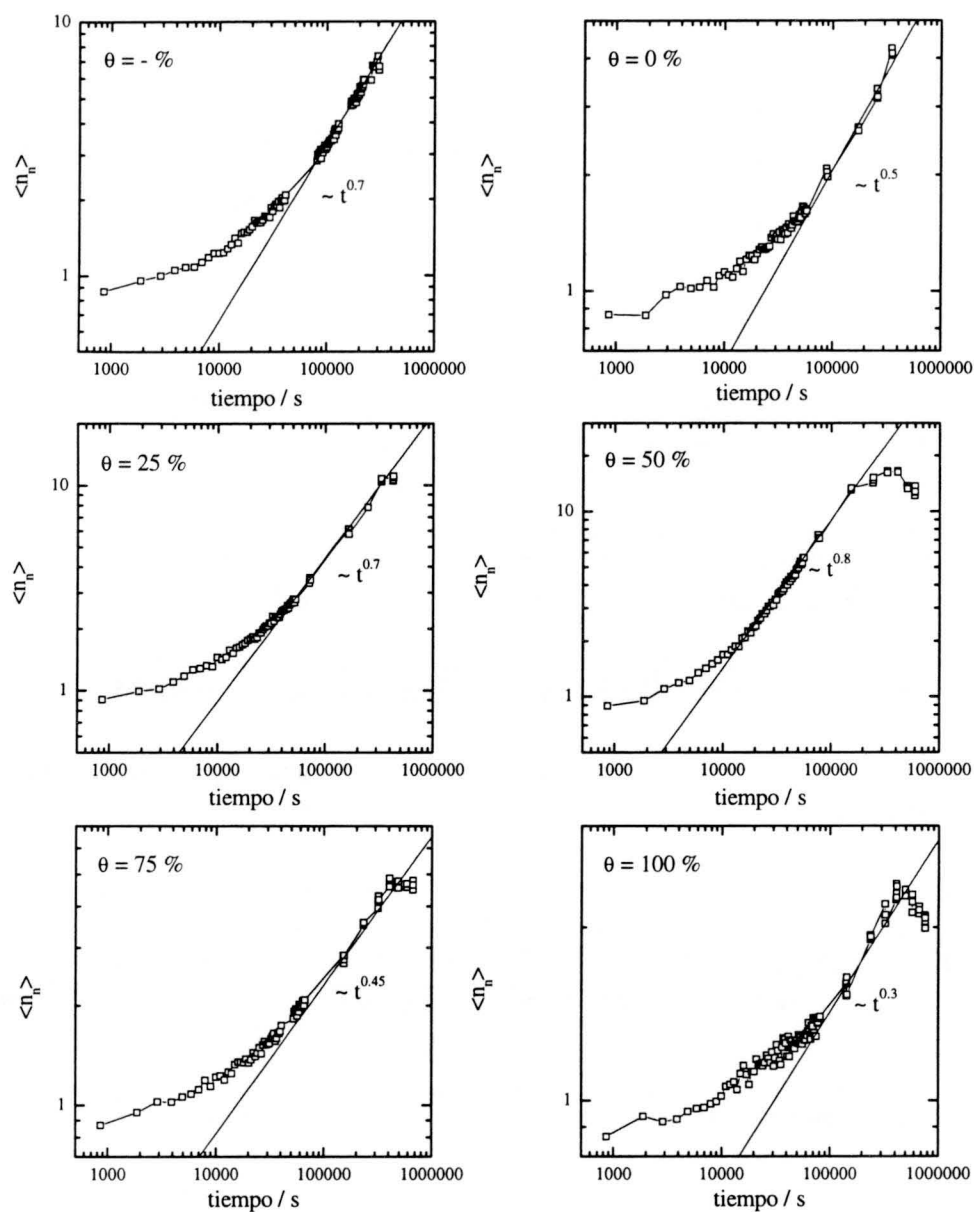


Figura 6.21: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

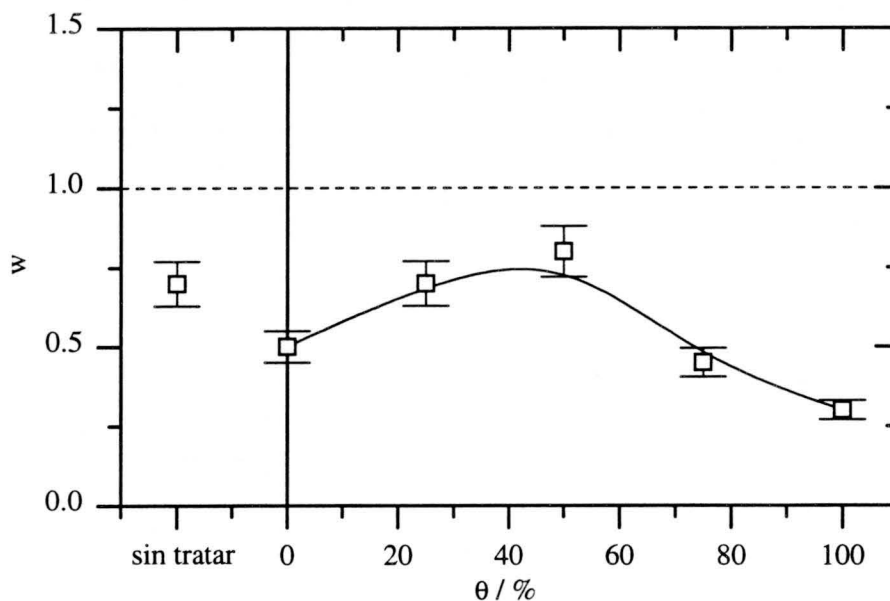


Figura 6.22: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

mecanismo de agregación depende fuertemente del grado de recubrimiento con proteína.

Cabe destacar que, a recubrimientos intermedios y elevados, el crecimiento del tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$ parece detenerse y alcanzar un nivel final. Este se sitúa en aproximadamente 15, 5 y 2 partículas monoméricas por agregado a los respectivos recubrimientos del 50 %, 75 % y 100 %. Esta observación puede explicarse, al menos cualitativamente, mediante el modelo propuesto por Berlin y cols. [77]. Este predice la existencia de un tamaño límite para agregados formados por partículas con grados de recubrimiento bajos y altos suponiendo que el mecanismo de puenteo es el único mecanismo de agregación activo (ver sección 2.2.4).

En nuestro caso, esta hipótesis se cumple únicamente a grados de recubrimiento elevados pues desaparece entonces el mecanismo de floculación débil. Y es a estos recubrimientos donde se observa la existencia de un tamaño límite. Este modelo también explica la tendencia observada de que, a recubrimientos elevados, el tamaño límite decrece con el grado de recubrimiento (ver figura 2.26). La ecuación 2.218 permite calcular el tamaño límite, una vez conocido el valor del parámetro c , que corresponde a la fracción de superficie que se consume en la zona de contacto de dos partículas. Usando el valor de $c = 0.33$, justificado en la sección 2.2.4, se obtiene un tamaño límite de aproximadamente 4 para las partículas con un grado de recubrimiento del

75 %. Este valor se encuentra muy próximo al tamaño límite experimental de 5 y se puede considerar como una predicción satisfactoria, teniendo en cuenta los errores experimentales cometidos en la determinación del grado de recubrimiento.

No obstante, el modelo falla para partículas totalmente recubiertas, dado que en este caso el tamaño límite esperado será de una partícula por agregado y se observa un valor cerca de 2. Esta contradicción aparente se puede explicar considerando los errores experimentales en la determinación del grado de recubrimiento. Esto significa que las partículas, denominadas como completamente recubiertas, pueden tener un grado de recubrimiento ligeramente inferior a 100 % y, por consiguiente, disponen de pequeñas partes de su superficie libres de proteína. Esto explicaría que también este tipo de partículas agrega, aunque muy lentamente, a través del mecanismo de puenteo. A recubrimientos bajos e intermedios, el modelo de Berlin no se puede aplicar, dado que no se cumple la hipótesis de ausencia de otros mecanismos de agregación diferentes al de puenteo.

La estimación del exponente de escalado τ se suele realizar a partir del comportamiento límite de las distribuciones de tamaño a tiempos largos. La figura 6.23 muestra las distribuciones de tamaño N_n como función del tamaño n de los agregados a distintos tiempos. En todos los casos, salvo en el de las partículas completamente recubiertas, se observa un comportamiento límite en forma de la ley de potencias, $N_n \sim n^\tau$. Los valores ajustados para el exponente τ se encuentran resumidos en la tabla 6.4. Todos ellos oscilan alrededor de 1.5, que se puede considerar como un valor típico para procesos de agregación lenta. Esto ha sido observado también para procesos de agregación inducidos a concentración electrolítica baja (ver apartado 5.2 y referencia [37]).

En el caso de las partículas completamente recubiertas, la agregación ocurre tan lentamente que el comportamiento límite no se ha alcanzado todavía. El valor de τ , en este caso, es una estimación y, por este motivo, está incluido en la tabla únicamente entre paréntesis.

El análisis de las propiedades de escalado temporal continúa con el cálculo de la función de escalado $\Phi(x)$ mediante el procedimiento basado en el exponente de ajuste α . La figura 6.24 muestra los resultados obtenidos. Se observa que las distribuciones de tamaño escalan a todos los grados de recubrimiento estudiados. En todos los casos la forma de la curva $\Phi(x)$ es decreciente. Por lo que se concluye que el exponente de escalado μ no puede ser negativo.

La figura 6.25 muestra el exponente de ajuste α como función del grado de recubrimiento. Todos los valores son significativamente mayores que la unidad, pero no se detecta ninguna tendencia clara. En el caso de las



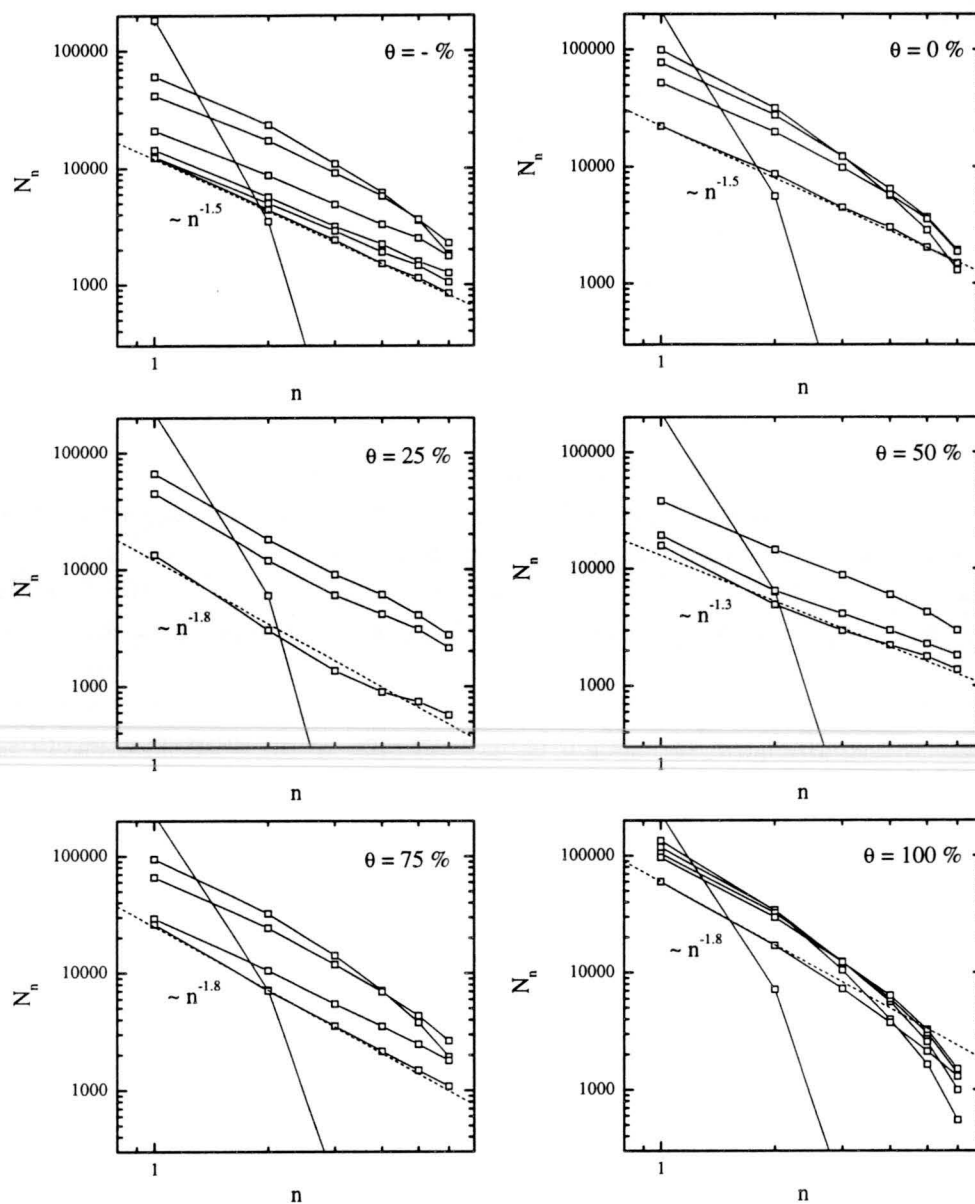


Figura 6.23: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

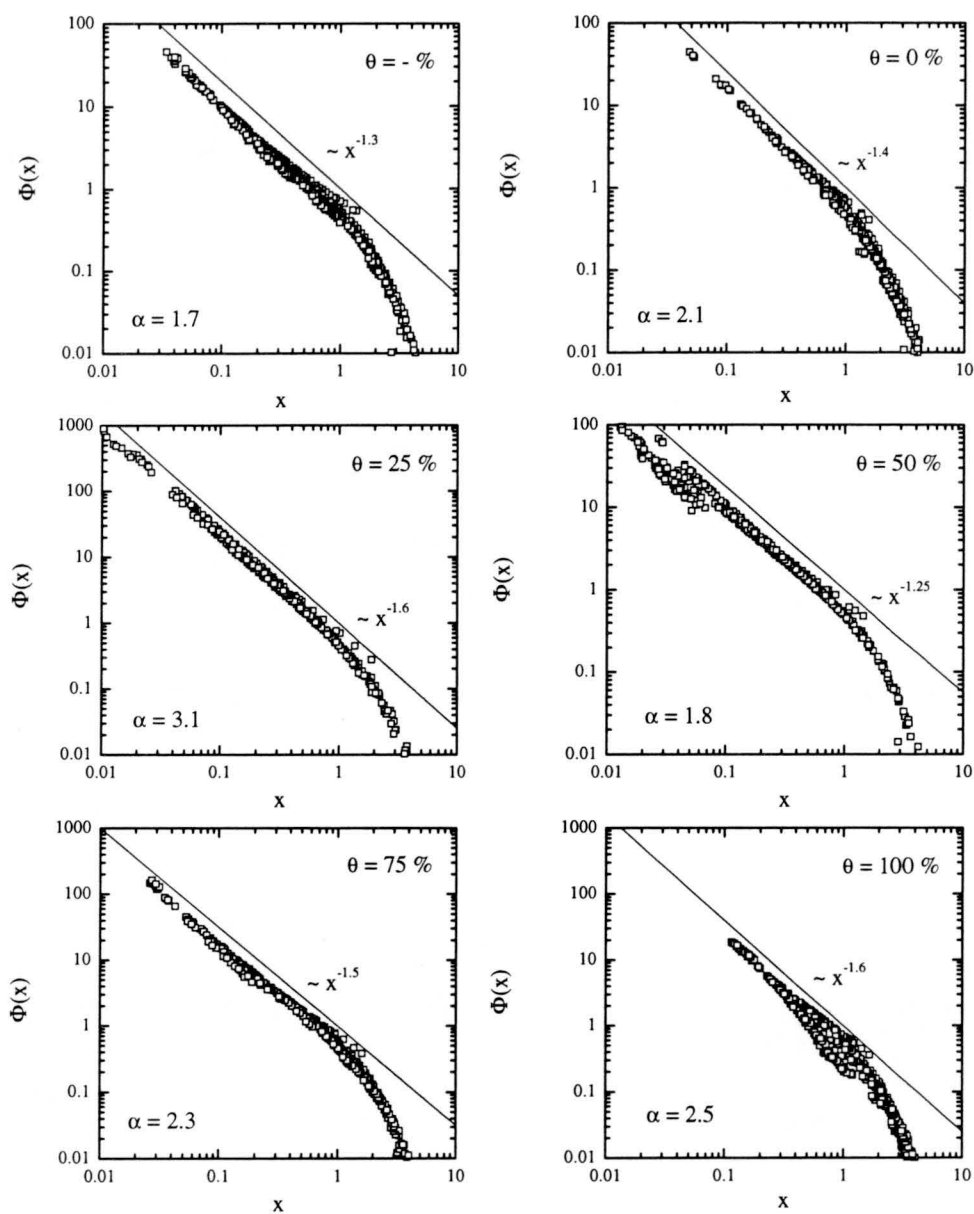


Figura 6.24: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

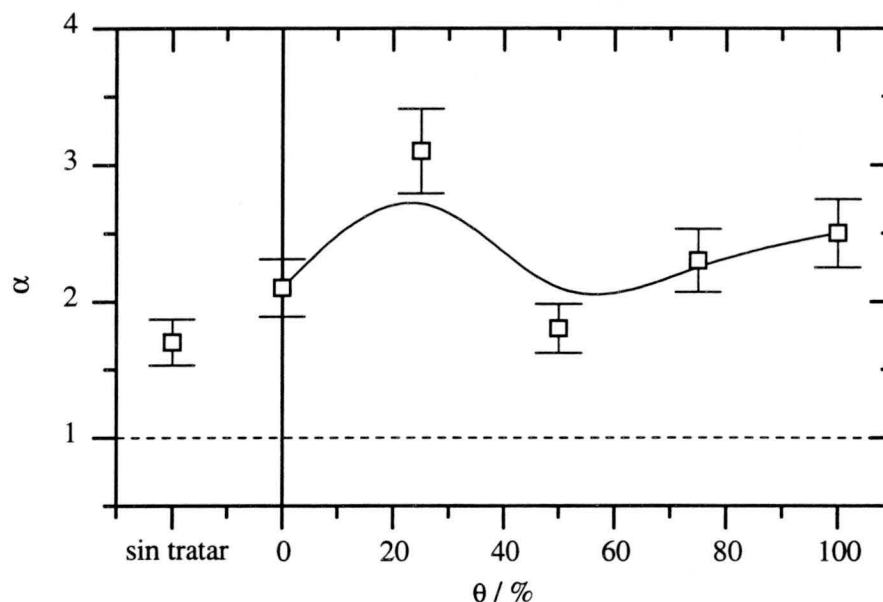


Figura 6.25: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2 agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

partículas no recubiertas, se obtienen valores próximos a 2, el valor esperado para procesos de agregación lenta (ver apartado 5.2 y referencia [37])

El estudio de las propiedades de escalado temporal termina con el cálculo del exponente de escalado λ a partir de los exponentes w y α . Los resultados se muestran como función del grado de recubrimiento en la figura 6.26. En el caso de las partículas no recubiertas se observa un valor de λ ligeramente positivo, siendo la diferencia con el valor cero no significativa. Esto indica que estos sistemas presentan alguna característica de la agregación limitada por difusión, a pesar de que agregan ya con una velocidad bastante reducida. A recubrimientos bajos e intermedios, se obtuvieron valores de λ aún más positivos. Por lo tanto, el comportamiento de estos sistemas se está acercando a la agregación limitada por reacción y los agregados de mayor tamaño reaccionan con una probabilidad más elevada que los agregados pequeños. Esto es bastante sorprendente, dado que estos sistemas agregan a mayor velocidad que las partículas sin recubrimiento.

A altos grados de recubrimiento, la situación cambia muy drásticamente y se detectan valores negativos de λ . Estos valores no encajan, en modo alguno, en los modelos de agregación lenta y rápida, que se caracterizan por valores de λ positivos. Para explicar este fenómeno ha de recurrirse a la definición de λ como exponente de homogeneidad del kernel de agregación. Así pues, valores negativos de λ significan que los agregados grandes son

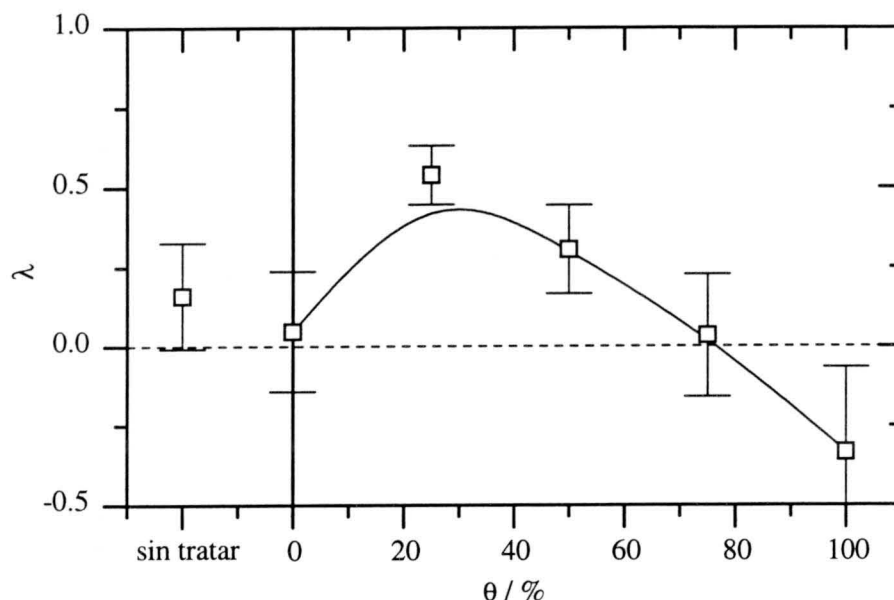


Figura 6.26: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

menos reactivos que los agregados pequeños.

El modelo de Berlin es capaz de predecir este tipo de comportamiento. Como se mencionó en apartados anteriores, 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 (ver figura 2.26). Esto implica que, a recubrimientos elevados, las constantes cinéticas definidas por la ecuación 2.212 disminuyen 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 Berlin predice también valores de λ negativos para recubrimientos bajos; no obstante, en el experimento se observan valores positivos. La explicación de esta contradicción aparente está en el hecho de que, a bajos grados de recubrimiento, no se cumple la premisa del modelo de Berlin 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 Berlin ($\lambda < 0$).

Para acotar los posibles valores del exponente μ , se analiza la condición dada por la ecuación 2.116) que exige que τ puede ser menor que $\lambda + 1$

Tabla 6.4: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	0.7 ± 0.1	1.7 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.16 ± 0.17	≥ 0
0	0.5 ± 0.1	2.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.05 ± 0.19	≥ 0
25	0.7 ± 0.1	3.1 ± 0.3	1.8 ± 0.2	0.54 ± 0.09	≥ 0
50	0.8 ± 0.1	1.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1	0.31 ± 0.14	≥ 0
75	0.45 ± 0.05	2.3 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.03 ± 0.19	≥ 0
100	0.3 ± 0.1	2.5 ± 0.3	(1.8 ± 0.2)	-0.33 ± 0.27	≥ 0

únicamente para $\mu = 0$. Como se puede observar en la tabla 6.4, a grados de recubrimiento bajos e intermedios se cumple la condición $\tau \approx \lambda + 1$ dentro de los respectivos márgenes de error. Por lo tanto, no es posible acotar más los posibles valores de μ . A recubrimientos elevados, se observa que $\tau > \lambda + 1$. La teoría de escalado temporal no puede explicar este fenómeno. Una posible explicación es que los procesos de agregación correspondientes ocurren a una escala de tiempo tan lenta que las propiedades de escalado temporal todavía no están completamente desarrollados.

Discusión y resumen

Esta serie de medidas se realizó en condiciones experimentales muy parecidas a las de la primera serie presentada en la sección de resultados experimentales. Se investigó el comportamiento de los complejos AS2/BSA a una concentración salina de 0.1 M KCl. La única diferencia con la serie anterior se encuentra en el valor del pH de la fase acuosa que se estableció en 9.0, muy lejos del punto isoelectrico de la proteína adsorbida.

Bajo estas condiciones experimentales, la proteína adsorbida porta carga neta negativa e incrementa la carga superficial de los complejos. Por lo cual, se espera que la presencia de moléculas proteicas incremente la estabilidad de las suspensiones, causada no solo por una mayor interacción repulsiva de origen electrostático, sino también por la mayor interacción electrostérica entre las capas proteicas adsorbidas.

Los datos experimentales confirman esta hipótesis. En primer lugar se observa que las constantes iniciales de agregación k_{11} son, en términos generales, más bajas que las obtenidos a pH 5. Esto significa que los procesos de agregación se están alejando más del régimen de agregación limitada por difusión. Resulta interesante que este efecto ocurra también con las partículas poco recubiertas. Ello quiere decir que el pH del medio de suspensión afecta al estado de carga de las partículas sin recubrimiento, cuando estas agregan a una concentración salina por debajo de su concentración crítica de coagulación. En el capítulo 5 se estudió la influencia del pH sobre el régimen de agregación, cuando las partículas agregan a una concentración salina por encima de su concentración crítica de coagulación. En este caso no se detectó que influyera a valores del pH superiores a 4.

La forma de la curva de las constantes iniciales de agregación k_{11} en función del grado de recubrimiento muestra un máximo cerca de un recubrimiento del 50 %. Esto es una característica para los procesos de agregación controlados por el mecanismo de puenteo. El ajuste de la curva mediante el modelo unificado confirma esta afirmación y se obtiene que el mecanismo de puenteo es tres veces más eficaz que la agregación de partículas no recubiertas mientras que la floculación débil prácticamente no se observa. Por lo tanto, las interacciones electroestéricas son tan intensas que impiden la agregación, prácticamente, por completo. No obstante, también en el caso de las partículas completamente recubiertas se detecta la formación de agregados. De esta observación se deduce que el recubrimiento, probablemente, no es completo, sino que en la superficie quedan algunos parches libres, que permiten la formación de agregados a través del mecanismo de puenteo.

Otra observación curiosa consiste en la detección de un tamaño límite para los agregados formados por partículas con un grado de recubrimiento elevado. Esta observación se pudo explicar cualitativamente, mediante el modelo de Berlin, que predice que el recubrimiento efectivo de este tipo de agregados aumenta con el tamaño de los mismos, hasta llegar a un tamaño para el cual se alcanza un recubrimiento medio de un 100 %. Estos agregados no pueden agregar más si el mecanismo de estabilización electroestérica es completamente activo.

El análisis de las propiedades de escalado temporal dio como resultado que todas las distribuciones de tamaño estudiados escalan. La tabla 6.4 recoge un resumen de todos los exponentes de escalado calculados. Se obtuvo que la función de escalado $\Phi(x)$ es siempre decreciente, lo cual implica un valor no negativo para el exponente de escalado μ .

Para el exponente de homogeneidad λ se obtiene un comportamiento bastante interesante. A recubrimientos bajos, λ es generalmente positivo tal como se espera para procesos de agregación lenta. No obstante, a recu-

brimientos elevados, se registran valores negativos para el exponente λ . La explicación a este fenómeno se basa de nuevo en el modelo de Berlin que predice que la reactividad de agregados grandes disminuye debido un incremento en su recubrimiento efectivo.

Resumiendo, se puede concluir que el comportamiento de los sistemas estudiados en esta serie está completamente dominado por la presencia de proteína adsorbida en la superficie de las partículas. Además, se observó que el mecanismo de puenteo es el mecanismo de agregación predominante. Esto significa que, al contrario de lo que ocurrió en la serie de medias a pH 5, la presencia de cantidades intermedias de proteína favorece, a pesar de su carga neta negativa, la unión entre las partículas. También se observa que el efecto de estabilización electrostérica es más pronunciado, lo cual indica que la carga neta de la proteína juega un papel importante en este tipo de fenómenos.

6.3.3 Serie III: AS8/BSA a 0.1 M KCl y pH 5.0

La tercera serie de medidas estudia el comportamiento de las partículas AS8, en las mismas condiciones experimentales que las partículas AS2 en la serie primera, i. e. a una concentración salina de 0.1 M KCl y con un pH estabilizado en pH 5.0. La única diferencia reside en la densidad de carga superficial de las partículas soporte para la adsorción de la proteína BSA. Las partículas AS2 usadas en la serie número uno disponen de una densidad superficial de carga de $\sigma_{AS2} = (-7.6 \pm 0.4) \mu C/cm^2$, mientras que la de las partículas AS8 es de $\sigma_{AS8} = (-2.4 \pm 0.1) \mu C/cm^2$ (ver tabla 4.2 en la página 156). El objetivo de esta serie de medidas consiste en averiguar si un cambio en la densidad superficial de carga, en un factor de aproximadamente tres, afecta el comportamiento de los sistemas experimentales.

Para las partículas AS8 sin proteína en la superficie, se espera una disminución en la intensidad de la interacción repulsiva y, por lo tanto, un menor grado de estabilidad. Para las partículas con proteína adsorbida, la situación cambia y no es evidente hasta qué punto, la diferencia en la densidad de carga de las partículas soporte, puede afectar el comportamiento de los complejos partícula-proteína.

Distribuciones de tamaño obtenidas

Las distribuciones de tamaño obtenidas mediante el dispositivo SPOS se muestran en la figura 6.27. A simple vista, todas las distribuciones de tamaño evolucionan de una manera muy parecida a la de los procesos de agregación rápida, observados en el capítulo anterior (ver sección 5.2). No obstante,

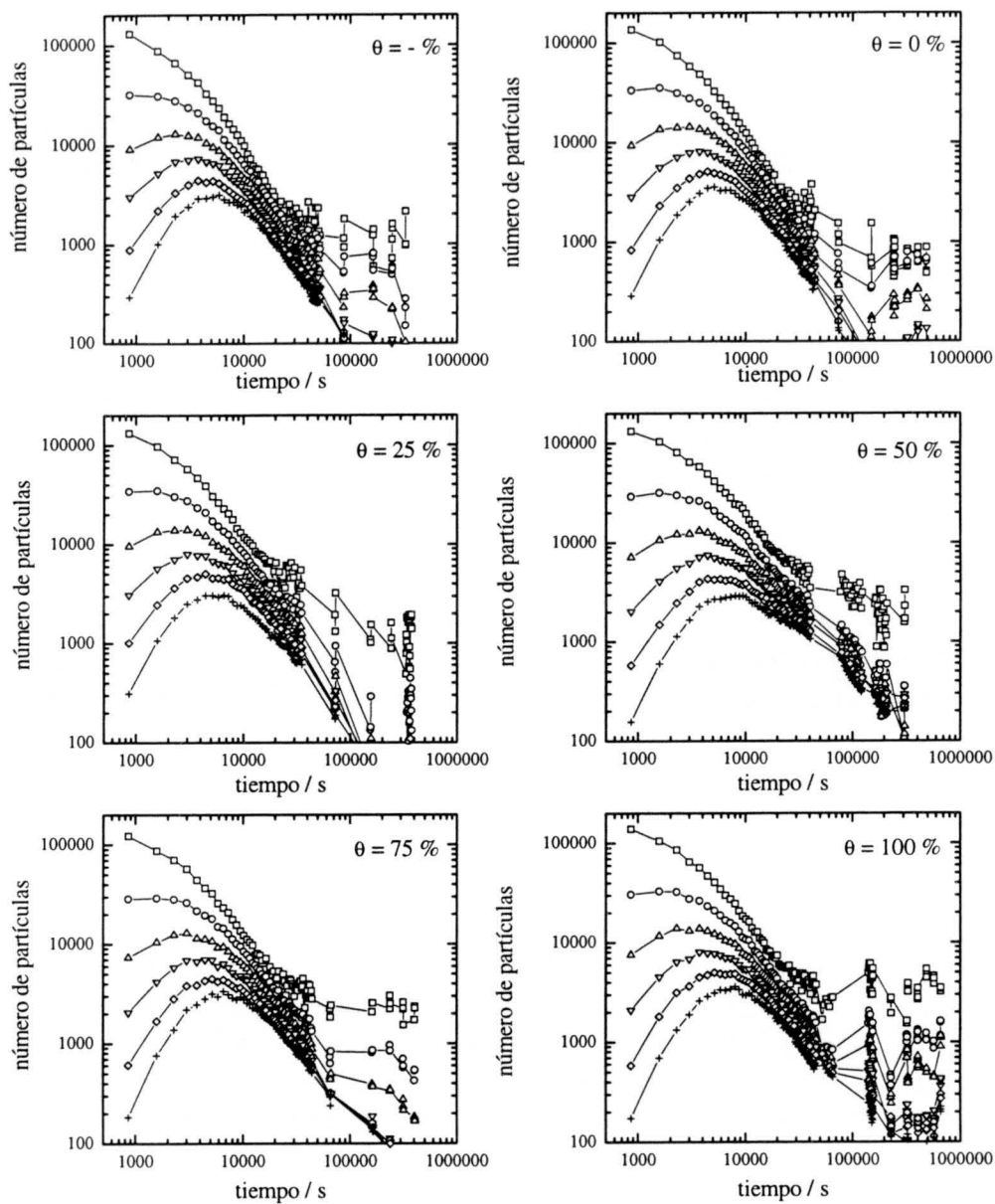


Figura 6.27: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta ($+$) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

se aprecia que las partículas con un grado de recubrimiento intermedio y alto agregan con una velocidad ligeramente menor que las partículas con recubrimientos bajos.

Como se puede observar, todas las curvas se juntan en seguida para luego evolucionar de una manera muy parecida. Esto indica que las propiedades de escalado temporal se desarrollan ya a tiempos relativamente cortos. A tiempos muy largos, las curvas se vuelven a separar. Ello se debe, probablemente, no solo al empeoramiento en la estadística de conteo, sino también a problemas experimentales en la detección de las partículas monoméricas.

Constante inicial de agregación

La figura 6.28 muestra la evolución temporal de la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros detectados. A todos los grados de recubrimiento, se aprecia un comportamiento inicial altamente lineal. Por lo tanto, la solución del kernel constante, que predice este tipo de comportamiento, es capaz de describir los primeros instantes de todos los procesos estudiados en esta serie y los valores obtenidos para la constante inicial de agregación serán bastante fiables.

La figura 6.29 representa la constante inicial de agregación k_{11} en función del grado de recubrimiento de las partículas. En ausencia de moléculas proteicas, las partículas agregan con la constante inicial esperada para los procesos de agregación rápida, indicada en la figura mediante una línea discontinua. Cabe destacar que, bajo las mismas condiciones experimentales, las partículas AS2 agregaban con una velocidad significativamente menor. Esta observación es una consecuencia clara de la mayor densidad de cargas superficial de estas partículas, cuando éstas agregan a una concentración salina por debajo de la concentración crítica de coagulación.

Para las partículas con moléculas proteicas adsorbidas, se observa un comportamiento muy parecido al de las partículas AS2 en la serie número I. La constante inicial de agregación disminuye ligeramente y se detecta una tendencia a la baja, conforme aumenta el grado de recubrimiento. Por lo tanto, también en la presente serie, la presencia de la proteína dificulta la agregación.

El modelo unificado (ver sección 2.2.4) permite cuantificar esta observación. El mejor ajuste según este modelo se representa mediante una línea continua en la figura 6.29. Los parámetros de ajuste se recogen en la tabla 6.5.

Para el coeficiente α se obtiene $\alpha = (0.96 \pm 0.13)$. Esto significa que la agregación de partículas no recubiertas es prácticamente un 100 % efectiva. Bajo las mismas condiciones se obtuvo para las partículas AS2 un valor de

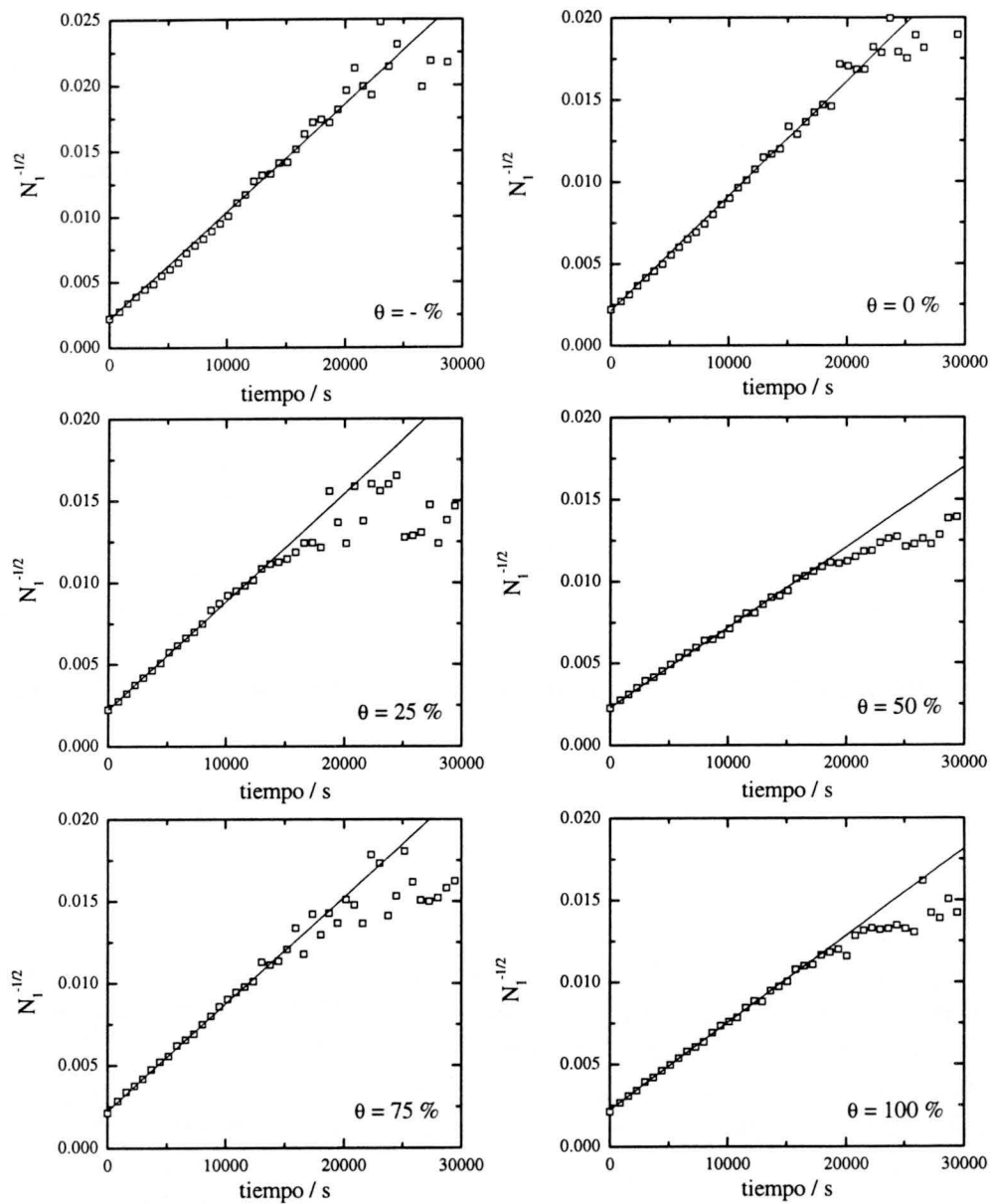


Figura 6.28: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

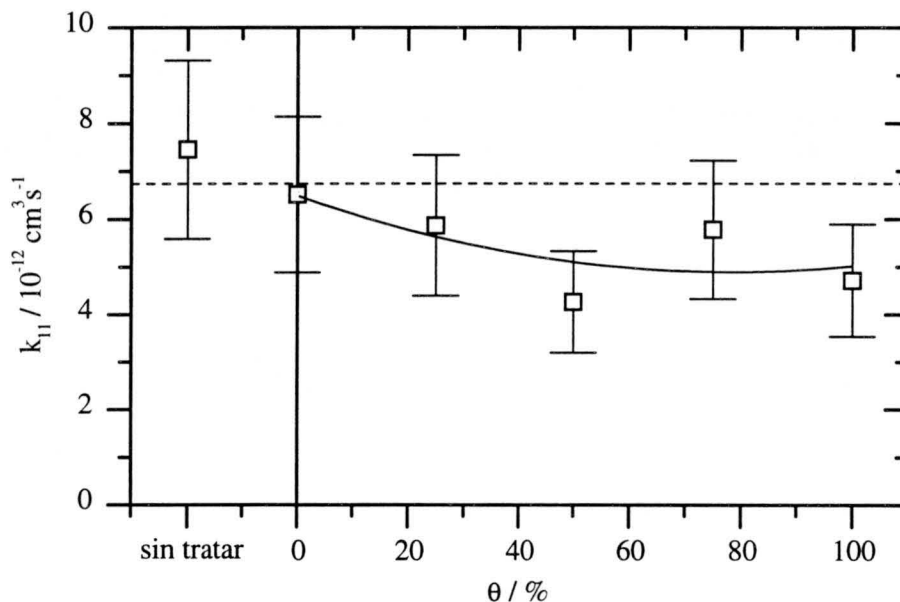


Figura 6.29: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. La línea discontinua indica el valor esperado para los procesos de agregación rápida.

$\alpha = (0.87 \pm 0.12)$, ligeramente menor que la unidad. Por consiguiente, se puede concluir que bajo las condiciones experimentales de las series I y III, la mayor densidad de carga superficial de las partículas AS2 origina una mayor repulsión electrostática que se plasma en una menor velocidad de agregación.

El resultado de (0.66 ± 0.22) , obtenido para el coeficiente γ , indica que únicamente dos tercios de las colisiones en configuración de puenteo llevan a la agregación de las partículas involucradas en las mismas. La probabilidad de $\beta = (0.74 \pm 0.13)$ para la floculación débil es ligeramente mayor que la probabilidad para la agregación en configuración de puenteo. No obstante, el margen de error de ajuste es tan amplio que ambos valores se pueden considerar como iguales. Por lo tanto, la presencia de la proteína en la superficie de las partículas dificulta la agregación de la misma manera, tanto para el mecanismo del puenteo, como el de la floculación débil. El mismo resultado se obtuvo también para las partículas AS2 en la serie I. De esta manera, se puede concluir que la densidad de carga superficial no afecta a los mecanismos de agregación en presencia de proteína adsorbida, y, que, por otra parte, las características de estos procesos de agregación dependen principalmente de la misma proteína y no de las propiedades de la superficie

Tabla 6.5: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

α	0.96 ± 0.13
β	0.74 ± 0.13
γ	0.66 ± 0.22

soporte.

Comparación con soluciones analíticas

En las figuras 6.30 y 6.31 se representan la concentración normalizada de los dímeros en función de la de los monómeros, y la de los trímeros en función de la de los dímeros. Este tipo de representación permite la comparación de las distribuciones experimentales con soluciones analíticas sin necesidad de normalización del tiempo.

Como se puede observar en ambas figuras, la solución del kernel constante ajusta las curvas experimentales prácticamente a todos los grados de recubrimiento. Esta observación confirma la conclusión a que se llegó en la sección anterior de que todos los procesos de esta serie agregan en un régimen de agregación rápido, muy cercano al de agregación limitada por difusión.

Escalado temporal

El estudio de las distribuciones de tamaño experimentales continúa con el análisis de las propiedades de escalado. Para ello, es conveniente examinar primero la evolución temporal del tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$. Como se puede apreciar en la figura 6.32, el tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$ crece como una ley de potencias a todos los grados de recubrimiento. Únicamente a tiempos muy largos y recubrimientos intermedios o altos se observa un estancamiento en el tamaño medio a tamaños elevados. Esto se debe muy probablemente al problema con la detección los monómeros comentado al principio de esta sección.

