



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

**Determinación de constantes dieléctricas,
conductividad y pH en dispersiones de suero de leche**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q u í m i c o

P R E S E N T A:

Arturo Antonio Matencio Arroyo

**Asesores:
IQ Guadalupe Franco Rodríguez
Ing. Ángel Rueda Ángeles**

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Determinación de constantes dieléctricas, conductividad y pH en dispersiones de suero de leche

Que presenta el pasante: Arturo Antonio Matencio Arroyo
Con número de cuenta: 406041607 para obtener el Título de: Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de Mayo de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez	
VOCAL	Q. Juan José Flores Mendoza	
SECRETARIO	M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
1er. SUPLENTE	M. en C. Leticia Zúñiga Gómez	
2do. SUPLENTE	M.C. Claudia Briones Jurado	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

IHM/mmgm

El presente trabajo se realizó en los laboratorios de la Sección de Fisicoquímica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, bajo la asesoría de la I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez y del Ing. Ángel Rueda Ángeles.

Agradecimientos

Este trabajo de tesis representa muchas cosas para mí: es la culminación de un viaje que empezó al ingresar a la UNAM, representa un esfuerzo no sólo mío, sino también de todos los que me han apoyado a lo largo de mi estancia en la UNAM y en la realización de este trabajo, significa la materialización de un objetivo muy esperado y no puedo hacer menos que agradecer a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por ser mi segunda casa donde viví tantas cosas tanto agradables como no tan agradables, pero de las que siempre aprendí algo, por ser el lugar donde conocí a tantas personas que han enriquecido de una forma inimaginable mi vida, por todas las valiosas oportunidades, experiencias y lecciones de vida, esta ha sido sin duda la mejor experiencia de mi vida hasta ahora.

A mis profesores, por su conocimiento, su esfuerzo, interés, dedicación y en algunos casos paciencia, por todos los desvelos, las horas en la biblioteca, por siempre demostrar que en la universidad no sólo se aprende lo académico y que un número no siempre refleja lo aprendido, gracias por ser siempre un reto. Muy en especial me gustaría agradecer a la Dra. Rosa Margarita Gómez Moliné por esas palabras que me hicieron quedarme, a la M.C. Marina Lucía Morales Galicia por haber representado mi primer gran reto en la carrera, por sus consejos y sus atenciones, a Griselda Ávila por sus atenciones, su excelente trabajo y los gratos recuerdos de su clase, a José Luis Espino por ser todo un reto y enseñarme el valor de la paciencia y la puntualidad (más al hacer examen), a la maestra Patricia Becerra por su flexibilidad como profesora y esos cigarros con su amena plática antes, durante y después de la clase, a la Dra. Olivia García Mellado por mantenerme tan activo con los libros de química orgánica, al Dr. Zbigniew Oziewicz por las oportunidades, su confianza, disposición y por la grata experiencia que ha sido conocerlo y ser su alumno, a María Eugenia Carbajal Arenas por toda la paciencia que me tuvo, por su disposición y sus consejos (además de haber pasado Química Analítica I y II), a Delia Reyes por su peculiar forma de ser y sus atenciones, a Juan José Mendoza por sus atenciones, su amena plática y por servir como sinodal en este trabajo, al Dr. César Soto por todas las risas, a Arcadia Hernández por todo ese arduo trabajo en bioquímica, a la M.C. Ruth González, a Mauro Romero por su paciencia, su buen humor, por las pláticas y su ayuda, al Dr. Enrique Ángeles por su calidad como persona, como profesor, por ser un verdadero modelo a seguir dentro de la facultad, a la M.C. Brígida Camacho por todo su apoyo, confianza, paciencia, tiempo, disposición e interés, a la Dra. Ana María Velázquez por su confianza, solidaridad, por todas esas pláticas y sus consejos, a Ana Vázquez (aunque no hayas sido mi maestra) por sus atenciones, por su forma de ser y su apoyo. Finalmente a los profesores de la sección de fisicoquímica: Ing. Guillermo Martínez Morua (Popochas) por las risas, el compañerismo, las anécdotas, las pláticas y por su amistad, al M.C. Martín Porras por su amistad y las interminables pláticas, al M.C. Juan José Sánchez Romero (Choco) por su paciencia, consejos, sinceridad, por el apoyo que me ha brindado, por todas las risas compartidas y sobre todo por su amistad, y por último a dos profesoras para quienes me faltan palabras para agradecerles lo que han hecho por mí: a la M.C. Leticia Zúñiga a quien le estoy infinitamente agradecido por su confianza, disposición, paciencia, consejos, por sus enseñanzas más allá del aula, por haberme ayudado a descubrir mi vocación, por todo lo que me hizo esforzarme y haberme dado mi primera oportunidad laboral y a la I.Q. Guadalupe Franco, por todo lo aprendido dentro y fuera del aula, por todas las oportunidades, la confianza, las

anécdotas, las risas, las pláticas, por todas esas horas de hacer problemas y por haber sido mi asesora en este trabajo.

También quiero agradecer a los profesores con quien la experiencia no fue grata pues también de ellos aprendí mucho: a Ofelia Vega por enseñarme y hacerme vivir el peligro del fanatismo y el valor de la tolerancia, a Marina Vargas por enseñarme a ser paciente a Rodolfo Gómez e Iveth Vargas por enseñarme que no por estar frente al grupo se es un profesor capaz, a Esther Agacino por enseñarme que no siempre se debe confiar y muy en especial a Adolfo Obaya, quien (a pesar de dedicarse a la pedagogía) alguna vez me dijo: "dedícate a cualquier área menos a la fisicoquímica, para eso no tienes talento", porque hoy tengo una tesis y una especialidad en fisicoquímica, gracias por mostrarme que no por ser un profesor se puede juzgar el talento de un alumno.

A mis amigos y compañeros en este viaje: a mi generación Q33: Ingrid Escobar (Maldad), Clara Torres, Polo Jiménez, Sandra Lucio, Eddy Jiménez, Alejandra Ávila, Christopher Miramontes (Chamaco baboso), Yazmín Torres, Daniela Torres, Anabel Alvarado, Sandra Ortiz (Bratz), Juan Carlos Lucas (Luke), Beatriz Torrijos, Arely Miranda (Cocó), Mariana Cavazos (Mariana duende), Casandra Cuevas (Cass), César Daniel Romo (Teniente Dan), Q32, Q31, Q34, Q35, Q36 y Q37: Esther Pérez (Chaparra), Ángel Carmona, Patricia Martínez (Patty), Rocío López (Chío), Anabel Araiza (Güera), Víctor Aguilar, Roxana Acevedo (Rox), Gabriela Vera, Ana (Mangomi), Cristal, Fernando López (Nené), Fernando Cortés (Roy), Alejandra Piña (Confi), Víctor Olvera (Ojos), Sandra Caballero, Raúl Gómez (Rulo), Eric (El Oscuro), Gonzalo López (Gon), Gabriel Anguiano (Gato), Araceli Castillo, Carmen Medina, Romeo Treviño, Carlos Aboytes, Rodary Dymarcus, Marco García, Irene Aguilar, Yemeri, Berny, QFB: Quetzalcóatl (Quetza), Dulce, Alma, Flor González (Papelito), Francisco Quiroz, Ulises Peña, Pablo Martínez, Katie, Ernesto, César Amaro, IA: Daniel Hernández, Tania Góngora, Melisa Jaramillo (Mel), Maricela Cruz (Mary), Juan Guerrero (Juanito) (en especial a los últimos tres por esta amistad que empieza a florecer), QI: Fernando Salgado, Lesley Verelst y a todos los demás que me han acompañado.

A mis amigos que me han acompañado desde la prepa: Verónica Vázquez, Thalia Murillo, Daniel Hernández, Alin Linares (QFB 34), Néstor Campos, Alejandra Merlo, Karla Rodríguez, Emmanuel Durán, Itzel Muñoz, Daniel, Ignacio Suarez y Areli.

A mi familia por elección, con quienes he compartido tantas risas, lágrimas, momentos de felicidad, tristeza, éxito y fracaso: Oscar Barrientos, Guillermo Vargas (Nemo, babas), Tonatiuh del Valle (Tona, chamaco baboso), Ernesto Martínez (Neto), Víctor Cruz (Vitola, borrega), Jorge Felipe (Kissy), Josué Solís (Abuelo), Mariana Carreón (Güera), Rosa Martínez (Rox), Lucero Paniagua (Shelly) y Sergio Reyes. En verdad me faltan palabras para poder agradecerles todos estos años de amistad, agradecerles su confianza, apoyo, cariño, paciencia y empatía, gracias por siempre ayudarme a levantarme, por confiar en mí cuando yo no lo hacía, por todas las experiencias que hemos vivido, sin importar lo buenas o malas que hayan sido, gracias por dejarme conocerlos y formar parte de sus vidas, por ayudarme a crecer y ser mejor como persona y porque ahora forman parte de mi familia. Definitivamente mi vida no sería lo que fue y lo que es si ustedes no hubieran estado ahí.

A Marco, Ximena, Daniel, Edgar, Nova, Iván y Sergio, por esta amistad naciente y llena de futuro, espero poder seguir compartiendo mucho más con ustedes, por la huella que han dejado a pesar del poco tiempo que tenemos de conocernos, espero sinceramente que nuestros lazos se vayan volviendo cada vez más profundos.

Con mucho cariño a la (espero próximamente Dra.) M.C. Paola E. Briseño L. (Paula), gracias por todo, no sabes lo que significa para mí el que hayas llegado a mi vida (a veces me parece que conocernos no ha sido coincidencia), lo mucho que me has cambiado y todo lo que me has enseñado de nuestra profesión, del mundo y de mi mismo, gracias por tu paciencia, tu tenacidad, por escuchar, aconsejar, por calmar mis nervios y mis enojos, por aliviar mis tristezas, por estar ahí, porque me has ayudado en mis retos, te has alegrado con los éxitos y me has ayudado a superar los fracasos, por secar mis lágrimas, por las sonrisas que has puesto en mi rostro, por tus abrazos y tu cariño. Te debo mucho, has dejado una huella muy profunda en mí y no tengo forma de agradecértelo.

A Don Salvador Izquierdo, por ser un guía para mí todos estos años, por sus consejos, por compartir sus experiencias y lo que aprendió de ellas, por su cariño, su paciencia, su a veces brutal y necesaria sinceridad, por enfrentarme conmigo mismo, por recordarme las bendiciones a mi alrededor y a estar agradecido de ellas, por ayudarme a conocer y reconocer la persona que soy y por todas esas conversaciones que siempre me dejan pensando.

A mi familia:

A mi madre María del Rocío Arroyo Motilla, mamá, no puedo expresarte todo lo que significa ser tu hijo y cuan agradecido estoy por ello. Muchas gracias por tu amor incondicional, tu paciencia, tus sacrificios, por tus cariños, por esos libros leídos en las noches, por educarme y dejarme crecer, por enseñarme que todo tiene consecuencias, gracias por tu forma de ser, no podría haber llegado hasta aquí, ni ser la persona (por más imperfecta que sea) que soy de no ser por ti, gracias por tu ejemplo, por alimentar mis sueños, por enseñarme la continua necesidad de crecer y de no desistir sin importar cuán difícil sea el camino, estoy orgulloso de ser tu hijo y te amo con todo mi corazón.

A mi padre Arturo Nicolás Matencio Senties, me siento tan orgulloso de ser tu hijo, gracias por ser un pilar en mi vida, por brindarme tu amor, por todos los viajes y los momentos vividos en ellos, por todo el apoyo que me has dado. Gracias por enseñarme tantas cosas con tu ejemplo, por dejarme recorrer mi propio camino pero siempre cuidando de mí, gracias por hacerme ver que las cosas son posibles si te esfuerzas y eres paciente. Papá no puedo decirte todo lo que ha sido para mí tus esfuerzos, hoy soy quien soy por ti y por mi mamá, gracias por darme a mi familia, por saber que siempre estarás ahí, te amo papá.

A mi tía Elena Arroyo Motilla, por ser tantas cosas para mí: mi segunda madre, mi confidente, mi consejera, mi cómplice, gracias por tu amor, por tus consejos, por los regaños y por las reflexiones, por ayudar a mi mamá y a mi papá a educarme, por cultivar el amor a la lectura y al arte, gracias por formar parte de mi familia y enseñarme a valorarla. Gracias por aunarte a la educación por el ejemplo, por reafirmar la necesidad de crecer y ser mejores y que todo tiene consecuencias. Gracias por tu amor y jalones de oreja, por enseñarme a reír de todo y a pesar de todo, te amo tía.

A mi hermana Victoria Elena Matencio Arroyo, porque aunque nuestra relación no sea fácil, he podido sentir su inmenso cariño y amor, por cuidar de mí, preocuparse por mí, por ayudarme. Gracias por las risas, por los bellos momentos en familia, por ser una persona tan tenaz y temeraria de la cual he aprendido lo importante de aceptar la responsabilidad por nuestras acciones, de controlar nuestro temperamento y de siempre seguir adelante con la cabeza en alto, hermana, te amo mucho y eres una parte importante de mi vida, gracias por estar ahí.

A mi hermano Eduardo Matencio Arroyo, por ser quien eres, gracias por las risas, las bromas, los momentos que hemos compartido, por escucharme, apoyarme, ayudarme, por muchas veces ser la voz de la razón, por tu tranquilidad ante las adversidades, por ser, junto con Vicky, un

ejemplo de superación, perseverancia y constancia, por enseñarme que el camino que los demás piensan se debe seguir no necesariamente trae la felicidad y que para obtenerla es necesario buscar uno propio, gracias por ser mi hermano y darme tu amor.

A mi prima/hermana Brenda Silva Arroyo, por ser mi hermana, por todas las travesuras, las locuras, las peleas y juegos de niños, por todas las desveladas, las películas de terror, por esas noches de pláticas interminables, por las peleas ya más grandes y las reconciliaciones, por crecer conmigo y darme todo tu apoyo, comprensión, confianza, amor y cariño, recuerda que siempre serás mi flaca. Mi vida no podría ser mía sin ti en ella, no habría vivido muchas cosas de no ser por ti (y seguramente mi adolescencia no habría sido ni la mitad de interesante y loca), ni tampoco habría aprendido tanto de ellas, te amo mucho y estoy muy agradecido de que seas parte de mi vida.

A mi primo Alejandro Silva Arroyo, por ser tan especial y único, nunca me he encontrado ni creo encontrarme con alguien como tú, gracias por todas las risas, las bromas, por hacerme poner en práctica que siempre hay que encontrar motivos para reír, gracias por todas las idas al centro, las pláticas, los libros recomendados y prestados, por todas las películas que vimos, gracias por darme una perspectiva tan especial del mundo, por enseñarme a dudar y analizar todo y por mostrarme tu amor y cariño de esa manera tan pelicular que solo puede ser tuya.

A mis sobrinos Abraham Matencio, Emilio Gómez y Tania Paola Matencio, por ayudarme a no olvidar lo que es ser más joven, por las travesuras, las bromas y las risas, porque verlos crecer y crecer con ustedes ha sido algo maravilloso (y un poco aterrador) que me ha dado nuevas perspectivas, por su confianza, su amor y ayudarme a entender mejor a mis hermanos y a mis papás, gracias por ayudarme a crecer, enanos (aunque ya estén más altos que yo) los amo con todo mi corazón y estoy muy orgulloso de ustedes.

A mi abuela, Guadalupe Motilla Martínez (†), me gustaría mucho que estuvieras aquí no solo para leer estas palabras, sino también para verme dar este paso tan importante, pero aunque ya no estés físicamente siempre me acompañas. Gracias abuela por todo lo que hiciste por cada uno de nosotros, gracias por todo el apoyo, no sé que habría sido de nosotros sin ti, por tu amor, por ser el pilar de nuestra familia por tanto tiempo, eres el ejemplo principal de nuestras vidas. Tu marcada tenacidad y voluntad de hierro han sido clave para que seamos lo que somos hoy, tu nos enseñaste a forjar nuestro camino, nos enseñaste más que con tu ejemplo, nos enseñaste con tu vida, que debemos dedicar nuestra vida a lo que nos gusta y que debemos esforzarnos en ser los mejores en ello para ser felices y tener éxito, gracias por estas enseñanzas (incluso tu fallecimiento ha sido una valiosa lección, única para cada uno de nosotros), gracias por brindarnos tu amor y la lección más valiosa que un ser humano puede dar a otro.

A mi abuelo, Antonio Matencio Montesinos (†), porque aunque no pude conocerte mejor, eres un gran ejemplo para mí, tú y mi abuela Guadalupe encarnan para mí el espíritu de mi familia, ese espíritu que ha pasado de ustedes a nosotros y que nos impulsa, que nos ha llevado cada vez más lejos, eres un ejemplo de lucha y superación constante, gracias por esa herencia tan valiosa sin la cual no habría llegado hasta aquí.

Familia, gracias por todo.

Índice

Prólogo.....	x
Introducción	xi
1. Generalidades de proteínas	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Estructura y propiedades de los aminoácidos	1
1.3 Cambios postraduccionales y estructura proteica	5
1.4 Desnaturalización de proteínas	12
1.5 Proteína de suero de leche.....	14
Bibliografía.....	21
Bibliografía de Imágenes	21
2. Generalidades de sistemas dispersos.....	22
2.1 Introducción.....	22
2.2 Propiedades de las mezclas coloidales.....	22
2.3 Modelo de la doble capa eléctrica (DCE)	27
2.4 Interacción de una proteína en solución acuosa.....	39
Bibliografía.....	44
Bibliografía de imágenes	44
3. Puente de impedancias, condensadores y constante dieléctrica	46
3.1 Introducción.....	46
3.2 Campo Eléctrico, Energía Potencial Electroestática y su relación con el Potencial Eléctrico y Diferencia de Potencial	47
3.3 Intensidad de Corriente y Ley de Ohm.....	48
3.4 Materiales dieléctricos y constante dieléctrica	50
3.5 Corriente Alterna. Tensiones Sinusoidales	52
3.6 Elementos de circuito en corriente alterna	52
3.7 Leyes de Kirchhoff.....	55
3.8 Medición de capacitancias: el puente de Schering	55
3.9 Conductividad Específica Electrolítica y Coloidal	57
3.10 Conductividad Superficial	60
3.11 Estructura de no equilibrio de la DCE	61
3.12 Polarización de la DCE en campos eléctricos alternos	65
3.13 Constante Dieléctrica y su relación con el coeficiente dipolar	66
Bibliografía.....	69
Bibliografía de imágenes	71

4.	Metodología.....	72
4.1	Selección de Variables.....	72
4.2	Hipótesis.....	72
4.3	Objetivos.....	72
4.3.1	Objetivos Generales:.....	72
4.4	Parte Experimental.....	72
4.4.1	Uso de la protoboard.....	72
4.4.2	Uso del osciloscopio.....	73
4.4.3	Uso del generador de funciones.....	74
4.4.4	Condensador de placas paralelas.....	75
4.4.5	Metodología Experimental.....	75
4.4.5.1	Determinación de la constante dieléctrica del agua.....	75
4.4.5.2	Preparación de dispersiones de suero de leche.....	76
4.4.5.3	Determinación de pH.....	76
4.4.5.4	Determinación de la conductividad.....	76
4.4.5.5	Determinación de la constante dieléctrica en soluciones de proteína de suero de leche.....	77
4.5	Parte Estadística.....	77
5.	Resultados y Análisis de Resultados.....	80
5.1	Resultados y análisis de resultados del puente de Schering en la determinación de la constante dieléctrica del agua.....	80
5.2	Resultados y Análisis de resultados de la determinación de la constante dieléctrica de dispersiones de suero de leche.....	92
5.3	Resultados y Análisis de resultados de la determinación de pH.....	92
5.4	Resultados y Análisis de resultados de la determinación de la conductividad.....	117
	Bibliografía.....	139
6.	Conclusiones y Prospectivas.....	140
6.1	Conclusiones del puente de Schering.....	140
6.1.1	Prospectivas del puente de Schering.....	140
6.2	Conclusiones de la determinación de la constante dieléctrica en dispersiones de suero de leche.....	143
6.2.1	Prospectivas para la determinación de la constante dieléctrica en dispersiones de suero de leche.....	143
6.3	Conclusiones de la parte de determinación de pH.....	144
6.3.1	Prospectivas para la determinación de pH.....	144
6.4	Conclusiones y perspectivas de la parte de determinación de conductividad específica.....	145
6.4.1	Prospectivas para la determinación de conductividad.....	145
	Índice de Tablas.....	146
	Índice de Figuras.....	147

Prólogo

Los propósitos del presente trabajo de tesis son, primero presentar a quien la consulte una visión general de los conceptos detrás de los fenómenos estudiados; segundo presentar la metodología, resultados y conclusiones obtenidos del trabajo experimental y tercero que el lector sea capaz de integrar toda la información para poder comprender los fenómenos estudiados y así dar relevancia al trabajo realizado identificando los puntos fuertes y débiles y sus prospectivas.

Para ello, esta tesis se estructura de la siguiente forma: los primeros tres capítulos tratan los aspectos fundamentales, el cuarto presenta los objetivos, hipótesis del trabajo, la metodología experimental y una visión general del tratamiento estadístico de datos, el quinto capítulo da a conocer los resultados obtenidos y el análisis de resultados, por último, el sexto capítulo contiene las conclusiones obtenidas, así como las prospectivas recomendadas, con el objeto de que si se busca proseguir con este estudio se puedan sortear las dificultades observadas durante la realización de la presente tesis.

La bibliografía usada en cada capítulo se da al final del mismo con el fin de que si se busca un mayor desarrollo de algún tema en particular se pueda ubicar con relativa facilidad en alguna de las referencias usadas. En algunos casos, se utilizó una misma referencia en más de un capítulo y aunque repetir una referencia en la bibliografía no es común, como en este caso la bibliografía se realizó por capítulo se encuentran referencias repetidas. Debido a la misma razón, la numeración vuelve a empezar en cada bibliografía, así, si durante el capítulo se cita una referencia, deberá entenderse que ésta, está referida a la bibliografía específica de ese capítulo. Además, se anexa una "bibliografía de imágenes" y se especifica si éstas fueron modificadas.

Por último, los índices de figuras y tablas se colocan al final del presente trabajo sobre todo por su extensión y a que son índices de naturaleza complementaria; se hace mención de que en ambos la numeración se realizó colocando primero el número de capítulo al que corresponde la figura o la tabla y luego el número que le corresponde por su orden de aparición.

Como parte del proceso de integración de la información, al final del primer y segundo capítulos, se aplican los aspectos fundamentales revisados a lo largo del capítulo al caso de estudio para aterrizar los conceptos presentados y que el lector no los considere aislados del trabajo realizado. Como aspectos fundamentales se consideraron los siguientes temas:

Capítulo 1: estructura y propiedades de los aminoácidos, proteínas, estructura proteica y desnaturalización de proteínas.

Capítulo 2: sistemas dispersos, propiedades de los sistemas dispersos, modelo de la doble capa eléctrica y potencial zeta.

Capítulo 3: campo eléctrico, energía potencial electrostática, potencial eléctrico, intensidad de corriente, ley de Ohm, dieléctricos, constante dieléctrica, corriente alterna, elementos de circuito en corriente alterna, leyes de Kirchhoff, puentes de impedancia, conductividad electrolítica, coloidal y superficial.

La necesidad de su desarrollo es para que el lector obtenga una mejor comprensión de la naturaleza de la sustancia de trabajo (suero de leche), de su comportamiento en solución acuosa y del efecto que tiene un campo eléctrico en soluciones acuosas de la sustancia de trabajo.

En general, este trabajo está dirigido a estudiantes de las carreras de Química, Ingeniería Química, Química Industrial y a cualquier profesionista o estudiante con conocimientos en el área de física y química.

Introducción

Las proteínas son biomoléculas de una marcada importancia biológica por sus diversas funciones dentro de los organismos, a tal grado que se les puede llamar las moléculas de la forma y función de un ser vivo.

Debido a esto, se ha buscado entender mejor los mecanismos tanto de su formación como aquellos de aquellos de los que son una parte esencial. Para ello es necesario comprender las interacciones de estas moléculas con su medio, las cuales son de naturaleza electroestática.

La constante dieléctrica es una medida de la deformación de las nubes electrónicas en presencia de un campo eléctrico externo, por lo tanto, puede brindar información acerca de la interacción de una molécula con su medio, porque al interaccionar, la molécula de interés ve afectada su nube electrónica

En el caso de las proteínas, su estructura tridimensional es altamente sensible al medio, por ello, la determinación de la constante dieléctrica de sus dispersiones acuosas puede brindar información de las interacciones proteína-agua, inclusive se le ha usado como un parámetro para medir el proceso de desnaturalización de proteínas (ver Bircan, C. (2001). *Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy*, 36(3), pp. 179-186). Así mismo, el conocimiento de la constante dieléctrica, como se verá en el desarrollo del presente trabajo, se relaciona con la absorción de la radiación, por lo que su elucidación es útil si se busca someter a la proteína a algún tratamiento que involucre algún tipo de radiación como IR o microondas.

En este último ramo, se han dado tecnologías para la conservación de los alimentos sin utilizar calor (ver Fernández-Molina, J.J. (2001). *Arbor*, 168(661), pp. 155-170) y se ha estudiado la posibilidad de utilizar el espectro dieléctrico como una forma de control de calidad (ver Castro, M. (2010). *Estudio de los espectros dieléctricos para el control de calidad de alimentos*, Tesis de doctorado. Universidad Politécnica de Valencia), haciendo importante un mayor entendimiento del comportamiento de las biomoléculas en diferentes situaciones; de esta manera, el conocimiento de la constante dieléctrica puede ser utilizado en la creación de nuevas tecnologías en el área de la ciencia de los alimentos.

A pesar de que los métodos para la medición de la constante dieléctrica son variados, hay veces en que los equipos no son accesibles, por ello, conocer los principios básicos de este fenómeno, pueden ayudar en la creación de formas de medición relativamente sencillas y esto es lo que se intenta con la metodología empleada en este trabajo.

La determinación del pH y la conductividad también son mediciones útiles para caracterizar a las dispersiones de proteínas, pues dan información complementaria sobre la interacción proteína-agua. De hecho, como se verá durante el desarrollo del trabajo, la conductividad tiene relación con la constante dieléctrica. Dado que estos dos fenómenos se relacionan con la concentración de las especies en solución, la constante dieléctrica debe tener también una relación con la concentración y al buscar aplicaciones tecnológicas conocer dichas relaciones es importante. Por ello, se busca que este trabajo sea una referencia útil a aquellos que estudien el comportamiento de estas especies en solución acuosa o que estén buscando el desarrollo de alguna técnica o proceso en los que se vean involucrados estos fenómenos.

1. Generalidades de proteínas

1.1 Introducción

Las proteínas son biopolímeros formadas por largas cadenas de monómeros conocidos como aminoácidos, se sintetizan de forma natural por el organismo y poseen diversas funciones biológicas como:

- Enzimática
- Transporte
- Contráctil
- Estructural
- Defensa
- Reserva

Cada ser vivo sintetiza las proteínas que necesita para su funcionamiento en base a la información genética contenida en el ADN y utiliza aminoácidos particulares. Por ejemplo, en el ser humano todas las proteínas se sintetizan en base a 20 aminoácidos, pero en el caso de una especie diferente, los aminoácidos utilizados pueden variar y es con estos con los que construye las proteínas necesarias para el funcionamiento del organismo.

Debido a sus diversas funciones, las proteínas son de una remarcable importancia biológica. Es por ello que han sido objeto de estudio e interés principalmente en el campo de la bioquímica, la medicina y también en el campo de la ciencia e ingeniería de los alimentos. En este último rubro, las proteínas han cobrado mucha importancia debido a su alto valor nutricional, por ello se ha buscado el diseño de productos alimenticios que contengan un alto valor proteico. Para lograr el diseño de nuevos productos alimenticios, es necesario conocer la forma en que interaccionan las proteínas con los demás componentes de la formulación del producto y por ello es importante el estudio de las propiedades eléctricas.

1.2 Estructura y propiedades de los aminoácidos

Las proteínas son biomoléculas de alto peso molecular formadas por largas cadenas de sustancias conocidas como aminoácidos y ejecutan diversas funciones biológicas. Los aminoácidos son moléculas que poseen en su estructura a los grupos funcionales amino y carboxilo unidos al mismo carbono, recibiendo éste el nombre de $C\alpha$. La estructura general de los aminoácidos se da a continuación:

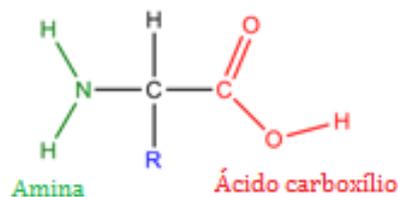


Figura 1-1 Estructura general de un aminoácido

La cadena R varía de acuerdo al aminoácido de que se trate. Dado que el C_{α} tiene 4 sustituyentes diferentes se tiene un centro quiral (excepto en el caso de la glicina donde $R=H$), por lo que los aminoácidos son capaces de desviar un haz de luz polarizada, es decir hay estereoisomería. Para designar a los diferentes estereoisómeros se toma como base a los estereoisómeros del gliceraldehído, sustituyendo al grupo hidroxilo por el grupo amino y al grupo metoxilo por la cadena R en el centro quiral, dando origen a los estereoisómeros L y D.

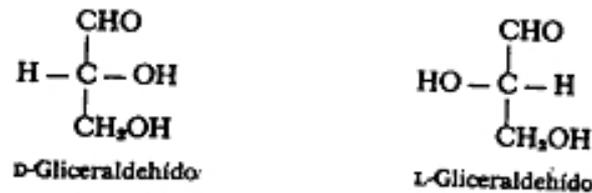


Figura 1-2 Estereoisómeros del gliceraldehído

El cuerpo humano utiliza sólo los estereoisómeros L y por ello solo sintetiza proteínas de la serie L. Cabe mencionar que esta nomenclatura es independiente de la dirección de rotación de la luz polarizada, por lo que no nos dicen nada de ésta, pero nos indica la configuración absoluta del centro asimétrico.

Dependiendo la cadena lateral del aminoácido se puede tener más de un carbono quiral, lo que da lugar a la presencia de otros estereoisómeros, por ejemplo la treonina posee dos centros asimétricos, por lo que tenemos 4 estereoisómeros, los que a su vez se pueden clasificar como D o L dependiendo la configuración absoluta del C_{α} (carbono alfa) del aminoácido (aunque se insiste en que sólo se utilizan los estereoisómeros L para la síntesis de proteínas).

Debido a la presencia del grupo amino y del grupo carboxilo, los aminoácidos poseen la reactividad química típica de ambos grupos, presentando el amino reacciones con la ninhidrina, el fenilisotiocianato y el 1-Flúor-2,4-dinitrobenceno.

Por otro lado el grupo carboxilo sufre reacciones de descarboxilación, esterificación con alcoholes y formación de amidas.

Gracias a la reactividad química de ambos grupos, los aminoácidos son capaces de unirse entre ellos para formar largas cadenas. Al enlace formado entre dos aminoácidos se le conoce como enlace peptídico dándose entre el grupo amino y el grupo carboxilo mediante una reacción de formación de amidas sobre este último. El enlace peptídico presenta ciertas características especiales que se dan a continuación:

- Los átomos que forman el grupo peptídico ($C_{\alpha 1}-CO-NH-C_{\alpha 2}$) se encuentran sobre el mismo plano.
- Los $C-\alpha$ de ambos aminoácidos se encuentran en posición trans respecto al enlace C-N.
- El enlace C-N se estabiliza por resonancia. Esto es debido a un traslape de un orbital p del nitrógeno con un orbital p del C_{α} , el cuál que posee hibridación sp^2 debido a su doble enlace con el oxígeno.

- Debido al fenómeno de resonancia, el enlace peptídico posee carácter de doble enlace parcial (30% C=N, 70% C=O).
- El carácter de doble enlace parcial acorta la distancia de enlace C-N y aumenta la del enlace C-O.

En la siguiente imagen se ilustran algunas de las características mencionadas anteriormente (distancias de enlace en picómetros (pm)).

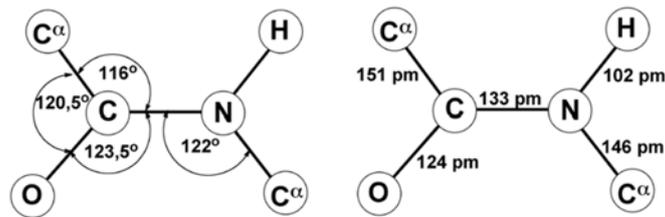


Figura 1-1-3 Geometría molecular del enlace peptídico

Por último, dado que al formarse el enlace peptídico se pierde agua, con el consecuente cambio en la estructura de los aminoácidos, ya no es posible afirmar que la nueva molécula (sea un dímero, oligómero o polímero) se componga por aminoácidos, sino más bien se tienen restos de aminoácidos.



Figura 1-4 Formación del enlace peptídico

Otro aspecto a resaltar de los aminoácidos es que tienen una gran sensibilidad al pH presentando propiedades ácido-base muy marcadas, debido a la presencia de los grupos amino y carboxilo. En pH ácido, el aminoácido presenta una forma catiónica por la protonación del grupo amino, mientras que en pH básico se tiene una forma aniónica debido a la desprotonación del grupo carboxilo. Sin embargo hay un pH al cuál se tiene al aminoácido con ambas cargas (debido a la presencia del ion carboxilato y de la forma protonada del grupo amino), dando lugar a una molécula neutra con un dipolo permanente, por lo que se dice que toma la forma de ion dipolar o zwitterión, a este pH en particular se le conoce como punto isoeléctrico.

Los aminoácidos en la célula a pH fisiológico se encuentran principalmente en la forma de zwitterión, aunque dependiendo del pH del medio pueden cambiar a la forma catiónica o aniónica.

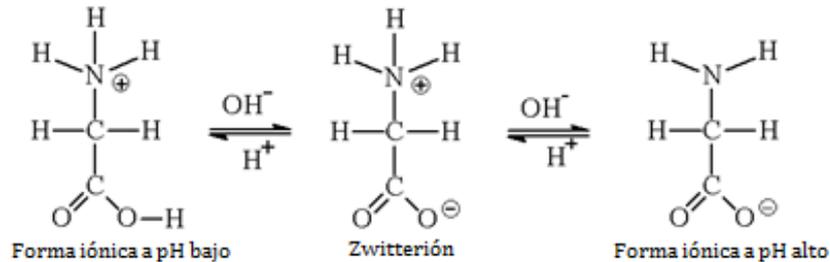


Figura 1-5 Equilibrios ácido-base de un aminoácido

De todos los aminoácidos presentes en la naturaleza, el ser humano ocupa principalmente 20 de ellos para producir proteínas y son los que se muestran a continuación:

Tabla 1-1 Aminoácidos principales

Metionina	(Met, M)	Isoleucina	(Ile, I)	Leucina	(Leu, L)	Ácido Glutámico	(Glu, E)
Glicina	(Gly, G)	Histidina	(His, H)	Prolina	(Pro, P)	Ácido Aspártico	(Asp, D)
Valina	(Val, V)	Cisteína	(Cys, C)	Serina	(Ser, S)	Asparagina	(Asn, N)
Lisina	(Lys, K)	Alanina	(Ala, A)	Treonina	(Thr, T)	Glutamina	(Gln, Q)
Triptófano	(Trp, W)	Fenilalanina	(Phe, F)	Tirosina	(Tyr, Y)	Arginina	(Arg, R)

Ya que un aminoácido tiene tanto un grupo carboxilo como un grupo amino y a que ambos grupos tienen comportamiento ácido-base diferente, un aminoácido tiene al menos dos pKa's. Un tercer pKa, es posible debido a que cada aminoácido tiene una cadena lateral diferente y en dicha cadena se pueden encontrar grupos con propiedades ácido-base. Los aminoácidos con más de dos pKa's, al contrario de lo que se podría creer, poseen un solo punto isoeléctrico, esto se debe a que sólo tienen una forma zwitterión. Se debe recordar que en el punto isoeléctrico, el aminoácido tiene carga neta cero y como se tienen más de dos grupos ionizables, a un pH determinado, la molécula obtiene una carga neta mayor a la unidad por lo que a esa estructura y su pKa no se toman en cuenta para el cálculo del punto isoeléctrico. A continuación se muestra una tabla donde se dan los pKa's de los 20 aminoácidos que utiliza principalmente el cuerpo humano:

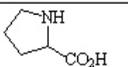
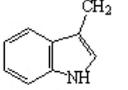
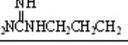
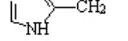
R	Nombre	Abrev	pK ₁	pK ₂	pK ₃
H	Glicina	Gly	2.35	9.78	
CH ₃	Alanina	Ala	2.35	9.87	
(CH ₃) ₂ CH	Valina	Val	2.29	9.72	
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	Leucina	Leu	2.33	9.74	
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)	Isoleucina	Ile	2.32	9.76	
CH ₃ SCH ₂ CH ₂	Metionina	Met	2.17	9.27	
	Prolina	Pro	1.95	10.64	
PhCH ₂	Fenilalanina	Phe	2.43	9.44	
	Triptófano	Trp	2.43	9.44	
HOCH ₂	Serina	Ser	2.19	9.44	
CH ₃ CH(OH)	Treonina	Thr	2.09	9.10	
HSCH ₂	Cisteína	Cys	1.86	8.35	10.34
	Tirosina	Tyr	2.20	9.11	10.07
H ₂ NCOCH ₂	Asparagina	Asn	2.02	8.80	
H ₂ NCOCH ₂ CH ₂	Glutamina	Gln	2.17	9.13	
HO ₂ CCH ₂	Ácido aspártico	Asp	1.99	3.90	10.00
HO ₂ CCH ₂ CH ₂	Ácido glutámico	Glu	2.13	4.32	9.95
H ₂ N(CH ₂) ₄	Lisina	Lys	2.16	9.20	10.80
	Arginina	Arg	1.82	8.99	13.20
	Histidina	His	1.81	6.05	9.15

Figura 1-6 Tabla de pKa's

1.3 Cambios postraduccionales y estructura proteica

Cuando la proteína se sintetiza, puede pasar por diversos cambios conocidos como procesos postraduccionales, entre los cuáles esta el plegamiento de la proteína para que ésta adopte su forma funcional. Otros procesos pueden ser: rompimiento proteolítico (liberar el aminoácido metionina en caso de que no sea necesario para la función de la proteína), formación de puentes disulfuro, adición de grupos prostéticos, unión a lípidos o carbohidratos o algunas otras modificaciones como las metilaciones, hidroxilaciones, fosforilaciones, etc.

La estructura de las proteínas depende de la secuencia de aminoácidos y se divide en: primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria. La estructura primaria es la más simple, consistiendo sólo en la cadena de restos de aminoácidos, los cuales adoptan una disposición en zig-zag con los átomos de N, C y C- α en lo que se podría denominar la línea principal de la cadena, encontrándose las cadenas laterales como ramificaciones de la cadena principal.

En esta estructura, la cadena (o cadenas) polipeptídica puede adoptar diferentes conformaciones espaciales dependiendo de la secuencia, el tipo de aminoácidos, la temperatura y el medio en el que se encuentra dicha cadena. Sin embargo, el movimiento de la cadena se ve limitado por el carácter parcial doble del enlace peptídico, por lo que todos los átomos que lo componen están en el mismo plano como

ocurre en la hibridación sp^2 del carbono. Esta geometría da cierta rigidez al enlace limitando las posibles rotaciones a aquellas que ocurran a través del $C-\alpha$. Otra consecuencia de la geometría del enlace peptídico es que las cadenas laterales de cada resto se colocan a los lados de la cadena principal de forma alternada para reducir el impedimento estérico. Esto es importante, ya que son las cadenas laterales las que determinan el tipo de interacciones intermoleculares con el medio, a la vez que determinan las interacciones intramoleculares que estabilizan las posibles conformaciones a una temperatura dada. Si la proteína está compuesta por varias cadenas polipeptídicas de estructura primaria, éstas pueden estar unidas por enlaces covalentes o por fuerzas de Van der Waals.



Figura 1-7 Estructura Primaria

La estructura secundaria es producto de un plegamiento regular entre los restos de aminoácidos de la cadena debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amino y carboxilo que intervienen en el enlace peptídico. Se diferencia de las posibles interacciones intramoleculares en la estructura primaria, en que el plegamiento se da entre restos cercanos y se debe solo a los puentes de hidrógeno, mientras que las interacciones intramoleculares en la estructura primaria pueden ser por puentes de hidrógeno, por dipolos o dipolo-dipolo inducido y se pueden dar entre cadenas laterales, entre restos o entre restos y cadenas laterales, pero por la disposición de la cadena éstos tienen posiciones alejadas dentro de ésta, acercándose por los movimientos de rotación de la cadena principal; pero, tomando en cuenta que son "uniones" débiles y que los átomos responsables de la interacción se encuentran relativamente alejados, el mismo movimiento de la cadena es capaz de romperlos. Por otro lado, el plegamiento que ocurre en la estructura secundaria es resultado de interacciones a corta distancia, con las que se busca obtener una conformación que minimice la energía libre, logrando una estructura más estable y con menor grado de movimiento ya que las rotaciones se ven impedidas por la interacción.

La estructura secundaria se divide principalmente en 2 diferentes estructuras (aunque hay otras estructuras que se pueden adoptar como la hélice- β o los giros- β): la lámina plegada y la α -hélice. En la α -hélice, la cadena polipeptídica toma una estructura helicoidal dextrógira debido a los giros producidos en torno al $C-\beta$ (el carbono adyacente al $C-\alpha$) de cada resto de aminoácido. Las cadenas laterales se encuentran hacia afuera de la hélice para reducir los impedimentos estéricos, dándose un cambio de

cadena hidrofóbica a hidrofílica cada tres ó cuatro residuos y debido a que la estructura está muy compactada casi no hay espacio libre dentro de la hélice. En la estructura hay 3,6 restos de aminoácidos por vuelta y cada uno supone un giro de unos 100° en la hélice y los C- α de dos aminoácidos contiguos están separados por $1,5\text{\AA}$. El grupo amino del resto (n) tiene un puente de hidrógeno con el grupo carbonilo del resto (n+4) y se encuentran paralelos al eje principal de la hélice.

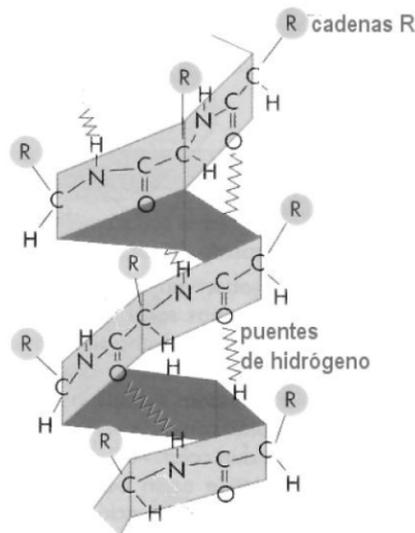


Figura 1-8 Estructura secundaria alfa-hélice

De esta forma, cada resto (n) de la hélice forma dos puentes de hidrógeno entre su enlace peptídico y el enlace peptídico del resto en (n+4) y en (n-4) para dar un total de 7 enlaces de hidrógeno por vuelta. Por último, la presencia de ciertos aminoácidos en la cadena pueden estabilizar, desestabilizar e inclusive romper la α -hélice debido al tipo de interacciones que se generan sus cadenas laterales, así tenemos que Ala, Leu, Met, Phe, Tyr, Cys, His y Asn estabilizan la estructura de la hélice. Por otro lado la presencia de Ser, Thr, Gly, Lys, y Arg desestabilizan esta conformación, mientras que Pro es capaz de romper la hélice. Se debe mencionar que esta estructura se puede debilitar o inclusive romper en solución acuosa por la competencia de las moléculas de agua para formar puentes de hidrógeno, por esto y lo anteriormente expuesto no toda la cadena proteica tiene porqué estar plegada en esta estructura.

La lámina plegada o lámina- β se forma cuando dos cadenas de aminoácidos de la misma proteína se colocan una frente a la otra, ya sea de forma paralela o antiparalela, en el que los grupos amino de una de las cadenas forman puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo de la opuesta. En la lámina- β , los C- α de los restos se ubican sucesivamente por encima y por debajo del plano que forma la lámina. Las diferencias entre la estructura paralela y la antiparalela radican en el patrón en el que se dan los puentes de hidrógeno entre las cadenas, teniendo la estructura paralela puentes de hidrógeno regularmente espaciados formando ángulo con respecto a las cadenas que se están enlazando, mientras que la estructura antiparalela tiene a los puentes de hidrógeno de forma perpendicular a las cadenas alternando

los enlaces. Debido al patrón que se da entre los puentes de hidrógeno, la estructura antiparalela es más estable que la paralela.

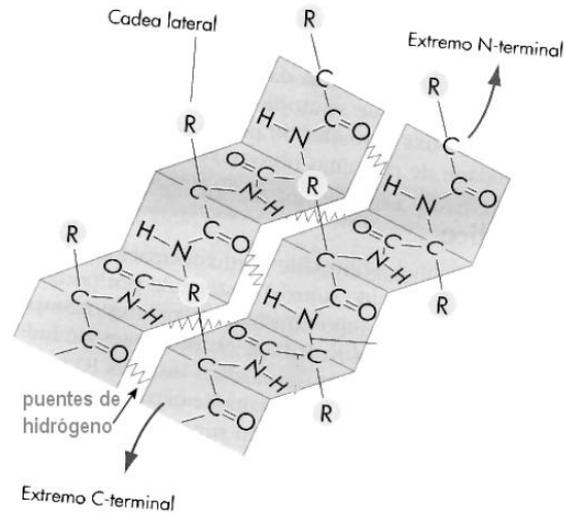


Figura 1-9 Estructura secundaria hoja plegada

La lámina- β es una estructura muy estable que se puede dar por una ruptura de los puentes de hidrógeno cuando se está formando la α -hélice. En esta estructura las cadenas laterales están posicionadas por encima y por abajo del plano de las láminas. En la forma antiparalela hay una alternancia en la hidrofobicidad de las cadenas laterales debido al plegamiento. Otro punto importante es que las cadenas laterales no deben ser muy grandes, ni deben crear un impedimento estérico, ya que desestabilizarían la estructura de la lámina.

La estructura terciaria es el último nivel de organización para proteínas compuestas por una sola cadena peptídica, además de ser el más común y la que determina sus funciones biológicas. En esta conformación espacial intervienen diferentes interacciones y se divide en dos tipos: fibrosa y globular.

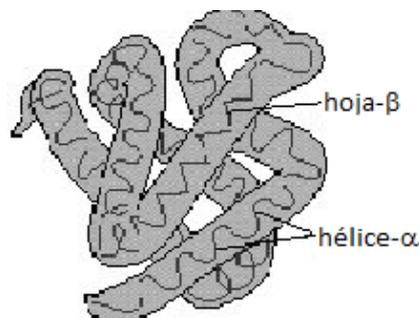


Figura 1-10 Estructura terciaria

La estructura fibrosa se compone por elementos de estructura secundaria (α -hélices y láminas- β) que poseen un ordenamiento específico, el cual se mantiene sin grandes cambios, salvo pequeñas distorsiones longitudinales que permiten a los elementos secundarios unirse como si fueran las fibras de una cuerda.

Por otro lado, las proteínas globulares poseen dominios (regiones específicas y diferenciadas de su conformación) con estructura secundaria (que pueden ser láminas plegadas, α -hélices, giros- β etc.), los cuáles se distribuyen al azar, en este caso las fuerzas intramoleculares ocasionan un plegamiento entre los diferentes dominios haciendo que la cadena adopte una forma casi esférica. En ambos casos, las fuerzas que estabilizan a la estructura se dividen en dos: fuerzas covalentes y no covalentes.

Entre las fuerzas covalentes se encuentran los puentes disulfuro (que se dan entre restos de cisteína) y la formación de un enlace peptídico (CO-NH) entre un resto de lisina y un aminoácido dicarboxílico, como el ácido aspártico y el glutámico, también puede haber un enlace covalente coordinado si en la estructura de la proteína hay presencia metales de transición como el hierro en la hemoglobina o en los citocromos.

Entre las fuerzas no covalentes se tienen a los enlaces iónicos, los cuáles ocurren entre átomos cargados en los grupos polares de las cadenas laterales y dependiendo del pH tendrán carga negativa o positiva, aunque este tipo de enlace es más fuerte que el covalente, no es muy común debido. Otras fuerzas no covalentes que estabilizan a la estructura terciaria son los puentes de hidrógeno que se forman entre el grupo carbonilo del enlace peptídico y un hidrógeno deficiente de electrones que puede provenir de otro enlace peptídico o de una cadena lateral, también se pueden tener interacciones ion-dipolo que se dan cuando un grupo cargado esta cerca de un grupo con momento dipolar permanente, asimismo se tiene la interacción dipolo-dipolo, ocasionada por cadenas laterales con dipolos permanentes, otro tipo de interacciones posibles son las llamadas fuerzas de dispersión entre las que se cuenta al dipolo-dipolo inducido y al dipolo inducido-dipolo inducido entre cadenas laterales, estas interacciones se dan por una distribución desigual de la densidad electrónica en la molécula, ya sea por la presencia de un dipolo permanente (dipolo-dipolo inducido) o por una variación instantánea de la densidad de electrones (dipolo inducido-dipolo inducido) y finalmente se tienen interacciones hidrofóbicas.