El mejor ajuste de los datos se obtiene para los exponentes, representados como función del grado de recubrimiento en la figura 6.33. A bajos recubrimientos se obtiene un exponente w igual al valor unidad, esperado

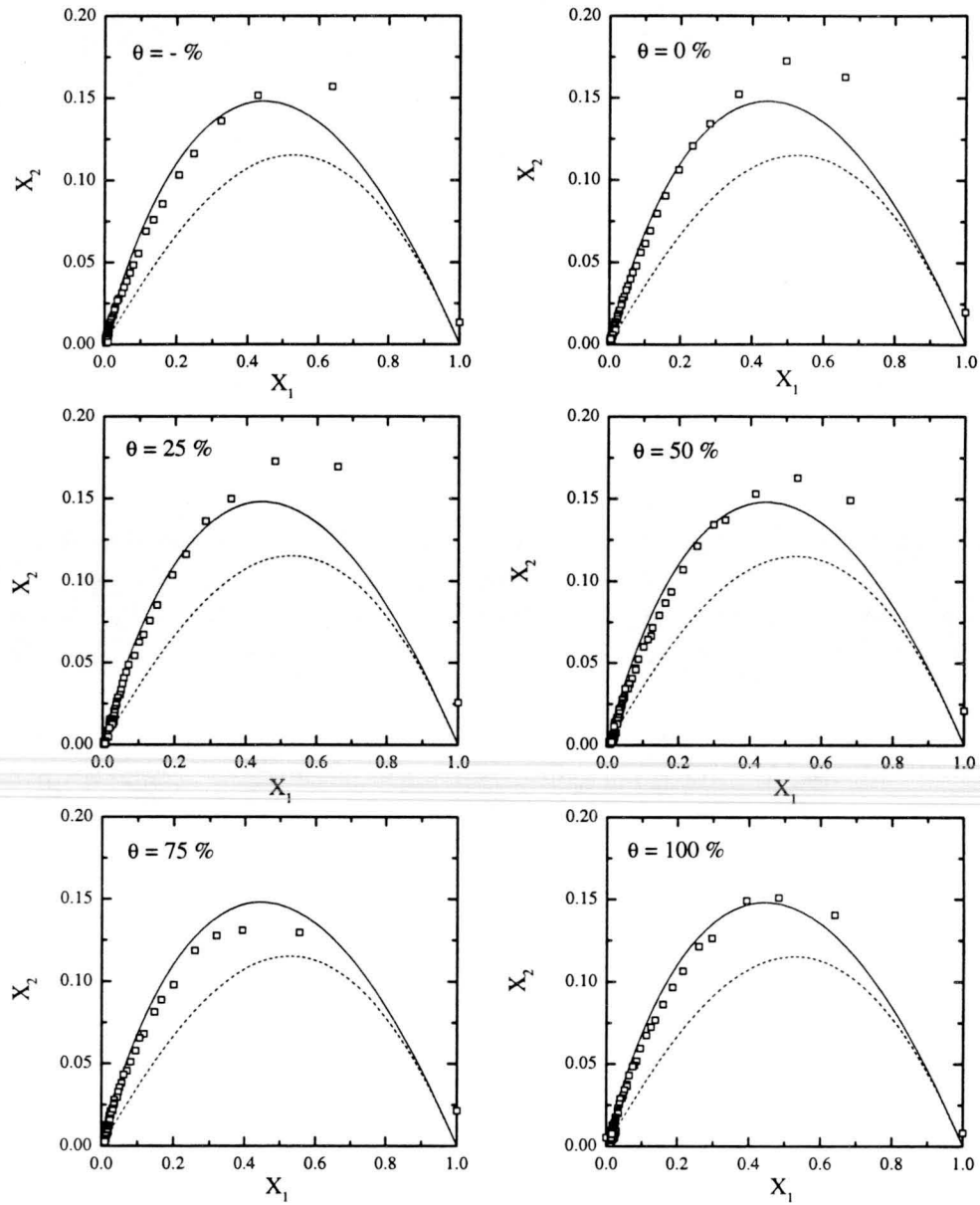


Figura 6.30: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.27. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

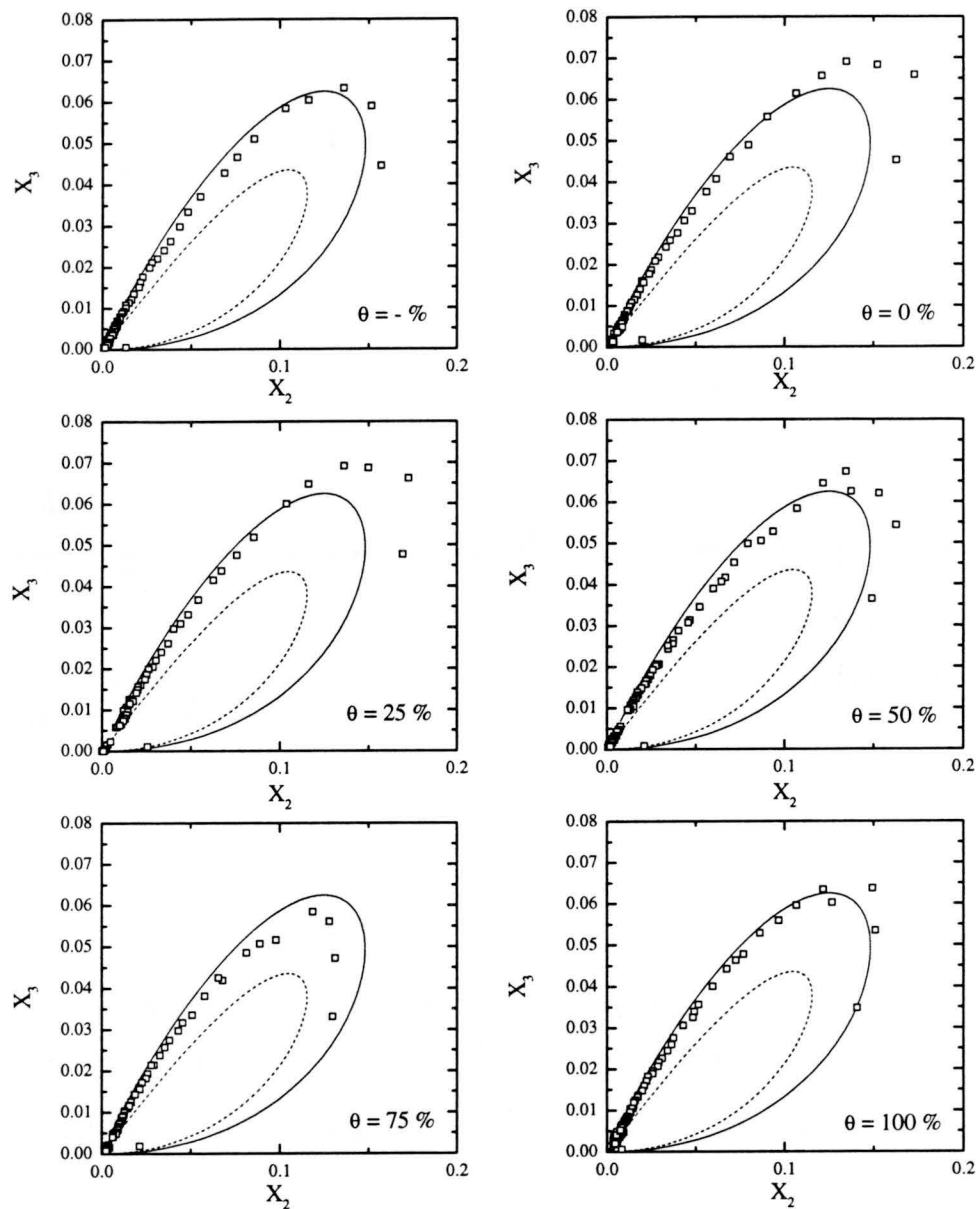


Figura 6.31: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.27. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

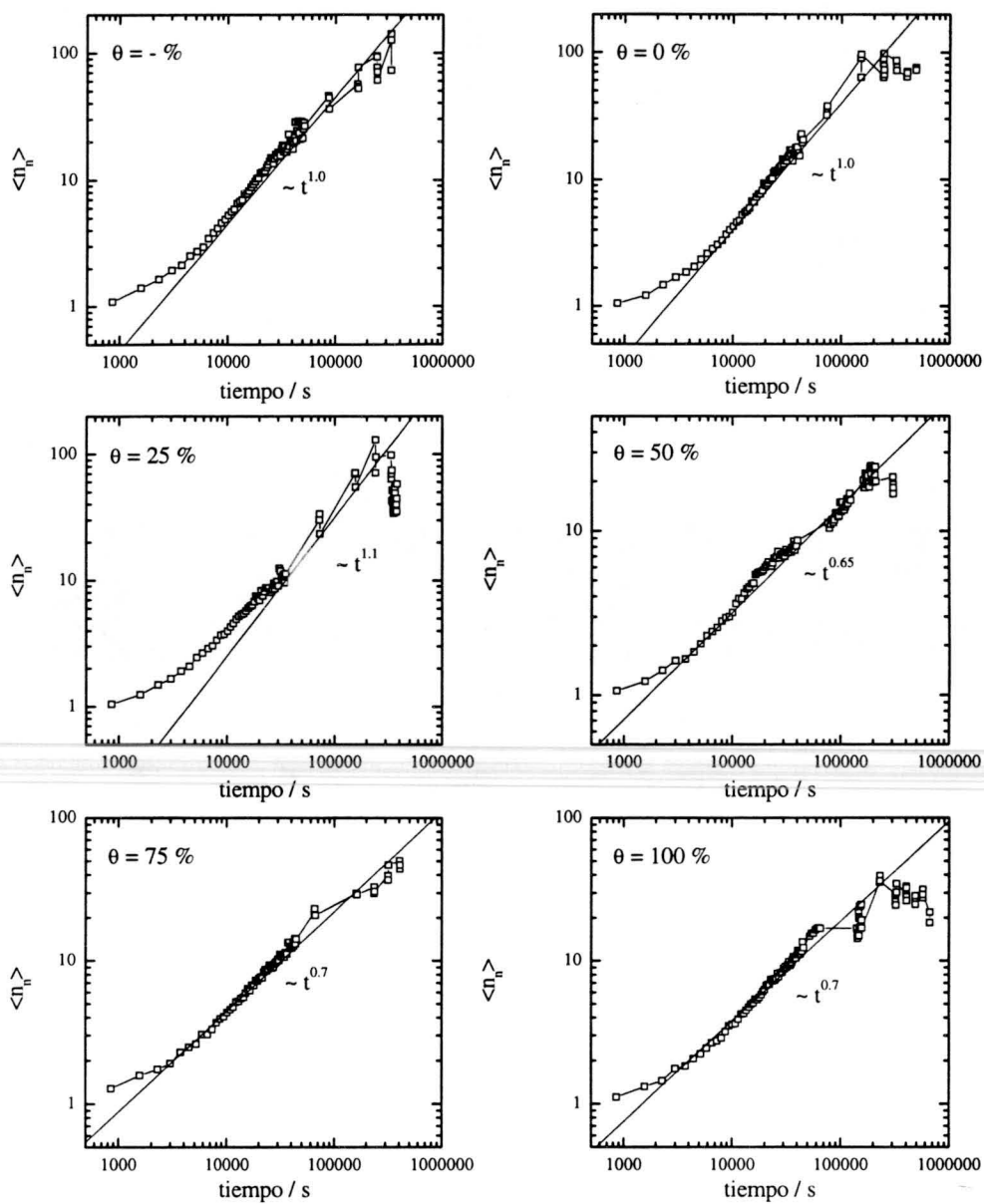


Figura 6.32: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

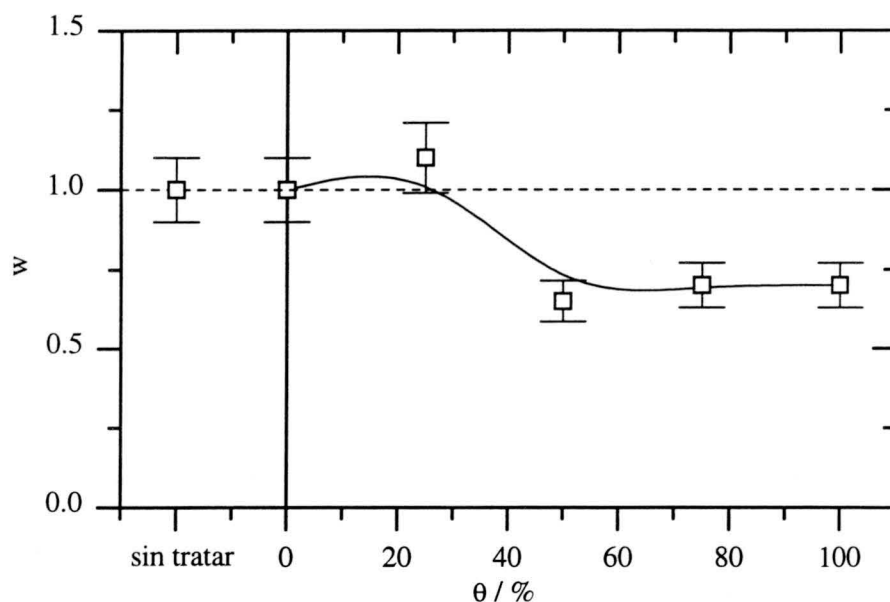


Figura 6.33: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

para procesos de agregación limitados por difusión. A recubrimientos intermedios y altos, el valor de w disminuye ligeramente y alcanza un valor cerca de 0.7. Esto indica que el régimen de agregación se está alejando de la agregación limitada por difusión. No obstante, el cambio en el mecanismo de agregación debe ser confirmado por un cambio en el exponente λ .

El estudio de las propiedades de escalado continúa con la estimación del exponente τ a partir de la distribución de tamaño. La figura 6.34 representa la distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos de agregación.

Para las partículas sin recubrimiento, se observa un comportamiento exponencial parecido al de la solución del kernel constante. Esto significa que en estos casos, el valor de τ es cero. Esta observación parece evidente, dado que kernel constante ajusta los datos experimentales bastante bien. No obstante, esto no es así ya que, en presencia de la proteína, la solución del kernel constante también ajusta los datos; sin embargo, no se detecta un comportamiento exponencial, sino más bien un decaimiento en forma de una ley de potencias con un exponente cerca de la unidad. Los valores exactos del exponente τ se recogen en la tabla 6.6.

La figura 6.35 muestra las distribuciones de escalado $\Phi(x)$ calculadas según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2. Como se puede observar, todas las distribuciones de tamaño escalan perfectamente. Únicamente a

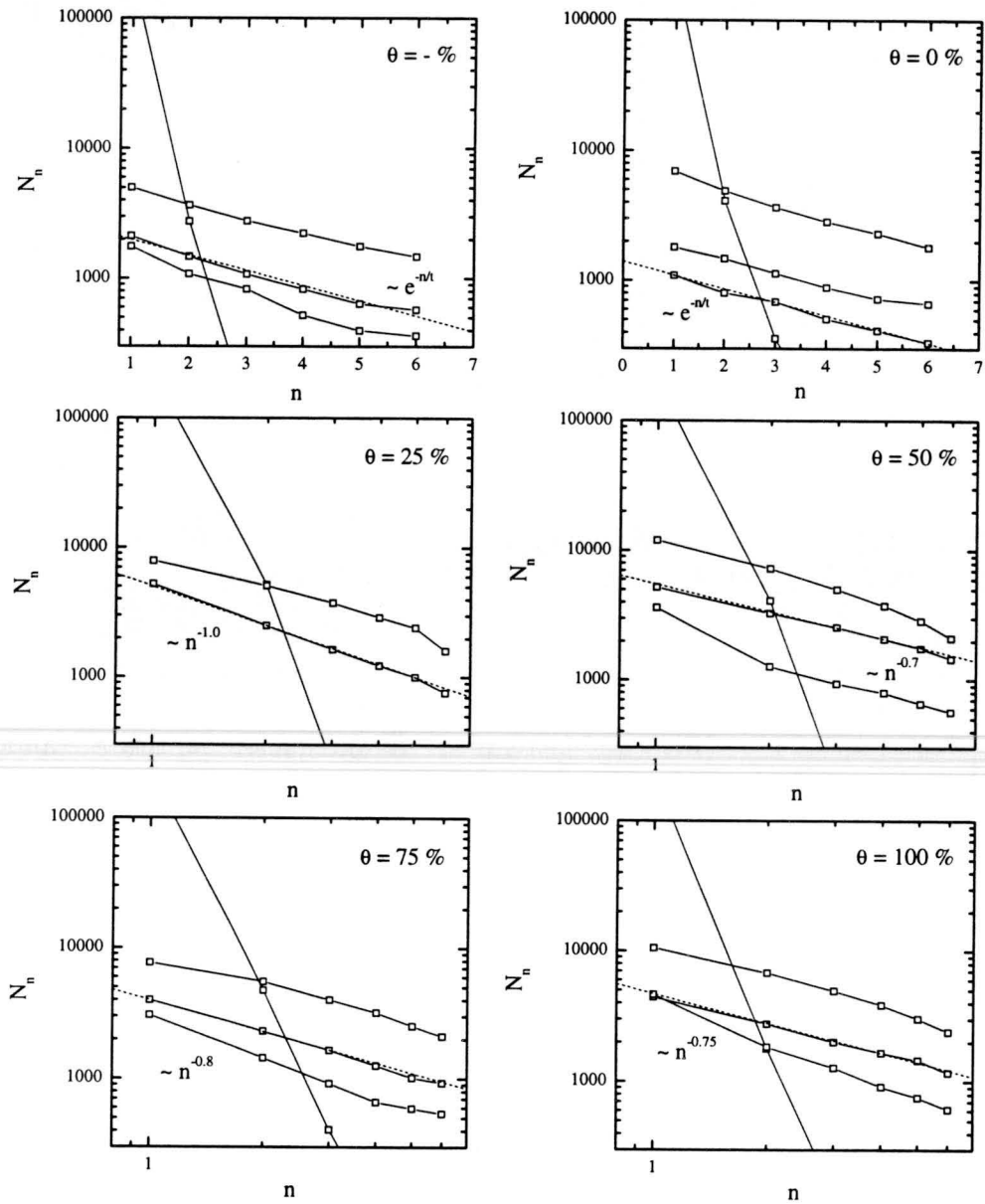


Figura 6.34: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

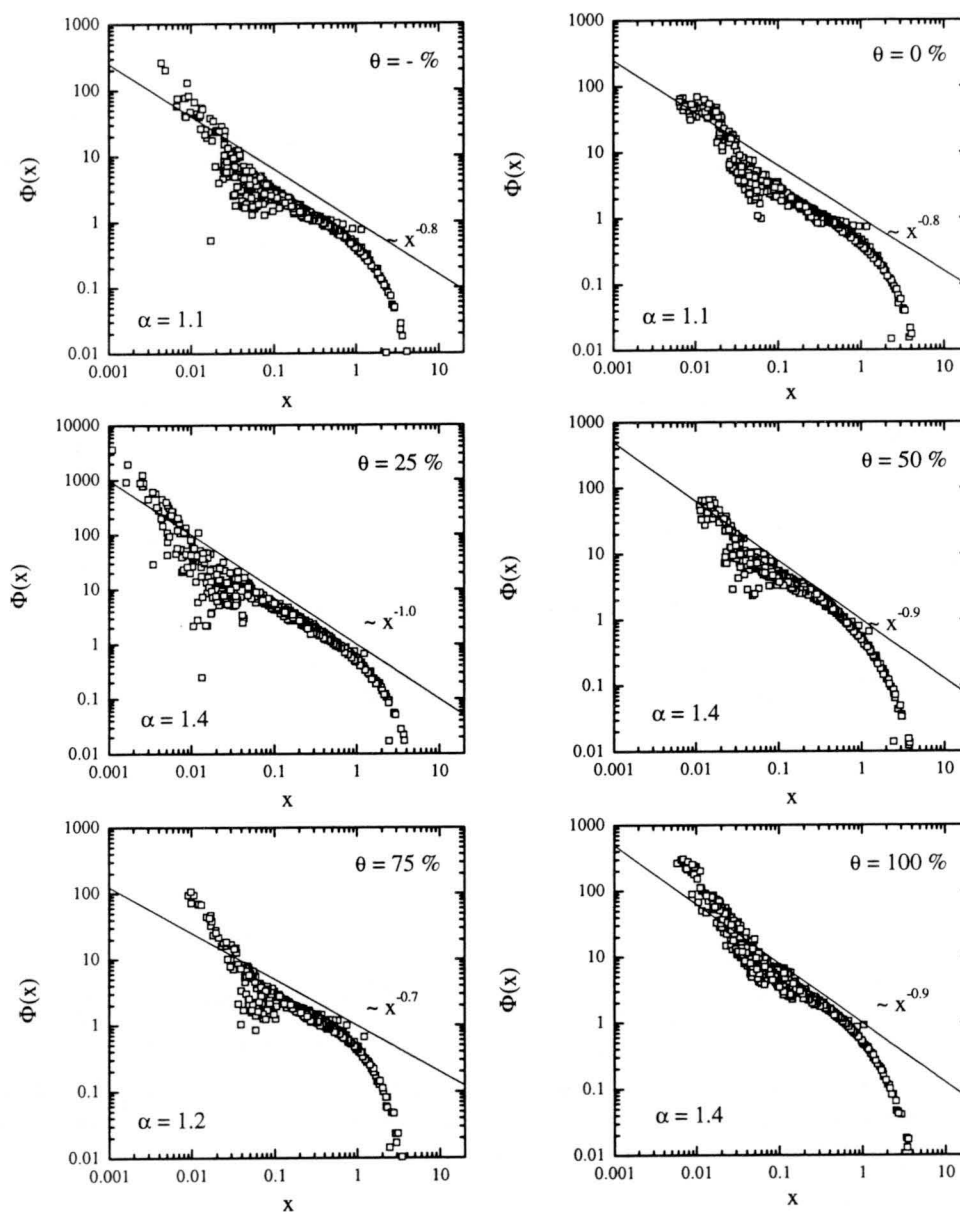


Figura 6.35: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

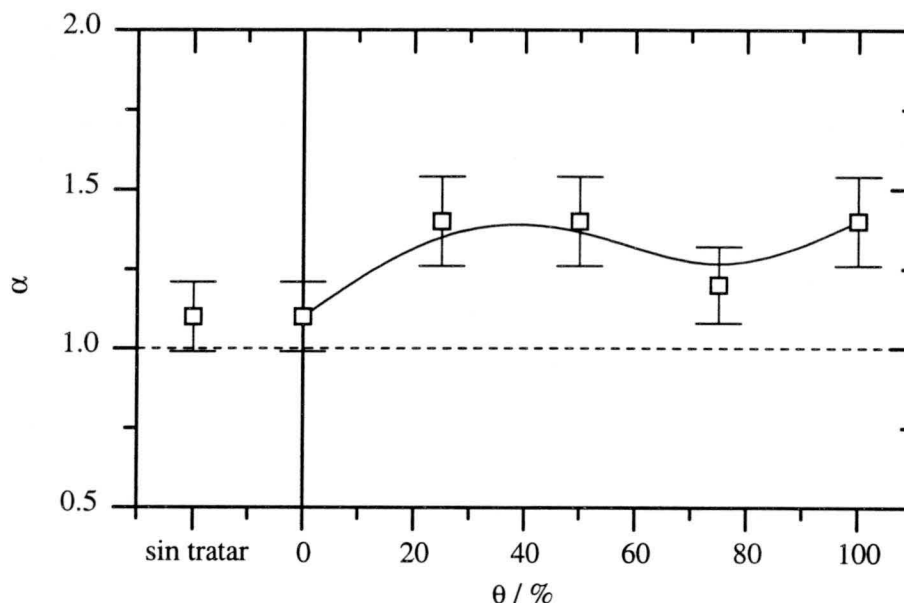


Figura 6.36: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8 agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

argumentos pequeños, se aprecia una gran dispersión de los datos que se debe al empeoramiento de la estadística y a los problemas en la detección de los monómeros a tiempos grandes.

Todas las curvas decrecen monótonamente aunque en algunos casos, la dispersión de los datos a argumentos pequeños permitiría pensar en la forma de una campana. Esto significaría que el exponente de escalado μ podría ser negativo, aunque es más probable que no lo sea. Lo más cierto es que su valor estará muy próximo a cero.

La figura 6.36 muestra el exponente α , necesario para obtener la función de escalado $\Phi(x)$, en función del grado de recubrimiento de las partículas. Para partículas no recubiertas, α adquiere el valor unidad, esperado para procesos de agregación limitada por difusión. En presencia de moléculas proteicas, α es ligeramente mayor que la unidad, lo cual indica que los procesos se están alejando del régimen mencionado anteriormente.

Una vez obtenidos los exponentes w y α , se puede proceder al cálculo del exponente de homogeneidad λ según la ecuación 4.20. La figura 6.37 muestra los resultados obtenidos. En ausencia de moléculas proteicas, se obtiene el valor de cero, generalmente aceptado para los procesos de agregación limitada por difusión.

A recubrimientos no nulos, la curva presenta una forma sinusoidal, i. e. λ tiene un máximo a recubrimientos medio bajos y un mínimo a recubrimientos

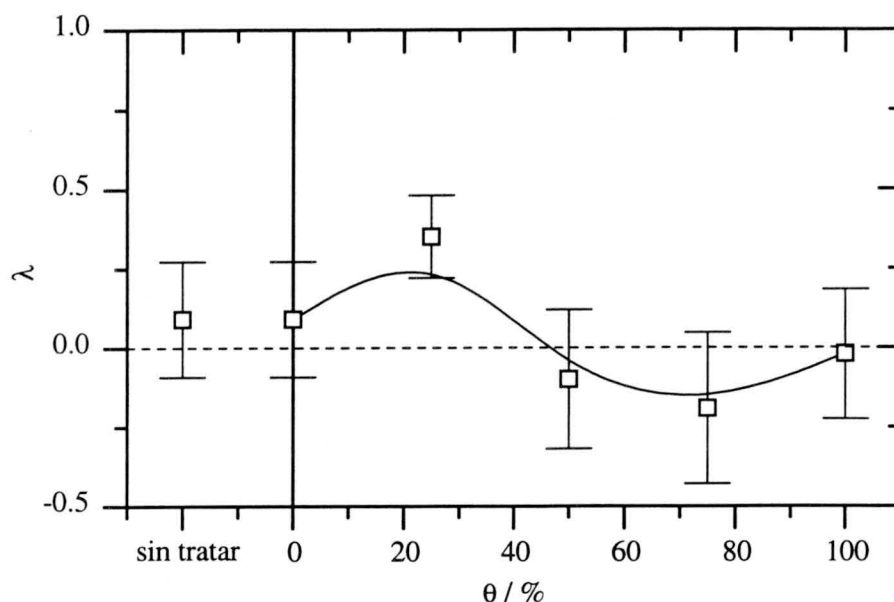


Figura 6.37: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

medio altos. En general, se observa un λ ligeramente positivo a recubrimientos bajos y un λ ligeramente negativo a recubrimientos intermedios y altos.

Los valores negativos a recubrimientos intermedios y altos se pueden entender, cualitativamente, en términos del modelo del recubrimiento efectivo de Berlin (ver apartado 2.2.4). A éstos grados de recubrimiento, las partículas agregan principalmente en configuración de puenteo y floculación débil con una probabilidad de unión de 0.66 y 0.74, respectivamente. Esto significa que las uniones entre dos partículas se realizarán preferentemente entre dos partes recubiertas de la superficie. Por lo tanto, el recubrimiento efectivo de los agregados disminuye y estos están forzados de agregar cada vez más en la configuración de puenteo. Dado que la probabilidad de agregación en esta configuración es menor, la reactividad de los agregados debe disminuir conforme estos crecen y es justamente esto, lo que significa $\lambda < 0$. Ha de destacarse que los valores negativos obtenidos para λ no son significativamente distintos de cero, ni los valores de γ y β significativamente diferentes uno de otro. Esto significa que la explicación dada anteriormente debe entenderse como una posibilidad para justificar las tendencias y no los valores absolutos.

La explicación del valor positivo de λ , a un recubrimiento del 25 %, no resulta tan fácil. En esta situación, los enlaces entre dos partículas se forman, principalmente, entre dos partes de la superficie libre de proteína o una parte

recubierta y otra sin recubrir. Las respectivas probabilidades de agregación en estas configuraciones son 0.96 y 0.66. Por lo tanto, los enlaces se formarán preferentemente entre dos partes de la superficie libres. Entonces, el recubrimiento efectivo de los agregados formados se incrementará y, por lo tanto, estarán forzados a agregar cada vez más en la configuración de puenteo. Esto significa que la probabilidad de agregación disminuye conforme incrementa el tamaño de los mismos. Consecuentemente, λ tendría que ser negativo. Para salvar esta aparente contradicción con los resultados experimentales, se puede considerar que, una vez formados estos agregados con un grado de recubrimiento efectivo relativamente elevado, estos agregarían preferentemente en configuración de la floculación débil, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Por lo tanto, volvería a aumentar la probabilidad de reacción entre dos agregados, y el exponente λ sería positivo, de acuerdo con la observación experimental señalada.

Cabe destacar que, bajo las mismas condiciones experimentales, no se observa el mismo comportamiento en la curva de λ para las partículas AS2 (ver figura 6.15 de la serie I). La razón para esta observación está en que el sistema AS2 agrega prácticamente con la misma probabilidad en cualquiera de las posibles configuraciones de coagulación, puenteo y floculación débil, i. e. $\alpha \approx \beta \approx \gamma$. Por lo cual, no se favorece ninguno de estos tres mecanismos y el modelo del recubrimiento efectivo de Berlin no predice cambio alguno en la probabilidad de agregación de los agregados. Esto explica que λ es, prácticamente, independiente del grado de recubrimiento para el sistema AS2.

El análisis de las propiedades de escalado temporal finaliza comparando los valores de λ y τ , para así acotar los posibles valores del exponente μ . Para ello, se utiliza la desigualdad $\tau < \lambda + 1$, válida únicamente para $\mu = 0$. Como se puede apreciar en la tabla 6.6, esta relación no se cumple, dentro de los márgenes de error correspondientes, únicamente en el caso de las partículas sin recubrimiento alguno. Por lo tanto, sólo en este caso se puede concluir que $\mu \approx 0$. En todos los demás casos se confirma la observación $\mu \geq 0$.

Discusión y resumen

El objetivo principal de esta serie consistía en averiguar si la densidad de carga superficial de las partículas soporte para la adsorción de la proteína, influye en los procesos de agregación de las mismas. Para ello, se estudió el comportamiento de las partículas AS8 en las mismas condiciones experimentales que las partículas AS2 en la serie número I, i. e. a 0.1 M de KCl y pH 5.0. Los dos sistemas experimentales se distinguen, únicamente, por la densidad superficial de carga, siendo la de las partículas AS2 tres veces

Tabla 6.6: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 0.1 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0	0.09 ± 0.18	$\mu \approx 0$
0	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0	0.09 ± 0.18	$\mu \approx 0$
25	1.1 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.35 ± 0.13	$\mu \geq 0$
50	0.65 ± 0.07	1.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	-0.10 ± 0.22	$\mu \geq 0$
75	0.7 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.8 ± 0.1	-0.19 ± 0.24	$\mu \geq 0$
100	0.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.75 ± 0.08	-0.02 ± 0.20	$\mu \geq 0$

mayor que la de las partículas AS8.

Se detectó que todos los procesos de agregación, tanto de la serie I, como de la serie III agregan en un régimen cercano a el de agregación rápida. Esto se observó, tanto en la forma de las distribuciones de tamaño, como en la constante inicial de agregación, k_{11} , siempre por encima de $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$.

No obstante, el análisis más detallado de k_{11} reveló que las partículas AS8 no recubiertas agregan a una velocidad, significativamente más elevada, que la de las partículas AS2. Esto es una consecuencia directa de la diferencia en sus respectivas densidades superficiales de carga que confieren a las partículas AS2 una doble capa eléctrica más extendida y, por lo tanto, una mayor intensidad de la interacción repulsiva correspondiente. Esta diferencia en la velocidad de agregación de las partículas no recubiertas se refleja también en la probabilidad de agregación en configuración de coagulación α , que se sitúa cerca de la unidad para las partículas AS8, y significativamente por debajo, para las partículas AS2.

En presencia de moléculas proteicas adsorbidas, la situación cambia y la diferencia en densidad de carga de las dos sistemas estudiados ya no se detecta, ni en la velocidad de agregación, ni en las probabilidades de agregación en configuración de puenteo y floculación débil, γ y β , respectivamente. Ambos parámetros son muy parecidos para las dos series de medidas y se sitúan alrededor de 0.7. Por lo tanto, se puede concluir que la proteína controla el comportamiento de los complejos partícula-proteína y enmascara

los efectos causados por la diferencia en la carga superficial de las mismas.

En el análisis de las propiedades de escalado temporal se observó que todas las distribuciones de tamaño de esta serie de medidas escalan. A todos los recubrimientos se obtuvo una función de escalado decreciente, lo cual indicaba un valor no negativo para el exponente de escalado μ . Este comportamiento es muy parecido al de las partículas AS2.

Al igual que en el caso de las partículas AS2, también para el exponente de escalado λ , se detectaron valores bastante cerca de cero (ver tabla 6.6). No obstante, en esta serie, no solo las diferencias con el valor cero son más pronunciadas que en el caso de las partículas AS2, sino también la dependencia con el grado de recubrimiento cambia. Esta observación se pudo explicar de manera cualitativa mediante el modelo de recubrimiento efectivo de Berlin.

Para las partículas AS2, las probabilidades de unión en las diferentes configuraciones de agregación son muy parecidas. Por lo tanto, no existe mecanismo de agregación preferente alguno y, por consiguiente, ni el recubrimiento efectivo, ni la probabilidad de agregación se alteran conforme aumenta el tamaño de los agregados.

En el caso de las partículas AS8 existe una diferencia más pronunciada entre las probabilidades de unión correspondientes a los diferentes mecanismos de agregación. Esto significa que existen mecanismos preferentes que provocan un cambio en el recubrimiento efectivo de las partículas. De este modo se puede afirmar que las probabilidades de formación de agregados depende del tamaño de los mismos, lo cual puede explicar valores de λ tanto positivos como negativos.

Resumiendo, se puede concluir que la proteína adsorbida en la superficie controla el comportamiento de los sistemas AS2 y AS8, bajo las condiciones experimentales de las series I y III. La influencia de la densidad de carga superficial de las partículas se detecta, únicamente, cuando estas agregan en ausencia de moléculas proteicas. Las diferencias entre las probabilidades de unión de los distintos mecanismos de agregación, junto con el modelo del recubrimiento efectivo, pueden justificar cambios en el exponente de homogeneidad λ .

6.3.4 Serie IV: AS8/BSA a 0.1 M KCl y pH 9.0

La cuarta serie de medidas estudia la agregación de los complejos AS8/BSA a una concentración electrolítica de 0.1 M KCl y un pH estabilizado en pH 9.0 mediante un tampón de borato.

El objetivo consiste, en primer lugar, en el estudio de la influencia del pH el medio de suspensión y, con ello, de la carga neta de las proteínas sobre el comportamiento de los complejos AS2/BSA. Para ello, se compararán los

resultados obtenidos con los de la serie anterior, que se realizó con los mismos complejos partícula-proteína bajo las mismas condiciones experimentales a pH 5.

En segundo lugar, se pretende, como en las series I y III, investigar la influencia de la densidad de carga superficial de las partículas sobre los mecanismos de agregación, comparando los resultados de esta serie con los de la serie II, realizada en la mismas condiciones experimentales con las partículas AS2.

Distribuciones de tamaño obtenidas

Las distribuciones de tamaño, obtenidas en esta serie, se recogen en la figura 6.38. Como se puede observar todos los procesos de agregación ocurren a una escala de tiempo relativamente lenta. Además, se aprecia que las curvas correspondientes a los agregados de distintos tamaños se encuentran, generalmente, bastante distanciadas entre sí. Por otra parte, se pueden distinguir dos tipos de comportamiento diferentes: uno a recubrimientos bajos e intermedios y otro a recubrimientos elevados. El grupo de agregaciones a recubrimientos elevados se diferencia del otro en la velocidad de agregación más reducida y la mayor separación de las curvas en las distribuciones de tamaño.

En las distribuciones de tamaño se observan también dos artefactos claros del dispositivo SPOS. El primero corresponde al pico detectado a tiempos largos al grado de recubrimiento 0 %. El segundo consiste en el descenso desmesurado del número de hexámeros a los grados de recubrimientos 75 % y 100 %. Ninguno de los dos artefactos se corrigió, dado que son perfectamente detectables, o no afectan la interpretación correcta de los datos experimentales.

Constante inicial de agregación

La constante inicial de agregación se determinó representando la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. Como se puede apreciar en la figura 6.39, esta dependencia es lineal, prácticamente a todos los grados de recubrimiento. Obsérvese que el grado de linealidad era mucho mayor que en el caso de las partículas AS2, agregando en las mismas condiciones experimentales (ver serie II). Nótese, que las pequeñas desviaciones al principio de las curvas a 75 % y 100 % de recubrimiento, están causados por la disminución del número de coincidencias en el volumen iluminado del dispositivo.

La figura 6.40 representa, como función del grado de recubrimiento, los

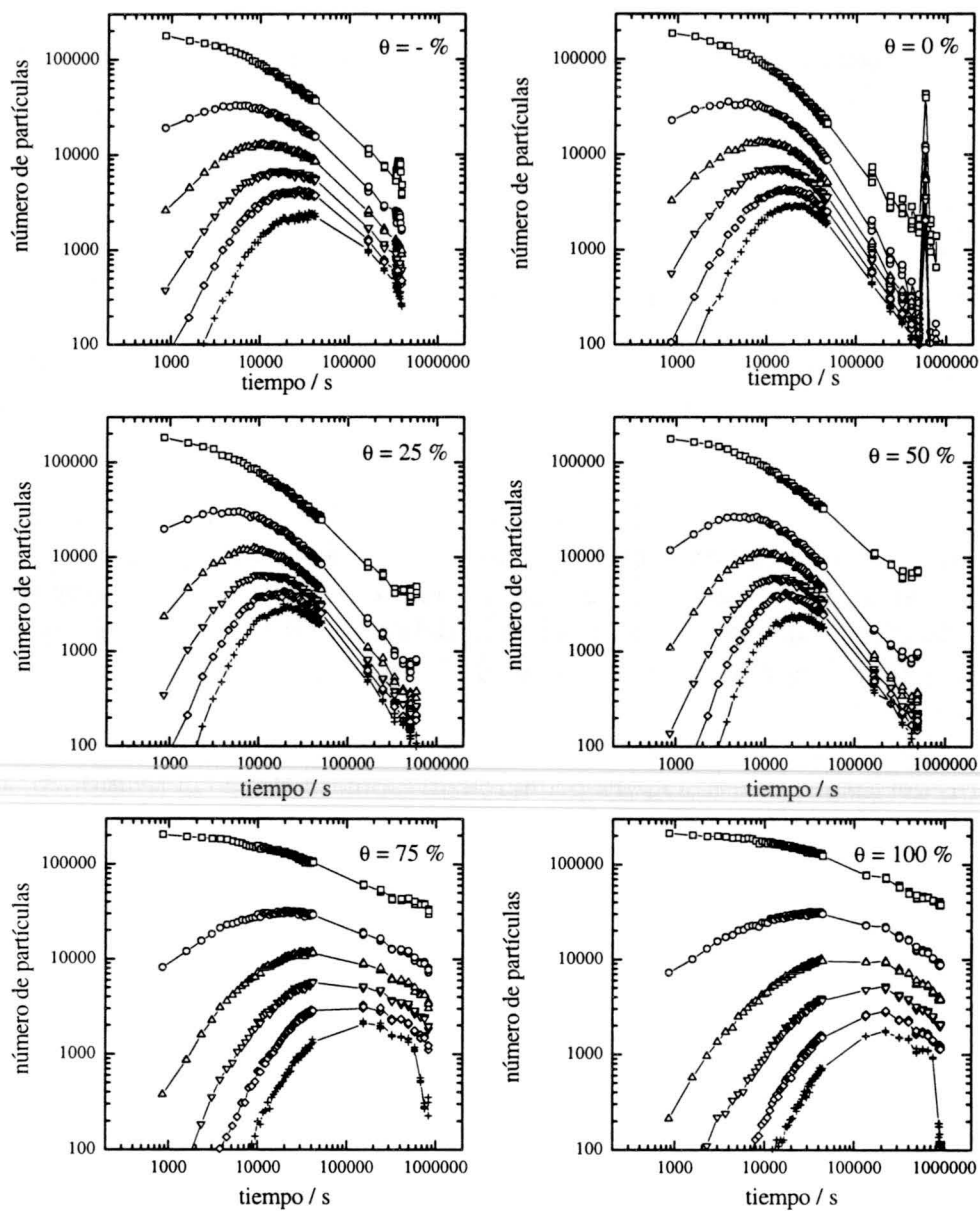


Figura 6.38: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta (\times) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

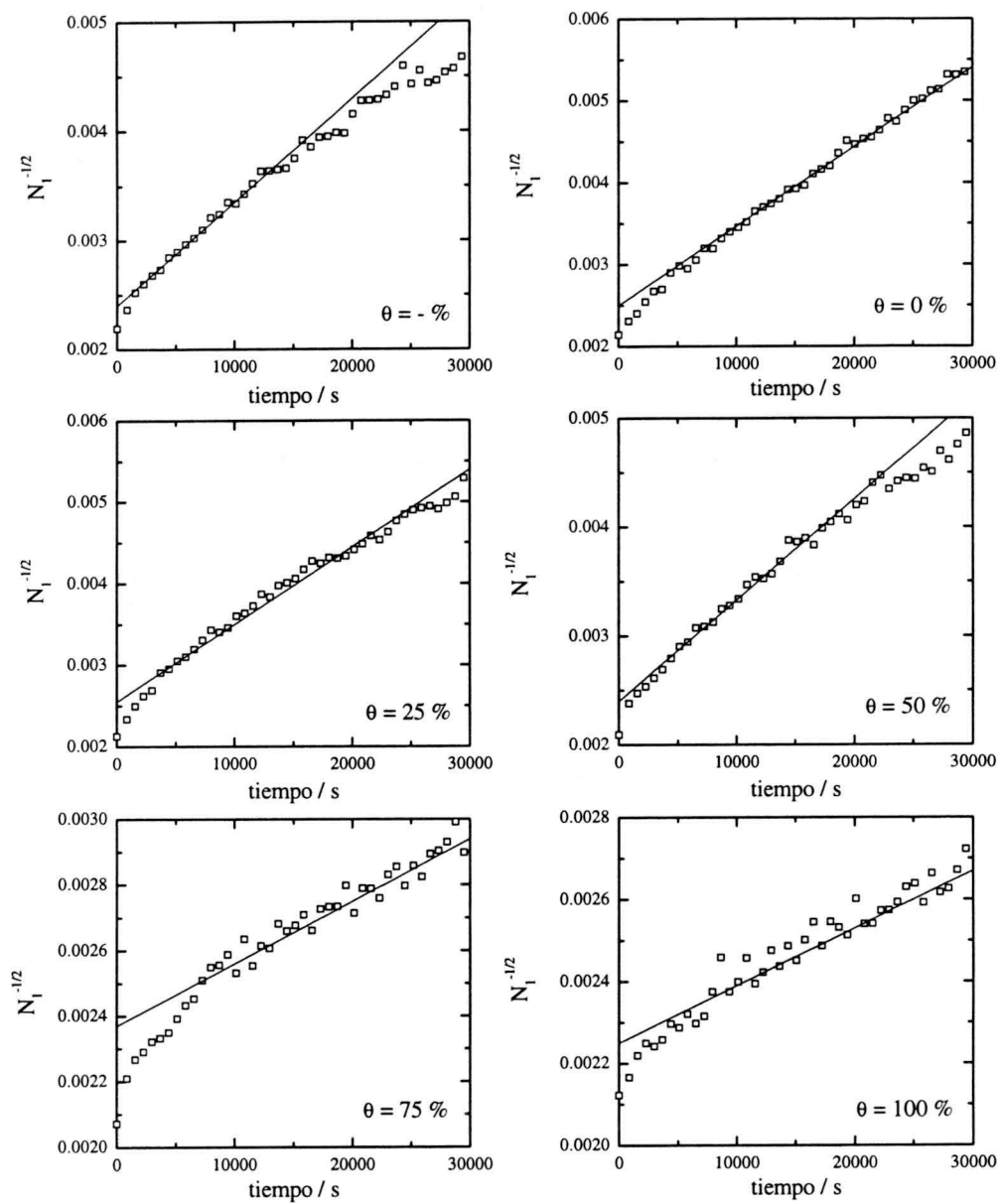


Figura 6.39: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

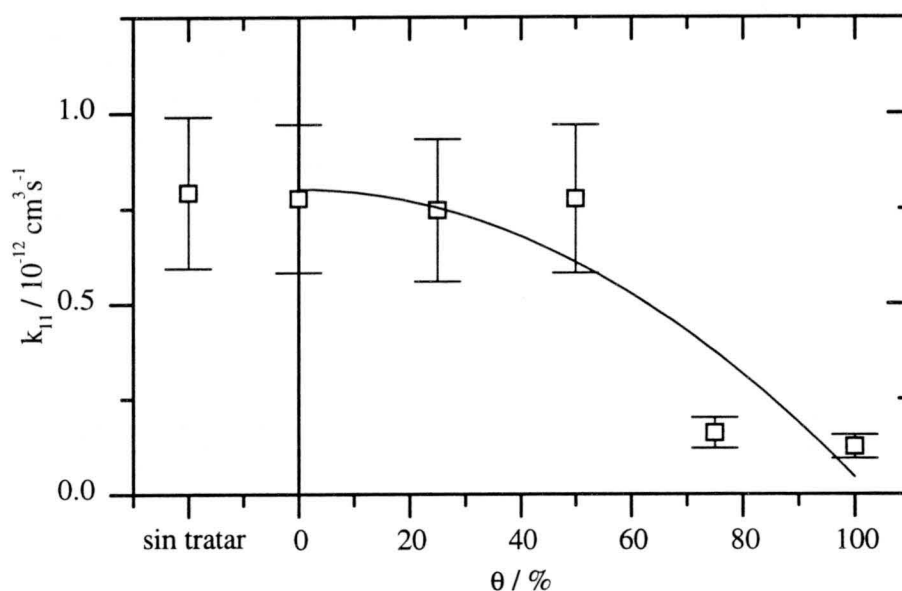


Figura 6.40: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207.

valores de la constante inicial de agregación, k_{11} , obtenidos a partir de la pendiente de las rectas que mejor ajustan las curvas de la figura 6.39. Esta representación confirma la existencia de dos regiones claramente distinguibles. A recubrimientos bajos e intermedios, el valor de k_{11} es prácticamente constante y del orden de $0.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. Por lo tanto, esta región se encuentra lejos de la agregación limitada por difusión. A recubrimientos elevados, la constante inicial de agregación k_{11} es incluso cinco veces menor que a recubrimientos menores. Esto indica que los correspondientes procesos de agregación deben estar ya bastante cerca del régimen de agregación limitada por reacción.