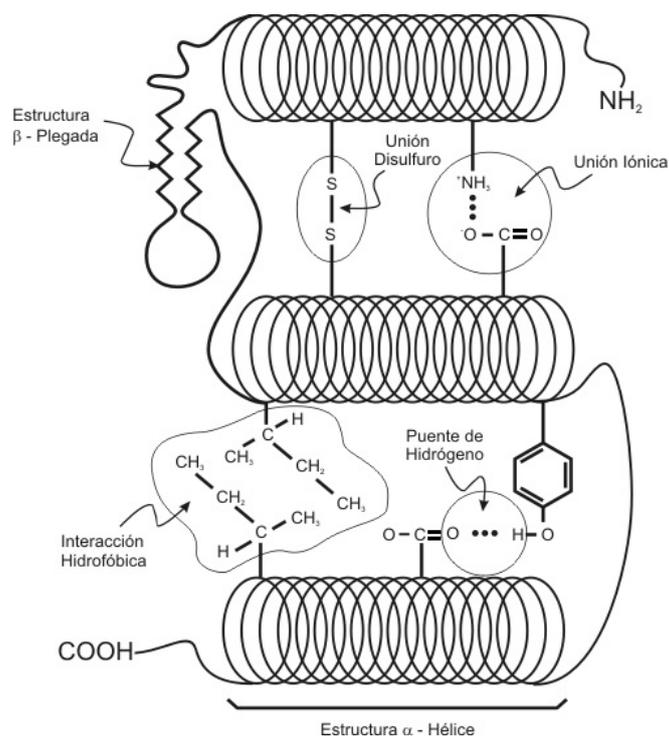


Figura 1-11 Fuerzas en la estructura terciaria

La interacción hidrofoba es producto del efecto hidrófobo. Este efecto, se origina en moléculas que tienen una parte polar y una parte no polar como por ejemplo los tensoactivos. Este efecto consiste en que en solución acuosa, los grupos polares se orientan hacia el disolvente, con el que les resulta favorable la interacción, mientras que los grupos apolares intentan interaccionar lo menos posible con el disolvente, buscando preferentemente la interacción con otros grupos apolares, a las moléculas que presentan este comportamiento en solución se les conoce como anfifílicas y se dice que presentan interacción hidrofóbica.

En el caso de los aminoácidos, se tienen como grupos polares principalmente al grupo amino y al grupo carbonilo, mientras que los no polares son en general las cadenas laterales que no contienen grupos polares, presentando en solución un carácter anfifílico. Éste carácter, se conserva una vez formada la proteína, siendo las cadenas laterales de naturaleza orgánica las que presentan el carácter hidrofóbico (a menos que presente grupos polares), mientras que el enlace peptídico se comporta como grupo hidrofílico. Debido a esto las proteínas presentan el efecto hidrófobo, orientando mayormente a los grupos hidrofílicos hacia el disolvente para minimizar las repulsiones y así lograr estabilidad en solución. Esto genera que las partes apolares de las cadenas formen un núcleo compacto y que los grupos polares se acomoden preferentemente en la superficie de la estructura, que es justamente el caso de las proteínas globulares.

El último nivel de organización espacial, la estructura cuaternaria, sólo la pueden tener proteínas que se componen por varias cadenas peptídicas, es decir, proteínas que se componen por varias proteínas.

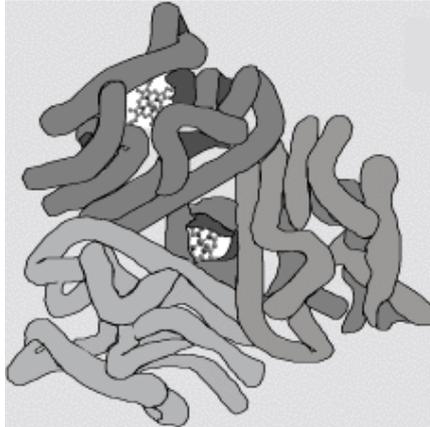


Figura 1-12 Estructura cuaternaria

Para este tipo de estructura, se pueden unir varias proteínas iguales o diferentes para formar una nueva estructura multimérica con propiedades diferentes a las de los monómeros que la componen, por ejemplo, el colágeno se forma por la unión de tres hélices levógiras que dan como resultado una fibra helicoidal dextrógira o el caso más conocido de la hemoglobina formada por cuatro cadenas polipeptídicas y cuatro grupos prostéticos hemo. También las proteínas globulares se pueden asociar para formar una estructura cuaternaria como en el caso de la enzima fosfoglucoisomerasa, recibiendo en este caso el nombre de agregado estable. Las fuerzas que estabilizan a la estructura cuaternaria son las mismas que estabilizan a la estructura terciaria, siendo las fuerzas no covalentes las que ocurren con más frecuencia. En este grupo de proteínas tenemos a las enzimas que presentan aloterismo, es decir aquellas que su función se regula por medio de un sitio alostérico, al cual se une un activador o un inhibidor, por lo que la estructura cuaternaria es sumamente importante desde el punto de vista biológico, ya que esta es una de las formas en que se regula la actividad enzimática en el organismo.

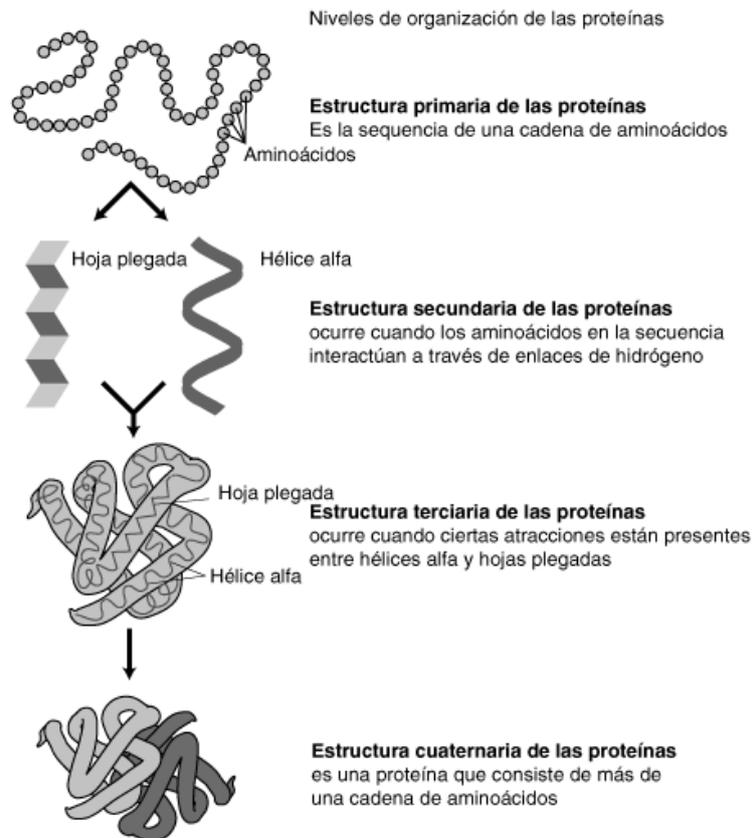


Figura 1-13 Resumen de estructura proteica

1.4 Desnaturalización de proteínas

La función de una proteína depende totalmente de su estructura, por ello es tan importante estudiar, entender y dilucidar la estructura de las proteínas. En base a esto, es lógico concluir que si la proteína llega a perder su estructura nativa (la estructura que adquiere una vez que se sintetiza) automáticamente pierde su función biológica. A este proceso se le conoce como desnaturalización y por lo general es un proceso irreversible. Aunque hay casos en los que la desnaturalización se puede revertir como es el caso de algunas enzimas, en otros casos, a pesar de que las interacciones intramoleculares se restablezcan, la estructura que se adquiere no es la estructura nativa, por lo que la proteína no recupera su actividad original. Cuando una proteína se desnaturaliza, los grupos hidrófobos que se encontraban en el interior de la estructura se exponen, ocasionando que la proteína adquiera una conformación al azar y que depende de la intensidad con la que se aplique el tratamiento de desnaturalización.

La desnaturalización de proteínas puede suceder por varios factores como por ejemplo cambios en el pH, altas temperaturas, por tratamiento ultrasónico, cambios en la fuerza iónica o en la polaridad del medio.

Cada uno de los factores debilita alguna de las fuerzas que estabilizan la estructura nativa. Así un cambio en la fuerza iónica (que se define como un medio de la suma de la carga de cada ion presente por su concentración), además de cambiar la distribución de los iones y del disolvente alrededor de la proteína por competencia, también puede romper las interacciones iónicas o los puentes de hidrógeno causando que se formen agregados insolubles. Por otro lado, un cambio en la polaridad del medio (desde polar a no polar) contrarresta la interacción hidrófoba, ya que ahora las cadenas hidrofílicas empiezan a tener mayor repulsión con el medio, mientras que las hidrofóbicas pueden interactuar de forma más favorable con éste; esto lleva a un cambio en la estructura proteica para reducir la energía libre, a través de una disminución de las repulsiones con el medio, causando la desnaturalización de la proteína.

Los cambios de pH también alteran la estructura proteica, ya que como se ha discutido, los aminoácidos tienen marcadas propiedades ácido-base. Al tener la proteína predominantemente a los grupos polares en su superficie, un cambio en el pH ocasiona que éstos grupos se protonen o se desprotonen, afectando a las interacciones no sólo con el medio sino también a las que estabilizan la estructura, pudiéndose romper puentes de hidrógeno, enlaces iónicos y puentes disulfuro, trayendo como consecuencia la pérdida de la estructura nativa, que a menudo se refleja como un cambio en la solubilidad habiendo precipitación.

Tanto el efecto de la temperatura como de la sonicación tienen una explicación común. De acuerdo con la física, la energía total de un sistema mecánico viene dada por la suma de la energía cinética y potencial, siendo la energía cinética debida al movimiento y la potencial a la posición relativa.

Como una aproximación, la energía cinética se puede dividir de acuerdo a los grados de libertad de la molécula en: traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear. Fuera del movimiento de traslación, los demás se consideran como movimientos internos de la molécula. La energía potencial por otra parte, se debe a interacciones electroestáticas que dependen sólo de la distancia y pueden ser originadas tanto por interacciones intermoleculares como intramoleculares. Cuando se tienen interacciones, los movimientos vibracionales y rotacionales se ven disminuidos debido a la atracción entre las especies participantes; así la energía cinética total del sistema disminuye, mientras que la energía potencial total aumenta. Sin embargo, estos grados de libertad inaccesibles se pueden recuperar si el sistema obtiene suficiente energía para superar la barrera de energía potencial que impide el movimiento. La magnitud de dicha barrera, depende de la fuerza de las interacciones electroestáticas; así, dependiendo de qué tan intensa sea la interacción, es la cantidad de energía que se debe suministrar para romperla.

Los enlaces iónicos y covalentes son las fuerzas de unión de mayor intensidad en la estructura de una proteína, mientras que los puentes de hidrógeno, interacciones de iones con dipolos, así como entre dipolos, son considerablemente más débiles, por lo que son las más fáciles de romper. Cuando se somete una proteína a un calentamiento o una sonicación, gracias a las colisiones con las moléculas del medio, la molécula obtiene la suficiente energía para vencer las interacciones no covalentes (con la posible

excepción de un enlace iónico) recuperando la libertad de movimiento tanto rotacional como vibracional, esto se traduce inmediatamente en un cambio en la estructura de la proteína, perdiéndose la estructura nativa. El grado de desnaturalización cuando se realiza un calentamiento depende de la temperatura, mientras que con la sonicación depende principalmente de la frecuencia de las ondas y del tiempo que dure la sonicación.

1.5 Proteína de suero de leche

La leche es una segregación líquida producida en las glándulas mamarias de las hembras mamíferas, cuya finalidad es la alimentación de la cría por un determinado tiempo, su importancia radica en que en ella se tienen los componentes, tanto en forma como proporción adecuadas para la alimentación balanceada de la cría. Además del valor alimenticio, la leche contiene diferentes sustancias que fortalecen el sistema inmunológico de las crías.

En general la leche se compone de agua, proteínas, carbohidratos, lípidos, vitaminas y minerales, así como otras sustancias en menor concentración. En conjunto, estos componentes forman un sistema fisicoquímico relativamente estable que se compone de tres fases en equilibrio. La concentración de cada componente depende del animal en cuestión, así la leche proveniente de la vaca tiene diferente contenido que la leche de cabra y ésta de la leche humana.

El hecho de que la leche sea un buen alimento, radica en que las proteínas contenidas son de alta calidad nutricional, dividiéndose en dos grupos: las caseínas, que representan el 80% de las proteínas y el suero de leche, donde se encuentra el 20% restante. Cabe mencionar que en la industria alimenticia se usan diferentes productos derivados de la leche no solo por su alta calidad nutricional, sino que dan al producto final características funcionales que son únicas y esenciales para un alimento de calidad. Para ello, se utilizan diferentes productos secos de la leche como las caseínas, caseínatos, leche en polvo, concentrado de proteína de suero de leche (WPC por sus siglas en inglés), etc.

Los dos grupos de proteínas presentes pueden separarse mediante la precipitación de las caseínas generando tres fracciones: las caseínas, los coprecipitados y WPC. Las caseínas se precipitan por diferentes métodos, siendo el más común la precipitación ácida para generar una forma insoluble de las caseínas. Este grupo se compone por 4 fracciones diferentes de acuerdo a su movilidad electroforética (aunque cada fracción puede dividirse en varios componentes). La fracción de los coprecipitados, se compone principalmente por una combinación de WPC y caseínas que precipitan juntas por el calentamiento de la leche descremada. En este caso se tiene diferentes procedimientos y las propiedades de esta fracción (como por ejemplo su solubilidad) dependerán del método usado para su fabricación.

El WPC contiene más de la mitad de los sólidos presentes en la leche entera, así como la mayor parte de la lactosa, los minerales y las vitaminas hidrosolubles. Una vez que se separan las otras dos fracciones, el WPC se produce por métodos como la ultrafiltración, adsorción, filtración en gel y precipitación con

polifosfatos. En algunos casos, estos procesos se combinan con la desmineralización y la cristalización de la lactosa, con el fin de concentrar las proteínas. Dentro del WPC, se tienen presentes 5 fracciones proteicas y su porcentaje depende del método de fabricación.

Tabla 1-2 Composición de la leche

Grupo	Fracción	% masa de Proteínas
Caseínas (80%)	α	42
	β	25
	γ	9
	κ	4
Suero de Leche (20%)	β -Lactoglobulina	\approx 10.8
	α -Lactalbúmina	\approx 4.8
	Inmunoglobulinas	\approx 2.4
	Lactoferrina	\approx 0.4
	Seroalbúmina	\approx 1.6

Las proteínas del suero de leche poseen una estructura terciaria de tipo globular, tienen un peso que varía de 14,000 a 1, 000,000 de daltons y son solubles en amplios intervalos de pH siempre que no hayan sufrido desnaturalización. En general son muy sensibles a altas temperaturas, siendo las primeras proteínas que se desnaturalizan cuando se somete la leche a calentamiento, por lo que se debe cuidar mucho su proceso de fabricación (cabe mencionar que el calentamiento libera grupos sulfhidrilo que dificultan posteriores reacciones de oxidación), aunque por otra parte, no presentan una sensibilidad muy marcada a los pH's ácidos, debido a que en la estabilidad de su estructura casi no intervienen grupos cargados. Debido a que contienen la mayor parte de los aminoácidos, su valor nutricional es mayor que el grupo de las caseínas.

A continuación, se da una breve descripción de cada una de las proteínas presentes en el WPC (el número de aminoácidos, las masas moleculares y las secuencias fueron tomadas del sitio: www.uniprot.org. Los radios de Stokes (radios hidrodinámicos, es decir, los radios en solución), fueron tomados de

α -Lactalbúmina

Esta proteína se encuentra en la leche de casi todas las especies, se sintetiza como respuesta al proceso de lactación y es utilizada en la síntesis de galactosa, siendo un regulador de la enzima galactosiltransferasa. Está formada por una sola cadena polipeptídica de 142 aminoácidos y tiene una masa molecular de 16,247 Da. Su estructura terciaria está mantenida por 4 puentes disulfuro con

dominios α -hélice y hoja β , así como un ion calcio (la eliminación de este ion produce un estado de desnaturalización intermedio). Puede formar agregados con distintos grados de polimerización en función del pH, encontrándose como dímero en pH's entre 4 y 4.5, mientras que en pH de 6 a 8.5 prácticamente no hay agregación. Su radio de Stokes es 1.54 nm

Su secuencia es:

```

    10      20      30      40      50      60
MMSFVSLLLV GILFHATQAE QLTKEVFRE LKDLKGYGGV SLPEWCTTF HTSGYDTQAI

    70      80      90     100     110     120
VQNNDSTEYG LFQINNKIWC KDDQNPSSN ICNISCDFL DDDLTDIMC VKKILDKVGI

    130     140
NYWLAHKALC SEKLDQWLCE KL

```

β -Lactoglobulina

La β -Lactoglobulina es la proteína más abundante del WPC. Aunque es la proteína más hidrofóbica del WPC, es muy soluble en agua debido a los grupos polares superficiales, Su carácter hidrofóbico le permite unirse a una variedad de moléculas hidrofóbicas como los ácidos grasos y el retinol. Se especula que su función en el organismo es la digestión de los lípidos lácteos durante la lactancia, aunque realmente no se conoce su función específica. Su estructura primaria se conforma por 178 aminoácidos y tiene una masa molecular de 19,883 Da, mientras que la estructura terciaria contiene un grupo tiol y está mantenida por dos puentes disulfuro. De acuerdo al pH de la solución, puede mantener distintos grados de agregación, encontrándose como monómero desde pH 0 a 3, como dímero (unido por fuerzas no covalentes) entre pH 4 y 8, además puede formar agregados hasta de 8 monómeros alrededor de pH 4.5, mientras que si el pH es mayor a 8 ocurre una desnaturalización irreversible. Su radio de Stokes tiene un valor de 2.8 nm. La secuencia de la proteína es:

```

    10      20      30      40      50      60
MKCLLLALAL TCGAQALIVT QTMKGLDIQK VAGTWYSLAM AASDISLLDA QSAPLRVYVE

    70      80      90     100     110     120
ELKPTPEGDL EILLQKWENG ECAQKKIIAE KTKIPAVFKI DALNENKVLV LDTDYKKYLL

    130     140     150     160     170
FCMENSAPPE QSLACQCLVR TPEVDDEALE KFDKALKALP MHIRLSFNPT QLEEQCHI

```

Seroalbúmina (Bovina)

Esta es una de las proteínas más abundantes en la sangre. Su función biológica es la de transporte, debido a su capacidad para unirse a diversos ligandos como los ácidos grasos, también es capaz de aislar radicales libres de oxígeno e inactivar metabolitos lipófilos que sean tóxicos. Su cadena de aminoácidos se constituye por 607 aminoácidos y posee una masa molecular de 69,293 Da. La estructura terciaria posee tres dominios, cada uno compuesto por 10 segmentos helicoidales. En su estructura secundaria, se conforma principalmente por α -hélices y contiene 17 puentes disulfuro. Esta proteína, de acuerdo al pH del medio, posee diferentes isómeros, los cuales varían en el porcentaje presente de la estructura α -hélice, cambiando la solubilidad y radio de la proteína.

El radio de Stokes es 3.59 nm. La secuencia de aminoácidos de la seroalbúmina es:

```

    10      20      30      40      50      60
MKWVTFISLL LLFSSAYSRG VFRDRTHKSE IAHRFKDLGE EHFKGLVLIA FSQYLQQCPF

    70      80      90     100     110     120
DEHVKLVNEL TEFAKTCVAD ESHAGCEKSL HTLFGDELCK VASLRETYGD MADCCEKQEP

   130     140     150     160     170     180
ERNECFLSHK DDSDDLPLKPK PDPNTLCDEF KADEKKFWGK YLYEIARRHP YFYAPELLYY

   190     200     210     220     230     240
ANKYNGVFQE CCQAEDKGAC LLPKIETMRE KVLASSARQR LRCASIQKFG ERALKAWSVA

   250     260     270     280     290     300
RLSQKFPKAE FVEVTKLVTD LTKVHKECCH GDLLECADDR ADLAKYICDN QDTISSKLKE

   310     320     330     340     350     360
CCDKPLLEKS HCIAEVEKDA IPENLPPLTA DFAEDKDVCK NYQEAKDAFL GSFLYEYSRR

   370     380     390     400     410     420
HPEYAVSVLL RLAKEYEATL EECCAADDPH ACYSTVFDKL KHLVDEPQNL IKQNCDFEKF

   430     440     450     460     470     480
LGEYGFQNAL IVRYTRKVPQ VSTPTLVEVS RSLGKVGTRC CTKPESERMP CTEDYLSLIL

   490     500     510     520     530     540
NRLCVLHEKT PVSEKVTKCC TESLVNRRPC FSALTPDETY VPKAFDEKLF TFHADICTLP

   550     560     570     580     590     600
```

DTEKQIKKQT ALVELLKHKP KATEEQLKTV MENFVAFVVK CCAADDKEAC FAVEGPKLVV

STQTALA

Inmunoglobulinas

Las inmunoglobulinas son glicoproteínas de muy alta especificidad cuya función biológica se centra en la defensa, es decir, en el sistema inmune. Esencialmente, su función es la de unirse a un antígeno y desencadenar la respuesta para destruir dicho antígeno. Se conocen al menos cinco tipos de inmunoglobulinas: IgM, IgA, IgG, IgD e IgE, siendo la IgG la más abundante en el WPC. En general, las inmunoglobulinas se forman por cadenas polipeptídicas, las cuales se agrupan en una o varias unidades estructurales básicas dependiendo del tipo de inmunoglobulina. Cada unidad básica tiene forma de "Y" y se constituye por 4 cadenas: dos de baja masa molecular, denominadas cadenas cortas o ligeras y dos de mayor masa molecular conocidas como cadenas pesadas o largas. Cada cadena ligera se une a una cadena pesada por un puente disulfuro, mientras que las cadenas pesadas (que se encuentran glicosiladas) se unen entre sí utilizando dos puentes disulfuro.

De las inmunoglobulinas mencionadas, la IgG es la más abundante en el WPC, por lo que se centrará la atención sobre ésta. En este caso, la secuencia y la masa molecular se obtienen de. La masa molecular que se reporta es 145065 Da, el radio de Stokes tiene un valor de 4.62 nm y la secuencia es:

Cadena larga

EVQLVQSGGGVVPGRSLRLSCSSSGFIFSSYAMYWVRQAPGKGLEWVAIIWD
DGSdqHYADSVKGRFTISRNDskNTLFLQMDSLRPEDTGVYFCARDGGHGfCS
SASCfGPDYWGQGPVTVSSASTKGPSVFPLAPSSKSTSGGTAALGCLVKDYfP
QPVTVSWNSGALTSGVHTfPAVLQSSGLYSLSSVTVPSSSLGTQTYICNVNHK
PSNTKVDKRVEPKSCDKTHTCPPAPeLLGGPSVFLFPPKPKDILMISRTPEVT
CVVVDVSHEDPQVKFNWYVDGVQVHNAKTKPREQQYNSTYRVVSVLTVLHQ
NWLdGKEYKCKVSNKALPAPIEKtISKAKGQPREPQVYTLPPSREEMTKNQVSL
TCLVKGfYPSDIAVEWESNGQPENNYKtTPPVLDSdGSFFLYSKLTVDKSRWQq
GNVFSCSVMEALHNHYtQKSLSLSPG

Cadena corta

QSVLTQPPSASGTPGQRVTISCSGTSSNGSSTVNWYQQLPGMAPKLLIYRDAMR
PSGVPDRfSGSKSGASASLAIGGLQSEDETDYYCAAWDVSLNAYVFGTGTKVT
VLGQPKANPTVTLFPPSSEELQANKATLVCLISDFYPGAVTVAWKADGSPVKAG
VETTKPSKQSNKYAASSYLSLTPEQWKSHRYSQCQVTHEGSTVEKTVAPTECS

Lactoferrina

La lactoferrina es una glicoproteína fijadora de hierro y es similar a la transferrina de la sangre y a la ovotransferrina de huevo. Entre sus funciones biológicas se encuentran: actividad antimicrobiana, regulación de la respuesta inmune y antiinflamatoria. Su función en la leche es la reforzar el sistema inmune de la cría. La secuencia de aminoácidos de la lactoferrina bovina es de 708 aminoácidos que dan una masa molar de 78056 Da. En cuanto a la estructura de la proteína, se tienen dos lóbulos: el lóbulo N y el C (correspondientes a las mitades de la molécula que contienen a los extremos N terminal y C terminal) y cada uno de los lóbulos se divide a su vez en dos dominios, los cuales se unen por una hélice de tres vueltas. La unión del hierro se da por su conversión a ion férrico en presencia del ion carbonato o bicarbonato y es reversible. Las posiciones para la unión del ion férrico son equivalentes en ambos lóbulos y se dan por las cadenas laterales de dos tirosinas, una histidina y un ácido aspártico. Esta proteína puede interaccionar con otras proteínas del WPC, ya que forma complejos no covalentes con la β -lactoglobulina y la seroalbúmina en proporción 2:1 y 1:1 respectivamente; hasta ahora no hay evidencias de asociación con la α -lactalbúmina. El valor del radio de Stokes es de 3.77 nm. La secuencia de aminoácidos se da a continuación:

```
    10      20      30      40      50      60
MKLFVPALLS LGALGLCLAA PRKNVRWCTI SQPEWFKCRR WQWRMKKLGA PSITCVRRAF

    70      80      90     100     110     120
ALECIRIAIE KKADAVTLDG GMVFEAGRDP YKLRPVAAEI YGKESPQTH YYAVAVVKKG

   130     140     150     160     170     180
SNFQLDQLQG RKSCHTGLGR SAGWIIPMGI LRPYLSWTES LEPLQGAVAK FFSASCVPCI

   190     200     210     220     230     240
DRQAYPNLCQ LCKGEGENQC ACSSREPYFG YSGAFKCLQD GAGDVAFVKE TTVFENLPEK

   250     260     270     280     290     300
ADRDQYELLC LNNSRAPVDA FKECHLAQVP SHAVVARSVD GKEDLIWKLL SKAQEKFGKN

   310     320     330     340     350     360
KSRSFQLFGS PPGQRDLDFK DSALGFLRIP SKVDSALYLG SRYLTTLKNL RETAEEVKAR

   370     380     390     400     410     420
YTRVVWCAVG PEEQKKCQQW SQSGQNVTC ATASTDDCI VLVLKGEADA LNLDDGGYIYT

   430     440     450     460     470     480
```

```

AGKCGLVPVL AENRKSSKHS SLDCVLRPTE GYLAVAVVKK ANEGLTWNLS KDKKSCHTAV

    490      500      510      520      530      540
DRTAGWNIPM GLIVNQTGSC AFDEFFSQSC APGADPKSRL CALCAGDDQG LDKCVPNSKE

    550      560      570      580      590      600
KYYGYTGAFR CLAEDVGDVA FVKNDTVWEN TNGESTADWA KNLNREDFRL LCLDGTRKPV

    610      620      630      640      650      660
TEAQSCHLAV APNHAVVRSR DRAAHVKQVL LHQQALFGKN GKNCSDKFCL FKSETKNLLF

    670      680      690      700
NDNTECLAKL GGRPTYEAYL GTEYVTAIAN LKKCSTSPLL EACAFLTR

```

Con la composición porcentual en masa del WPC de la tabla y los pesos moleculares dados anteriormente, se puede calcular la fracción molar de las proteínas del WPC. El cálculo se realiza tomando una base de 20 g de WPC. El WPC utilizado durante el proyecto es un WPC al 80%, sin embargo, no se toma en cuenta el 20% restante de la composición del suero para los cálculos de la fracción mol, ya que sólo interesa la fracción proteica. Esta información será requerida posteriormente:

Tabla 1-3 Composición molar del WPC

Proteína	% masa	Masa molecular (Da)	Fracción mol (X)
β -Lactoglobulina	≈10.8	19883	0.614888
α -Lactalbúmina	≈4.8	16247	0.334443
Inmunoglobulinas	≈2.4	145065	0.018729
Lactoferrina	≈0.4	69293	0.026139
Seroalbúmina	≈1.6	78056	0.005801

Bibliografía.

- (1) Almécija, M. (2007). *Obtención de lactoferrina bovina mediante ultrafiltración de lactosuero*. Tesis de doctorado. Universidad de Granada.
- (2) Atkins, P.W. (1999). *Química Física* (pp.696-708). Barcelona: Ediciones Omega.
- (3) Badui, S. (1990). *Química de los Alimentos* (pp. 123-210,579-614). México: Alhambra.
- (4) Baqueiro, I. (2006). *Hidrólisis de proteínas de leche por bacterias lácticas de leches fermentadas*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana.
- (5) Berk, J.M, Stryer, L., & Tymoczko, J.L. (2007). *Bioquímica* (pp.25 -60). Barcelona: Editorial Reverté.
- (6) Bruice, P.Y. (2008). *Química Orgánica* (pp. 1017-1028, 1035-1040, 1052-1058), México: Pearson Educación.
- (7) Kite, J. (2007). *Structure in Protein Chemistry* (pp.36-45, 300-313). Nueva York: Garland Science.
- (8) Morrison, T. B., & Boyd, R.N. (1988). *Química Orgánica* (pp 1323-1330, 1333,1334, 1342-1352). México: Addison Wesley Longman de México.
- (9) Peña, A. (2004). *En Bioquímica* (pp.65-97), México: Editorial Limusa.
- (10) Voet, D., & Voet, J.G (2006). *Bioquímica* (pp. 227-275). Buenos Aires: Médica Panamericana.
- (11) Voet, D., & Voet, J.G (2006). *Bioquímica* (pp. 227-275). Buenos Aires: Médica Panamericana.

Bibliografía de Imágenes

- 1) Estructura de los aminoácidos. Modificada de: <http://aliciareyes18.blogspot.es/>
- 2) Estereoisomería del Gliceraldehído. Tomada de:
<http://www.librosmaravillosos.com/introduccionciencia/vol02cap10.html>
- 3) Geometría del Enlace Peptídico. Tomada de: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trans-Peptide_Bond.png?uselang=es
- 4) Formación del Enlace Peptídico. Tomada de:
<http://temasdebioquimica.wordpress.com/2008/10/01/estructura-primaria-de-las-proteinas/>
- 5) Equilibrio ácido-base de un aminoácido. Modificada de: <http://sociedadmente.wordpress.com/tag/punto-isoelctrico/>
- 6) Tabla de pKa's. Modificada de: <http://www.monografias.com/trabajos26/peptidos/peptidos.shtml>
- 7) Estructura Primaria. Modificada de:
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Protein_primary_structure.svg?uselang=es
- 8) Estructura Secundaria. Alfa Hélice. Modificada de:
<http://www.prepararlaselectividad.com/2011/12/estructura-de-las-proteinas.html>
- 9) Estructura Secundaria. Lamina plegada. Modificada de:
<http://www.prepararlaselectividad.com/2011/12/estructura-de-las-proteinas.html>
- 10) Estructura Terciaria. Modificada de:
<http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/introduccion%20estructura%20proteinas.html>
- 11) Fuerzas en la Estructura Terciaria. Modificada de: <http://genomasur.com/lecturas/Guia02-2.htm>
- 12) Estructura Cuaternaria. Modificada de: <http://adicionalaquimica.wordpress.com/2012/05/07/proteinas/>
- 13) Resumen de Estructura Proteica. Tomada de:
<http://temasdebioquimica.wordpress.com/2008/10/01/estructura-primaria-de-las-proteinas/>

2. Generalidades de sistemas dispersos

2.1 Introducción

En la naturaleza, generalmente las sustancias químicas se encuentran formando mezclas, por ello es de interés conocer los diferentes tipos de mezcla que se pueden formar, ya sea para reproducirlas o para lograr la separación de las sustancias que las forman.

Primeramente, las mezclas se definen como la unión física de dos o más sustancias puras en cualquier estado de agregación, conservando éstas su identidad y propiedades químicas, aunque las propiedades físicas de la mezcla son diferentes a las de los componentes puros.

De acuerdo al número de fases presentes se pueden dividir en homogéneas y heterogéneas. Una fase se define como una región de uniformidad en cuanto a composición química y propiedades físicas en un sistema. Si la mezcla presenta más de una fase es heterogénea, mientras que en caso contrario se dice que es homogénea. Además las mezclas pueden tener cualquier número de componentes así como de fases y aunque es común que haya un componente que se encuentra en mayor proporción, se pueden tener a los componentes en igual cantidad.

2.2 Propiedades de las mezclas coloidales

Los sistemas dispersos son mezclas que consisten de un medio homogéneo (fase dispersante) en el que se encuentran partículas dispersadas (fase dispersa) formando una mezcla heterogénea.

Ambas fases pueden tener a uno o más componentes y éstos pueden tener cualquier estado de agregación, excepto en el caso que tanto la fase dispersante como la dispersa sean gaseosas, ya que en dicho caso se tiene una mezcla de gases (la cuál es homogénea) no un sistema disperso. Dependiendo del estado de las fases, los sistemas dispersos reciben nombres diferentes, lo cual se resume en la siguiente tabla

Tabla 2-1 Sistemas dispersos por estado de agregación

Fase Dispersa	Fase Dispersante	Nombre
Gaseosa	Sólido	Espuma Sólida
	Líquido	Espuma
	Sólido	Gel
Líquida	Líquido	Emulsión
	Gaseosa	Aerosol Líquido
	Sólido	Sol Sólido
Sólida	Líquido	Sol
	Gaseoso	Aerosol Sólido

Los sistemas dispersos se diferencian de una solución en el tamaño de la partícula dispersada, cuando se trata con soluciones, las partículas dispersadas tienen un tamaño que va desde 1 a 10 Å, mientras que en un sistema disperso van desde 10 Å hasta varios micrones ($1\mu=1*10^{-6}\text{m}$) o inclusive nanómetros cuando se trata con polímeros. Al ser las moléculas de la fase dispersante de menor tamaño que las dispersadas, se dan dos fases perfectamente diferenciadas a nivel microscópico, aunque a nivel macroscópico se observe una sola fase.

Debido a la existencia de más de una fase, las propiedades de los sistemas dispersos son diferentes a las de las soluciones y en general se dividen en: físicas, ópticas, eléctricas, cinéticas y coligativas, encontrándose todas ellas directamente en función de la naturaleza, así como del tamaño de la partícula dispersada.

En los sistemas dispersos, las propiedades físicas están relacionadas con la naturaleza de la fase dispersa, en general, si la fase dispersa interactúa fuertemente con la fase dispersante se dice que es un sistema disperso liófilo, mientras que si la interacción es débil se dice que es liófilo, si el medio dispersante es agua, se usan los términos hidrófilo e hidrofóbico respectivamente. Cuando el sistema disperso es liófilo, las propiedades físicas del medio dispersante se ven poco afectadas, siendo muy similares a las de la fase dispersante en estado puro. Por otra parte, cuando el sistema disperso es liófilo, las interacciones entre las fases, provocan una variación marcada entre las propiedades físicas del sistema disperso y aquellas de la fase dispersante en estado puro.

Al igual que las soluciones, los soles presentan propiedades coligativas (propiedades que dependen del número de partículas dispersadas, más no de la naturaleza de éstas), entre las que tenemos a: aumento del punto de ebullición, disminución del punto de fusión, descenso relativo de la presión de vapor y presión osmótica. A diferencia de las soluciones, las propiedades coligativas de los soles son menos marcadas, siendo sólo la presión osmótica la de mayor relevancia. Esto se debe a que en el estado coloidal, el número de partículas es menor que en las soluciones (aunque la masa del soluto sea mayor), porque en los sistemas dispersos se pueden formar agregados entre las moléculas de soluto, lo que repercute directamente en las propiedades coligativas.

Las propiedades ópticas en los sistemas dispersos son en general muy distintivas y están directamente relacionadas con el tamaño de la partícula en la fase dispersa. Estas propiedades tienen su origen en la dispersión de la luz cuando ésta incide sobre el sistema disperso. Cuando un haz de luz incide sobre un medio se dan colisiones con las partículas de éste, ocasionando que se emita radiación por la alteración de la distribución electrónica. Si el medio es isotrópico, la interferencia entre las ondas emitidas es destructiva, ocasionando que el haz de luz no sufra desviaciones en su dirección. En cambio, si el medio es anisotrópico, las colisiones dan como resultado radiación que tiene una interferencia constructiva, lo que ocasiona que el haz se disperse en direcciones diferentes a la de incidencia. A esta dispersión de la luz como producto de las colisiones con las partículas de un medio recibe el nombre de efecto Tyndall.

Debido a que las soluciones son medios homogéneos la dispersión es pequeña y se observa que el haz de luz atraviesa la solución en la dirección de incidencia, por otro lado, los sistemas coloidales son medios heterogéneos, por lo que el efecto Tyndall es observable y se presenta como un cono de luz que atraviesa el sistema disperso. Conforme el tamaño de la partícula aumenta, la luz sufre mayor dispersión, por lo que se pueden utilizar mediciones de dispersión de la luz para calcular el tamaño de partícula de la fase dispersa. Así mismo, al aumentar la cantidad de partículas dispersadas una menor cantidad de luz logra pasar por el medio y el sistema disperso empieza a hacerse opaco, es decir, empieza a reflejar luz en lugar de absorberla, a esto se le conoce como turbidez u opalescencia. La turbidez también es un parámetro medible y es usado como un método de cuantificación de la fase dispersa. La explicación formal para la dispersión de la luz en sistemas dispersos se basa en los resultados de la dispersión de Rayleigh, los cuáles no se discutirán debido a su complejidad y extensión.

Las propiedades cinéticas de un sistema disperso son debidas al movimiento de las partículas de la fase dispersa en el seno de la fase dispersante. Entre ellas encontramos a la sedimentación y a la difusión, las cuáles pueden ser usadas para determinar la estabilidad de un sistema disperso, así como también se pueden usar para la determinación del tamaño de partícula y peso molecular de la fase dispersa.

En el seno de la fase dispersora, las partículas dispersadas presentan un movimiento aleatorio e irregular conocido como movimiento browniano, el cual tiene su origen en las colisiones de las moléculas de la fase dispersa con las de la fase dispersante. La teoría detrás del movimiento browniano fue dada principalmente por Einstein en términos de la mecánica estadística, aunque no se profundizará en el tratamiento matemático, es conveniente revisar algunas de las ideas que se encuentran detrás de éste.



Figura 2-1 Movimiento browniano

Lo primero, es que una partícula que se supone esférica, moviéndose en el seno de un medio dispersor, se ve sometida a una fuerza que se puede dividir en dos componentes: la primera es una fuerza de fricción debida al arrastre del medio sobre la partícula y que se plantea de acuerdo a la ley de Stokes, la segunda componente es conocida como fuerza de fluctuación, la cual resulta del bombardeo constante de las

moléculas de la fase dispersante y que es independiente de la velocidad de la partícula. Esta fuerza de fluctuación es una función sólo del tiempo, además es necesario que varíe más rápido que la velocidad de la partícula dispersada (debido a que las moléculas en la fase dispersante son de menor tamaño su desplazamiento y velocidad son mayores). En base a esto, se obtiene una ecuación diferencial lineal estocástica conocida como ecuación de Langevin, cuya solución es una función para la probabilidad de que la partícula tenga una velocidad determinada en un instante de tiempo dado (en un sentido estricto, la solución es una función de distribución de probabilidad para las velocidades). Con base a la solución se puede calcular la velocidad promedio de las partículas de la fase dispersa. Además si la ecuación se transforma en términos del desplazamiento de las partículas, se puede obtener la ecuación para el coeficiente de difusión.

La difusión es un fenómeno de transporte de masa dentro de una mezcla, siendo su fuerza impulsora gradientes de concentración, los cuáles se originan localmente en la fase dispersora debido al movimiento browniano de la fase dispersa. Debido a esto, la difusión se considera como un proceso irreversible y puede ser estudiado en el marco de la termodinámica irreversible lineal (siempre que se asuma que el sistema no está muy alejado del equilibrio). La difusión se puede entender como el número de partículas que atraviesan una superficie de un área unitaria por unidad de tiempo.

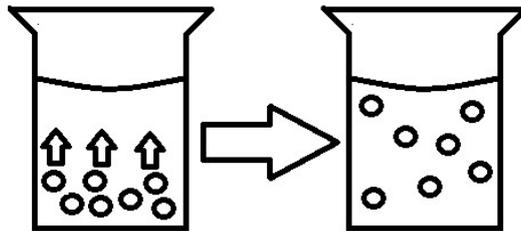


Figura 2-2 Difusión

La ley que gobierna este fenómeno se conoce como ley de Fick y básicamente establece que ante variaciones de la concentración, el sistema responde mediante un flujo de masa que busca restablecer la homogeneidad dentro del medio, lo que conlleva cumplir con la segunda ley de la termodinámica, la ecuación básica de la ley de Fick es la siguiente:

$$J = -D \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) \quad \boxed{2.1}$$

La constante D es conocida como coeficiente de difusión. La ecuación para el coeficiente de difusión mediante la teoría del movimiento browniano es:

$$D = \left(\frac{\Delta^2}{\Delta t} \right) \quad \boxed{2.2}$$

Donde Δ representa el desplazamiento promedio de la partícula (en una dimensión). Se puede deducir otra ecuación para el coeficiente de difusión, la cual involucra un desplazamiento promedio en un tiempo

determinado debido a la aleatoriedad del movimiento browniano de la fase dispersa y su deducción se le atribuye a Einstein:

$$D = \left(\frac{kT}{6\pi\eta a} \right)$$

2.3

El tamaño de partícula se puede determinar mediante la difusión cuando se hace que un sistema disperso difunda dentro de un segundo medio, para esto es necesario medir el tiempo que tarda el flujo de masa en homogeneizarse dentro del medio resultante. Bajo estas condiciones, la ecuación de Einstein es fácilmente aplicable y se puede combinar con aquella deducida de la teoría del movimiento browniano para calcular el radio de las partículas en la fase dispersa. Debido a que el frente de avance del flujo no siempre está bien definido, estas mediciones no son siempre confiables, por lo que son poco usadas.

La siguiente propiedad cinética es la sedimentación, la cual se basa en la atracción gravitacional que sufren las partículas de la fase dispersa, ocasionando que una de las fases que forma al sistema disperso se asiente en el fondo del recipiente. La imagen siguiente representa al fenómeno de sedimentación.

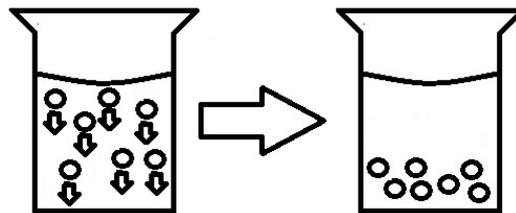


Figura 2-3 Sedimentación

En un sistema disperso las partículas de la fase dispersa, pueden ser más densas que las del medio o menos densas que el medio. Cuando la fase dispersa es de mayor densidad que la dispersora, la acción de un campo gravitacional causa que ésta se coloque por debajo de la fase dispersora, en caso contrario, la fase dispersa se colocará por encima del medio dispersor; sin importar cual fase se encuentre en el fondo del recipiente, la separación de ambas fases suele en general estar bien definida debido a la aparición de una interfase visible a simple vista. La velocidad de desplazamiento de la fase dispersa, se conoce como velocidad de sedimentación y en general su valor depende de la masa de las partículas que componen dicha fase, así como de la viscosidad del medio. Este fenómeno ayuda a explicar la diversidad que hay en los periodos de estabilidad de las dispersiones coloidales, los cuales pueden ser desde unas cuantas horas hasta años.

En el caso de la sedimentación, suponiendo que la fase dispersa es la de mayor densidad, las fuerzas que actúan sobre ésta son la fuerza gravitacional que es la responsable del movimiento hacia el fondo del recipiente y una fuerza de fricción dada por la viscosidad del medio y que se encuentra en oposición a la fuerza gravitacional. En el caso contrario, el desplazamiento de la fase dispersa se da hacia arriba, siendo la fase dispersante la que por acción de la fuerza gravitacional se dirige al fondo, también estará

presente una fuerza de fricción dada por la viscosidad del medio, al igual que en el caso anterior, dicha fuerza está en oposición a la fuerza de gravedad, dándose en la dirección del movimiento de la fase dispersa. Independientemente del caso, cuando ambas fuerzas se equilibran, las partículas dispersas, suponiendo que poseen simetría esférica, adquieren una velocidad constante dada por la ecuación de Stokes:

$$v = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_m)}{9\eta} \quad \boxed{2.4}$$

Donde r es el radio de la partícula, g la aceleración de la gravedad, ρ la densidad del líquido, ρ_m la densidad de la solución y η la viscosidad del disolvente.

A través de mediciones de la velocidad de sedimentación es posible la determinación del peso molecular y el tamaño de partícula, desgraciadamente como ya se mencionó, la sedimentación es un proceso muy lento, lo que dificulta las mediciones experimentales. Para sobrepasar este obstáculo se hace uso de la centrifugación, lo que acelera el proceso de sedimentación.

Las propiedades cinéticas, con base en lo revisado, pueden ayudar a explicar la estabilidad de una dispersión coloidal, debido a que aunque la fase dispersa tienda a la sedimentación, la difusión tenderá a contrarrestarla cuando se establezcan gradientes de concentración que resultan de la aglomeración de las partículas en el fondo, dándose nuevamente su dispersión en el medio. Por esta razón, se dice que los sistemas dispersos presentan una estabilidad cinética la cual impera sobre los efectos termodinámicos, explicándose así, que un sistema disperso pueda mantener su estabilidad por largos periodos de tiempo aunque eventualmente se de la separación.

2.3 Modelo de la doble capa eléctrica (DCE)

Los sistemas coloidales no son sistemas termodinámicamente estables y aunque la mezcla puede conservarse por periodos prolongados de tiempo, en algún momento ocurrirá la separación de las fases. Al formar la mezcla entre ambas fases, se debe aplicar energía para crear la dispersión, cuando esto sucede se amplía la superficie en la interfase, aumentando a su vez la energía libre de Gibbs superficial con un consecuente incremento en la energía del sistema. Para ganar estabilidad, el sistema debe disminuir su energía, lográndolo cuando las partículas dispersadas se unen formando una sola fase, lo que a su vez reduce la superficie en la interfase ocurriendo de esta forma la separación.

Tomando esto en cuenta, las propiedades cinéticas sólo dan una explicación parcial de la estabilidad de un sistema disperso, ya que debido al movimiento browniano las partículas de la fase dispersa colisionarían eventualmente entre ellas formándose un agregado de mayor tamaño, pero más estable que las partículas individuales debido a la reducción de la interfase y con ella de la energía libre superficial. Por supuesto, al transcurrir el tiempo este agregado aumentaría sus dimensiones por colisión con otras partículas de la fase dispersa, dándose así la formación de un medio continuo diferente de la fase dispersante.

Considerando lo discutido en la sección anterior, la difusión actuaría como un mecanismo que previene la aglomeración. Sin embargo, con solo este hecho no podemos explicar que las partículas de la fase dispersa tarden en formar agregados estables o que dichos agregados no se disocien. Para poder explicar las condiciones de formación y estabilidad de estos agregados se debe recurrir a las propiedades eléctricas de los sistemas dispersos, Cabe mencionar que la estabilidad de un sistema disperso está en función del uso que se le vaya a dar, como por ejemplo una emulsión usada para fabricar un alimento, por lo que podemos modificar la estabilidad de un sistema disperso si modificamos sus propiedades eléctricas.

Para poder dar una explicación satisfactoria de la contribución de las propiedades eléctricas a la estabilidad, hay que tomar en cuenta la naturaleza de la partícula dispersada. En este rubro, ya se ha hecho mención de la existencia de sistemas dispersos liófilos y liófilos. Como en los sistemas dispersos liófilos se tiene una interacción débil con el disolvente, la estabilidad eléctrica se centra en el balance de las fuerzas de atracción entre partículas dispersadas y las de repulsión con la fase dispersante. Las fuerzas atractivas son fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido, dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión, mientras que las fuerzas de repulsión tienen origen en el fenómeno de la doble capa eléctrica (DCE), que será el objeto de esta sección. La estabilidad del sistema disperso está dada por la suma de todas las fuerzas repulsivas y atractivas que estén presentes y para que el sistema disperso sea eléctricamente estable, deben predominar las fuerzas repulsivas. Por otro lado si predominan las fuerzas atractivas el sistema disperso se vuelve inestable. La estabilidad de los sistemas dispersos liófilos se describe más a detalle en la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), la cual por su extensión no se desarrollará, aunque ya se han expuesto las ideas principales.

En el caso de los sistemas dispersos liófilos, al ser favorable la interacción con el disolvente, el tratamiento se vuelve más complejo y la explicación de la estabilidad se centra en la DCE. Para empezar a explicar este fenómeno se debe tomar en cuenta que, al encontrarse dispersadas, las partículas coloidales pueden adquirir una carga neta superficial que se encuentra directamente en función de su naturaleza. Para poder dar una explicación adecuada a esto se han propuesto varios mecanismos:

- 1.- Ionización de grupos superficiales.
- 2.- Adsorción de iones, ya sea agregados a la mezcla o que sean parte de la solución.
- 3.- Disociación de complejos formados en la superficie como producto de una reacción entre la partícula dispersa y el disolvente.

Esta carga superficial, genera una repulsión entre partículas con la misma carga, explicando así, que la formación de agregados en la fase dispersa no se dé inmediatamente. Por otro lado, si se forman cargas eléctricas dentro del sistema disperso, debido al principio de electroneutralidad se debe tener el mismo número de cargas de signo opuesto, las cuales se producen en base al mecanismo con el que la partícula haya obtenido su carga superficial. Estas cargas de signo opuesto se ven atraídas hacia la superficie cargada formando una capa alrededor de la partícula coloidal, la que a su vez atrae a otras partículas de

signo contrario formándose la DCE alrededor de la partícula dispersa. Debido a la DCE, cuando las partículas colisionan como producto del movimiento browniano, realmente lo que colisiona son sus DCE's, impidiendo la formación de agregados que desestabilicen la mezcla (a menos que la energía de la colisión sea lo suficientemente grande para vencer las fuerzas de repulsión o que por algún método se reduzca el espesor de la DCE).

Al tratar a la DCE, lo más importante es conocer como el potencial eléctrico generado por la carga superficial varía con la distancia, ya que dependiendo de su magnitud es el espesor de la DCE. Por comodidad el análisis de la DCE, se realiza suponiendo que la partícula coloidal es esférica y posee carga positiva.

La primera teoría que intentó elucidar la estructura de la DCE fue dada por Helmholtz y Perrin. En ella, se suponen a los iones negativos a una distancia "d" alrededor de la partícula positiva, formando una capa compacta y fija la cual neutraliza la carga superficial. Según el tratamiento de Helmholtz, la situación se puede modelar como un condensador de placas paralelas, lo cual sólo puede ser válido si el radio de curvatura de la partícula es mucho mayor que el de los iones que forman la capa compacta. El lugar geométrico que ocupan los centros de los aniones se le conoce como plano interno de Helmholtz. A continuación se muestra una esquematización de la DCE según Helmholtz.

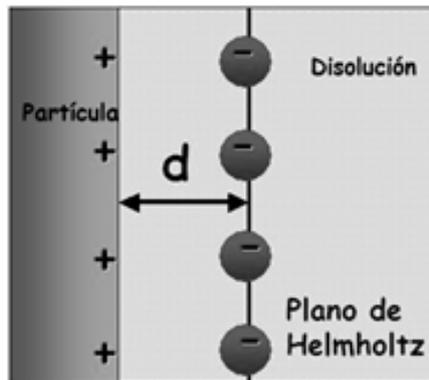


Figura 2-4 Doble capa de Helmholtz

Para poder modelar el potencial en la DCE, primero se presentan algunas ecuaciones (cabe mencionar que las ecuaciones de este análisis están en unidades CGS y no SI). De la electroestática, se tiene que cualquier medio neutro debe cumplir con la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad \boxed{2.5}$$

Sin embargo, en las cercanías de una región cargada que posee una densidad de carga ρ , la ecuación de Laplace deja de cumplirse y es necesario utilizar la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = - \left(4\pi \frac{\rho}{\epsilon} \right) \quad \boxed{2.6}$$

La cual para un plano infinito con carga se reduce a:

$$\boxed{2.7}$$

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{4\pi\rho}{\epsilon}$$

Para resolver de forma analítica la ecuación 2.4 se deben hacer algunas suposiciones, la primera es que la superficie posee un potencial constante, la segunda es que el potencial es cero en el plano interno y por último, que al no haber cargas entre el plano interno y la superficie, la ecuación se reduce a la ecuación 2.2. La integración de la ecuación 2.4 junto con las condiciones a la frontera (ver ref. 1,9 y 17) da la función de potencial:

$$\psi = \psi_e \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad \boxed{2.8}$$

Siendo "d" la distancia que hay entre la superficie y el plano interno de Helmholtz, "x" la distancia y ψ_e el potencial de la superficie, el cuál varía de forma lineal con la distancia.

Sin embargo, la suposición de que entre el plano interno y la superficie no se tienen cargas no concuerda con las observaciones experimentales, por ello, este modelo no es capaz de dar cuenta de fenómenos como la electroforesis y la electroósmosis, de hecho, de acuerdo a la propuesta de Helmholtz, ambos fenómenos serían imposibles. La siguiente imagen ilustra la variación del potencial en la DCE según Helmholtz (aquí el potencial se representa como ϕ).

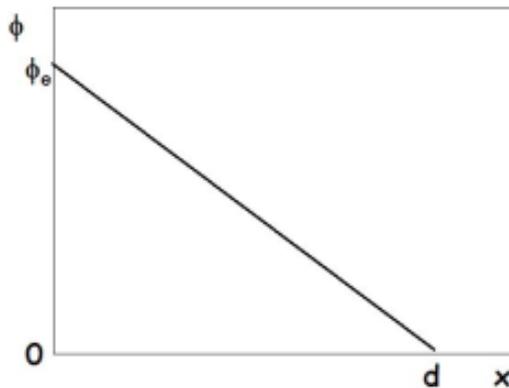


Figura 2-5 Variación del potencial con la distancia en el modelo de Helmholtz

El siguiente modelo de la DCE es el propuesto por Gouy y Chapman. En este modelo, la partícula cargada positivamente atrae contraiones que se colocan alrededor de la partícula cargada, con lo que establecen una región de carga neta en forma de una capa de carga contraria y mayor a la del ion central, empero esta capa no es fija y compacta como la de Helmholtz, sino más bien es como una nube de carga de límites difusos. A su vez, la distribución desigual de las cargas dentro de la dispersión, ocasiona que el exceso de cargas positivas, se coloque alrededor formando una capa más extensa de coiones, los cuales están sujetos a la agitación térmica del medio y balancean la carga total para conservar la electroneutralidad.

A la capa que se forma alrededor de la partícula cargada se le conoce como atmósfera iónica, mientras que a la capa que balancea la carga de la atmósfera se le conoce como capa difusa. Por esta razón al

modelo de Gouy-Chapman se le conoce como modelo de la doble capa difusa. Como se mencionó anteriormente, lo más importante al tratar con la DCE es conocer la función que da el potencial eléctrico con la distancia. Por ello, se desarrollarán algunos de los aspectos cuantitativos de esta teoría. La imagen que se presenta a continuación es un esquema de la DCE según Gouy y Chapman, por simplicidad se ha omitido la representación de la atmósfera iónica de cada ion.

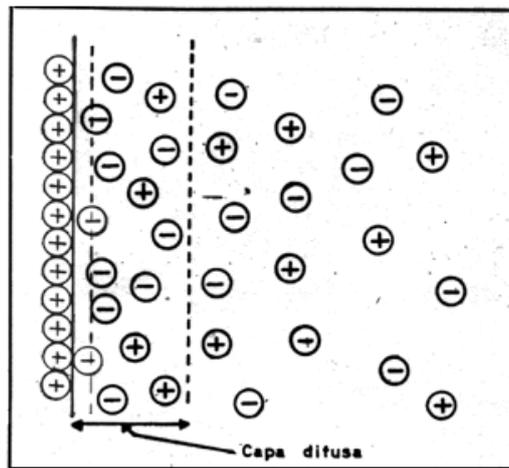


Figura 2-6 Doble capa de Gouy-Chapman

La superficie cargada positivamente posee un potencial ψ_0 , el cual genera un potencial eléctrico ψ a una distancia "x" de la superficie, decreciendo conforme aumenta la distancia hasta volverse cero en el seno de la dispersión. La energía potencial de un ion sometido al campo eléctrico de la superficie cargada, está determinada por el producto $ze\psi$, siendo z la carga del ion y "e" la carga fundamental.

La densidad de carga para un número "n" de iones se obtiene realizando la suma algebraica de todas las cargas presentes:

$$\rho = e \sum_{i=1}^n n_i z_i \quad \boxed{2.9}$$

Si se integra la densidad de carga en todo el espacio, tenemos el exceso de carga dentro de la solución, la cual se relaciona directamente con la carga superficial, siendo de la misma magnitud que ésta pero de signo contrario.

$$\sigma = - \int \rho dx$$

El siguiente paso consiste en suponer que la distribución de los iones alrededor de la superficie cargada obedece la distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 e^{-\left(\frac{z_i e \psi}{kT}\right)} \quad \boxed{2.10}$$

Al sustituir 2.7 en 2.6 y esa a su vez en la ecuación 2.3 se obtiene la ecuación Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \psi = - \left(\frac{4\pi e}{\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n z_i n_i^0 e^{-\left(\frac{z_i e \psi}{kT}\right)} \right) \quad \boxed{2.11}$$

La ecuación 2.8 es una ecuación diferencial parcial no lineal, por lo que en general no se puede resolver de forma analítica teniéndose que recurrir a soluciones numéricas. Una primera aproximación para resolver esta ecuación es linealizarla como lo hicieron Debye y Huckel en su teoría de coeficientes de actividad en soluciones iónicas. En este tratamiento, se supone que la energía cinética de los iones es mucho mayor que la energía potencial, por lo que se puede desarrollar en serie de Maclaurin en torno al $\psi=0$. Al realizar la serie de potencias y retener sólo los primeros dos términos (se considera que los términos superiores contribuyen poco a la suma):

$$\nabla^2 \psi = - \left(\frac{4\pi e}{\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n n_i^0 z_i \sum_0^{\infty} \left(\frac{z_i e}{kT} \right)^n (-1)^n \left(\frac{\psi}{n!} \right)^n \right) \quad \boxed{2.12}$$

$$\nabla^2 \psi = - \left(\frac{4\pi e}{\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n n_i^0 z_i \right) \left(1 - \left(\frac{z_i e}{kT} \right) \psi \right)$$

$$\nabla^2 \psi = - \left(\frac{4\pi e}{\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n n_i^0 z_i \right) + \left(\left(\frac{4\pi e^2}{kT\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n n_i^0 z_i^2 \right) \psi \right) \quad \boxed{2.13}$$

El primer término a la izquierda en 2.10, corresponde a la suma algebraica de las cargas, la cual debido al principio de electroneutralidad debe ser cero, con lo que la ecuación 2.8 se reduce:

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{4\pi e^2}{kT\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n n_i^0 z_i^2 \right) \psi \quad \boxed{2.14}$$

Al agrupar las constantes se obtiene el término κ^2 :

$$\kappa^2 = \left(\frac{4\pi e^2}{kT\varepsilon} \right) \left(\sum_{i=1}^n n_i^0 z_i^2 \right) \quad \boxed{2.15}$$

Quedando finalmente la ecuación:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad \boxed{2.16}$$

La ecuación ahora es una ecuación lineal, por lo que el siguiente paso para resolverla, es suponer que la densidad de carga es uniforme en toda la superficie y debido a que la partícula se ha supuesto esférica, la atmósfera iónica debe ser también esférica, por lo que se realiza una transformación de coordenadas sobre la ecuación, tomando que el origen se encuentra en la partícula positiva. Debido a que el potencial sólo es dependiente de la distancia, la parte angular de la ecuación se anula, quedando:

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{d}{dr} \right) \left[r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right] = \kappa^2 \Psi$$

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{d}{dr} \right) \left[r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right] - \kappa^2 \Psi = 0 \quad \boxed{2.17}$$

Al resolver esta ecuación y aplicar las condiciones a la frontera (el potencial debe anularse cuando la distancia se hace infinitamente grande y que el potencial se haga infinito conforme la distancia se hace cero) (ver ref. 1,9 y 17), la función para el potencial eléctrico queda como:

$$\Psi = \frac{C}{r} e^{-\kappa r} \quad \boxed{2.18}$$

Como se puede apreciar, la solución decrece muy rápido conforme aumenta la distancia e incluye al parámetro κ . La interpretación física dada a κ , es la magnitud del apantallamiento del potencial en la capa difusa conforme aumenta la distancia hasta que el potencial se hace cero a una distancia lo suficientemente grande, asegurando así un tamaño finito para la DCE. Al revisar la ecuación 2.12, se observa que conforme aumenta la concentración de iones o la carga de una especie, también aumenta el valor de κ , resultando en un mayor apantallamiento y en consecuencia el decrecimiento del potencial con la distancia se hace más pronunciado. Por otro lado, el inverso $1/\kappa$ se conoce como longitud de Debye y se asocia con el tamaño de la atmósfera iónica, en base a lo anterior, entre mayor sea κ , menor es el inverso, por lo que el tamaño de la atmósfera iónica disminuye tanto con la concentración como con la carga de los iones presentes.

Desgraciadamente, el tratamiento de Debye-Huckel, a pesar de introducir conceptos valiosos, no describe adecuadamente la variación del potencial, debido a sus suposiciones de que la energía potencial es menor que la energía cinética de los iones y a que trata a los iones como cargas puntuales. La primer suposición, es una situación que prácticamente no se da en la química coloidal, donde es más común que la energía potencial sea mayor que la energía cinética.

Con esto en mente, se debe buscar una alternativa para obtener una solución analítica de la ecuación 2.11. Esto se puede hacer suponiendo nuevamente que el radio de curvatura de las partículas dispersas es mucho mayor que el de los iones que la rodean y recordando que el tamaño de las partículas dispersas es mayor al de los átomos, esta suposición no resulta ilógica, aunque esto sería más adecuado en el caso de un electrodo. Con base en esto, se puede reducir la ecuación 2.11 a la ecuación 2.7.

Por simplicidad, se supondrá que el electrolito es simétrico y aunque esto no es una restricción necesaria, simplifica el tratamiento matemático. Con esta suposición y tomando que la distribución de los iones obedece a una distribución de Maxwell-Boltzmann, la expresión para la densidad de carga es:

$$\rho = ze(n^+ - n^-)$$

$$\rho = -2zen_0 \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \quad \boxed{2.19}$$

Al sustituir 2.19 en la ecuación 2.7:

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} = \frac{-8\pi zen_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\Psi}{kT}\right) \quad 2.20$$

Si se utiliza la identidad:

$$\left(\frac{d^2\Psi}{dr^2}\right)\left(\frac{d\Psi}{dr}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{d}{dr}\right)\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)^2$$

Se puede transformar la ecuación de manera que la integración se vuelve sencilla. Aplicando las respectivas condiciones a la frontera, el resultado de la primera integración da la ecuación de primer orden de variables separables:

$$\left(\frac{d\Psi}{dr}\right) = \left(-\sqrt{\frac{32\pi n_0 kT}{\epsilon}}\right) \sinh\left(\frac{ze\Psi}{2kT}\right) \quad 2.21$$

Al resolver 2.21 mediante integración y aplicar las condiciones de frontera (ver ref. 1,9 y 17), se obtiene la solución final:

$$\tanh\left(\frac{ze\Psi}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4kT}\right) e^{-\kappa(x-d)} \quad 2.22$$

Si se trata con potenciales pequeños, se puede hacer la aproximación $\tanh(p) \approx p$ para obtener:

$$\Psi = \left(\frac{4kT}{ze}\right) \left[\tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4kT}\right)\right] e^{-\kappa(x-d)} \quad 2.23$$

La solución más general para el potencial, aunque no es una función sencilla, con un examen cuidadoso, se observa que también decrece rápidamente con la distancia y tiene un mejor poder predictivo que la solución en la aproximación de Debye-Huckel. A continuación se ejemplifica el comportamiento de la solución general.

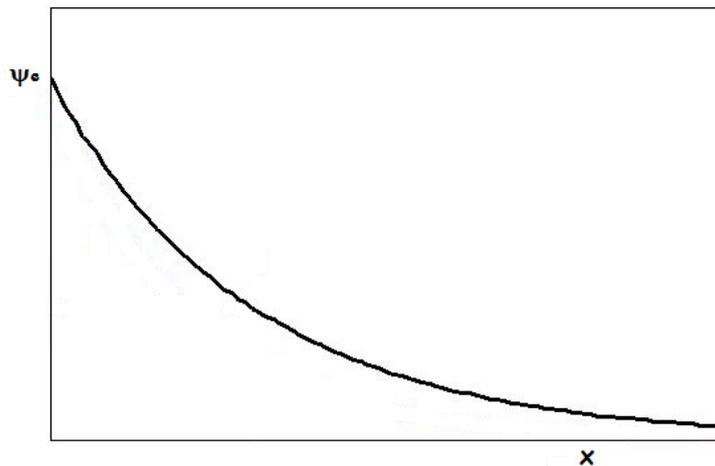


Figura 2-7 Variación del potencial con la distancia en modelo de Gouy-Chapman

A pesar de las mejoras, esta solución sigue sin poder representar adecuadamente los resultados experimentales, debido principalmente a que sigue tratando a los iones como cargas puntuales. Como

consecuencia, según las predicciones de las ecuaciones, los iones pueden acercarse más a la superficie de lo que en realidad son capaces, dando valores muchos más altos que los reales para el potencial dentro de la DCE. Por ello a pesar de ser una mejora sustancial frente al modelo de Helmholtz-Perrin todavía es insuficiente para dar explicación a la DCE y su estructura.

La ecuación de Poisson-Boltzmann (2.11) también puede ser resuelta analíticamente para el caso de una partícula esférica, pero se limita sólo a los casos en que la atmósfera iónica sea muy delgada. En caso contrario, se deben utilizar métodos numéricos para su resolución.

El último modelo que se describirá es el formulado por Stern y ampliado por Grahame. Este modelo para la DCE básicamente combina el tratamiento de Helmholtz-Perrin con el de Gouy-Chapman. La diferencia en el tratamiento de Stern, se basa en dos prerequisites: los iones tienen un tamaño finito, siendo así el radio iónico, la distancia máxima a la que se pueden acercar a la superficie; el segundo es que hay fuerzas no eléctricas de interacción específicas con la superficie. Estos requisitos se cumplen al suponer que en la superficie cargada ocurre una adsorción (quimisorción) de contraiones así como de moléculas de disolvente de acuerdo a la isoterma de Langmuir, formándose una capa compacta y fija (como predecía Helmholtz) alrededor de la cual, por el movimiento térmico, se forma una capa difusa a manera de atmósfera iónica que balancea completamente la carga de la superficie (como en el tratamiento de Gouy-Chapman).

En este modelo, se distingue entre dos planos de iones cerca de la superficie: el plano interno de Helmholtz y el plano externo de Helmholtz. El primero se identifica con el grosor de la capa compacta (al igual que en el modelo original de Helmholtz), mientras que el segundo es la zona donde empieza la capa difusa. Al ser este modelo más complejo que los anteriores, no se realizará el desarrollo matemático completo, aunque no por ello se dejará de presentar las ecuaciones fundamentales. La primera será la ecuación de la isoterma de Langmuir aplicada a la adsorción de los iones (ver ref. 1):

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = \frac{N_s e^{ze\Psi + \phi/kT}}{1 + N_s e^{ze\Psi + \phi/kT}} \quad \boxed{2.24}$$

La ecuación 2.24 es importante, ya que a través de ella se puede calcular la densidad de carga superficial que origina la DCE a partir del número de iones adsorbidos y viceversa. De acuerdo a este modelo, la carga superficial es del mismo valor absoluto, aunque de signo contrario, a la suma de la carga de la capa compacta y la capa difusa, las cuales se pueden calcular si se conoce la función que da el potencial. En este punto el problema es, que el modelo de Stern tiene diversas ecuaciones para encontrar el potencial eléctrico, porque al combinar los modelos anteriores se originan zonas donde la distribución de iones es diferente, ocasionando que el potencial en cada zona se comporte de forma diferente. Para dar las ecuaciones de cada zona, lo primero es plantear adecuadamente la situación física, tomando esto en cuenta, se debe notar que el potencial en la superficie es constante, encontrándose alrededor de ésta una zona considerada libre de cargas con una constante dieléctrica que puede diferir de la del medio, después

de esta zona libre de carga, se tiene a la capa compacta (delimitada por el plano interno de Helmholtz), posteriormente se encuentra nuevamente una región libre de carga donde la constante dieléctrica puede volver a cambiar y por último está la fase dispersante donde se encuentra a la capa difusa (delimitada por el plano externo de Helmholtz).

En la primera región libre de cargas la ecuación 2.6 se reduce a la ecuación 2.5 y su solución es (ver ref.9):

$$\Psi_0 - \Psi_i = -\sigma_0 \left(\frac{b}{\bar{\epsilon}_1} \right) \quad 2.25$$

Donde $\bar{\epsilon}_1$ es una constante dieléctrica promedio que viene dada por:

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_1} = \frac{1}{b} \int_0^b \frac{dx}{\epsilon(x)_1} \quad 2.26$$

La solución para la segunda región libre de cargas, es similar a la ecuación 2.25, diferenciándose en los límites de integración, siendo la función de potencial (ver ref.9):

$$\Psi_i - \Psi_d = -\sigma_d \left(\frac{d-b}{\bar{\epsilon}_2} \right) \quad 2.27$$

Donde $\bar{\epsilon}_2$ es una constante dieléctrica promedio que viene dada por:

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_2} = \frac{1}{d-b} \int_b^d \frac{dx}{\epsilon(x)_2} \quad 2.28$$

Antes de terminar el análisis de la capa compacta, se debe mencionar, que las constantes dieléctricas promedio no son necesariamente iguales y que la variación de una zona a otra puede ser muy brusca y de hecho puede presentarse una discontinuidad en la constante dieléctrica dentro de la DEC y de la dispersión. Aunque matemáticamente esto puede causar dificultades, es necesario tomar en cuenta que por la diferente distribución de iones en cada zona, la constante dieléctrica local puede variar.

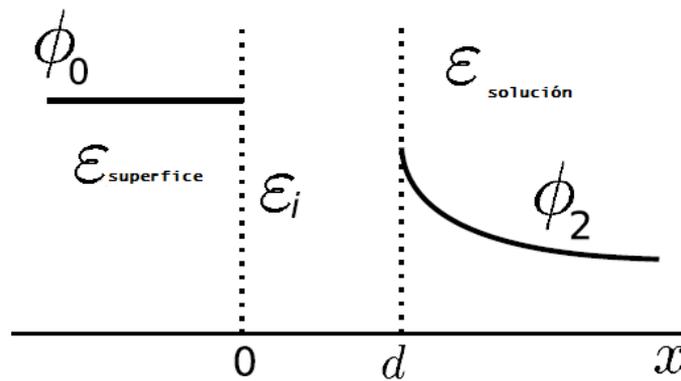


Figura 2-8 Variación de la constante dieléctrica entre la superficie y la solución según el modelo de Stern (por conveniencia solo se representa la primer región)

Para la zona de la capa difusa, se supone que el modelo de Gouy-Chapman y su solución para la superficie plana infinita siguen siendo válidos, por lo que ya no es necesario hacer nuevamente el desarrollo. Algo

muy importante, es que el modelo de Stern, predice que el potencial dentro de la DCE varía rápidamente en la zona de la capa compacta (aunque no necesariamente de forma continua como se vio del tratamiento expuesto anteriormente), mientras que en la zona de la capa difusa varía lentamente. El modelo de Stern ha probado dar una visión más realista de la DCE y los modelos posteriores se basan en las ideas de Stern para su desarrollo. Aunque este análisis de la DCE termina con el modelo de Stern, podemos mencionar que los modelos posteriores, básicamente varían el tipo de adsorción que ocurre en la superficie, es decir, consideran que pueda haber una adsorción selectiva o consideran que la adsorción obedece a una isoterma diferente de la Langmuir, además en algunos casos puede ser que también resuelvan de forma numérica la ecuación de Poisson para dar una mayor exactitud del potencial en la capa difusa.

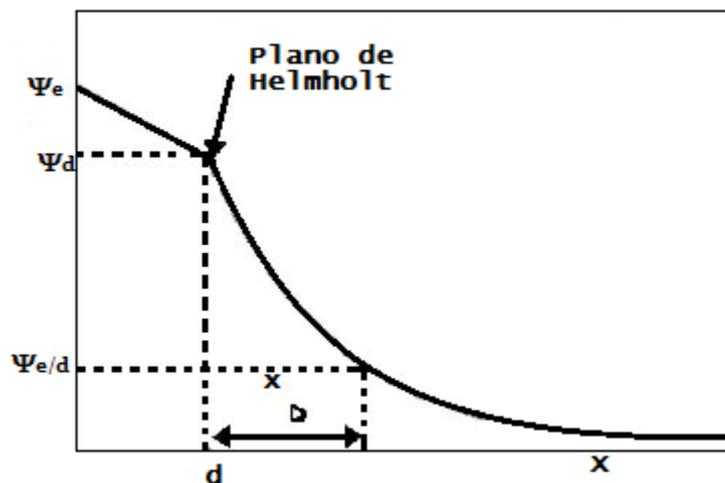


Figura 2-9 Variación del potencial con la distancia en el modelo de Stern-Grahame

La importancia de la DCE y su estructura radica en su papel central cuando se explican las propiedades eléctricas, de las cuales la más importante es el potencial zeta (ζ), el cual es el potencial en el plano de cizalla y es una medida de la estabilidad eléctrica del sistema disperso. El plano de cizalla, es un plano imaginario que separa a los iones capaces de moverse junto con la partícula de aquellos iones que se desplazarán alrededor de la partícula y los iones que se mueven junto con ésta.

La razón de que se le llame plano de cizalla (o de esfuerzo o corte), es que para poder mover a la partícula junto con los iones que la rodean, es necesario realizar un trabajo para desplazar a la fase dispersante y a los iones que no se mueven junto con la partícula, así, se puede visualizar al plano de cizalla como la forma de delimitar una especie de envoltura que rodea a la partícula y su capa fija de iones.

El potencial en este plano imaginario dicta la estabilidad de una partícula dispersada y la manera en que se dan las interacciones electroestáticas, porque determina el potencial de repulsión entre las partículas dispersadas de la misma naturaleza, así si el potencial ζ es grande, el sistema disperso es eléctricamente estable, ya que para que ocurra la agregación de partículas se debe vencer la energía de repulsión. Por el

contrario, si el potencial es pequeño, la energía de repulsión también lo es y es más fácil que se dé la agregación de partículas.

De acuerdo a la teoría de Stern, el plano de cizalla se encuentra separando a la capa compacta de la difusa, debido a que es ésta la que se adhiere a la superficie, debiéndose mover con ella; pero en realidad, el plano de cizalla se ubica en una zona intermedia abarcando tanto la capa de Stern como una parte de la capa de Gouy (figura 2-8), porque hay algunos iones de la capa difusa capaces de moverse junto con la partícula dispersada debido a que las fuerzas de atracción son suficientes para mantenerlos en la cercanía de la partícula. Así, la magnitud del potencial ζ se puede relacionar directamente con el espesor de esta región de la DCE, por lo que si el potencial es grande, el espesor es grande y la cantidad de iones es mayor y viceversa, lo que explica que las partículas se repelan evitándose la agregación. También esto explica que la adición de electrolitos o un aumento en la concentración de la fase dispersa desestabilicen al sistema: se comprime la DCE por la existencia de un mayor número de especies cargadas y el potencial ζ disminuye, haciéndose más fácil la agregación por el predominio de las fuerzas de Van de Waals.

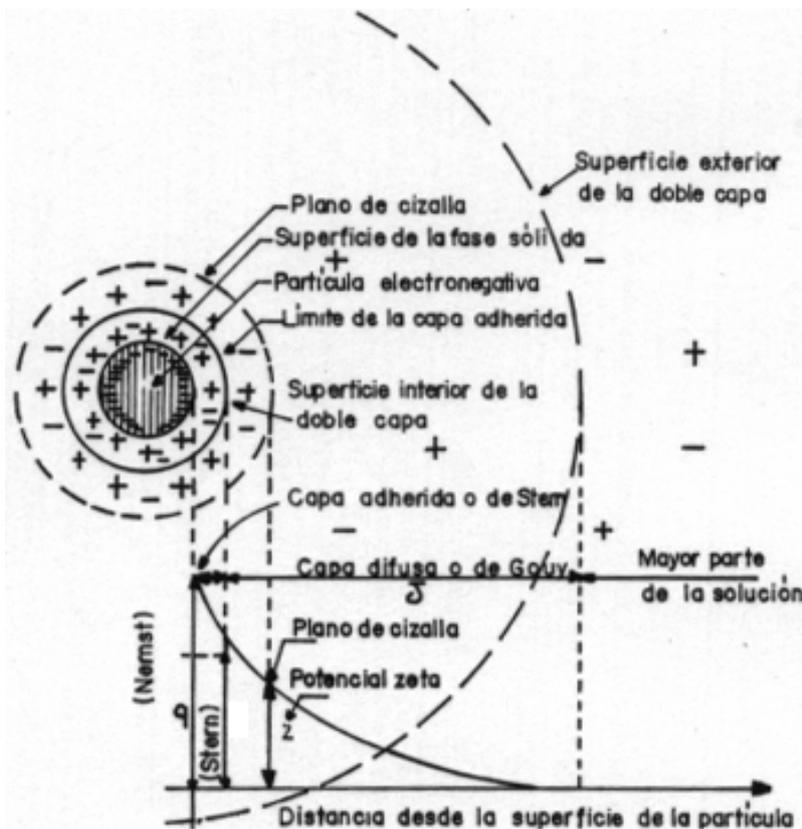


Figura 2-10 Doble capa de Stern-Grahame

Debido a que el plano de cizalla predicho por la teoría de Stern, en general, no coincide con la verdadero plano de cizalla, el potencial ζ no siempre coincide con el experimental, sin embargo es capaz de dar

cuenta de éste (a diferencia de la teoría de Helmholtz) y debido a la estructuración que plantea de la DCE hace más sencilla su visualización.

La existencia de la DCE, es responsable del comportamiento de una fase dispersa en la presencia de un campo eléctrico, esto se tratará con mayor detalle en el siguiente capítulo, pero se puede adelantar que la DCE tiene dos efectos. En un campo eléctrico, la DCE se mueve en sentido contrario junto con el líquido, lo que resulta en una fuerza viscosa que frena el movimiento de la partícula. Este efecto se conoce como efecto electroforético y juega un papel importante en la conductividad de las soluciones como se verá más adelante. El otro efecto es el efecto de relajación y tiene que ver con la deformación de la DCE en presencia de un campo eléctrico, sin embargo, se pospone su discusión para el siguiente capítulo.

2.4 Interacción de una proteína en solución acuosa

Una de las mayores áreas de interés en el estudio de las proteínas es su interacción con su medio, pues sus propiedades se ven fuertemente influenciadas por el disolvente, lo que afecta o determina sus funciones biológicas. Debido a esto, se busca una mejor comprensión de la dinámica molecular de estas moléculas, para lo que es necesario conocer la interacción proteína-agua. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, las proteínas pueden adoptar diferentes estructuras espaciales de acuerdo a su nivel de plegamiento. Tratándose de la estructura globular, en solución acuosa, como producto del efecto hidrófobo, los grupos polares de las cadenas laterales se orientarán de forma preferente hacia la superficie de la molécula. Gracias a esta orientación, cuando se realiza la dispersión de la proteína en un medio acuoso, las moléculas de agua interactúan con la superficie, formando una "esfera" de solvatación y de acuerdo al pH del medio, los grupos polares (ya sean las cadenas laterales o los grupos amino y carboxilo terminales) se ionizan, adquiriendo la proteína una carga superficial, la que a su vez origina una DCE con los iones generados por la ionización. Esta dependencia con el pH ocasiona que el ion hidronio sea de suma importancia en las propiedades eléctricas, porque mediante éste se obtiene un control de la carga superficial y por lo tanto en la formación de la DCE, así como en el valor del potencial ζ , además jugará un papel importante en la conductividad de las proteínas (el ion hidronio tiene una elevada conductividad en agua producto del mecanismo de Grotthuss). Se debe mencionar, que la carga superficial en el caso de las proteínas no es uniforme porque no todos los grupos ionizables están a la misma distancia, además de que no todos generan iones del mismo signo y/o de la misma carga, comportándose la proteína como un polielectrolito.

Aunque la electroneutralidad de la solución se debe conservar, este requerimiento no es necesario en la superficie y debido a la presencia tanto de grupos catiónicos como aniónicos, la proteína adquiere una carga neta superficial de acuerdo al tipo de carga predominante. Por otra parte, dada la naturaleza ácido-base de los aminoácidos, es fácil concluir que la ionización de los grupos superficiales y por lo tanto la

magnitud, así como el signo de la carga superficial, tienen una fuerte dependencia con el pH del medio, por ello, las proteínas son consideradas moléculas anfóteras del tipo anfiprótico. Una molécula anfótera es aquella que puede aceptar o donar protones para actuar como base o ácido respectivamente y que sea anfiprótica significa que la molécula tiene átomos de hidrógeno disponibles para donar.

En resumen, la carga neta superficial desde el punto de vista ácido-base depende de la estructura de la proteína, dándose por ésta, un predominio de grupos ácidos o básicos, los cuales provienen de las cadenas laterales y de los grupos amino y carboxilo terminales que se encuentran en la superficie donde estarán disponibles para la ionización, la cual a su vez, está en función del pH de la solución.

En base en esto, cuando se tiene una solución de proteína en un medio donde no se ha impuesto un pH, ésta adquirirá cierto pH por la ionización de los grupos superficiales. Dado que se trata con un polielectrolito donde la carga superficial es el resultado de la suma de la carga de todos los grupos presentes, es difícil hablar en términos generales y se debe tener precaución.

En términos muy generales, al igual que con los aminoácidos, las proteínas poseen un punto isoeléctrico por debajo del cual la proteína posee una carga predominantemente positiva debido a la protonación de grupos básicos y la neutralidad de los grupos ácidos (aunque estrictamente esta situación depende de los pKa's de dichos grupos), mientras que si se está por encima del punto isoeléctrico la carga es predominantemente negativa, permaneciendo los grupos básicos neutros y los grupos ácidos en su forma aniónica. A continuación se dan los puntos isoeléctricos de las proteínas presentes en el WPC:

Tabla 2-2 Punto isoeléctrico de las proteínas del WPC

Proteína	Punto Isoeléctrico
α-Lactalbúmina	4.61
β-Lactoglobulina	4.61
Seroalbúmina	5.48
Lactoferrina	8.15
Inmunoglobulina G	7.95

Los aminoácidos que poseen grupos contribuyentes a la carga positiva son: K, R y H, además del grupo amino terminal; por otro lado, dentro de los contribuyentes a la carga negativa se tiene a: D, Y, E y C junto con el grupo carboxilo terminal. Por lo tanto, si se conoce la estructura primaria de la proteína y los grupos que están expuestos en la superficie de acuerdo al plegamiento en la estructura terciaria (que en el caso del WPC es globular), se puede hacer un recuento de los grupos contribuyentes a la carga y si además se conocen los pKa's, se puede calcular la carga superficial mediante una expresión dada por Skoog y Wichman (Skoog y Wichman, 1986):

$$z = \sum_i^n N_i \frac{10^{(pK_{a_i} - pH)}}{1 + 10^{(pK_{a_i} - pH)}} - \sum_j^n N_j \frac{10^{(pH - pK_{a_j})}}{1 + 10^{(pH - pK_{a_j})}} \quad \boxed{2.29}$$

Donde el subíndice "i" hace referencia a los grupos que contribuyen a la carga positiva, mientras que el subíndice "j" a los que contribuyen a la carga negativa y N es el número de aminoácidos o grupos con pKa_i que contribuyen a la carga en cada caso.

Ya que el WPC es una mezcla de 5 fracciones proteicas, cada una con su propia carga neta, la carga total del WPC se puede calcular a partir de la suma de las cargas de las proteínas individuales para un pH dado.

Anteriormente se ha mostrado la secuencia de aminoácidos de cada proteína y se sabe que todas las proteínas son globulares, entonces, ahora es necesario saber cuántos de los aminoácidos y grupos terminales contribuyentes a la carga se encuentran en la superficie y los pKa's de cada uno.

Tanto el recuento de los aminoácidos como sus respectivos pKa's se muestran en las dos tablas dadas a continuación (ver ref. 2 y 10):

Tabla 2-3 Recuento de los grupos con carga positiva

Grupo/aminoácido	α -Lactalbúmina	β -Lactoglobulina	Seroalbúmina	Lactoferrina	IgG	pKa
Amino Terminal E	1	0	0	0	0	9.7
Amino Terminal L	0	2	0	0	0	9.6
Amino Terminal D	0	0	1	0	0	9.8
Amino Terminal A	0	0	0	1	0	9.7
Amino Terminal E						
Cadena Larga (IgG)	0	0	0	0	2	9.1
Amino Terminal Q						
Cadena Corta (IgG)	0	0	0	0	2	9.7
Lisina K	12	30	59	54	82	10
Arginina R	1	6	23	37	38	12.5
Histidina H	3	4	17	10	26	6

Tabla 2-4 Recuento de los grupos con carga negativa

Grupo/aminoácido	α -Lactalbúmina	β -Lactoglobulina	Seroalbúmina	Lactoferrina	IgG	pKa
Carboxilo Terminal L	1	0	0	0	0	2.4
Carboxilo Terminal I	0	2	0	0	0	2.4
Carboxilo Terminal A	0	0	1	0	0	2.3
Carboxilo Terminal R	0	0	0	1	0	2.2
Carboxilo Terminal G						
Cadena Larga (IgG)	0	0	0	0	2	2.3
Carboxilo Terminal S						
Cadena Corta (IgG)	0	0	0	0	2	2.2
Ácido Aspártico D	13	20	40	36	56	3.9
Ácido Glutámico E	7	32	59	40	52	4.2
Cisteína C	8	10	35	34	36	8.3
Tirosina Y	4	8	20	21	52	10.1

Por último, con base en la revisión de este mecanismo de formación de la carga superficial, se puede discutir en términos generales la formación de la DCE en una solución de proteína. La estructura de la DCE en el caso de una solución sin pH impuesto no es sencilla, lo que dificulta aplicar los modelos revisados. Esto se debe a que en todos, se toman como suposiciones iniciales una superficie uniformemente cargada y una partícula esférica, aunque en el caso de proteínas globulares, si bien la forma se puede considerar esférica, la carga no se puede considerar uniforme.

La no homogeneidad de la carga se da porque, como se ha mencionado, en la superficie se tienen grupos ionizables catiónicos y aniónicos, por lo que al darse la interacción con el disolvente, se producirán sitios específicos con carga ya sea positiva o negativa dependiendo del aminoácido o grupo terminal con el que se trate, dándose la carga neta superficial por la suma de la carga de todos los sitios ionizados. La carga de estos sitios ionizados, produce una DCE local, la cual si se encuentra cercana a una zona con carga opuesta, complica la estructura de la DCE por la interacción atractiva de los iones con signos contrarios, afectando la distribución de iones sobretodo en la capa difusa. A menos que ambos sitios estén demasiado cercanos, las capas compactas se formarán con relativa facilidad, aunque esto no elimina la posibilidad de interacción entre capas compactas. Por ello, la formación de una capa difusa, tal y como se propone en los modelos revisado, dependerá al final de la forma que adopte la capa compacta. El resultado general, se puede visualizar como una serie de DCE's, formadas independientemente, interaccionando unas con otras, siendo el resultado final una DCE más difusa y que se forma de acuerdo al signo de la carga neta superficial. Dado que la complejidad de la estructura de la DCE depende de cada caso, es mucho más sencillo seguir las suposiciones de homogeneidad en la carga superficial.

En el caso de que se imponga un pH a la solución, aunque la carga todavía no es uniforme, debido a que persisten las zonas específicas de carga por la distribución y localización de los grupos ionizables, en general, como una aproximación, se puede considerar que la carga superficial es uniforme, con lo que la DCE se puede formar fácilmente de acuerdo a la estructura revisada. Si no se supone la uniformidad de la carga, el resultado será como se ha mencionado una serie de capas compactas localizadas en torno a cada sitio, las cuales sólo interaccionarán si los sitios se encuentran muy cercanos. Las capas compactas a su vez generan una serie de capas difusas, las cuales se podría considerar como una sola, aunque es posible que haya pequeñas separaciones entre ellas.

Si se aplica lo revisado hasta ahora al caso de la proteína de suero de leche, la situación se complica, porque se tiene una mezcla de varias proteínas, las cuáles no necesariamente poseen el mismo signo y magnitud de carga superficial, además de las posibles asociaciones entre las diferentes fracciones proteicas, por lo tanto, las propiedades del sistema que se pueden medir directamente son el resultado de todas las interacciones individuales. Además, tomando en cuenta que las cargas superficiales de las diferentes proteínas pueden ser tanto de signos iguales como contrarios, se pueden dar interacciones tanto de atracción como de repulsión.

La intensidad de las interacciones dependerá de la magnitud de la carga superficial de los componentes involucrados y de sus respectivas DCE's, por lo que se tiene una dependencia implícita con la distancia. Si dos componentes debido al movimiento browniano, se acercan o fuesen a colisionar, se debe tomar en cuenta el signo y magnitud de las respectivas cargas superficiales y sus DCE's para predecir si la interacción es atractiva o repulsiva, aunque en general, cuando se de interacción entre componentes de cargas opuestas, las fuerzas de atracción causarán la formación de agregados que eventualmente crecerán en tamaño hasta precipitar.

Bibliografía

- (1) Adamson, A.W, Gast A.P. (1997).Cap. 5 Electrical aspects of surface chemistry. En *Physical chemistry of Surfaces* (pp. 169-185). (6° ed.) Nueva York: John Wiley & Sons Inc.
- (2) Almécija, M. (2007). *Obtención de lactoferrina bovina mediante ultrafiltración de lactosuero*. Tesis de doctorado. Universidad de Granada.
- (3) Ahualli, SA. (2008). *Propiedades electrocinéticas de suspensiones coloidales concentradas*. Tesis de doctorado. Universidad de Granada
- (4) Atkins, P.W. (1999). *Química Física* (pp.681-691, 694-696, 704-708,748-757). (6° ed.) Barcelona: Ediciones Omega.
- (5) Becher, P. (1999). *Colloid Stability*. Journal of paint technology, 41(536), 523-530.
- (6) Bockris, J.O' M. & Reddy, A.K.N. (2002). *Modern Electrochemistry, Vol. 1: Ionics* (pp. 569-571). (2° ed.) Nueva York: Kluwer Academic/Plenum Publishers
- (7) Brown, T.L., Burdge, J.R., Bursten B.E. & LeMay, H.E. (2004). En *Química: La ciencia central* (pp. 507-515). (9°ed.) México: Pearson Educación de México.
- (8) Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica* (pp.459-465, 969, 970, 981-990). (2° ed.) México: Addison Wesley Longman de México.
- (9) Hunter, R.J. (1995). *Foundations of Colloid Science, Vol. 1* (pp. 329-341). Oxford University Press: Irlanda
- (10) Mathews, C.K., van Holde, K.E. & Ahern, K.G. (2000). *Biochemistry*. Addison Wesley Longman, Inc Benjamin/Cummings.
- (11) Maron, S.H., & Prutton, C.F. (2005). *Fundamentos de Fisicoquímica* (pp.849-862). Editorial Limusa: México.
- (12) McQuarrie, D.A. (2000). *Statistical Mechanics* (pp. 452-456).EUA: University Science Books
- (13) Medrano, M. (2008). *Estudio experimental de la conductividad eléctrica y la movilidad electroforética de suspensiones moderadamente concentradas en líquidos no acuosos*. Tesis de doctorado. Universidad de Sevilla.
- (14) Rica, R.A. (2011). *Electrocinética de suspensiones concentradas de nanopartículas esféricas*. Tesis de doctorado. Universidad de Granada.
- (15) *The Debye-Huckel model for the potential around spherical ions (including globular proteins) in electrolyte solutions*. Recuperado el 15 de junio de 2013, de <http://voh.chem.ucla.edu/vohtar/spring05/classes/156/pdf/156deb.pdf>
- (16) Tuñón, I. *Tema 8: La interfase electrificada*. Valencia: Departamento de Química Física Universitat de València. Recuperado el 25 de mayo de 2013, de http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Tema_Interfase2008.pdf
- (17) Voyutski, S. (1965).Cap. 7 Electrical properties of colloidal systems. *Colloid Chemistry* (pp.183-220, 240-245). Ed. Mir: Rusia

Bibliografía de imágenes

- 1) Movimiento Browniano. Tomada de: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/085/htm/sec_6.htm
- 2) Doble Capa de Helmholtz. Modificada de: Tuñón, I. *Tema 8: La interfase electrificada*. Valencia: Departamento de Química Física Universitat de València (p.13). http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Tema_Interfase2008.pdf.
- 3) Variación del potencial con la distancia en el modelo de Helmholtz. Tomada de: Tuñón, I. *Tema 8: La interfase electrificada*. Valencia: Departamento de Química Física Universitat de València (p. 13). http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Tema_Interfase2008.pdf
- 4) Doble Capa de Gouy-Chapman. Modificada de: <http://www.elaguapotable.com/wpe1.gif>
- 5) Variación del potencial con la distancia en el modelo de Gouy-Chapman. Modificada de: *Tema 8: La interfase electrificada*. Valencia: Departamento de Química Física Universitat de València (p.19). http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Tema_Interfase2008.pdf
- 6) Variación de la constante dieléctrica entre la superficie y la solución según el modelo de Stern. Modificada de: Medrano, M. (2008). *Estudio experimental de la conductividad eléctrica y la*

movilidad electroforética de suspensiones moderadamente concentradas en líquidos no acuosos.
Tesis de doctorado. Universidad de Sevilla (p.11).

- 7) Variación del potencial con la distancia en el modelo de Helmholtz. Tomada de: *Tema 8: La interfase electrificada*. Valencia: Departamento de Química Física Universitat de València (p.23).
http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Tema_Interfase2008.pdf
- 8) DCE, plano de cizalla y potencial ξ . Modificada de:
<http://webcd.usal.es/web/etap/unidades/documentos/purifica/cap02/caphtm/cap0203.htm>

3. Puente de impedancias, condensadores y constante dieléctrica

3.1 Introducción

La corriente eléctrica es fundamentalmente un flujo de cargas. Generalmente cuando se habla de corrientes eléctricas, se asume que se trata con el movimiento de electrones, aunque hay otros portadores de carga capaces de generarla. La corriente eléctrica puede interactuar con la materia y se acuerdo a dicha interacción, los materiales se pueden dividir en tres grupos: conductores, semiconductores y aislantes.

Los conductores son aquellos que permiten el paso de la corriente. Se dividen en dos tipos: conductores de 1º clase (conductores en estado sólido) y los de 2º clase (conductores electrolíticos). Los conductores de 1º clase permiten el flujo eléctrico debido a su estructura electrónica, ya que los átomos al formar la red cristalina combinan sus orbitales los que, de acuerdo a la teoría del orbital molecular, forman orbitales enlazantes y antienlazantes. Estos orbitales al estar muy cercanos unos de otros forman un casi continuo conocido como banda: los orbitales enlazantes forman la banda de valencia y los antienlazantes forman la banda de conducción. La diferencia de energía entre ambas es tan pequeña que cuando se aplica energía (en forma de una diferencia de potencial), los electrones de la banda de valencia pueden pasar fácilmente a la banda de conducción, dándose la conducción de la corriente eléctrica. Los conductores de 2º clase están formados por electrodos sumergidos en soluciones de electrolitos. Dichas soluciones son en general acuosas y debido a la disociación del electrolito se tienen iones dentro de la solución. Cuando se genera una diferencia de potencial entre los electrodos aparece un campo eléctrico entre ellos, a su vez, la presencia del campo ocasiona que los iones migren hacia uno u otro electrodo dependiendo su carga, siendo este movimiento el responsable el que genera la corriente eléctrica.

Los semiconductores son materiales que presentan una conductividad muy baja, describiéndose a menudo como materiales con un comportamiento entre un conductor y un aislante, ya que dependiendo de diversos factores, como la temperatura, se pueden comportar como uno u otro.

Los aislantes son los que no permiten o que casi no permiten el paso de la corriente eléctrica. Este tipo de materiales pueden presentarse en cualquiera de los 3 estados de agregación, en el caso particular de los sólidos, su baja conductividad se debe a que las bandas de conducción y valencia están muy alejadas, por lo que es difícil que los electrones puedan pasar a la banda de conducción. Dentro de este tipo de materiales, hay una clase especial, que reciben el nombre de dieléctricos. Los materiales dieléctricos, son malos conductores de la corriente eléctrica y cuando se les somete a un campo eléctrico externo se produce un campo eléctrico en su interior, se debe mencionar que aunque todos los dieléctricos son

aislantes, no todos los aislantes son dieléctricos. En estos materiales, tenemos una medida de la facilidad con la que se puede establecer un campo eléctrico interno, la cual se conoce con el nombre de constante dieléctrica. En este capítulo se tratará, entre otros, el tema de la constante dieléctrica y su medición.

3.2 Campo Eléctrico, Energía Potencial Electroestática y su relación con el Potencial Eléctrico y Diferencia de Potencial

El campo eléctrico (E) es una región del espacio alrededor de una carga eléctrica en la cual una carga de prueba experimenta una fuerza eléctrica.

La intensidad de un campo eléctrico en un punto se da en términos de la fuerza por unidad de carga que experimenta la carga de prueba en dicho punto y su magnitud es:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} \quad \boxed{3.1}$$

Ya que la definición de intensidad del campo se hace en base a una carga de prueba, la dirección del campo eléctrico en un punto del espacio es la misma que correspondería a la fuerza electroestática sobre la carga de prueba en ese punto, entonces, si una carga es positiva, la dirección del campo eléctrico es hacia afuera de la carga, es decir, alejándose de ésta; por otro lado, si la carga es negativa, la dirección del campo es hacia la carga. La representación de la dirección del campo eléctrico se hace trazando líneas de tal forma que su dirección en cualquier punto, sea la misma que la del campo y reciben el nombre de líneas de campo eléctrico. Por último, un campo eléctrico a una distancia fija tiene la misma intensidad sin importar la dirección, es decir, posee simetría esférica y de acuerdo a la definición de su intensidad y a la Ley de Coulomb, varía de forma inversamente proporcional con el cuadrado de la distancia.

La energía potencial eléctrica en un punto del espacio, es la magnitud referente al trabajo que se debe realizar contra el campo eléctrico, producido por una carga eléctrica, para llevar una carga de prueba desde el infinito hasta dicho punto. Se considera al cero de energía potencial eléctrica cuando la carga que origina el campo eléctrico y la carga de prueba están en reposo y separadas por una distancia infinita. De la convención de las líneas del campo eléctrico, la energía potencial eléctrica aumenta cuando la carga que produce el campo eléctrico es positiva, ya que debe haber una fuerza que mueva a la carga en contra del campo eléctrico, aumentando su energía y disminuye cuando la carga eléctrica es negativa, porque en esta situación es el campo eléctrico de la partícula quien suministra la fuerza para transportar la carga de prueba.

Del concepto de energía potencial eléctrica se desprende el de potencial eléctrico; el potencial eléctrico en un punto del espacio, es el trabajo por unidad de carga necesario para transportar una carga de prueba, en contra de las fuerzas eléctricas, desde el infinito hasta dicho punto, es decir, es la energía potencial por unidad de carga en un punto del espacio.

Para toda aplicación práctica, es más útil el concepto de diferencia de potencial eléctrico que el de potencial (estrictamente, el potencial eléctrico también es una diferencia de potencial, pero la diferencia se da entre el potencial en el infinito, que es cero y el del punto de interés). Diferencia de potencial, voltaje o tensión eléctrica, es el trabajo por unidad de carga (positiva) que se realiza para transportar una carga de prueba desde un punto A hacia un punto B. Cuando la carga de prueba se mueve de un punto con mayor potencial hacia uno con menor potencial, la diferencia es positiva y la fuerza para mover a la carga es suministrada por el campo eléctrico, es decir, es el campo quien realiza el trabajo, mientras que si es negativa, se debe aplicar una fuerza para vencer la fuerza del campo eléctrico y así mover la carga, es decir, se debe aplicar trabajo, mientras que si es cero, no hay movimiento de la carga.

3.3 Intensidad de Corriente y Ley de Ohm

Siempre que se somete un material conductor a una diferencia de potencial se produce una corriente eléctrica. La corriente eléctrica es fundamentalmente un flujo de cargas, el cual se compone de portadores de carga con una velocidad de deriva media. Si a través de una superficie están fluyendo cargas de modo estacionario, como en la sección transversal de un hilo conductor, se define la intensidad de corriente como:

$$i = \frac{dq}{dt} \quad \boxed{3.2}$$

Por convenio, el sentido de la corriente se toma en dirección del flujo de cargas positivas (moviéndose de mayor a menor potencial), aunque realmente en la mayoría de los casos se trate de un flujo de cargas negativas en sentido contrario al del paso de la corriente.

Cuando la velocidad con la que pasan las cargas por la superficie varía de un punto a otro es mejor considerar la densidad de corriente "j", la cual se relaciona con "i" de la siguiente forma:

$$i = \int j * dS \quad \boxed{3.3}$$

La cual es independiente de la forma de la superficie, siempre y cuando, la superficie elegida corte completamente la región por la que fluyen las cargas. Cuando la densidad de corriente es uniforme, el resultado de la ecuación 3.3 es:

$$i = j * A \quad \boxed{3.4}$$

Siendo "A" el área de la superficie por la que fluyen las cargas.