En la forma de la curva no se detecta la campana típica del puenteo. Como se verá más adelante, esto no significa que el mecanismo de puenteo no esté activo, sino más bien que el puenteo no es el mecanismo predominante, como en la serie II. El análisis cuantitativo, basado en el modelo unificado, confirma esta hipótesis. El mejor ajuste de la curva se obtiene con las probabilidades de agregación de $\alpha = (0.12 \pm 0.03)$, de puenteo de $\gamma = (0.12 \pm 0.05)$ y de floculación débil de $\beta = (0.01 \pm 0.03)$. Esto significa, que la formación de enlaces estables entre dos partículas no recubiertas y la de agregación por puenteo son igual de probables y, por lo tanto, la presencia de poca proteína en la superficie de las partículas, ni favorece, ni dificulta la agregación. A

Tabla 6.7: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

α	0.12 ± 0.03
β	0.01 ± 0.03
γ	0.12 ± 0.05

grados de recubrimientos muy elevados, la situación es muy distinta y el valor de $\beta \approx 0$ deja bien claro que el mecanismo de estabilización electrostérica está completamente activo bajo las condiciones experimentales de esta serie de medidas.

Obsérvese que la curva ajusta bien los datos a recubrimientos bajos e intermedios. A recubrimientos elevados, el modelo unificado parece fallar, dado que los datos a los grados de recubrimiento del 75 % y 100 % no se encuentran exactamente en ella. 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 de los grados de recubrimiento.

Resulta muy interesante destacar que, en esta serie de medidas, la probabilidad de formación de un enlace estable entre dos partículas sin recubrimiento es casi 10 veces menor que bajo condiciones de agregación limitada por difusión. Esto supone una diferencia muy considerable con respecto a las medidas, obtenidas a pH 5.0 con el mismo sistema experimental, donde se observó un valor muy cerca de la unidad (ver serie III). Entonces, el cambio en el pH del medio de suspensión de pH 5 a pH 9 supone un incremento en la estabilidad del sistema experimental de aproximadamente un factor 10. Esto implica un cambio sustancial en la intensidad de la interacción repulsiva de origen electrostático causado, probablemente, por una mayor densidad de carga superficial de las partículas. Así pues, se puede afirmar que el pH del medio es de gran importancia cuando un sistema no agrega en condiciones de agregación rápida. Esta conclusión no contradice la observación en el capítulo anterior de que el valor del pH prácticamente no influye en los procesos de agregación de las partículas de poliestireno, dado que las medidas correspondientes se realizaron bajo condiciones de agregación rápida.

Comparación con soluciones analíticas

Como en las series anteriores, la comparación de las distribuciones de tamaño experimentales con las soluciones analíticas, correspondientes a los kernel constante y suma, se realiza representando el número normalizado de un tipo de agregado en función del siguiente tipo de agregado más pequeño. Las figuras 6.41-6.42 muestran estas gráficas para el caso de los dímeros y los trímeros, respectivamente.

Se observa que, a todos los grados de recubrimiento, excepto al 50 % y 75 %, el comienzo de los procesos de agregación se puede ajustar mejor mediante la solución del kernel constante, que con la del kernel suma. No obstante, a tiempos avanzados, los datos se acercan más a la solución del kernel suma en todos los casos. Por lo tanto, se concluye que la solución del kernel suma reproduce bastante bien los datos a los grados de recubrimiento del 50 % y 75 %, siendo la concordancia casi perfecta para $\theta = 50\%$. En los demás casos, las características de las distribuciones experimentales parecen cambiar del kernel constante al kernel suma.

Escalado temporal

El primer indicio de que las distribuciones exhiben propiedades de escalado temporal se detecta en la figura 6.43 que representa el tamaño medio de los agregados en número $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo. Se observa que, a todos los grados de recubrimiento, $\langle n_n \rangle$ alcanza un comportamiento en forma de una ley de potencias. Nótese, que el dato erróneo, que se aprecia al grado de recubrimiento 0 %, no se tuvo en cuenta en la evaluación de los datos experimentales.

Como se puede observar en la figura 6.44, los exponentes w correspondientes decrecen, conforme aumenta el grado de recubrimiento. Al igual que con el comportamiento de la constante inicial de agregación k_{11} (ver figura 6.40), se pueden distinguir dos regiones, una a recubrimientos bajos e intermedios, donde $w \approx 1$, y otra a recubrimientos altos, donde w se acerca a 0.4. Esto indica que existe un cambio brusco en el mecanismo de agregación.

Resulta interesante mencionar la diferencia en el valor de w que presentan las partículas no tratadas ($\theta = -\%$) y las tratadas, pero sin proteína adsorbida ($\theta = 0\%$). Esta diferencia significa que el procedimiento de adsorción (incubación, centrifugación y resuspensión) sufridas por las partículas con $\theta = 0\%$ puede alterar las propiedades de las partículas [128, 129].

Representando la distribución de tamaño a varios tiempos como función del tamaño de los mismos, permite obtener información sobre el exponente de escalado τ . Como se puede observar en la figura 6.45, todas las distribuciones

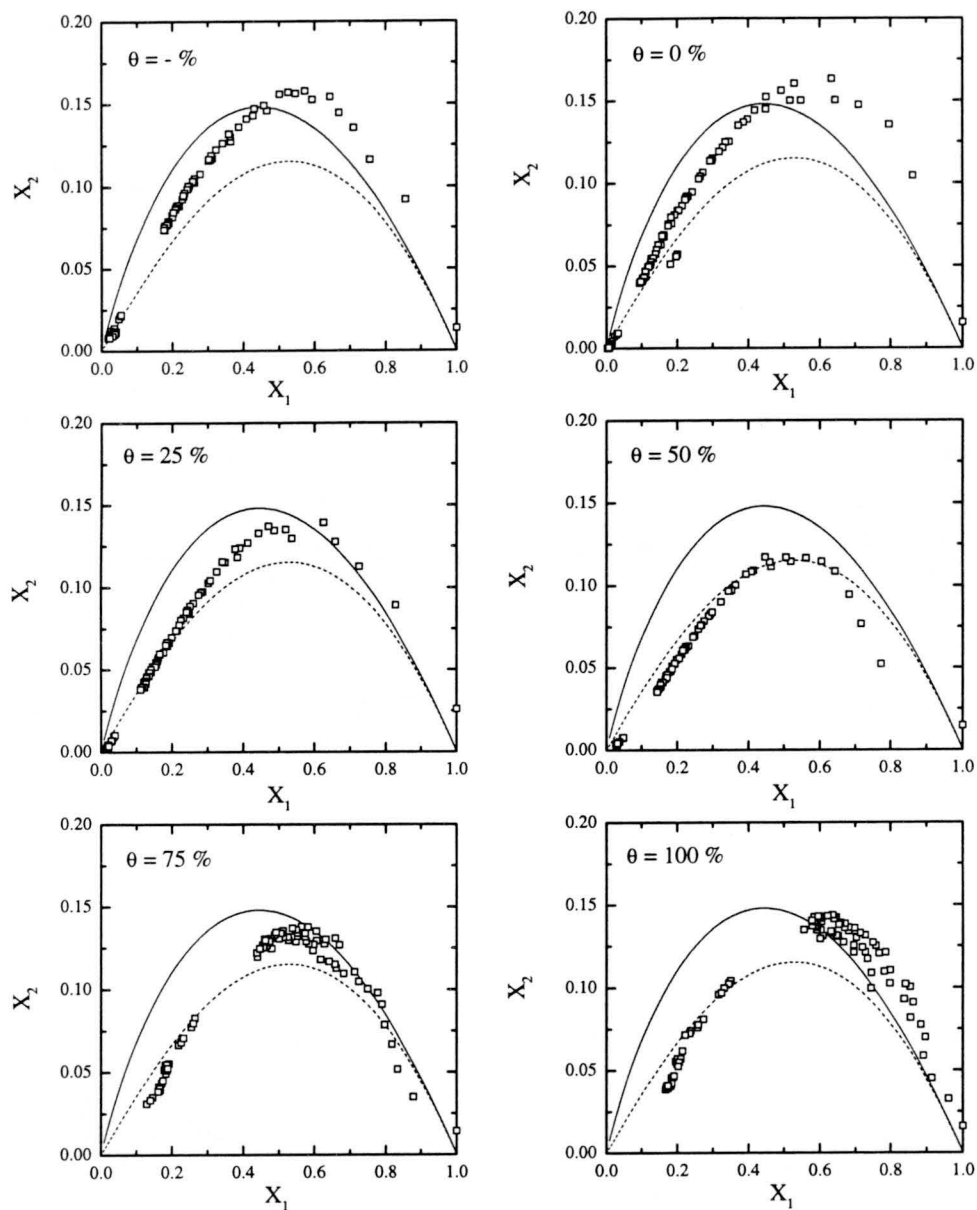


Figura 6.41: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.38. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

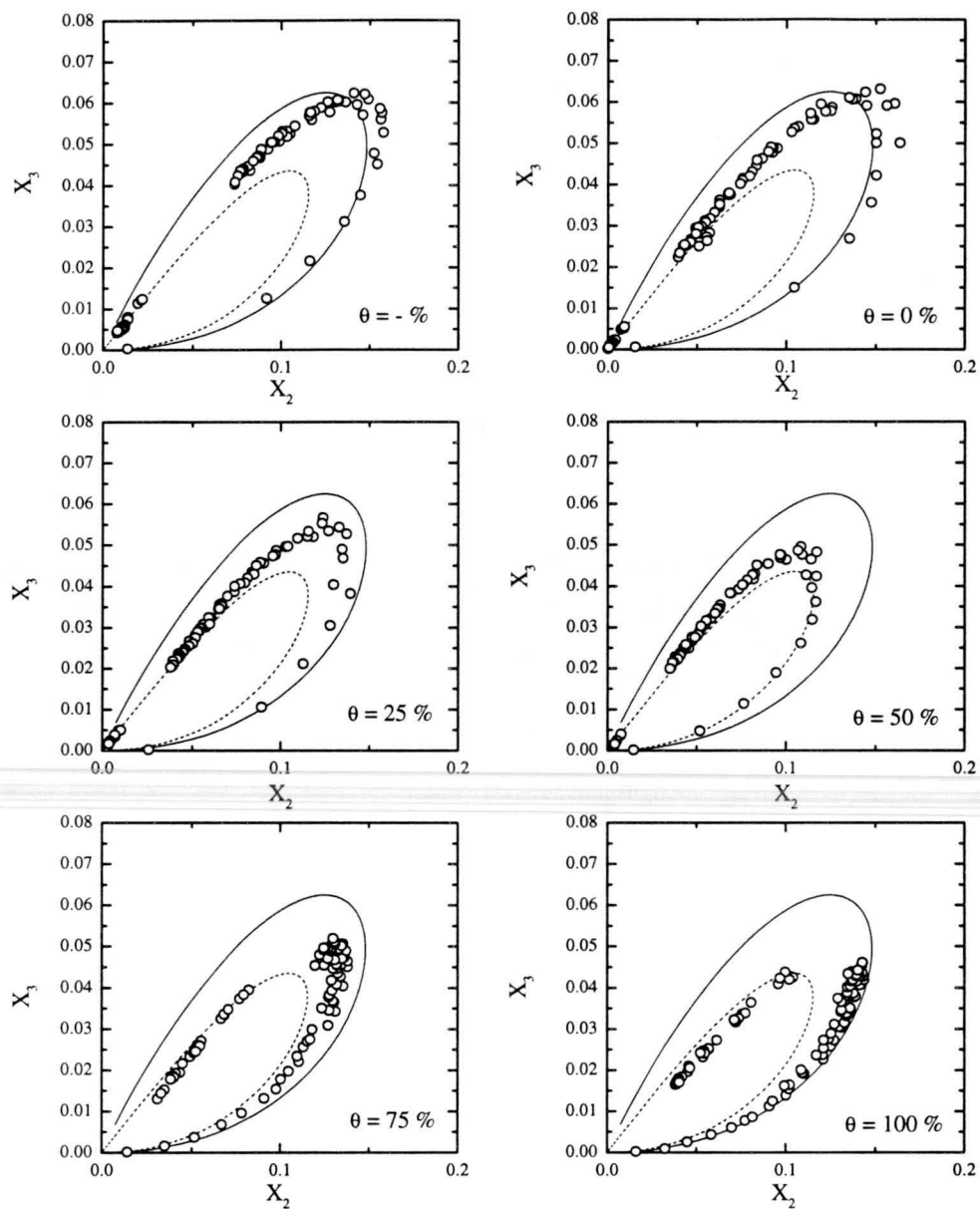


Figura 6.42: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.38. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

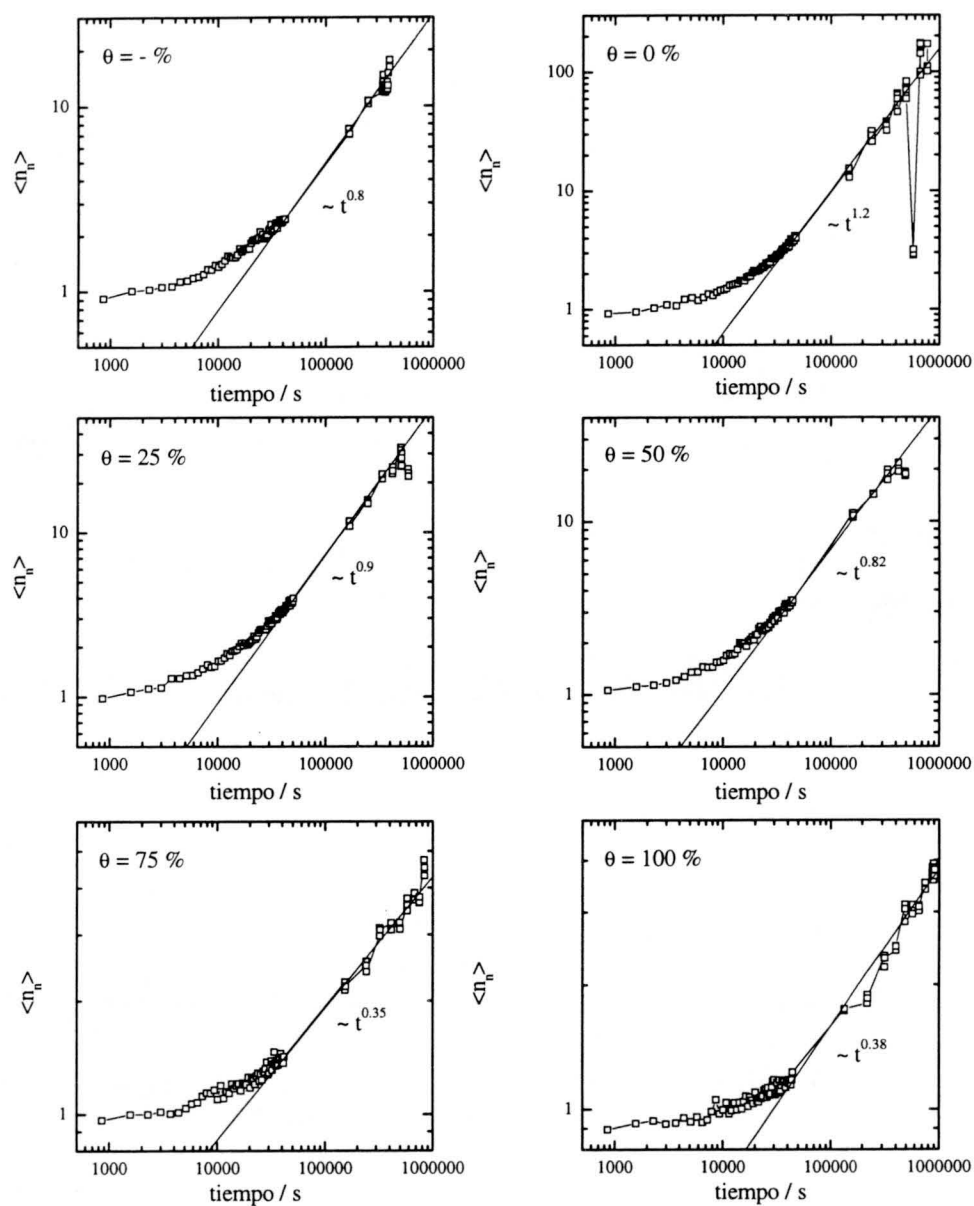


Figura 6.43: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

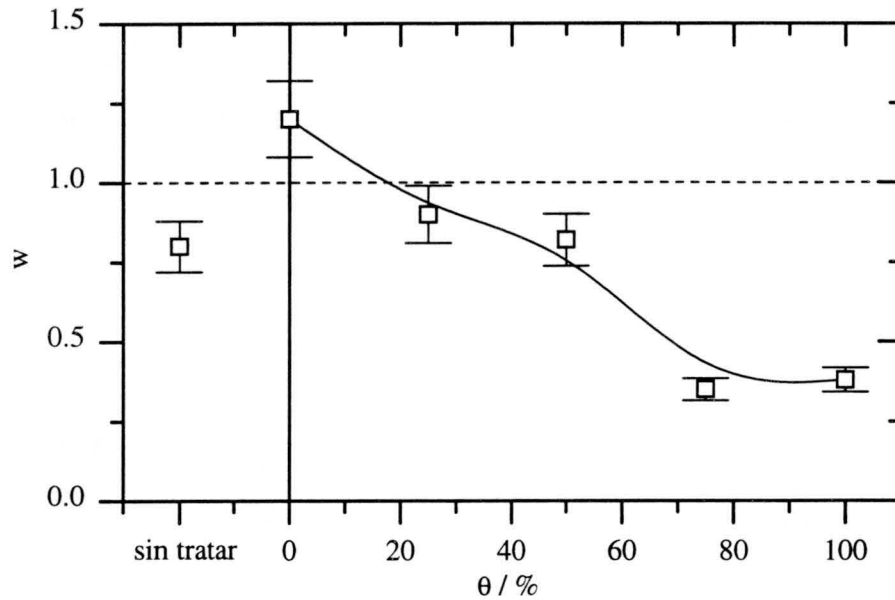


Figura 6.44: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

de tamaño de esta serie alcanzan un comportamiento en forma de una ley de potencias decreciente, cuyo exponente se puede identificar como el valor de τ . Los valores ajustados para τ se recogen en la tabla 6.8. Se observan valores entre 1.4 y 2.1 que están en buen acuerdo con los valores mencionados en la bibliografía [130, 131, 59] para procesos de agregación lenta.

La función de escalado $\Phi(x)$ se calcula usando como parámetro de ajuste el exponente α que relaciona el tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$ con la función de escalado $s(t)$ según $s(t) \sim \langle n_n \rangle^\alpha$. La figura 6.46 muestra los mejores ajustes obtenidos. Se observa que las distribuciones de tamaño escalan a todos los grados de recubrimiento y el comportamiento de la función $\Phi(x)$ es siempre decreciente. Por lo tanto, se concluye que el exponente de escalado μ no puede ser positivo. Nótese que las discontinuidades en las funciones de escalado $\Phi(x)$, a los grados de recubrimientos del 25 % y 50 %, se deben a la falta de datos causada por la interrupción de las medidas durante un día. Los puntos que se observan por debajo de la curva maestra, a los grados de recubrimientos del 75 % y 100 %, están originados por los problemas en la detección de hexámeros descritos anteriormente.

La figura 6.47 muestra el exponente de ajuste α en función del grado de recubrimiento. En esta representación se aprecia claramente que α crece monótonamente de aprox. 1.5 a valores tan altos como 5. Según la ecuación 4.17), valores elevados de α implican valores de τ cerca de 2, tal como se

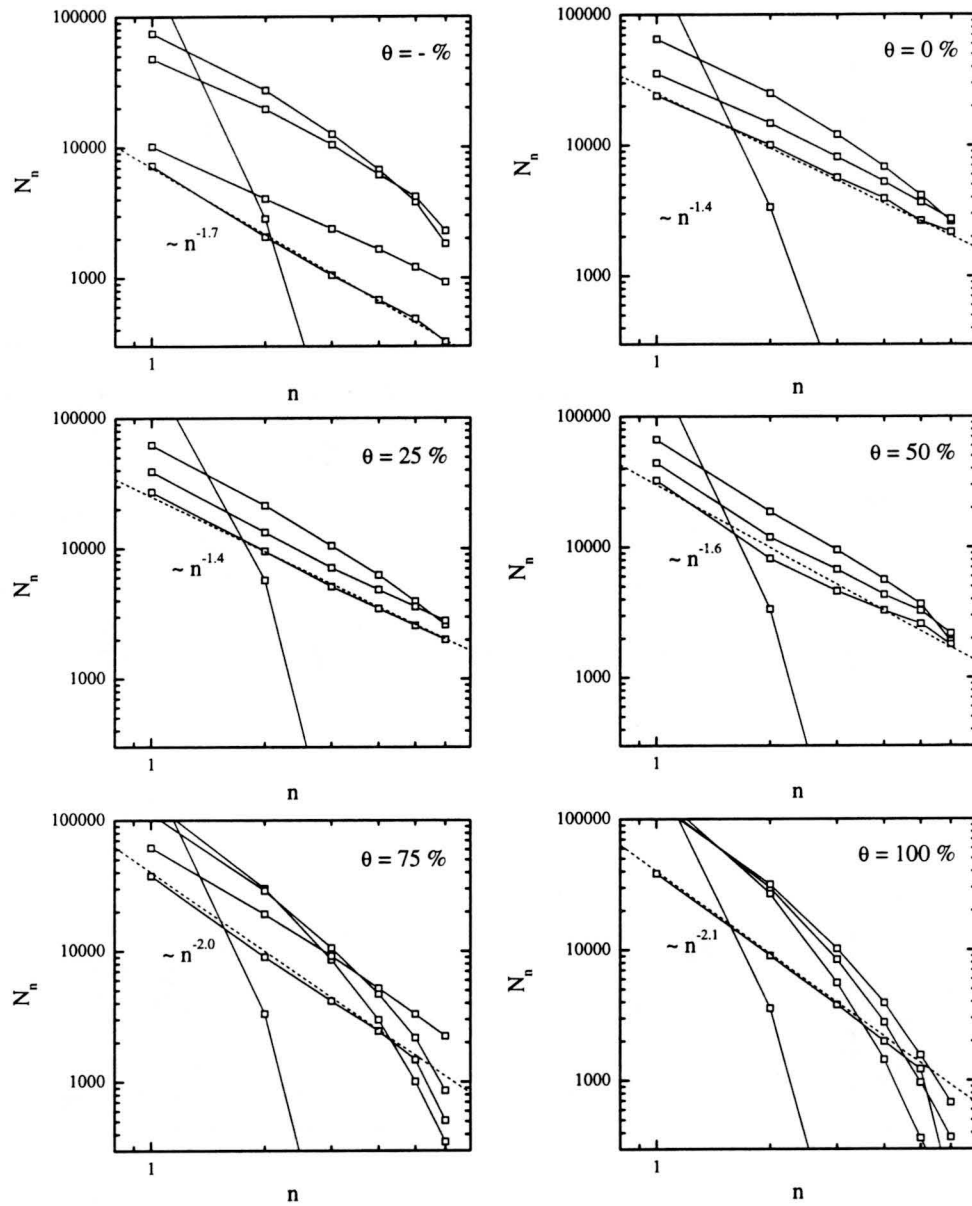


Figura 6.45: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

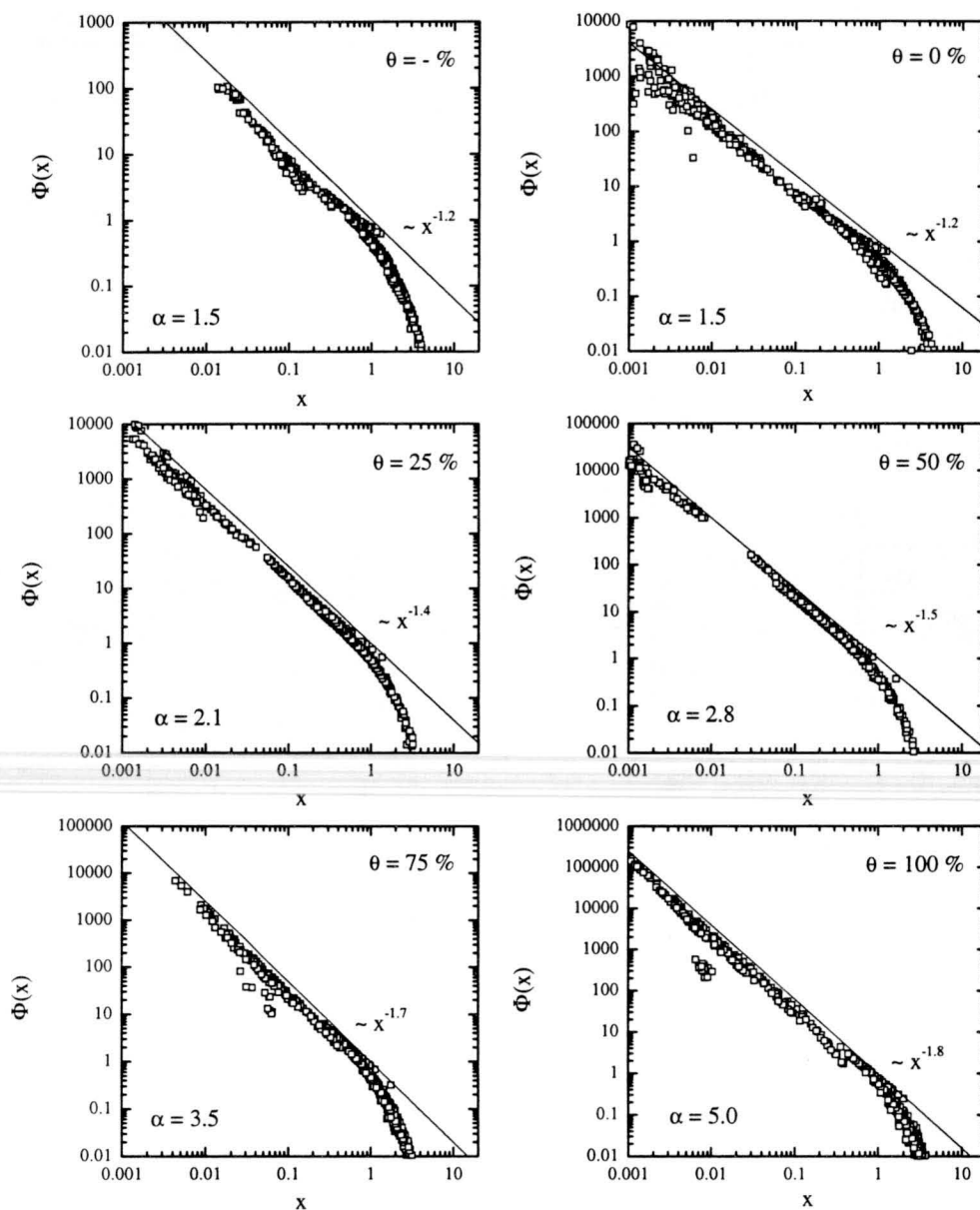


Figura 6.46: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

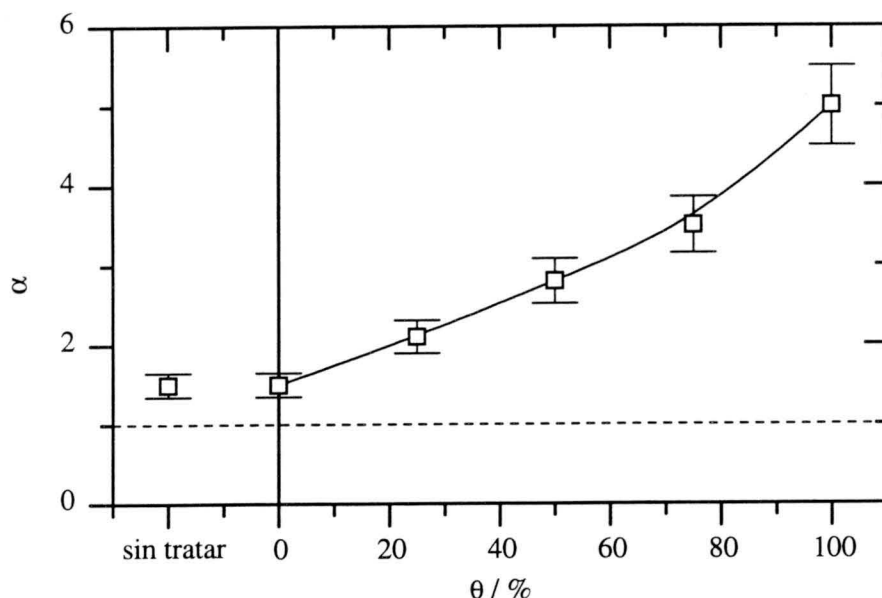


Figura 6.47: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8 agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

observa en este caso.

Dado que la interpretación física del parámetro α no es tan evidente, se procede con la obtención del exponente de homogeneidad λ a partir de los exponentes w y α . Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.48. En términos generales, todos los valores de λ son positivos, i. e. $\lambda > 0$ y, por consiguiente, los procesos de agregación correspondientes exhiben características de agregación lenta. Esta observación no es de extrañar, dado que la cinética de estos procesos es entre 10 y 100 veces más lenta que la de la agregación limitada por difusión.

No obstante, esta explicación no es suficiente para entender la dependencia de λ con el grado de recubrimiento. Normalmente, se pensaría que cuanto más lentamente ocurre un proceso de agregación, más cerca de la unidad se debería de encontrar el valor del exponente λ . Sorprendentemente, en esta serie se observa lo contrario. Como se puede apreciar en la figura 6.40, la constante cinética de agregación k_{11} disminuye con el grado de recubrimiento y, por consiguiente, λ debería aumentar, pero esto no se observa. Aquí, λ más bien disminuye y tan solo queda preguntarse, ¿por qué?

Para entender esta observación hay recurrir al modelo del recubrimiento efectivo, descrito en el capítulo sobre la teoría de agregación. A recubrimientos bajos, se observó que la agregación de las partículas no recubiertas es igual de probable que la agregación en configuración de puenteo, i. e. $\alpha \approx \gamma$

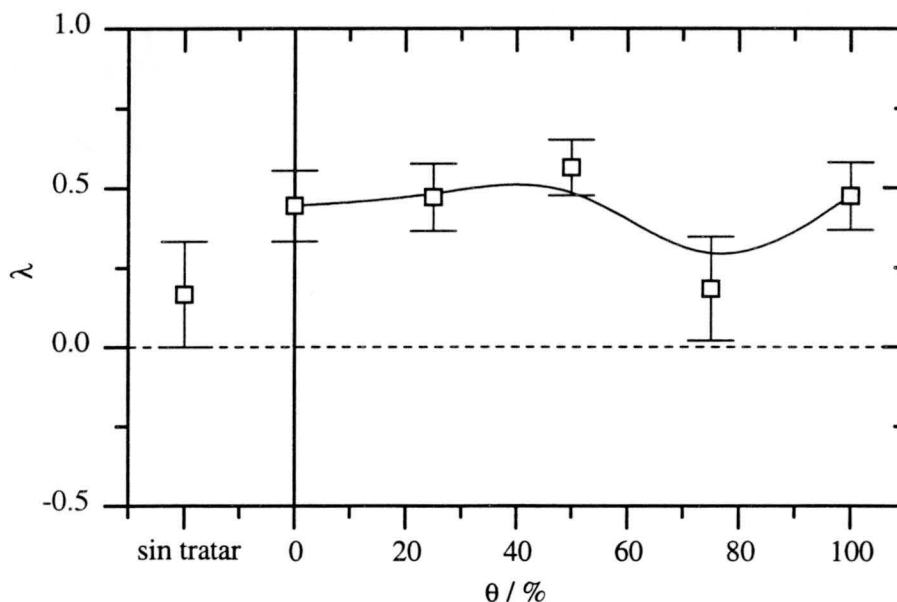


Figura 6.48: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

≈ 0.12 . Entonces, los procesos de agregación de este tipo de partículas son lo suficientemente lentos para justificar un valor de λ cerca de 0.5. Un valor de este orden se observó también para las partículas AS2, agregados a pH 5 (ver capítulo anterior). Como se puede observar en las figura 5.23 y 5.27, a un factor de estabilidad $W \approx 10$, o sea una probabilidad de agregación de aproximadamente 0.1, le corresponde un valor de λ cerca de 0.5, tal como se demuestra en la presente serie de medidas.

El hecho de que $\alpha \approx \gamma$, implica que no existe ningún mecanismo de agregación predominante a grados de recubrimientos bajos e intermedios. Por consiguiente, el modelo de Berlin no predice cambio alguno en el recubrimiento efectivo de los agregados, y la reactividad de los mismos no se ve afectada por la presencia de la proteína. Por lo tanto, λ no depende del recubrimiento y mantiene el valor correspondiente a la agregación en un régimen entre agregación rápida y lenta.

A recubrimientos elevados, la situación cambia drásticamente, dado que la entrada en acción del mecanismo de estabilización electrostática reduce la velocidad de los procesos de agregación otro factor 5. Por lo tanto, se esperaría que el exponente de homogeneidad λ se acercara, aún más, a su valor límite unidad. No obstante, λ más bien disminuye o mantiene el mismo valor que a grados de recubrimiento inferiores. Para explicar esta aparente

contradicción ha de tenerse en cuenta que la probabilidad de agregación en configuración de floculación débil es prácticamente nula ($\beta = 0.01$). Esto significa que las partículas agregan, únicamente, en configuración de puenteo lo cual implica un aumento en el grado de recubrimiento efectivo de los agregados. Entonces, la reactividad de los agregados disminuye conforme estos van creciendo lo que justificaría un valor negativo de λ . No obstante, no se observa $\lambda < 0$, dado que los procesos son tan lentos que ya de por sí les correspondería un λ cerca de uno. Como consecuencia, el valor observado se debe entender como el resultado de la superposición entre el incremento de λ , debido a la ralentización de los procesos, y la disminución de λ , causada por el cambio en el recubrimiento efectivo de los agregados.

La evaluación de los datos experimentales continúa con la obtención del exponente de escalado μ . Para ello, se compara el exponente τ con la magnitud $\lambda + 1$. A recubrimientos bajos e intermedios, se encuentra que, dentro de los respectivos márgenes de error, τ es aproximadamente igual a $\lambda + 1$, lo que confirma un valor de $\mu \geq 0$. A recubrimientos elevados, se observa que τ supera claramente la magnitud $\lambda + 1$. Esto no es conforme con la teoría de escalado, que permite únicamente valores de $\tau \leq \lambda + 1$. La razón para esta contradicción se debe probablemente a que las propiedades de escalado no estén completamente desarrollados para procesos tan lentos. Evidentemente, estos casos requieren un estudio con una duración todavía más prolongada como la realizada en esta Tesis (10 días). Dada esta contradicción, no se puede sacar ninguna conclusión contundente sobre el valor de μ a recubrimientos elevados.

Discusión y resumen

En esta serie de medidas se estudió el comportamiento de los complejos AS8/BSA, como función del grado de recubrimiento con proteína, a pH 9.0 y una concentración iónica de 0.1 M de KCl. Estas condiciones experimentales se eligieron para facilitar la comparación de los resultados con los de las series II y III. La comparación con la serie III permite estudiar la influencia de la carga neta de la proteína sobre los mecanismos de agregación mientras que la comparación con los datos de la serie II revelará información sobre la importancia de carga superficial de las partículas en estos procesos.

Los resultados de la presente serie de medidas demuestran que los complejos AS2/BSA agregan bastante lejos del régimen de agregación limitada por difusión. Se observó que la constante cinética de agregación disminuye conforme aumenta el grado de recubrimiento de los complejos. Esta información se utilizó para determinar que, tan sólo, cada décima colisión entre dos partículas no recubiertas conduce a la formación de un enlace estable.

Tabla 6.8: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 0.1 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	0.8 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.7 ± 0.2	0.17 ± 0.17	≥ 0
0	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.44 ± 0.11	≥ 0
25	0.9 ± 0.1	2.1 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.47 ± 0.11	≥ 0
50	0.82 ± 0.08	2.8 ± 0.3	1.6 ± 0.2	0.56 ± 0.09	≥ 0
75	0.35 ± 0.04	3.5 ± 0.4	2.0 ± 0.2	0.18 ± 0.16	?
100	0.38 ± 0.04	5.0 ± 0.5	2.1 ± 0.2	0.47 ± 0.11	?

La misma probabilidad se obtuvo para la unión de dos partículas en configuración de puenteo. Dado que la probabilidad para la floculación débil era prácticamente nula, se concluyó que el mecanismo de la estabilización electrostérica es completamente activo bajo las condiciones experimentales de esta serie.

Todas las distribuciones de tamaño de esta serie muestran propiedades de escalado temporal y, a todos los grados de recubrimiento, la función de escalado $\Phi(x)$ decrece monótonamente, tal como se espera para procesos de agregación no rápida. Se observó que el exponente de homogeneidad λ está cerca de 0.5. Este valor indica que los procesos de agregación correspondientes se encuentran en un régimen intermedio entre los de la agregación limitada por difusión y por reacción. Aunque los procesos de agregación se ralentizaron conforme aumentaba el grado de recubrimiento, no se detectó el incremento correspondiente en el exponente de homogeneidad λ . Esta observación se explicó, cualitativamente, mediante el modelo del recubrimiento efectivo de los agregados.

La influencia de la carga eléctrica neta de las proteínas de BSA sobre los mecanismos de agregación se estudió comparando los datos de la presente serie de medidas con los resultados de la serie III, realizada con el mismo sistema experimental a pH 5. Se observó que todos los procesos de agregación de la serie III agregan muy cerca del régimen de agregación limitada por difusión, mientras que a pH 9, no ocurre tal cosa. Esto significa que el

pH del medio de suspensión no solo afecta a la carga neta de las moléculas adsorbidas, sino también a la de las partículas soporte sin recubrir.

A pH 5 se detectó que la presencia de la proteína dificulta la agregación, tanto en configuración de puenteo, como en la de floculación débil. En esta serie, la proteína no altera la probabilidad de unión cuando dos partículas colisionan en configuración de puenteo. No obstante, la proteína impide completamente la formación de un enlace estable entre dos superficies recubiertas.

La influencia de la densidad superficial de carga de las partículas soporte se puede estudiar comparando los resultados de la presente serie con los de la serie II, realizada bajo idénticas condiciones experimentales con las partículas AS2. Se observó que ambos sistemas agregan en un régimen lejos de la agregación limitada por difusión, con constantes cinéticas del mismo orden. Dado que ambos sistemas agregan con la misma probabilidad de formación de un enlace estable entre dos partículas no recubiertas, se puede concluir que la densidad superficial de carga de las partículas soporte no presenta gran influencia sobre estos tipos de agregación. Lo mismo ocurre para la agregación entre dos partículas completamente recubiertas. En configuración de puenteo, la situación cambia y se observa que las proteínas adsorbidas sobre la superficie de las partículas AS2 agregan con una probabilidad tres veces mayor que la correspondiente al caso de las partículas AS8. Aquí, la diferencia en la densidad de carga juega un papel importante sobre la eficacia del mecanismo de agregación por puenteo.

La influencia de la densidad superficial de carga no se observa tan claramente en las propiedades de escalado temporal. A bajos grados de recubrimiento, los valores obtenidos para el exponente de homogeneidad λ son muy parecidos en ambos casos. Únicamente a grados de recubrimientos elevados, se observa un descenso mucho más pronunciado para las partículas AS2 que para el sistema AS8. Esta observación se puede explicar como una consecuencia de la existencia de un mecanismo de agregación predominante causada por la diferencia en la densidad de carga superficial de las partículas AS2 y AS8.

6.3.5 Serie V: AS2/BSA a 1.0 M KCl y pH 5.0

Con la presente serie comienza un bloque de cuatro series de medidas en condiciones experimentales, idénticas a las de las cuatro series anteriores. La única diferencia está en la concentración iónica más elevada de 1.0 M KCl. La serie V reproduce las condiciones de la serie I y corresponde a los complejos AS2/BSA, a una concentración salina de 1.0 M KCl y un pH de 5.0. La comparación de los resultados de la presente serie con los de la serie I permitirá el estudio de la influencia de la concentración salina sobre los

mecanismos de agregación.

Distribuciones de tamaño obtenidas

Las distribuciones de tamaño obtenidas se muestran en la figura 6.49. Como se puede observar, los procesos de agregación son, a simple vista, bastante rápidos y las curvas correspondientes a los distintos tipos de agregados se juntan a tiempos no muy largos. Este comportamiento es típico para procesos de agregación rápida. Por lo tanto, no se espera detectar grandes diferencias de este régimen en ninguno de los casos estudiados. Estudiando las curvas un poco más en detalle, se detecta que, en presencia de proteína, la curva de los monómeros, e incluso la de los dímeros, se encuentran ligeramente separada de las demás. Esto significa que los procesos de agregación se ven afectados por la presencia de la proteína aunque su influencia no es muy pronunciada.

A tiempos largos, se observa que, en algunos casos, el proceso de desaparición de los monómeros se frena y su número incluso vuelve a aumentar. Esta observación es, probablemente, un artefacto de medida, causado por un problema en la detección de las partículas monoméricas cuando la concentración de estos disminuye más de un orden de magnitud.

Constante inicial de agregación

La constante cinética inicial se obtiene representando la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. Como se puede observar en la figura 6.50, la dependencia es inicialmente lineal a todos los grados de recubrimiento. En presencia de la proteína, se detecta una desviación de este comportamiento a tiempos más largos. En estos casos, la solución del kernel constante describe únicamente los primeros instantes de los procesos estudiados. Esto significa que todos los procesos de agregación exhiben características de la agregación rápida, al menos a tiempos no muy largos.

La figura 6.51 representa los valores ajustados para la constante cinética inicial, k_{11} . En ausencia de moléculas proteicas, k_{11} alcanza dentro de su respectivo margen de error, el valor esperado para la agregación limitada por difusión. Conforme aumenta el grado de recubrimiento, la velocidad de agregación disminuye hasta llegar a aproximadamente un 60 % de su valor inicial. Esto demuestra, claramente, que la proteína dificulta la agregación tanto en configuración de puenteo, como en la de floculación débil. Al grado de recubrimiento del 75 %, el valor de k_{11} es considerablemente menor que los datos colindantes. Teniendo en cuenta los errores experimentales, este valor se puede interpretar como una fluctuación estadística hacia abajo. No

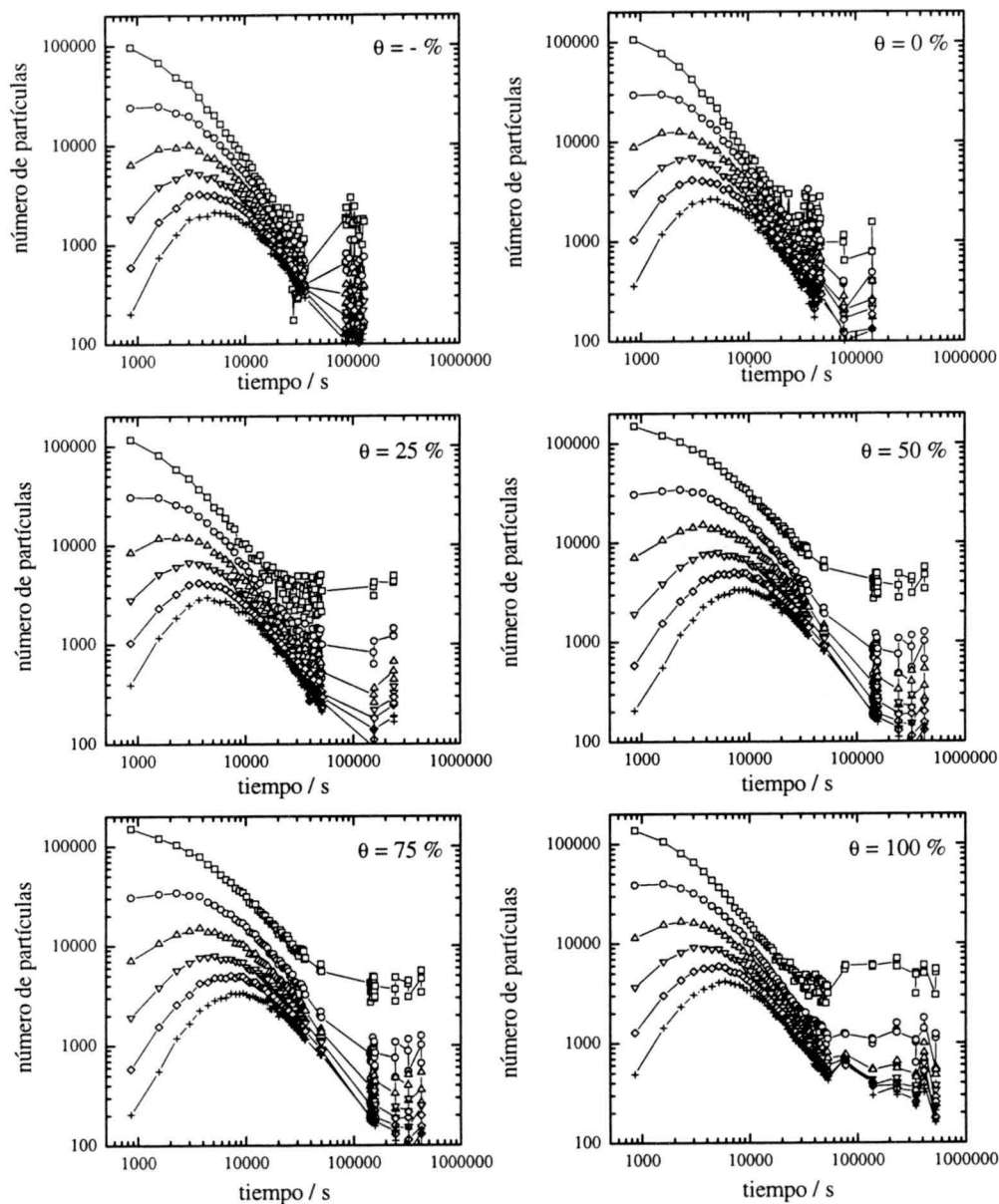


Figura 6.49: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta (\times) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

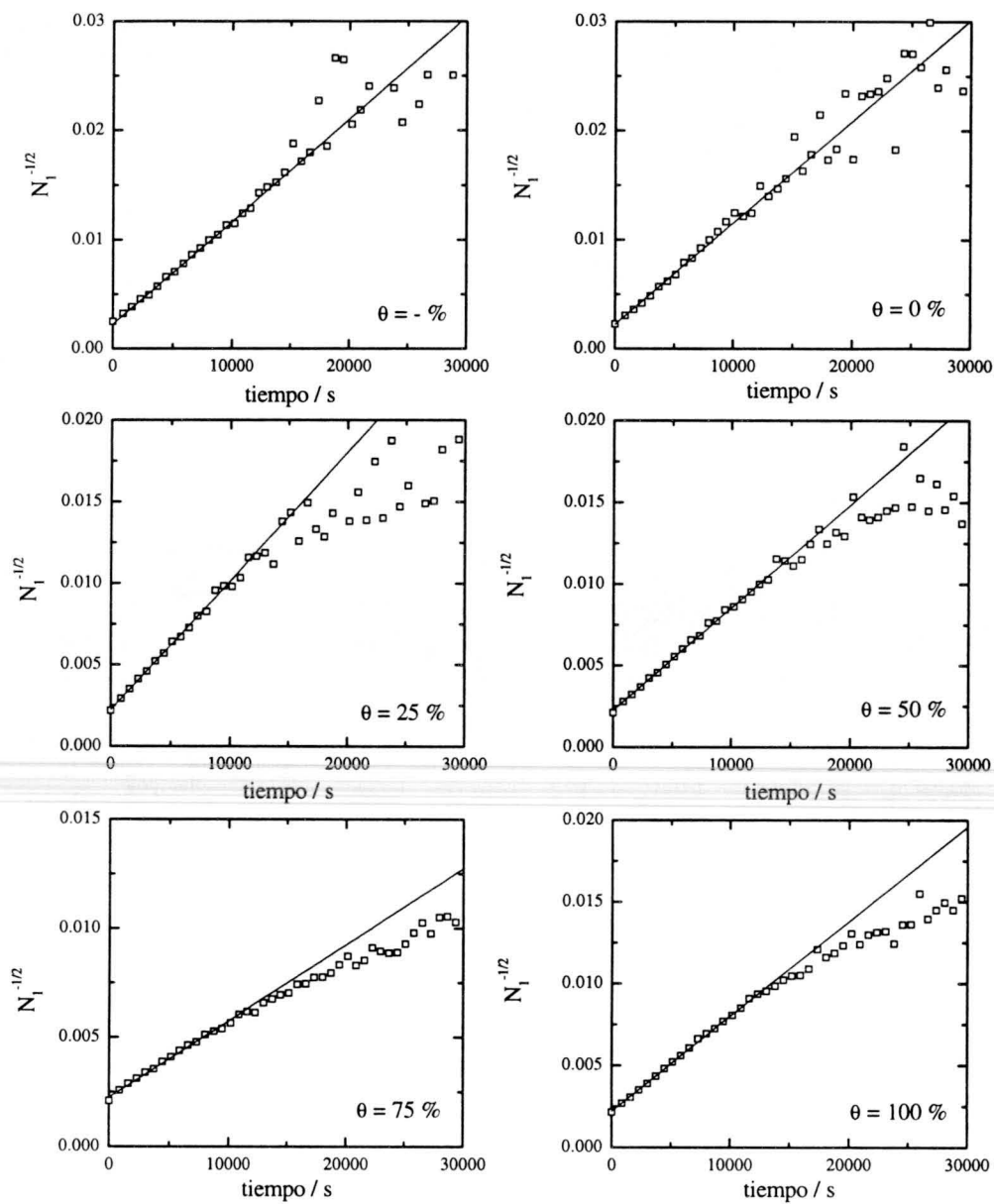


Figura 6.50: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

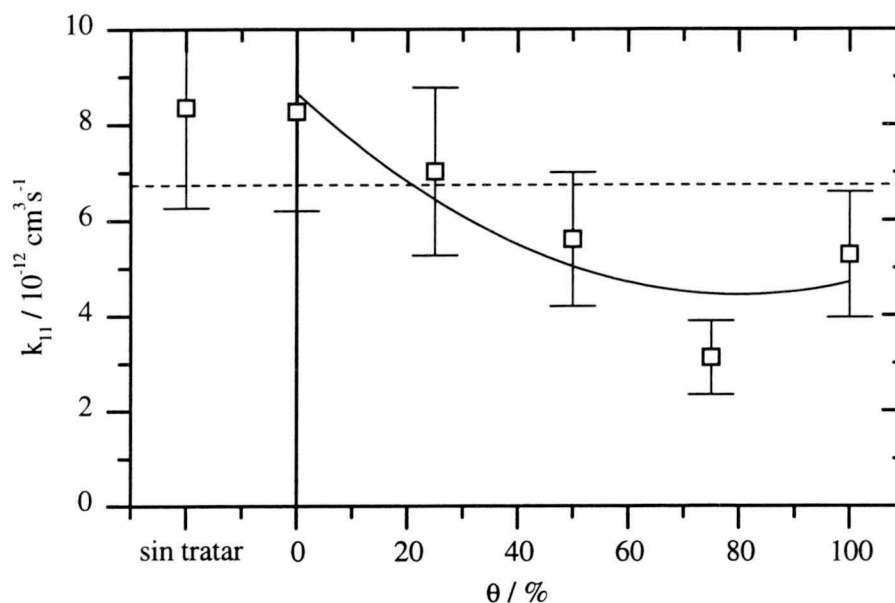


Figura 6.51: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. La línea discontinua indica el valor esperado para los procesos de agregación rápida.

obstante, sería interesante confirmar la existencia de este efecto y, en caso afirmativo, estudiarlo con más detalle.

Para cuantificar este efecto, se empleó el modelo unificado para obtener las probabilidades α , β y γ para la formación de un enlace estable en las distintas configuraciones de agregación, puenteo y floculación débil. En la figura 6.51, la línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. Los valores ajustados para las distintas probabilidades α , β y γ se recogen en la tabla 6.9.

Para la probabilidad de formación de un enlace estable en ausencia de proteína se obtuvo el valor de $\alpha = (1.28 \pm 0.17)$. Nótese que el valor de α aparentemente supera el valor de la unidad, incluso dentro de su margen de error. Para entender esto ha de tenerse en cuenta que el error de α corresponde a la calidad del ajuste y no tiene en cuenta los errores experimentales asociados a los datos experimentales. Como se puede observar en la figura 6.51, el intervalo de error de las constantes cinéticas iniciales para partículas sin recubrimiento abarca perfectamente el valor correspondiente a la agregación limitada por difusión. Por lo tanto, no se puede concluir que la probabilidad de formación de un enlace estable en ausencia de proteína

Tabla 6.9: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

α	1.28 ± 0.17
β	0.70 ± 0.17
γ	0.50 ± 0.30

supere la unidad. Entonces, el valor obtenido se puede interpretar de tal manera, que las partículas sin recubrimiento proteico agregan en el régimen más rápido posible, i. e. el de agregación limitada por difusión.

En configuración de puenteo, las partículas agregan con una probabilidad de unión de $\gamma = (0.50 \pm 0.30)$. Esto significa que únicamente un 50 % de las colisiones en configuración de puenteo son eficaces, mientras que las partículas sin recubrimiento se unen con una probabilidad de un 100 %. Por consiguiente, la proteína no ayuda a la agregación, sino que más bien la dificulta.

Lo mismo se observa para las uniones en configuración de la floculación débil, para los cuales se ajusta una probabilidad de $\beta = (0.70 \pm 0.17)$. Entonces, también en este caso, la proteína más bien dificulta los procesos de agregación.

Dado los amplios márgenes de error de β y γ , ambos se pueden o no considerar como iguales. Comparando entonces las tres probabilidades α , β y γ , se puede concluir que el mecanismo de agregación entre dos partes no recubiertas de la superficie de las partículas es el único mecanismo de agregación, claramente predominante sobre los demás. La presencia de proteína frena los procesos de agregación y, por lo tanto, dificulta la unión entre dos partículas.

Comparación con soluciones analíticas

Las figuras 6.52 y 6.53 representan la concentración normalizada de los dímeros en función de la de los monómeros y la de los trímeros en función de la de los dímeros, respectivamente. También se incluyen en ambos casos las soluciones correspondientes a los kernel constante y suma. Como se puede observar, la solución del kernel constante describe los resultados experimentales muy satisfactoriamente en todos los casos. Únicamente al grado

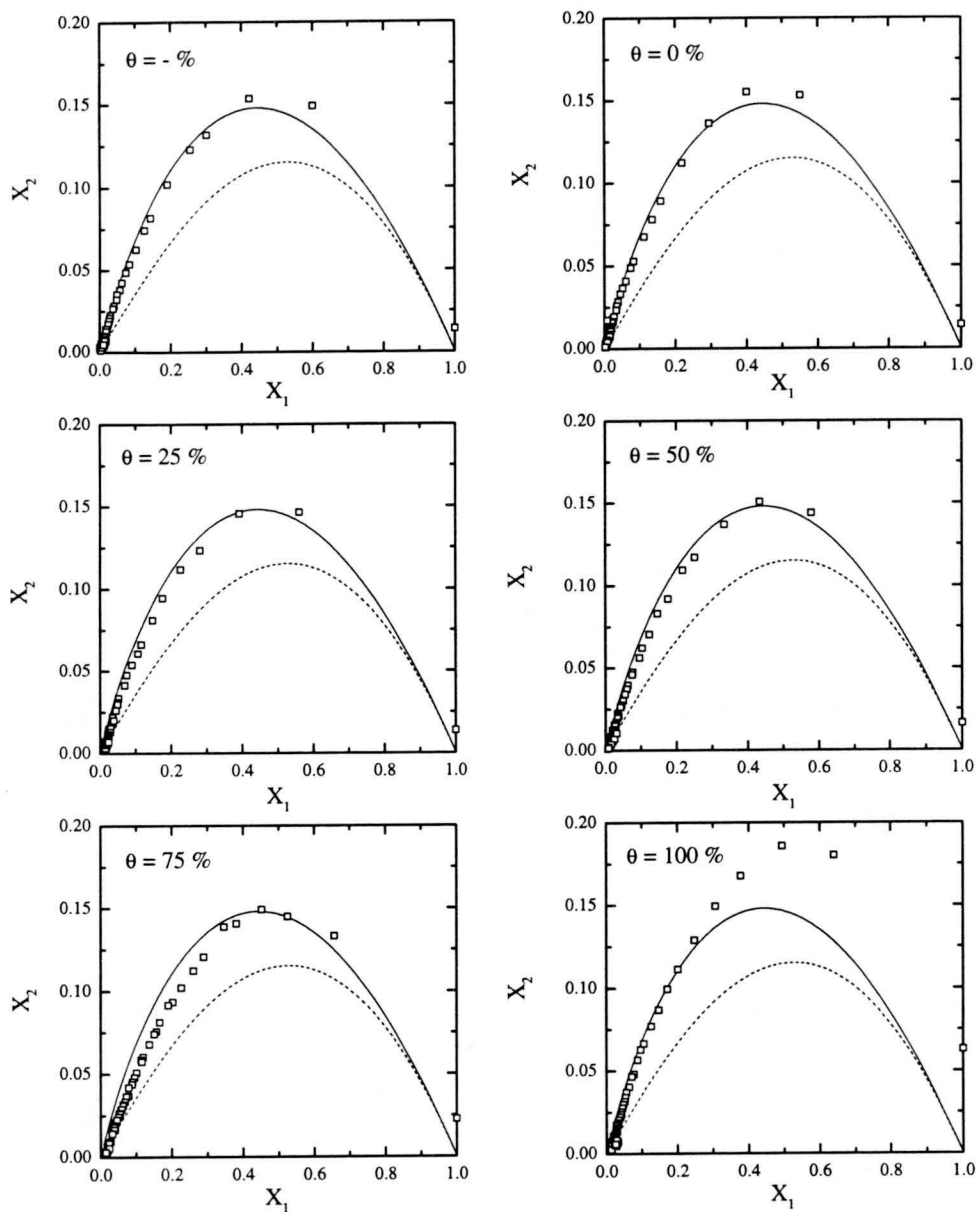


Figura 6.52: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.49. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

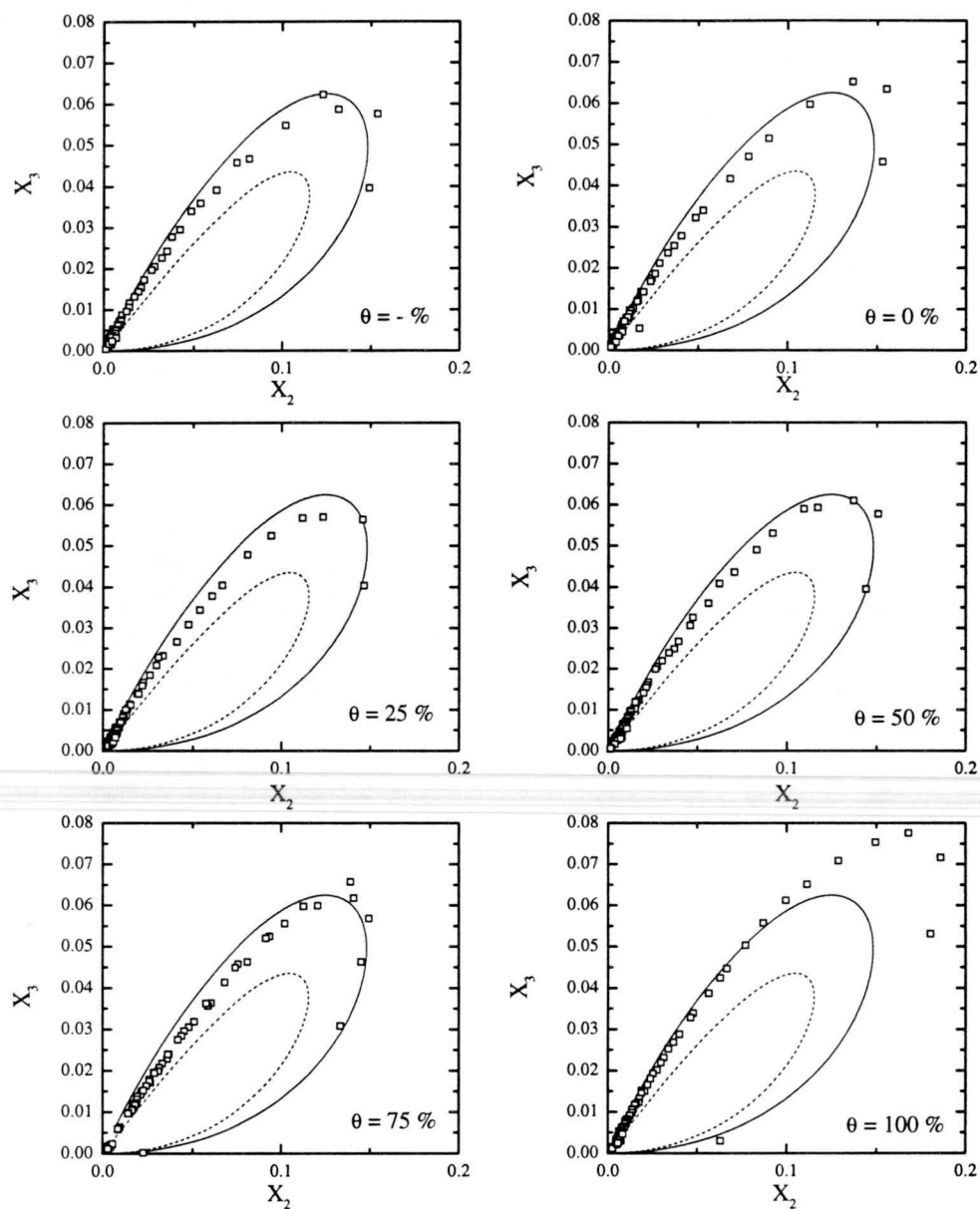


Figura 6.53: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.49. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

de recubrimiento de $\theta = 100\%$, se detecta una desviación apreciable a tiempos cortos. No obstante, se puede concluir que los procesos de agregación de esta serie presentan, claramente, características de la solución del kernel constante y, por lo tanto, de agregación limitada por difusión. En ningún caso se detectan características de la solución del kernel suma.

Escalado temporal

Se comienza analizando la evolución temporal del número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$, representado en escala logarítmica en la figura 6.54. En esta figura se observa que $\langle n_n \rangle$ alcanza a todos los grados de recubrimiento un comportamiento en forma de una ley de potencias. Esto indica la existencia de propiedades de escalado temporal para todas las distribuciones de tamaño de esta serie de medidas. La desviación del comportamiento lineal, observada al grado de recubrimiento del 100%, está causado probablemente por los problemas en la detección de los monómeros descrito en apartados anteriores. A recubrimientos intermedios y bajos, se observan fluctuaciones muy considerables a tamaños medios elevados. Esto es consecuencia directa del empeoramiento en la estadística de conteo, dado que, para tamaños medios elevados, el número de agregados detectados ha disminuido varias ordenes de magnitud.

La figura 6.55 muestra el exponente w ajustado. A todos los grados de recubrimiento se observa un valor cerca de la unidad, típicamente encontrado para los procesos de agregación limitada por difusión. No obstante, se detecta una ligera tendencia a la baja conforme aumenta el grado de recubrimiento. Esta tendencia indica que existe un cambio en algunas de las propiedades cinéticas de los procesos estudiados.

El exponente de escalado τ se calcula representando la distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a varios tiempos distintos. Como se puede observar en la figura 6.56, las distribuciones de tamaño alcanzan un comportamiento en forma de una ley de potencias decreciente en todos los casos. Los valores ajustados para el exponente τ se resumen en la tabla 6.10). A todos los grados de recubrimiento se obtienen valores de τ cerca de la unidad, que oscilan entre 0.7 y 1.2, no existiendo ninguna dependencia clara con el grado de recubrimiento. Estos valores indican, que los procesos de agregación correspondientes no pueden estar completamente controladas por difusión, dado que en tal caso no se esperaría un comportamiento en forma de una ley de potencias. También existe la posibilidad de que los procesos no hayan tenido tiempo suficiente para desarrollar completamente el comportamiento correspondiente a la agregación limitada por difusión. No obstante, los datos experimentales no apoyan a esta hipótesis.

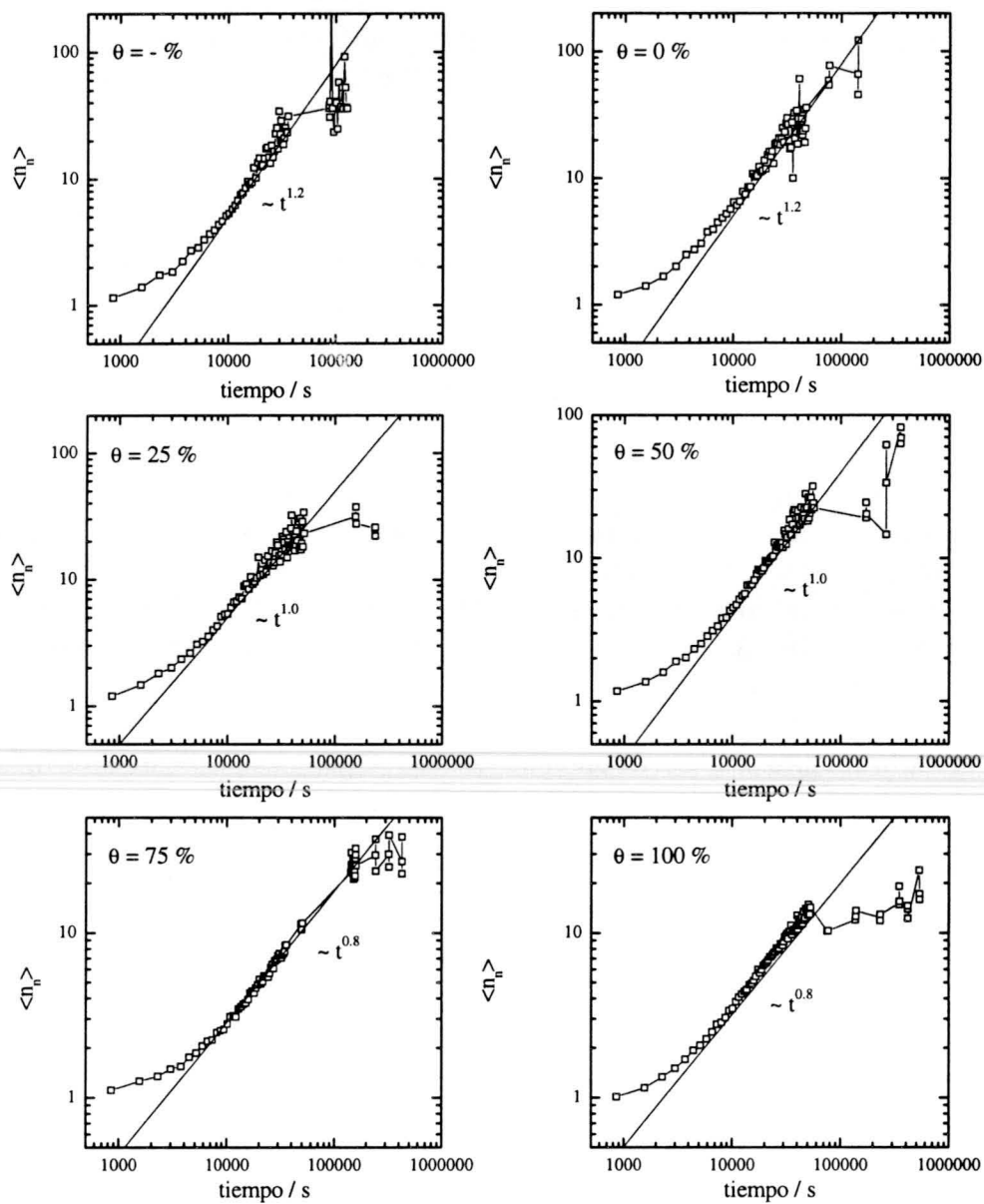


Figura 6.54: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

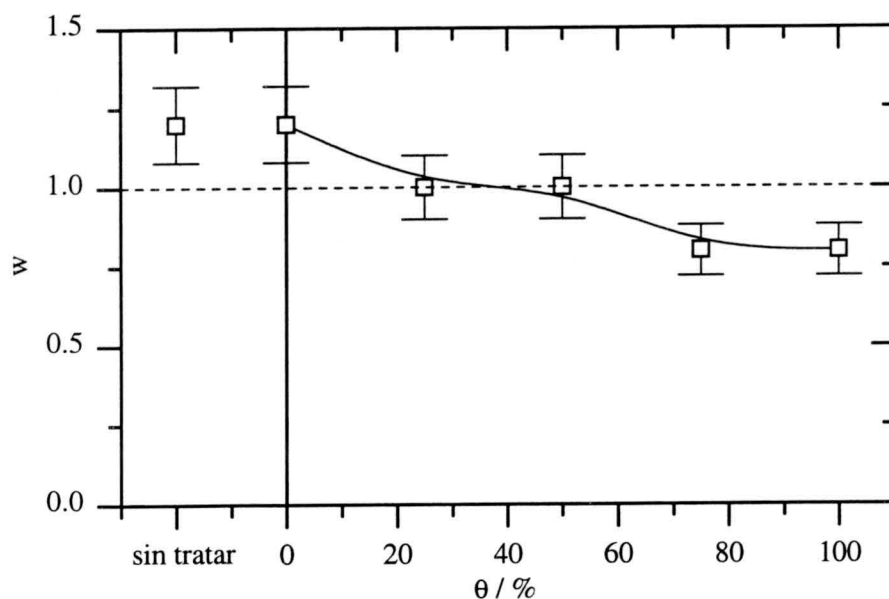


Figura 6.55: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

La función de escalado $\Phi(x)$ se calculó usando el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2. La figura 6.57 muestra los mejores ajustes obtenidos para $\Phi(x)$ variando el parámetro α . Como se puede observar, las distribuciones de tamaño escalan a todos los grados de recubrimiento y la forma de la función de escalado $\Phi(x)$ es, prácticamente, siempre decreciente. Por lo tanto, se puede concluir que el exponente μ no puede tomar valores negativos, i. e. $\mu \geq 0$. No obstante, a argumentos pequeños, i. e. tiempos largos, los errores experimentales relativos incrementan y, por consiguiente, los datos experimentales muestran un alto grado de fluctuación. Esto origina una gran dispersión de los datos alrededor de la curva maestra, definida a argumentos mayores. En algunos casos, las fluctuaciones en la curva experimental de $\Phi(x)$ permitirían incluso pensar en la forma de una campana, lo cual posibilitaría valores negativos para el exponente de escalado μ .

La dependencia del exponente de ajuste α con el grado de recubrimiento se muestra en la figura 6.58. Tal como se espera para procesos de agregación rápida, se obtienen valores de α muy cerca de la unidad a recubrimientos bajos. A grados de recubrimiento mayores, el valor de α aumenta ligeramente hasta alcanzar aproximadamente 1.5. Esto indica que los procesos de agregación correspondientes se están alejando de la agregación limitada por difusión.

Combinando los valores de w y α según la ecuación 4.20, se puede calcular

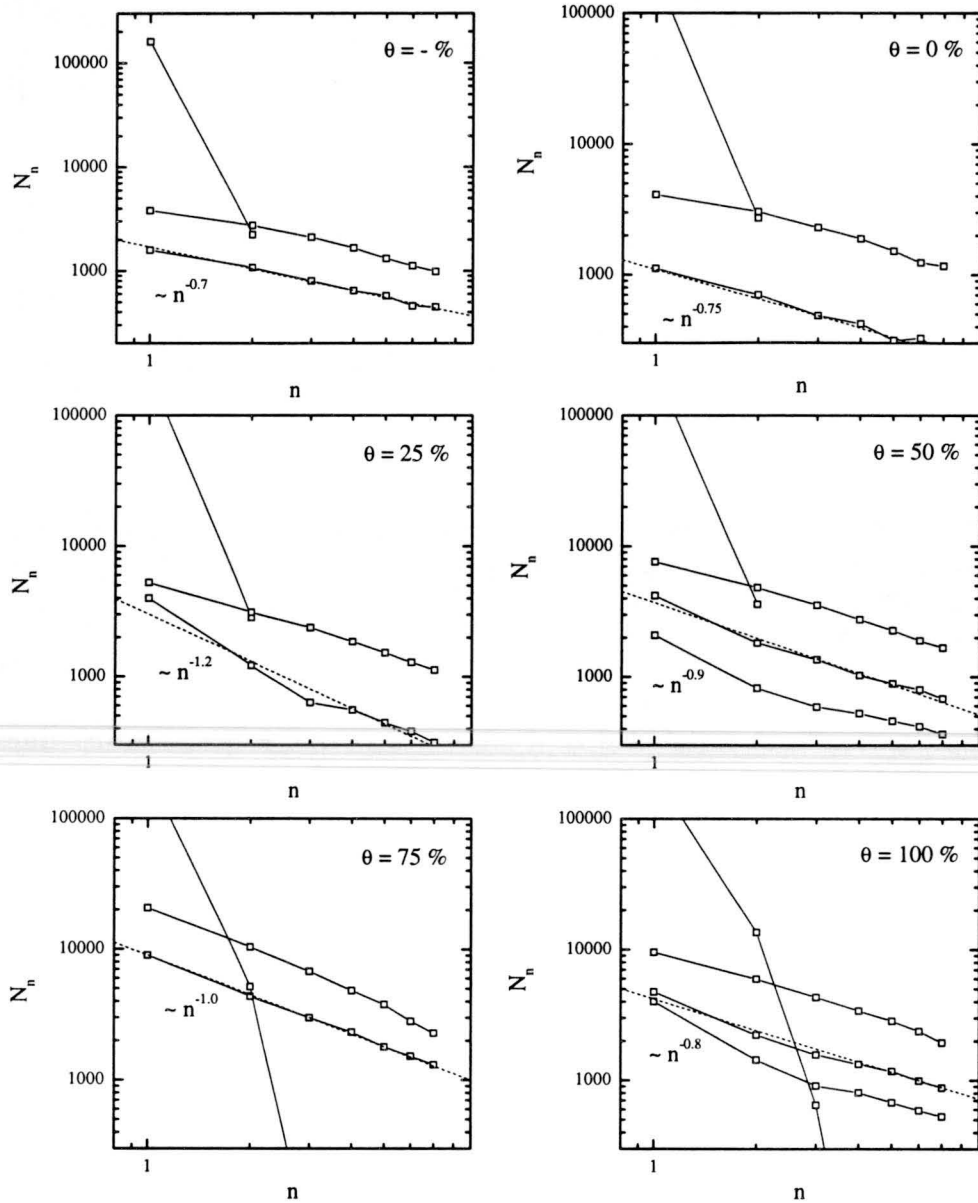


Figura 6.56: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

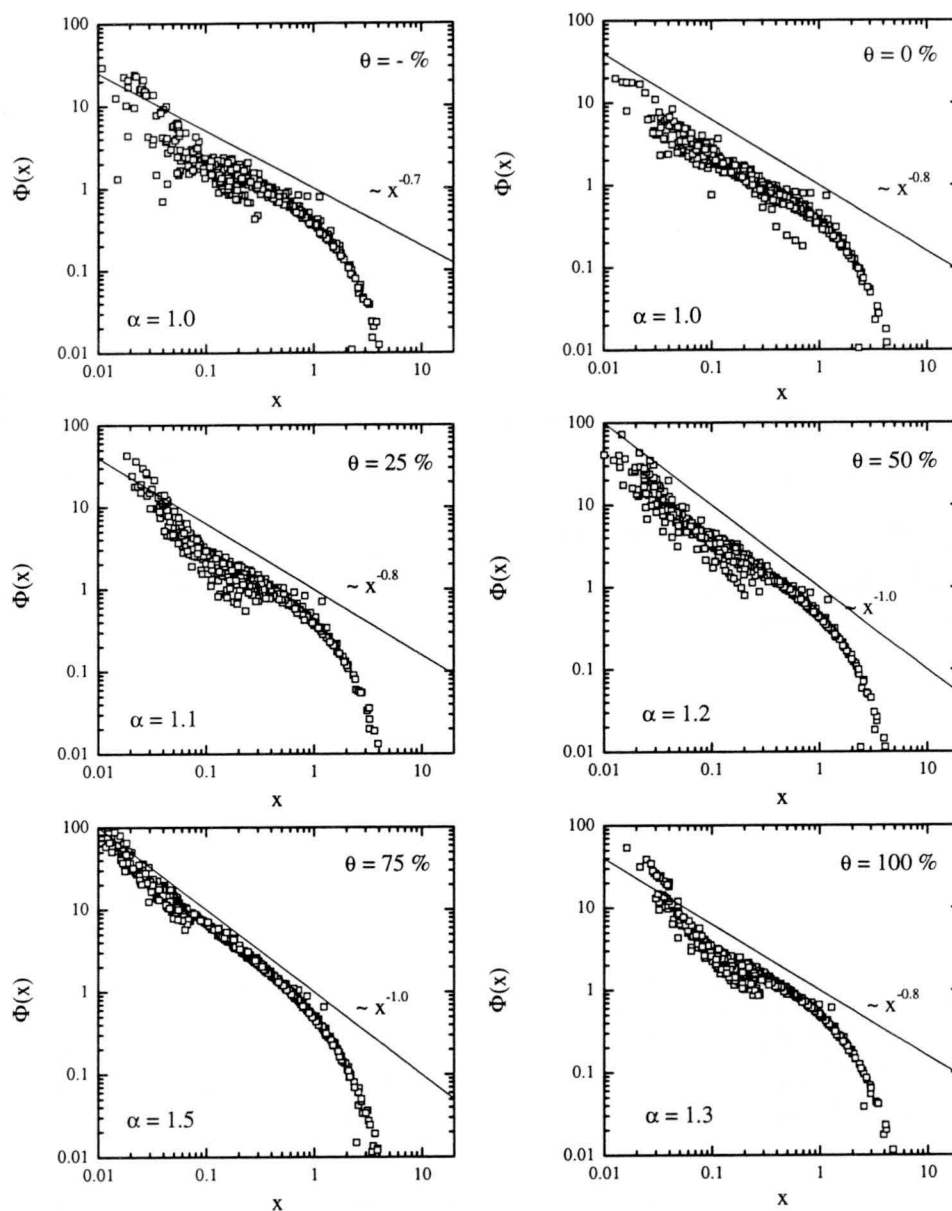


Figura 6.57: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

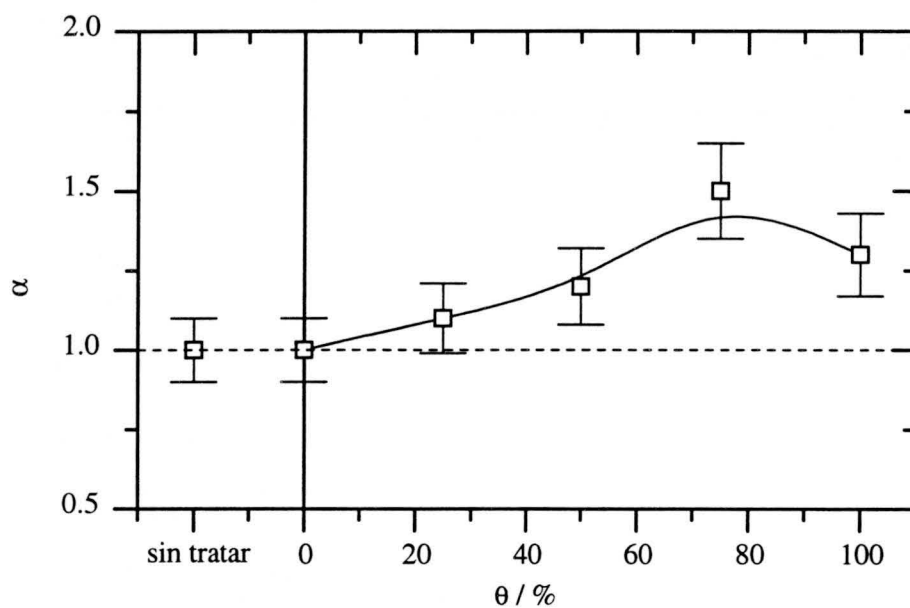


Figura 6.58: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2 agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

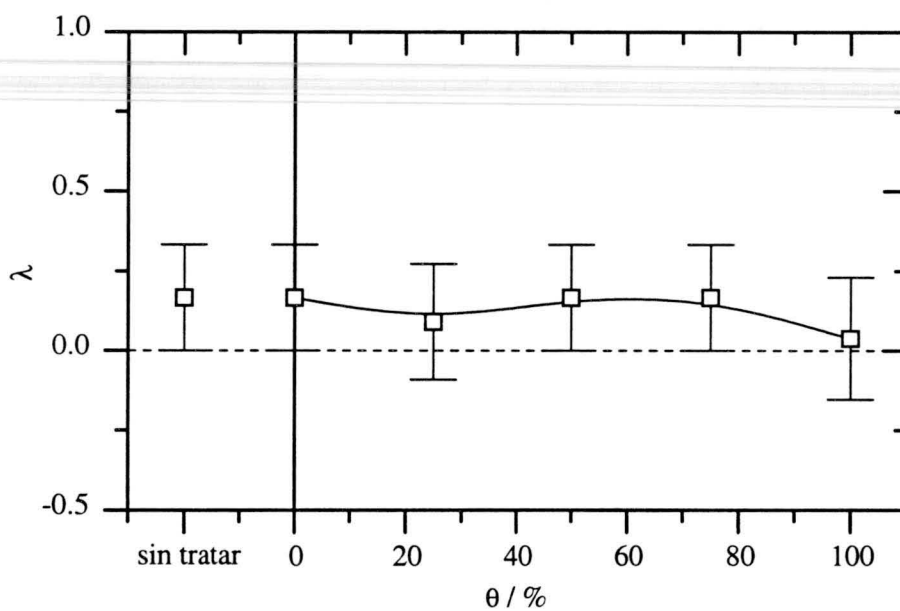


Figura 6.59: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

Tabla 6.10: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≥ 0
0	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.75 ± 0.08	0.17 ± 0.17	≥ 0
25	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.09 ± 0.18	≥ 0
50	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≥ 0
75	0.8 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.0 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≥ 0
100	0.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.04 ± 0.19	≥ 0

el exponente de homogeneidad λ que tiene un significado físico mejor definido. Los resultados obtenidos se muestran en forma gráfica en la figura 6.59. Se observan valores de λ siempre ligeramente positivos, sin que estos sean significativamente distintos de cero. Por lo tanto, se puede concluir que los procesos de agregación correspondientes agregan en o, por lo menos, muy cerca del límite de la agregación limitada por difusión.

Sorprendentemente, λ es prácticamente independiente del grado de recubrimiento, aunque el modelo de recubrimiento efectivo prediría valores negativos para λ cuando existe un mecanismo de agregación preferente, como es el caso en esta serie de medidas. Probablemente, este efecto no se detecta porque las diferencias entre las probabilidades de agregación en las distintas configuraciones no son lo suficientemente grandes para producir cambios significativos en el valor de λ . No obstante, la forma de la curva muestra un ligero descenso para λ , a grados de recubrimientos bajos y altos. Estos cambios en λ no son significativos, pero insinúan los efectos esperados según el modelo de recubrimiento efectivo.

En esta serie de medidas no es posible aprovechar los datos de λ para acotar más el intervalo de valores posibles del exponente μ . Como se puede ver en la tabla 6.10, a todos los grados de recubrimiento, se cumple la relación $\tau \leq \lambda + 1$. Por lo tanto, se confirma el resultado anterior de $\mu \geq 0$.

Discusión y resumen

En esta serie de medidas se investigó el comportamiento de los complejos AS2 a pH 5.0 y una concentración salina de 1.0 M de KCl. Se observó que todos los procesos estudiados agrega con una velocidad inicial elevada y las constantes cinéticas correspondientes no son inferiores a la mitad del valor esperado para los procesos de agregación limitada por difusión. En términos generales, la presencia de proteína en la superficie de las partículas dificulta la agregación, tanto en configuración de puentes, como en la de floculación débil. No obstante, esta influencia de las moléculas proteicas adsorbidas no se refleja claramente en las propiedades de escalado de las distribuciones de tamaño correspondientes. A todos los grados de recubrimiento, se obtienen valores de λ muy próximos a cero.

El objetivo de esta serie consistía en comparar los resultados con los de la serie I, para estudiar la influencia de la concentración salina sobre los distintos mecanismos de agregación. Con respecto a la constante inicial de agregación, se detecta que el cambio en la concentración electrolítica muestra efectos, únicamente, a grados de recubrimientos bajos. A grados de recubrimientos intermedios y altos, no se aprecia ninguna influencia sobre este parámetro. Esto indica que la concentración salina del medio controla los procesos de agregación a recubrimientos bajos, mientras que en presencia de cantidades intermedias y altas de proteína es la misma proteína la que domina los procesos de agregación correspondientes.

En las propiedades de escalado de las distribuciones de tamaño no se encuentran diferencias significativas entre las series I y V. Parece que, en ambas series, los procesos de agregación se encuentran tan cerca de la agregación limitada por difusión que las diferencias introducidas, tanto por la presencia de proteína adsorbida en la superficie de las partículas, como por la concentración electrolítica no son significativas.

6.3.6 Serie VI: AS2/BSA a 1.0 M KCl y pH 9.0

En esta serie de medidas se estudiará la agregación de los complejos AS2/BSA a pH 9.0 y una concentración salina de 1.0 M KCl. La alta fuerza iónica del medio acuoso hace esperar que las partículas con grados de recubrimientos bajos agreguen en un régimen muy rápido. El valor elevado del pH implica que las moléculas proteicas llevan carga neta negativa y, por lo tanto, incrementan la carga superficial de los complejos con un alto grado de recubrimiento. En este caso, no se espera que el incremento en la densidad de carga superficial frene los procesos de agregación, dado que la alta concentración electrolítica reduce las interacciones de origen electrostático prácticamente

por completo. No obstante, este efecto se puede producir a causa de un incremento en la intensidad de las interacciones electrostéricas entre las capas moleculares adsorbidas.

Las condiciones experimentales se eligieron muy parecidas a las de la serie anterior elevando, solamente, el valor del pH de 5.0 a 9.0 con el fin de estudiar la influencia de la carga neta de las moléculas proteicas adsorbidas sobre los mecanismos de agregación. La comparación de los datos obtenidos con los de la serie II permitirá, además, estudiar la influencia de la concentración electrolítica.

Distribuciones de tamaño obtenidas

La figura 6.60 muestra los resultados experimentales correspondientes a esta serie. Ya a simple vista, se observa un cambio muy pronunciado en el comportamiento las distribuciones de tamaño, conforme aumenta el grado de recubrimiento.

A recubrimientos bajos, las distribuciones de tamaño exhiben el comportamiento típico de procesos de agregación rápida y las curvas correspondientes a los distintos tipos de agregados se juntan muy poco después de comenzar el proceso de agregación.

A recubrimientos intermedios, se observa un comportamiento muy parecido con la única diferencia que las curvas correspondientes a los agregados pequeños comienzan a separarse de las de los agregados de mayor tamaño. También se puede apreciar que los procesos de agregación son, generalmente, un poco más lentos que en el caso anterior.

A recubrimientos elevados, la velocidad de los procesos de agregación disminuye sustancialmente y las curvas correspondientes a los distintos tamaños se separan aún más. Además, se detecta un comportamiento poco esperado: a tiempos largos, los procesos parecen llegar a un nivel estacionario para luego reaccionar a una velocidad más elevada. Esta observación parece indicar que algunas de las propiedades de las muestras podrían haber cambiado durante el experimento.