Como ya se ha mencionado, la corriente es debida al movimiento de portadores de carga con una velocidad de deriva media y cada portador lleva una carga igual a la carga del electrón (e). Si el número de portadores por unidad de volumen es N, la densidad de corriente es:

$$j = Nev \quad \boxed{3.5}$$

Si se cumple la ecuación 3.5, la intensidad de corriente es:

$$i = NevA \quad \boxed{3.6}$$

Como se puede observar, la intensidad de corriente es directamente proporcional a la velocidad de deriva media y al número de portadores de carga por unidad de volumen, los cuales a su vez, son dependientes de la diferencia de potencial aplicada. Por ello, debe haber una forma de relacionar a la intensidad de corriente con la diferencia de potencial aplicada al conductor.

La relación entre intensidad de corriente y diferencia de potencial viene dada por la Ley de Ohm. Al aplicar una diferencia de potencial a un conductor se produce un campo eléctrico que provoca un movimiento de los electrones en dirección de la fuerza provocada por el campo eléctrico, aunque la trayectoria es al azar. Debido a la trayectoria azarosa, los electrones tienen una velocidad de deriva neta, ocurriendo choques entre ellos y con la red del sólido, lo que reduce a cero la velocidad acumulada por efecto del campo externo, dándose así, una aceleración por la fuerza aplicada.

Como la velocidad de deriva es un promedio, es menor que la velocidad al azar de los electrones y ya que el tiempo medio entre choques es independiente del campo aplicado, la aceleración debida al campo eléctrico es el único factor que afecta la velocidad de deriva y como se puede ver de la ecuación 3.6, la intensidad de corriente es proporcional a ésta y dada la dependencia entre el campo y la velocidad de deriva, se puede obtener la relación de la intensidad de corriente con el campo eléctrico aplicado:

$$i \propto E$$

Para un conductor de sección transversal constante y de longitud "L", al aplicar una diferencia de potencial "V" en sus extremos da lugar a un campo eléctrico uniforme $E=V/L$. Sustituyendo esta relación, se obtiene finalmente que la Ley de Ohm es:

$$i \propto V$$

$$i = VR \quad \boxed{3.7}$$

Donde "R" es la constante de proporcionalidad entre "V" e "i" y se le conoce como resistencia.

Cuando se tiene un número "n" de conductores de resistencias R1, R2, R3,..., Rn conectados en serie, la corriente que circula es la misma en todas las resistencias, por lo que la diferencia de potencial total es la suma de las diferencias de potencial en cada resistencia:

$$\begin{aligned} V &= \sum V_n \\ V &= \sum iR_n \\ V &= i \sum R_n \end{aligned} \quad \boxed{3.8}$$

Por otro lado, si la combinación de los conductores es en paralelo, es la diferencia de potencial la que es la misma para cada resistencia, por lo que:

$$\begin{aligned} V &= i_1R_1 = i_2R_2 = \dots = i_nR_n \\ i &= \sum i_n \\ i &= \sum \frac{V}{R_i} = V \sum \frac{1}{R_i} \end{aligned} \quad \boxed{3.9}$$

3.4 Materiales dieléctricos y constante dieléctrica

De acuerdo al teorema de Gauss, dentro de un material conductor en estado de equilibrio, el campo eléctrico interno que se genera por la presencia de un campo eléctrico externo (generado por una diferencia de potencial) debe de ser cero y el campo externo debe ser normal a la superficie del conductor, para que así, el mismo número de líneas de fuerza que entran al conductor sean las mismas que salgan de él. Microscópicamente esto significa que los electrones que hayan pasado a la banda de conducción se ven reemplazados por electrones provenientes de la corriente eléctrica, previniendo, en una situación de equilibrio, la aparición de un dipolo permanente que causaría un campo eléctrico interno, garantizando a la vez la electroneutralidad de la materia.

En los materiales dieléctricos esta situación no se cumple, es decir, el número de líneas que entran al material no es el mismo número de líneas que salen, provocando un campo eléctrico interno por la reordenación de cargas (acumulación de carga en una región y déficit en otra) y el cual se opone al campo eléctrico aplicado. A nivel microscópico, este campo es producido por la aparición de dipolos que provocan un momento dipolar dentro del material. Los dipolos en el interior del dieléctrico se generan por mecanismos de distorsión y de orientación, los cuáles se dan dependiendo del campo aplicado y la naturaleza del material.

Dentro de los mecanismos de distorsión se encuentran el electrónico y el iónico. El mecanismo electrónico consiste en el desplazamiento de las nubes electrónicas de sus posiciones de equilibrio, por otro lado, en el mecanismo iónico, los dipolos se generan cuando los iones en un cristal se desplazan de sus posiciones de equilibrio para alinearse a favor o en contra del campo aplicado dependiendo de su carga. Para el mecanismo de orientación, se requiere que las moléculas del dieléctrico presenten un momento dipolar permanente, así cuando se aplica un campo externo, los dipolos se orientarán con las líneas del campo aplicado. Estos fenómenos en los que se da una orientación por la reordenación de carga, ya sea por medio de electrones, iones o dipolos se conocen con el nombre de polarización.

Al existir una polarización, se da un vector de polarización, el cual representa a los dipolos por unidad de volumen y que sigue la dirección del campo aplicado. Al producirse la polarización, se genera un campo eléctrico dentro del material en oposición al campo aplicado y recibe el nombre de campo de despolarización (\vec{E}_{dp}) así, el campo eléctrico interno total (\vec{E}_{int}) que se genera dentro de la sustancia es:

$$\vec{E}_{int} = \vec{E}_{dp} + \vec{E}_{ext} \quad \boxed{3.10}$$

El campo eléctrico interno que se genera dentro de la sustancia y el vector de polarización, se pueden relacionar suponiendo una relación lineal, a través de un parámetro conocido como susceptibilidad dieléctrica (χ).

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_{int} \quad \boxed{3.11}$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío. Sustituyendo la ecuación 3.10 y despejando a la susceptibilidad:

$$\chi = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0(\vec{E}_{dp} + \vec{E}_{ext})} \quad 3.12$$

La constante dieléctrica, de acuerdo al electromagnetismo clásico, se puede calcular a través de la susceptibilidad dieléctrica como:

$$\epsilon = 1 + \chi$$

Obteniéndose la expresión:

$$\epsilon = 1 + \frac{\vec{P}}{\epsilon_0(\vec{E}_{dp} + \vec{E}_{ext})} \quad 3.13$$

El problema con esta expresión, es obtener una expresión para \vec{P} ya que depende de la geometría que se utilice para representar al sistema. Sin embargo, el vector de polarización se puede relacionar con los dipolos generados a nivel microscópico. Esto se logra con la polarizabilidad atómica (α) (o molecular dependiendo la especie), la cual está en función del campo eléctrico local sobre el átomo (o molécula) que genera el momento dipolar:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{local} \quad 3.14$$

La ecuación 3.14 es para la polarizabilidad de un átomo o molécula de forma individual, por lo que el vector de polarización se puede representar como la suma de todas las polarizaciones individuales:

$$\vec{P} = \sum N_i \vec{p}_i = \sum N_i \alpha_i \vec{E}_{local_i} \quad 3.15$$

Donde las N_i son la densidad de los átomos o moléculas en la posición i , la ecuación 3.15 se puede sustituir en la ecuación 3.13 para obtener:

$$\epsilon = 1 + \frac{\sum N_i \alpha_i \vec{E}_{local_i}}{\epsilon_0(\vec{E}_{dp} + \vec{E}_{ext})} \quad 3.16$$

Esta última ecuación hace evidente que la constante dieléctrica tiene relación con la polarizabilidad de una sustancia, por lo que la constante dieléctrica es un reflejo de su polarizabilidad.

Cuando el campo aplicado es una función armónica del tiempo, lo que sucede cuando se trabaja con corriente alterna, la constante dieléctrica deja de ser una constante y se convierte en una función compleja que depende de la frecuencia del campo aplicado.

Al aplicar a una sustancia un campo externo que varía en el tiempo, la polarización dentro de la sustancia dependerá de la frecuencia con la que varía el campo ya que los diferentes mecanismos de polarización no son instantáneos, sino que requieren de un tiempo finito para establecerse. Así, mientras que la parte real de la función sigue relacionada con la capacidad de polarización de la sustancia, la parte imaginaria se relaciona con el desfase entre la aplicación del campo y el tiempo para que ocurra la polarización entre 2 inversiones sucesivas del campo, por lo que se relaciona con la absorción de energía por parte de las partículas de la sustancia para orientarse con el campo externo. La relación entre

comportamiento de ciertos elementos de circuito (resistencias y condensadores) cuando se utiliza corriente alterna. Se supondrá que la tensión aplicada varía con el tiempo de forma sinusoidal.

El primer elemento a analizar es el resistor. Un resistor es un elemento de circuito utilizado para introducir un valor de resistencia determinado en un circuito, el diagrama de circuito para un circuito formado por sólo un resistor es:

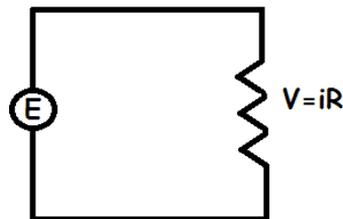


Figura 3-2 Diagrama de un resistor

Anteriormente, se ha hecho mención de que la resistencia es una constante, por lo que si la intensidad de corriente es sinusoidal, el voltaje también lo será y viceversa, por lo que un resistor no cambia la fase del voltaje o de la intensidad de corriente.

Un condensador es un dispositivo eléctrico que se forma por dos conductores paralelos separados por una distancia fija, el diagrama de circuito más básico para un circuito con un condensador es:

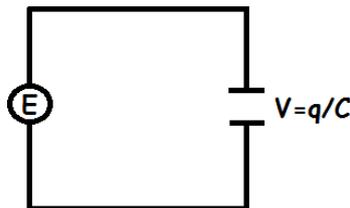


Figura 3-3 Diagrama de un condensador

Uno de los arreglos geométricos más comunes es el de placas paralelas, en el cual dos placas de la misma área están separadas a una distancia fija. Al aplicar una diferencia de potencial, un condensador almacena carga eléctrica entre los conductores que lo forman, siendo la relación de la carga almacenada entre los conductores y la diferencia de potencial aplicada la capacitancia del condensador:

$$C = \frac{q}{V}$$

El espacio entre los conductores, puede estar al vacío o contener a un material dieléctrico 3.18, tal forma que cuando se tiene un dieléctrico y se aplica una diferencia de potencial entre los conductores, el campo eléctrico polariza al dieléctrico aumentando la cantidad de carga que se puede almacenar; aumentando así la capacitancia.

El comportamiento del condensador en corriente alterna se analiza a continuación; si se aplica un voltaje de la forma:

$$V = V_0 \cos \omega t$$

3.19

Despejando el voltaje de la ecuación 3.11 y con la definición de intensidad de corriente de acuerdo a la ecuación 3.2:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dq}{dt}; \quad \frac{dV}{dt} = \frac{i}{C}$$

Derivando 3.12 con respecto a "t" y despejando a "i":

$$i = -V_0 C \omega \sin \omega t \quad \boxed{3.20}$$

Por lo que mientras la tensión es cosenoidal, la intensidad de corriente es sinusoidal. El término $-V_0 C \omega$, es la amplitud I_0 de la onda, la cual, de acuerdo a la ley de Ohm, se relaciona con la amplitud del voltaje mediante:

$$I_0 = \frac{V_0}{R} \quad \boxed{3.21}$$

Igualando ambas expresiones para I_0 :

$$-V_0 C \omega = \frac{V_0}{R}$$

Despejando el valor de R se obtiene:

$$R = -\frac{1}{C \omega} = \frac{V_0}{I_0} \quad \boxed{3.22}$$

Este término se conoce como reactancia capacitiva y surge por la oposición del condensador al paso de la corriente alterna. Esta magnitud y la resistencia eléctrica del condensador, al ser términos referentes a la oposición del paso de la corriente, se agrupan bajo un solo término conocido como impedancia.

La impedancia es el equivalente a la resistencia eléctrica cuando se manejan corrientes alternas y a diferencia de la resistencia, toma en cuenta los procesos dependientes del tiempo, como por ejemplo la acumulación y eliminación de carga en los condensadores. Debido a que las tensiones e intensidades de corriente se pueden relacionar mediante la ley de Ohm y a que éstas pueden expresarse como funciones trigonométricas, la expresión matemática para la impedancia necesariamente es un número complejo, en el cual la parte real es la resistencia eléctrica y la parte imaginaria es la reactancia:

$$Z = R + jX$$

Donde la j es la unidad imaginaria. Las ecuaciones para obtener la impedancia total, ya sea de un arreglo en serie o en paralelo de varios componentes, son las mismas que cuando se trata con resistencias. La función seno de la ecuación 3.20, se puede convertir nuevamente en un coseno si al argumento se le suma $\pi/2$, con lo que se obtiene:

$$i = I_0 \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

Con la que se puede apreciar, que al pasar por un condensador, la intensidad de corriente se adelanta 90° al voltaje.

3.7 Leyes de Kirchhoff

En los circuitos eléctricos, usualmente el problema es calcular la intensidad de corriente en el circuito y la tensión entre los extremos de cada elemento.

Esta es una ecuación que siempre se cumple en un circuito cerrado y es conocida como la 1ª ley de Kirchhoff. En el caso más general, de que haya más de un generador y más de una resistencia:

$$\sum_k^n V_k = 0$$

Donde se incluye el efecto de las resistencias internas en el primer término, refiriéndose R sólo a las resistencias del circuito.

Por convención, se toma que la FEM es positiva en la dirección en que se desplazaría una carga positiva, mientras que el voltaje se toma como positivo en el sentido en que fluya la corriente.

Por último, de la ley de la conservación de la carga, se llega a la 2ª ley de Kirchhoff. Si no hay acumulación de carga en ningún punto del circuito, la velocidad con la que llegan las cargas a un punto debe ser la misma que la velocidad con la que salen de él, es decir, la intensidad de corriente debe ser la misma en cada punto del circuito, lo que se expresa como:

$$\sum_k^n I_k = 0$$

3.8 Medición de capacitancias: el puente de Schering

Un puente es un circuito eléctrico utilizado para medir, de forma indirecta, resistencias de valores desconocidos mediante el ajuste a cero de corriente (equilibrio del puente) por medio de patrones, siendo el puente de Wheatstone el más conocido. El puente de Wheatstone, es un circuito compuesto por 4 ramas resistivas, alimentado por CC y con galvanómetro como detector del punto de equilibrio:

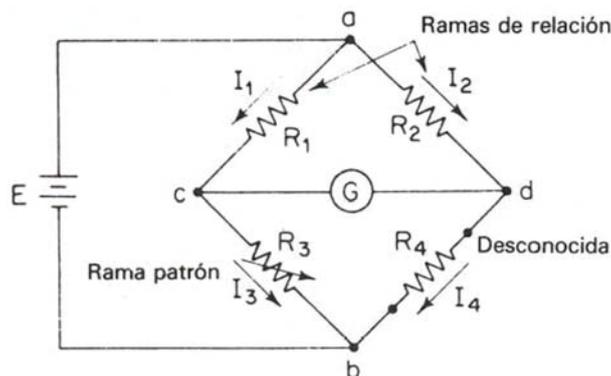


Figura 3-4 Puente de Wheatstone

La resistencia desconocida está en una de las ramas, en la segunda se tiene una resistencia de referencia (rama patrón) y en las otras dos se tienen resistencias variables (ramas de relación). El valor de la resistencia desconocida se determina ajustando los valores de las ramas de relación hasta que el

galvanómetro indica el cero de corriente. La ecuación que se utiliza para determinar la resistencia desconocida se obtiene mediante la aplicación de las leyes de Kirchhoff.

Si se utiliza corriente alterna (CA) para la alimentación, además de la determinación de resistencias en CA, es posible la medición de otros elementos de circuito como inductores, condensadores y elementos de inducción mutua. El puente de Schering es un puente de CA que se utiliza para determinar la capacitancia y resistencia asociadas a un condensador. Si se utilizan impedancias para representar los elementos que componen al circuito, tendríamos prácticamente la representación de un puente de Wheatstone:

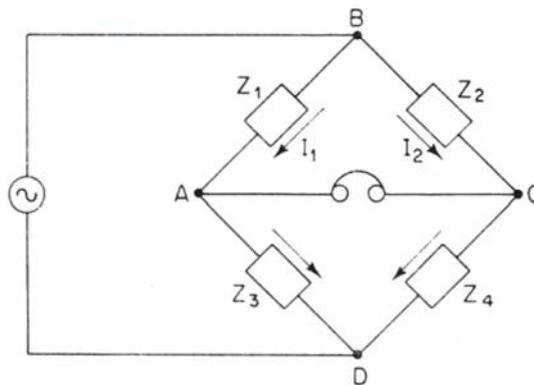


Figura 3-5 Puente de impedancias

Como se puede apreciar en las figuras, el detector siempre se coloca en los nodos que no están conectados con la fuente de alimentación, ya que el objetivo es la comparación de los voltajes que circulan por el circuito, cuando los voltajes se igualan en cada nodo se igualan, la corriente neta que circula por el circuito es cero, es decir, la corriente que entra al circuito y la que sale del circuito son iguales (más no la intensidad de corriente).

Aplicando las leyes de Kirchhoff el equilibrio en el puente se alcanza cuando:

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3$$

Por lo que el valor de la impedancia desconocida puede obtenerse por medio de un simple despeje. También, dado que se utiliza CA, se tiene que satisfacer una igualdad de los ángulos que tiene la corriente de cada rama además de la igualdad de impedancias para lograr el equilibrio del puente. Si se escribe a las impedancias en su forma polar, la igualdad de entre los ángulos queda como:

$$\theta_1 \theta_4 = \theta_2 \theta_3$$

En el caso del puente de Schering, el diagrama de circuito es:

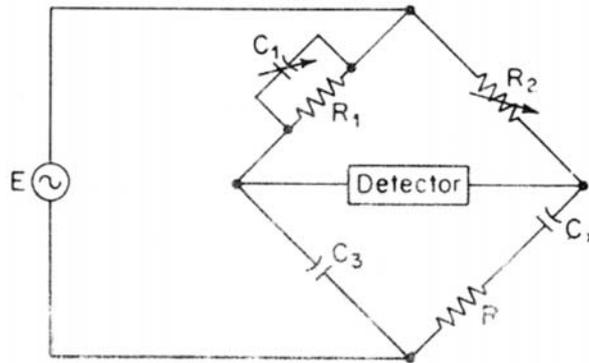


Figura 3-6 Puente de Schering

Si se sustituyen las ecuaciones de las impedancias de cada elemento en la ecuación del punto de equilibrio, se obtienen las ecuaciones para la resistencia y capacitancia del condensador:

$$R_x = R_2 \frac{C_1}{C_3}$$

$$C_x = C_3 \frac{R_1}{R_2}$$

Hasta ahora, sólo se ha cumplido la condición del producto de impedancias, pero para poder conseguir el equilibrio, se debe cumplir también la condición de suma de los ángulos. Como se puede ver, la suma de los ángulos de las ramas 2 y 3 es de 90° , por lo que la suma de las ramas 1 y 4 debe ser también de 90° . La conexión en paralelo del capacitor C_1 con la resistencia R_1 da a la rama 1 un ángulo de fase pequeño, por lo que en general, la rama 4 debe poseer un ángulo de fase menor de 90° , es decir, el puente de Schering nos sirve para medir condensadores con ángulos de fase cercanos a 90° .

Una vez que se conoce la capacitancia, dependiendo el diseño y dimensiones del condensador (placas paralelas, cilindros concéntricos, etc.) se puede calcular el valor de la constante dieléctrica.

3.9 Conductividad Específica Electrolítica y Coloidal

Se ha mencionado con anterioridad, que los conductores se dividen en dos clases: primarios y secundarios, siendo éstos últimos de naturaleza electrolítica. De acuerdo a la teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius, cuando se disuelve un electrolito en agua el disolvente, mediante la solvatación, disocia al electrolito en sus iones (cada uno rodeado de su esfera de solvatación y de su atmósfera iónica), dándose así la formación de portadores de carga dentro de la solución. En ausencia de una fuerza externa, los iones existentes en la disolución siguen un movimiento browniano, cuando se presenten gradientes de concentración se ven sometidos a la difusión para contrarrestar el gradiente, sin embargo, el desplazamiento neto de todos los iones es prácticamente nulo, por lo que no existe corriente eléctrica.

Cuando se sumergen electrodos en la solución, la situación se complica; de inicio, se da la formación de las DCE en cada electrodo aun antes de conectarlos a una fuente de tensión. Cuando los electrodos se

conectan a la fuente de tensión, uno adquiere polaridad positiva y el otro adquiere polaridad negativa, lo que origina un reacomodo de iones en la estructura de la DCE, debido al cambio en el potencial de superficie; la DCE ocasiona una separación de carga dentro de la disolución, específicamente en la cercanía de los electrodos, con el consiguiente campo eléctrico cuyas magnitudes son del orden de 10^7 V/m , por lo que en la cercanía de los electrodos ocurren fenómenos que modifican el comportamiento de las partículas cargadas en solución (efectos de Wien y de Debye-Falkenhagen). En este punto es importante aclarar que la fuente de tensión es de corriente continua y que la diferencia de potencial aplicada se mantiene constante, ya que en corriente alterna pueden ocurrir otros efectos que afectan a la conductividad específica. Ahora, el campo eléctrico producido por la diferencia de potencial entre los electrodos origina una fuerza que mueve a los iones con cierta aceleración a favor o en contra del campo de acuerdo al signo de su carga hasta que la velocidad del ion se vuelve constante obteniéndose una condición de estado estacionario. Este movimiento de iones produce una corriente eléctrica que atraviesa el medio, sin embargo, para cerrar el circuito, cuando los iones llegan al electrodo debe haber una transferencia de carga la cual se da por medio de una reacción electroquímica (en ambos electrodos); si el potencial aplicado está dentro del dominio de electroactividad de la especie electrolítica cercana al electrodo (el rango de potencial en el que puede ocurrir una reacción de transferencia de electrones para una especie dada), se dará la transferencia de electrones con la consiguiente transformación química; en general, si se está fuera del dominio de electroactividad de los iones del electrolito, las especies que reaccionan pueden ser impurezas o el mismo disolvente. Esta es la razón de que las mediciones de conductividad específica (la cual a partir de ahora se mencionará simplemente conductividad) se realicen ya sea a diferencias de potencial muy bajas y/o en corriente alterna: para evitar que el electrolito sufra una reacción electroquímica (o que dicha reacción sea muy rápida, para que no controle la corriente del sistema).

La corriente que llega al electrodo, tiene otra componente cuyo origen no está en la reacción electroquímica, sino en el hecho de que la DCE forma un capacitor junto con el electrodo, por lo que hay una corriente capacitiva. Si el potencial aplicado a un electrodo fuese aumentando con el tiempo y se estuviera fuera del dominio de electroactividad de las especies en solución, sería esta corriente capacitiva la que cerraría el circuito.

La magnitud de la corriente que puede atravesar a los conductores secundarios depende del número de portadores, de la velocidad a la que se mueven y de la geometría de la celda. El número de portadores depende de la concentración del electrolito, el cual por simplicidad se supondrá es fuerte, ya que de lo contrario, si el campo eléctrico es muy intenso, el equilibrio de disociación del electrolito se ve afectado por el campo externo (2º efecto de Wien: modificación de la constante de equilibrio de disociación), provocando desviaciones a la ley de Ohm (las cuales también se dan a frecuencias de campos alternos muy

altas), ocasionando que se puedan diferenciar varios regímenes de conducción en función del voltaje aplicado.

Por otro lado, la velocidad de migración de los iones tiene tres contribuciones: una debida al campo eléctrico aplicado, una por el movimiento convectivo del líquido y una contribución por difusión. En el caso de la contribución por el campo eléctrico (que suele ser la de mayor importancia), ésta depende de la magnitud de la carga y movilidad del ion, estando esta última influenciada por la temperatura, la viscosidad, así como por la polaridad del disolvente y el tamaño de la partícula (con todo y su esfera de solvatación). En general, entre mayor sean la carga y el campo eléctrico, mayor es la conductividad (siempre que se cumpla la ley de Ohm), mientras que entre mayor sea el ion (hidratado), menor será la conductividad, ya que entre mayor sea el tamaño, menor es la movilidad del ion, ya que la fuerza de fricción por el movimiento con respecto al líquido crece. También la movilidad disminuye conforme aumenta la viscosidad del medio, ya que entre más viscoso sea más difícil es el movimiento de los iones por la fricción, sin embargo si se incrementa la temperatura, es de esperarse que la movilidad aumente por el aumento en la energía cinética de las partículas y la disminución en la viscosidad del disolvente. Ya se ha hecho mención anteriormente del efecto electroforético, el cual provoca una disminución de la movilidad por la fricción con el disolvente por la presencia de la atmósfera iónica (en iones) o de la DCE (en el caso de partículas coloidales), provocando a su vez una disminución en la conductividad.

El otro factor que afecta la movilidad de un ion es el efecto de relajación, el cual tienen su origen en el movimiento del ion. Cuando se aplica un campo eléctrico, la atmósfera iónica se deforma debido al movimiento del ion, porque los iones que la componen no pueden ajustarse de manera inmediata al movimiento para conservar la forma de la atmósfera, ocasionando que ésta se vuelva más delgada en el frente del movimiento y más ancha en la parte posterior, ocasionando que el centro de carga de la atmósfera se desplace una pequeña distancia detrás del movimiento del ion y como las cargas de la atmósfera y del ion son opuestas, se da una desaceleración en el movimiento de éste por la aparición de un dipolo en oposición al campo externo. Tanto el efecto electroforético como el de relajación desaparecen si el campo aplicado es muy intenso y/o la frecuencia de dicho campo es muy alta (en el caso de corriente alterna), por la acción del 1° efecto de Wien y el de Debye-Falkenhagen, respectivamente, debido a que el ion se mueve tan rápido que la atmósfera iónica no se puede formar.

Cuando se trata con partículas de tamaño coloidal, la situación es muy similar a la de las soluciones electrolíticas: el aplicar un campo eléctrico ocasiona el movimiento de las partículas cargadas, dando lugar a una corriente eléctrica, siendo la movilidad de las partículas un factor importante en la conductividad.

Sin embargo, la diferencia entre ambos casos radica en que, en el caso de los sistemas dispersos son mezclas heterogéneas en las cuales existe una interfase donde se forma la DCE, la cual, al componerse de iones es muy sensible a los campos externos (más que la atmósfera iónica). Al aplicar un campo eléctrico, ocurren diversos fenómenos de polarización, los cuales afectan la conductividad de la dispersión.

Después de la aplicación del campo eléctrico, no sólo la partícula adquiere un movimiento por la fuerza eléctrica, sino también los iones de la capa difusa, los cuales se mueven en sentido contrario a la partícula, induciendo un desplazamiento relativo entre partícula y líquido, además, los iones en la capa de Stern (o más precisamente los iones presentes desde la superficie hasta el plano de cizalla, en lo que sería la capa fija o de estancamiento) también se mueven por la acción del campo eléctrico, estos movimientos producen una distribución desigual de iones que deforma la DCE originando un momento dipolar de manera similar al caso de la deformación de la atmósfera iónica; esta polarización da lugar a un gradiente de concentración, el cual origina flujos difusivos dentro de la DCE, como se discutirá un poco más adelante. Dado que existe movimiento de iones en la DCE, en los sistemas dispersos hay una contribución adicional a la conductividad, la cual se conoce como conductividad superficial y que se relaciona con el potencial ζ . Además, el campo eléctrico se deforma en la vecindad de la partícula debido a su carga superficial, a la polarización de la DCE y a la conductividad en la DCE.

El último factor que afecta las mediciones de conductividad es la geometría de la celda y la cual se toma en cuenta con una magnitud conocida como conductividad específica y es la propiedad que más interesa en los conductores de segunda clase, la cual se calcula como:

$$K = \frac{l}{A} \left(\frac{1}{\rho} \right)$$

Donde ρ es la resistividad de la solución, l es la separación de los electrodos y A es su área. El término l/A es llamado constante de celda, ya que siempre que se conserven los mismos electrodos y no se modifique la distancia, esta cantidad es una constante sin importar la solución de electrolito y es la que nos permite tomar en cuenta la geometría de la celda. A su vez, la conductividad específica, se puede relacionar con la concentración del electrolito (normalización de la conductividad por la cantidad de iones presentes), lo que da una cantidad conocida como conductividad molar.

3.10 Conductividad Superficial

En los sistemas coloidales, debido a la presencia de la DCE hay una contribución adicional a la conductividad, la cual, a pesar de darse en la interfase, se puede asignar a la partícula y que se relaciona con un exceso de conductividad alrededor de ésta por la densidad de carga existente en la interfase. Este exceso puede representarse como una conductividad superficial, lo cual resulta muy útil en los casos en que el espesor de la DCE es mucho menor que el radio de la partícula.

La conductividad superficial, es un exceso de conducción tangencial a lo largo de una superficie cargada y el cual tiene su origen en el exceso de iones que componen la DCE (exceso de contraiones, déficit de coiones). Este exceso de iones cambia la conductividad alrededor de la partícula dispersada y da el exceso de conducción cuando se aplica un campo eléctrico paralelo a la superficie. La conductividad superficial tiene dos contribuciones: una debida a la parte interna de la DCE (capa de estancamiento) y

otra por la capa difusa. La contribución de la capa interna, es por el movimiento de los iones (más no de la fase dispersante) hasta el plano de cizalla, razón por la cual se relaciona con el potencial ζ y en general entre mayor sea el potencial ζ , mayor será la conductividad superficial porque aumenta la contribución de la capa de estancamiento (siempre que la DCE no sea delgada).

Para cuantificar la importancia de la conductividad superficial se define el número de Dukhin:

$$Du = \frac{K^\sigma}{aK_m}$$

Donde K^σ es la conductividad superficial de la partícula, K_m la conductividad del medio y a es la longitud característica de la partícula, la cual se identifica con el radio en el caso de partículas esféricas. Si el valor del número de Dukhin es menor a uno, la partícula, junto con su DCE, se comporta de manera muy similar a una partícula dieléctrica descargada, es decir, se puede considerar a la partícula dispersada junto con su DCE, como una partícula aislante cuyo radio efectivo es el radio de la partícula mas el espesor de la DCE. En cambio, si el número de Dukhin es mayor a uno, la partícula junto con su DCE, se comporta como si fuese una partícula conductora aunque sea una partícula dieléctrica (aislante). Entonces, si el número de Dukhin es menor a uno, la conducción en la DCE es despreciable y el flujo de carga por el líquido será mayor que por la partícula, de forma que la componente normal a la superficie de las líneas de corriente es nula, es decir, las líneas de corriente evitan la superficie de la partícula (como la conductividad superficial es baja, la partícula se comporta como un aislante). Si al contrario, el número de Dukhin es mayor que uno, la conductividad en la DCE es apreciable, por lo que las líneas de corriente se aproximarán perpendicularmente a la superficie rodeando a la partícula.

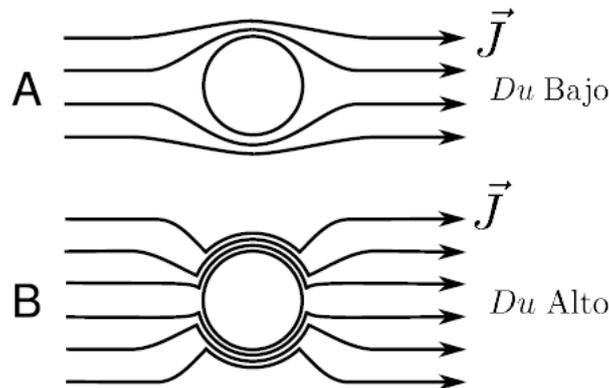


Figura 3-7 Líneas de campo eléctrico para números de Dukhin bajos y altos

3.11 Estructura de no equilibrio de la DCE

Ya se ha mencionado que la DCE se deforma en presencia de un campo eléctrico externo, pero no se ha profundizado en los diferentes procesos que tienen lugar por la acción del campo externo. También se ha hecho alusión a que la constante dieléctrica es una medida de la polarización de un sistema cuando se le

somete a un campo eléctrico externo, sin embargo, el problema con los sistemas dispersos es que son medios heterogéneos, por lo que definir a la constante dieléctrica de un sistema coloidal no es trivial.

Hasta el momento se sabe que en presencia de un campo eléctrico tanto el disolvente, como la partícula dispersada y su DCE son susceptibles de polarizarse, por lo que la constante dieléctrica en los sistemas dispersos, representa a más de un proceso de polarización. Sin embargo, la magnitud de polarización de la DCE depende de varios factores como las constantes dieléctricas, así como de las conductividades de medio y partícula, además de que se debe tomar en cuenta la conductividad superficial, porque las líneas del campo eléctrico son diferentes para cada caso y por lo tanto la polarización es diferente.

Así, se pueden distinguir diferentes procesos en la polarización de un sistema disperso, los cuales alcanzan su estado estacionario un determinado tiempo después de la aplicación del campo. El tiempo que tarda un proceso en alcanzar el estado estacionario se conoce como tiempo característico.

La estructura de no equilibrio de la DCE es un tema amplio y su tratamiento matemático es complicado, siendo pocos los casos para los que se tienen expresiones analíticas (en general, se tienen expresiones simples para partículas no conductoras con DCE's delgadas), por lo que sólo se abordarán las ideas principales desde un punto de vista cualitativo. Al aplicar un campo externo, se perturban las concentraciones iónicas en la DCE dando lugar a una distribución de potencial diferente a la que se tiene cuando el sistema está en equilibrio:

$$\Psi(r) = \Psi_0(r) + \varphi(r)$$

El término perturbativo $\varphi(r)$ consta de dos términos: el primero es la contribución del campo aplicado al potencial y el segundo se asocia con la redistribución de carga y se le puede considerar, en una primera aproximación como dipolar:

$$\varphi(r) = -Er \cos \theta + \frac{CEa^3}{r^2} \cos \theta$$

Donde E es la magnitud del campo eléctrico, r el vector de posición, θ el ángulo que forma el campo con el vector de posición, a es el radio de la partícula y C es el coeficiente dipolar. El coeficiente dipolar, contiene toda la información sobre los procesos que ocurren en la interfase al aplicar el campo y es al que se le puede relacionar con la constante dieléctrica. También tiene relación con el potencial ζ , aunque no se ahondará en esta relación, pues mucho depende del sistema con el que se trate, pero se puede decir de manera general que al aumentar el potencial ζ aumenta el número de Duhkin, aumentando el valor del coeficiente dipolar hasta un máximo que viene determinado por la naturaleza del sistema.

El primer proceso de polarización que ocurre tras aplicar el campo, es la polarización de las nubes electrónicas de todas las especies, sin embargo, este proceso tiene un tiempo característico de alrededor de 10^{-15} s, durante el cual se da un fuerte pulso de corriente, pero es tan rápido que la mayoría de las ocasiones queda fuera del rango de estudio y por ello se le considera instantáneo.

El segundo proceso que tiene lugar es la polarización molecular de la fase dispersa y la fase dispersante. En este caso, la acción del campo externo, provoca la aparición de una densidad superficial de carga en la interfase, la cual será negativa de un lado y positiva del otro, dependiendo de la relación de las constantes dieléctricas del medio y de la partícula dispersada. Para este proceso, el coeficiente dipolar se calcula mediante:

$$C = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}$$

El tiempo característico de este proceso es de alrededor de 10^{-11} s.

Inmediatamente después de la aplicación del campo eléctrico comienza el movimiento acelerado de la partícula, alcanzándose una velocidad constante después de un tiempo dado por:

$$\tau_H = \frac{\rho a^2}{2\eta}$$

Dependiendo del radio de la partícula dispersada (a), la partícula adquiere velocidad constante ya sea antes de que ocurra este segundo proceso de polarización o después de éste, aumentando el tiempo necesario para que esto ocurra con el radio de la partícula.

Si la partícula y el medio tienen conductividades no nulas y diferentes, se da otro proceso en el que la acción del campo externo provoca flujos de iones que producen una acumulación de carga en la interfase, por lo que la polarización pasa a depender del contraste de constantes dieléctricas al contraste de conductividades. Para este proceso, el coeficiente dipolar toma la forma:

$$C = \frac{\kappa_p - \kappa_m}{\kappa_p + 2\kappa_m} \quad \boxed{3.16}$$

Sin embargo, la situación se complica por el hecho de que la conductividad de la partícula coloidal no necesariamente es debida a la partícula en sí, sino que posee una conductividad superficial por la presencia de la DCE, es decir, κ_p tiene dos contribuciones: una por la conductividad exclusivamente de la partícula y otra debido a la conductividad superficial. Como se ha mencionado, el número de Duhkin es el parámetro por el cual se cuantifica la importancia de la conductividad superficial.

Ahora, si $Du \ll 1$, la conducción superficial es poco importante y el flujo de corriente iónica se debe mayoritariamente al medio y en la dirección del campo externo, causando una acumulación de densidad de carga positiva en el lado izquierdo de la partícula y una densidad de carga negativa en el lado derecho, lo que produce un momento dipolar en oposición al campo externo. Conforme aumenta la acumulación, las líneas del campo normales a la superficie disminuyen hasta hacerse cero cuando el proceso de polarización ha llegado al estado estacionario, lo que concuerda con lo representado en la figura 3.16. Cuando la conductividad superficial es despreciable, el coeficiente dipolar dependerá casi exclusivamente de la conductividad de la partícula; si la partícula es no conductora entonces el coeficiente dipolar tiende a tomar valores cercanos a $-1/2$, ya que entonces el coeficiente dipolar pasa a depender casi exclusivamente de la conductividad del medio, es decir, la polarización es más importante en el medio que

en la partícula, ya que las líneas del campo eléctrico evitan a la partícula porque su conductividad no varía en el espacio. Por otro lado, si la partícula es conductora, el coeficiente dipolar dependerá del contraste de conductividades de acuerdo a la ecuación 3.16 y tanto la polarización del medio como de la partícula serán importantes.

En el caso en el que la conductividad superficial es importante ($Du \gg 1$), el flujo de corriente se modifica produciendo una corriente superficial alrededor de la partícula. En el instante inicial del proceso, la corriente superficial lleva carga positiva hacia el polo derecho y negativa hacia el polo izquierdo. El campo eléctrico de esta distribución de carga modifica el flujo de corriente hasta que la corriente que llega a la partícula sobre el polo izquierdo es igual a la corriente que atraviesa el ecuador de la partícula hacia la derecha, correspondiéndose así a las líneas de campo de una partícula conductora, con lo que el coeficiente dipolar se calcula con la ecuación 3.16. En este caso, si la partícula es no conductora, la contribución más importante a la polarización se da por la conductividad superficial, ya que las líneas del campo eléctrico se concentran en la superficie. De manera general, el tiempo característico para que este proceso de polarización (en cualquiera de los dos casos) llegue al estado estacionario se calcula mediante:

$$\tau_{MWO} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_p + 2\epsilon_0 \epsilon_m}{\kappa_m + \left(\kappa_p + \frac{K\sigma}{a} \right)}$$

Este tiempo característico, está relacionado con los movimientos electromigratorios que producen la redistribución de iones en la DCE y es similar al de proceso de carga de un condensador.

El último proceso que tiene lugar después de aplicar el campo externo es el establecimiento de flujos difusivos y es el que necesita del mayor tiempo para llegar al estado estacionario. Los flujos difusivos se deben a que hay diferencia en los números de transporte para contraiones y coiones dentro de la DCE, mientras que en el seno del medio son prácticamente iguales. Esto provoca que los flujos electromigratorios de aniones y cationes sean distintos dentro y fuera de la DCE.

Cerca de la superficie, el flujo de la corriente se debe principalmente a contraiones, mientras que lejos de la superficie, los flujos son prácticamente iguales. Esto produce un continuo aumento de concentración de electrolito de un lado de la partícula y una disminución en el lado contrario, alcanzándose el estado estacionario cuando el aumento de electrolito se compensa con los flujos difusivos. A este fenómeno se le conoce como polarización de concentración.

La polarización de concentración disminuye el valor del coeficiente dipolar por 2 razones:

- 1) El aumento de concentración de electrolito a un lado de la partícula y su disminución en el lado opuesto provoca una deformación de la DCE, la cual se vuelve más delgada del lado de mayor concentración de electrolito y más gruesa en el lado de menor concentración. Así la distribución de carga se ve alterada creándose un dipolo y con éste, un momento dipolar en oposición al campo aplicado.

- 2) Los flujos difusivos tangenciales dentro de la DCE que aparecen debido al exceso de electrolito en uno de los polos y al déficit en el otro, reordenan la distribución de contraiones (aparece un flujo difusivo de contraiones en oposición al campo externo) y disminuyen su contribución al coeficiente dipolar.

3.12 Polarización de la DCE en campos eléctricos alternos

Al considerar la polarización de la DCE cuando el campo eléctrico que se aplica tiene una dependencia temporal armónica con frecuencia ω , el coeficiente dipolar y la conductividad se convierten en magnitudes complejas dependientes de ω . Dado que los diferentes procesos de polarización requieren de un tiempo finito para establecerse, algunos se verán desfasados con respecto al campo y si ω es lo suficientemente alta, un proceso determinado puede no alcanzar a establecerse entre 2 inversiones sucesivas del campo, por lo que no contribuye al coeficiente dipolar. Cuando se da este fenómeno, se dice que hay una relajación del coeficiente dipolar.

En general, se observan dos relajaciones que desde frecuencias altas (tiempos característicos pequeños) a frecuencias bajas (tiempos característicos grandes) son:

- Relajación de Maxwell Wagner: Cuando la frecuencia es menor que el inverso del tiempo de relajación dado por la ecuación el coeficiente dipolar deja de depender de las constantes dieléctricas de medio y partícula para depender de las conductividades.
- Relajación α : Al disminuir la frecuencia, la polarización de concentración puede llegar al estado estacionario, por lo que el coeficiente dipolar tiene dependencia con los flujos difusivos.

El valor del coeficiente dipolar cambia de acuerdo a los procesos que estén ocurriendo. Por ejemplo, la parte real del coeficiente dipolar para partículas no conductoras toma valores límite de acuerdo a la frecuencia del campo de la siguiente forma:

- Un valor de -1 cuando la permitividad de la partícula es mayor que la del medio, de $-1/2$ cuando la permitividad del medio es mayor que la de la partícula y de 0 cuando son iguales; esto se observa siempre que la frecuencia es mayor que la frecuencia de la relajación MWO.
- Cuando $Du \gg 1$, el coeficiente dipolar se acerca al valor de 1 para frecuencias antes de la frecuencia de la relajación MWO y de $1/4$ (por la aparición de flujos difusivos debido a la polarización de concentración) para frecuencias después de la frecuencia de la relajación α .
- $-1/2$ cuando $Du \ll 1$ y esto es independientemente de la frecuencia del campo, ya que el medio es el que impone la polarización, además en este caso, a bajas frecuencias los flujos difusivos resultantes de la polarización de concentración son poco importantes.

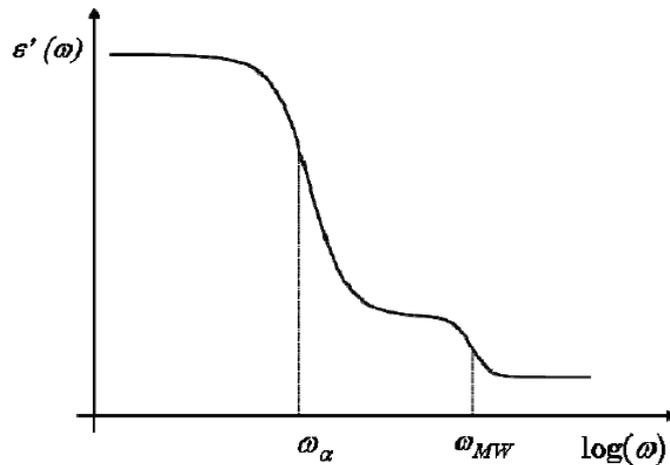


Figura 3-8 Esquematación de la parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia

El estudio de estas dos relajaciones ayuda a evaluar ciertas propiedades de las fases presentes como el tamaño, forma, carga, conductividad superficial, etc. de las partículas dispersadas, porque como se vio, se les puede relacionar con el coeficiente dipolar.

Dado que el potencial ζ tiene relación con el número de Duhkin y con el coeficiente dipolar, el valor de potencial ζ es influyente en los procesos de polarización. Siendo estrictos, el valor del potencial ζ no sería exactamente constante, ya que los procesos de polarización cambian la distribución de los iones en la DCE; sin embargo, si se considera que los iones en la capa de estancamiento no se mueven (o que el plano de cizalla viene dado por la capa fija de Stern) en general, entre mayor sea el potencial ζ mayor es la cantidad de iones que participan en los procesos de polarización, lo que aumenta el valor del coeficiente dipolar. Esto pasa hasta que se llega a un máximo, el cual se alcanza cuando el coeficiente dipolar se acerca a su valor de $1/4$, porque en ese punto la polarización de concentración limita el

3.13 Constante Dieléctrica y su relación con el coeficiente dipolar

La constante dieléctrica de un sistema coloidal caracteriza sus propiedades eléctricas macroscópicas y depende de muchos factores como las propiedades dieléctricas de la fase dispersa y fase dispersante, tamaño, forma y fracción de volumen que ocupan las partículas dispersadas, así como su distribución en el espacio.

Dado que el campo eléctrico macroscópico es el resultado de un promedio de muchos campos sobre un volumen grande con una cantidad elevada de partículas y que respecto a dichos campos promediados, la dispersión se puede considerar homogénea, la dispersión se puede considerar homogénea, la mezcla se puede caracterizar por una constante dieléctrica efectiva.

Con esta suposición y con la de que el sistema disperso está formado por partículas esféricas idénticas se puede obtener la relación entre coeficiente dipolar complejo y la conductividad, la cual debido a que el

campo eléctrico es alterno, se convierte en una magnitud compleja y dados los diferentes procesos de polarización, hay un desfase con el campo en lo que un proceso llega a su estado estacionario, por lo que la conductividad está estrechamente relacionada con la parte imaginaria del coeficiente dipolar. Con esto, la conductividad compleja se puede relacionar con la constante dieléctrica y ya que la constante dieléctrica se puede relacionar con el coeficiente dipolar, se puede conocer la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia, manteniéndose de esta manera la relación entre polarizabilidad y constante dieléctrica.

La polarización se da por una deformación de la DCE, la cual en una primera aproximación, es muy similar a la que sufre la atmósfera iónica cuando un ion está sometido a un campo eléctrico. Al igual que en el caso de soluciones electrolíticas, la velocidad de la partícula en el campo disminuye por el arrastre de la DCE.

La DCE al deformarse, genera un gradiente de concentración en la superficie de la partícula: de un lado se acumulan iones que se mueven a favor del campo y del otro lado de la partícula se tiene un defecto de iones, ocasionando la aparición de flujos difusivos en la DCE. Aquí es donde se ve la importancia de la conductividad superficial; si la conductividad superficial es alta, entonces se tiene una cantidad apreciable de iones en la DCE y los flujos difusivos se vuelven importantes, debido a que el movimiento de los iones por la difusión da origen a una conductividad que es diferente a la del medio y a la de la partícula en las proximidades de la superficie, es decir, ese tienen un exceso de conductividad, lo cual causa la deformación de las líneas de campo que atraviesan la partícula. En este caso, la magnitud de la conductividad debido a los flujos difusivos, es la que determina a la constante dieléctrica.

Si por otra parte, la conductividad superficial es despreciable, entonces el campo eléctrico afecta poco a los iones próximos a la superficie, por lo que, como se mencionó anteriormente, los flujos difusivos carecen de importancia, siendo el efecto neto que las líneas del campo eviten la superficie de la partícula y la constante dieléctrica se determina por las constantes de fase dispersa y dispersante, es decir, por la polarizabilidad.

Algo muy importante que se debe mencionar antes de dar por concluido este tema, es que todos los procesos de polarización discutidos se dan a bajas frecuencias (desde los kHz hasta unos cuantos MHz). A frecuencias más elevadas, se dan otros procesos de polarización como los que se mencionaron en la sección 3.4. Cuando se trata con proteínas, se han identificado otras 3 relajaciones a frecuencias elevadas en el espectro dieléctrico: la relajación β , la relajación γ y la relajación δ ; la primera se da alrededor de las decenas de MHz, la segunda se da alrededor de los 18 GHz, mientras que la relajación δ se encuentra entre estas dos. No se ahondará en estos procesos de polarización (ver ref. 41) puesto que sus rangos de frecuencia exceden los límites de este trabajo, aunque si se dará una breve descripción de cada uno:

- Relajación β : Se da por el movimiento de rotación de una proteína polar en un medio acuoso.

- Relajación γ : Está relacionada con la reorientación de moléculas de agua libres.
- Relajación δ : Esta relajación sigue siendo un motivo de estudio, en general se acepta que su origen está en la relajación de moléculas de agua ligadas a la superficie de la proteína (relajación de la esfera de solvatación), sin embargo, debido a la complejidad inherente a las proteínas, aún no se sabe si se debe solamente a la relajación de las moléculas ligadas o si hay algún efecto de movimientos dentro de la estructura proteica.

Esta breve discusión se hizo con el objetivo de tener una imagen más global de lo que le ocurre a una proteína en solución interactuando con un campo eléctrico. Por supuesto, en el caso del WPC, la constante dieléctrica es una suma de las contribuciones de cada uno de sus componentes y aunque se pueda pensar que el componente mayoritario es, en general, quien domina la dinámica del sistema, sin embargo, en el caso de los procesos de polarización esto sería cierto solamente si además del componente mayoritario hay uno o más componentes que estén presentando el mismo proceso de polarización, de lo contrario, el proceso de polarización dominante a una determinada frecuencia es quien determina la polarización del sistema, aunque sea de un componente no mayoritario.