Constante inicial de agregación

El cambio en la velocidad de agregación se puede cuantificar mediante la constante cinética k_{11} . Para obtener esta magnitud, se representa la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros, como función del tiempo. De la pendiente inicial de las curvas obtenidas, se calcula el valor de k_{11} . La figura 6.61 muestra esta representación a todos los grados de recubrimiento estudiados. Como se puede observar, en todos los casos se obtiene

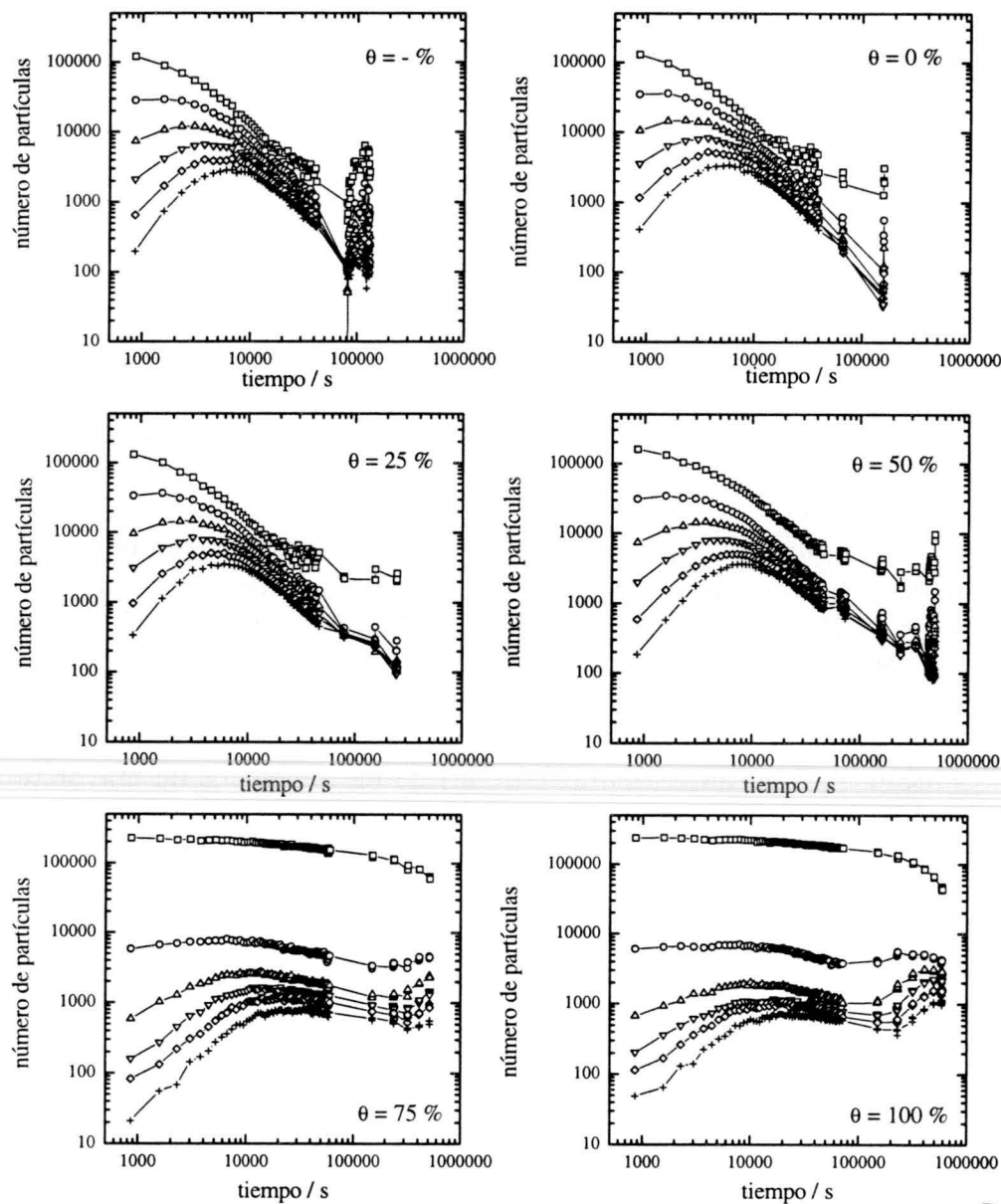


Figura 6.60: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta (+) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

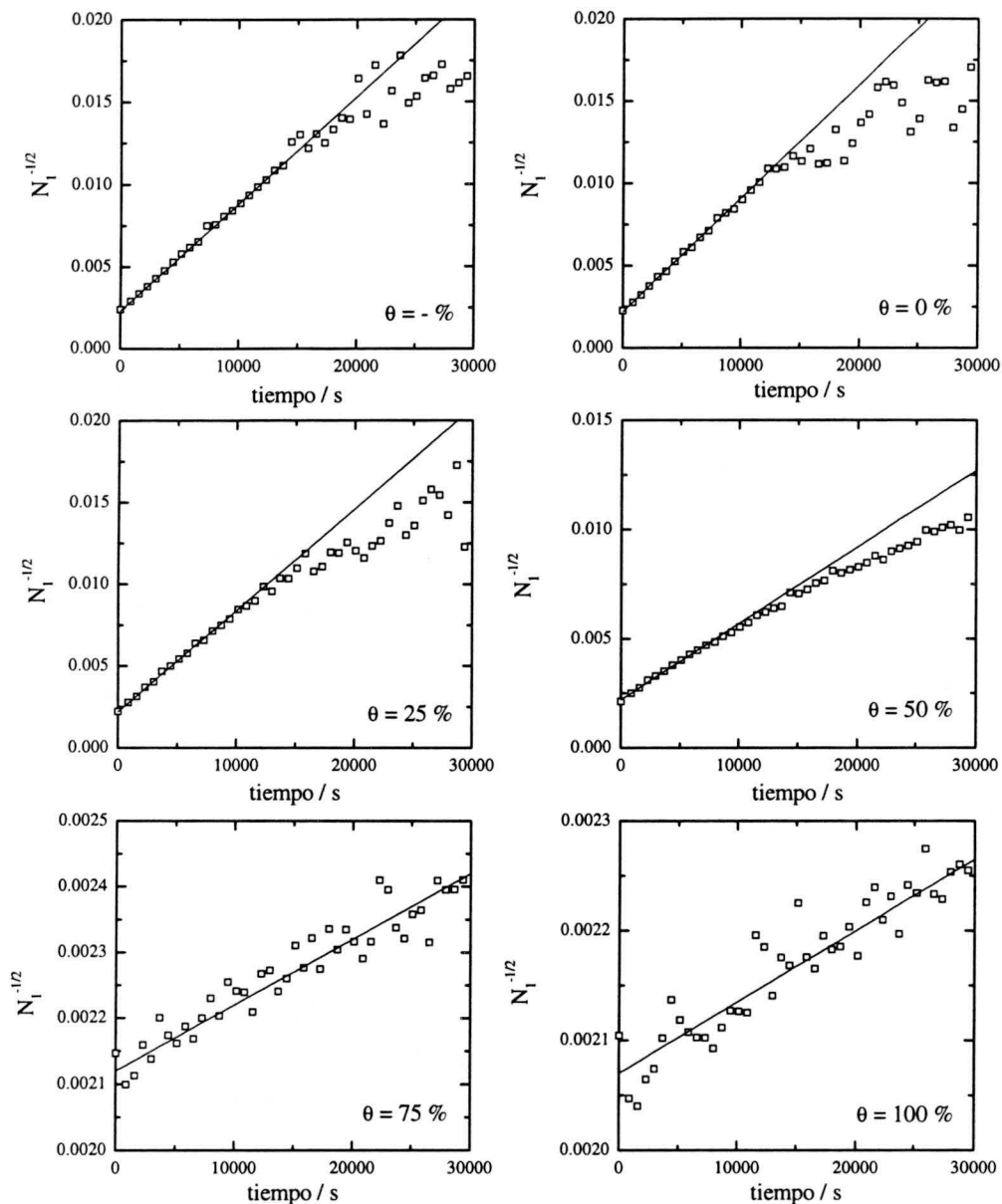


Figura 6.61: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

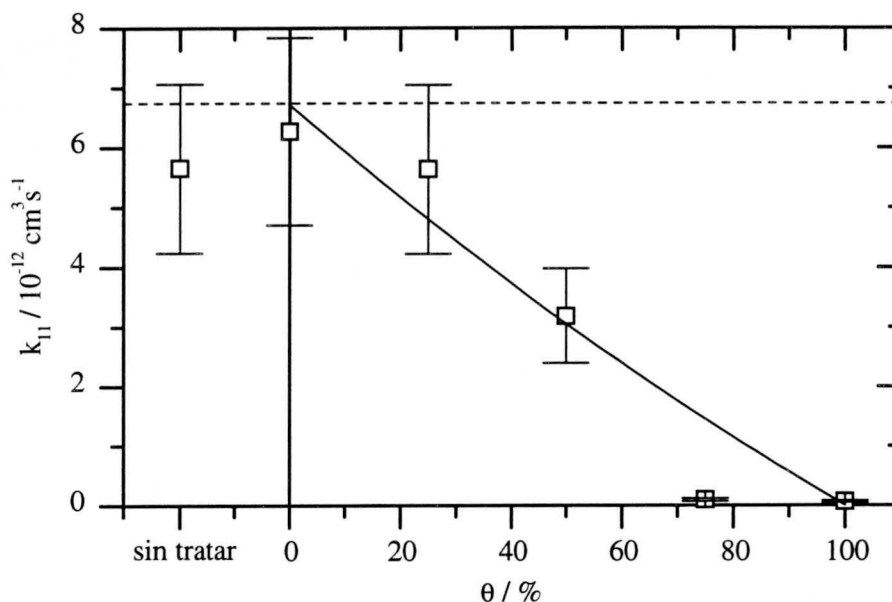


Figura 6.62: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. La línea discontinua indica el valor esperado para los procesos de agregación rápida.

un comportamiento inicialmente lineal. Esto significa que, al comienzo de los procesos de agregación, las partículas monoméricas se comportan de una forma muy parecida a la solución del kernel constante.

La figura 6.62 representa las constantes cinéticas k_{11} obtenidas como función del grado de recubrimiento. Tal como se esperaba, las partículas con grados de recubrimiento bajos agregan con una velocidad de agregación muy cerca del valor límite para la agregación rápida. Conforme aumenta el grado de recubrimiento, se observa un descenso en k_{11} muy pronunciado que alcanza, aproximadamente, dos ordenes de magnitud para los grados de recubrimiento del 75 % y 100 %. Esto indica que las muestras cambian de un régimen cercano a la agregación limitada por difusión, a otro, cercano a la agregación limitada por reacción.

La forma de la curva representada en la figura 6.62 indica que el mecanismo de agregación entre dos partículas no recubiertas ocurre con una probabilidad cerca de la unidad mientras que la probabilidad de agregación entre dos partículas completamente recubiertas se aproxima a cero. A simple vista, no se pueden concluir nada sobre el mecanismo de agregación por puentes. Para aclarar este punto se ajustó la curva mediante la ecuación

Tabla 6.11: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

α	1.00 ± 0.16
β	0.00 ± 0.17
γ	0.41 ± 0.26

2.207, correspondiente al modelo unificado que permite cuantificar la aportación de los distintos mecanismos de agregación. Los parámetros α , β y γ obtenidos se recogen en la tabla 6.11.

El valor de $\alpha = (1.00 \pm 0.16)$ confirma que todas las colisiones entre dos partículas no recubiertas conducen, prácticamente siempre, a la formación de un enlace estable. Por lo tanto, las partículas se agregan en ausencia de moléculas proteicas en un régimen muy cercano a la agregación limitada por difusión.

Para la probabilidad de agregación en configuración de puenteo se obtiene $\gamma = (0.41 \pm 0.26)$. Esto significa que los enlaces en configuración de puenteo se forman con una probabilidad, aproximadamente, dos o tres veces menor que la agregación entre dos partículas sin recubrimiento alguno. Por lo tanto, el mecanismo de agregación entre dos partes no recubiertas predomina sobre la agregación en configuración de puenteo.

El valor de $\beta = (0.00 \pm 0.17)$, ajustado para la probabilidad de agregación entre dos partículas completamente recubiertas por proteína, significa que uniones en configuración de floculación débil prácticamente no ocurren y el mecanismo de la estabilización electrostérica impide la formación de enlaces estables.

Comparación con soluciones analíticas

Las figuras 6.63 y 6.64 muestran el número normalizado de dímeros como función del número normalizado de monómeros y el número normalizado de trímeros, como función del número normalizado de dímeros, respectivamente. Como se puede observar, la solución del kernel constante ajusta los datos bastante bien a recubrimientos bajos. Esto significa que los procesos de agregación correspondientes se encuentran muy cerca del régimen de agregación limitada por difusión. A recubrimientos intermedios, se detecta un cambio

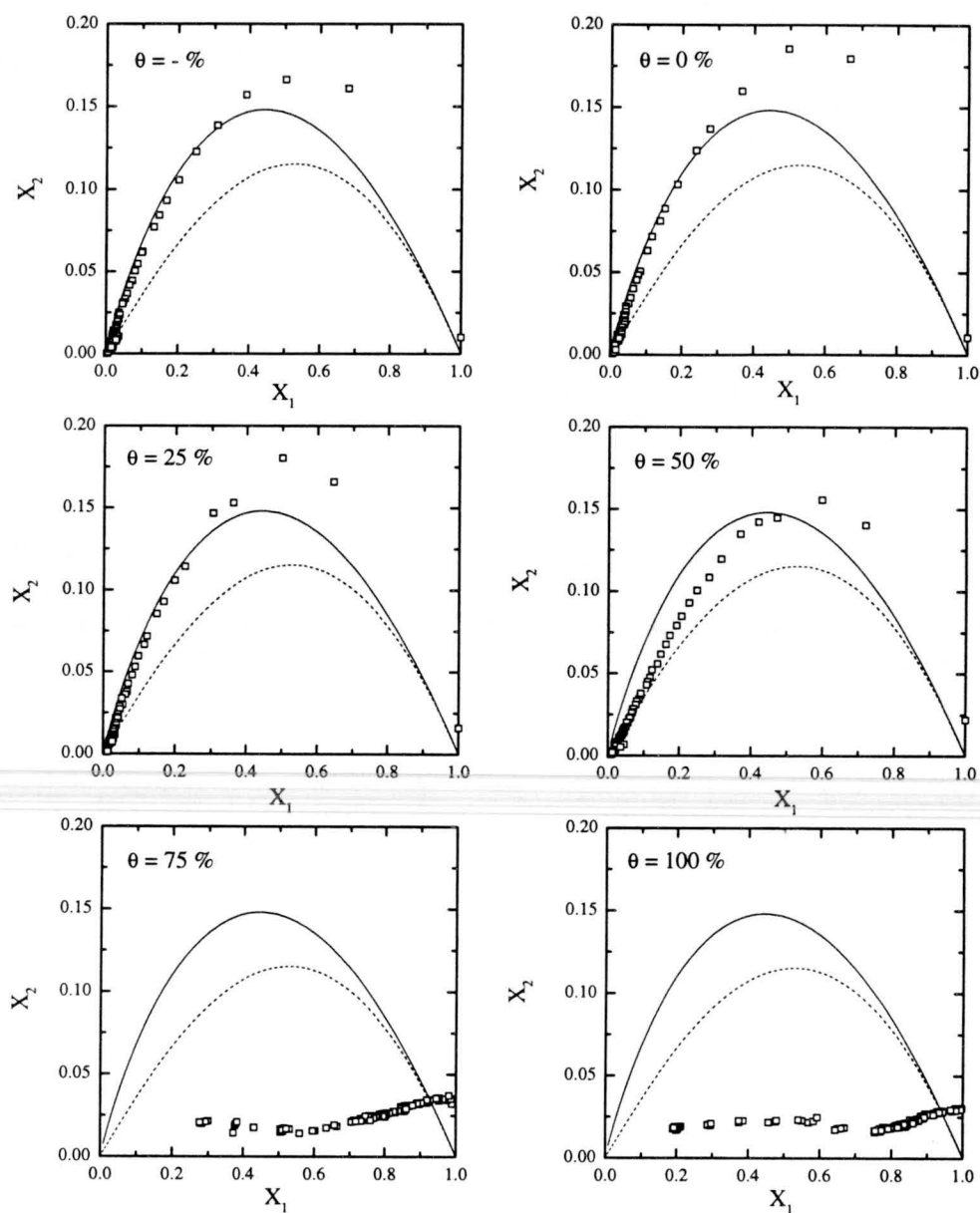


Figura 6.63: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.60. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

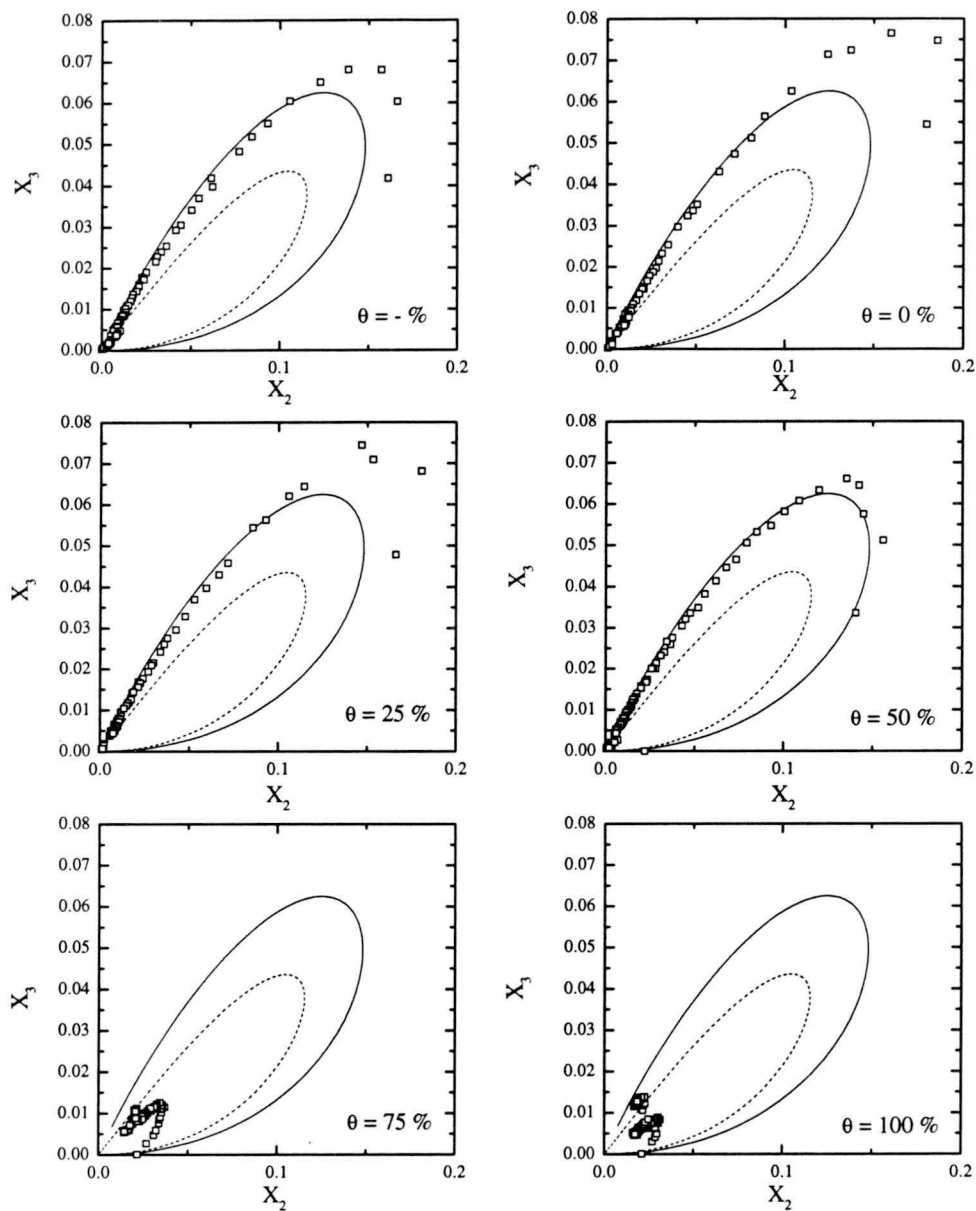


Figura 6.64: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.60. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

ligero en el comportamiento de las muestras, dado que las distribuciones de tamaño se están alejando de la solución del kernel constante. A recubrimientos elevados, ni la solución del kernel suma ni la del kernel constante pueden reproducir los datos. El comportamiento observado es muy diferente de cualquier otro proceso de los, hasta ahora, presentados en este capítulo. Esto indica que existe un cambio fundamental en el mecanismo de agregación correspondiente.

Escalado temporal

Los primeros indicios sobre la existencia de propiedades de escalado temporal en las distribución de tamaño experimentales, se detectan en la evolución temporal del número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$. La figura 6.65 muestra $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para todas las medidas de esta serie. En todos los casos, se observa que $\langle n_n \rangle$ crece a tiempos largos como una potencia del tiempo, tal como predice la teoría de escalado temporal. A recubrimientos elevados, es incluso posible ajustar un crecimiento exponencial representado en la figura por una curva interrumpida. Esto significa que el exponente de homogeneidad λ tiene el valor de la unidad correspondiente al régimen de agregación limitada por reacción. Esta observación no es de extrañar, dado que la velocidad de agregación de los procesos correspondientes es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que la del límite de la agregación limitada por difusión. Desgraciadamente, las curvas no permiten distinguir claramente si el comportamiento es exponencial, o como una potencia en tiempo.

La figura 6.66 muestra los exponentes w ajustados como función del grado de recubrimiento. Tal como se espera para procesos de agregación rápidos, se obtienen exponentes w muy cercano a la unidad, a recubrimientos bajos e intermedios. Los valores ajustados a grados de recubrimientos elevados se representan únicamente entre paréntesis, dada la dificultad de determinar la pendiente límite de una curva con un comportamiento casi exponencial. En la figura se aprecia una ligera tendencia para w a decrecer con el grado de recubrimiento. Únicamente el valor de w , correspondiente al grado de recubrimiento 100 %, no encaja en esta tendencia.

El exponente de escalado τ caracteriza la forma de la distribución de tamaño, como función del tamaño de los agregados a tiempos largos. Como se puede observar en la figura 6.67, la distribución de tamaño N_n muestra un comportamiento como una potencia de n , i. e. $N_n \sim n^{-\tau}$ a recubrimientos bajos e intermedios. En estos casos, se obtienen valores de τ cercanos o ligeramente inferiores a la unidad (ver tabla 6.12). A recubrimientos elevados, la distribución de tamaño no alcanza el comportamiento en forma de una ley

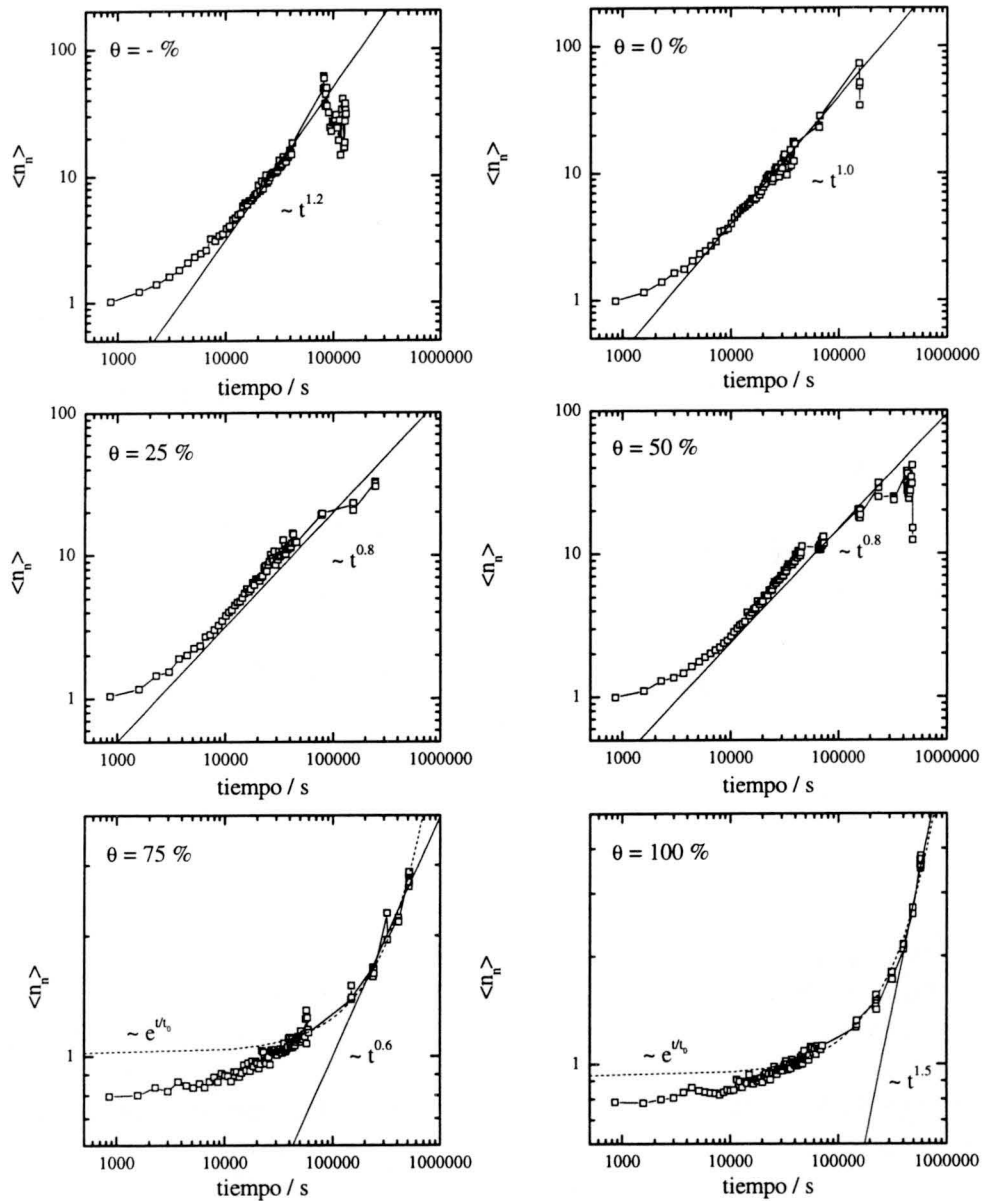


Figura 6.65: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

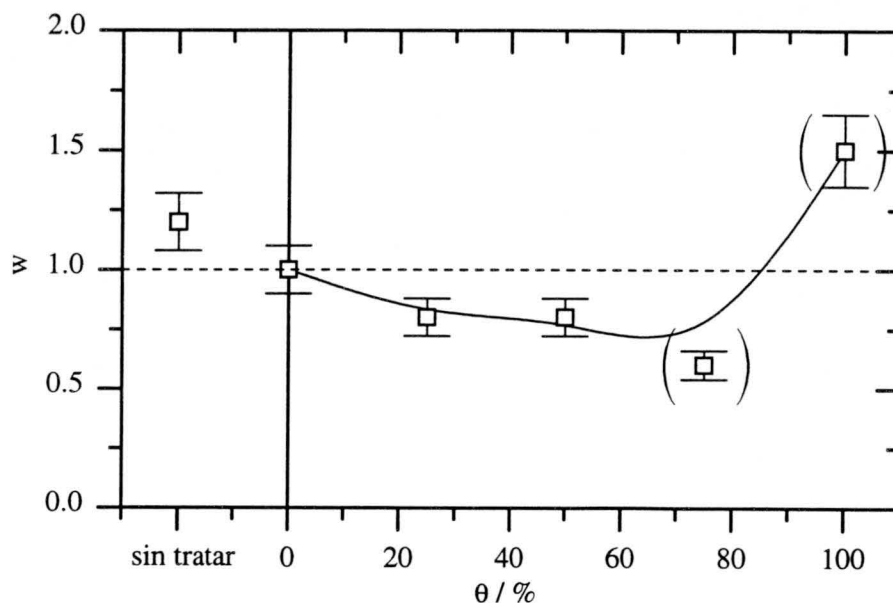


Figura 6.66: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

de potencias, probablemente, debido a la lentitud de los procesos. Esto impide la determinación correcta de los valores de τ correspondientes.

La función de escalado, $\Phi(x)$, se obtuvo aplicando el procedimiento basado en el exponente de ajuste α , que relaciona la función de escalado $s(t)$ con el tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$, según la ecuación 4.24. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.68. Como se puede observar, las distribuciones de tamaño escalan, perfectamente, a recubrimientos bajos e intermedios y la forma de la función de escalado $\Phi(x)$ es siempre decreciente, lo cual implica valores no negativos para el exponente de escalado μ .

A recubrimientos elevados, no fue posible reducir la distribución de tamaño a una única curva maestra. En la figura 6.68 se muestra el mejor ajuste que se pudo lograr. En este ajuste, los agregados con un tamaño mayor que el de los monómeros definen la curva inferior representada en la gráfica. La curva superior corresponde a las partículas monoméricas que se acerca muy lentamente a la curva de los demás agregados. Esta observación se puede interpretar de tal manera que, dada la lentitud de los procesos, las distribuciones de tamaño experimentales alcanzan el límite de escalado también a una velocidad más reducida. Entonces, no se puede concluir que las distribución de tamaño no escalen, sino más bien que evolucionan tan lentamente, que no alcanzan el límite de escalado durante el tiempo del experimento.

Los valores ajustados para el exponente α se muestran en la figura 6.69

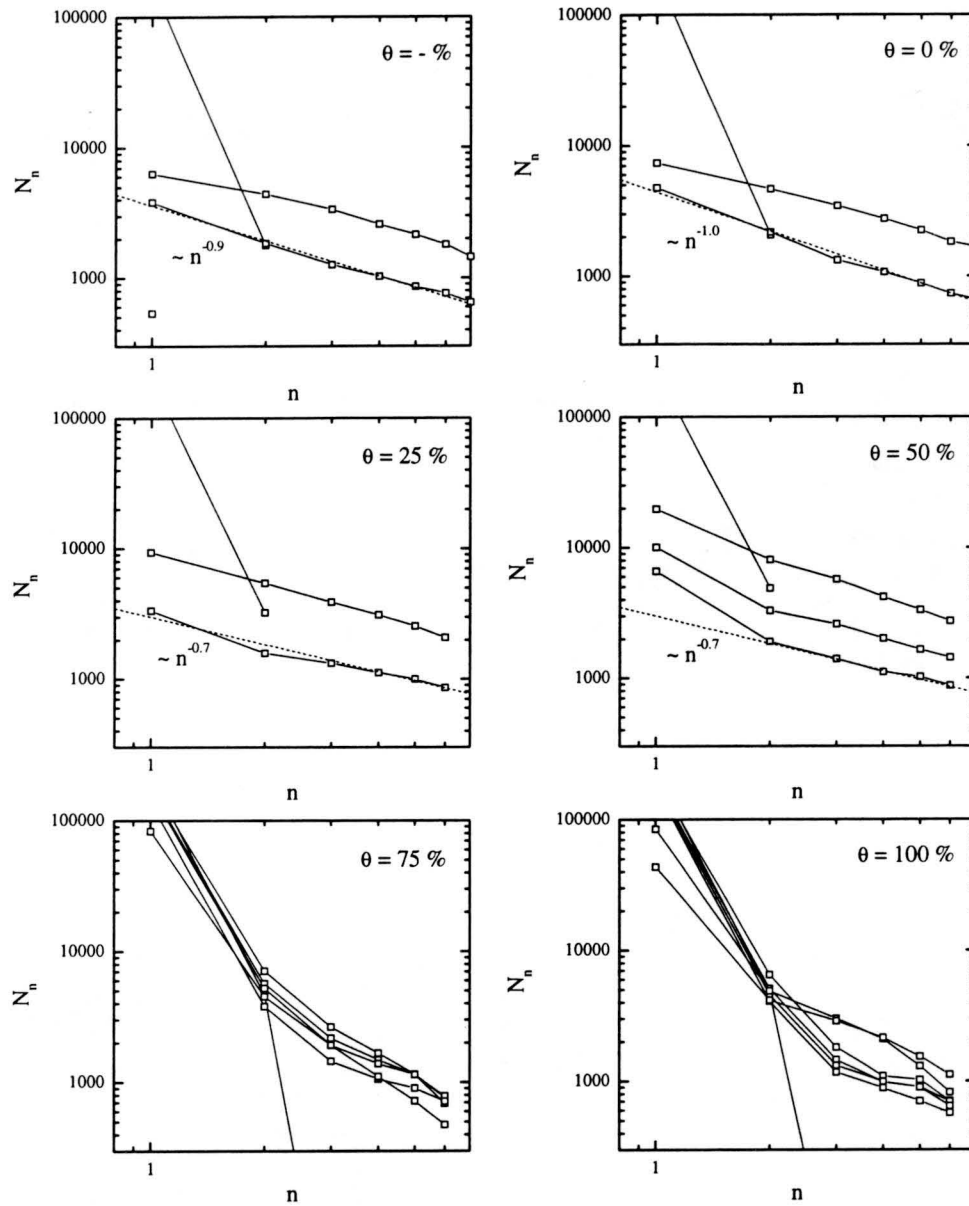


Figura 6.67: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

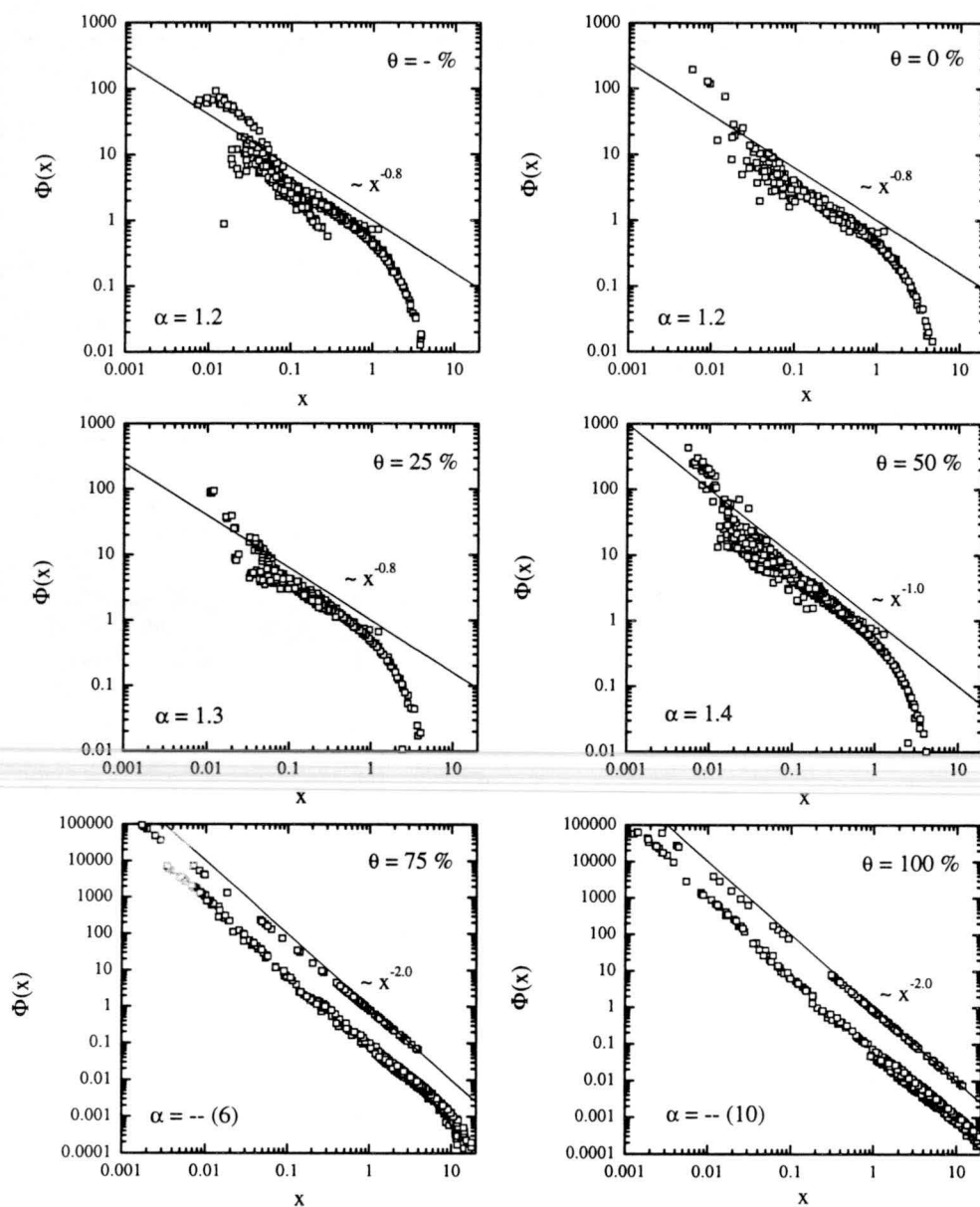


Figura 6.68: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

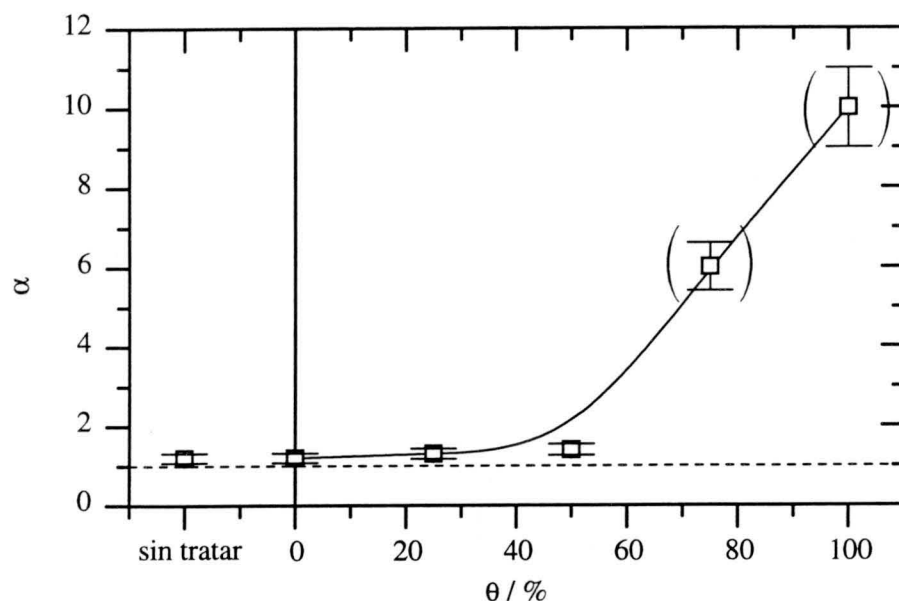


Figura 6.69: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2 agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

como función del grado de recubrimiento de las partículas. A recubrimientos bajos e intermedios, se obtienen valores entre 1.2 y 1.4. Estos valores se encuentran bastante cerca de la unidad, valor esperado para procesos de agregación no lenta. También se observa una ligera tendencia a aumentar con el grado de recubrimiento (ver tabla 6.12).

Como se mencionó anteriormente, los procesos de agregación a grados de recubrimientos elevados evolucionan tan lentamente que aparentemente no desarrollan sus características de escalado temporal por completo. Esto impidió una determinación exacta del parámetro α . El mejor ajuste condujo a valores de α muy por encima de la unidad. Debido a este grado de incertidumbre tan elevado, los valores exactos se incluyen en la tabla 6.12 y la gráfica 6.69 únicamente entre paréntesis.

Una vez conocidos los exponentes w y α , el valor del exponente de escalado λ se puede calcular a partir de la ecuación 4.20. La figura 6.70 muestra los resultados obtenidos como función del grado de recubrimiento de las partículas. A grados de recubrimientos bajos, se obtienen valores de λ cerca de cero. Únicamente para la muestra que no sufrió el procedimiento de adsorción exhibe un valor de λ significativamente positivo. Esto indica que las muestras tratadas pero sin proteína adsorbida y las con recubrimientos bajos agregan en un régimen muy cerca de la agregación limitada por difusión. El valor no nulo, obtenido para la muestra no tratada, indica que esta no está

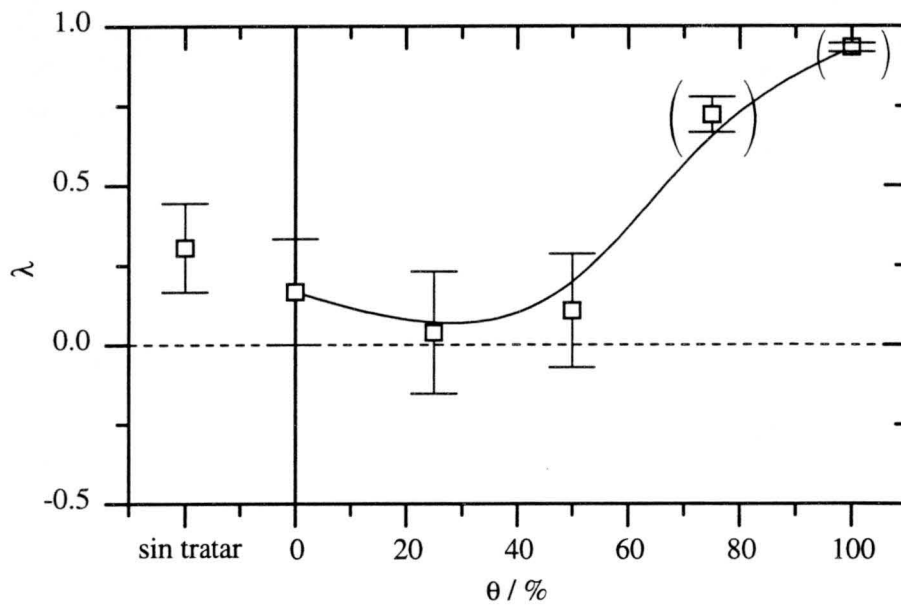


Figura 6.70: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

agregando en el régimen de agregación rápida, probablemente debido a interacciones repulsivas más intensas que en el caso de las partículas tratadas. Esto indica que el procedimiento utilizado para la adsorción de la proteína puede alterar las propiedades de las partículas.

Se observa también que λ disminuye conforme aumenta el grado de recubrimiento del 0 % a 50 %. Esto es, en un principio, bastante sorprendente, dado que los procesos se ralentizan y, por lo tanto, se deberían acercarse al régimen de la agregación lenta con el correspondiente incremento en λ . Este fenómeno se puede entender en base al modelo del recubrimiento efectivo, dado que en la presente serie de medidas existe un mecanismo de agregación predominante, debido a que la formación de un enlace estable, entre dos partes no recubiertas de la superficie de las partículas, es más que dos veces más probable que el mismo proceso en configuración de puenteo. Por consiguiente, los enlaces entre partículas con grados de recubrimiento bajos se forman preferentemente entre dos partes libres de proteína en las respectivas superficies. Por lo tanto, el grado de recubrimiento efectivo de los agregados formados incrementa. Entonces, la reactividad de agregados disminuye conforme aumenta el tamaño de los mismos lo cual explicaría el descenso en el valor de λ .

A grados de recubrimientos muy elevados debería ocurrir algo parecido,

Tabla 6.12: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS2, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.31 ± 0.14	≥ 0
0	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≥ 0
25	0.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.04 ± 0.19	≥ 0
50	0.8 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.11 ± 0.18	≥ 0
75	(0.6 ± 0.1)	(6.0 ± 0.6)	—	(0.72 ± 0.06)	≥ 0
100	(1.5 ± 0.2)	(10 ± 1)	—	(0.93 ± 0.01)	≥ 0

ya que, también aquí, existe un mecanismo de agregación predominante. No obstante, este efecto no se observa debido a la lentitud de los procesos de agregación correspondientes. Aquí, las muestras agregan tan lentamente que el régimen de agregación se acerca al de agregación limitada por reacción. Entonces, los valores de λ incrementan de tal forma que la influencia del efecto del cambio en grado del recubrimiento efectivo no se detecta. También ha de tenerse en cuenta que los valores de λ a grados de recubrimientos elevados, se pueden considerar únicamente como una estimación, lo cual impide una interpretación más detallada de estos valores.

Una vez conocido el valor de λ , se puede intentar acotar el intervalo de los posibles valores para el exponente μ . En esta serie se obtienen los valores del exponente τ siempre menores o del orden de $(\lambda + 1)$. Esto confirma únicamente que μ no puede tomar valores negativos.

Discusión y resumen

En esta serie se estudió la agregación de los complejos AS2/BSA a pH 9.0 y una concentración salina de 1.0 M de KCl. Los resultados obtenidos demuestran que los sistemas con un grado de recubrimiento bajo agregan en un régimen muy cerca de la agregación limitada por difusión. Este efecto se pone de manifiesto en las constantes cinéticas, que casi alcanzan el valor límite establecido para este régimen de agregación y en la forma de las distribuciones de tamaño, que se puede aproximar por la solución del kernel

constante. También la probabilidad de $\alpha = 1.00$ para formación de un enlace estable entre dos partículas no recubiertas, y los valores de λ cerca de cero confirman esta hipótesis.

A grados de recubrimientos intermedios, la velocidad de agregación desciende, pero la forma de las distribuciones de tamaño experimenta únicamente cambios ligeros. Esto significa que los procesos correspondientes mantienen su carácter parecido a la agregación limitada por difusión, aunque la probabilidad para la formación de un enlace en configuración de puenteo no supere el 50 %. En las propiedades de escalado temporal de las distribuciones de tamaño se observa incluso un ligero descenso en el valor del exponente de escalado λ . Este descenso se puede entender en base al modelo del recubrimiento eficaz, porque la probabilidad de agregación en configuración de puenteo es, aproximadamente, 3 veces menor que la agregación entre dos partes de la superficie de las partículas libres de proteínas.

A grados de recubrimiento elevados, la situación cambia drásticamente y, tanto la forma de las distribuciones de tamaño, como la velocidad de agregación, se diferencian de los casos anteriores. Aquí, la constante cinética de agregación k_{11} se reduce aproximadamente un factor 100, lo cual implica que los procesos se acercan considerablemente al régimen de agregación limitada por reacción. El crecimiento casi exponencial del tamaño medio de los agregados apoya esta hipótesis. La probabilidad para la formación de un enlace estable entre dos partículas recubiertas es aún más baja que en configuración de puenteo y alcanza valores prácticamente nulos. Esto significa que también aquí debería observarse un descenso en el valor de λ , causado por el cambio en el recubrimiento efectivo de las partículas debido a la existencia de un mecanismo de agregación predominante. No obstante, este efecto no se detecta debido a la proximidad de los procesos a la agregación limitada por reacción, que corresponde a valores de λ cerca de la unidad. Hay que destacar que los valores obtenidos para el exponente λ deben interpretarse con cuidado, dado que la lentitud de los procesos no permite que las distribuciones de tamaño alcancen completamente el límite de escalado temporal. Por lo tanto, los valores obtenidos para los exponentes se pueden considerar únicamente como una estimación.

El objetivo de esta serie consistía en comparar los resultados de la presente serie de medidas a pH 9, con los de la serie V, tomados en iguales condiciones experimentales, a pH 5.0, con el fin de estudiar la influencia de la carga neta de la proteína sobre los mecanismos de agregación. La comparación de los resultados se concentrará en dos aspectos: la constante inicial de agregación k_{11} y las propiedades de escalado temporal representado por el exponente λ .

Como se puede observar en las figuras 6.51 y 6.62, las partículas sin recubrir agregan a pH 5, con una velocidad k_{11} ligeramente inferior que a pH

9. No obstante, los valores de k_{11} se encuentran, en ambos casos, muy cerca del valor correspondiente a la agregación limitada por difusión. Esto indica que existe una barrera potencial repulsiva a concentraciones electrolíticas elevadas, cuya altura depende del pH del medio de suspensión [35]. Esta observación no es conforme con la teoría clásica de estabilidad coloidal (DLVO), que predice la ausencia de cualquier barrera repulsiva a concentraciones electrolíticas elevadas. Esto deja claro, que el pH del medio de suspensión no afecta únicamente al estado de carga de la proteína, sino también, aunque en menor grado, a la carga superficial de las partículas soporte.

La influencia del pH sobre el exponente de escalado λ se puede estudiar en las figuras 6.59 y 6.70. Se observa que, en ausencia de proteína adsorbida, el valor de λ está cerca de cero a ambos pH estudiados, lo cual indica que las partículas están agregando en un régimen cerca de la agregación limitada por difusión.

A grados de recubrimientos bajos e intermedios, se detecta una disminución en la velocidad de agregación en ambos casos manteniéndose el valor de λ siempre cerca de cero. Dado que los cambios introducidos en la cinética de los procesos no dependen del pH de la fase acuosa, se puede concluir que el estado de carga de la proteína no juega un papel decisivo en la interacción global entre los complejos partícula/proteína cuando estos agregan a una concentración salina elevada. Esto se pone de manifiesto también en las probabilidades de agregación en configuración de puenteo, que, en ambos casos, son del orden de un medio.