Bibliografía

- (1) 5 Propiedades dieléctricas. Recuperado el 8 de junio de 2013, de:
http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Dielecv2.pdf<http://materias.fi.uba.ar/6307/QFII-2M2C2-FO1-f.pdf>
- (2) Ahualli, SA. (2008). *Propiedades electrocinéticas de suspensiones coloidales concentradas*. Tesis de doctorado. Universidad de Granada
- (3) Atkins, P.W. (1999). *Química Física* (pp.651-657, 739-748). (6° ed.) Barcelona: Ediciones Omega.
- (4) Bockris, J.O' M. & Reddy, A.K.N. (2002). *Modern Electrochemistry, Vol. 1: Ionics* (pp. 87-93, 477-480, 505-509, 528-533). (2° ed.) Nueva York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- (5) Bradshaw-Hajek, Miklavcic, S.J., B.H. & White, L.R. (2009). *Dynamic dielectric response of concentrated colloidal dispersions: comparison between theory and experiment*. *Langmuir*, 25, pp. 1961-1969.
- (6) *Capítulo XII: Puentes de corriente alterna*. Recuperado el 12 de junio de 2013, de:
http://www.labc.usb.ve/paginas/mgimenez/Lab_Circ_Electronicos_Guia_Teorica/Cap12.pdf
- (7) Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica* (pp.696-702, 805-828). (2° ed.) México: Addison Wesley Longman de México.
- (8) Chassagne, C., Bedeaux, D. (2008) *The dielectric response of a colloidal spheroid*. *Journal of colloid and interface science*, 326, pp.240-253.
- (9) Cooper, W.D. & Helfrick, D.A. (1991). *Instrumentación electrónica moderna y técnicas de medición* (pp. 101-103, 114-116, 121-126). México: Pearson-Prentice Hall Hispanoamericana.
- (10) Consuelo, M. (2006). *Química Física para ingenieros químicos* (pp. 268, 269). Valencia: Editorial de la Universidad politécnica de Valencia.
- (11) Delgado, A.V., Carrique, F. & Criado C. (1993). *Analysis of some dielectric properties of colloidal suspensions*. *Journal of colloid and interface science*, 156, pp.117-120.
- (12) Delgado, A.V., Arroyo F.J., González-Caballero, F., Shilov, V.N. & Borkovskaya, Y.B. (1998). *The effect of the concentration of dispersed particles on the mechanisms of low-frequency dielectric dispersions (LFDD) in colloidal suspensions*. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 140, pp. 139.149
- (13) Delgado, A.V., Arroyo F.J., Jiménez M.L. & van Turnhout, J. (2002). *Analysis of the dielectric permittivity of suspensions by means of the logarithmic derivative of its real part*. *Journal of colloid and interface science*, 249, pp.327-335.
- (14) Delgado, A.V., Arroyo F.J., Carrique, F. & Jiménez M.L. (2007). *Surface conductivity of colloidal particles: Experimental assessment of its contributions*. *Journal of colloid and interface science*, 316, pp.836-843.
- (15) Hayt, W.H. & Buck, J.A. (2006). *Teoría electromagnética* (pp.26-47, 80-82, 87-95, 101-105, 114-128, 130,131, 136-143, 149-155) (7° ed.) México: McGraw-Hill/ Interamericana.
- (16) Kip, A.F. & Lloret, J.L. (1974). *Fundamentos de electricidad y magnetismo*. Ediciones del Castillo.
- (17) Maron, S.H., & Prutton, C.F. (2005). *Fundamentos de Fisicoquímica* (pp.405-437). Editorial Limusa: México.
- (18) McQuarrie, D.A. (2000). *Statistical Mechanics* (pp. 495-498, 626-630).EUA: University Science Books
- (19) Medrano, M. (2008). *Estudio experimental de la conductividad eléctrica y la movilidad electroforética de suspensiones moderadamente concentradas en líquidos no acuosos*. Tesis de doctorado. Universidad de Sevilla.
- (20) Miklavcic, S.J., Bradshaw-Hajek, B.H. & White, L.R. (2008). *Frequency-dependent electrical conductivity of concentrated dispersion of spherical colloidal particles*. *Langmuir*, 24, pp. 4512-4522.
- (21) Naumann, R.J. (2008). *Introduction to the physics and chemistry of materials* (pp. 437-450). Nueva York: CRC Press

- (22) Nebot del Busto, E. (2004) *Caracterización de dieléctricos a frecuencia de microondas*. Memoria presentada para la evaluación de trabajo académicamente dirigido. Universidad de Zaragoza
- (23) López-García, J.J., Aranda-Rascón, M.J., Horno, J. (2007). *Electric double layer around a spherical colloid particle: The excluded volume effect*. Journal of Colloid and Interface Science, 316, pp. 196-201
- (24) O' Kanski, C.T. (1957). *Electric properties of macromolecules I: A study of electric polarization in polyelectrolytes solutions by means of electric birefringence*. J. Am. Chem. Soc., 79 (21), pp. 5634-5649
- (25) O' Kanski, C.T. (1960). *Electric properties of macromolecules V: Theory of ionic polarization in polyelectrolytes*. J. Phys. Chem., 64 (5), pp. 605-619
- (26) Oncley, J.L (1938). *Studies of the Dielectric Properties of Protein Solutions I. Carboxyhemoglobin*. J. Am. Chem. Soc., 60 (5), pp. 1115-1123.
- (27) Oncley, J.L (1938). *Studies of the Dielectric Properties of Protein Solutions II. The Water-soluble proteins of normal horse serum*. J. Am. Chem. Soc., 60(5), pp. 1123-1132
- (28) Reitz, J.R., Milford, F.J. & Christy R.W. (2008). *Fundamentos de la teoría electromagnética* (pp.26-40, 43-48, 97-110, 127-136, 162-185, 308-320) (4ªed.). México: Addison Wesley Iberoamericana.
- (29) Rica, R.A. (2011). *Electrocinética de suspensiones concentradas de nanopartículas esféricas*. Tesis de doctorado. Universidad de Granada.
- (30) Rodríguez, F. (1984). *Principios de sistemas poliméricos*. El Manual Moderno: México.
- (31) Shilov, V. Shramko, O. & Simonova, T. (1998). *Polarization interaction of disperse particles with not thin Debye atmosphere*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 140, pp. 385-393.
- (32) Shilov, V.N, Delgado, A.V., González-Caballero, F., Horno, J., López-García, J. J., Grosse, C. (2000). *Polarization of the Electrical Double Layer: Time Evolution after Application of an Electric Field*. Journal of Colloid and Interface Science, 232, pp. 141-148.
- (33) Shilov, V.N, Delgado, A.V., González-Caballero, F., Grosse, C. (2001). *Thin double layer theory of the wide-frequency range dielectric dispersion of suspensions of non-conducting spherical particles including surface conductivity of the stagnant layer*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 192, pp. 253-265.
- (34) Takashima, S. (1958). *Dielectric properties of albumins*. J. Am. Chem. Soc., 80(17) pp.4478-4480.
- (35) Tirado, M.C., Arroyo F.J., Delgado A.V. & Grosse C. (2000). *Measurement of the low frequency dielectric properties of colloidal suspensions: comparison between different methods*. Journal of colloid and interface science, 227, pp.141-146.
- (36) Timmerman, E.O (2002) *Temas de Química Física II: Modelos para propiedades de soluciones electrolíticas, Cap. 2: El modelo de Fous-Osager para la conducción eléctrica*. Buenos Aires: Departamento de Química Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires. Recuperado el 3 de agosto de 2013, de: <http://materias.fi.uba.ar/6307/QFII-2M2C2-FO1-f.pdf>
- (37) Trofimoff, A. (1967). *Relación de la constante dieléctrica, medida a un kilociclo, la concentración e índice de refracción de soluciones de cloruro de potasio*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- (38) Williams, J.W. & Norman, M. LI. (1937), *Dielectric constant and particle size: Studies with chlorinated rubber solutions*. J. Phys. Chem. 41 (9), pp. 1171-1181.
- (39) Wirth, H.E., Wellman, W.W. (1956). *Dielectric constant of hydrous sodium palmitate*. J. Phys. Chem., 60 (7), pp. 919-920.
- (40) Wyman, J. (1936). *The dielectric constant of solutions of dipolar ions*. Chem. Rev. 19 (3), pp. 213-239.
- (41) Wolf, M., Gulich, R. & Lunkenheimer, P. (2012). *Relaxation dynamics of a protein solution investigated by dielectric spectroscopy*. Biochimica et biophysica acta 1824, pp. 723-770.

Bibliografía de imágenes

- 1) Corriente sinusoidal. Modificada de: <http://genteconconciencia.es/blog/wp-content/uploads/2013/01/CorrienteAlterna.png>
- 2) Puente de Wheatstone. Tomada de: Cooper, W.D. & Helfrick, D.A. (1991). *Instrumentación electrónica moderna y técnicas de medición* (pp. 101-103, 114-116, 121-126). México: Pearson-Prentice Hall Hispanoamericana. p. 102
- 3) Puente de impedancias. Tomada de: Cooper, W.D. & Helfrick, D.A. (1991). *Instrumentación electrónica moderna y técnicas de medición* (pp. 101-103, 114-116, 121-126). México: Pearson-Prentice Hall Hispanoamericana. p. 114
- 4) Puente de Schering. Tomada de: Cooper, W.D. & Helfrick, D.A. (1991). *Instrumentación electrónica moderna y técnicas de medición* (pp. 101-103, 114-116, 121-126). México: Pearson-Prentice Hall Hispanoamericana. p. 121
- 5) Líneas de campo eléctrico para números de Dukin bajos y altos. Tomada de: Medrano, M. (2008). *Estudio experimental de la conductividad eléctrica y la movilidad electroforética de suspensiones moderadamente concentradas en líquidos no acuosos*. Tesis de doctorado. Universidad de Sevilla. p. 17

4. Metodología.

4.1 Selección de Variables.

- Independientes: Dimensiones del condensador, frecuencia de la corriente AC, tipo de proteína, concentración de las soluciones.
- Dependientes: Capacitancia del condensador, constante dieléctrica de las soluciones, pH y conductividad de las soluciones.

4.2 Hipótesis

- El valor de la constante dieléctrica es producto de la estructura de la doble capa eléctrica y es dependiente de la concentración de proteína.
- La conductividad de las soluciones es producto del aumento de la concentración de iones por la disociación de los grupos ionizables en la superficie de la proteína.
- El pH es un indicador de la carga predominante en la superficie de la proteína.

4.3 Objetivos

4.3.1 Objetivos Generales:

- Construir el puente de Schering y determinar la constante dieléctrica del agua a diferentes frecuencias para comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura y así determinar la viabilidad del puente como método de medición.
- Determinar la relación constante dieléctrica/concentración.
- Determinar la relación pH/concentración.
- Determinar la relación conductividad/concentración.
- Examinar el comportamiento de las propiedades eléctricas de la proteína de suero de leche con base en los resultados de constante dieléctrica, pH y conductividad para las soluciones de proteína de suero de leche.

4.4 Parte Experimental.

4.4.1 Uso de la protoboard

Una protoboard es una herramienta utilizada en electrónica para armar prototipos de circuitos eléctricos antes de construir la placa del circuito final, ya que permite montar y modificar las conexiones entre elementos sin necesidad de soldaduras y en ocasiones incluso sin herramientas.

A continuación se da una imagen de una protoboard.

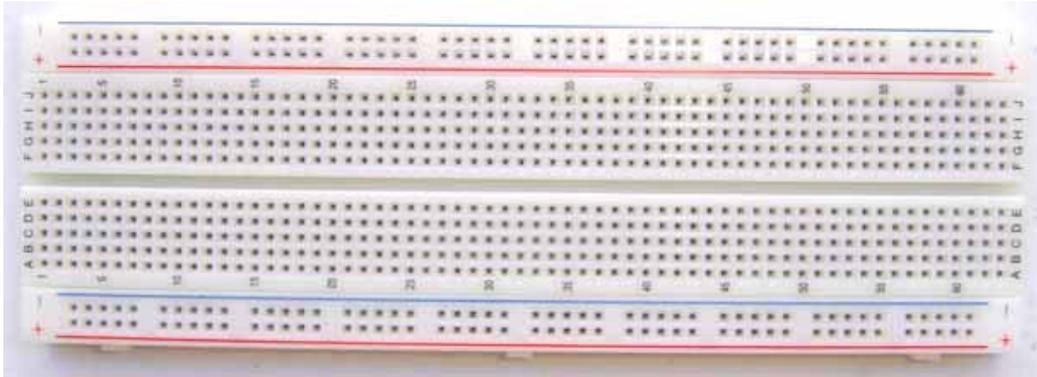


Figura 4-1 Imagen de protoboard

Las columnas, denotadas por números, comparten conexión, es decir, todos los elementos que se conecten sobre la misma columna estarán conectados entre sí. Las filas, denotadas por letras, no comparten conexión, por lo que para conectar elementos entre columnas o en puntos lejanos hará falta un alambre que normalmente es de calibre 22. Se recomienda mantener una distancia no muy grande entre elementos para no introducir resistencias indeseadas con los alambres de conexión, además, para no dañar la tableta no se debe forzar la entrada de un componente en los orificios y se debe tener cuidado de no utilizar voltajes superiores a 110 V en circuitos CA.

En el armado del puente de Schering se utilizará la protoboard para reducir la resistencia interna del circuito, esto evitará tener que hacer modificaciones al esquema original y plantear factores de corrección a las mediciones obtenidas, además se compacta el espacio que ocupa el circuito, la visualización del diagrama circuital es más sencilla y facilitar la detección de las señales de entrada y salida, por lo que se hace más sencillo conectar apropiadamente el osciloscopio que se utilizará como detector.

4.4.2 Uso del osciloscopio

Un osciloscopio es un equipo utilizado para medir señales eléctricas, mediante la presentación de los valores de la señal en forma de coordenadas en una pantalla, en la que (normalmente) el eje X (horizontal) representa tiempos y el eje Y (vertical) representa tensiones. La señal se puede medir ajustando perillas que permiten cambiar la escala de medición de ambos ejes, lo que permite visualizar la señal de diferentes formas (como un tren de ondas, como una señal con una cresta y un valle o como una curva). Los osciloscopios normalmente pueden medir más de una señal a la vez utilizando para ello diferentes canales de entrada. Las perillas del osciloscopio se deben girar hasta obtener una visualización nítida de la señal, sin tener que seguir un orden en especial.

Ya se han mencionado las condiciones de equilibrio del puente de Schering, sin embargo nada se ha dicho acerca del detector necesario en el puente. Dentro de los dispositivos que se pueden usar como detectores se encuentra el osciloscopio. La corriente CA utilizada para alimentar el puente, es una señal

eléctrica, por lo que se le puede medir con el osciloscopio y recordando que el equilibrio se logra cuando la corriente de entrada al circuito es la misma a la de salida, el osciloscopio resulta perfecto para localizar el punto de equilibrio, ya que ahí, al medir la señal de entrada y salida, éstas deben ser iguales.

La pantalla de un osciloscopio esta cuadrículada para facilitar las mediciones. La medición del voltaje se realiza contabilizando los cuadros que abarca la amplitud de la señal y multiplicando ese valor por el que marca la escala seleccionada con la perilla de ajuste vertical. Para la frecuencia, se contabilizan los cuadros entre la cresta y el valle de la señal, se multiplica por el valor de la escala y se obtiene el inverso.



Figura 4-2 Osciloscopio

4.4.3 Uso del generador de funciones

El generador de funciones, es un equipo que se puede utilizar como una fuente de CA en la que podemos seleccionar el voltaje de la corriente, su frecuencia e incluso la forma de la señal.

El generador usado es un modelo GFG-8216A. En este equipo, el voltaje se ajusta con la perilla AMP, los valores de frecuencia se ajustan con la perilla FREQUENCY y los botones rotulados numéricamente sirven para ajustar la escala de la frecuencia, es decir, si se quiere el valor de frecuencia seleccionado en MHz, kHz, etc. Los botones que se encuentran debajo de los utilizados para la frecuencia son para cambiar la forma de la señal. En el conector OUTPUT se conecta el cable de salida de la señal, cuyas terminales se conectan al circuito.



Figura 4-3 Generador de funciones

4.4.4 Condensador de placas paralelas

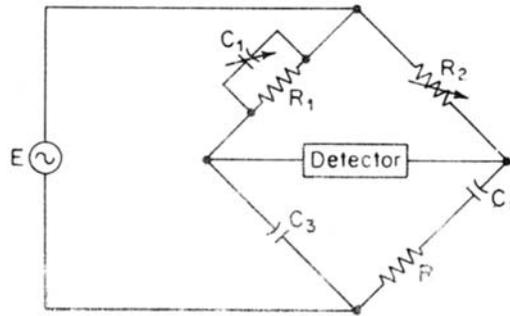
- 1.- Recortar láminas de aluminio de 1cm de ancho y 4.5 cm de largo.
- 2.- Armar el condensador de placas paralelas colocando las láminas de aluminio dentro de una celda espectrofotométrica de tal forma que queden paralelas.
- 3.- Conectar las láminas de acuerdo al diagrama de circuito.

Nota: Para este trabajo, se utilizó un condensador fijo de 207 pF en lugar de un condensador variable como lo marca el diseño del puente, esto fue debido a que no se pudo conseguir un condensador variable que pudiese dar valores de capacitancia en el rango adecuado. Con el condensador de 207 pF prácticamente no se observa diferencia de fase al momento de comparar las señales.

4.4.5 Metodología Experimental

4.4.5.1 Determinación de la constante dieléctrica del agua

- 1.- Armar el puente de Schering siguiendo el diagrama de circuito:



- 2.- Llenar con agua destilada el interior de la celda cuidando que las placas no se despeguen de las paredes y que el agua no desborde la celda.
- 3.- Fijar la diferencia de potencial y la frecuencia que se va aplicar con el generador de funciones.
- 4.- Variar el valor del potenciómetro hasta que la amplitud de la onda del canal 1 sea igual a la del canal 2.
- 5.- Apagar el generador de funciones.
- 6.- Desconectar y medir el valor del potenciómetro utilizando un multímetro.
- 7.- Descargar los capacitores y la celda uniendo las terminales con un objeto metálico por alrededor de un minuto.

Repetir el procedimiento de medición hasta obtener mediciones por triplicado.

4.4.5.2 Preparación de dispersiones de suero de leche

- 1.- Preparar 50 mL de solución de proteína de suero de leche a una concentración 5% masa/volumen dispersando en agua caliente la proteína por medio de agitación mecánica.
- 2.- Preparar 25 mL de solución de proteína de suero de leche a las siguientes concentraciones masa/volumen por dilución de la solución al 5%: 0.5%, 1%, 2%, 4%

4.4.5.3 Determinación de pH

- 1.- Calibrar el pH-metro utilizando soluciones buffer.
- 2.- Enjuagar el electrodo de vidrio utilizando agua destilada.
- 3.- Introducir el electrodo de vidrio en la solución.
- 4.- Anotar la lectura de pH hasta que ésta permanezca constante.
- 5.- Retirar el electrodo de vidrio y enjuagarlo nuevamente antes de realizar otra medición.
- 6.- Realizar nuevamente la medición hasta obtener datos por triplicado.
- 7.- Repetir los pasos 1 a 6 con cada dispersión.

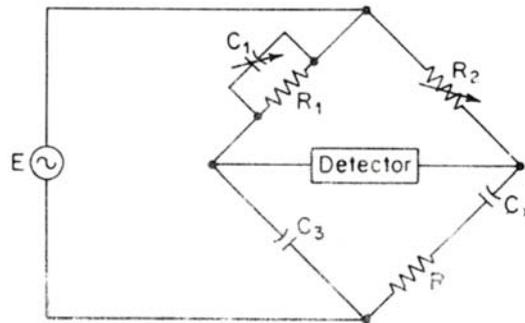
4.4.5.4 Determinación de la conductividad

- 1.- Calibrar el conductímetro utilizando la solución patrón.
- 2.- Enjuagar el electrodo utilizando agua destilada.
- 3.- Introducir el electrodo en la solución.

- 4.- Anotar la lectura de conductividad específica hasta que ésta permanezca constante.
- 5.- Retirar el electrodo y enjuagarlo nuevamente antes de realizar otra medición.
- 6.- Realizar nuevamente la medición hasta obtener datos por triplicado.
- 7.- Repetir los pasos 1 a 6 con cada dispersión.

4.4.5.5 Determinación de la constante dieléctrica en soluciones de proteína de suero de leche

- 1.- Armar el puente de Schering de acuerdo al siguiente diagrama de circuito:



- 2.- Llenar con la dispersión el interior de la celda cuidando que las placas no se despeguen de las paredes.
- 3.- Fijar la diferencia de potencial y la frecuencia que se va aplicar con el generador de funciones.
- 4.- Variar el valor del potenciómetro hasta que la amplitud de la onda del canal 1 sea igual a la del canal 2.
- 5.- Apagar el generador de funciones.
- 6.- Desconectar y medir el valor del potenciómetro utilizando un multímetro.
- 7.- Descargar los capacitores y la celda uniendo las terminales con un objeto metálico por alrededor de un minuto.
- 8.- Repetir los pasos 4 a 7 hasta obtener mediciones por triplicado.
- 9.- Limpiar y secar las placas del condensador antes de medir una nueva dispersión.
- 10.- Repetir los puntos 2 a 9 con cada dispersión.

4.5 Parte Estadística

El análisis de resultados realizado es básicamente de tipo estadístico y a partir de éste se realizan inferencias con base en el marco teórico presentado a lo largo de este trabajo. En base a las inferencias que se realicen durante el análisis, posteriormente, se harán las conclusiones pertinentes con respecto a los objetivos planteados con anterioridad.

El análisis estadístico ayudará a determinar si las diferencias entre los valores obtenidos se deben al método o a variables que no se pueden controlar (error aleatorio).

Las técnicas de análisis estadístico que se realizan en este trabajo se centran en pruebas de hipótesis, en las cuales se utilizan principalmente la distribución F de Fisher, la t de Student y en algunos casos la distribución χ^2 . La técnica de análisis más usada para el análisis de datos, será el Análisis de Varianza o

ANOVA, la cual se basa en una prueba de hipótesis que utiliza la distribución F y que es una poderosa técnica para la descomposición de la varianza en sus diversos componentes, lo cual permite un análisis profundo de los datos obtenidos.

Así mismo, durante el análisis se ha hecho uso de diseños experimentales para desarrollar la experimentación y las razones para utilizarlo se discutirán más adelante. Todas las pruebas estadísticas realizadas, las tablas y gráficas que se muestran en este trabajo se han realizado con el software STATGRAPHICS Centurion XV®. A continuación se da una breve explicación de ANOVA. El análisis de varianza permite comprobar si un tratamiento tiene algún efecto sobre la respuesta medida mediante una descomposición de la varianza. La prueba ANOVA, tiene como hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_i$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_i$$

(La hipótesis alterna es que al menos una de las medias sea diferente del resto).

Para que las conclusiones que se puedan extraer del ANOVA sean válidas, los datos deben ser homocedásticos, seguir una distribución normal y las observaciones deben ser independientes, debido a que el estadístico de prueba para el ANOVA es la F de Fisher.

Una forma sencilla de asegurarse de que se cumplen los primeros dos requisitos es mediante un ensayo de Bartlett, el cual utiliza una distribución χ^2 y donde la prueba de hipótesis es que las varianzas de todas las mediciones son iguales, mientras que la alternativa es que al menos una es diferente. En todas las pruebas estadísticas que se realicen, para decidir si se acepta o no la hipótesis nula es el valor-p, el cual es un parámetro que evalúa la potencia estadística de una prueba. La potencia estadística es una medida de la capacidad de la prueba para aceptar una hipótesis nula cuando ésta es cierta. Si el valor-p excede al valor de significancia (α), es decir al valor que se asigna a la probabilidad de cometer un error de tipo I (aceptar la hipótesis alternativa cuando la hipótesis nula es cierta), entonces se está en la región de aceptación de la hipótesis nula. En todas las pruebas estadísticas realizadas, el valor de esta probabilidad se tomó como 0.05 (5%).

Para validar las conclusiones del ANOVA, se debe realizar un análisis de residuos. Los residuos son las diferencias entre los valores predichos por el modelo supuesto por ANOVA y los resultados observados; si la variación en los resultados, es producto del error aleatorio, entonces los residuos deben ser en general pequeños y deben tener una distribución normal. Además, los residuos no deben presentar ninguna tendencia si los datos obedecen al modelo supuesto por ANOVA, el cuál es aditivo y cuya ecuación es:

$$y = \mu + T + R$$

En la ecuación anterior "y" es la respuesta, T es el efecto del tratamiento, μ es la media de todas las mediciones y R los residuos. La razón de que los residuos no deban presentar ningún patrón es que los

valores de éstos dependen del error aleatorio, por lo que si se presenta alguna tendencia se tiene un indicativo de que el modelo ANOVA no es adecuado para ajustar los datos.

Para conocer la relación entre concentración y los factores estudiados (pH y conductividad), se realizan regresiones lineales.

Bibliografía de imágenes

<http://electronicavm.files.wordpress.com/2010/10/uso-de-la-protoboard.pdf>

<http://www.ie.itcr.ac.cr/squadamuz/Uso%20del%20protoboard.pdf>

5. Resultados y Análisis de Resultados

En este capítulo se realiza la presentación de los resultados obtenidos durante la experimentación y su posterior análisis. Debido a la variedad de pruebas que se han realizado durante este trabajo, la presentación y análisis de los resultados se hará en los bloques en los cuales se dividió la experimentación, los cuales son:

- Determinación de la constante dieléctrica del agua.
- Determinación de la constante dieléctrica de las dispersiones de suero de leche.
- Determinación de la conductividad de las dispersiones de suero de leche.
- Determinación del pH de las dispersiones de suero de leche.

5.1 Resultados y análisis de resultados del puente de Schering en la determinación de la constante dieléctrica del agua

Como parte de los objetivos de esta tesis, se tiene la determinación de la constante dieléctrica del agua por medio del puente de Schering. Esto se hace para establecer si el puente construido es adecuado para la determinación de la constante dieléctrica en las soluciones de proteína.

Para lograrlo, es necesario medir la constante dieléctrica del agua con el puente construido y posteriormente comparar los datos obtenidos con datos de la literatura, los cuáles se obtuvieron de la referencia 3.

Con esta información anterior, se plantean diversas funciones de interpolación en base a la ecuación de Debye para los procesos de relajación y la ecuación de Fröhlich para los procesos de resonancia que son característicos en el proceso de polarización, yendo desde una función con un sólo proceso de relajación hasta la función final que considera 3 procesos de relajación y dos de resonancia, además de considerar la influencia de la temperatura. Con cada función se revisa el grado de ajuste a los datos experimentales y con base a ello se calcula el error asociado a cada una. La función de interpolación final es la que posee el mayor ajuste y es la que fue usada para obtener los datos de referencia. Dicha función tiene la forma:

$$\epsilon = \epsilon_s + 2i\pi\nu \left(\frac{\Delta_1\tau_1}{1 - 2i\pi\nu\tau_1} + \frac{\Delta_2\tau_2}{1 - 2i\pi\nu\tau_2} + \frac{\Delta_3\tau_3}{1 - 2i\pi\nu\tau_3} \right) + i\pi\nu \left(\frac{\Delta_4\tau_4}{1 - 2i\pi\tau_4(f_0 + \nu)} + \frac{\Delta_4\tau_4}{1 + 2i\pi\tau_4(f_0 - \nu)} \right) + i\pi\nu \left(\frac{\Delta_5\tau_5}{1 - 2i\pi\tau_5(f_1 + \nu)} + \frac{\Delta_5\tau_5}{1 + 2i\pi\tau_5(f_1 - \nu)} \right)$$

$$\epsilon_s = 87.9144 - 0.404399t + 9.58726 * 10^{-4}t^2 - 1.32802 * 10^{-4}t^3$$

$$\Delta_i = a_i \exp(-b_i t); \text{ para } i = 1,2,3$$

$$\tau_i = c_i \exp(-d_i/t + t_c); \text{ para } i = 1,2,3$$

$$\Delta_4 = p_0 + p_1 t + p_2 t^2$$

$$f_0 = p_3 + p_4 t + p_5 t^2 + p_6 t^3$$

$$\tau_i = p_7 + p_8 t + p_9 t^2 + p_{10} t^3$$

$$\Delta_5 = p_{11} + p_{12} t + p_{13} t^2$$

$$f_1 = p_{14} + p_{15} t + p_{16} t^2$$

$$\tau_i = p_{17} + p_{18} t + p_{19} t^2$$

3 Términos de relajación			
$a_1 = 79.23882$	$b_1 = 0.004300598$	$c_1 = 1.382264 * 10^{-13}$	$d_1 = 652.7648$
$a_2 = 3.815866$	$b_2 = 0.01117295$	$c_2 = 3.510354 * 10^{-16}$	$d_2 = 1249.533$
$a_3 = 1.634967$	$b_3 = 0.006841548$	$c_3 = 6.30035 * 10^{-15}$	$d_3 = 405.5169$
$t_c = 133.1383$			

1° Término de resonancia		
$p_0 = 0.8379692$	$p_4 = -14260880000$	$p_8 = 1.795786 * 10^{-16}$
$p_1 = -0.006118594$	$p_5 = 273825700$	$p_9 = 9.310017 * 10^{-18}$
$p_2 = -0.000012936798$	$p_6 = -1246943$	$p_{10} = 1.655473 * 10^{-19}$
$p_3 = 4235901000000$	$p_7 = 9.618642 * 10^{-14}$	

2° Término de resonancia		
$p_{11} = 0.6165532$	$p_{14} = 15983170000000$	$p_{17} = 2.882476 * 10^{-14}$
$p_{12} = 0.007238532$	$p_{15} = -74413570000$	$p_{18} = -3.142118 * 10^{-16}$
$p_{13} = -0.00009523366$	$p_{16} = 497448000$	$p_{19} = 3.52805 * 10^{-18}$

Con esta función se obtienen los valores de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica a las mismas frecuencias con las que se realizan las mediciones experimentales.

La obtención de valores experimentales para la parte real de la constante dieléctrica se realiza a través de valores de capacitancia. Éstos se obtienen al obtener el punto de equilibrio del puente de Schering, en el cuál se ha incorporado el condensador que tiene como dieléctrico al agua. Para facilitar el diseño del condensador se elige una geometría de placas paralelas. La parte imaginaria de la constante, se obtiene calculando la tangente de pérdidas para la cual se necesita calcular la resistencia de la muestra, la cual, igualmente se obtiene del punto de equilibrio del puente.

Debido a que el valor de la capacitancia varía con las dimensiones del condensador, se optó por fijarlas para hacer más fácil la experimentación y evitar errores por diferencias en las dimensiones del condensador entre una medición y otra. Para fijar las dimensiones del condensador, se utilizó una celda espectrofotométrica dentro de la cual se colocan placas de aluminio (previamente lijadas) que son cortadas para ajustar a las dimensiones de la celda, excepto en su altura, donde son 0.5 cm más largas que la celda para realizar la conexión con los caimanes. Al lograr el equilibrio del puente, el valor de la capacitancia se calcula con una de las ecuaciones obtenidas al realizar balance del puente:

$$C_x = \frac{R_1}{R_2}$$

Los resultados obtenidos de las mediciones experimentales se muestran a continuación:

Tabla 5-1 Resultados de la medición de la constante dieléctrica del agua

Frecuencia (Hz)	R1 (ohms)	C (f)
1.91E+04	1.92E+02	2.87E-11
1.91E+04	1.74E+02	3.16E-11
1.91E+04	2.36E+02	2.34E-11
1.92E+04	2.65E+02	2.08E-11
1.92E+04	2.31E+02	2.38E-11
1.92E+04	1.76E+02	3.13E-11
1.92E+04	1.68E+02	3.29E-11
1.92E+04	1.39E+02	3.96E-11
1.93E+04	1.62E+02	3.41E-11
1.92E+04	1.46E+02	3.78E-11
1.92E+04	1.67E+02	3.30E-11
1.92E+04	1.52E+02	3.61E-11
1.92E+04	1.55E+02	3.55E-11
1.92E+04	1.67E+02	3.29E-11
1.92E+04	1.68E+02	3.27E-11
1.92E+04	1.68E+02	3.28E-11
1.92E+04	1.65E+02	3.34E-11
1.92E+04	1.63E+02	3.38E-11
1.92E+04	1.68E+02	3.28E-11
1.92E+04	2.00E+02	2.75E-11
1.92E+04	1.71E+02	3.22E-11
1.92E+04	1.82E+02	3.03E-11
1.92E+04	1.75E+02	3.14E-11
1.92E+04	1.78E+02	3.10E-11
1.92E+04	1.84E+02	2.99E-11
1.92E+04	1.84E+02	3.00E-11
1.92E+04	1.71E+02	3.23E-11

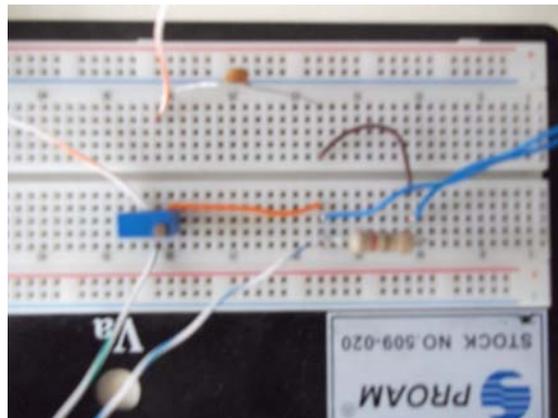


Figura 5-1 Montaje del puente de Schering en la protoboard

Con el valor de la capacitancia, se calcula la parte real de la constante dieléctrica mediante un despeje de la ecuación de un condensador de placas paralelas:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

Siendo A , el área de las placas, d la separación entre las placas, ϵ_0 la permitividad del vacío y ϵ_r la constante dieléctrica de la sustancia utilizada como dieléctrico. Ya se ha hecho mención que las dimensiones del condensador son fijas, debido a que éste se diseñó a partir de una celda espectrofotométrica. Una imagen del condensador utilizado se muestra a continuación:



Figura 5-2 Condensador utilizado en las mediciones construido a partir de una celda espectrofotométrica

Las dimensiones del condensador son:

$$A = 0.00045 \text{ m}^2$$

$$d = 0.01 \text{ m}$$

Los resultados obtenidos tanto para la parte real como para la imaginaria se muestran a continuación:

Tabla 5-2 Valores experimentales y teóricos de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias

Frecuencia (Hz)	Constante real experimental	Constante real Reportada	Constante imaginaria experimental	Constante imaginaria reportada
19133	7.22E+01	80.19928624	2.31E-02	8.62392E-05
19131	7.94E+01	80.19928624	2.55E-02	8.62302E-05
19123	5.87E+01	80.19928624	1.88E-02	8.61941E-05
19212	5.21E+01	80.19928624	1.68E-02	8.65953E-05
19154	5.98E+01	80.19928624	1.92E-02	8.63339E-05
19154	7.85E+01	80.19928624	2.52E-02	8.63339E-05
19200	8.25E+01	80.19928624	2.66E-02	8.65412E-05
19190	9.95E+01	80.19928624	3.20E-02	8.64961E-05
19297	8.56E+01	80.19928624	2.77E-02	8.69784E-05
19237	9.49E+01	80.19928624	3.06E-02	8.6708E-05
19235	8.29E+01	80.19928624	2.67E-02	8.6699E-05
19230	9.07E+01	80.19928624	2.92E-02	8.66764E-05
19226	8.92E+01	80.19928624	2.88E-02	8.66584E-05
19244	8.27E+01	80.19928624	2.67E-02	8.67395E-05
19240	8.21E+01	80.19928624	2.65E-02	8.67215E-05
19232	8.23E+01	80.19928624	2.65E-02	8.66854E-05
19239	8.38E+01	80.19928624	2.70E-02	8.6717E-05
19243	8.47E+01	80.19928624	2.73E-02	8.6735E-05
19244	8.24E+01	80.19928624	2.66E-02	8.67395E-05
19241	6.91E+01	80.19928624	2.23E-02	8.6726E-05
19238	8.07E+01	80.19928624	2.60E-02	8.67125E-05
19238	7.61E+01	80.19928624	2.46E-02	8.67125E-05
19235	7.89E+01	80.19928624	2.54E-02	8.6699E-05
19228	7.78E+01	80.19928624	2.51E-02	8.66674E-05
19230	7.50E+01	80.19928624	2.42E-02	8.66764E-05
19230	7.52E+01	80.19928624	2.42E-02	8.66764E-05
19230	8.10E+01	80.19928624	2.61E-02	8.66764E-05

Antes de realizar la prueba ANOVA para los datos de la parte real de la constante dieléctrica del agua se debe realizar el ensayo de Bartlett y cuyo resultado es:

Tabla 5-3 Verificación de Varianza para los datos de la parte real de la constante dieléctrica del agua

	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
de Bartlett	3,63035	0,153245

Dado que el valor-p es mayor a 0.05, se cumplen los supuestos necesarios para validar las conclusiones que se extraigan del ANOVA.

La tabla ANOVA resultante se muestra a continuación:

Tabla 5-4 ANOVA para Constante dieléctrica por frecuencia

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2425,53	19	127,659	2,51	0,1085
Intra grupos	356,098	7	50,8711		
Total (Corr.)	2781,63	26			

En base a la tabla, se puede observar que se está en la región de aceptación de la hipótesis nula, es decir todas las mediciones son estadísticamente iguales, por lo que la frecuencia no tiene efecto sobre la parte real de la constante dieléctrica.

Antes de realizar el análisis de residuos, se debe mencionar que esta es la única vez que se realizará en extenso, con el objetivo de ilustrar que supuestos son los que se verifican con cada gráfica y como se realiza la validación del análisis, sin embargo, en futuros ANOVA, éste se limitará exclusivamente a detectar patrones. Continuando con el análisis de los residuos, la primer gráfica que se debe analizar es la de residuos vs frecuencia, la cual muestra la variabilidad al cambiar la frecuencia; si la variabilidad es debida al error aleatorio, la dispersión de las mediciones debe ser semejante y no seguir ningún patrón.

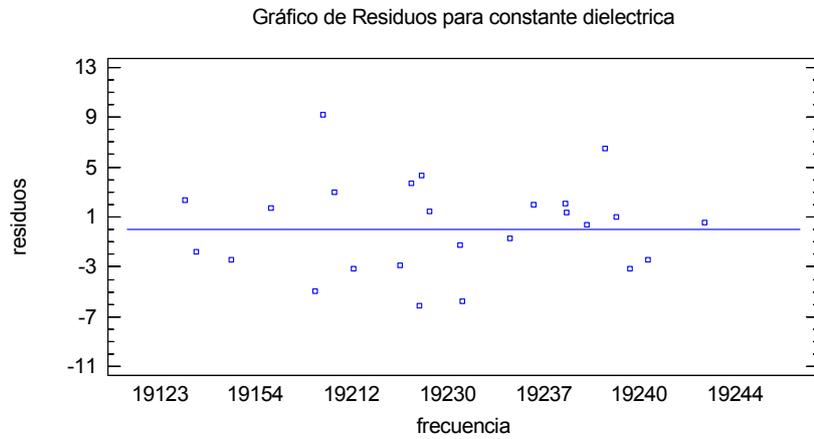


Figura 5-3 Gráfica de residuos vs frecuencia

Como se puede observar, la dispersión de los puntos no es muy regular, sin embargo no se observa ningún patrón, por lo que se puede atribuir la variabilidad al error aleatorio.

La segunda gráfica a revisar es la de residuos vs predichos, en la cual, al igual que en el caso pasado, no se debe observar ningún patrón y sirve para contrastar las predicciones del modelo de ANOVA con la variabilidad que no explica el modelo. Si esta variabilidad se debe al error aleatorio, los puntos no deben seguir ningún patrón.

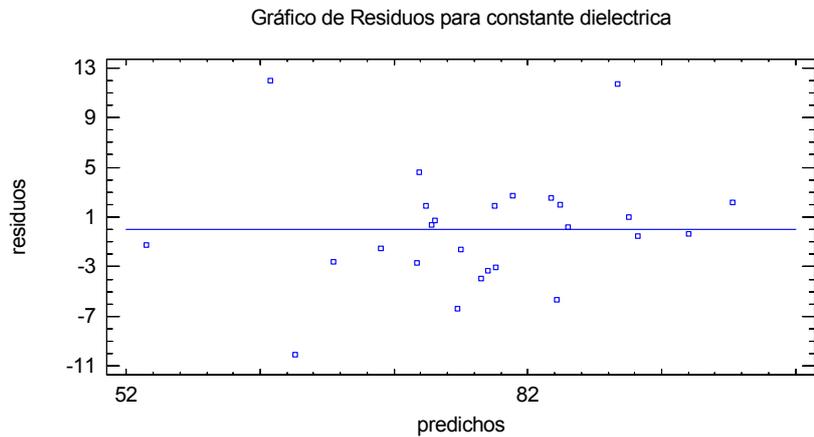


Figura 5-4 Gráfica de residuos vs predichos

Se puede observar que los puntos no siguen ningún patrón y que la mayoría de los puntos oscilan, no muy lejos de la línea que marca el cero, por lo que el modelo propuesto por ANOVA ajusta bien los datos, por lo que la variabilidad que se observa se puede atribuir al error aleatorio.

La última gráfica que se debe analizar para que las conclusiones del ANOVA sean válidas, es la gráfica de residuos vs secuencia. En esta gráfica se puede observar cómo se distribuyen los residuos conforme se realizan las mediciones. Si el experimento ha sido aleatorizado, el error sistemático que se pueda cometer debe ser mínimo o nulo, reflejándose esto en los residuos, los cuáles, nuevamente, no deben tener ningún patrón, ya que esto asegura que las mediciones son independientes, por que el error que se cometa es debido al error aleatorio.

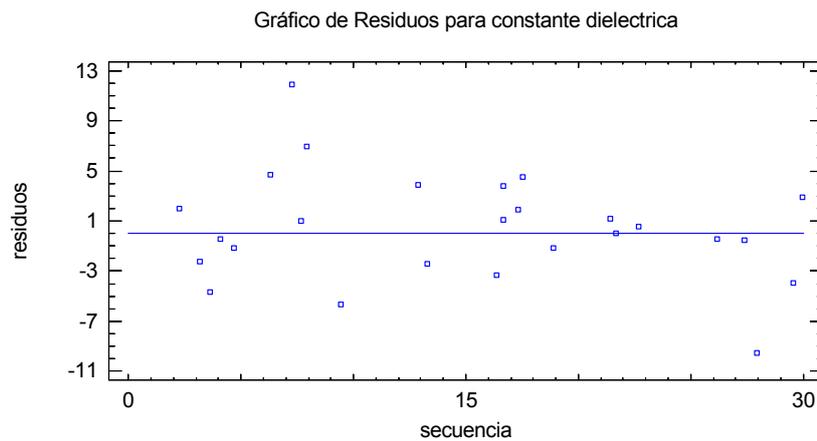


Figura 5-5 Gráfica de residuos vs secuencia

En la gráfica no se observan patrones, por lo que el experimento fue aleatorizado correctamente (las mediciones son independientes) y nuevamente, se puede decir que el error cometido es debido al error aleatorio. Concluido este análisis de los residuos, ya se pueden hacer conclusiones con los datos obtenidos por medio del ANOVA con la certeza de que no se ha violado ninguno de las condiciones para validar las conclusiones de la prueba.

El hecho de que el ANOVA muestre que la frecuencia no tiene un efecto sobre la parte real de la constante dieléctrica, a primera instancia puede parecer contradictorio, ya que anteriormente se ha hecho mención acerca de la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia. Sin embargo, el rango de frecuencias manejado es muy pequeño y como se puede observar en la tabla, el valor interpolado para la parte real de la constante dieléctrica es el mismo en todos los casos, de hecho, si se observa la curva de dispersión para el agua, la parte real de la constante dieléctrica tiene una variación significativa sólo a frecuencias muy altas. Por ello, en el intervalo manejado, fácilmente se le puede considerar como una verdadera constante con un valor de 80.19928624 y entonces se pueden analizar los datos obtenidos mediante una prueba de hipótesis en la que el estadístico de prueba es la *t* de Student (ya que se desconoce la varianza poblacional), para la cual la media poblacional se toma como el valor de la constante dieléctrica a la temperatura de trabajo.

La prueba se hace a dos lados debido a que *a priori*, no hay razones para suponer que los resultados experimentales serán mayores o menores que la constante interpolada y los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5-5 Resumen Estadístico para Constante Dieléctrica

Recuento	27
Promedio	79,1778
Varianza	106,986
Desviación Estándar	10,3434
Coefficiente de Variación	13,0635%
Error Estándar	1,99059
Mínimo	52,1
Máximo	99,5
Rango	47,4
Sesgo Estandarizado	-1,72556
Curtosis Estandarizada	1,49403

Tabla 5-6 Prueba de Hipótesis para Constante dieléctrica

Media Muestral = 79,1778
 Mediana Muestral = 81,0
 Desviación Estándar de la Muestra = 10,3434

Prueba t

Hipótesis Nula: media = 80,1993

Alternativa: no igual

Estadístico t = -0,513177

Valor-P = 0,612161

De la prueba de Bartlett, fue posible concluir que los datos siguen una distribución normal. Esto se puede confirmar con los valores del sesgo y curtosis obtenidos en la prueba t de Student, así como de la gráfica de probabilidad normal, la cual se muestra a continuación.

Gráfico de Probabilidad Normal

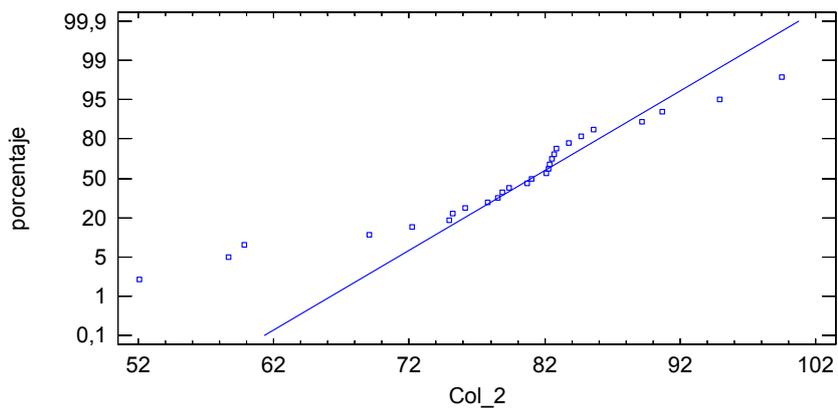


Figura 5-6 Gráfica de probabilidad normal para los datos de constante dieléctrica del agua

En esta gráfica se puede observar que en general los datos siguen la línea de la distribución normal, excepto aquellos que están por debajo de 72 y los puntos por encima de 92, los que probablemente puedan ser considerados como datos anómalos.

Se puede observar, de acuerdo a la prueba de hipótesis realizada, que la variación en los datos experimentales puede ser explicada en base puramente al error aleatorio (como ya se había concluido con el ANOVA), sin embargo, el coeficiente de variación (que es una medida de la variabilidad) es muy alto (13.0635%), es decir que, aunque estadísticamente se puede afirmar que las mediciones realizadas no difieren de la constante interpolada, la variación en las mediciones es considerable, lo que también se ve reflejado en el valor de la desviación estándar. Para que el método tenga una precisión aceptable el coeficiente de variación debería ser menor a un 5% y la desviación estándar debe ser lo más baja posible para que los resultados obtenidos sean considerados confiables.

Tanto el valor de la desviación estándar como el del coeficiente de variación, pueden hacerse menores si se descartan algunos de los datos que, de acuerdo a la gráfica de probabilidad normal, se pueden considerar anómalos. Una forma de ubicar datos anómalos es mediante una gráfica de cajas y bigotes, en la cual todos los datos que queden fuera de los bigotes pueden ser tomados como datos anómalos. Cuando se realiza el diagrama de cajas y bigotes con los 27 datos de constante dieléctrica se obtiene el siguiente diagrama:

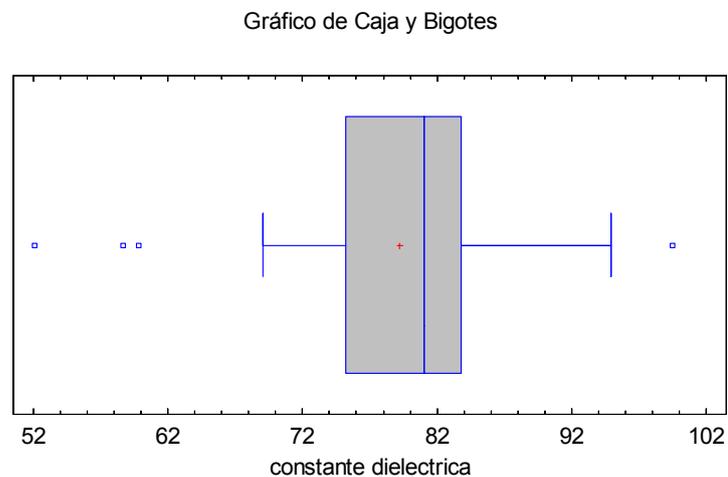


Figura 5-7 Diagrama de caja y bigotes para todos los datos de constante dieléctrica del agua

Se puede observar, que al menos 4 datos pueden ser considerados anómalos y estos son justamente los que también se pueden identificar con la gráfica de probabilidad normal. Al descartar estos 4 datos, se obtiene un diagrama que muestra nuevamente la presencia de 3 datos anómalos, por lo que se vuelve a

hacer un descarte y finalmente cuando se realiza el diagrama de cajas y bigotes con los 20 datos restantes se obtiene el diagrama siguiente:

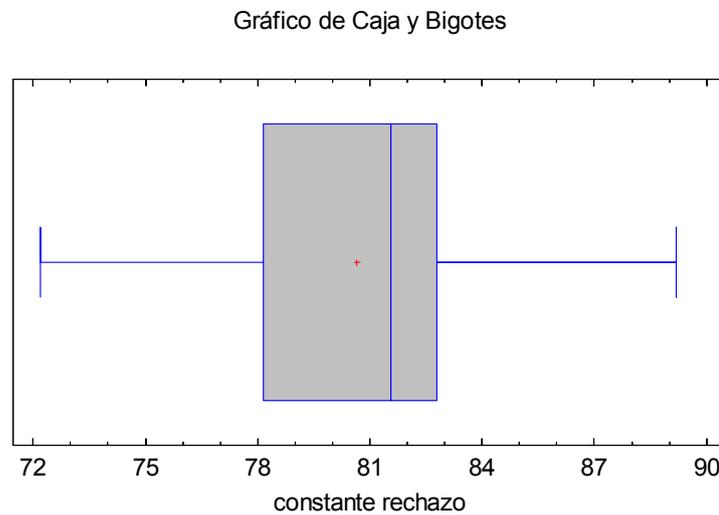


Figura 5-8 Diagrama de caja y bigotes para los datos de constante dieléctrica del agua descartando datos anómalos

En el cual ya no se observa la presencia de datos anómalos, por lo que se procede a repetir el análisis estadístico y la prueba de hipótesis con la t de Student. Los resultados obtenidos son:

Tabla 5-7 Resumen Estadístico para constante dieléctrica (sin datos anómalos)

Recuento	20
Promedio	80,65
Varianza	16,6174
Desviación Estándar	4,07644
Coefficiente de Variación	5,05448%
Error Estándar	0,91152
Mínimo	72,2
Máximo	89,2
Rango	17,0
Sesgo Estandarizado	-0,310358
Curtosis Estandarizada	0,0923484

Tabla 5-8 Prueba de Hipótesis para constante dieléctrica del agua (sin datos anómalos)

Media Muestral = 80,65
Mediana Muestral = 81,55
Desviación Estándar de la Muestra = 4,07644
<u>Prueba t</u>
Hipótesis Nula: media = 80,1993
Alternativa: no igual
Estadístico t = 0,494449
Valor-P = 0,626658

Se puede observar que el coeficiente de variación bajó del 13.0635% a un 5.05448%, mientras que la desviación estándar bajo de 10.3434 a 4.07644, lo cual es una notable mejoría de los resultados. Tomando como base estos resultados, se puede decir que el puente de Schering construido es capaz de medir con una precisión aceptable la parte real de la constante dieléctrica del agua. Sin embargo, el costo de esta mejoría, fue eliminar un poco más del 25% de los datos experimentales, lo cual resta validez al experimento porque son muchas mediciones las que se deben de tomar como anómalas de acuerdo al análisis estadístico. Por estas razones, es recomendable revisar el diseño e instrumentación del puente, para poder así identificar los factores causantes de la alta variabilidad observada.