A grados de recubrimientos elevados, se detectan diferencias muy pronunciadas y la velocidad de agregación a pH 9 es hasta 100 veces menor que en la serie V, a pH 5. En las propiedades de escalado se observa un acercamiento del exponente λ de cero a la unidad, indicando un cambio del régimen de agregación rápida a la lenta. A pH 5 no se detecta este cambio y λ mantiene su valor cerca de cero. Esto muestra claramente que, a grados de recubrimiento elevados, el estado de carga de la proteína adsorbida domina los procesos de agregación completamente. No obstante, este efecto no se debe al aumento de la interacción de origen electrostático, ocasionado por el cambio en la cantidad de carga neta aportada por las moléculas proteicas a la carga total de los complejos partícula/proteína, sino más bien al incremento en la intensidad de las interacciones electroestéricas, que impiden la agregación entre dos partes de las partículas recubiertas por proteína. Este efecto se detecta claramente en las probabilidades de agregación en configuración de floculación débil. A pH 5, esta probabilidad es del orden de un 70 % mientras que a pH 9 se reduce prácticamente a cero. Entonces, se puede concluir que la cantidad de carga neta de la proteína intensifica de alguna manera las interacciones electroestéricas entre las capas adsorbidas de BSA.

Cabe la posibilidad que este efecto se produzca de manera indirecta a través de un cambio en la configuración de las proteínas adsorbidas mediado por el cambio en el estado de carga de las mismas.

La segunda parte de la discusión de los resultados se basa en la comparación de los mismos con los de la serie II, para estudiar la influencia de la concentración salina en los mecanismos de agregación.

Como se puede observar en las figuras 6.7 y 6.62, las partículas no recubiertas agregan a 0.1 M KCl, con una velocidad de agregación aproximadamente 10 veces menor que a 1.0 M KCl. La ralentización de los procesos de agregación es una consecuencia directa de la reducción de la concentración salina que, según la teoría clásica de agregación DLVO, incrementa la intensidad de las interacciones repulsivas sin alterar la interacción atractiva. El cambio de un orden de magnitud en la velocidad de agregación no se refleja en las propiedades de escalado temporal. Como se puede ver en las figuras 6.15 y 6.70, el exponente λ es, en ambos casos, ligeramente positivo, pero cerca de cero, indicando que las muestras agregan en un régimen no muy lejano de la agregación rápida.

A recubrimientos bajos, la velocidad de los procesos de agregación se mantiene del mismo orden que en ausencia de proteína. No obstante, se observa únicamente un cambio en el valor del exponente de escalado λ para los complejos agregados a 0.1 M KCl. Esta observación, que se puede explicar en base al modelo del recubrimiento efectivo, es una consecuencia de las distintas probabilidades para la formación de un enlace estable en las tres configuraciones posibles.

A recubrimientos intermedios, tanto los valores de k_{11} , como los de λ , son muy parecidos a ambas concentraciones electrolíticas. Dado que también lo son las probabilidades de agregación en configuración de puenteo se puede concluir que el incremento en la concentración salina, prácticamente no afecta al mecanismo de la agregación por puenteo.

A recubrimientos elevados, se observa que la velocidad de agregación a la concentración salina más elevada es aproximadamente 10 veces menor que a la concentración salina más baja. Esto significa que la presencia de una concentración elevada de iones en el medio de suspensión intensifica el efecto de la estabilización electrostática, probablemente a través de cambios configuracionales de las moléculas adsorbidas. Las diferencias en las propiedades de escalado temporal se pueden explicar como consecuencia de las diferencias en las velocidades de agregación. A la concentración salina de 1.0 M, el proceso de agregación ocurre tan lentamente que obliga a λ a acercarse a la unidad, lo cual oculta la disminución de esta magnitud predicha por el modelo del recubrimiento efectivo.

6.3.7 Serie VII: AS8/BSA a 1.0 M KCl y pH 5.0

La séptima serie de medidas se centra en el estudio de los complejos AS8/-BSA, a pH 5.0 y una concentración electrolítica de 1.0 M. Bajo estas condiciones experimentales, la doble capa eléctrica asociada a la superficie de los complejos se encuentra completamente comprimida, lo cual implica el apantallamiento de las interacciones de origen electrostático de largo alcance. Además, ha de considerarse que a pH 5, las moléculas proteicas se encuentran en su punto isoeléctrico y, por consiguiente, no aportan carga neta a los complejos. Entonces, las moléculas de BSA adsorbidas influyen muy poco sobre el grado de apantallamiento de la doble capa eléctrica y cualquier diferencia considerable, detectada en los procesos de agregación de la presente serie, no puede ser causada por este parámetro.

Las condiciones experimentales se eligieron muy similares a los de las series III y V, variándose con respecto a la serie III únicamente la concentración salina del medio de suspensión y con respecto a la serie V, la densidad de carga superficial de las partículas soporte. Esto permite estudiar la influencia de ambos parámetros sobre los procesos de agregación por separado.

Distribuciones de tamaño obtenidas

La evolución temporal de las distribuciones de tamaño obtenidos se muestra en la figura 6.71 a los seis grados de recubrimientos estudiados. De la forma de las curvas, se deduce ya, a simple vista, que las partículas sin recubrimiento y los complejos con poca cantidad de proteína adsorbida agregan en un régimen muy próximo al de agregación limitada por difusión. Esta afirmación se basa en la velocidad elevada de los procesos y el hecho de que las curvas correspondientes a los distintos tipos de agregados se unen poco después del comienzo de los experimentos.

A grados de recubrimientos intermedios, las distribuciones de tamaño mantienen las características principales de la agregación limitada por difusión pero los procesos ya no se desarrollan tan rápidamente y las curvas no se acercan tanto como en el caso de las partículas poco recubiertas. Esta tendencia se intensifica a grados de recubrimientos más elevados. En el caso de las partículas completamente recubiertas, las curvas mantienen finalmente una distancia mutua muy considerable que disminuye con el tamaño de los agregados. Esta observación, junto con la velocidad más reducida, ponen de manifiesto que este procesos de agregación se encuentra ya muy lejos del límite de la agregación rápida.

Ha de mencionarse que las irregularidades en la evolución temporal del número de monómeros a los grados de recubrimiento entre 0 % y 75 % se

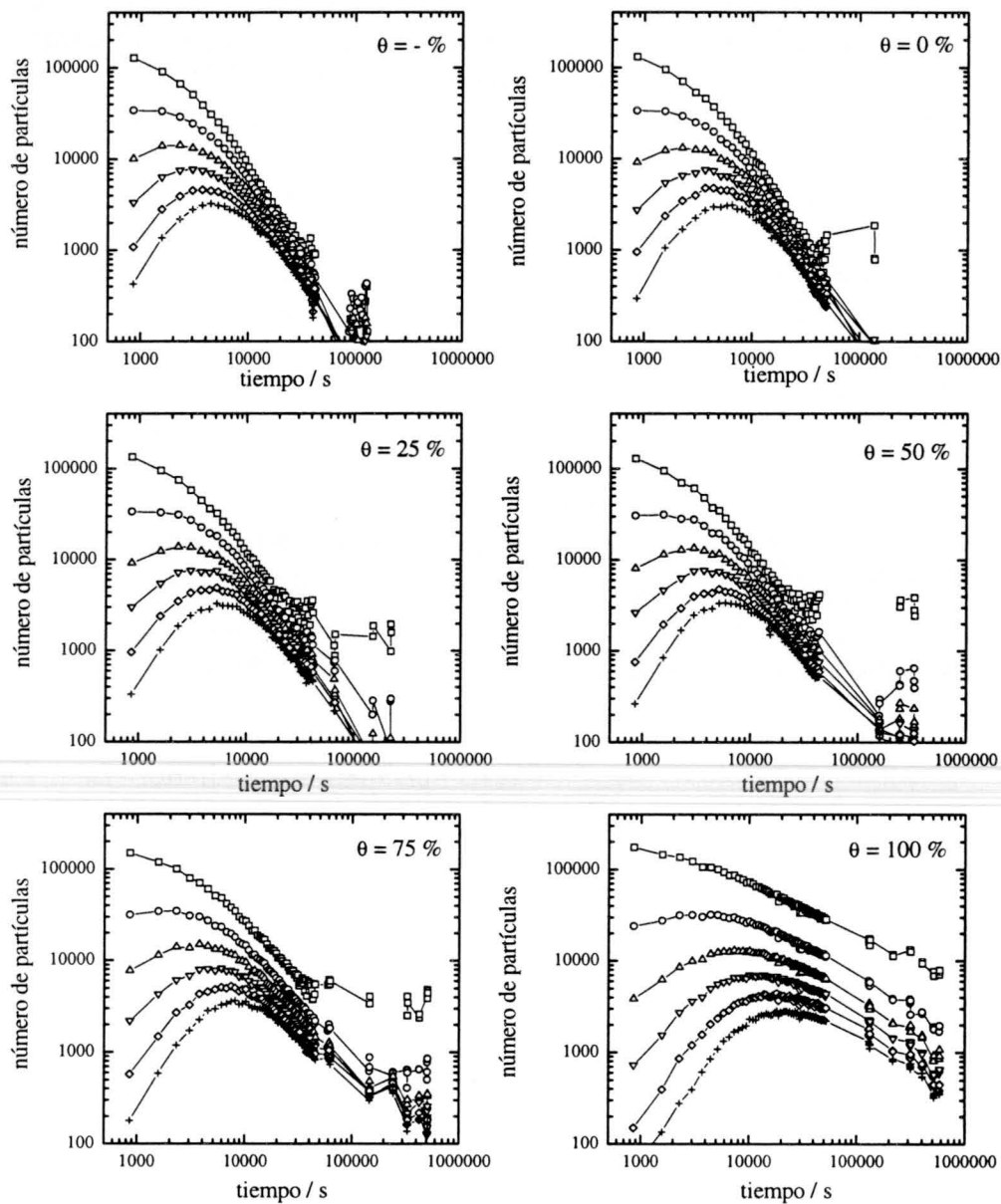


Figura 6.71: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta (\times) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

Tabla 6.13: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

α	1.07 ± 0.05
β	0.23 ± 0.05
γ	0.96 ± 0.10

pueden considerar como artefacto del dispositivo experimental causado por problemas experimentales en la detección de las partículas pequeñas muy cerca del límite inferior del intervalo de tamaños medibles.

Constante inicial de agregación

La constante inicial de agregación se determinó, representando la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. Como se puede observar en la figura 6.72, esta magnitud crece linealmente a grados de recubrimientos bajos e intermedios indicando que la solución del kernel constante describe satisfactoriamente los primeros instantes de los procesos de agregación correspondientes. Este comportamiento es típico para los procesos de agregación limitada por difusión. A grados de recubrimiento más elevados, las curvas se alejan cada vez más del comportamiento lineal. Esto no solo implica que la solución del kernel constante deja de ser una buena descripción de los procesos, sino también que las pendientes ajustadas se pueden considerar únicamente como una aproximación a tiempos cortos.

La figura 6.73 muestra la constante cinética k_{11} calculada a partir de las pendientes ajustadas como función del grado de recubrimiento. Como se puede observar, los valores de k_{11} decaen monótonamente desde el valor límite correspondiente a la agregación limitada por difusión, hasta valores cinco veces más bajos.

Para analizar la forma de la curva, se utiliza el modelo unificado que permite cuantificar las probabilidades de la formación de un enlace estable en las configuraciones de agregación, puenteo y floculación débil. Como se puede apreciar en la tabla 6.13, tanto la probabilidad de agregación entre dos partículas no recubiertas $\alpha = (1.07 \pm 0.05)$, como la de agregación en configuración de puenteo $\gamma = (0.96 \pm 0.10)$, se encuentran muy cerca de la unidad. Esto significa que estos dos mecanismos de agregación están plena-

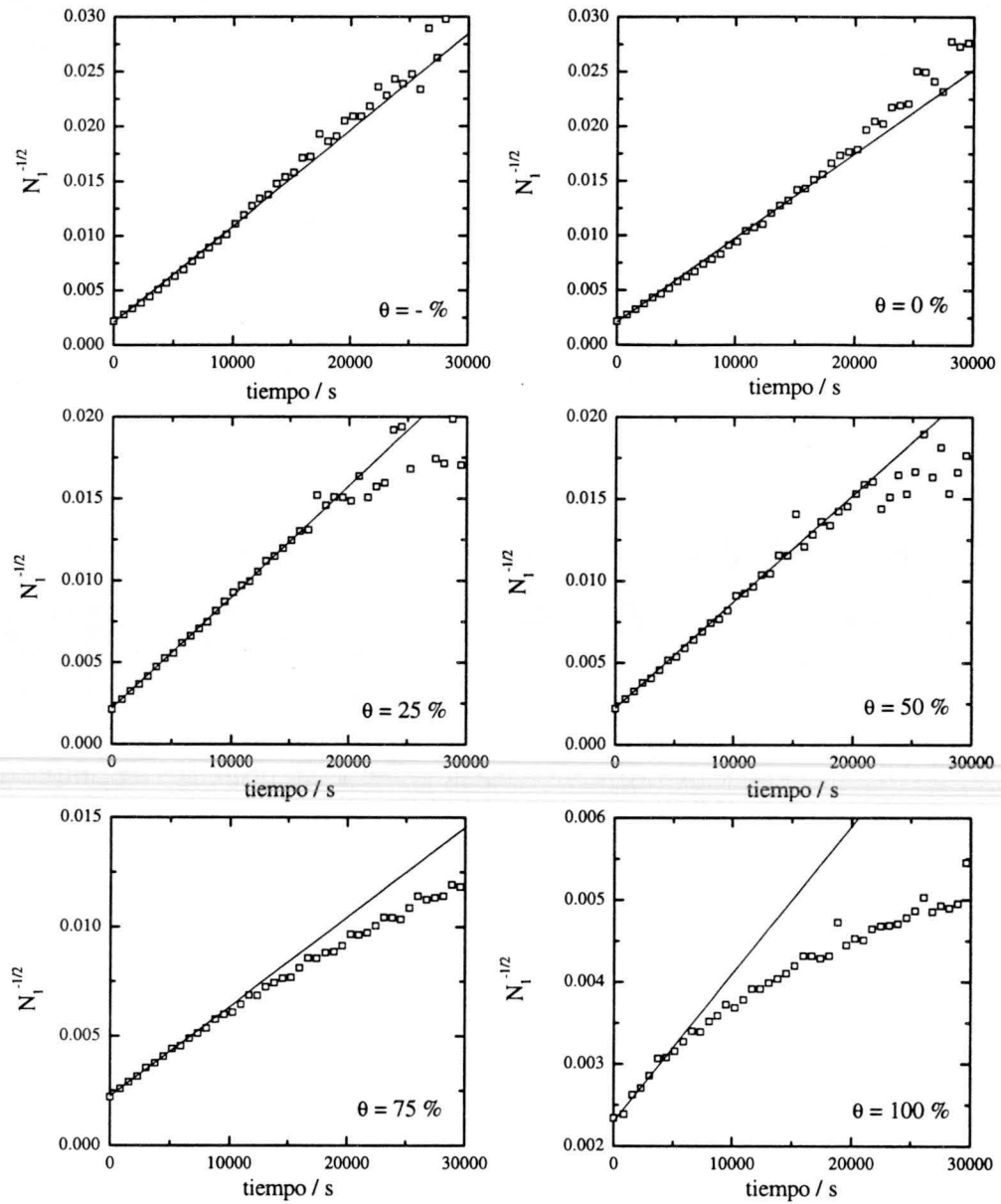


Figura 6.72: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

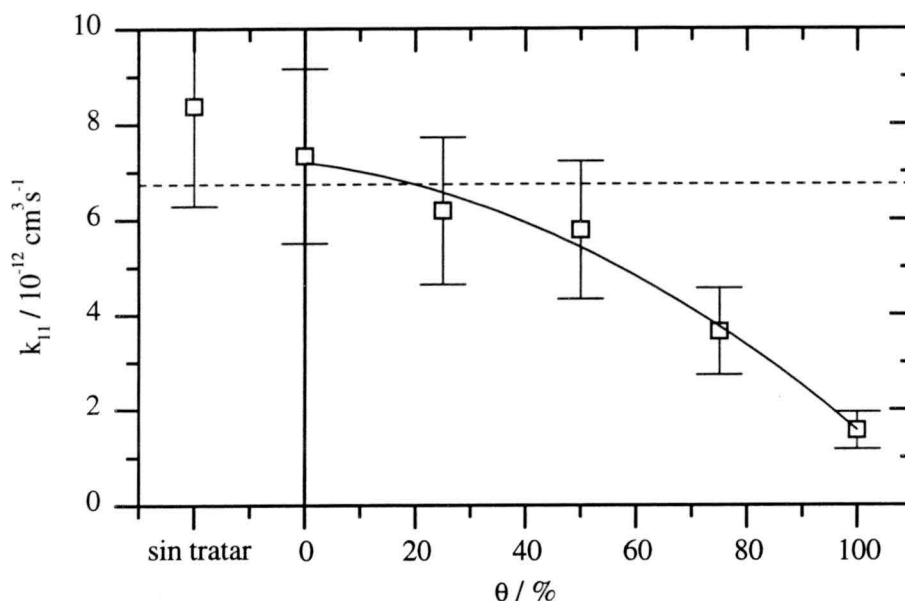


Figura 6.73: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. La línea discontinua indica el valor esperado para los procesos de agregación rápida.

mente activos y la presencia de una capa proteica en uno de los dos agregados implicados, no supone un impedimento para la formación de un enlace estable. Esta situación cambia cuando los enlaces se forman entre dos superficies recubiertas con proteína. En este caso, la probabilidad de agregación en configuración de floculación débil es $\beta = (0.23 \pm 0.05)$. Esto significa que la presencia de cantidades elevadas de proteína reduce la probabilidad para la formación de un enlace estable aproximadamente un factor 5. Entonces, los mecanismos de agregación y puenteo predominan claramente sobre el de la floculación débil.

Comparación con soluciones analíticas

La comparación con soluciones analíticas conocidas se realiza en las figuras 6.74 y 6.75. Tal como se espera para procesos de agregación rápida, la solución del kernel constante ajusta los datos satisfactoriamente a grados de recubrimientos bajos e intermedios. A grados de recubrimientos muy elevados, se observa un cambio en las características de los procesos de agregación correspondientes y, ni la solución del kernel constante, ni la del kernel suma,

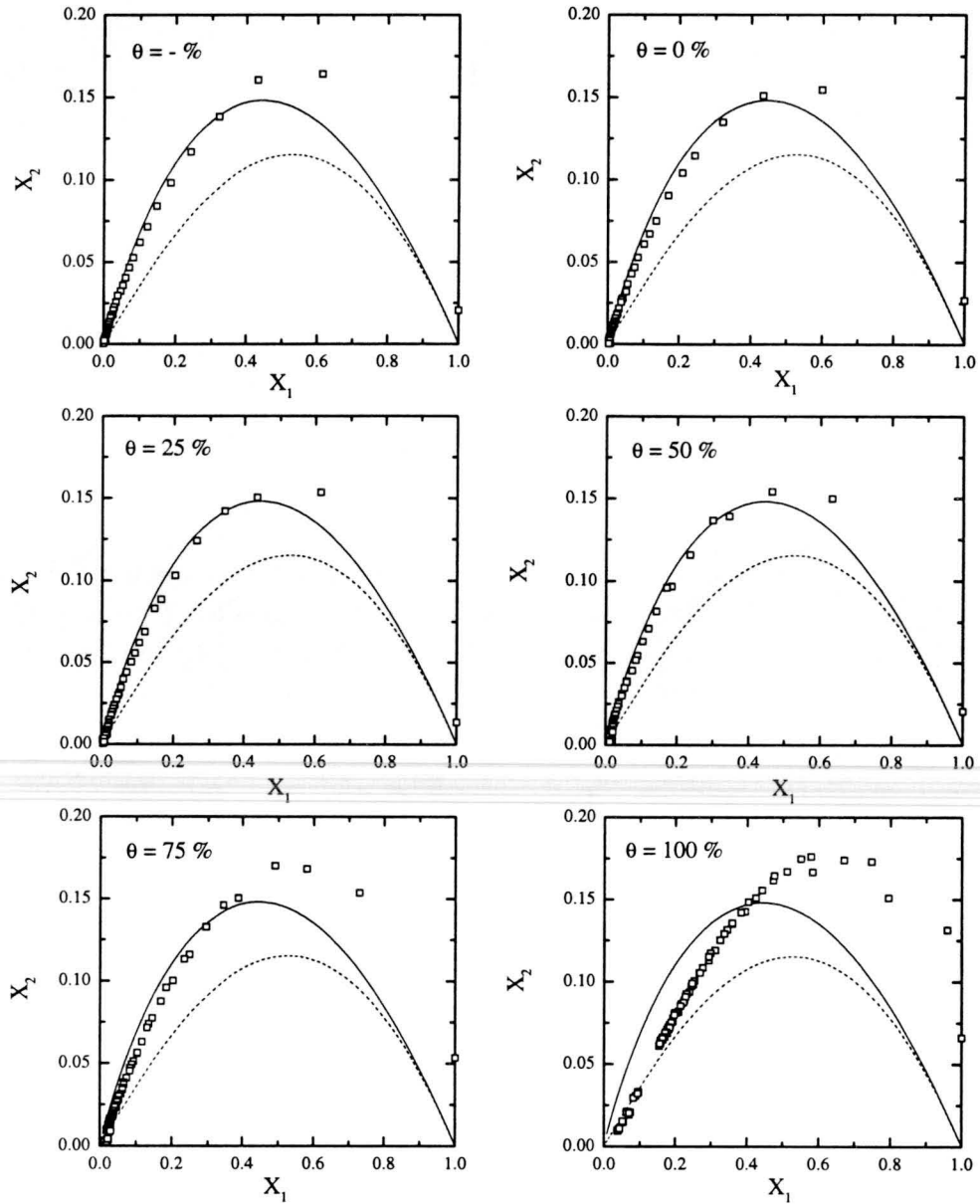


Figura 6.74: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.71. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

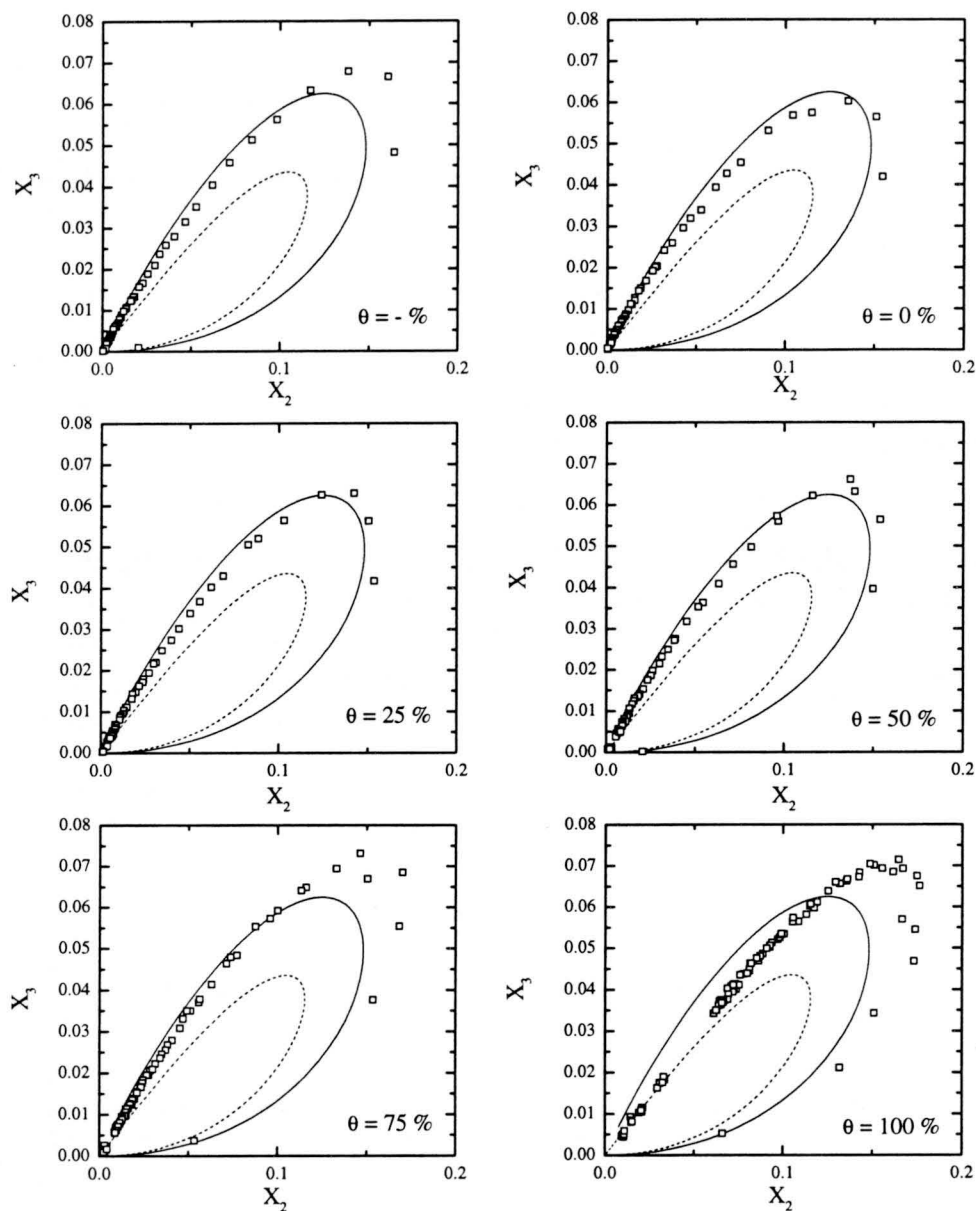


Figura 6.75: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.71. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

son capaces de reproducir los datos.

Escalado temporal

El análisis de las propiedades de escalado de las distribuciones de tamaño comienza con el estudio de la evolución temporal del tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$ representado en la figura 6.76. En todos los casos, se observa un comportamiento en forma de una ley de potencias, tal como lo predice la teoría de escalado para procesos con $\lambda < 1$.

Los exponentes w correspondientes se muestran, gráficamente, en la figura 6.77. A grados de recubrimiento bajos e intermedios, w se encuentra cerca de la unidad lo cual significa un crecimiento lineal del tamaño medio de los agregados. Conforme aumenta el grado de recubrimiento, los exponentes w disminuyen monótonamente, hasta alcanzar valores cerca de 0.5.

El exponente de escalado τ se puede obtener directamente a partir de la distribución de tamaño. Para ello, se representa el número N_n de los distintos agregados como función del tamaño de los mismos a distintos tiempos tal como se muestra en la figura 6.78. En todos los casos, la distribución de tamaño alcanza un comportamiento límite en forma de la ley de potencias, $N_n \sim n^{-\tau}$. Los valores de τ ajustados se recogen en la tabla 6.14. Como se puede observar, τ se incrementa, desde valores cerca de cero, hasta aproximadamente 1.5. Esto parece indicar que los procesos de agregación correspondientes atraviesan una transición gradual de la agregación limitada por difusión a la agregación limitada por reacción, dado que $\tau = 1.5$ se considera un valor típico para procesos de agregación lenta [37]. Sin embargo, esto es bastante sorprendente, dado que la velocidad de agregación disminuye únicamente un factor 5. Normalmente, el régimen de la agregación limitada por reacción se observa para procesos con una velocidad de agregación más de un orden de magnitud inferior al de la agregación limitada por difusión (ver sección 5.2 del capítulo 5 y [37]).

El cálculo de la función de escalado $\Phi(x)$ se realizó usando el procedimiento basado en el exponente de ajuste α que relaciona la función de escalado $s(t)$ con el tamaño medio de los agregados. La figura 6.79 muestra los mejores ajustes obtenidos. Como se puede apreciar en esta figura, todas las distribuciones de tamaño de la presente serie de medidas escalan perfectamente y las funciones de escalado $\Phi(x)$ son, aparentemente, decrecientes. No obstante, la gran dispersión de los datos a argumentos x menores y grados de recubrimientos bajos permite también pensar en una pendiente nula o incluso en funciones $\Phi(x)$ con forma de campana. Esto se traduciría en valores de μ nulos o incluso negativos. No obstante, también aquí lo más evidente y probable es suponer que $\Phi(x)$ sea siempre decreciente y, por lo tanto, μ no

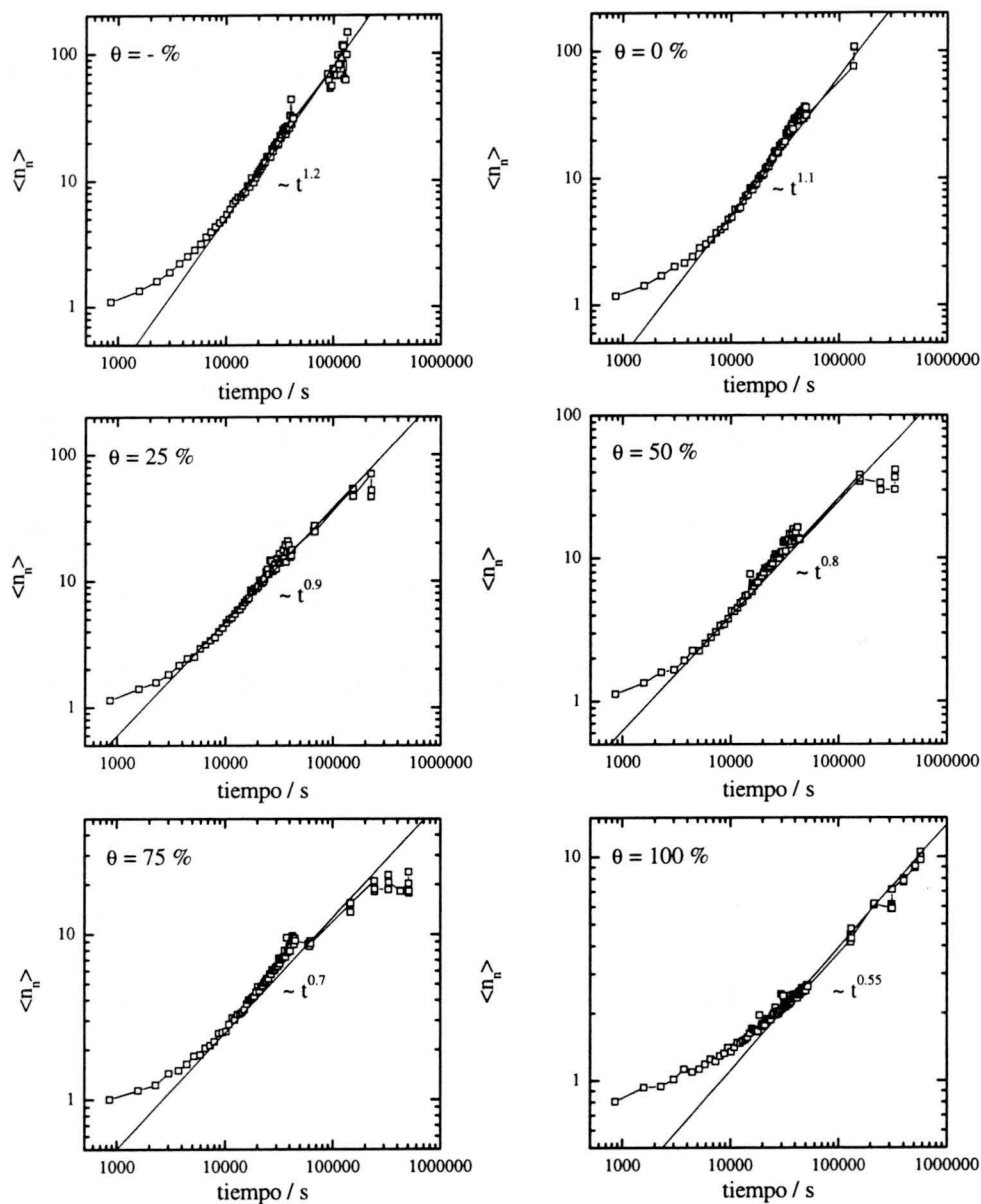


Figura 6.76: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

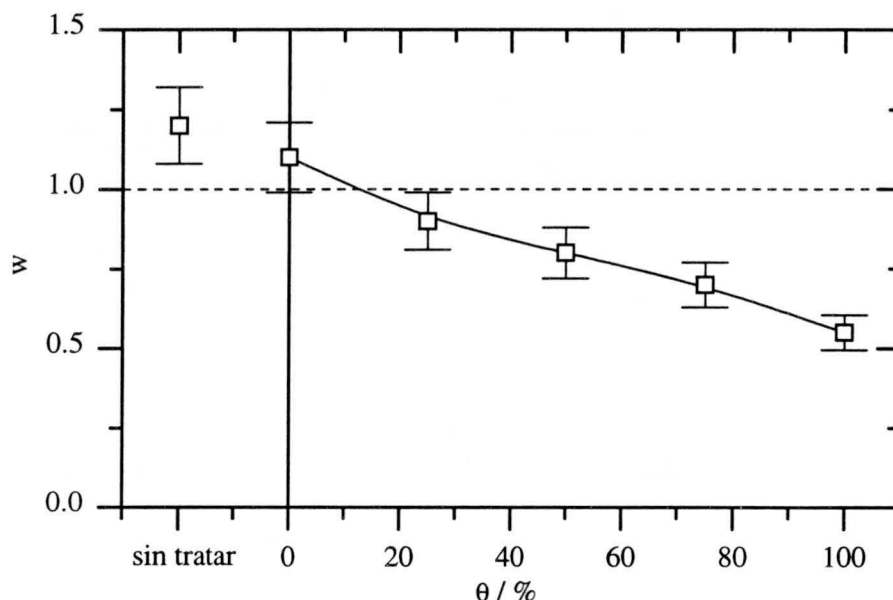


Figura 6.77: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

negativo en todos los casos. De todas formas, los datos experimentales muestran claramente que la pendiente de la función $\Phi(x)$, a argumentos pequeños, incrementa conforme aumenta el grado de recubrimiento, lo cual indica un cambio gradual en las propiedades de escalado temporal, que corresponde a la transición encontrada para el exponente τ .

La figura 6.80 muestra los exponentes de ajuste α como función del grado de recubrimiento. Tal como se espera para procesos agregación rápidos, α es próximo a la unidad a grados de recubrimientos bajos. Conforme incrementa el grado de recubrimiento, α crece monótonamente y alcanza finalmente un valor cerca de 2 predicho por la ecuación 2.130 para $\tau = 1.5$ [37]. También en esta representación, los datos experimentales parecen indicar que existe una transición clara y continua del límite de la agregación rápida al de la agregación lenta.

Para confirmar esta hipótesis de trabajo, es conveniente calcular los valores del exponente de homogeneidad λ a partir de los exponentes w y α según la ecuación 4.20. La figura 6.81 muestra los resultados obtenidos como función del grado de recubrimiento. Sorprendentemente, λ permanece cero a casi a todos los grados de recubrimiento estudiados. Únicamente para las partículas completamente recubiertas se observa un ligero incremento en el valor de λ . Este se puede atribuir a la ralentización de los procesos de agregación correspondientes.

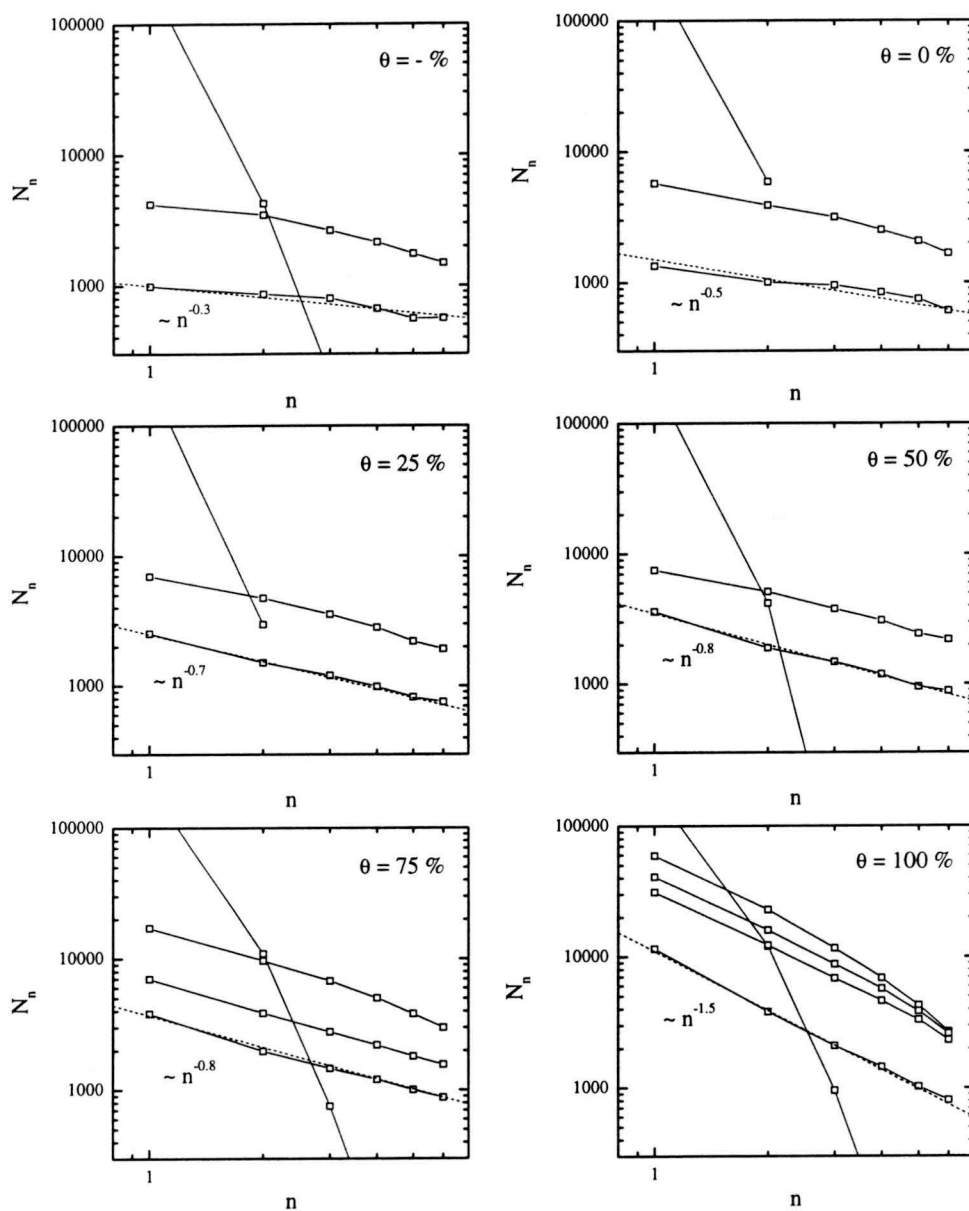


Figura 6.78: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

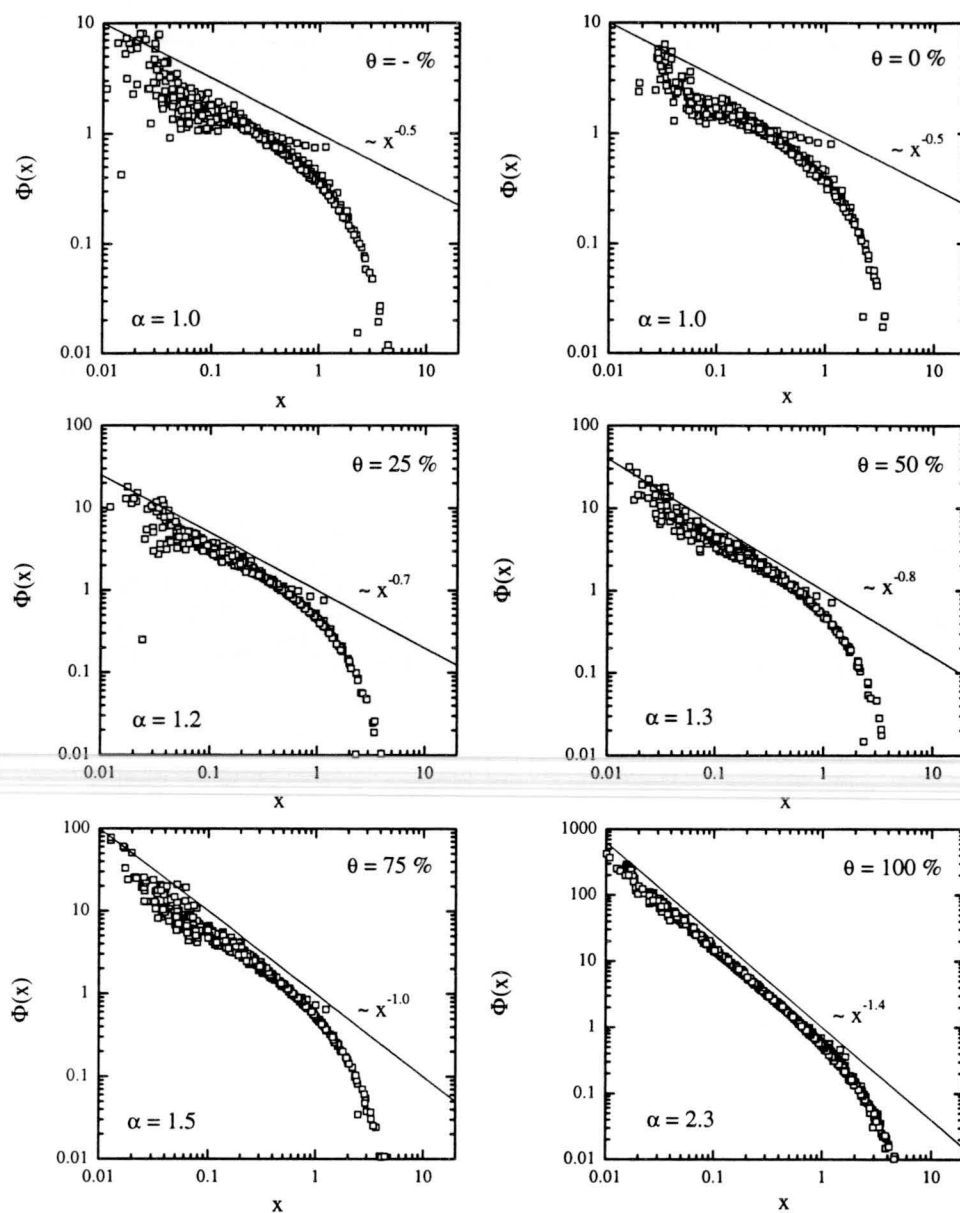


Figura 6.79: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

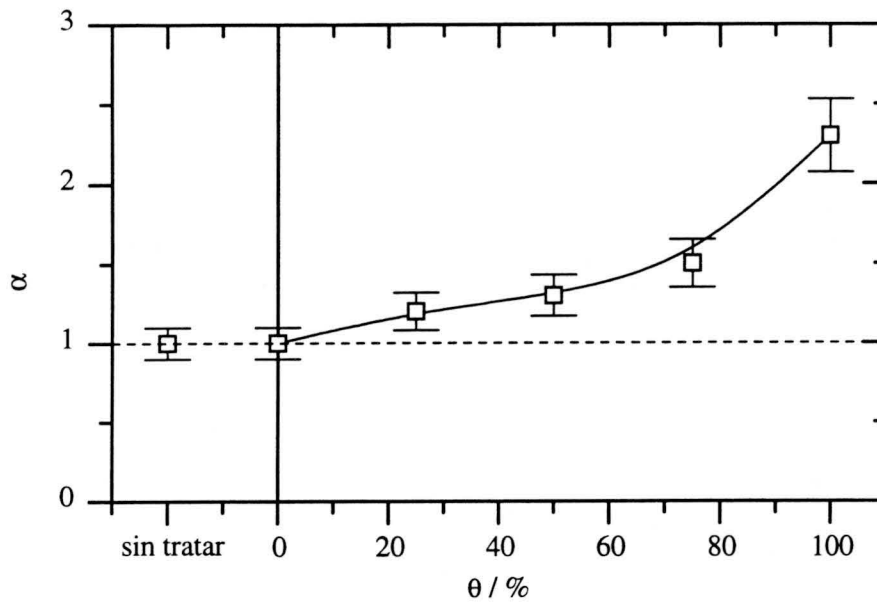


Figura 6.80: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8 agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

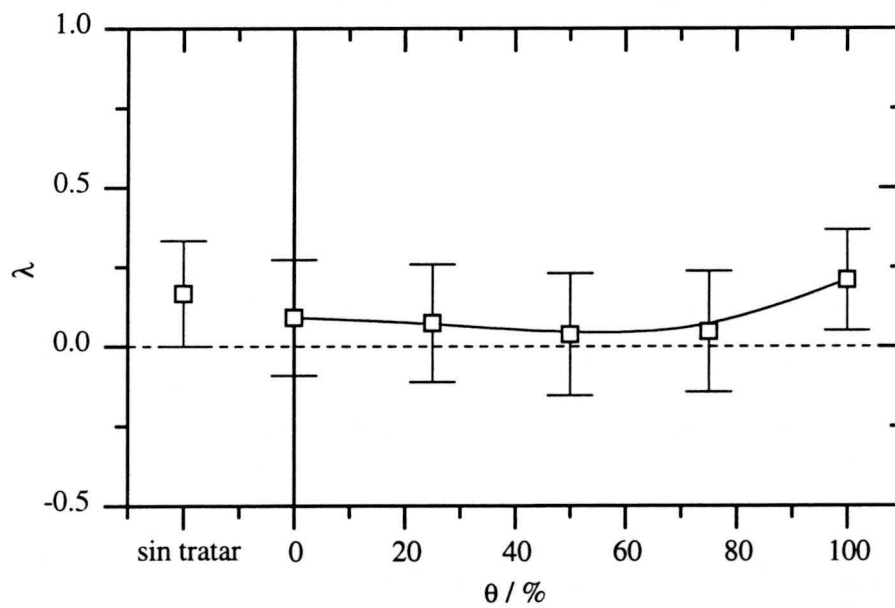


Figura 6.81: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

No obstante, existe también la posibilidad de explicarlo usando el modelo del 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 [125, 126, 127]. Entonces, el recubrimiento efectivo de los agregados disminuye ligeramente al comienzo del proceso de agregación, dado que, a grados de recubrimientos muy elevados, las partículas están forzados a agregar, principalmente, a través del mecanismo de la floculación débil. La disminución del grado de recubrimiento efectivo, conduce a un incremento en la posibilidad para los agregados de encontrarse 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 incrementan conforme aumenta el tamaño de los agregados, lo cual se traduce en un $\lambda > 0$.

Una vez conocidos los valores de τ y λ , se puede acotar el intervalo de los posibles valores del exponente de escalado μ . Para ello, se evalúa la condición de que $\tau < (\lambda + 1)$ para $\mu = 0$ y $\tau = (\lambda + 1)$ para $\mu > 0$. Como se puede ver en la tabla 6.14, la primera condición se cumple dentro de los márgenes de error correspondientes a los grados de recubrimientos por debajo del 50 %. Entonces, se puede concluir que μ presentará valores nulos, únicamente, para partículas con la mitad o menos de su superficie recubiertas por moléculas proteicas.

Discusión y resumen

En esta serie de medidas se estudió la agregación de los complejos AS8/BSA a pH 5.0 y una concentración electrolítica de 1.0 M. Bajo estas condiciones experimentales, se espera que las partículas no recubiertas agreguen en el régimen de agregación limitada por difusión. Al pH elegido, las moléculas proteicas adsorbidas se encuentran en su punto isoeléctrico y, por lo tanto, no alteran el estado de carga de los complejos partícula/proteína. La única influencia de la proteína adsorbida sobre los mecanismos de agregación que se puede predecir fácilmente es la ralentización de los procesos, causada por interacciones electroestéricas repulsivas de corto alcance.

Los resultados experimentales confirman que las partículas no recubiertas por proteína o con un grado de recubrimiento bajo, agregan muy cerca del límite de agregación limitada por difusión. Esta observación se basa el hecho de que las distribuciones de tamaño se pueden describir bastante bien mediante la solución del kernel constante. También las constante cinéticas se

Tabla 6.14: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 5.0 y 1.0 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≈ 0
0	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.09 ± 0.18	≈ 0
25	0.9 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.07 ± 0.19	≈ 0
50	0.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.04 ± 0.19	≥ 0
75	0.7 ± 0.1	1.5 ± 0.2	0.8 ± 0.1	0.05 ± 0.19	≥ 0
100	0.55 ± 0.06	2.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.21 ± 0.16	≥ 0

encuentran muy cerca del valor límite generalmente aceptado para procesos de agregación rápida. Lo mismo ocurre con el exponente de escalado λ que se encuentra muy cerca de cero. La única diferencia con el régimen de agregación limitada por difusión consiste en los valores del exponente de escalado μ no negativos. No obstante, existen indicios que permiten, incluso, pensar en valores negativos para este parámetro.

A grados de recubrimientos intermedios, donde los complejos están forzados a agregar principalmente en configuración de agregación por puenteo, las distribuciones de tamaño mantienen características muy parecidas a las de agregación rápida. Aunque las constantes cinéticas de agregación disminuyan ligeramente, la probabilidad para la formación de un enlace estable en configuración de puenteo γ prácticamente no se aleja de la unidad. También en algunas de las propiedades de escalado temporal, como los exponentes w , τ y α se observan cambios considerables. No obstante, estos cambios tampoco se reflejan en los valores de los exponentes fundamentales de escalado, λ y μ . Esta situación se acentúa conforme aumenta el grado de recubrimiento.

Para las partículas completamente recubiertas, los exponentes τ y α alcanzan finalmente los valores encontrados por otros autores para procesos de agregación limitada por reacción. Esto se produce a pesar de que, tanto la velocidad de agregación, como la probabilidad para la formación de un enlace estable en configuración de floculación débil, disminuyen únicamente un factor cinco. Además, se observa sólo un ligero aumento en el valor del expo-

nente λ que se puede justificar, incluso, mediante el modelo del recubrimiento efectivo.

Uno de los objetivos de la presente serie de medidas fue obtener información sobre la influencia de la concentración iónica en los procesos de agregación de los complejos partícula/proteína. Para ello, se comparan los resultados de esta serie con los de la serie III, realizada con las mismas muestras y bajo condiciones experimentales muy parecidas. La única diferencia entre ambas series de medidas reside en la concentración electrolítica que fue de 1.0 M KCl para la presente serie y de 0.1 M KCl para la serie III.

El primer aspecto de esta comparación se concentra en la constante inicial de agregación representada en las figuras 6.29 y 6.73. Como se puede observar en estas gráficas, las constantes cinéticas k_{11} a grados de recubrimiento bajos e intermedios son siempre ligeramente más pequeños a la concentración salina inferior. Aunque estas diferencias por si solas no son significativas, si lo es la tendencia que se reproduce perfectamente en ambos casos. Esto significa que bajas cantidades de proteína adsorbida tienen el mismo efecto sobre los procesos de agregación a ambas concentraciones electrolíticas. El ligero descenso en la velocidad de agregación se atribuye, generalmente, a un incremento en las interacciones repulsivas de origen electrostático.

A grados de recubrimientos más elevados, la situación se invierte y aquí, los sistemas experimentales agregan más rápidamente a menor concentración salina. Una posible explicación para esta observación, no esperada, consiste en considerar que la intensidad de las interacciones electroestéricas entre dos capas de proteínas adsorbidas se incrementa con la concentración salina, es decir, conforme se apantalla la carga del sistema. Este efecto ha sido también observado por otros autores [122, 132], y explicado considerando que las fuerzas de hidratación pueden reestabilizar un sistema partícula/BSA que se coagula a fuerzas iónicas menores.

El efecto de la concentración salina sobre el mecanismo de puenteo se estudia mejor a través de la probabilidad γ para la formación de un enlace estable en esta configuración. A 0.1 M KCl se obtiene $\gamma = 0.66$, mientras que a 1.0 M KCl γ es 0.96. Esto significa que la compresión de la doble capa eléctrica de los complejos partícula/proteína ayuda claramente a la formación de puentes de proteína.

El efecto de la concentración electrolítica sobre las propiedades de escalado temporal de las distribuciones de tamaño se discutirá a través del exponente λ . Como se puede observar en las figuras 6.37 y 6.81, λ se encuentra en términos generales bastante cerca de cero a ambas concentraciones iónicas. Esto indica que los procesos de agregación correspondientes se desarrollan en un régimen muy próximo al de la agregación limitada por difusión. En ambos casos, las velocidades de agregación nunca son más de cinco veces

menores que el valor límite para los procesos de agregación rápida. Las pequeñas desviaciones del valor cero se explicaron, en ambos casos, en base al modelo del recubrimiento efectivo. Este modelo requiere que, por lo menos una de las probabilidades de formación de un enlace en las configuraciones agregación, puenteo y floculación débil predomine sobre las demás.

La influencia de la densidad de carga superficial de las partículas soporte sobre los distintos mecanismos de agregación se estudiará comparando los resultados de la presente serie con los de la serie V. Esta serie se realizó en las mismas condiciones experimentales usando como partículas soporte el sistema AS2, que dispone de una densidad de carga superficial, aproximadamente, tres veces mayor que la de las partículas AS8.

Como se puede observar en las figuras 6.51 y 6.73, la dependencia de la velocidad de agregación con el grado de recubrimiento es muy parecido para ambos tipos de partículas soporte. Únicamente al grado de recubrimiento 100 % se detecta una diferencia bastante considerable. Esto implica que la densidad de carga superficial de las partículas soporte no juega papel importante alguno a grados de recubrimientos bajos e intermedios. Para las partículas completamente recubiertas, se observa que las más cargadas agregan con una velocidad, aproximadamente, 3 veces mayor que aquellas partículas con menos carga superficial. Esto implica que, en este caso, la intensidad de las interacciones repulsivas de tipo electroestérico es mayor, a menor densidad de carga superficial de las partículas soporte. Un comportamiento muy parecido se detectó estudiando la influencia de la concentración salina. En este caso se observó que la intensidad de las interacciones electroestéricas entre dos capas de proteínas adsorbidas aumenta conforme se apantalla la carga del sistema.

La influencia de la densidad de carga superficial sobre el mecanismo de puenteo se puede estudiar con más facilidad a través de la probabilidad γ para la formación de un enlace estable en esta configuración. Aquí se obtienen valores de $\gamma = 0.50$ para las partículas soporte AS2 y $\gamma = 0.96$ para las partículas AS8. Esto significa que la probabilidad para la formación de un puente de proteína entre dos partículas aumenta, tal como se espera, conforme disminuye la carga superficial. Un resultado muy parecido se obtuvo apantallando la carga del sistema, incrementando la concentración salina de la fase acuosa.

La influencia de la densidad de carga superficial sobre las propiedades de escalado se puede estudiar comparando los valores obtenidos para el exponente de homogeneidad λ . En las figuras 6.59 y 6.81 se observa que, a todos los grados de recubrimiento, el valor de λ se encuentra muy cerca de cero para ambos sistemas. Esto implica que, a altas concentraciones iónicas, la influencia de la densidad de carga superficial de las partículas soporte sobre

los parámetros fundamentales de escalado temporal es prácticamente despreciable. Este efecto se debe, probablemente, a la velocidad relativamente elevada de los procesos de agregación correspondientes, lo cual significa que estos no se encuentran muy lejos del régimen de agregación limitada por difusión. Únicamente al grado de recubrimiento 100 %, se detecta una diferencia apreciable para el valor de λ . Esta se debe al incremento de λ para el sistema AS8, que a su vez está causado por la disminución de la velocidad de agregación existente en este caso.

6.3.8 Serie VIII: AS8/BSA a 1.0 M KCl y pH 9.0

La última serie de medidas de este capítulo está dedicada al estudio de la agregación de los complejos AS8/BSA a pH 9.0 y una concentración electrolítica de 1.0 M KCl. Bajo estas condiciones experimentales, la doble capa eléctrica asociada a la superficie de los complejos se encuentra completamente comprimida y, por consiguiente, las interacciones de origen electrostático quedan prácticamente anuladas. Esto implicaría que las partículas sin proteína adsorbida agregarían en el régimen de agregación limitada por difusión. Para las partículas con moléculas proteicas adsorbidas en la superficie, se espera que las interacciones partícula-proteína y proteína-proteína se vean afectadas por la carga neta negativa que presentan las moléculas de BSA a un pH por encima de su punto isoeléctrico.

Distribuciones de tamaño obtenidas

La figura 6.82 recoge las distribuciones de tamaño obtenidos mediante el dispositivo SPOS a distintos grados de recubrimiento con moléculas de BSA. Ya a simple vista se pueden detectar algunas características fundamentales de los datos experimentales. Por ejemplo, los procesos de agregación de las partículas sin recubrir y de las partículas con grados de recubrimiento bajos se desarrollan de una manera muy rápida. Además, las curvas correspondientes a los distintos tipos de agregados se unen muy poco después del comienzo de la reacción. Este comportamiento es muy típico para procesos de agregación limitada por difusión.

A grados de recubrimientos intermedios, se detecta que las distintas curvas empiezan a separarse y los procesos ocurren a una escala de tiempo más larga. En el caso extremo de las partículas completamente recubiertas, las curvas alcanzan un comportamiento límite durante el cual las distintas curvas de la distribución de tamaño mantienen una distancia constante. Esta observación, junto con la velocidad de agregación tan reducida, demuestra claramente que este proceso se encuentra ya muy lejos del límite de la agre-

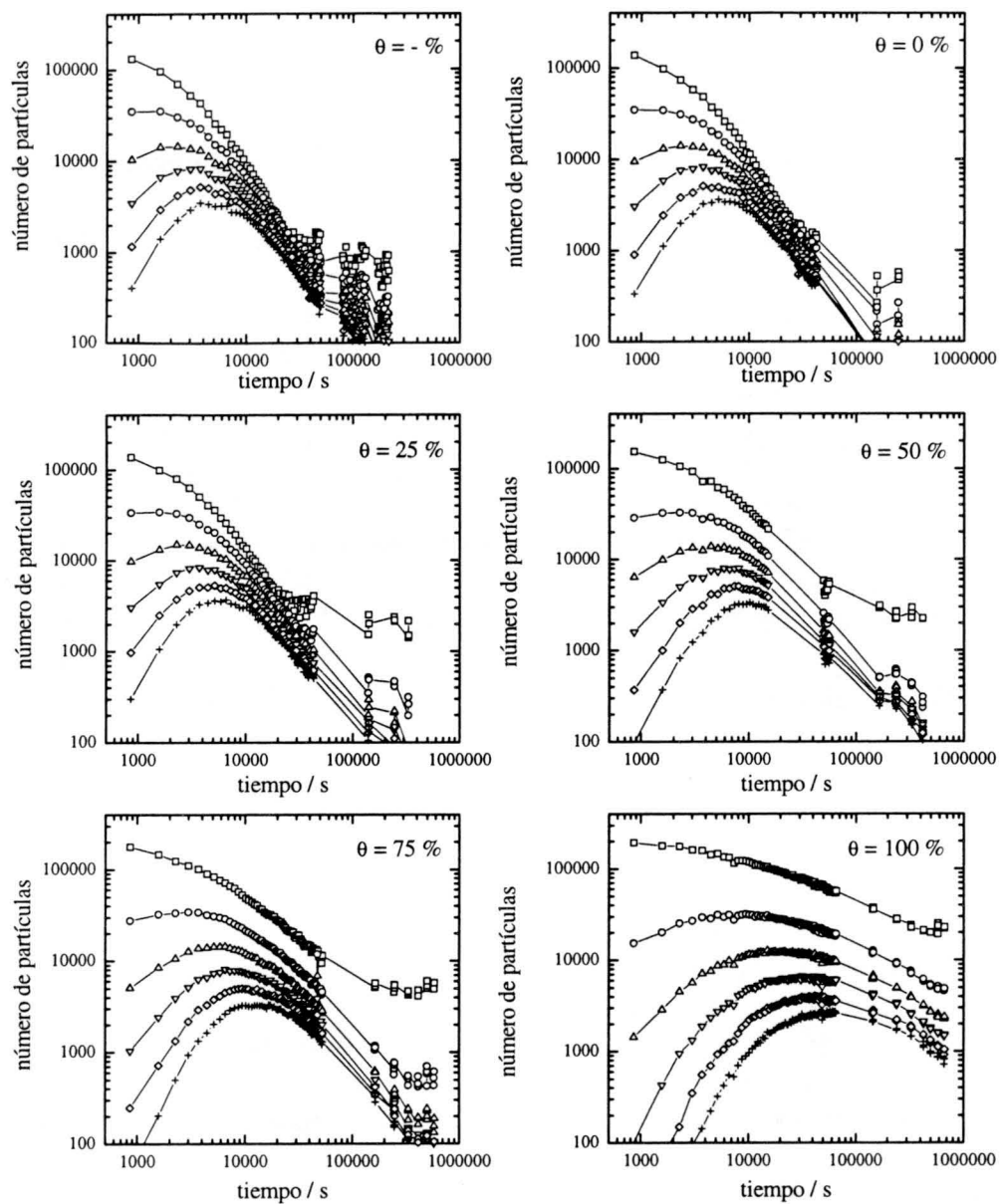


Figura 6.82: Evolución temporal de la distribución de tamaño para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Los datos de (\square) hasta ($+$) corresponden a monómeros hasta hexámeros, respectivamente.

gación limitada por difusión. Resumiendo estas observaciones, se puede concluir que existe una clara transición del régimen de agregación limitada por difusión a otro régimen de agregación diferente.

Constante inicial de agregación

Como en las series anteriores, la constante inicial de agregación se obtiene representando la inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo. La figura 6.83 muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar, las curvas de esta figura presentan un comportamiento inicialmente lineal para los sistemas con grados de recubrimientos bajos e intermedios. Esto implica que la solución del kernel constante describe el comienzo de los procesos de agregación correspondientes, tal como se espera para procesos ocurren cerca del límite de la agregación limitada por difusión.

A grados de recubrimientos elevados, las curvas muestran un comportamiento claramente no lineal, lo cual no sólo dificulta el ajuste de la pendiente inicial, sino también significa que los primeros instantes de los procesos de agregación correspondientes no se pueden describir mediante la solución del kernel constante. Por lo tanto, las pendientes ajustadas se deben considerar, únicamente, como una buena aproximación con márgenes de error considerables. Además, es evidente que existe un cambio en la cinética de los procesos correspondientes.

Las constantes cinéticas, k_{11} , calculadas a partir de las pendientes ajustadas se representan en la figura 6.84 como función del grado de recubrimiento. En ausencia de moléculas proteicas, k_{11} se encuentra cerca del valor límite para procesos de agregación rápida. En presencia de moléculas proteicas adsorbidas, la constante cinética, k_{11} , disminuye monótonamente conforme aumenta el grado de recubrimiento, alcanzado finalmente valores aproximadamente 10 veces menores que en ausencia de proteína. Evidentemente, esto demuestra que la presencia de moléculas proteicas en la superficie de las partículas dificulta seriamente la agregación. De los datos presentados en la sección 5.2 sobre la agregación inducida por apantallamiento de la carga superficial, se puede deducir que los procesos de agregación con una velocidad de, aproximadamente, una décima parte del valor límite, se encuentran justamente en una zona entre los regímenes límite de la agregación limitada por difusión y reacción.

Las probabilidades de formación de un enlace estable en las configuraciones de agregación, puenteo y floculación débil se pueden extraer de los datos cinéticos de la figura 6.84 ajustando una curva teórica según la ecuación 2.207. Los parámetros de ajuste obtenidos se recogen en la tabla 6.15.

El valor $\alpha = (1.14 \pm 0.12)$, obtenido para la probabilidad de formación

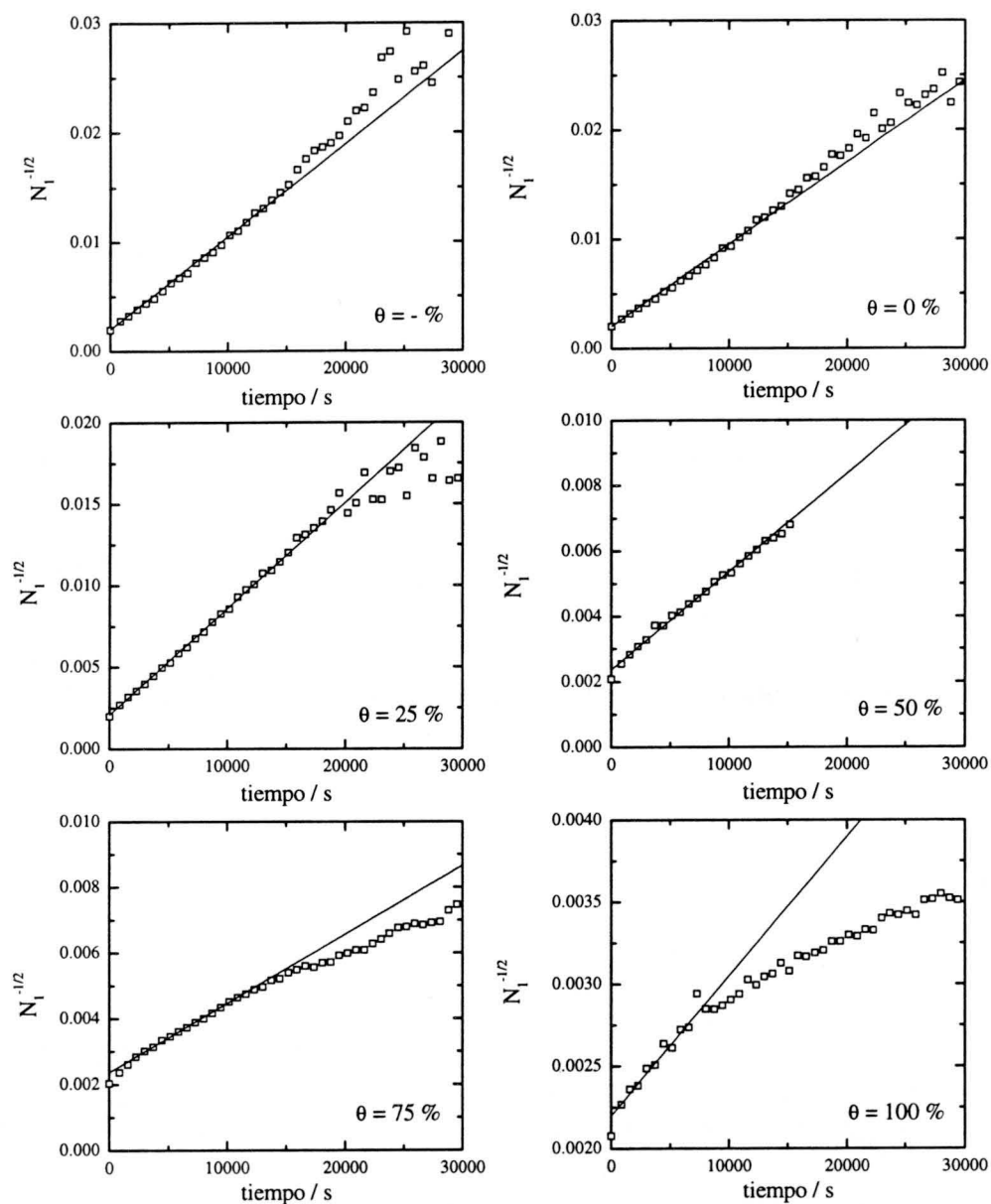


Figura 6.83: Inversa de la raíz cuadrada del número de monómeros como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. De la pendiente ajustada se obtiene la constante inicial de agregación k_{11} .

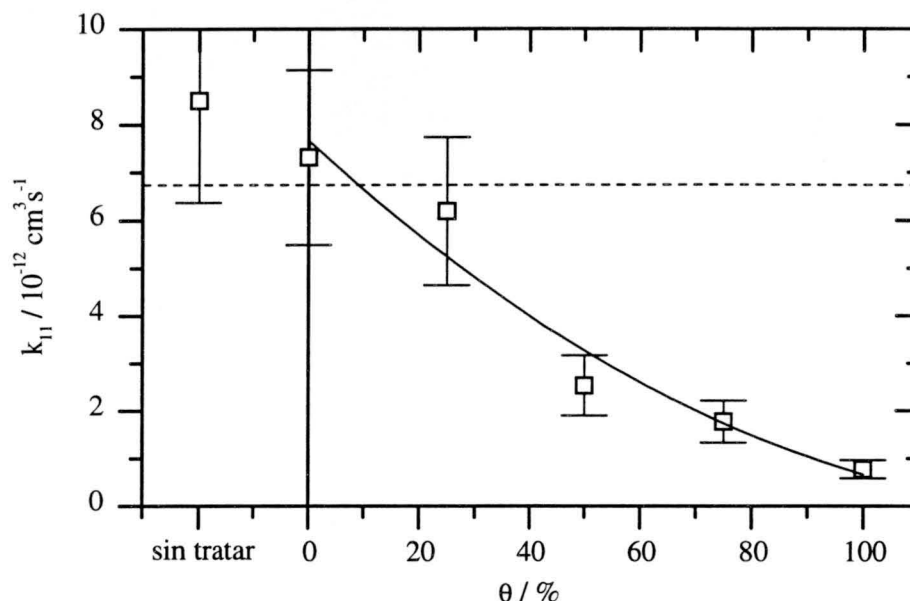


Figura 6.84: Constante inicial de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl. La línea continua representa el mejor ajuste según la ecuación 2.207. La línea discontinua indica el valor esperado para los procesos de agregación rápida.

de un enlace estable entre dos partículas no recubiertas demuestra que, en ausencia de moléculas proteicas adsorbidas, las interacciones repulsivas están eliminadas lo máximo posible. Esto vuelve a confirmar que las partículas con grados de recubrimientos bajos agregan en un régimen muy cerca de la agregación limitada por difusión.

La probabilidad para la formación de un enlace estable en configuración de puenteo, $\gamma = (0.35 \pm 0.22)$, significa que puentes de proteína se forman, solamente, en un tercio de todos los choques en esta configuración. Esto denota que la presencia de una capa proteica en una de las dos superficies, involucradas en una colisión entre dos agregados, dificulta la formación de un puente de proteína. Para entender este efecto ha de considerarse que al pH de esta serie de medidas, las moléculas de BSA adsorbidas están cargadas negativamente. Esto hecho no favorece la adsorción en la superficie libre, que también se encuentra cargada negativamente. Por lo tanto, se puede llegar a pensar que, tampoco a altas concentraciones iónicas, las interacciones de origen electrostático son despreciables.

El mejor ajuste para la probabilidad de formación de un enlace estable entre dos superficies recubiertas conduce a $\beta = (0.10 \pm 0.12)$. Este valor

Tabla 6.15: Probabilidades de unión correspondientes a los distintos mecanismos de agregación para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

α	1.14 ± 0.12
β	0.10 ± 0.12
γ	0.35 ± 0.22

tan bajo significa que, tan solo, una décima parte de todos los choques en configuración de floculación débil resulta en una unión estable entre las dos partículas involucradas. Por lo tanto, se puede concluir que las interacciones repulsivas de origen electroestérico, impiden la agregación casi por completo. También ha de considerarse la posibilidad de la existencia de las interacciones residuales de origen electrostático discutidas en el párrafo anterior. Además, el avance de la agregación puede estar causado por la posible desorción de las moléculas de BSA a tiempos largos y los resultantes "parches" libres en la superficie de los complejos [125, 126, 127].

Comparación con soluciones analíticas

En las figuras 6.85 y 6.86 se representa la concentración normalizada de un determinado tipo de agregado como función de la concentración del siguiente agregados más pequeño, junto con las correspondientes soluciones analíticas de los kernel constante y suma. Como era de esperar, la solución del kernel constante describe, satisfactoriamente, los procesos la agregación rápida a grados de recubrimientos bajos. A grados medio altos, ninguna de las dos soluciones es capaz de reproducir las curvas, lo cual indica que los procesos de agregación correspondientes se encuentran ya bastante lejos del régimen de agregación rápida. Las distribuciones de tamaño presentan características del kernel suma tan solo para las partículas completamente recubiertas a tiempos largos.

Escalado temporal

El estudio de las propiedades del escalado temporal comienza con el análisis de la evolución temporal del tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$, mostrado en escala logarítmica en la figura 6.87. A todos los grados de recubrimientos estudiados se observa un comportamiento asintótico lineal correspondiente a

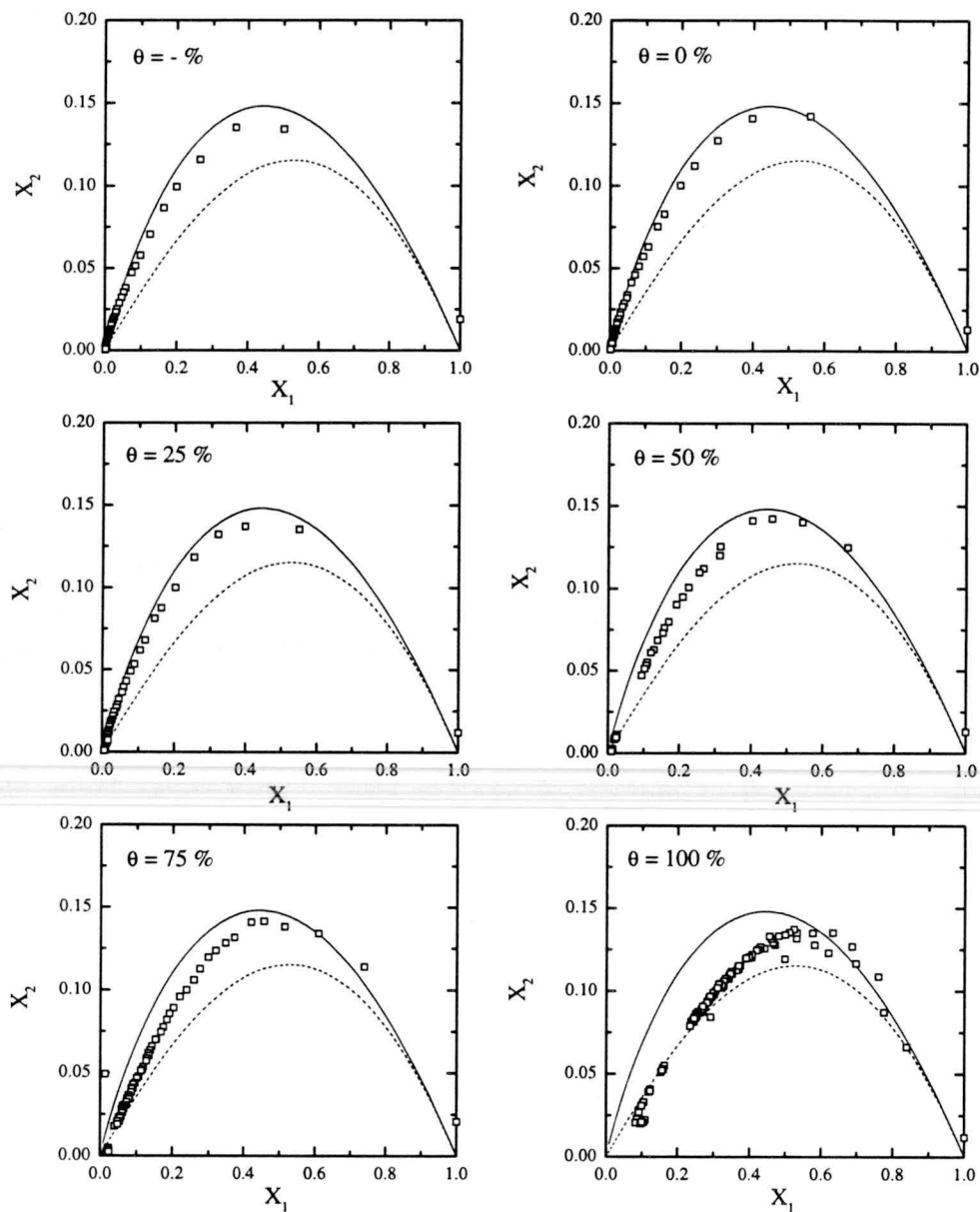


Figura 6.85: Número normalizado de dímeros en función del número normalizado de monómeros para los datos de la figura 6.82. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

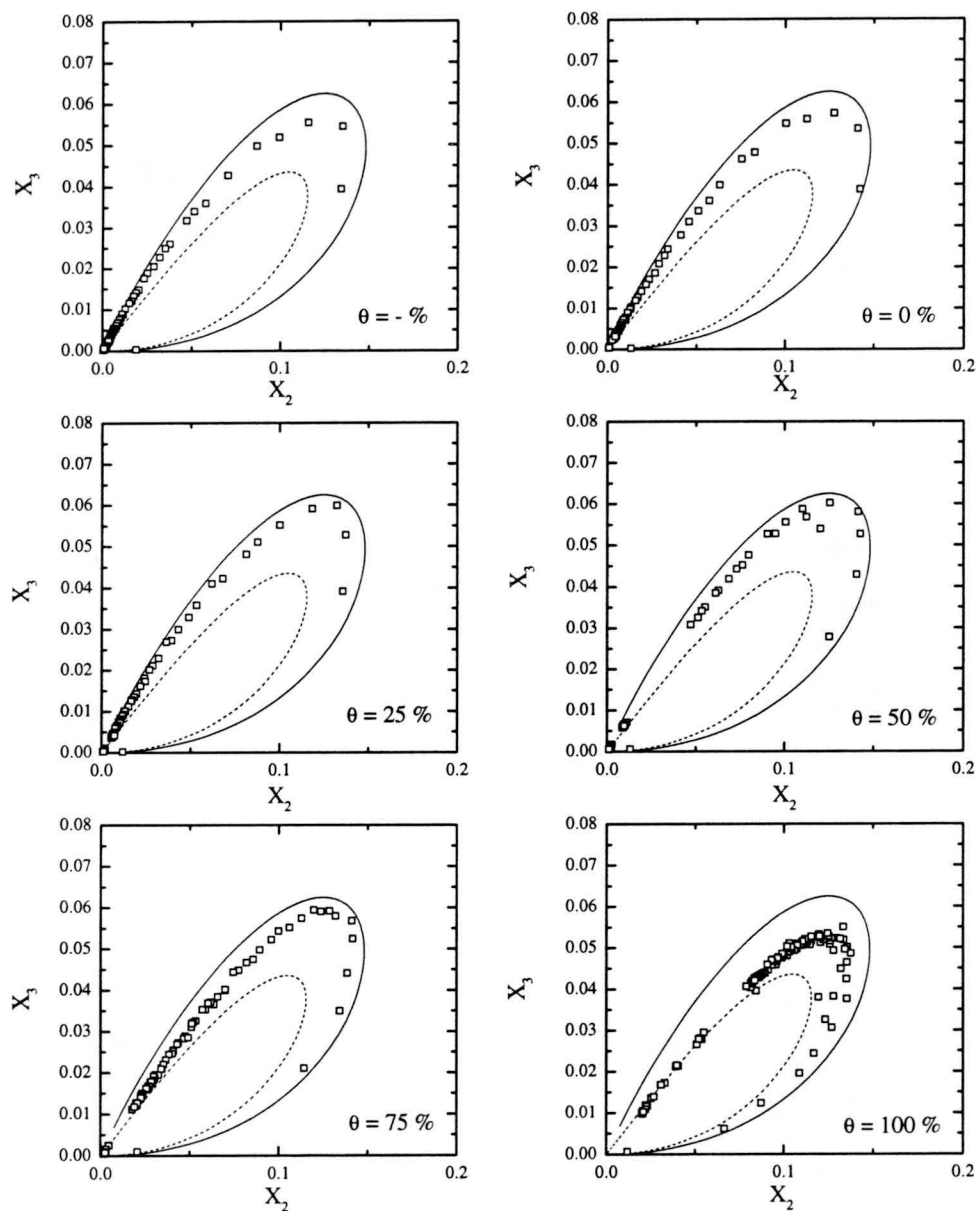


Figura 6.86: Número normalizado de trímeros en función del número normalizado de dímeros para los datos de la figura 6.82. Las líneas continuas y discontinuas representan las soluciones correspondientes a los kernel constante (—) y suma (- - -), respectivamente.

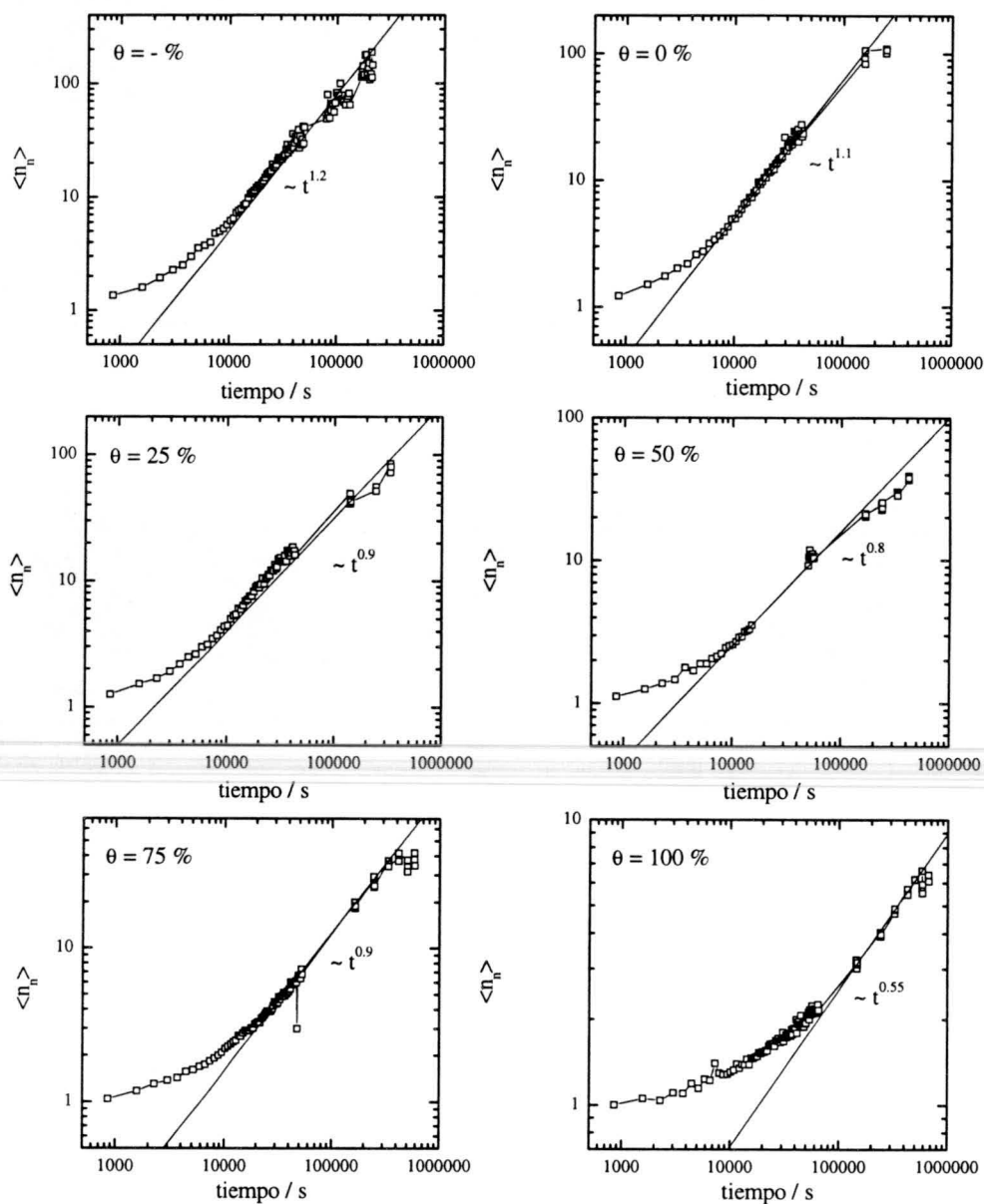


Figura 6.87: Número medio de monómeros por agregado $\langle n_n \rangle$ como función del tiempo para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA.

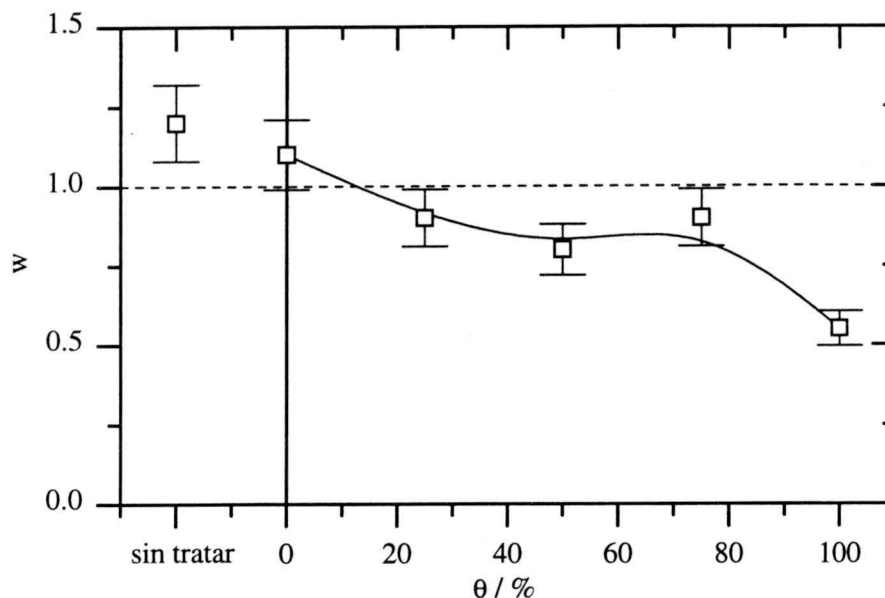


Figura 6.88: Exponente w como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

la ley de potencias, $\langle n_n \rangle \sim t^w$. Esto indica que las distribuciones de tamaño alcanzan límite de escalado temporal.

Los exponentes w ajustados, se recogen, de forma gráfica, en figura 6.88. Como se puede observar, w disminuye monótonamente desde valores cerca de la unidad hasta aproximadamente 0.5, conforme aumenta el grado de recubrimiento, produciéndose el cambio más pronunciado para las partículas completamente recubiertas.

La determinación del exponente τ se basa en el comportamiento límite de la distribución de tamaño N_n a tiempos largos para la cual la teoría de escalado temporal predice un comportamiento asintótico como ley de potencias, $N_n \sim n^{-\tau}$ para distribuciones con valores de μ no negativos. La figura 6.89 muestra la distribución de tamaño N_n como función del tamaño n de los agregados a distintos tiempos. A todos los grados de recubrimientos se observa el comportamiento predicho.

Los valores ajustados para el exponente τ se resumen en tabla 6.16. Como se puede observar, existe una clara tendencia para τ a aumentar con el grado de recubrimiento hasta alcanzar un valores de 1.5 en el caso de partículas completamente recubiertas por moléculas proteicas, un valor límite mencionado en la bibliografía para procesos de agregación lenta [37].

El punto clave del análisis de las propiedades de escalado temporal consiste en la obtención de la función de escalado $\Phi(x)$, según el procedimiento

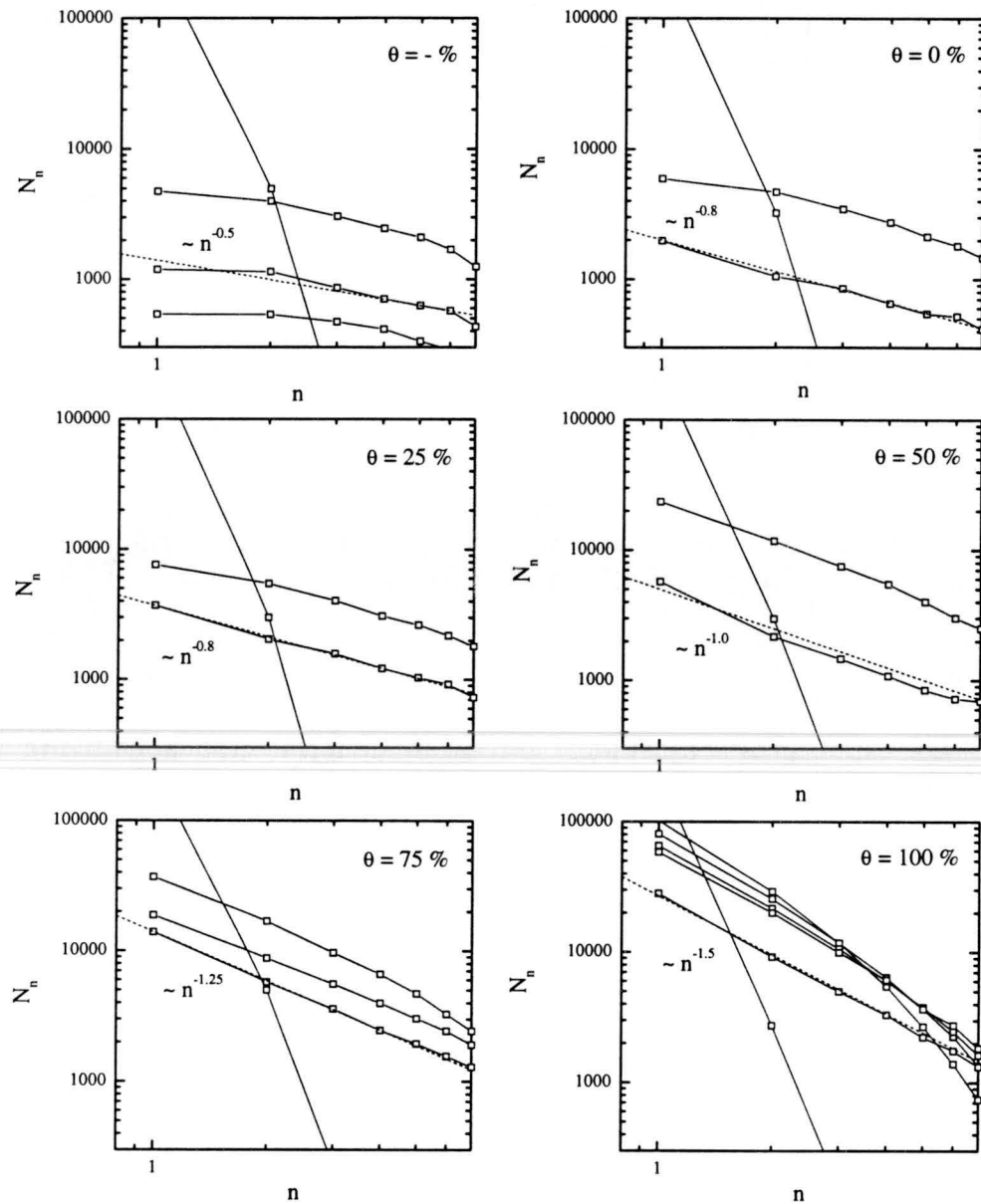


Figura 6.89: Distribución de tamaño N_n como función del tamaño de los agregados a distintos tiempos.