Por otra parte, se deben analizar ahora los resultados de la parte imaginaria de la constante dieléctrica. Para obtener esta parte de la constante, se debe calcular la tangente de pérdidas y posteriormente, a través de ésta, se realiza el cálculo de la constante imaginaria. La relación entre la constante imaginaria y la tangente de pérdidas es:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

La tangente de pérdidas es una magnitud directamente calculable a partir de la resistencia y la capacitancia del condensador problema y se puede deducir a partir de las ecuaciones para el punto de equilibrio del puente. La ecuación para calcular la tangente de pérdidas es:

$$\tan \delta = \omega C_X R_X$$

La resistencia del condensador problema se determina a partir de la siguiente ecuación obtenida del balance del puente:

$$R_X = R_2 \frac{C_1}{C_3}$$

Ya calculada la tangente, se puede calcular la parte imaginaria de la constante mediante un despeje.

De la tabla, se puede observar que los valores experimentales no coinciden en ningún caso con los valores esperados y que de hecho los valores experimentales son mayores a los esperados por un factor de 1000. Otra cosa que se puede observar, es que al menos numéricamente, los valores para la parte imaginaria de la constante tienen una mayor dependencia con la frecuencia, lo cual está de acuerdo con la curva de dispersión para el agua.

En este caso, no tiene sentido realizar un ANOVA o cualquier otro análisis estadístico, ya que a simple vista los valores calculados y los experimentales son muy diferentes. Lo que si se debe hacer es buscar la causa de esta pronunciada diferencia. Esto se puede realizar si se calcula, a partir de los datos teóricos, el valor esperado para el condensador variable y contrastar este valor con el valor del condensador fijo utilizado; esto permitirá saber si el valor de capacitancia utilizado es superior o inferior al que se debe utilizar para lograr un mejor ajuste entre la curva de potencial de la muestra y la curva de referencia.

Lo primero, es calcular la tangente de pérdidas con la relación de los valores real e imaginario de la constante dieléctrica, utilizando para ello las frecuencias experimentales y la función de interpolación.

Con estos valores y las frecuencias, se calcula el producto $C_X R_X$ y con los valores experimentales de C_X , se calcula R_X mediante:

$$R_X = \frac{\tan \delta}{\omega C_X}$$

La cual se puede reescribir si se sustituye la ecuación (donde la parte real e imaginaria de la constante son los valores teóricos obtenidos con la función de interpolación, no los experimentales):

$$R_X = \frac{\epsilon^*}{\epsilon \omega C_X}$$

Con los valores teóricos de la resistencia del condensador problema, se puede calcular (aunque sea sólo una aproximación), el valor de la capacitancia que debe tener el condensador variable del puente mediante un despeje de la ecuación con la que se calcula la resistencia de la muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5-9 Resistencias y capacitancias teóricas

Frecuencia (Hz)	Constante Real reportada	Constante Imaginaria reportada	Tan (δ) Teórica	R_x Teórica (Ω)	C variable Teórico (F)
1.91E+04	80.19928624	8.62392E-05	1.07531E-06	1.96E+00	6.94E-13
1.91E+04	80.19928624	8.62302E-05	1.0752E-06	1.78E+00	6.94E-13
1.91E+04	80.19928624	8.61941E-05	1.07475E-06	2.41E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.65953E-05	1.07975E-06	2.71E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.63339E-05	1.07649E-06	2.36E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.63339E-05	1.07649E-06	1.80E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.65412E-05	1.07908E-06	1.71E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.64961E-05	1.07851E-06	1.42E+00	6.94E-13
1.93E+04	80.19928624	8.69784E-05	1.08453E-06	1.65E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.6708E-05	1.08116E-06	1.49E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.6699E-05	1.08104E-06	1.70E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66764E-05	1.08076E-06	1.56E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66584E-05	1.08054E-06	1.58E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.67395E-05	1.08155E-06	1.71E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.67215E-05	1.08132E-06	1.72E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66854E-05	1.08088E-06	1.71E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.6717E-05	1.08127E-06	1.68E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.6735E-05	1.08149E-06	1.67E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.67395E-05	1.08155E-06	1.71E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.6726E-05	1.08138E-06	2.04E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.67125E-05	1.08121E-06	1.75E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.67125E-05	1.08121E-06	1.85E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.6699E-05	1.08104E-06	1.79E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66674E-05	1.08065E-06	1.81E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66764E-05	1.08076E-06	1.88E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66764E-05	1.08076E-06	1.88E+00	6.94E-13
1.92E+04	80.19928624	8.66764E-05	1.08076E-06	1.74E+00	6.94E-13

Se puede observar, que el valor de la capacitancia del condensador variable es la misma en todos los casos, esto puede deberse a que al realizar este cálculo se han mezclado datos experimentales con datos teóricos, además de que la variación de la frecuencia es muy pequeña, por lo que los valores de capacitancia del condensador variable varían en cifras decimales más allá de las alcanzables

experimentalmente. A pesar de esto, los cálculos muestran que la capacitancia variable toma un valor inferior a 1 pF, por lo que el uso de un condensador de 207 pF es muy superior al necesario para lograr que ambas señales se encuentren en fase. Esto explica porque al comparar las señales se observaba un ligero desfase en el osciloscopio. Aunque esto era de esperarse al utilizar el condensador fijo, no se esperaba que la diferencia entre el valor necesario para el equilibrio del puente y el valor del condensador utilizado fuese de tal magnitud.

Este resultado, necesariamente conduce a la pregunta de si pese a estas diferencias, los valores para la parte real de la constante siguen siendo válidos a pesar de que no se llega al punto de equilibrio del puente y en efecto los valores obtenidos para la parte real siguen siendo válidos.

La explicación a esto radica justamente en la definición del punto de equilibrio que se dio anteriormente. Se sabe que el punto de equilibrio exige que el voltaje en cada punto (nodo) del puente sea el mismo, exigiendo a su vez que tanto la fase como la amplitud del voltaje sean los mismos, para que la corriente pasando por el detector sea cero. En este caso, la parte real de la constante se obtiene cuando la amplitud de onda de la muestra y de la referencia son iguales, es decir, los voltajes tienen la misma intensidad V_0 , mientras que la parte imaginaria se obtiene haciendo que ambas ondas tengan la misma fase, con ello el voltaje de las ramas del puente sería exactamente el mismo, cumpliéndose así los requerimientos del punto de equilibrio. Aunque el puente no está perfectamente en equilibrio, las "intensidades" del voltaje en cada punto del puente son las mismas gracias al ajuste de la resistencia variable, lo que permite la determinación de la parte real de la constante dieléctrica a pesar de que no se logró que las ondas tuviesen exactamente la misma fase, siendo de esta manera el puente construido capaz de determinar la parte real más no la parte imaginaria.

5.2 Resultados y Análisis de resultados de la determinación de la constante dieléctrica de dispersiones de suero de leche

Para esta sección experimental no se realizaron mediciones de la constante dieléctrica de las dispersiones de suero de leche debido a que al analizar la información obtenida en la parte de la constante dieléctrica del agua, se concluyó que se debe seguir trabajando en la parte del diseño e instrumentación del puente de Schering para hacerlo un método confiable en la determinación de la constante dieléctrica, aunque los resultados obtenidos dan evidencia de que el método puede ser implementado. Esto se analizará con más profundidad en la parte de conclusiones y prospectivas.

5.3 Resultados y Análisis de resultados de la determinación de pH

Como se ha mencionado anteriormente, para realizar un buen análisis del efecto que tiene un tratamiento sobre una variable y obtener una buena estimación del error aleatorio asociado a dicho tratamiento, se debe contar con una cantidad suficiente de datos, siendo los estimadores obtenidos más precisos entre

mayor sea la cantidad de datos disponibles. Por ello, para la determinación de la relación pH/concentración, se prepararon 4 soluciones al 5% (m/v) de acuerdo al procedimiento experimental y siguiendo éste, a partir de cada solución, se prepararon las diluciones correspondientes, lo que da un total de 16 soluciones agrupadas en 4 series y a las cuales se les mide el pH por triplicado de acuerdo al procedimiento experimental.

Debido a que las 4 soluciones al 5% se prepararon de forma independiente, puede haber factores que hayan afectado a la preparación y ocasionen diferencias entre las soluciones. Esto introduce en la experimentación una variable de bloque, es decir, un factor que distingue a las muestras pero que no es el objetivo del estudio; por ello, para excluir la influencia de esta variable al realizar el análisis estadístico, se realizó la experimentación utilizando un diseño experimental de bloques completamente aleatorizados. Para lograr eliminar el efecto de la variabilidad por la agrupación en bloques, el análisis estadístico del diseño de bloques aleatorizados utiliza un ANOVA multifactorial de muestras pareadas, por lo que es necesario corroborar los supuestos del ANOVA para validar las conclusiones del análisis, además, se debe cumplir con el requisito adicional de que la variable de bloque no tenga interacción con el tratamiento. Esta condición adicional se debe a que el diseño trabaja bajo la suposición de que la variabilidad por el tratamiento es mayor a la variabilidad entre bloques, por lo que si la interacción entre ambas es significativa la variabilidad de los bloques es comparable a la variabilidad del tratamiento, indicando que la variable de bloque es significativa y no puede ser ignorada en el análisis. Los resultados de la determinación de pH mostrados a continuación, conservan el orden aleatorizado que se generó con el diseño y que se siguió durante la experimentación:

Tabla 5-10 Resultados de las mediciones de pH

Serie	Concentración (% m/v)	pH
1	2	6,49
1	4	6,39
1	0,5	6,62
1	2	6,48
1	2	6,43
1	4	6,39
1	1	6,52
1	4	6,38
1	1	6,54
1	0,5	6,64
1	0,5	6,59
1	1	6,55
2	4	6,29
2	0,5	6,42
2	0,5	6,45
2	4	6,28
2	1	6,44
2	2	6,38
2	0,5	6,43
2	2	6,39
2	4	6,29
2	2	6,37
2	1	6,42
2	1	6,44
3	2	6,48
3	1	6,53
3	0,5	6,61
3	1	6,52
3	0,5	6,6
3	4	6,37
3	2	6,43
3	2	6,45
3	1	6,5
3	4	6,4
3	0,5	6,62
3	4	6,39
4	2	6,33
4	0,5	6,48
4	0,5	6,47
4	1	6,4
4	2	6,35
4	0,5	6,49
4	4	6,26
4	4	6,28
4	2	6,36
4	1	6,43
4	4	6,27
4	1	6,45

Lo más recomendable es primero verificar que la variable de bloque no presenta interacción con el tratamiento, lo que ahorra realizar el análisis de los residuos en caso de que la interacción sea significativa. Esto se puede verificar mediante la tabla de ANOVA que se muestra a continuación:

Tabla 5-11 Análisis de Varianza para pH - Suma de Cuadrados Tipo III para el diseño de bloques completamente aleatorizados

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:concentración	0,274223	3	0,0914076	311,17	0,0000
B:BLOQUE	0,15819	3	0,0527299	179,51	0,0000
INTERACCIONES					
AB	0,0130688	9	0,00145208	4,94	0,0003
RESIDUOS	0,0094	32	0,00029375		
TOTAL (CORREGIDO)	0,454881	47			

Como el valor p para la interacción bloque-tratamiento es menor que 0.05 la interacción es estadísticamente significativa, por lo que la variabilidad entre bloques es comparable con la variabilidad por el tratamiento, existiendo entonces diferencias entre las series de soluciones, ocasionadas probablemente por factores no bloqueados durante la preparación. Esto hace al diseño por bloques aleatorizados inadecuado para analizar los resultados y se debe recurrir a un análisis estadístico diferente.

Hasta ahora, se ha logrado establecer la existencia de diferencias significativas entre las soluciones debido a la preparación; las razones para esto se discutirán más adelante. A continuación, lo más recomendable sería conocer hasta qué punto son diferentes, por lo que se pueden realizar ANOVA entre las mismas concentraciones de las diferentes series y una prueba de rango múltiples para detectar la formación de grupos homogéneos, con lo que se sabría cuales series son estadísticamente iguales y cuales estadísticamente diferentes.

Al realizar este análisis, se debe verificar que entre las concentraciones iguales de series diferentes se cumplan con los requerimientos de homocedasticidad y normalidad, ya que de lo contrario las conclusiones del ANOVA quedarían invalidadas. Para esto se realiza la prueba de Bartlett sobre cada grupo de concentraciones, mostrándose los resultados a continuación.

Tabla 5-12 Prueba de Bartlett. Concentraciones de cada serie

Concentración	Estadístico de Prueba	Valor-P
0.05%	1,45699	0,476766
1%	1,0	1,0
2%	1,42235	0,506309
4%	1,40141	0,525208

De la tabla se puede observar que todos los valores p son mayores de 0.05, por lo que se cumplen los requisitos de homocedasticidad y normalidad para las comparaciones entre concentraciones de series diferentes.

Ahora se pueden realizar los ANOVA entre las concentraciones para verificar que en verdad haya diferencia entre los bloques y aplicar la prueba de rangos múltiples para detectar los posibles grupos

homogéneos. Los resultados de los ANOVA junto con las pruebas de rangos múltiples para todas las concentraciones se muestran a continuación:

Tabla 5-13 Tabla ANOVA para pH por Concentración 0.5%

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,0692333	3	0,0230778	62,94	0,0000
Intra grupos	0,00293333	8	0,000366667		
Total (Corr.)	0,0721667	11			

Tabla 5-14 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 0.5%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Concentracion05</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
0,5 (2)	3	6,44667	X
0,5 (4)	3	6,48	X
0,5 (3)	3	6,61	X
0,5 (1)	3	6,61667	X

Tabla 5-15 Tabla ANOVA para pH por Concentración 1%

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,0391333	3	0,0130444	55,90	0,0000
Intra grupos	0,00186667	8	0,000233333		
Total (Corr.)	0,041	11			

Tabla 5-16 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 1%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Concentración 1</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
1 (2)	3	6,41333	X
1 (4)	3	6,41333	X
1 (3)	3	6,51667	X
1 (1)	3	6,53667	X

Tabla 5-17 Tabla ANOVA para pH por Concentración 2%

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,0299667	3	0,00998889	19,98	0,0005
Intra grupos	0,004	8	0,0005		
Total (Corr.)	0,0339667	11			

Tabla 5-18 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 2%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Concentración 2</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
2 (4)	3	6,34667	X
2 (2)	3	6,38	X
2 (3)	3	6,45333	X
2 (1)	3	6,46667	X

Tabla 5-19 Tabla ANOVA para pH por Concentración 4%

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,035625	3	0,011875	118,75	0,0000
Intra grupos	0,0008	8	0,0001		
Total (Corr.)	0,036425	11			

Tabla 5-20 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 4%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Concentración 4	Casos	Media	Grupos Homogéneos
4 (4)	3	6,27	X
4 (2)	3	6,28667	X
4 (3)	3	6,38667	X
4 (1)	3	6,38667	X

De acuerdo a los valores p, los ANOVA muestran que todas las series son estadísticamente diferentes, con lo que se comprueba que la preparación es un factor determinante, sin embargo hace falta analizar las pruebas de rangos múltiples para conocer que serie o series son diferentes entre sí. Con las pruebas de rangos múltiples, se puede apreciar que en todos los casos se forman dos grupos homogéneos: uno formado por las series 1 y 3 y otro formado por las series 2 y 4, por ello, los análisis subsiguientes se realizan agrupando los datos de dichas series de acuerdo a los grupos detectados. Por último, hace falta validar los resultados obtenidos mediante el análisis de los residuos. Las gráficas de residuos para todos los ANOVA se muestran a continuación:

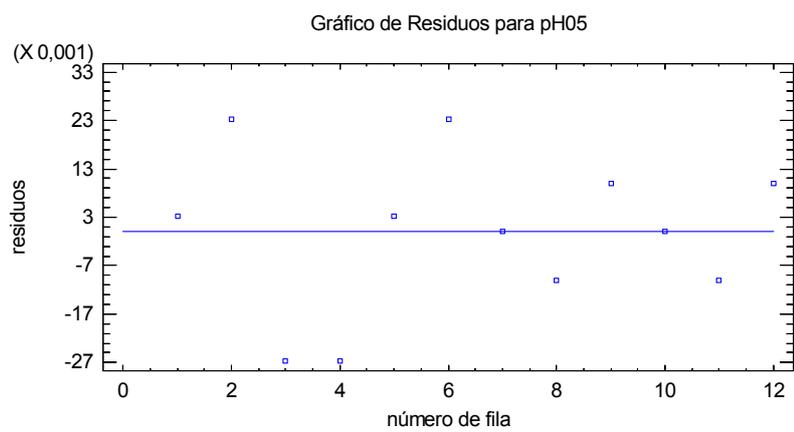
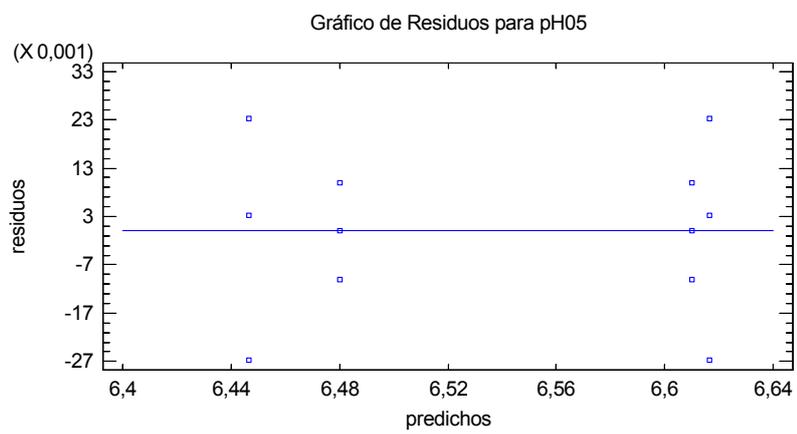
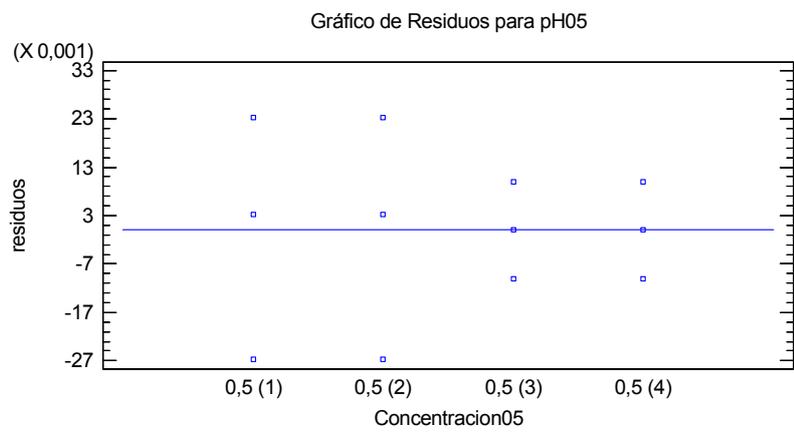


Figura 5-9 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 0.5%

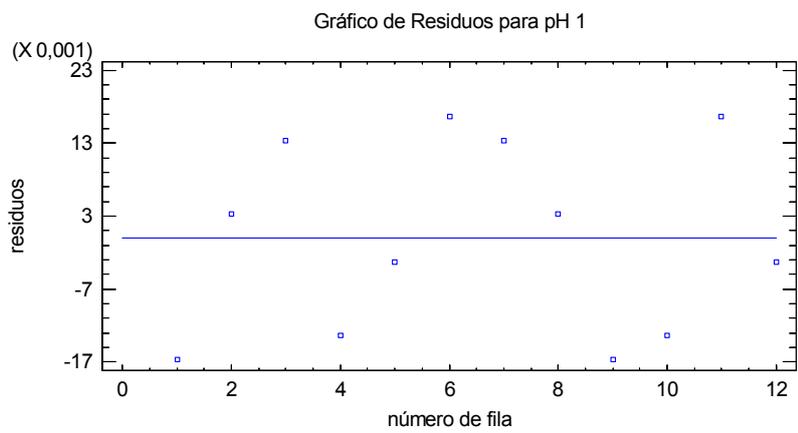
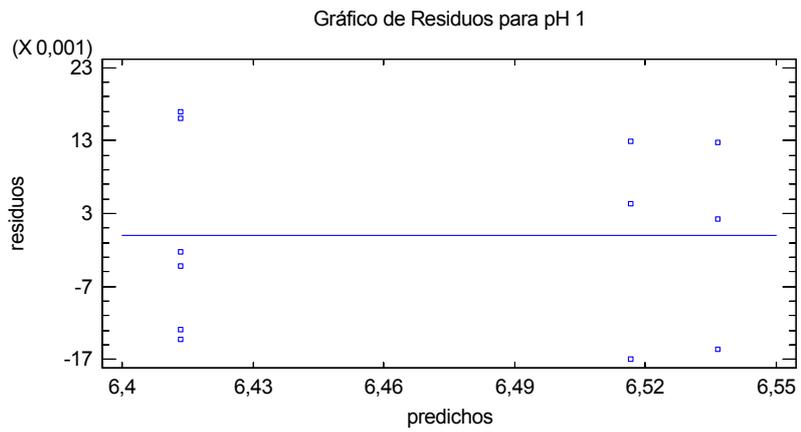
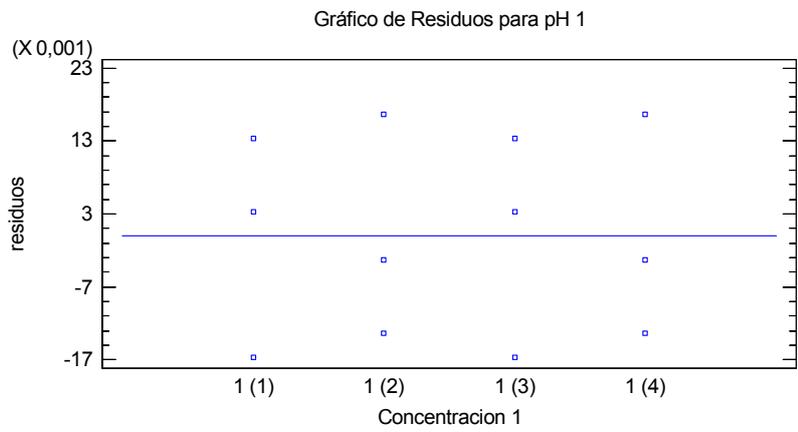


Figura 5-10 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 1%

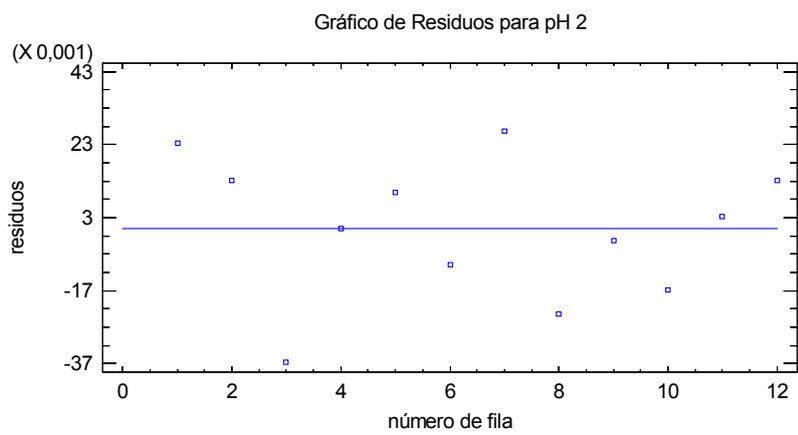
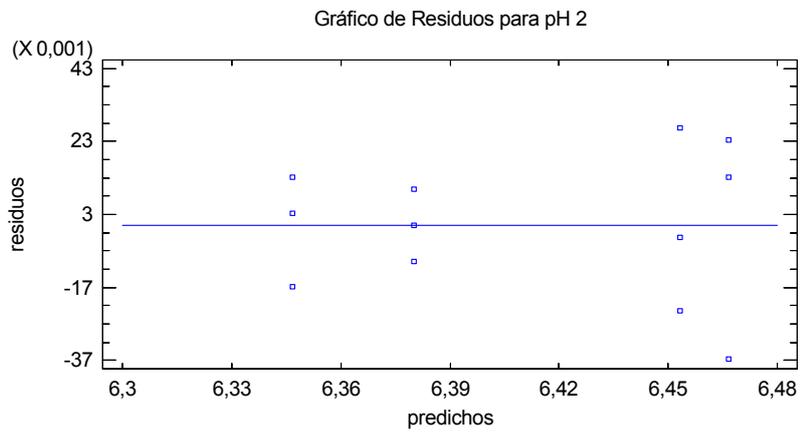
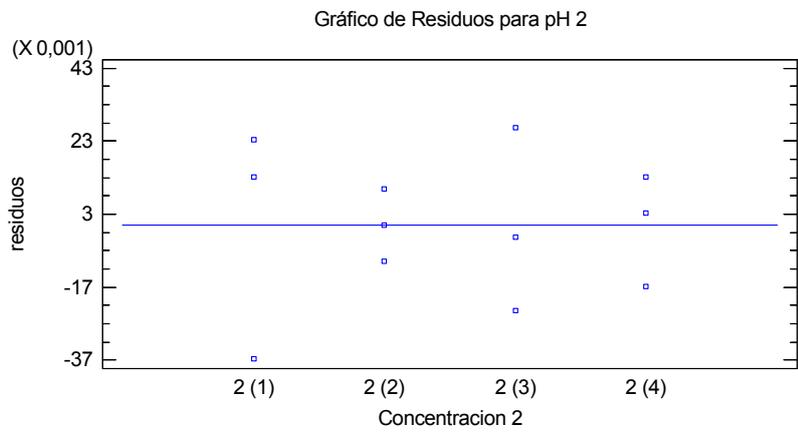


Figura 5-11 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 2%

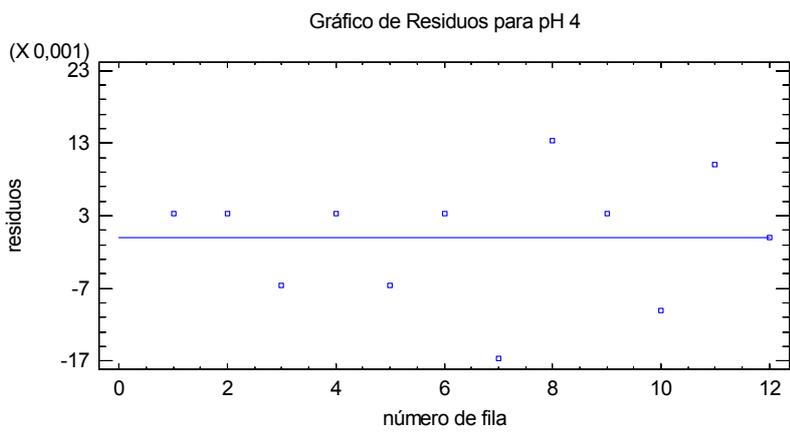
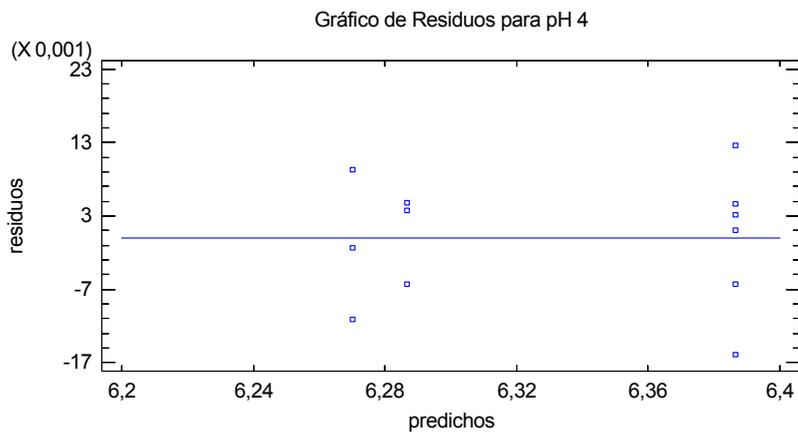
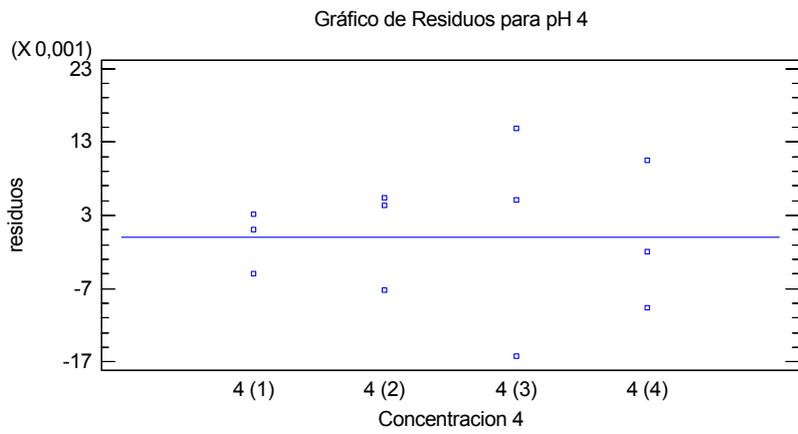


Figura 5-12 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 4%

No se observan patrones en ninguna de las gráficas de residuos, por lo que los análisis realizados son válidos.

Ahora que se han analizado los datos de concentraciones iguales, se tienen pruebas de que las series son diferentes y se pueden realizar los ANOVA a las series individuales para obtener evidencia estadística de que un aumento en la concentración tiene un efecto sobre el pH. Un beneficio de haber realizado los ANOVA de concentraciones iguales es que se han encontrado grupos homogéneos que coinciden para todos los casos analizados, por lo que estos datos se pueden agrupar, disminuyendo el análisis estadístico a realizar. Primero se presenta el ANOVA del grupo formado por las series 1 y 3:

Tabla 5-21 Tabla ANOVA para pH 1-3 por Serie 1-3

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,167733	3	0,0559111	155,31	0,0000
Intra grupos	0,0072	20	0,00036		
Total (Corr.)	0,174933	23			

De la tabla ANOVA, por el valor p, se puede ver que los promedios de las concentraciones que componen a cada serie son diferentes, por lo que si hay un efecto de la concentración sobre el pH, lo que se puede corroborar con la prueba de rangos múltiples:

Tabla 5-22 Pruebas de Múltiple Rangos para pH 1-3 por Serie 1-3

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Serie 13</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
4	6	6,38667	X
2	6	6,46	X
1	6	6,52667	X
0,5	6	6,61333	X

Como se puede observar, cada concentración forma un grupo, por lo que la variabilidad atribuida al error aleatorio es menor que la variabilidad debida al cambio en la concentración, apoyando la conclusión de la tabla ANOVA. Para comenzar a validar el análisis se debe realizar la prueba de Bartlett para asegurar la homocedasticidad y normalidad de los datos:

Tabla 5-23 Verificación de Varianza para Serie 1-3

	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
de Bartlett	1,23489	0,273016

Lo último que es necesario para la validación de los resultados obtenidos es el análisis de los residuos, para lo cual se muestran las gráficas a continuación:

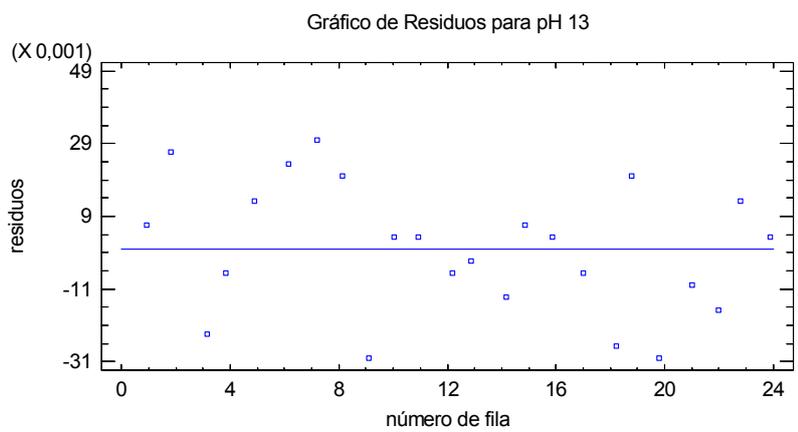
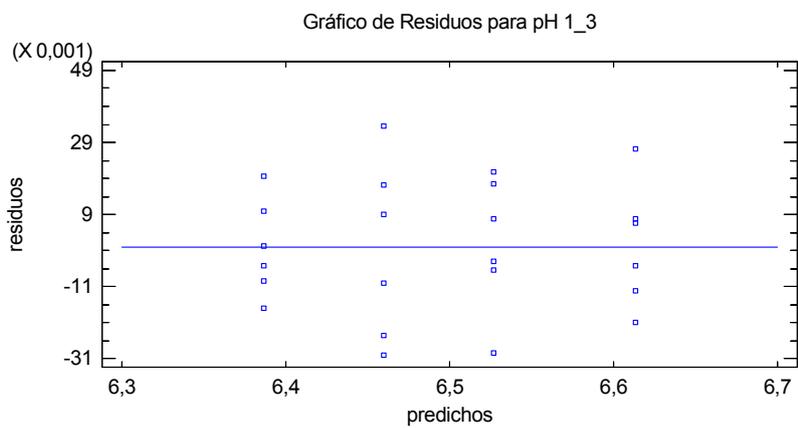
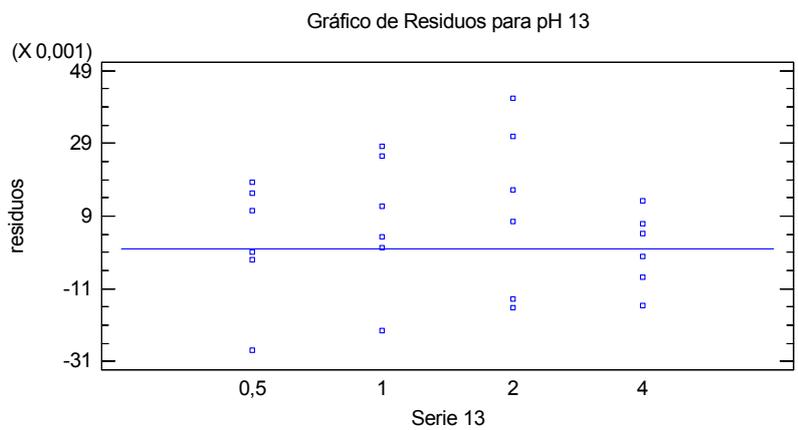


Figura 5-13 Gráficas de residuos para resultados de pH de series 1 y 3

En ninguna de las gráficas de residuos se observan patrones diferentes a un patrón aleatorio, por lo que el ANOVA es válido y todas las conclusiones que se extraen de él son válidas.

El siguiente ANOVA se realiza con el segundo grupo homogéneo detectado y que se forma por las series 2 y 4:

Tabla 5-24 Tabla ANOVA para pH 2-4 por Serie 2-4

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,113846	3	0,0379486	88,77	0,0000
Intra grupos	0,00855	20	0,0004275		
Total (Corr.)	0,122396	23			

Del valor p se puede concluir que el cambio en la concentración tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el pH al igual que en el caso del grupo formado por la series 1 y 3. Se verifica esto con la prueba de rangos múltiples:

Tabla 5-25 Pruebas de Múltiple Rangos para pH 2-4 por Serie 2-4

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Serie 2_4</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
4	6	6,27833	X
2	6	6,36333	X
1	6	6,43	X
0,5	6	6,45667	X

Como cada concentración forma un grupo homogéneo se confirman las conclusiones del ANOVA. Lo siguiente es que los datos cumplan con la prueba de Bartlett para asegurar la homocedasticidad y la normalidad necesarias para validar el ANOVA:

Tabla 5-26 Verificación de Varianza para Serie 1-3

	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
de Bartlett	1,20097	0,336535

Lo último es realizar el análisis de residuos:

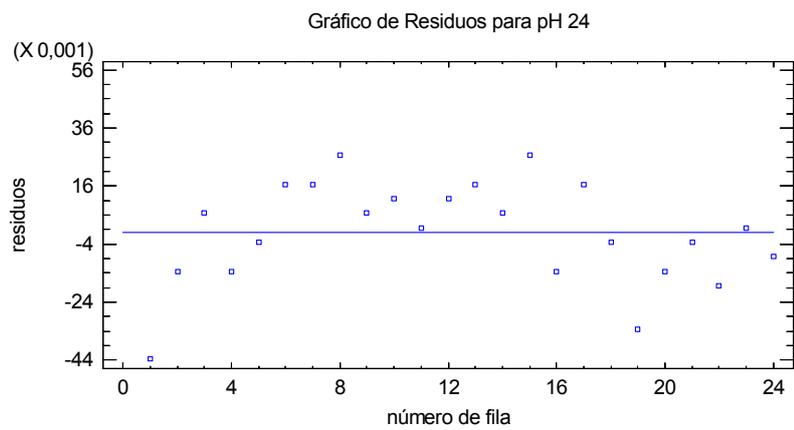
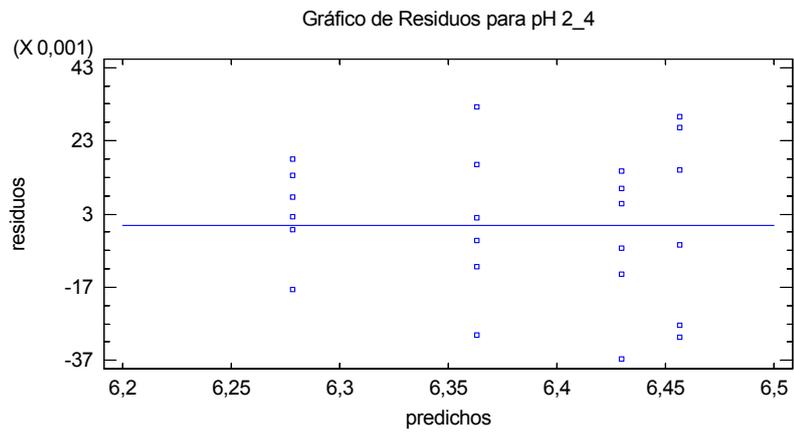


Figura 5-14 Gráficas de residuos para resultados de pH de series 2 y 4

En ninguna gráfica de los residuos se observa un patrón diferente al de una distribución aleatoria, por lo que se cumplen los requisitos para las suposiciones del ANOVA validándose el modelo.

Ahora ya se tiene evidencia estadística de al menos dos hechos: la concentración y la preparación de las soluciones son factores que modifican el pH de las soluciones de WPC. La forma de preparación ha influido de tal forma que ha dividido los resultados en dos grupos independientes, aunque en ambos se aprecia que el aumento en la concentración de WPC modifica el pH de la solución. Lo siguiente es conocer la relación concentración/pH, para lo cual se puede suponer un comportamiento lineal y realizar una regresión lineal. De los parámetros de la regresión, se puede establecer que tan bueno es el modelo lineal para describir los datos. Sin embargo, como se tienen dos grupos homogéneos de datos será necesario realizar una regresión para cada uno de ellos. Lo mejor que se puede esperar en este punto, es que ambos grupos sigan una relación lineal, pero con parámetros diferentes, sin embargo, dado que los grupos diferentes, lo más probable es que el modelo que los describa sea diferente.

Los resultados para ambas regresiones lineales se presentan a continuación:

Tabla 5-27 Regresión Simple - pH 1-3 vs Concentración

Coeficientes				
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	6,60754	0,0116289	568,2	0,0000
Pendiente	-0,0591304	0,00504533	-11,7198	0,0000

Tabla 5-28 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste pH 1-3 vs Concentración

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0,150783	1	0,150783	137,35	0,0000
Residuo	0,0241507	22	0,00109776		
Carencia de Ajuste	0,0169507	2	0,00847536	23,54	0,0000
Error Puro	0,0072	20	0,00036		
Total (Corr.)	0,174933	23			

Coeficiente de Correlación = -0,928409
R-cuadrada = 86,1943 por ciento
Error estándar del est. = 0,0331325
Error absoluto medio = 0,025785
Estadístico Durbin-Watson = 1,80857 (P=0,3313)
Ecuación de la línea recta
pH 13 = 6,60754 - 0,0591304*Concentración

Tabla 5-29 Regresión Simple - pH 2-4 vs Concentración

Coeficientes				
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	6,4779	0,00740058	875,324	0,0000
Pendiente	-0,0511014	0,00321082	-15,9154	0,0000

Tabla 5-30 Análisis de Varianza con Carencia de ajuste pH 2-4 vs Concentración

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	0,112615	1	0,112615	253,30	0,0000
Residuo	0,00978101	22	0,000444592		
Carencia de Ajuste	0,00123101	2	0,000615507	1,44	0,2605
Error Puro	0,00855	20	0,0004275		
Total (Corr.)	0,122396	23			

Coeficiente de Correlación = -0,959212
 R-cuadrada = 92,0087 por ciento
 Error estándar del est. = 0,0210853
 Error absoluto medio = 0,0167005
 Estadístico Durbin-Watson = 2,65865 (P=0,9530)
 Ecuación de la línea recta:
 $\text{pH } 2_4 = 6,4779 - 0,0511014 * \text{Concentración}$

La prueba estadística para la pendiente en ambos casos, indica, de acuerdo al valor p, que las variables pH y concentración se encuentran correlacionadas, sin embargo, el valor porcentual de R^2 , que es una medida de la variabilidad explicada por el modelo, es apenas del 86% para el primer grupo y de 92% para el segundo grupo. Por ello, se realiza la prueba de carencia de ajuste, en la que se evalúa el ajuste de los datos experimentales al modelo. En caso de que el valor p no sea mayor a 0.05, el modelo ajusta pobremente los datos y es recomendable buscar un modelo alternativo que de mejor cuenta de la variabilidad observada, brindado así, un mejor ajuste a los datos experimentales. Se puede observar de los resultados para el grupo formado por 1 y 3, que el valor p es menor a 0.05, sin embargo en el grupo formado por 2 y 4, el valor p es mayor a 0.05, siendo el modelo lineal adecuado para un grupo e inadecuado para el otro. STATGRAPHICS permite hacer una lista de modelos alternativos junto con su coeficiente de correlación y la R^2 , lo que facilita encontrar un modelo alternativo que ajuste mejor los datos. Aunque el modelo lineal, de acuerdo al análisis, es adecuado para el grupo de las series 2 y 4, mediante la comparación con modelos alternativos se puede saber si éste es el mejor modelo, por lo que también se hará el análisis de modelos alternativos para este grupo. A continuación se muestran los resultados para ambos grupos de datos:

Tabla 5-31 Comparación de Modelos Alternos. pH 1-3 vs concentración

<i>Modelo</i>	<i>Correlación</i>	<i>R-Cuadrada</i>
Inversa-Y Log-X	0,9782	95,68%
Multiplicativa	-0,9780	95,65%
Raíz Cuadrada-Y Log-X	-0,9779	95,63%
Logaritmo de X	-0,9778	95,61%
Cuadrado-Y Log-X	-0,9776	95,56%
Inversa-Y Raíz Cuadrada-X	0,9630	92,73%
Logarítmico-Y Raíz Cuadrada-X	-0,9620	92,55%
Raíz Cuadrada Doble	-0,9616	92,46%
Raíz Cuadrada de X	-0,9611	92,37%
Cuadrado-Y Raíz Cuadrada-X	-0,9601	92,17%
Cuadrado-Y Inversa de X	0,9515	90,53%
Inversa de X	0,9503	90,30%
Raíz Cuadrada-Y Inversa de X	0,9496	90,18%
Curva S	0,9490	90,06%
Doble Inverso	-0,9477	89,81%
Inversa de Y	0,9316	86,79%
Exponencial	-0,9300	86,49%
Raíz Cuadrada de Y	-0,9292	86,35%
Lineal	-0,9284	86,19%
Cuadrado de Y	-0,9268	85,89%
Inversa-Y Cuadrado-X	0,8597	73,92%
Log-Y Cuadrado-X	-0,8574	73,51%
Raíz Cuadrada-X Cuadrado-X	-0,8561	73,30%
Cuadrado de X	-0,8549	73,09%
Cuadrado Doble	-0,8525	72,67%

Tabla 5-32 Comparación de Modelos Alternos pH 2-4 vs concentración

<i>Modelo</i>	<i>Correlación</i>	<i>R-Cuadrada</i>
Inversa-Y Raíz Cuadrada-X	0,9621	92,56%
Logarítmico-Y Raíz Cuadrada-X	-0,9618	92,51%
Raíz Cuadrada Doble	-0,9617	92,48%
Raíz Cuadrada de X	-0,9615	92,45%
Cuadrado-Y Raíz Cuadrada-X	-0,9612	92,40%
Inversa de Y	0,9607	92,30%
Exponencial	-0,9600	92,15%
Raíz Cuadrada de Y	-0,9596	92,08%
Lineal	-0,9592	92,01%
Cuadrado de Y	-0,9584	91,86%
Cuadrado-Y Log-X	-0,9422	88,77%
Logaritmo de X	-0,9420	88,73%
Raíz Cuadrada-Y Log-X	-0,9418	88,71%
Multiplicativa	-0,9417	88,68%
Inversa-Y Log-X	0,9414	88,63%
Inversa-Y Cuadrado-X	0,9259	85,73%
Log-Y Cuadrado-X	-0,9245	85,46%
Raíz Cuadrada-X Cuadrado-X	-0,9237	85,33%
Cuadrado de X	-0,9230	85,20%
Cuadrado Doble	-0,9216	84,93%
Cuadrado-Y Inversa de X	0,8461	71,59%
Inversa de X	0,8450	71,39%
Raíz Cuadrada-Y Inversa de X	0,8444	71,30%
Curva S	0,8438	71,20%
Doble Inverso	-0,8427	71,01%

De los posibles modelos, se concluye que el mejor ajuste proviene, para el grupo formado por 1 y 3, de una regresión inversa de Y-log X, mientras que para el grupo formado por 2 y 4, el mejor ajuste se obtiene con un modelo inversa de Y-raíz cuadrada de X que con el modelo lineal, por lo que se optará por el primero. Como se esperaba, los modelos son diferentes dadas las diferencias encontradas con anterioridad en las soluciones de WPC. Así mismo, se puede apreciar que la diferencia entre ambos se da en la expresión para X, es decir, para la concentración, recalcando la diferencia ocasionada por la preparación de las soluciones. Se muestran a continuación, la tabla ANOVA, las pruebas de carencia de ajuste y la ecuación para los modelos alternativos:

Tabla 5-33 Regresión Simple - pH 1-3 vs Concentración

Coeficientes				
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	0,153068	0,0000980823	1560,6	0,0000
Pendiente	0,00255075	0,000115537	22,0774	0,0000

Tabla 5-34 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. pH 1-3 vs concentración

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0,0000937794	1	0,0000937794	487,41	0,0000
Residuo	0,00000423286	22	1,92403E-7		
Carencia de Ajuste	1,95753E-7	2	9,78764E-8	0,48	0,6228
Error Puro	0,00000403711	20	2,01856E-7		
Total (Corr.)	0,0000980123	23			

Coeficiente de Correlación = 0,978168
R-cuadrada = 95,6813 por ciento
Error estándar del est. = 0,000438638
Error absoluto medio = 0,00035138
Estadístico Durbin-Watson = 1,80473 (P=0,3213)
Ecuación del modelo ajustado:
 $\text{pH } 1_3 = 1/(0,153068 + 0,00255075 * \ln(\text{Concentración}))$

Tabla 5-35 Regresión Simple - pH 1-3 vs Concentración

Coeficientes				
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	0,152243	0,000288767	527,217	0,0000
Pendiente	0,00348768	0,000210886	16,5382	0,0000

Tabla 5-36 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste pH 2-4 vs concentración

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0,0000688248	1	0,0000688248	273,51	0,0000
Residuo	0,00000553591	22	2,51632E-7		
Carencia de Ajuste	4,63626E-7	2	2,31813E-7	0,91	0,4170
Error Puro	0,00000507229	20	2,53614E-7		
Total (Corr.)	0,0000743607	23			

Coeficiente de Correlación = 0,962057
 R-cuadrada = 92,5553 por ciento
 Error estándar del est. = 0,00050163
 Error absoluto medio = 0,000395395
 Estadístico Durbin-Watson = 2,52857 (P=0,9094)
 Ecuación del modelo ajustado:

$$\text{pH}_{2_4} = 1/(0,152243 + 0,00348768 * \text{sqrt}(\text{Concentración}))$$

De acuerdo a las tablas ANOVA sin importar el cambio de modelo se mantiene la correlación entre ambas variables. En cuanto al grupo formado por las series 1 y 3, por el valor p de la prueba de carencia de ajuste, se está en la región de aceptación de la hipótesis nula, por lo que modelo es adecuado para describir los datos. Por otro lado, en el caso del grupo formado por 2 y 4, el valor p de la prueba de carencia aumentó como era de esperarse, ya que este modelo ajusta mejor las observaciones, por lo que se puede concluir que los modelos escogidos son adecuados para describir las variaciones de pH con la concentración para ambos grupos de soluciones.