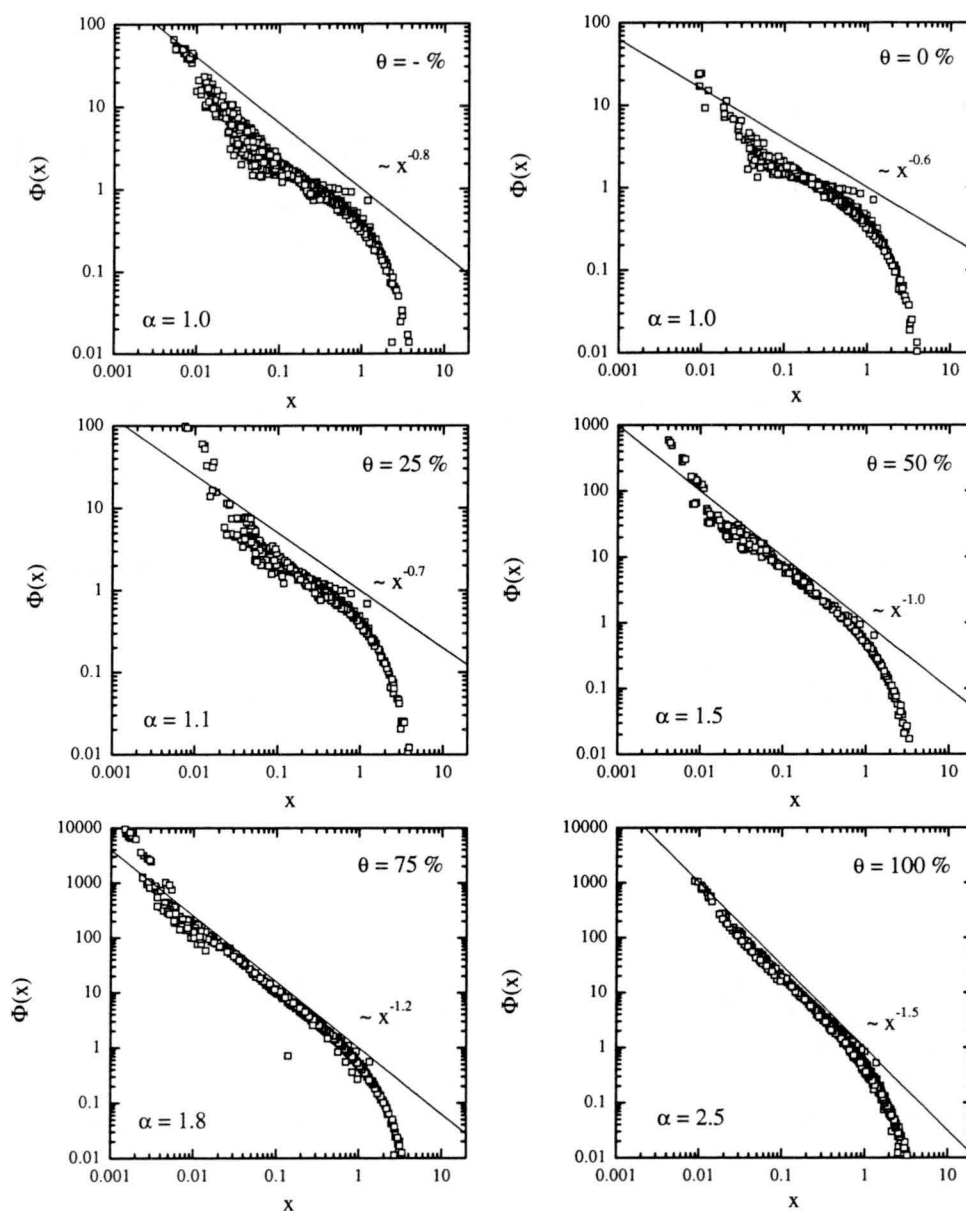


Figura 6.90: Función de escalado $\Phi(x)$ para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl, con distintos grados de recubrimiento con BSA. Las líneas continuas representan la tendencia para argumentos pequeños.

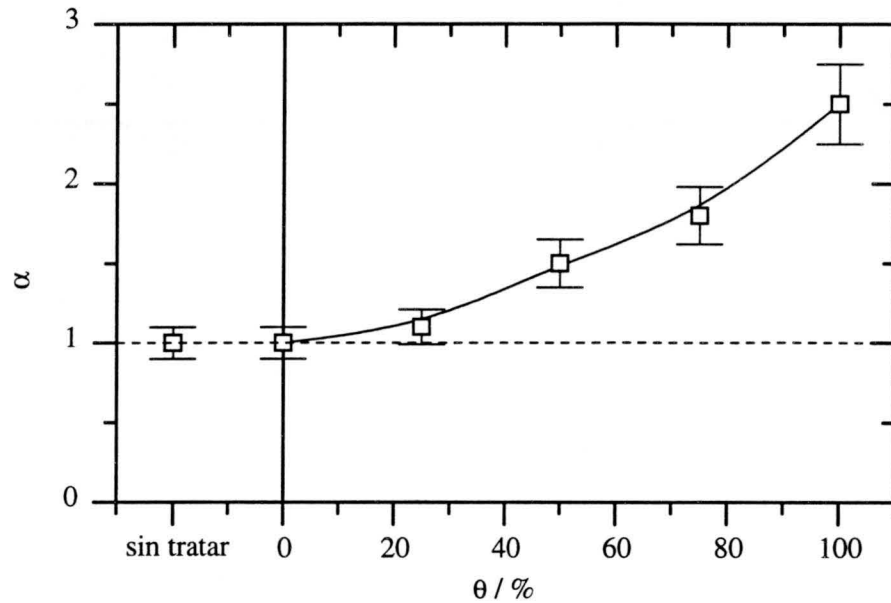


Figura 6.91: Exponente α como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8 agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

basado en el exponente α . Los mejores ajustes, obtenidos para $\Phi(x)$, se muestran en la figura 6.90. Como se puede apreciar en esta figura, las distribuciones de tamaño escalan a todos los grados de recubrimientos estudiados.

El comportamiento de la distribución de escalado $\Phi(x)$ es siempre decreciente lo cual implica $\mu \geq 0$. Tal como predice la teoría de escalado temporal, el valor absoluto de la pendiente de $\Phi(x)$, a argumentos pequeños, incrementa de la misma manera que el exponente τ . Únicamente, a grados de recubrimientos bajos, la gran dispersión de los datos experimentales a argumentos pequeños no permite determinar la pendiente inicial con certeza.

Los valores del exponente de ajuste α , utilizados para obtener los mejores ajustes para la función de escalado $\Phi(x)$, se representan en la figura 6.91 como función del grado de recubrimiento. A grados de recubrimientos bajos, se obtienen valores muy cerca de unidad. Esto implica que la función de escalado $s(t)$ es directamente proporcional al tamaño medio de los agregados $\langle n_n \rangle$, tal y como se espera para procesos de agregación limitada por difusión. A grados de recubrimientos mayores, los valores de α aumentan monótonamente hasta alcanzar valores por encima de dos. Esto deja claro que los procesos se están alejando del régimen de agregación rápida y entrando en el de la lenta.

La interpretación de los resultados se realiza mejor a través del exponente de homogeneidad λ , definida como función de w y α por la ecuación 4.20. Los resultados obtenidos se representan en la figura 6.92. En ausencia de

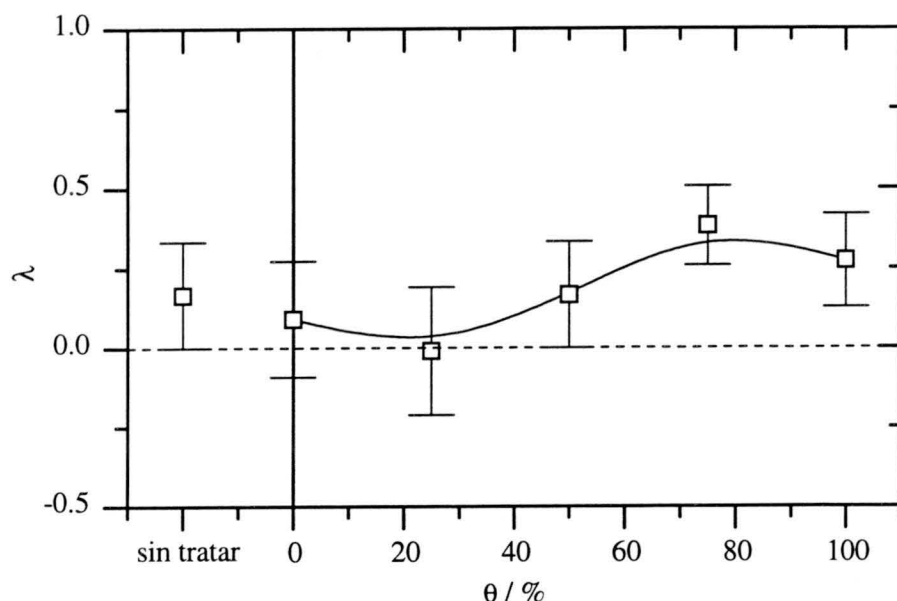


Figura 6.92: Exponente de homogeneidad λ como función del grado de recubrimiento con BSA para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

moléculas proteicas, el valor de λ se encuentra muy cerca de cero, tal y como se espera para procesos de agregación limitados por difusión. A grados de recubrimiento bajos, se observa para λ una ligera tendencia a bajar. Este efecto se puede entender en base al modelo de recubrimiento efectivo. A grados de recubrimientos bajos, las partículas chocan, principalmente, con dos partes de su superficie no recubiertas con moléculas proteicas. Como se mostró en los apartados anteriores, los enlaces en esta configuración se forman con la probabilidad unidad, mientras que los enlaces en configuración de puenteo lo hacen únicamente en un tercio de los casos. Esto significa que el recubrimiento efectivo de los agregados formados se incrementa conforme estos crecen. Por consiguiente, aumenta la proporción de choques en configuración de puenteo. Esto implica que la velocidad de agregación disminuye, dado que la probabilidad de unión en configuración de puenteo es menor que la en configuración de agregación. Así pues, los agregados de mayor tamaño formados por partículas poco recubiertas son menos reactivos que los agregados, formados por partículas sin moléculas proteicas adsorbidas, siendo justamente esto lo que significa una disminución en el valor de λ .

A grados de recubrimiento más elevados se aprecia que el valor de λ aumenta y alcanza valores del orden de 0.4. Esta observación no es de extrañar, dado que, en esta región, la velocidad de agregación disminuye hasta un fac-

Tabla 6.16: Resumen de los exponentes de escalado como función del grado de recubrimiento para la muestra AS8, agregada a pH 9.0 y 1.0 M de KCl.

θ (%)	w	α	τ	λ	μ
sin tratar	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≈ 0
0	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.09 ± 0.18	≥ 0
25	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.8 ± 0.1	-0.01 ± 0.20	≥ 0
50	0.8 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.0 ± 0.1	0.17 ± 0.17	≥ 0
75	0.9 ± 0.1	1.8 ± 0.2	1.25 ± 0.13	0.38 ± 0.12	≥ 0
100	0.55 ± 0.06	2.5 ± 0.3	1.5 ± 0.2	0.27 ± 0.15	≥ 0

tor 10, lo que implica que los procesos de agregación se están acercando al régimen de agregación lenta, con el incremento correspondiente del exponente λ .

Ha de destacarse que el incremento de λ es menor de lo que se espera. Esto se puede comprobar comparando de las figuras 5.17 y 5.27 correspondientes al estudio de la agregación por apantallamiento de la carga superficial. De esta comparación se obtiene que a un factor de estabilidad de 10 correspondería un exponente λ cercano a 0.6. Esta aparente discrepancia se puede explicar en base al modelo del recubrimiento efectivo, ya que también a grados de recubrimiento elevados existe un mecanismo predominante que justifica la disminución de λ .

El análisis de las propiedades de escalado temporal finaliza con la determinación del exponente μ . Como se puede ver en la tabla 6.16, la relación $\tau < (\lambda + 1)$ se cumple con certeza, únicamente, para las partículas no tratadas. Sólo en este caso, se puede deducir que $\mu \approx 0$. En los demás casos, se observa $\tau \approx (\lambda + 1)$, lo cual implica $\mu \geq 0$.

Discusión y resumen

La última serie de medidas del presente capítulo corresponde a la agregación de los complejos AS8/BSA a pH 9.0 y una concentración electrolítica de 1.0 M KCl. Estudiando la cinética de los procesos en función del grado de recubrimiento se pretendía obtener información sobre los distintos mecanismos

de agregación.

A grados de recubrimientos bajos, las partículas agregan con la máxima velocidad posible, lo que indica que la presencia de pequeñas cantidades de moléculas proteicas apenas afecta a los procesos de agregación. Esto significa que las muestras agregan en el régimen de agregación limitada por difusión y, por consiguiente, todas las interacciones repulsivas son despreciables.

A grados de recubrimientos intermedios, las velocidad de los procesos se reduce dejando evidencia de que las moléculas de BSA dificultan la reacción considerablemente, siendo la probabilidad para la formación de un puente de proteína del orden de un tercio. Esta reducción tiene su causa, probablemente, en interacciones residuales de origen electrostático entre las moléculas proteicas y la superficie libre de las partículas soporte. Por consiguiente, el apantallamiento de las cargas superficiales no es suficiente para eliminar por completo todas la interacciones repulsivas.

A grados de recubrimientos elevados, las moléculas proteicas dificultan la agregación de los complejos aún más y la velocidad de agregación alcanza valores 10 veces menores que la de los procesos de la agregación limitada por difusión. De estos datos se deduce que la probabilidad para la formación de un enlace entre dos partículas recubiertas es del orden de un décimo. Esto demuestra que las interacciones electroestéricas tienden a detener la agregación casi por completo. Además, han de tenerse en cuenta las interacciones residuales de origen electrostático discutidas en el párrafo anterior y una posible desorción de las moléculas proteicas de superficie de los agregados a tiempos largos.

Con respecto a las propiedades de escalado temporal, se detectó que todas las distribuciones de tamaño de la presente serie pueden ser descritos mediante esta teoría. Se observó que el exponente de homogeneidad λ incrementa de cero hasta aproximadamente 0.4, conforme aumenta el grado de recubrimiento con proteína. Este incremento refleja la transición del régimen de agregación limitada por difusión a otro intermedio entre la agregación limitada por difusión y reacción. Los valores obtenidos para λ eran generalmente inferiores a los valores encontrados en procesos equivalentes de agregación, inducidos únicamente por distintas concentraciones electrolíticas. Este efecto pueden entenderse en base al modelo de recubrimiento efectivo, que predice tal efecto cuando existen, como en esta serie, mecanismos de agregación predominantes.

El objetivo de la presente serie de medidas no sólo consistía en el estudio de la agregación de los complejos AS8/BSA a pH 9.0 y una concentración iónica de 1.0 M de KCl, sino también en la comparación de los resultados con los de las series anteriores. De esta forma se pretende obtener información sobre la influencia de varios parámetros como la concentración electrolítica,

la densidad superficial de carga de las partículas soporte y el estado de carga de las moléculas proteicas adsorbidas. La comparación de los resultados se centra, principalmente, en dos aspectos, la velocidad de agregación y las propiedades de escalado temporal representados por el exponente de homogeneidad λ .

El primer punto de este estudio está dedicado a la comparación de los resultados de la presente serie con los de la serie IV. Esta comparación permite investigar la influencia de la concentración electrolítica del medio de suspensión sobre los mecanismos de agregación, dado que las dos series de medidas se diferencian únicamente en este parámetro. A la concentración de 1.0 M de KCl, la doble capa eléctrica se encuentra completamente comprimida y se espera que las interacciones de origen electrostático estén completamente anuladas mientras que a la concentración de 0.1 M , el apantallamiento de la carga superficial de los complejos es incompleto y, por lo tanto, persistirán interacciones repulsivas que frenarán los procesos de agregación. A continuación se realizará el estudio comparativo para aclarar la influencia de la concentración electrolítica sobre los procesos de agregación en presencia de distintas cantidades de moléculas proteicas adsorbidas.

Como se puede observar en las figuras 6.40 y 6.84, las constantes cinéticas k_{11} , a baja concentración salina, son generalmente 10 veces menor que a una concentración elevada. Además, la dependencia de k_{11} del grado de recubrimiento es bastante parecida en ambos casos observándose, únicamente a grados de recubrimientos intermedios, una diferencia menor. Este efecto se refleja también en las probabilidades para la formación de un enlace estable en las distintas configuraciones posibles. En las tablas 6.13 y 6.15 se puede apreciar que las probabilidades α y β para la formación de un enlace estable entre dos partículas en ausencia de moléculas proteicas adsorbidas y dos partículas completamente recubiertas por las mismas son 10 veces menores a la concentración salina menor. Esta diferencia se reduce a un factor 3 para la probabilidad γ de formación de un enlace en configuración de puenteo. Por lo tanto, se puede concluir que la concentración salina afecta a los mecanismos de agregación entre partículas completamente recubiertas y no recubiertas de la misma forma. En el caso de la agregación por puenteo, la situación cambia y la reducción de la probabilidad de agregación es únicamente un factor 3. Además, ha de considerarse que a concentraciones salinas elevadas, la probabilidad de puenteo se reduce a un tercio del valor correspondiente a la agregación libre, mientras que a concentraciones electrolíticas elevadas, el mecanismo de puenteo es igual de probable que la agregación entre dos superficies no recubiertas. Esto indica que, en presencia de una barrera repulsiva, el mecanismo de puenteo ayuda a superarla mientras que dificulta la agregación en ausencia de la misma.

La influencia de la concentración iónica sobre las propiedades de escalado temporal se estudia comparando los valores de λ representados como función del grado de recubrimiento en las figuras 6.48 y 6.92. Tal como se espera para procesos de agregación más lentos, los valores de λ , a la concentración salina inferior, superan los valores a la concentración superior, ya que la reducción en la velocidad de agregación acerca los procesos al régimen de agregación limitada por reacción.

No obstante, resulta sorprendente que esta diferencia en los valores de λ se observa únicamente a grados de recubrimientos bajos e intermedios, mientras que esta apenas existe a grados de recubrimiento elevados, ocurriendo esto a pesar de una diferencia de un orden de magnitud en la velocidad de agregación. Una posible explicación de este efecto se basa en el modelo del recubrimiento efectivo que predice una disminución de λ cuando existe por lo menos un mecanismo de agregación predominante. A la concentración salina elevada, el mecanismo de puenteo es tres veces más probable que el de la floculación débil. Por consiguiente, la disminución de λ no será tan pronunciada en el caso de la concentración electrolítica menor donde estas probabilidades se diferencian en un factor 10. Entonces, el valor de λ disminuirá más a la concentración iónica baja que a la concentraciones iónica alta. Esto explicaría por que se obtienen valores de λ parecidos aunque los constantes cinéticas k_{11} sean tan diferentes.

El segundo punto del análisis comparativo tiene como objetivo estudiar la influencia de la densidad de carga superficial de las partículas soporte sobre los distintos mecanismos de agregación. Para ello, se compararán los resultados de la presente serie con los de la serie VI que se distinguen únicamente en las partículas soporte empleadas. Como se puede observar en la tabla 4.2, las partículas AS2 usadas en la serie VI presentan una densidad de carga superficial aproximadamente 3 veces mayor que la de las partículas AS8 de la presente serie de medidas. Todas las demás características experimentales son prácticamente idénticas.

En un principio se esperaría que las interacciones repulsivas entre las partículas más cargadas sean más intensas y por consiguiente los procesos de agregación correspondientes más lentos. No obstante, ha de considerarse que las dos series de medidas se realizaron a una concentración electrolítica muy elevada lo cual implicaría que las interacciones repulsivas de origen electrostático deberían de ser despreciables. Esto implica que no debería existir diferencia alguna entre los procesos de agregación en ausencia de moléculas proteicas adsorbidas. En presencia de proteína, esta predicción no es cierta, dado que el estado de carga de la superficie soporte puede afectar a las moléculas proteicas adsorbidas y, por consiguiente, a los mecanismos de puenteo y floculación débil.

El primer aspecto de esta comparación consiste en el análisis de la dependencia de la velocidad de agregación con el grado de recubrimiento. Como se puede observar en las figuras 6.62 y 6.84, las constantes cinéticas k_{11} correspondientes a las partículas AS2 son ligeramente inferiores que las de las partículas AS8. Esto significa que aún a concentraciones electrolíticas elevadas, las partículas menos cargadas agregan más rápidamente que las partículas con mayor carga superficial. Por lo tanto, debe existir un tipo de interacción residual de origen electrostático cuya intensidad aumenta con la densidad de carga superficial de las partículas. Los valores del exponente de homogeneidad λ (ver figuras 6.70 y 6.92) concuerdan perfectamente con las diferencias en la velocidad de agregación observadas, dado que procesos de agregación más rápidos se encuentran más cerca del límite de agregación limitada por difusión al cual corresponde el valor de $\lambda = 0$.

A grados de recubrimiento elevados, se detectan diferencias muy significativas tanto en las curvas de k_{11} como en las del exponente λ . Aquí, las partículas AS2 agregan con una velocidad más de un orden de magnitud inferior que las partículas con menor densidad de carga superficial. Esto indica que la intensidad de las fuerzas de tipo electrostático incrementa con la densidad de carga superficial de las partículas soporte. Una posible explicación para este efecto se encuentra probablemente en la mejor orientación de las moléculas proteicas debido a interacciones electrostáticas con la superficie de las partículas soporte. El incremento en los valores de λ viene condicionado por la disminución de la velocidad de agregación y el correspondiente acercamiento de los procesos a la agregación limitada por reacción.

La influencia de la densidad de carga superficial de las partículas soporte sobre el mecanismo de puenteo se estudia más fácilmente a través de las probabilidades para la formación de enlaces en las distintas configuraciones de agregación. Como se puede observar en las tablas 6.11 y 6.15, la probabilidad para la formación de un enlace en configuración de puenteo es un 40 % de la probabilidad de agregación entre dos superficies libres de proteína para las partículas AS2 mientras que en el caso de las partículas AS8, esta proporción es únicamente un 30 %. Estos resultados parece indicar que también el mecanismo de agregación por puenteo se beneficia de la densidad de carga superficial de las partículas soporte. Esta observación se puede explicar como consecuencia de un mayor alcance para el mecanismo de puenteo causado por la mejor orientación de las moléculas proteicas adsorbidas en superficies más cargadas.

El último punto a discutir en esta sección es la influencia del estado de carga de las moléculas proteicas sobre los distintos mecanismos de agregación. Para ello, se comparan los datos de la presente serie con los de la serie anterior que se realizó bajo las mismas condiciones experimentales siendo la única

diferencia el pH de la fase acuosa. Al pH de la presente serie, i. e. pH 9.0, las moléculas proteicas presentan carga neta negativa mientras que al pH de la serie anterior, i. e. pH 5.0, se encuentran en su punto isoeléctrico y no llevan carga neta. Esto hace esperar que se produzcan cambios en las interacciones de tipo superficie-proteína y proteína-proteína que se pondrán de manifiesto en los mecanismos de puenteo y floculación débil, respectivamente.

Como se puede observar en las figuras 6.73 y 6.84, no existe diferencia alguna en la velocidad de agregación de las partículas sin recubrir y con grados de recubrimientos bajos. Esta observación no es de extrañar dado que ya en el estudio preliminar sobre influencia del pH a concentraciones iónicas elevadas se detectó que el estado de carga de la superficie de las partículas es prácticamente independiente de este parámetro (ver sección 5.3 del capítulo 5).

A grados de recubrimientos intermedios y altos, se aprecia que los procesos de agregación ocurren con una velocidad de aproximadamente 2 veces menor cuando las moléculas proteicas se encuentran con carga neta negativa. Esto significa que la carga neta de las moléculas de BSA intensifica las interacciones repulsivas. Este efecto se refleja también en las probabilidades γ y β para la formación de un enlace estable en las configuraciones de puenteo y de floculación débil. A un pH elevado, probabilidad para la formación de un enlace a través del mecanismo de puenteo es del orden de un tercio, mientras que al pH correspondiente al punto isoeléctrico, todas las uniones en configuración de puenteo se llevan a cabo (ver tablas 6.13 y 6.15). Entonces, se puede concluir que la carga de la proteína dificulta la unión entre una superficie recubierta y otra libre de proteína. Este efecto se produce a concentraciones salinas muy elevadas donde se espera que las interacciones de origen electrostático estén completamente apantalladas. Por lo tanto, se puede postular la existencia de algún tipo de interacciones residuales mediadas por la carga de la proteína. En este tipo de interacciones deben de incluirse posibles cambios estructurales de las moléculas proteicas adsorbidas que amplían el alcance de las interacciones responsables para el mecanismo de puenteo a pH 5.0.

También se detecta un efecto del estado de carga de las moléculas adsorbidas de proteína sobre la probabilidad de formación de un enlace estable entre dos superficies completamente recubiertas. A pH 5.0, se obtiene $\beta = 0.23$ mientras que a pH 9.0 este valor desciende a 0.10. Esto significa que la carga neta de la proteína adsorbida disminuye la probabilidad de agregación en configuración de floculación débil un poco más que a la mitad. Por lo tanto, también en este caso, la repulsión entre los agregados es más intensa cuando las moléculas proteicas no están en su punto isoeléctrico. Entonces, debe de haber una interacción residual de origen electrostático que directa-

mente o a través de un cambio en la configuración de las proteínas conduzca a una mayor interacción repulsiva.

La comparación de las dos series de medidas finaliza con el estudio de las propiedades de escalado temporal a través del exponente de homogeneidad λ . Como se puede observar en las figuras 6.37 y 6.92, tampoco se detecta diferencia alguna entre las dos series en ausencia de proteína y para partículas con grados de recubrimientos bajos. En este caso, el valor de λ se establece muy cerca de cero a ambos pH estudiados. Esta observación junto con la velocidad de agregación elevada demuestra que los procesos correspondientes se encuentran en un régimen de agregación muy cerca de la agregación limitada por difusión.

A grados de recubrimientos intermedios y altos, se detectan valores de λ más elevado a pH alto. Esta subida estará causada muy probablemente por la diferencia en la velocidad de agregación, dado que a pH alto, los procesos de agregación ocurren a una escala de tiempo tan larga que ya muestran características de la agregación lenta con el incremento correspondiente en el valor de λ . La forma de las curvas se explicó en su momento en base al modelo del recubrimiento efectivo.

Capítulo 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Es en este capítulo donde se resumen los resultados y conclusiones más importantes del presente trabajo de investigación. En primer lugar, se destacan los avances acerca de la descripción teórica de los procesos de agregación de sistemas de partículas recubiertas por moléculas proteicas y de la técnica empleada para su estudio experimental. A continuación, se exponen los resultados obtenidos mediante el estudio de los procesos de agregación controlados por fuerzas tipo DLVO. El capítulo termina con el resumen de los resultados obtenidos mediante el estudio experimental de los procesos de agregación de coloides poliméricos recubiertos con moléculas de BSA.

- Ampliación de la descripción teórica de los procesos de agregación en presencia de macromoléculas adsorbidas
 - Se presenta un modelo unificado que predice la constante cinética de agregación k_{11} como función del grado de recubrimiento, considerando los mecanismos de agregación, puenteo y floculación débil. El modelo permite determinar las probabilidades de unión en las configuraciones de agregación correspondientes.
 - Se justifica la posibilidad de cambios en el recubrimiento efectivo de los agregados formados cuando existe un mecanismo de agregación predominante. Este modelo predice una alteración en la reactividad de los agregados y bajo ciertas premisas, un tamaño límite para los mismos.
 - Partiendo del modelo de recubrimiento efectivo, se desarrolla un kernel para la descripción cinética de los procesos de agregación por puenteo puro.

- Adaptación del dispositivo SPOS para lograr medidas de larga duración
 - Se incorpora un sistema de suministro continuo de agua ultrapura por gravedad.
 - Se sustituye el sistema de inyección de muestra, garantizando el suministro continuo de la misma mediante una bomba peristáltica controlada por ordenador.
 - Se desarrollan los programas necesarios para el control del dispositivo, la adquisición y la evaluación de los datos obtenidos.
 - Se demuestra el correcto funcionamiento del dispositivo después de su modificación.
- Preparación de los materiales empleados y desarrollo de los métodos experimentales
 - Se sintetizan, purifican y caracterizan las nanopartículas de poliestireno utilizadas en este trabajo.
 - Se preparan y caracterizan los complejos partícula-BSA con distintos grados de recubrimiento.
 - Se establece un protocolo óptimo de medida y un procedimiento para extraer información a partir de la evolución temporal de la distribución de tamaño obtenida experimentalmente.
 - Partiendo de la hipótesis, $s(t) \sim \langle n_n \rangle^\alpha$, se desarrolla un procedimiento alternativo para la obtención de las propiedades de escalado temporal.
- Estudio de procesos de agregación controlados por fuerzas tipo DLVO
 - Se confirma que en el intervalo estudiado, tanto los datos cinéticos como las propiedades de escalado temporal de los procesos de agregación no dependen de la concentración inicial de partículas.
 - Se estudia la influencia de la concentración electrolítica. Los resultados obtenidos demuestran la existencia de una transición gradual desde agregación limitada por reacción (RLCA) hasta agregación limitada por difusión (DLCA) conforme aumenta el grado de apantallamiento de la carga superficial de las partículas. Las curvas de estabilidad correspondientes pueden ajustarse satisfactoriamente mediante la teoría DLVO, incluyendo una capa de Stern con un espesor del orden del radio de los contraiones.

Todas las distribuciones de tamaño muestran propiedades de escalado temporal. Para procesos de agregación lenta, el exponente de homogeneidad λ se acerca al límite $\lambda = 1$. A concentraciones salinas por encima de la concentración crítica de coagulación, los sistemas experimentales agregan bajo el régimen de agregación rápida con $\lambda = 0$. En todos los casos estudiados, la función de escalado decrece monótonamente lo cual implica un exponente de escalado μ no negativo.

- El estudio de la influencia del pH de la fase acuosa demuestra que el sistema experimental agrega a todas las concentraciones hidrogeniónicas muy cercano al régimen de agregación limitada por difusión. No obstante, se observa que los procesos a pH bajos tienden a acercarse más a este límite y consecuentemente, a agregar ligeramente más rápido. Esto significa que la doble capa eléctrica comprimida se pone de manifiesto como una fuerza repulsiva residual que ralentiza los procesos de agregación alejándolos ligeramente del mecanismo puro de agregación limitada por difusión.
- Estudio de procesos de agregación de coloides poliméricos recubiertos con BSA
 - Se realizan ocho series de medidas como función del grado de recubrimiento, variando de una serie a otra uno de los parámetros siguientes:
 - * La concentración iónica de la fase acuosa
 - * El pH de la fase acuosa
 - * La carga superficial de las partículas soporte
 - Usando el modelo unificado, se determinan las probabilidades de unión en las configuraciones de agregación, puenteo y floculación débil para todas las series de medidas.
 - El método alternativo para la obtención de las propiedades de escalado temporal permite determinar las funciones $\Phi(x)$ y $s(T)$ para todas las distribuciones de tamaño obtenidas experimentalmente. Esto demuestra que todos los procesos de agregación estudiados presentan autosimilitud en el tiempo.
 - En todos los casos estudiados, la función de escalado $\Phi(x)$ muestra un comportamiento decreciente lo que implica valores no negativos para el exponente de escalado μ . Para el exponente de homoge-

neidad λ se detectan tanto valores positivos como negativos que en ningún caso superan la unidad.

- El modelo de recubrimiento efectivo es capaz de explicar cualitativamente los valores obtenidos para el exponente de homogeneidad λ y su dependencia con el grado de recubrimiento. La existencia de un tamaño límite de agregado, predicho por este modelo, se comprueba experimentalmente.
- La agregación de partículas completamente recubiertas a pesar de fuertes interacciones electroestéricas indica que el recubrimiento probablemente no es homogéneo sino existen algunos parches libres que permiten la formación de agregados a través del mecanismo de puenteo.
- A un pH por encima del punto isoeléctrico de la proteína adsorbida, los procesos de agregación dependen fuertemente del grado de recubrimiento.
- Diferencias en la densidad superficial de carga de las partículas soporte se detectan únicamente a baja concentración salina en ausencia de moléculas proteicas adsorbidas. Su influencia a concentraciones electrolíticas elevadas es despreciable.

Bibliografía

- [1] *The New Encyclopaedia Britannica*, Encyclopaedia Britannica, Inc., Chicago, 15^a edición (1990).
- [2] M. von Smoluchowski, *Physik. Z.* **17**, 557 (1916).
- [3] M. von Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **92**, 129 (1917).
- [4] C. Tanford, *The physical chemistry of macromolecules*, Wiley, New York (1961).
- [5] R. L. Drake, en: *Topics in Current Aerosol Research*, editado por G. M. Hidy y J. R. Brock, Pergamon Press, New York (1972).
- [6] R. M. Ziff, en: *Kinetics of Aggregation and Gelation*, editado por F. Family y D. P. Landau, North-Holland, Amsterdam (1984).
- [7] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [8] R. M. Ziff, M. H. Ernst y E. M. Hendriks, *J. Phys. A: Math. Gen.* **16**, 2293 (1983).
- [9] E. M. Hendriks, M. H. Ernst y R. M. Ziff, *J. Statist. Phys.* **31**, 519 (1983).
- [10] M. H. Ernst, R. M. Ziff y E. M. Hendriks, *J. Colloid Interface Sci.* **97**, 266 (1984).
- [11] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* **54(13)**, 1396 (1985).
- [12] M. H. Ernst, en: *Fractals in Physics*, editado por L. Pietronero y T. E., North-Holland, Amsterdam (1986).
- [13] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst, *J. Statist. Phys.* **50(1/2)**, 295 (1988).

- [14] A. Fernández Barbero, *Estudio de Agregación en Fluidos Complejos: Escalado Espacial y Temporal*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1994).
- [15] 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 (1997).
- [16] C. L. Rice y R. Whitehead, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 174 (1966).
- [17] A. A. Lushnikov, *J. Colloid Interface Sci.* **45**, 549 (1973).
- [18] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, 2779 (1985).
- [19] F. Leyvraz, *Phys. Rev. A* **29**, 854 (1984).
- [20] P. G. J. van Dongen y M. H. Ernst, *Phys. Rev. A* **32**, 670 (1985).
- [21] T. Schumann, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **66**, 195 (1940).
- [22] S. K. Friedlander y C. S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **22**, 126 (1966).
- [23] C. S. Wang y S. K. Friedlander, *J. Colloid Interface Sci.* **24**, 170 (1967).
- [24] F. S. Lai, S. K. Friedlander, J. Pich y G. M. Hidy, *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 395 (1972).
- [25] S. K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze*, Wiley-Interscience, New York (1977).
- [26] M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.* **53**(17), 1653 (1984).
- [27] T. Vicsek y F. Family, *Phys. Rev. Lett.* **52**(19), 1669 (1984).
- [28] G. Bole, C. Cametti, P. Codastefano y P. Tartaglia, *Phys. Rev. A* **35**, 837 (1987).
- [29] H. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein y P. Meakin, *Phys. Rev. A* **41**, 2005 (1990).
- [30] J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, D. Schaefer y J. Odinek, *Phys. Rev. A* **41**, 4379 (1990).
- [31] M. L. Broide y R. J. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2026 (1990).

- [32] D. Asnaghi, M. Carpineti, M. Giglio y M. Sozzi, *Phys. Rev. A* **45**, 1018 (1992).
- [33] M. Carpineti y M. Giglio, *Adv. Colloid Interface Sci.* **46**, 73 (1993).
- [34] J. Stankievicz, M. A. Cabrerizo Vílchez y R. Hidalgo Álvarez, *Phys. Rev. E* **47**, 2663 (1993).
- [35] A. Fernández Barbero, M. A. Cabrerizo Vílchez, R. Martínez García y R. Hidalgo Álvarez, *Phys. Rev. E* **53(5)**, 4981 (1996).
- [36] A. Fernández Barbero, A. Schmitt, M. A. Cabrerizo Vílchez y R. Martínez García, *Physica A* **230(1-2)**, 53 (1996).
- [37] M. L. Broide y R. J. Cohen, *J. Colloid Interface Sci.* **153(2)**, 493 (1992).
- [38] J. Aguilar Peris, *Diccionario de Física*, Alhambra, Madrid (1987).
- [39] W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Longman Group Ltd., Harlow, Inglaterra, 5ª edición (1972).
- [40] A. Fick, *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie* **94**, 59 (1855).
- [41] H. Sonntag y K. Strenge, *Coagulation Kinetics and Structure Formation*, Plenum Press, New York (1987).
- [42] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia y R. A. Williams, *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (1995).
- [43] J. T. G. Overbeek, en: *Colloid Science*, editado por H. R. Kruyt, tomo 1, Elsevier, Amsterdam (1952).
- [44] 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).
- [45] D. F. Evans y H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, Wiley-VCH, New York, 2ª edición (1999).
- [46] R. C. Weast, editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 61ª edición (1981).
- [47] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983).

- [48] M. Kolb, R. Botet y R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1123 (1983).
- [49] P. Meakin, *Phys. Rev. B* **29**, 2930 (1984).
- [50] D. A. Weitz y M. Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1433 (1984).
- [51] D. A. Weitz y J. S. Huang, en: *Kinetics of Aggregation and Gelation*, editado por F. Family y D. P. Landau, North-Holland, Amsterdam (1984).
- [52] D. S. Cannel y C. Aubert, en: *On Growth and Form*, editado por H. E. Stanley y N. Ostrowski, Martinus Nijhoff, Dordrecht (1986).
- [53] C. Aubert y D. S. Cannel, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 738 (1986).
- [54] P. Meakin, Z. Chen y J. M. Deutch, *J. Chem. Phys.* **82**, 3786 (1985).
- [55] P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 710 (1987).
- [56] P. N. Pusey y J. G. Rarity, *Mol. Phys.* **62**, 411 (1987).
- [57] F. Family y D. P. Landau, *Kinetics of Aggregation and Gelation*, North-Holland, Amsterdam (1984).
- [58] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten y F. Leyvraz, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 274 (1987).
- [59] M. Thorn y M. Seesselberg, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3662 (1994).
- [60] H. Sonntag y K. Strenge, *Coagulation and Stability of Disperse Systems*, Halsted Press, New York (1972).
- [61] A. M. Puertas, J. A. Maroto, A. Fernández Barbero y F. J. de las Nieves, *Colloid Surface A* **151**, 473 (1999).
- [62] A. M. Puertas, J. A. Maroto, A. Fernández Barbero y F. J. de las Nieves, *Phys. Rev. E* **59**, 1943 (1999).
- [63] L. A. Spielman, *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 562 (1970).
- [64] E. P. Honig, G. J. Roeberson y P. H. Wiersema, *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 97 (1971).
- [65] A. Schmitt, A. Fernández Barbero, M. A. Cabrerizo Vílchez y R. Hidalgo Álvarez, *Progr. Colloid Plym. Sci.* **110**, 105 (1998).
- [66] J. Gregory, *Crit. Rev. Envir. Control* **19(3)**, 185 (1989).

- [67] E. Dickinson y L. Eriksson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **34**, 1 (1991).
- [68] V. K. La Mer y R. H. Smellie, *J. Colloid Sci.* **11**, 704 (1956).
- [69] R. H. Smellie y V. K. La Mer, *J. Colloid Sci.* **23**, 589 (1958).
- [70] V. K. La Mer, *Disc. Faraday Soc.* **42**, 248 (1966).
- [71] R. Hogg, *J. Colloid Interface Sci.* **102(1)**, 232 (1984).
- [72] B. M. Moudgil, B. D. Shah y H. S. Soto, *J. Colloid Interface Sci.* **119(2)**, 466 (1987).
- [73] A. Molski, *Colloid Polym. Sci.* **267**, 371 (1989).
- [74] S. G. Ash y E. J. Clayfield, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 645 (1976).
- [75] A. Swerin, L. Ödberg y L. Wågberg, *Colloid Surface A* **113**, 25 (1996).
- [76] M. Quesada, J. Puig, J. M. Delgado, J. M. Peula, J. A. Molina y R. Hidalgo Álvarez, *Colloid Surface B* **8**, 303 (1997).
- [77] A. A. Berlin, V. N. Kislenko y M. A. Moldovanov, *Colloid Polym. Sci.* **270**, 1042 (1992).
- [78] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [79] G. Goüy, *J. Phys. Radium* **9**, 457 (1910).
- [80] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [81] O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
- [82] B. V. Derjaguin, *Kolloid. Z.* **69**, 155 (1934).
- [83] R. Hogg, T. W. Healy y D. W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1638 (1966).
- [84] J. H. van der Waals, , Tesis Doctoral, Universidad de Leiden (1873).
- [85] J. D. van der Waals, *Amsterdam Acad. Proc.* página 132 (1909).
- [86] F. London, *Z. Phys.* **63**, 245 (1930).
- [87] H. C. Hamaker, *Physics* **4**, 1058 (1937).
- [88] E. M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP.* **2**, 73 (1956).

- [89] I. E. Dzyaloshinski, E. M. Lifshitz y L. P. Pitaevski, *Adv. Phys.* **10**, 165 (1961).
- [90] B. V. Derjaguin y L. Landau, *Acta Physiochim. USSR* **14**, 633 (1941).
- [91] B. V. Derjaguin y L. Landau, *Zh. Eksp. Theor. Fiz. USSR* **11**, 802 (1941).
- [92] E. J. W. Verwey y J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam (1948).
- [93] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press Ltd., London, 2ª edición (1992).
- [94] E. W. Fischer, *Kolloid. Z. Z. Polymer* **160**, 120 (1958).
- [95] M. Tirado Miranda, A. Schmitt, J. Callejas Fernández y A. Fernández Barbero, *Langmuir* **15**(10), 3437 (1999).
- [96] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett y A. Jones, *Colloids Surf.* **17**, 261 (1986).
- [97] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, Inc., London (1969).
- [98] E. G. M. Pelssers, *Single particle optical sizing*, Tesis Doctoral, Wageningen Agricultural University, Países Bajos (1988).
- [99] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho y R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* **252**, 464 (1974).
- [100] A. G. van der Put, *Electrokinetic investigations on the system polystyrene/aqueous electrolyte solution*, Tesis Doctoral, Wageningen Agricultural University, Países Bajos (1980).
- [101] A. A. Kamel, M. S. El Aasser y J. W. Vanderhoff, *J. Disper. Sci. Technol.* **2**, 183 (1981).
- [102] C. F. Zukoski y D. A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 32 (1986).
- [103] C. F. Zukoski y D. A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 45 (1986).
- [104] B. R. Midmore y R. H. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 521 (1988).

- [105] A. C. Vanderput y B. H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 499 (1983).
- [106] B. C. Bonekamp, R. Hidalgo Álvarez, F. J. de las Nieves y B. H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 366 (1987).
- [107] R. S. Chow y K. Takamura, *J. Colloid Interface Sci.* **125**, 226 (1988).
- [108] S. S. Dukhin y N. M. Semenikhin, *Kolloid. Z.* **31**, 36 (1970).
- [109] S. S. Dukhin, *Spec. Discuss. Faraday* **1**, 158 (1970).
- [110] G.-L. Friedli, *Interaction of Deamidated Soluble Wheat Protein (SWP) with Other Food Proteins and Metals*, Tesis Doctoral, University of Surrey, Reino Unido (1996).
- [111] J. Brown, *Fed. Proc.* **34**, 591 (1975).
- [112] J. R. Brown y P. Shockley, en: *Lipid-Protein Interactions*, editado por P. Jost y O. H. Griffith, tomo 1, Wiley, New York (1982).
- [113] L. Palacio Martínez, *Caracterización Estructural y Superficial de Membranas Microscópicas*, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1998).
- [114] J. M. Peula García, *Mecanismos de Estabilidad en Fluidos Coloidales Sensibilizados*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1995).
- [115] W. Grygiel y M. Starzak, *J. Lumin.* **63(1-2)**, 47 (1995).
- [116] R. H. Ottewill y J. N. Shaw, *Disc. Faraday Soc.* **42**, 154 (1966).
- [117] A. S. G. Curtisy y L. Hocking, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 138 (1970).
- [118] B. Goldstein y B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **54**, 4408 (1971).
- [119] R. L. Schild, M. S. El-Aasser, G. W. Poehlein y J. W. Vanderhoff, *Emulsion Latexes and Dispersions*, Dekker, New York (1978).
- [120] J. L. Ortega Vinuesa, *Estabilidad coloidal de interfases estructuradas: aplicación a inmunosensores*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1995).
- [121] M. S. Romero Cano, *Estudio de la estabilización electroestérica de partículas de látex funcionalizadas*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1998).

- [122] J. A. Molina Bolívar, *Mecanismos de estabilidad coloidal: teoría y aplicación a inmunoensayos*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1999).
- [123] J. E. Martin, *Phys. Rev. A* **36**, 3415 (1987).
- [124] G. Odriozola, A. Schmitt, J. Callejas Fernández, R. Martínez García y R. Hidalgo Álvarez, *J. Chem. Phys.* **111(16)**, 7657 (1999).
- [125] B. Wälivaara, P. Warkentin, I. Lundström y P. Tengvall, *J. Colloid Interface Sci.* **174**, 53 (1995).
- [126] J. L. Ortega Vinuesa, P. Tengvall y I. Lundström, *J. Colloid Interface Sci.* **207**, 228 (1998).
- [127] J. L. Ortega Vinuesa, P. Tengvall y I. Lundström, *Thin Solid Films* **324**, 257 (1998).
- [128] S. M. Ahmed, M. S. El-Aasser, G. H. Pauli, G. W. Poehlein y J. W. Vanderhoff, *J. Colloid Interface Sci.* **73**, 388 (1979).
- [129] I. H. Harding y T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* **89(1)**, 185 (1981).
- [130] A. E. González, *Phys. Rev. Lett.* **71(14)**, 2248 (1993).
- [131] A. E. González, *Phys. Rev. E* **47(4)**, 2923 (1993).
- [132] J. A. Molina Bolívar, F. Galisteo González y R. Hidalgo Álvarez, *Colloid Surface B* **14**, 3 (1999).