Ahora se muestra el gráfico de regresión para ambos casos:

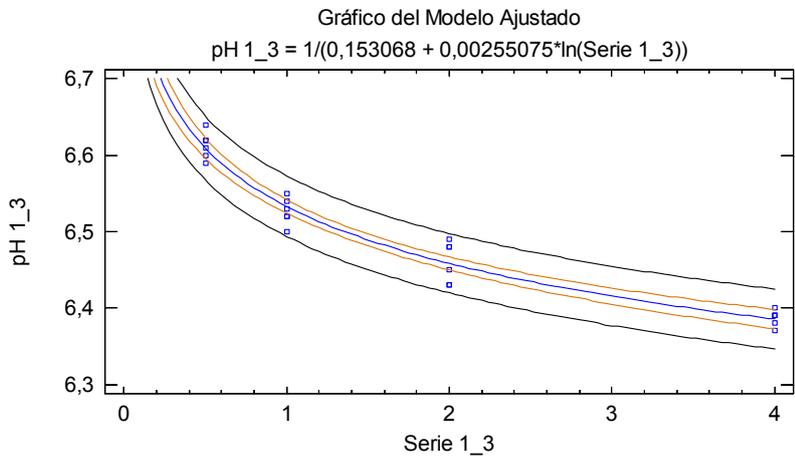


Figura 5-15 Regresión Lineal pH 1-3 vs ln (concentración 1-3)

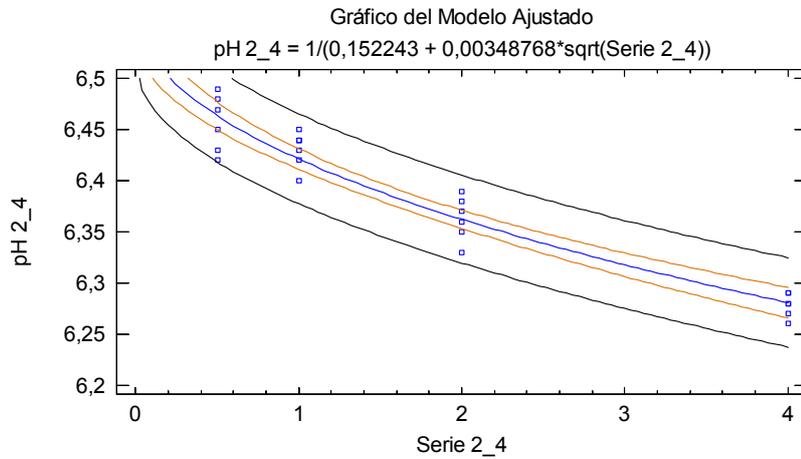


Figura 5-16 Regresión Lineal pH 2-4 vs sqrt (concentración 2-4)

Ahora que se tienen las gráficas, ya se puede apreciar que a pesar de que las relaciones no son iguales, en general, la tendencia es que un aumento de la concentración da una disminución del pH.

Como los análisis de regresión se basan en ANOVA, se deben verificar los residuos para ambas regresiones:

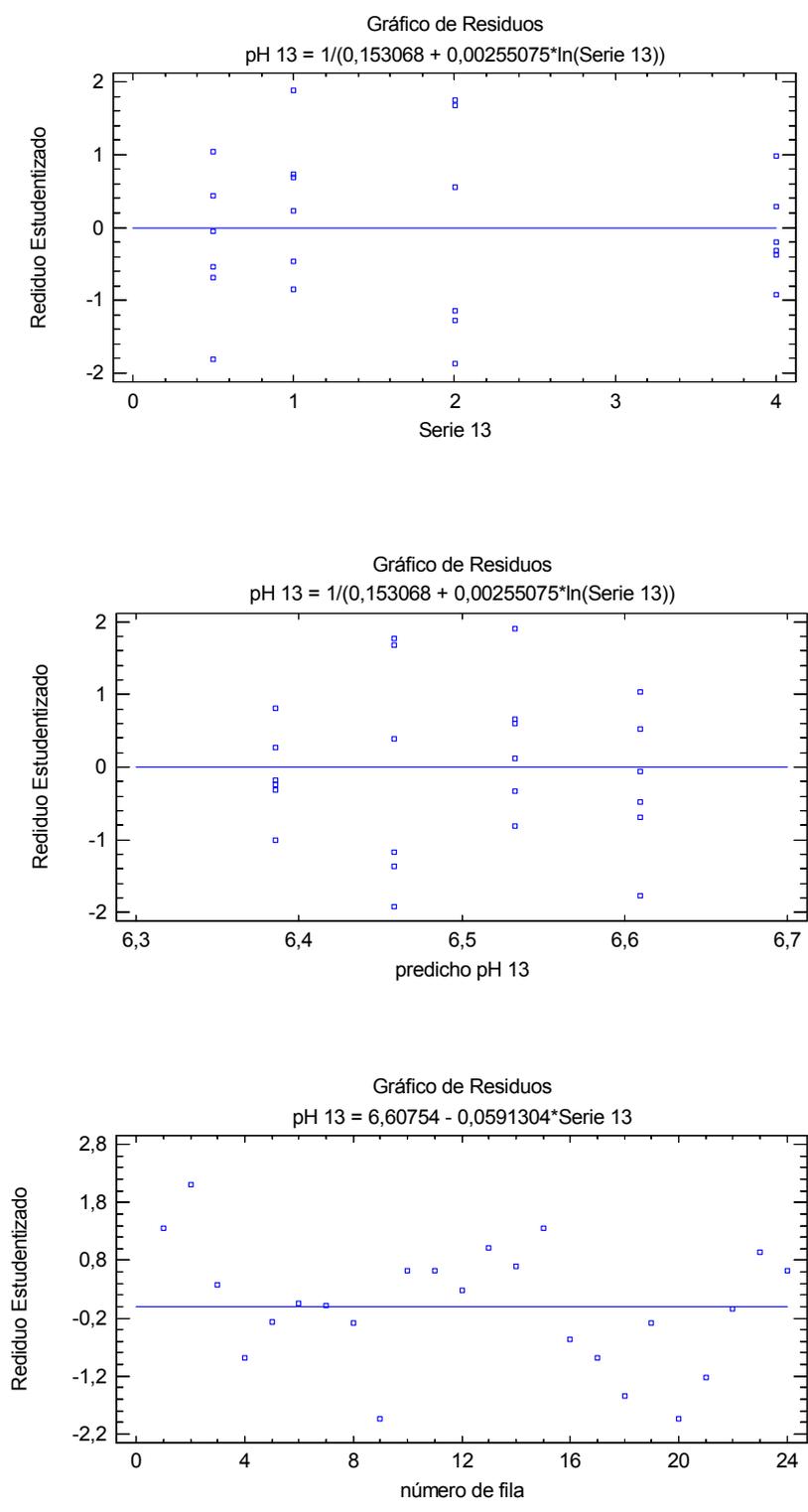


Figura 5-17 Gráficas de residuos de la regresión lineal pH 1-3 vs ln (concentración 1-3)

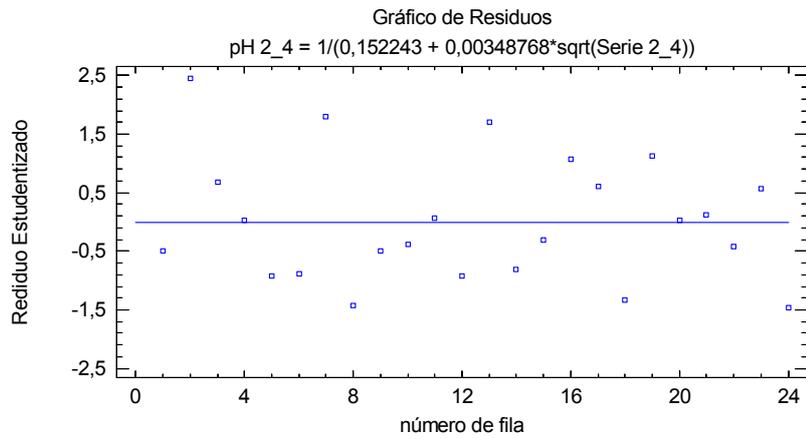
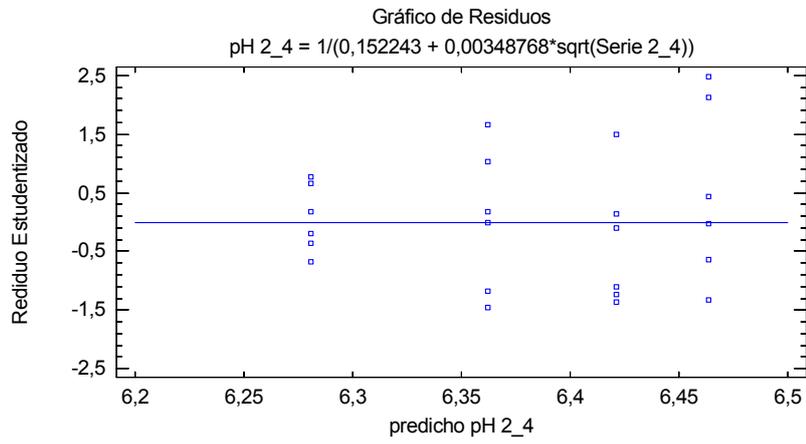
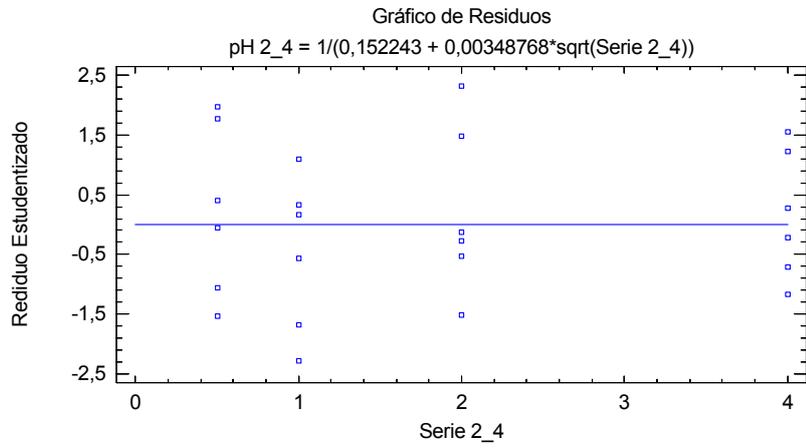


Figura 5-18 Gráfico de residuos regresión lineal pH 2-4 vs sqrt (concentración 2-4)

Al observar las gráficas de los residuos, se puede notar que no se viola ninguno de los supuestos requeridos por ANOVA, ya que la distribución de los residuos es en general al azar, por lo que no hay correlación temporal, lo cual se puede verificar con el valor p del estadístico de Durbin-Watson. Los últimos resultados para presentar en esta sección y que pueden ser de utilidad para los resultados de conductividad son los cálculos de la carga del WPC a los pH's de las soluciones. Estas cargas se calcularon a partir de la ecuación presentada en el capítulo 2 y se redondearon al entero más cercano. Así mismo, se calculan las cargas promedio de cada concentración para facilitar las comparaciones; los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5-37 Carga en función del pH para las series

Concentración (%)	pH S1	Z S1	pH S2	Z S2	pH S3	Z S3	pH S4	Z S4
0.5	6.62	-3	6.42	3	6.61	-3	6.48	1
0.5	6.64	-4	6.45	2	6.6	-2	6.47	2
0.5	6.59	-2	6.47	2	6.62	-3	6.49	1
Promedio concentración 0.5%	6.62	-3	6.45	3	6.61	-3	6.48	1
1	6.52	0	6.4	4	6.53	0	6.4	4
1	6.54	-1	6.41	4	6.52	0	6.43	3
1	6.55	-1	6.43	3	6.5	1	6.41	4
Promedio concentración 1%	6.54	0	6.41	4	6.52	0	6.41	4
2	6.49	1	6.38	5	6.48	1	6.33	7
2	6.48	1	6.39	5	6.43	3	6.35	6
2	6.43	3	6.37	5	6.45	2	6.36	6
Promedio concentración 2%	6.47	2	6.38	5	6.45	2	6.35	6
4	6.39	5	6.29	8	6.37	5	6.26	9
4	6.39	5	6.28	9	6.4	4	6.28	9
4	6.38	5	6.29	8	6.39	5	6.27	9
Promedio concentración 4%	6.39	5	6.29	8	6.39	5	6.27	9

Al analizar con cuidado la tabla, es evidente la similitud en las cargas de la serie 1 y 3, así como la similitud entre las cargas de la serie 2 y 4, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos previamente. También, si se observa con cuidado, se puede notar que dentro de una misma serie, un cambio en el pH de aproximadamente 0.03 unidades da un cambio unitario en la carga. A partir de los promedios, se puede llegar a tres conclusiones; la primera es una reiteración de lo obtenido anteriormente: conforme aumenta la concentración disminuye el pH de las soluciones, la segunda es que conforme disminuye el pH aumenta la carga positiva y la tercera es que un aumento en la concentración da un aumento en la carga.

El aumento en la carga positiva por el aumento en la concentración, se puede explicar tomando en cuenta las propiedades ácido-base revisadas en el capítulo 1. Las proteínas del WPC, al formar soluciones acuosas, liberan iones H^+ como producto de su disociación de acuerdo a los equilibrios ácido-base expuestos en el capítulo 1. Si se examinan los pK_a 's de la tabla del capítulo 2 y se plantean los equilibrios ácido-base correspondientes, los aminoácidos superficiales que contribuyen con carga positiva, los cuales

casi en su totalidad se componen por grupos amino, no presentan disociación a los pH's de las soluciones; mientras que los aminoácidos contribuyentes con carga negativa, los cuales en su mayoría son grupos carboxilo, están en su forma aniónica por la disociación (excepto por los grupos que presentan un pKa mayor que el pH de las soluciones, los cuales son neutros).

Al aumentar la concentración de WPC, aumenta la concentración de H^+ por la disociación de los grupos carboxilo en la superficie, dándose así la disminución del pH con la concentración, mientras que los grupos amino se pueden protonar por dos vías: ya sea por el agua (de acuerdo a su equilibrio ácido-base) o por los protones liberados por los grupos carboxilo. En este punto se debe mencionar que, tanto la cantidad de grupos amino que se encuentren protonados como la cantidad de grupos carboxilos disociados, dependen del estado de equilibrio del sistema y éste depende de la concentración, lo que explica la carga del WPC, ya que de acuerdo a las tablas, si se suman todos los aminoácidos que contribuyen a la carga positiva y a la carga negativa de acuerdo a los pH de las soluciones, el WPC debería tener carga neta negativa, ya que el número de grupos carboxilo disociados es mayor a los grupos amino protonados, sin embargo, la evidencia muestra que es al contrario: la cantidad de grupos carboxilo disociados es menor a la de los amino protonados. A mayor concentración de WPC mayor cantidad de iones H^+ liberados y mayor es la carga positiva, debido a que aumenta la cantidad de grupos amino protonados y la carga neta del WPC va de negativa a positiva al aumentar la concentración, pasando por el punto isoeléctrico, el cual según los resultados obtenidos se encuentra alrededor de 6.52.

Las siguientes gráficas son para ilustrar la variación de la carga con el pH y con la concentración de WPC:

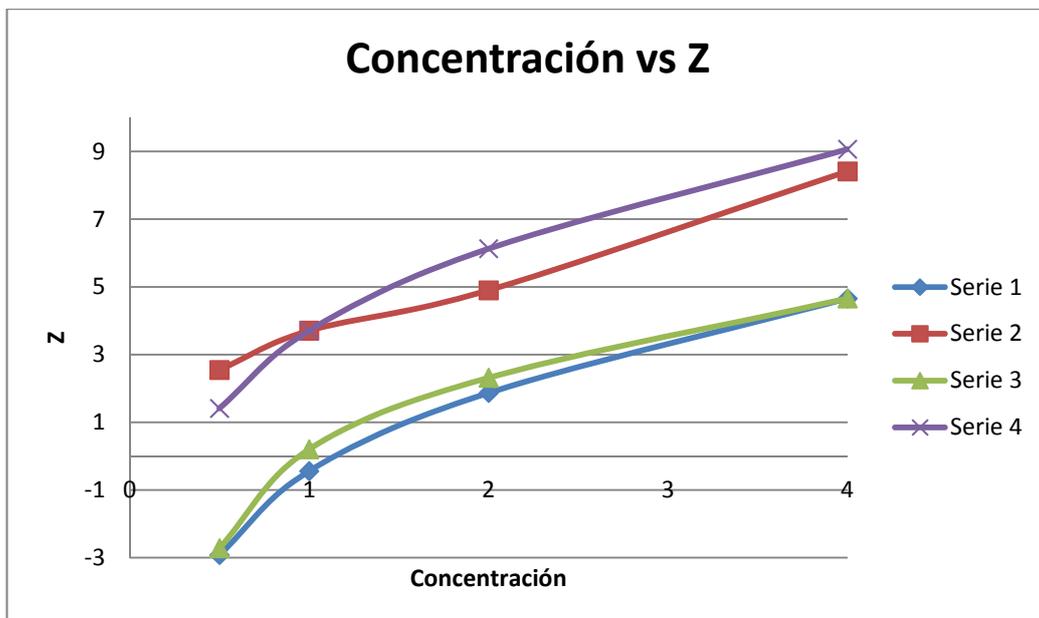


Figura 5-19 Concentración vs carga

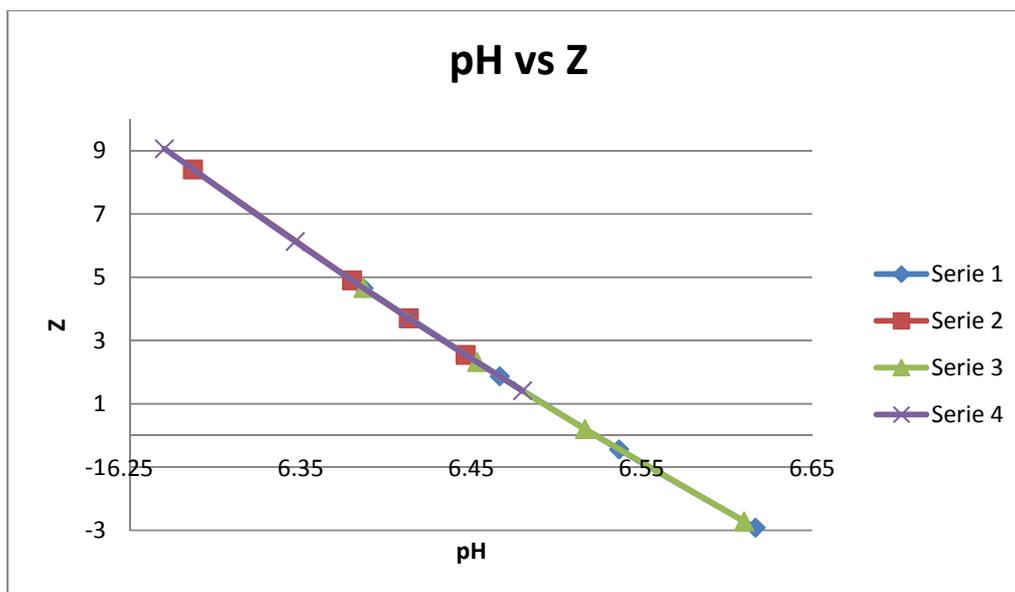


Figura 5-20 pH vs carga

Como se puede observar, la gráfica de la carga en función de la concentración reitera los resultados obtenidos con el análisis de pH: las series 1 y 3 forman un grupo homogéneo y las series 2 y 4 forman otro grupo homogéneo. La variación de la carga con el pH es prácticamente lineal en el intervalo de pH dado por las concentraciones utilizadas. Estos resultados de la carga dan cuenta de la presencia de iones en la solución, lo que servirá para la discusión de los resultados de conductividad, además de que apoya que la formación de la DCE en el WPC se da por el mecanismo de disociación de grupos superficiales.

Como se menciono anteriormente, la preparación de las soluciones es un factor determinante y que tiene mucho impacto sobre los resultados experimentales. La diferencia más notable en el procedimiento de preparación se dio en la solución concentrada, ya que aunque el agua estaba por debajo de su punto de ebullición, la temperatura no fue siempre la misma; además, la velocidad de agitación se variaba conforme fuese necesario para completar la disolución, por lo que no se mantuvo constante o se siguió un programa para aumentar gradualmente las revoluciones del agitador. Estos parámetros no fueron controlados básicamente por no considerarlos significativos en la preparación.

Sin embargo, es muy posible que la razón por la que la temperatura fue un factor importante, es que un aumento de ésta haya afectado el grado de hidratación del WPC, es decir, la esfera de solvatación que se forma por la interacción del agua con las proteínas, ya que, como se ha mencionado, la temperatura puede modificar la estructura de una proteína, por lo que conforme la estructura va volviéndose menos rígida por el aumento de temperatura, se modifica la cantidad de moléculas de agua que pueden interaccionar con la proteína, además de que también cambian el número y tipo de aminoácidos expuestos al disolvente, lo que cambia el número de grupos ionizables en la superficie modificando a su vez a la esfera de solvatación. Ya que estos grupos poseen propiedades ácido-base, una exposición mayor de éstos

modificaría la cantidad de iones en el medio, ya sea porque hay mas grupos que se puede disociar o que pueden interaccionar con el ion hidronio, ocasionando las diferencias observadas.

La velocidad de agitación también puede ser un factor importante, ya que en los sistemas dispersos, el tamaño de partícula se ve afectado por la agitación; en el caso del WPC, el tamaño de las partículas agregadas al encontrarse como polvos, cambia no sólo por el contacto con el disolvente, sino además por la agitación, es decir, la agitación también puede influir en la esfera de solvatación por medio de la formación de agregados entre las diferentes fracciones del WPC. Estos agregados también modifican su tamaño con la temperatura y se debe agregar lo explicado anteriormente del cambio en la estructura proteica por la temperatura, por lo que ambos factores tienen efectos significativos de acuerdo al análisis estadístico.

Además, aunque el procedimiento de dilución es relativamente sencillo, no se puede descartar que las variaciones entre las mismas concentraciones de las diferentes series, se haya producido por un error en el procedimiento de dilución. Sin embargo, dado que la división fue en dos grupos homogéneos, cada uno con dos series, es más probable que los factores determinantes hayan sido la temperatura y la velocidad de agitación.

5.4 Resultados y Análisis de resultados de la determinación de la conductividad

En la sección anterior, ya se ha explicado el origen de la variable de bloque al preparar las soluciones y la razón de usar un diseño de bloques aleatorizados durante la experimentación. Dado que las mismas soluciones utilizadas en la sección de pH son con las que se obtienen los datos de conductividad, se aplicó el mismo orden aleatorio generado anteriormente y se aplicará el mismo procedimiento de análisis. Los resultados obtenidos, de acuerdo a la aleatorización, se muestran a continuación:

Tabla 5-38 Resultados de las mediciones de conductividad

Serie	Concentración (% m/v)	Conductividad Específica (Scm ⁻¹)
1	2	0,000949
1	4	0,001777
1	0,5	0,000313
1	2	0,000945
1	2	0,000938
1	4	0,001767
1	1	0,000514
1	4	0,001753
1	1	0,000515
1	0,5	0,000307
1	0,5	0,000305
1	1	0,000509
2	4	0,00181
2	0,5	0,000283
2	0,5	0,000279
2	4	0,001791
2	1	0,000527
2	2	0,000972
2	0,5	0,000282
2	2	0,00096
2	4	0,001782
2	2	0,000969
2	1	0,000529
2	1	0,000525
3	2	0,000923
3	1	0,000452
3	0,5	0,000249
3	1	0,000446
3	0,5	0,000252
3	4	0,001603
3	2	0,000925
3	2	0,00092
3	1	0,000451
3	4	0,001617
3	0,5	0,00026
3	4	0,001617
4	2	0,000927
4	0,5	0,000251
4	0,5	0,000248
4	1	0,000486
4	2	0,000923
4	0,5	0,000254
4	4	0,001675
4	4	0,00167
4	2	0,000919
4	1	0,000492
4	4	0,001657
4	1	0,000489

Como ya se ha mencionado, para que el diseño por bloques aleatorizados pueda utilizarse la variable de bloque no debe interactuar con el tratamiento. Para asegurar esta condición se debe analizar la tabla ANOVA del diseño, la cual se muestra a continuación:

Tabla 5-39 Análisis de Varianza para conductividad - Suma de Cuadrados Tipo III para el diseño de bloques completamente aleatorizados

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:concentración	0,0000144709	3	0,00000482364	111798,53	0,0000
B:BLOQUE	5,67449E-8	3	1,8915E-8	438,40	0,0000
INTERACCIONES					
AB	2,87629E-8	9	3,19587E-9	74,07	0,0000
RESIDUOS	1,38067E-9	32	4,31458E-11		
TOTAL (CORREGIDO)	0,0000145578	47			

El valor p para la interacción indica que ésta es significativa, teniéndose que descartar el diseño de bloques aleatorizados para el análisis estadístico al igual que con los datos de pH. Por esta razón, el análisis estadístico se realiza como el de la sección anterior, esperando, por consistencia que los grupos formados sean los mismos que en los resultados de pH. Igual que en la sección anterior, se realizan las pruebas de Bartlett para asegurar los requisitos de homocedasticidad y normalidad:

Tabla 5-40 Prueba de Bartlett. Concentraciones de cada serie

Concentración	Estadístico de Prueba	Valor-P
0.05%	1,29533	0,633996
1%	1,06892	0,931595
2%	1,23383	0,707611
4%	1,1017	0,886932

Los valores p muestran que en todos los casos se cumple la prueba de Bartlett, por lo que se pueden realizar los ANOVA y las pruebas de rangos múltiples. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5-41 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 0.5%

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	6,52292E-9	3	2,17431E-9	138,05	0,0000
Intra grupos	1,26E-10	8	1,575E-11		
Total (Corr.)	6,64892E-9	11			

Tabla 5-42 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 0.5%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Concentracion05	Casos	Media	Grupos Homogéneos
0,5 (4)	3	0,000251	X
0,5 (3)	3	0,000253667	X
0,5 (2)	3	0,000281333	X
0,5 (1)	3	0,000308333	X

Tabla 5-43 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 1%

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,02796E-8	3	3,42653E-9	407,11	0,0000
Intra grupos	6,73333E-11	8	8,41667E-12		
Total (Corr.)	1,03469E-8	11			

Tabla 5-44 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 1%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Concentracion1	Casos	Media	Grupos Homogéneos
1 (3)	3	0,000449667	x
1 (4)	3	0,000489	x
1 (1)	3	0,000512667	x
1 (2)	3	0,000527	x

Tabla 5-45 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 2%

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3,995E-9	3	1,33167E-9	57,69	0,0000
Intra grupos	1,84667E-10	8	2,30833E-11		
Total (Corr.)	4,17967E-9	11			

Tabla 5-46 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 2%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Concentracion2	Casos	Media	Grupos Homogéneos
2 (3)	3	0,000922667	x
2 (4)	3	0,000923	x
2 (1)	3	0,000944	x
2 (2)	3	0,000967	x

Tabla 5-47 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 4%

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	6,47102E-8	3	2,15701E-8	172,10	0,0000
Intra grupos	1,00267E-9	8	1,25333E-10		
Total (Corr.)	6,57129E-8	11			

Tabla 5-48 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 4%

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Concentracion4	Casos	Media	Grupos Homogéneos
4 (3)	3	0,00161233	x
4 (4)	3	0,00166733	x
4 (1)	3	0,00176567	x
4 (2)	3	0,00179433	x

Todos los ANOVA muestran que la variable de bloque es significativa y las pruebas de rangos múltiples indican, contrario a lo esperado, que de las 4 concentraciones sólo 2 forman el mismo grupo homogéneo y éste no es igual a los observados en los resultados de pH. Debido a que las 4 concentraciones de las series 3 y 4 no forman un mismo grupo, se debe analizar cada serie de forma individual, ya que aunque se puede formar un grupo con las series 3 y 4 para realizar un ANOVA, la combinación de datos que provienen de diferentes grupos puede causar la pérdida de la homocedasticidad invalidando el ANOVA. Lo último por hacer para validar las conclusiones de este análisis es revisar las gráficas de residuos:

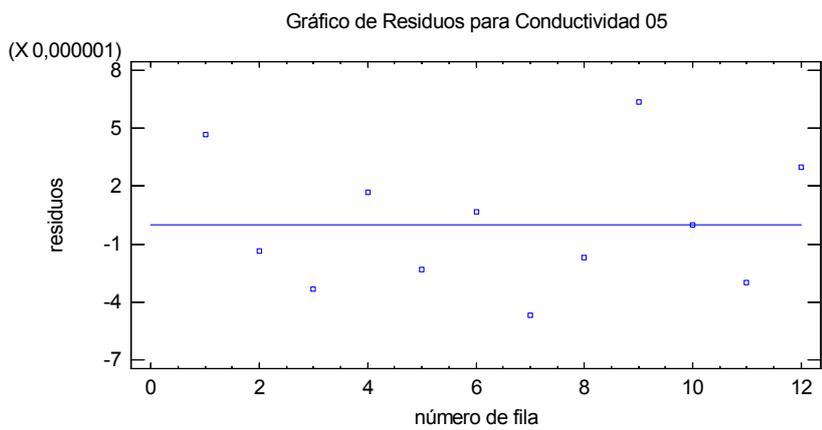
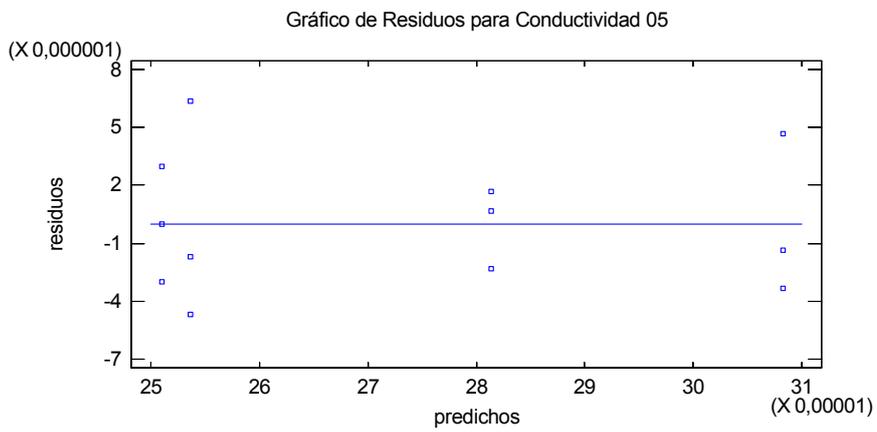
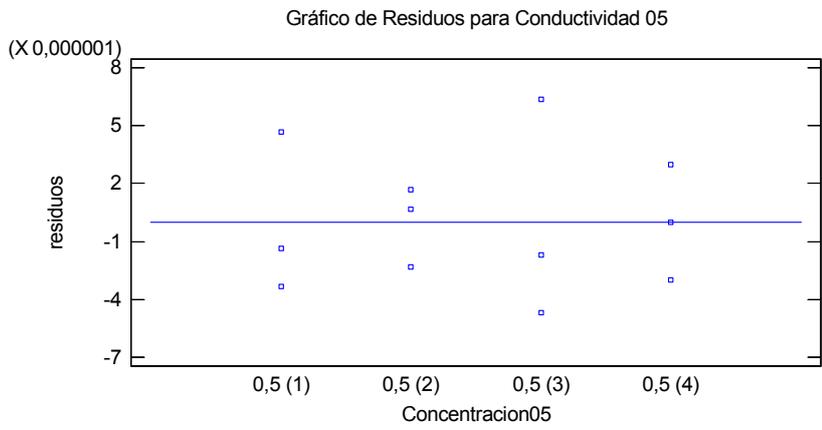


Figura 5-21 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 0.5%

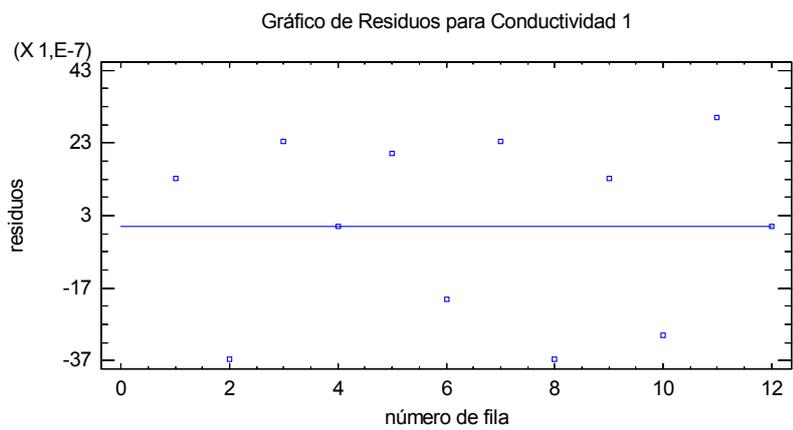
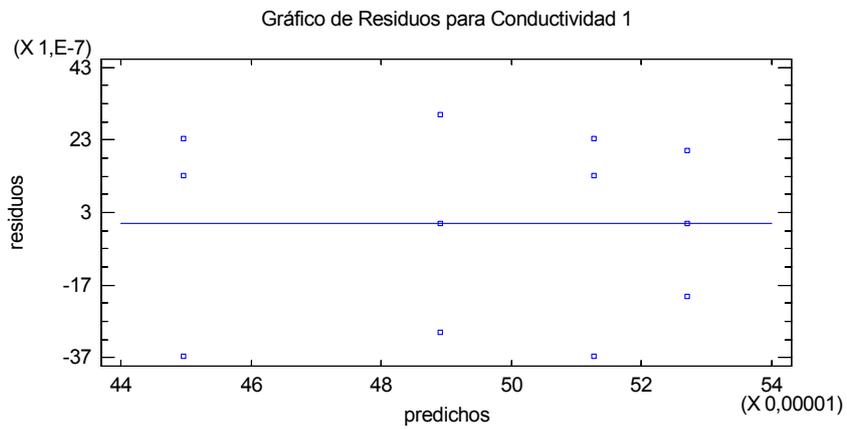
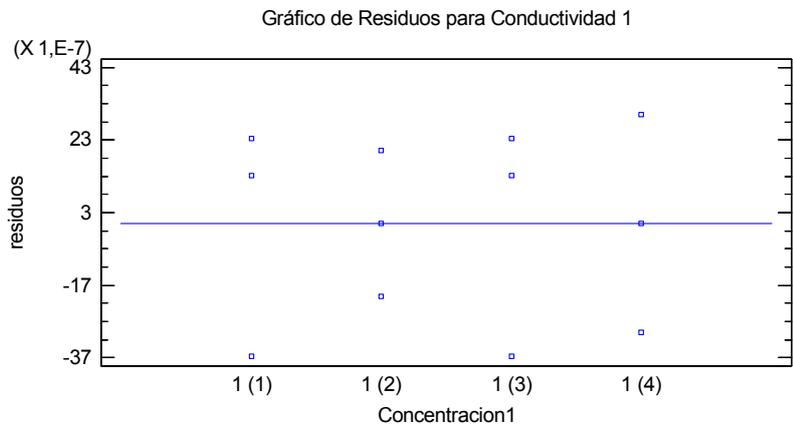


Figura 5-22 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 1%

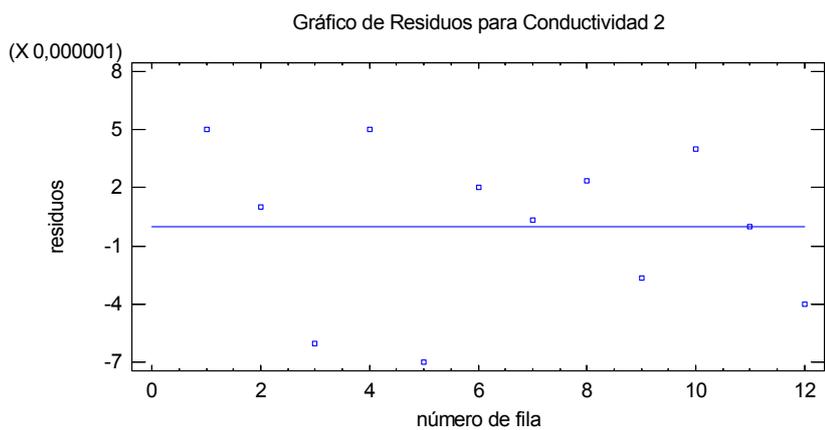
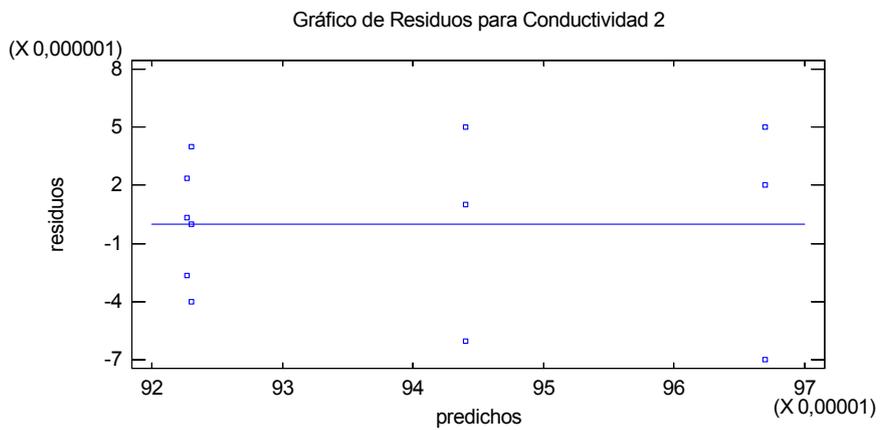
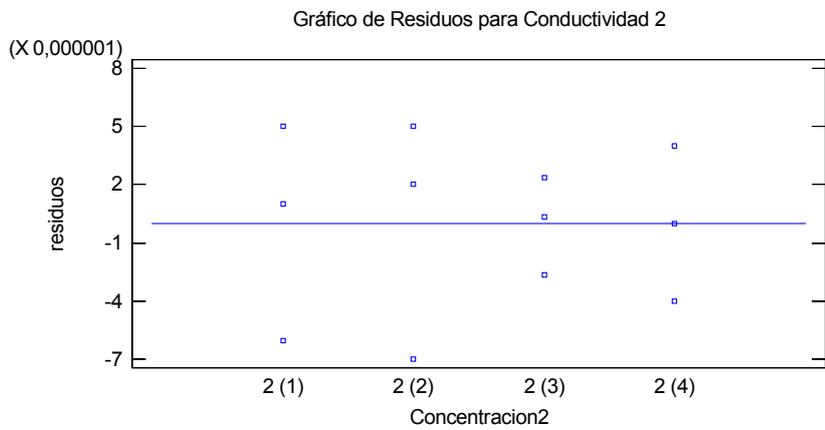


Figura 5-23 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 2%

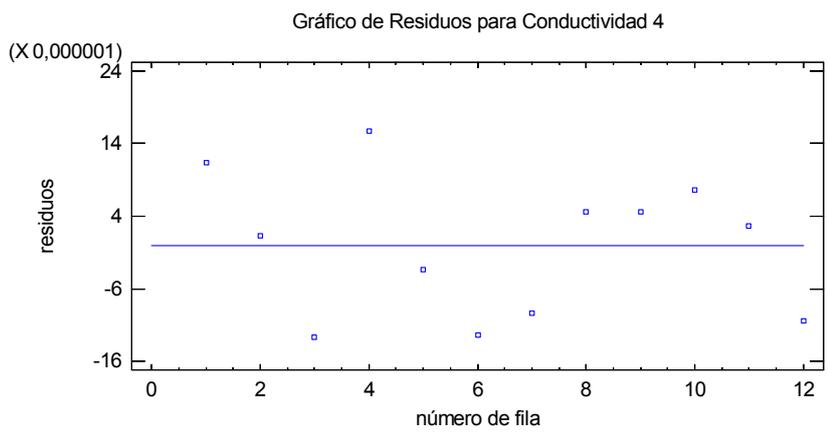
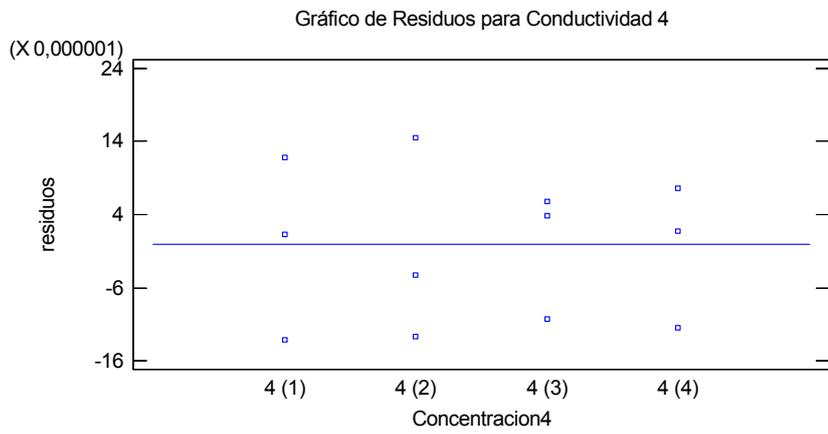
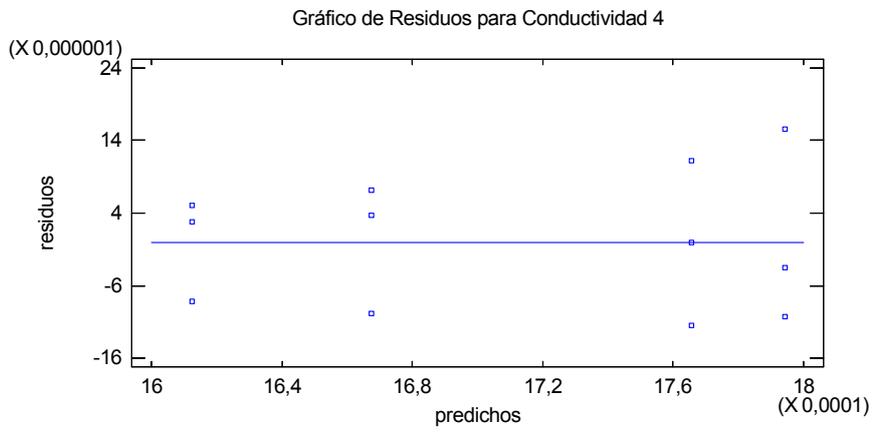


Figura 5-24 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 4%

Se puede observar que en todos los casos, los residuos no siguen un patrón, si no que se distribuyen de forma aleatoria, por lo que las conclusiones obtenidas son válidas.

En base a las conclusiones del análisis realizado, se procede a realizar los ANOVA para cada serie, siendo el primer paso la prueba de Bartlett, cuyos resultados se presentan a continuación:

Serie	Estadístico de Prueba	Valor-P
1	1,7016	0,318256
2	3,26358	0,0496327
3	1,48234	0,456425
4	1,64486	0,348358

Los valores p obtenidos muestran que las series 1, 3 y 4 cumplen con los requisitos de homocedasticidad y normalidad. La serie 2 no cumple con la prueba de Bartlett, por lo que está incumpliendo ya sea el requisito de normalidad o el de homocedasticidad, sin embargo, se puede saber si la serie es homocedástica realizando una prueba de Levene. La prueba de Levene, se diferencia de la Bartlett, en que los datos no necesariamente deben seguir una distribución normal, por lo que si se cumple la prueba de Levene, se puede inferir que los datos de la serie 2 son homocedásticos pero no siguen una distribución normal. El resultado de la prueba de Levene se muestra a continuación:

Serie	Estadístico de Prueba	Valor-P
2	1,48406	0,29071

El valor p de la prueba de Levene muestra que en efecto se cumple la homocedasticidad, por lo que es el requerimiento de normalidad el que no se cumple. Esto se puede deber a un error sistemático, el cual puede originarse por no seguir adecuadamente el procedimiento (como por ejemplo la limpieza adecuada del electrodo antes de realizar una nueva medición), también puede ser un error por el equipo (error instrumental) o bien puede ser producto del factor de preparación, aunque es difícil poder asignar este hecho a un tipo de error en concreto.

Dado que la serie 2 no cumple con el requisito de normalidad, no es necesario realizar el ANOVA con esos datos. Por otro lado, los ANOVA para las series 1, 3 y 4 si se pueden realizar y los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5-49Tabla ANOVA para Conductividad por Serie 1

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3,75063E6	3	1,25021E6	24513,91	0,0000
Intra grupos	408,0	8	51,0		
Total (Corr.)	3,75104E6	11			

Tabla 5-50 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad por Serie 1

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Concentracion1</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
0,5	3	308,333	x
1	3	512,667	x
2	3	944,0	x
4	3	1765,67	x

Tabla 5-51 Tabla ANOVA para Conductividad por Serie 3

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3,28734E6	3	1,09578E6	38336,28	0,0000
Intra grupos	228,667	8	28,5833		
Total (Corr.)	3,28756E6	11			

Tabla 5-52 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad por Serie 3

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Concentracion3</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
0,5	3	253,667	x
1	3	449,667	x
2	3	922,667	x
4	3	1612,33	x

Tabla 5-53 Tabla ANOVA para Conductividad por Serie 4

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3,48381E6	3	1,16127E6	38601,82	0,0000
Intra grupos	240,667	8	30,0833		
Total (Corr.)	3,48405E6	11			

Tabla 5-54 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad por Serie 4

Método: 95,0 porcentaje LSD			
<i>Concentracion4</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
0,5	3	251,0	x
1	3	489,0	x
2	3	923,0	x
4	3	1667,33	x

Como era de esperarse, los ANOVA muestran que un cambio en la concentración tiene influencia sobre la conductividad y esto se da en todos los casos. Las pruebas de rangos múltiples apoyan estas conclusiones, ya que cada concentración es un grupo homogéneo al analizar cada serie de soluciones.

Para validar el análisis se debe verificar que las gráficas de residuos no sigan ningún patrón:

Gráfico de Residuos para Conductividad1

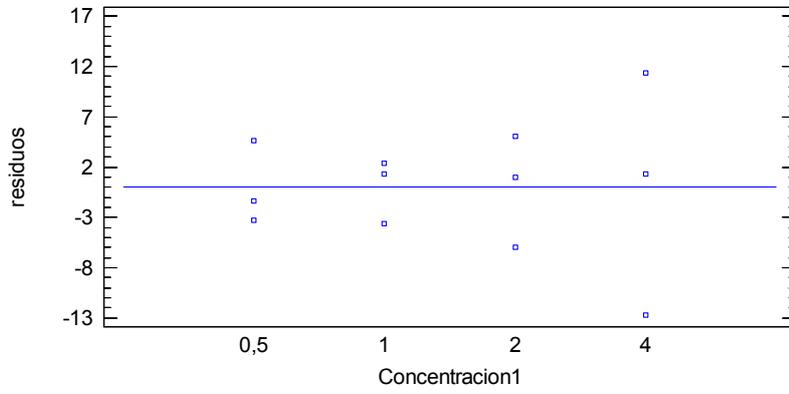


Gráfico de Residuos para Conductividad1

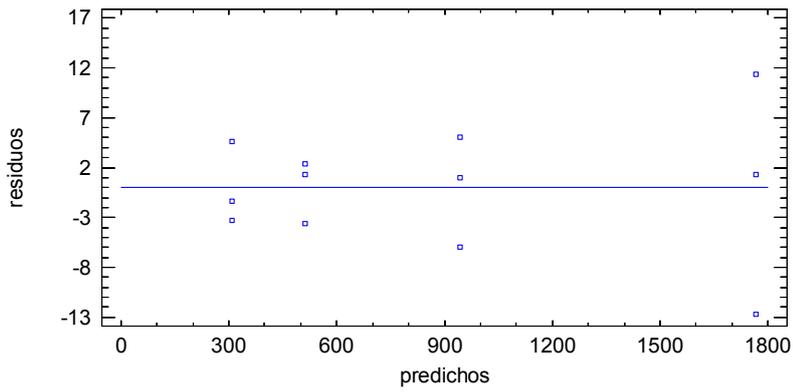


Gráfico de Residuos para Conductividad1

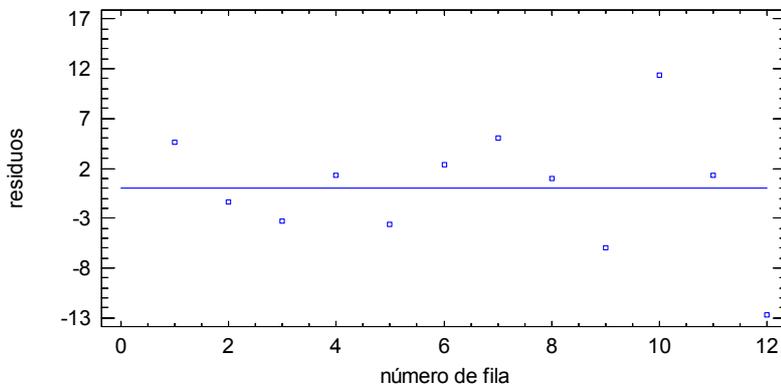


Figura 5-25 Gráficas de residuos de conductividad para serie 1

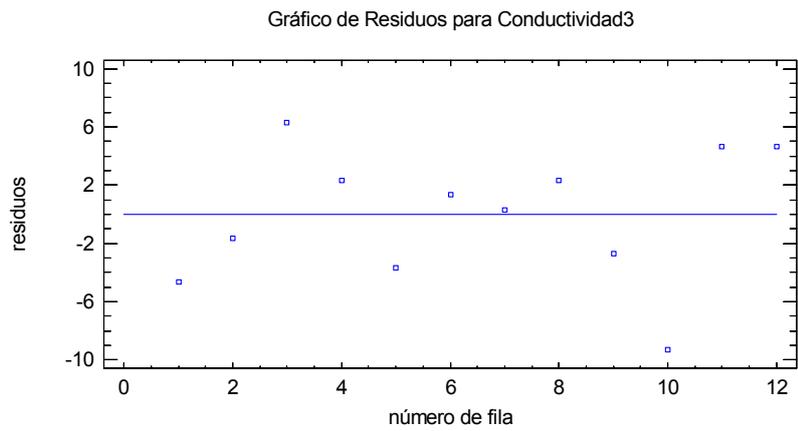
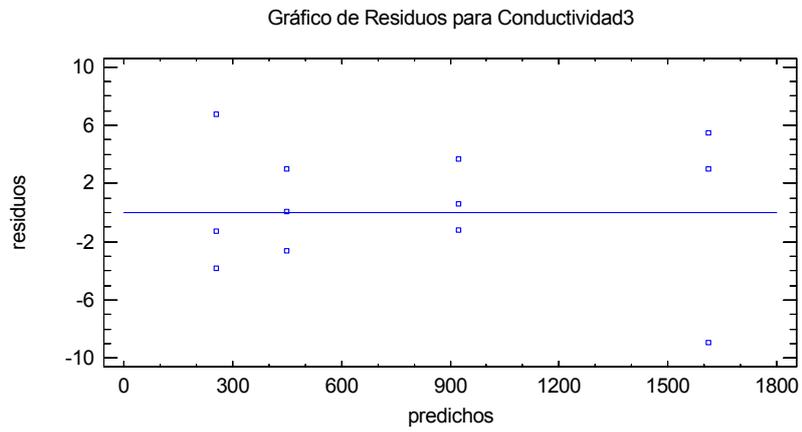
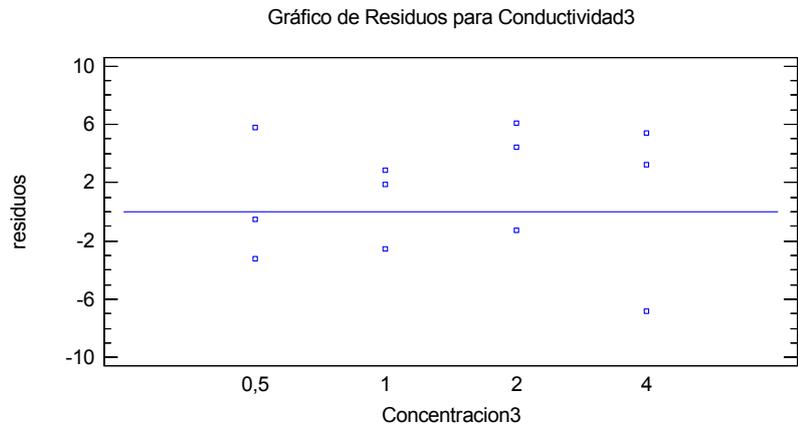


Figura 5-26 Gráficas de residuos de conductividad para serie 3

Gráfico de Residuos para Conductividad4

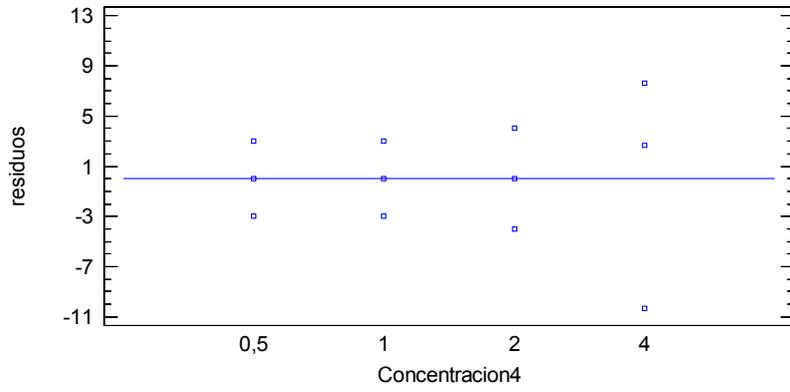


Gráfico de Residuos para Conductividad4

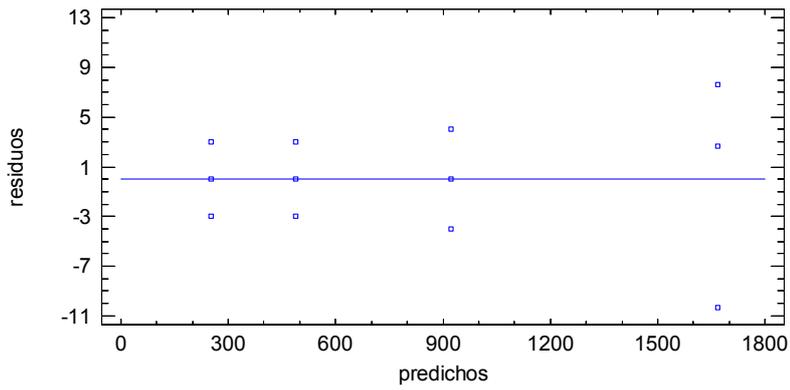


Gráfico de Residuos para Conductividad4

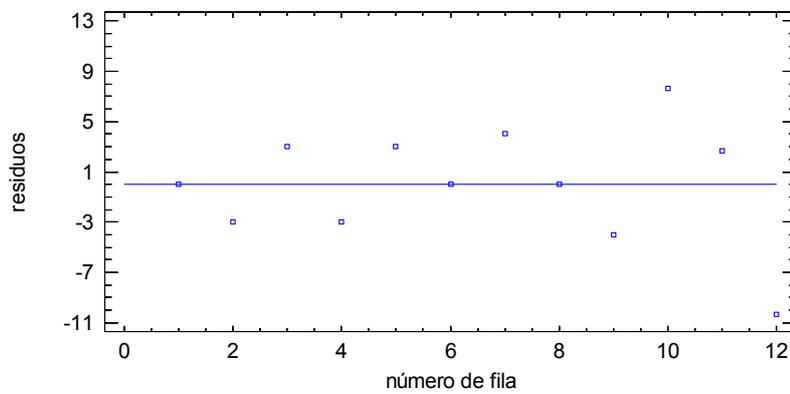


Figura 5-27 Gráficas de residuos de conductividad para serie 4

En las gráficas de residuos no hay ningún patrón observable que viole los supuestos de ANOVA, por lo que las conclusiones son válidas.

Lo siguiente es obtener la relación entre conductividad y concentración, para lo cual se sigue el mismo procedimiento utilizado en la sección anterior, sin embargo, en general, no hay una relación lineal entre conductividad y concentración, por lo que no sería raro encontrar que en este caso tampoco hay una relación lineal; dado que no existen grupos homogéneos de datos, se debe hacer una regresión por separado para cada serie analizada con los ANOVA. Igualmente, lo más probable es que los modelos que describen la relación en cada serie sean diferentes. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5-55 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 1

Coefficientes				
	<i>Mínimos Cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Intercepto	0,00010071	0,00000436458	23,0744	0,0000
Pendiente	0,000417043	0,00000189362	220,236	0,0000

Tabla 5-56 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. Conductividad vs. Concentración serie 1

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	0,00000375026	1	0,00000375026	48503,88	0,0000
Residuo	7,73188E-10	10	7,73188E-11		
Carencia de Ajuste	3,65188E-10	2	1,82594E-10	3,58	0,0775
Error Puro	4,08E-10	8	5,1E-11		
Total (Corr.)	0,00000375104	11			

Coeficiente de Correlación = 0,999897
 R-cuadrada = 99,9794 por ciento
 Error estándar del est. = 0,00000879311
 Error absoluto medio = 0,00000658213
 Estadístico Durbin-Watson = 0,67255 (P=0,0022)
 Ecuación de la línea recta:
 Conductividad 1 = 0,00010071 + 0,000417043*Concentración

Tabla 5-57 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 3

Coefficientes				
	<i>Mínimos Cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Intercepto	0,0000793333	0,0000203887	3,89104	0,0030
Pendiente	0,000389467	0,00000884587	44,0281	0,0000

Tabla 5-58 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. Conductividad vs. Concentración serie 3

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0,00000327069	1	0,00000327069	1938,47	0,0000
Residuo	1,68725E-8	10	1,68725E-9		
Carencia de Ajuste	1,66439E-8	2	8,32193E-9	291,15	0,0000
Error Puro	2,28667E-10	8	2,85833E-11		
Total (Corr.)	0,00000328756	11			

Coeficiente de Correlación = 0,997431
 R-cuadrada = 99,4868 por ciento
 Error estándar del est. = 0,0000410762
 Error absoluto medio = 0,0000322
 Estadístico Durbin-Watson = 1,39208 (P=0,1404)
 Ecuación de la línea recta:
 Conductividad 3 = 0,0000793333 + 0,000389467*Concentración

Tabla 5-59 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 4

Coeficientes				
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	0,0000798551	0,0000148157	5,38991	0,0003
Pendiente	0,000401455	0,00000642793	62,4548	0,0000

Tabla 5-60 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. Conductividad vs. Concentración serie 4

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0,00000347515	1	0,00000347515	3900,60	0,0000
Residuo	8,90926E-9	10	8,90926E-10		
Carencia de Ajuste	8,6686E-9	2	4,3343E-9	144,08	0,0000
Error Puro	2,40667E-10	8	3,00833E-11		
Total (Corr.)	0,00000348405	11			

Coeficiente de Correlación = 0,998721
 R-cuadrada = 99,7443 por ciento
 Error estándar del est. = 0,0000298484
 Error absoluto medio = 0,0000239623
 Estadístico Durbin-Watson = 2,14075 (P=0,5929)
 Ecuación de la línea recta:
 Conductividad 4 = 0,0000798551 + 0,000401455*Concentración

Los resultados para los valores p de las regresiones muestran que, a pesar de que el parámetro R² es alto en todos los casos, al revisar los valores p de las pruebas de carencia de ajuste, el modelo lineal es adecuado sólo para la serie 1, mientras que para la serie 3 y 4 se deben buscar modelos alternativos. Las pruebas de modelos alternativos son:

Tabla 5-61 Comparación de Modelos Alternos. Conductividad vs. Concentración para serie 3

<i>Modelo</i>	<i>Correlación</i>	<i>R-Cuadrada</i>
Multiplicativa	0,9987	99,74%
Raíz Cuadrada Doble	0,9982	99,64%
Doble Inverso	0,9977	99,54%
Lineal	0,9974	99,49%
Cuadrado Doble	0,9971	99,42%
Raíz Cuadrada de X	0,9959	99,18%
Raíz Cuadrada-Y Log-X	0,9917	98,35%
Cuadrado de Y	0,9916	98,32%
Logarítmico-Y Raíz Cuadrada-X	0,9859	97,19%
Raíz Cuadrada de Y	0,9836	96,76%
Logaritmo de X	0,9717	94,42%
Cuadrado de X	0,9659	93,31%
Cuadrado-Y Raíz Cuadrada-X	0,9650	93,12%
Log probit	0,9600	92,16%
Curva S	-0,9573	91,65%
Logístico	0,9545	91,10%
Exponencial	0,9544	91,09%
Raíz Cuadrada-X Cuadrado-X	0,9299	86,47%
Cuadrado-Y Log-X	0,9146	83,65%
Log-Y Cuadrado-X	0,8785	77,18%
Inversa de X	-0,8655	74,91%
Inversa de Y	-0,8606	74,07%
Cuadrado-Y Inversa de X	-0,7683	59,03%
Inversa-Y Cuadrado-X	-0,7505	56,32%

Tabla 5-62 Comparación de Modelos Alternos. Conductividad vs. Concentración para serie 4

<i>Modelo</i>	<i>Correlación</i>	<i>R-Cuadrada</i>
Doble Inverso	0,9999	99,98%
Multiplicativa	0,9996	99,92%
Raíz Cuadrada Doble	0,9991	99,83%
Lineal	0,9987	99,74%
Cuadrado Doble	0,9986	99,72%
Raíz Cuadrada de X	0,9962	99,24%
Raíz Cuadrada-Y Log-X	0,9937	98,75%
Cuadrado de Y	0,9894	97,90%
Raíz Cuadrada de Y	0,9845	96,92%
Logarítmico-Y Raíz Cuadrada-X	0,9840	96,83%
Logaritmo de X	0,9717	94,42%
Cuadrado de X	0,9699	94,08%
Curva S	-0,9662	93,35%
Cuadrado-Y Raíz Cuadrada-X	0,9610	92,34%
Log probit	0,9576	91,71%
Logístico	0,9513	90,49%
Exponencial	0,9512	90,48%
Raíz Cuadrada-X Cuadrado-X	0,9321	86,89%
Cuadrado-Y Log-X	0,9091	82,64%
Log-Y Cuadrado-X	0,8754	76,62%
Inversa de X	-0,8673	75,22%
Inversa de Y	-0,8428	71,03%
Cuadrado-Y Inversa de X	-0,7621	58,08%
Inversa-Y Cuadrado-X	-0,7315	53,51%

Como se puede observar, para la serie 3 el modelo multiplicativo es el que posee mayor valor del parámetro R^2 e igualmente el modelo doble inverso para la serie 4. Realizando las regresiones para ambos modelos se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 5-63 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 3

Coeficientes					
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico		M.A.D.
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P	Estimación
Intercepto	-7,66463	0,0124241	-616,915	0,0000	-7,6707
Pendiente	0,904209	0,0146351	61,7837	0,0000	0,897007

NOTA: intercepto = $\ln(a)$

Tabla 5-64 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste para serie 3

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	5,89223	1	5,89223	3817,23	0,0000
Residuo	0,0154359	10	0,00154359		
Carencia de Ajuste	0,0142717	2	0,00713586	49,04	0,0000
Error Puro	0,00116418	8	0,000145522		
Total (Corr.)	5,90767	11			

Coeficiente de Correlación = 0,998693
R-cuadrada = 99,7387 por ciento
Error estándar del est. = 0,0392885
Error absoluto medio = 0,031789
Estadístico Durbin-Watson = 2,19822 (P=0,6774)
Ecuación del modelo ajustado:
Conductividad 3 = $\exp(-7,66463 + 0,904209 \cdot \ln(\text{Concentración}))$
 $\ln(\text{Conductividad } 3) = -7,66463 + 0,904209 \cdot \ln(\text{Concentración})$

Tabla 5-65 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 4

Coeficientes				
	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	115,162	11,0791	10,3945	0,0000
Pendiente	1933,88	9,61361	201,161	0,0000

Tabla 5-66 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste para serie 4

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	2,01603E7	1	2,01603E7	40465,58	0,0000
Residuo	4982,09	10	498,209		
Carencia de Ajuste	64,2149	2	32,1074	0,05	0,9494
Error Puro	4917,88	8	614,735		
Total (Corr.)	2,01653E7	11			

Coeficiente de Correlación = 0,999876
R-cuadrada = 99,9753 por ciento
Error estándar del est. = 22,3206
Error absoluto medio = 11,9089
Estadístico Durbin-Watson = 1,87351 (P=0,4035)

Para los modelos alternativos, los valores p de las tablas ANOVA siguen mostrando una fuerte correlación de las variables para ambas series. La prueba de carencia de ajuste para la serie 3 muestra que a pesar del cambio de modelo y de su alto valor de R^2 , no es adecuado para describir los datos y de hecho, ninguno de los modelos sugeridos son capaces de pasar la prueba de carencia de ajuste. Debido a que ningún

modelo es capaz de realizar el ajuste se puede optar por lo siguiente: conservar el modelo más sencillo para representar los datos a pesar de la falta de ajuste o bien se puede prescindir de la serie 3, conservando sólo a la serie 1 y 4 para futuras discusiones.

Lo más adecuado sería prescindir de la serie, ya que al no disponer de un modelo capaz de representar adecuadamente los datos, se pueden llegar a conclusiones erróneas de la dependencia entre ambas variables, por lo que ésta opción es la más viable para evitar las posibles discordancias durante la discusión. Sin embargo, esta decisión provoca que se descarten la mitad de los datos experimentales, por lo que las conclusiones que se realicen, a pesar de ser válidas pierden solidez

Para validar el análisis de regresión para las series 1 y 4 se realiza el análisis de los residuos:

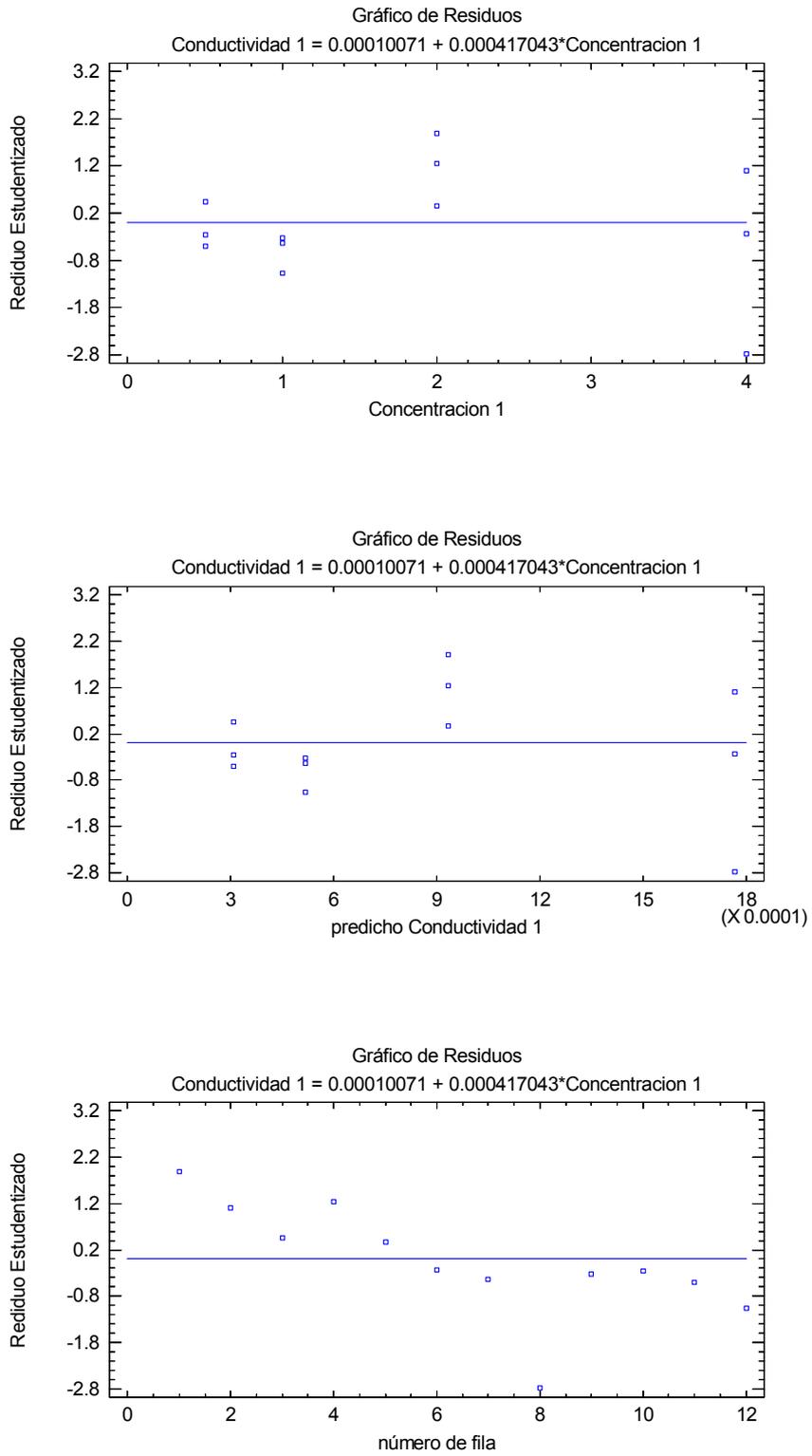


Figura 5-28 Gráficas de residuos de la regresión lineal conductividad serie 1 vs concentración

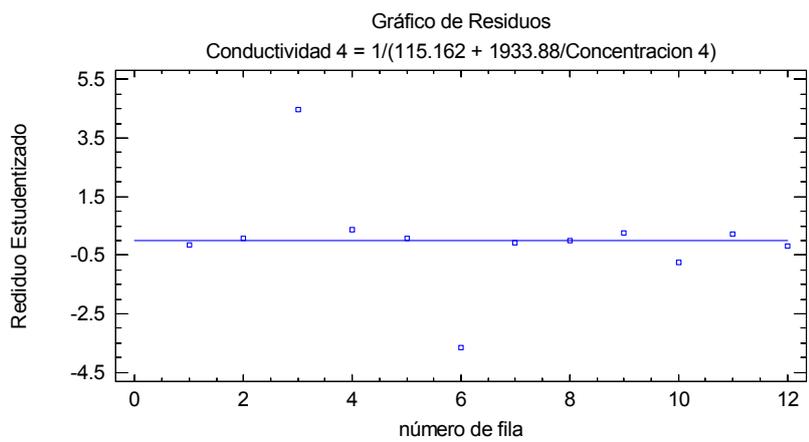
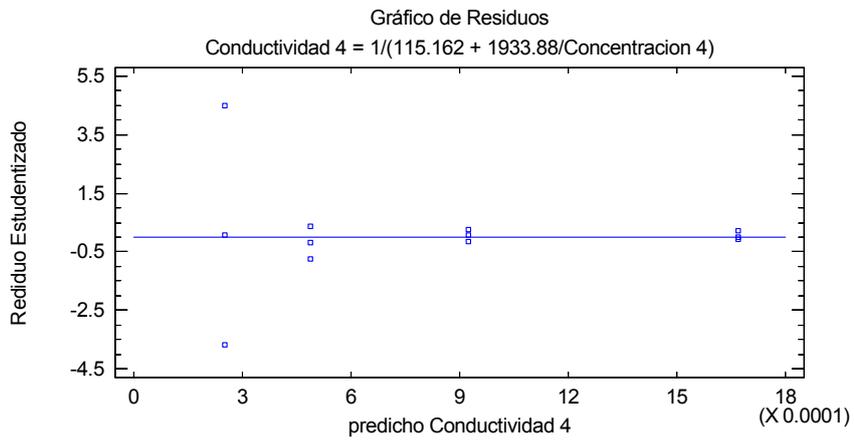
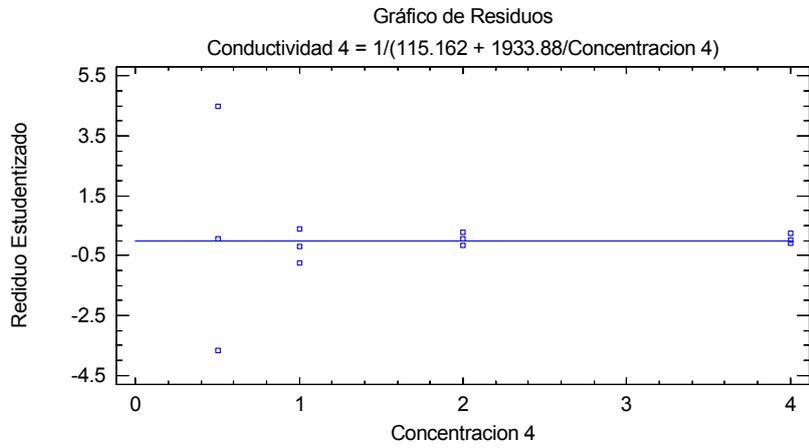


Figura 5-29 Gráficas de residuos de la regresión lineal conductividad serie 4 vs 1/concentración

Se puede ver que los residuos cumplen con los requisitos necesarios para validar el análisis.

La dependencia de la conductividad específica con la concentración, como se puede ver no es nada sencilla y como se esperaba, no se cumple el modelo lineal, sin embargo, se pudieron obtener los modelos para representar la dependencia, sin embargo, la dependencia no es la misma, dado que las series de soluciones son diferentes; todas las pruebas estadísticas sugieren que las diferencias observadas se deben nuevamente al modo de preparación de las soluciones. Como se mencionó en el análisis de resultados de la parte de determinación de pH, las diferencias en la preparación pudieron haber causado diferencias en las esferas de solvatación y en la disociación e interacción con el medio de los grupos superficiales. Estas diferencias, aunque no afectaron demasiado los resultados de pH, en el caso de conductividad se puede ver una mayor influencia, pues este fenómeno es mucho más sensible a la composición e interacciones iónicas que el pH. Primeramente, como el ion que juega el papel más importante (por el pH) es el ion hidronio, el hecho de que se hayan visto afectadas las esferas de solvatación afecta el mecanismo de conductividad de este ion (mecanismo de Grotthuss) por la diferente distribución de las moléculas de agua cerca de la superficie, además, también es posible que haya habido un cambio en la distribución de los iones o de los sitios iónicos en la superficie de la proteína, por lo que la conductividad se modifica de manera substancial, explicando las variaciones observadas.

De conocerse la concentración molar de las soluciones (lo cual en este caso no es trivial dada la naturaleza de las proteínas y que el WPC es una mezcla), se podría calcular la conductividad molar (de cada especie, pues no se puede hablar de una concentración global en una mezcla como el WPC) y con ello se podría revisar el ajuste con la ley de Kohlrausch para electrolitos fuertes, para conocer si las proteínas del WPC se comportan como un electrolito fuerte o la ley de dilución de Ostwald para electrolitos débiles, con la cual se podría obtener un pKa para cada proteína y uno para la mezcla, lo que sería muy útil para caracterizar las propiedades ácido-base del sistema, además de que daría un parámetro muy importante para el estudio de los sistemas acuosos de WPC, sin embargo, tomando en cuenta que las proteínas son polielectrólitos se debería obtener más de un pKa, por lo que la constante que se pueda obtener, correspondería a un equilibrio de disociación global en lugar de un equilibrio de disociación simple.

Sin embargo, lo útil de estos datos es observar que en efecto, un aumento en la concentración da un aumento en la conductividad, reafirmando que las proteínas en solución sufren disociación de sus grupos superficiales, que la DCE se forma por estos iones y que la proteína adquiere una carga neta, por lo que es una partícula conductora. Sabiendo conductora a la partícula, de lo discutido anteriormente, ya se sabe cómo será un campo eléctrico en sus cercanías, pudiéndose obtener información, al menos cualitativa, de la deformación de la DCE y así al menos teorizar el comportamiento de la constante dieléctrica con la concentración.

Ya se ha hecho mención de que la constante dieléctrica de un sistema disperso está dada por diferentes contribuciones dependientes de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Para la siguiente discusión, supongamos se aplica a las soluciones de WPC un campo eléctrico a una frecuencia lo suficientemente baja para que la constante dieléctrica se encuentre si no en su valor más alto, por lo menos este cerca de su máximo y así tengan lugar todos los procesos de polarización revisados en el capítulo 3.

Con el aumento en la concentración, de acuerdo a lo revisado, se espera la compresión de las capas difusas de las DCE de todas las proteínas debido al aumento en el número de más iones, los cuales al buscar formar su propia atmósfera iónica comprimen la DCE al reducir el espesor sobretodo de la capa difusa. Esto a su vez provoca una disminución en el valor del número de Duhkin en la contribución de la capa difusa, por lo que el coeficiente dipolar decrece; sin embargo, esto no significa que la constante dieléctrica decrezca con la concentración (a niveles bajos y moderados), ya que el sistema ahora tiene un número mayor de partículas polarizables, con lo que las contribuciones al coeficiente dipolar total aumentan, además se tiene la contribución del disolvente y además una contribución adicional del disolvente ligado a estos iones, el cual por la presencia del campo del ion al que se encuentra ligado es más fácilmente polarizable que el disolvente libre. Por lo tanto, la polarizabilidad global del sistema aumenta, lo que significa un aumento en la constante dieléctrica con la concentración. Sin embargo, si la concentración aumenta demasiado, la constante dieléctrica debe disminuir, ya que ahora las DCE's de las partículas dispersadas se vuelven muy delgadas y su polarización ocurre con mayor facilidad, además de que las interacciones atractivas aumentan por la disminución del potencial ζ acercando a las partículas dispersadas. Conformen las partículas se acerquen unas a otras, empezaran a impedir los flujos difusivos de la polarización de concentración entre ellas, además de que las zonas que quedaban deficientes de iones durante la polarización pueden empezar a interactuar con la zona rica en iones de una partícula vecina, lo que minimiza la polarización del sistema. Hay que señalar que los aumentos en la concentración causan un desplazamiento de las frecuencias de relajación, porque ahora los tiempos necesarios para que ocurra un proceso de polarización cambian. En general, se necesitará menos tiempo para que un proceso llegue al estado estacionario, ocasionando un desplazamiento hacia frecuencias mayores.

El máximo de concentración al que se puede llegar antes de que comience una disminución de la constante dieléctrica depende del sistema en consideración, lo que se puede adelantar con el WPC es que, dado que es una mezcla en la que puede haber asociaciones, este máximo se consiga relativamente rápido (concentraciones alrededor al 10% m/v). También es importante señalar que el pH del sistema disperso será muy importante al momento de evaluar la constante dieléctrica, porque la alta movilidad del ion hidronio puede causar que los tiempos requeridos para la polarización sean menores (alterando la posición de las frecuencias de relajación), además de que puede tener una alta contribución a la conductividad superficial.

Bibliografía

- (1) Atkins, P.W. (1999). *Química Física* (pp.707, 708, 743). Barcelona: Ediciones Omega
- (2) Bockris, J.O' M. & Reddy, A.K.N. (2002). *Modern Electrochemistry, Vol. 1: Ionics* (pp.569-571). (2° ed.) Nueva York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- (3) Ellison, W.J. (2007). Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0-25 THz and the Temperature Range 0-100 °C. *Journal of Phys. Chem. Ref. Data*, 36(1), pp.1-18

6. Conclusiones y Prospectivas

En este punto, ya es posible concluir con base en los resultados obtenidos, si se han cumplido los objetivos propuestos. Al igual que en el capítulo anterior, las conclusiones están divididas de acuerdo a los apartados experimentales. Así mismo, en los casos donde sea necesario, se han hecho sugerencias sobre la experimentación para trabajos futuros.

6.1 Conclusiones del puente de Schering

Del análisis de resultados de la determinación de la constante dieléctrica del agua a diferentes frecuencias utilizando el puente de Schering construido, se puede concluir que las mediciones de la parte real de la constante dieléctrica tienen un nivel de precisión apenas aceptable, disminuyendo la confiabilidad del método. Por ello, no es recomendable realizar las mediciones en las dispersiones de suero de leche.

Los resultados experimentales para la parte imaginaria de la constante y la tangente de pérdidas, muestran diferencias bastante apreciables entre los valores teóricos y los experimentales, debido a que las ondas de la muestra y de referencia no estaban perfectamente en fase. Esto hace al puente un método poco confiable en la determinación de ambas cantidades. Debido a que esas diferencias son muy apreciables, el puente construido no debe ser utilizado en la medición de la tangente de pérdidas y la parte imaginaria de la constante.

De esto también se concluye que existe la necesidad de rediseñar el puente y que así se convierta en un método confiable para realizar la medición de los tres parámetros.

6.1.1 Prospectivas del puente de Schering

Entre las prospectivas para la implementación del puente se tiene la necesidad de realizar un mayor número de mediciones y manejar un intervalo de frecuencias más amplio para evaluar mejor la capacidad del puente como técnica de medición, ya que entre mayor sea el número de mediciones realizadas mejor se puede estimar el error, lo que es de suma importancia para establecer su confiabilidad en la obtención de la constante dieléctrica, aunque los resultados obtenidos hasta el momento muestran que el puente de Schering es capaz de determinar la parte real de la constante dieléctrica con un nivel aceptable de precisión. Por ello, es necesario mejorar tanto la instrumentación del puente como la metodología en general antes de que pueda ser utilizado para la determinación de constantes dieléctricas en las dispersiones de suero de leche.

Además, se debe también señalar, que la ventaja de manejar un intervalo más amplio de frecuencias, radica en que se puede extraer más información de la experimentación, contemplar efectos que con la

experimentación realizada no se pueden estimar y estimar el rango de frecuencias en las que esta técnica es aplicable.

En cuanto a la instrumentación del puente, lo primero que se debe hacer es utilizar un osciloscopio de mayor resolución, ya que el osciloscopio analógico que se utilizó no permite ampliar la escala lo suficiente para poder visualizar diferencias pequeñas entre la onda de entrada y la de salida sin ampliar una zona específica de la onda, es decir, el osciloscopio utilizado permite visualizar escalas pequeñas, pero al hacerlo se enfoca solamente en una parte de la onda, sin tener oportunidad de observar otro segmento de la misma, lo que es importante al momento de igualar las ondas, sobretodo en la cresta; si se pudiese utilizar un osciloscopio que permita visualizar diferentes segmentos de la onda al cambiar la escala (en especial de la cresta) se podría ubicar mejor el punto de equilibrio, lo que mejoraría mucho la precisión del método haciéndolo más confiable para la determinación de la parte real de constantes dieléctricas. En lo que respecta a la modificación de la experimentación para medir efectos que no se contemplaron originalmente, se hará una discusión más adelante, ya que primero se discutirán el resto de los resultados obtenidos.

Hasta este punto, si solo se desea la determinación de la parte real de la constante dieléctrica, no es necesario modificar el puente construido. Pero si se desea determinar también la parte imaginaria y la tangente de pérdidas de forma confiable, se debe rediseñar el puente, ya que los valores de capacitancia que se necesitan para alcanzar el punto de equilibrio son tan pequeños que los componentes electrónicos disponibles comercialmente no permiten acercarse a dichos valores. El problema de rediseñar el puente no es trivial y se debe hacer un diseño bastante cuidadoso para obtener un buen resultado. Dada la gran cantidad de experimentos que deberían realizarse si el diseño del puente se hace en base a ensayo y error, se recomienda la utilización de un diseño experimental que ayude a reducir la cantidad de experimentación necesaria y que maximice la información que se puede obtener. Para esta parte de la experimentación se recomienda seguir usando al agua como dieléctrico patrón.

El rango de frecuencias en las que se va a operar el puente es un parámetro fundamental que se debe de definir para poder diseñar de forma efectiva el puente; en este aspecto, se recomienda utilizar 4 frecuencias diferentes: 2 en la región de kHz y 2 en la región de MHz (la amplitud de los intervalos dentro de cada región se deja a elección del experimentador). Con estas frecuencias y la función de interpolación para el agua, se pueden calcular la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, para con éstas calcular la tangente de pérdidas, la capacitancia y resistencia del condensador problema (ya que se hayan fijado la geometría y dimensiones para éste).

A partir de este punto se vuelve prudente utilizar un diseño experimental, ya que es necesario establecer el rango de valores tanto para la resistencia como para el condensador variable. Para ello, se utilizan resistencias y condensadores patrón de diversos valores, con los que se calculan los valores de resistividad y capacitancia que adoptan los componentes variables para lograr el equilibrio del puente (por

supuesto es necesario calcular la resistencia y capacitancia de la muestra); se recomiendan 4 valores para ambos componentes patrón. De esta forma se tienen 3 variables (frecuencia, condensador y resistencia patrón) con 4 niveles cada una, lo que daría un diseño factorial 4^3 para un total de 64 experimentos, con los cuales se pueden determinar los parámetros óptimos de operación del puente. Los valores que deben adoptar la resistencia y el condensador variables se deben calcular para cada uno de los experimentos utilizando los valores de la resistencia y capacitancia de la muestra (calculadas previamente), para así fijar el rango de operación de estos dos componentes y ver si están disponibles en el mercado (esto también ayudaría a descartar experimentos que no son realizables por la falta de los componentes necesarios).

Esto se puede hacer, debido a que como se conocen los valores de la resistencia y capacitancia de la muestra, cuando se fijan los valores de la resistencia y condensador patrón, se fijarán automáticamente los valores de la resistencia y condensador variables, los cuales se calculan con las ecuaciones del balance del puente como se hizo en el caso de la parte de la imaginaria de la constante dieléctrica en el análisis de resultados.

Regresando a la parte del diseño experimental, debido a que el diseño se debe cuando menos triplicar para obtener buenos estimadores del error aleatorio y de efectos de interacción, el número de experimentos se eleva a 192. Si todos los experimentos son realizables, la cantidad de experimentación a efectuar es elevada, por lo que sería prudente reducirla mediante un diseño factorial fraccional. Cuando se tenga terminada la experimentación, el análisis de los resultados es en base a un ANOVA multifactorial, además de que es posible determinar efectos de interacción entre las variables y su relevancia.

Otro diseño experimental que puede ser usado y que permitiría manejar un rango más amplio de valores para la resistencia y el condensador patrón, sin necesidad de incrementar el número de frecuencias, es un método de superficie de respuesta, ya que con éste se puede ampliar la experimentación como se considere prudente.

Ya que se hayan podido establecer los valores óptimos de la resistencia y condensador patrón, así como el efecto de las frecuencias en los resultados que se pueden obtener del puente, éste se puede aplicar a las dispersiones de suero de leche (o cualquier dieléctrico que se desee). Tanto el diseño factorial, ya sea completo o fraccional, como el método de superficies de respuesta y su análisis se pueden realizar utilizando el STATGRAPHICS, donde inclusive se puede generar un orden aleatorio para llevar a cabo la experimentación.

6.2 Conclusiones de la determinación de la constante dieléctrica en dispersiones de suero de leche

De esta parte no se tienen datos que ayuden a concluir sobre el objetivo propuesto debido a que el puente no puede ser utilizado con confianza para la determinación de la constante en las dispersiones. Esto fuerza a la conclusión de que no se cumple con el objetivo propuesto.

6.2.1 Prospectivas para la determinación de la constante dieléctrica en dispersiones de suero de leche

Dentro de las prospectivas para esta parte de la experimentación, se puede sugerir un diseño experimental adecuado para llevarla a cabo una vez que se rediseñe de forma adecuada el puente y se asegure la confiabilidad del método.

Dado que la constante dieléctrica es una función de la frecuencia del campo aplicado y de la concentración del suero de leche, se deben estudiar estas dos variables y relación. Esto conlleva a replantear el objetivo inicialmente propuesto en este trabajo proponiéndose el siguiente:

- Determinar la constante dieléctrica de dispersiones de suero de leche a diferentes concentraciones y su dependencia con la frecuencia.

Las frecuencias a las que se realicen las determinaciones de la constante dieléctrica deben ser las mismas que se utilizaron cuando se determinó la viabilidad del puente, es decir, se debe trabajar con las mismas frecuencias con las que se determinó la constante dieléctrica del agua. Esto se debe a que sólo para esas frecuencias se tienen estimadores del error y se tiene evidencia estadística de la confiabilidad del puente, por lo que no se pueden asegurar los resultados fuera de dichas frecuencias. Si se desea trabajar con frecuencias diferentes, se debe determinar la constante dieléctrica del agua con las frecuencias de interés y realizar el análisis estadístico pertinente para estimar el error (aunque esto no implica volver a diseñar el puente, sólo se debe determinar la constante dieléctrica del agua).

Ya que sólo se manejan dos variables, se puede utilizar un diseño factorial n^2 , donde n es el número de niveles que se van a manejar. Ya que se tienen 4 concentraciones, se recomienda trabajar con 4 frecuencias (lo cual coincidentemente es el mismo número de frecuencias utilizadas en el diseño del puente), por lo que el diseño sería 4^2 para un total de 16 experimentos. Dado que para tener buenos estimadores del error y de efectos de interacción, se deben tener más mediciones, se recomienda realizar la experimentación por triplicado, lo que da un total de 48 experimentos, una cantidad bastante razonable, por lo que no se debería tomar un diseño fraccional. Al igual que en la propuesta de diseño del puente, el programa STATGRAPHICS es capaz de generar y analizar el diseño factorial, además de dar un orden aleatorio para los experimentos, por lo que se recomienda utilizar este o cualquier otro programa estadístico como apoyo a la parte experimental.

Si se sigue este procedimiento o uno similar, seguramente los resultados que se obtengan no sólo serán confiables, sino que además proporcionarán más información de la que se podía obtener con la experimentación propuesta originalmente.

6.3 Conclusiones de la parte de determinación de pH

El análisis de resultados para esta parte de la experimentación ayudo a determinar la relación concentración/pH. Se pudieron determinar dos relaciones experimentales debido a que la variabilidad en los datos, los dividen en dos grupos. El análisis de resultados apunta, a que esta división se debe a diferencias en el procedimiento de preparación.

Regresando a las relaciones experimentales encontradas, en ambos casos se tiene que la relación es no lineal y que es inversa, es decir, el pH disminuye conforme aumenta la concentración. Aunque a priori, no se esperaba un comportamiento lineal, es importante remarcar que la dependencia pH/concentración no es sencilla en su naturaleza.

Otro resultado importante de esta parte, fue la determinación de la carga del WPC como función tanto del pH como de la concentración. En esta parte, se observó que el pH puede ser utilizado para calcular la carga de una proteína. Aunque el cálculo es sencillo necesita más información a parte del pH de las soluciones y ésta sólo puede ser obtenida de la estructura de la proteína, por lo que si no se dispone de esta información no se puede realizar el cálculo de la carga.

Se pudo observar, que la dependencia de la carga con la concentración es no lineal y sigue la misma agrupación de datos encontrada en el caso pH/concentración, mostrando una congruencia en la relación carga-pH. Sin embargo, la dependencia entre pH y carga es lineal en el intervalo medido, lo que sugiere una relación más sencilla que cuando se analizan estos factores en función de la concentración, aunque no se debe descartar la posibilidad de que a otros pH's esta relación deje de ser lineal.

En resumen, la experimentación realizada ayuda al cumplimiento de los objetivos planteados y da evidencia que apoya la hipótesis planteada, aunque es necesario corroborar los resultados obtenidos controlando las variables no contempladas en la preparación de soluciones.

6.3.1 Prospectivas para la determinación de pH

Se recomienda que en futuros trabajos, se observe con mucho cuidado la preparación de soluciones estos factores y se pueden tomar acciones para asegurar que las soluciones han sido preparadas correctamente. Un posible curso de acción es preparar una sola solución concentrada, a partir de la cual se preparan 4 soluciones al 5% con las cuales se preparan las concentraciones de 0.5, 1, 2 y 4%. Esto minimizaría la fuente de variación al proceso de dilución y se dejan fuera los demás factores, aunque no por ello se les debe de descuidar. Otra posible solución sería realizar un diseño experimental factorial, en el cual se manejarán diferentes temperaturas y velocidades de agitación para preparar las soluciones al

5%; ya preparadas las soluciones se podría realizar una valoración ácido-base para conocer la concentración real de cada una y con los resultados, se podrían obtener las condiciones óptimas para la preparación de las soluciones. Aunque este procedimiento es más complicado, puede brindar mayor información sobre la interacción de estas dos variables y su influencia en la concentración.

6.4 Conclusiones y perspectivas de la parte de determinación de conductividad específica

Los resultados de la experimentación de conductividad muestran nuevamente la importancia de la preparación de muestras, donde se ha podido obtener la relación de la conductividad específica con la concentración, aunque de acuerdo al análisis estadístico se tienen que desechar datos. Algo de notar en esta parte es que los datos no se agrupan de la misma manera que en el caso de la experimentación de pH, resaltando la posibilidad de que haya sido la preparación de soluciones la que afecte a los resultados.

6.4.1 Prospectivas para la determinación de conductividad

En trabajos futuros, donde se controle adecuadamente la preparación de la muestra, se recomienda realizar nuevamente estas mediciones y poner especial atención hacia lo que apunten los resultados, ya que, si no hubiese nuevamente concordancia entre estos resultados y los de pH se deben considerar explicaciones alternativas para explicar las diferencias en la variabilidad.

La información que se puede obtener de estos resultados es limitada, puesto que los valores de conductividad específica obtenidos solo apuntan a un aumento en la concentración de iones con la concentración de WPC, pero no pueden dar información, por ejemplo, de los procesos de polarización o de la importancia de la conductividad superficial. Tampoco se puede obtener la conductividad molar, dado que para ello se requiere conocer la concentración molar y aunque esto no es imposible para los componentes individuales del WPC, carece de sentido en el caso de una mezcla, por lo que no se puede conocer la conductividad molar y de esa manera se pierde información acerca del comportamiento del WPC como un electrolito. Para poder obtener mayor información de datos de conductividad y poder relacionar ésta con información del comportamiento dieléctrico del WPC, se recomienda realizar mediciones de impedancia con el puente de Schering. Obtenida la impedancia, se puede obtener la admitancia y normalizando por la geometría de la celda, se pueden obtener conductividades complejas, las cuales como se ha revisado anteriormente, ayudan a calcular el coeficiente dipolar y se pueden relacionar directamente con las mediciones de constante dieléctrica. A pesar de estas limitaciones, los datos obtenidos permiten corroborar el mecanismo de formación de la DCE, obtener la relación entre conductividad específica y concentración, también que el aumento de conductividad se da por el aumento en la concentración de iones y que las proteínas del WPC deben ser partículas conductoras, lo que ayuda a establecer el marco en el que ocurren los procesos de polarización de la DCE.

Índice de Tablas

Tabla 1-1 Aminoácidos principales	4
Tabla 1-2 Composición de la leche	15
Tabla 1-3 Composición molar del WPC	20
Tabla 2-1 Sistemas dispersos por estado de agregación.....	22
Tabla 2-2 Punto isoeléctrico de las proteínas del WPC.....	40
Tabla 2-3 Recuento de los grupos con carga positiva	41
Tabla 2-4 Recuento de los grupos con carga negativa	41
Tabla 5-1 Resultados de la medición de la constante dieléctrica del agua	82
Tabla 5-2 Valores experimentales y teóricos de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias	83
Tabla 5-3 Verificación de Varianza para los datos de la parte real de la constante dieléctrica del agua.....	84
Tabla 5-4 ANOVA para Constante dieléctrica por frecuencia	84
Tabla 5-5 Resumen Estadístico para Constante Dieléctrica	87
Tabla 5-6 Prueba de Hipótesis para Constante dieléctrica	87
Tabla 5-7 Resumen Estadístico para constante dieléctrica (sin datos anómalos).....	89
Tabla 5-8 Prueba de Hipótesis para constante dieléctrica del agua (sin datos anómalos).....	89
Tabla 5-9 Resistencias y capacitancias teóricas.....	91
Tabla 5-10 Resultados de las mediciones de pH.....	94
Tabla 5-11 Análisis de Varianza para pH - Suma de Cuadrados Tipo III para el diseño de bloques completamente aleatorizados	95
Tabla 5-12 Prueba de Bartlett. Concentraciones de cada serie	95
Tabla 5-13 Tabla ANOVA para pH por Concentración 0.5%.....	96
Tabla 5-14 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 0.5%.....	96
Tabla 5-15 Tabla ANOVA para pH por Concentración 1%.....	96
Tabla 5-16 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 1%.....	96
Tabla 5-17 Tabla ANOVA para pH por Concentración 2%	96
Tabla 5-18 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 2%	96
Tabla 5-19 Tabla ANOVA para pH por Concentración 4%	96
Tabla 5-20 Pruebas de Múltiple Rangos para pH por Concentración 4%.....	97
Tabla 5-21 Tabla ANOVA para pH 1-3 por Serie 1-3.....	102
Tabla 5-22 Pruebas de Múltiple Rangos para pH 1-3 por Serie 1-3	102
Tabla 5-23 Verificación de Varianza para Serie 1-3	102
Tabla 5-24 Tabla ANOVA para pH 2-4 por Serie 2-4.....	104
Tabla 5-25 Pruebas de Múltiple Rangos para pH 2-4 por Serie 2-4	104
Tabla 5-26 Verificación de Varianza para Serie 1-3.....	104
Tabla 5-27 Regresión Simple - pH 1-3 vs Concentración	106
Tabla 5-28 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste pH 1-3 vs Concentración.....	106
Tabla 5-29 Regresión Simple - pH 2-4 vs Concentración.....	106
Tabla 5-30 Análisis de Varianza con Carencia de ajuste pH 2-4 vs Concentración.....	107
Tabla 5-31 Comparación de Modelos Alternos. pH 1-3 vs concentración.....	108
Tabla 5-32 Comparación de Modelos Alternos pH 2-4 vs concentración.....	108
Tabla 5-33 Regresión Simple - pH 1-3 vs Concentración	109
Tabla 5-34 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. pH 1-3 vs concentración	109
Tabla 5-35 Regresión Simple - pH 1-3 vs Concentración	109
Tabla 5-36 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste pH 2-4 vs concentración	110
Tabla 5-37 Carga en función del pH para las series.....	114
Tabla 5-38 Resultados de las mediciones de conductividad	118
Tabla 5-39 Análisis de Varianza para conductividad - Suma de Cuadrados Tipo III para el diseño de bloques completamente aleatorizados.....	119
Tabla 5-40 Prueba de Bartlett. Concentraciones de cada serie.....	119
Tabla 5-41 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 0.5%.....	119
Tabla 5-42 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 0.5%	119
Tabla 5-43 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 1%	120
Tabla 5-44 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 1%	120
Tabla 5-45 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 2%	120
Tabla 5-46 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 2%	120
Tabla 5-47 Tabla ANOVA para Conductividad vs Concentración 4%	120

Tabla 5-48 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad vs Concentración 4%	120
Tabla 5-49 Tabla ANOVA para Conductividad por Serie 1	125
Tabla 5-50 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad por Serie 1	126
Tabla 5-51 Tabla ANOVA para Conductividad por Serie 3	126
Tabla 5-52 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad por Serie 3	126
Tabla 5-53 Tabla ANOVA para Conductividad por Serie 4	126
Tabla 5-54 Pruebas de Múltiple Rangos para Conductividad por Serie 4	126
Tabla 5-55 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 1	130
Tabla 5-56 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. Conductividad vs. Concentración serie 1	130
Tabla 5-57 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 3	130
Tabla 5-58 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. Conductividad vs. Concentración serie 3	131
Tabla 5-59 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 4	131
Tabla 5-60 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste. Conductividad vs. Concentración serie 4	131
Tabla 5-61 Comparación de Modelos Alternos. Conductividad vs. Concentración para serie 3	132
Tabla 5-62 Comparación de Modelos Alternos. Conductividad vs. Concentración para serie 4	132
Tabla 5-63 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 3	133
Tabla 5-64 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste para serie 3	133
Tabla 5-65 Regresión Simple - Conductividad vs. Concentración para serie 4	133
Tabla 5-66 Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste para serie 4	133

Índice de Figuras

Figura 1-1 Estructura general de un aminoácido	1
Figura 1-2 Estereoisómeros del gliceraldehído	2
Figura 1-1-3 Geometría molecular del enlace peptídico	3
Figura 1-4 Formación del enlace peptídico	3
Figura 1-5 Equilibrios ácido-base de un aminoácido	4
Figura 1-6 Tabla de pKa' s	5
Figura 1-7 Estructura Primaria	6
Figura 1-8 Estructura secundaria alfa-hélice	7
Figura 1-9 Estructura secundaria hoja plegada	8
Figura 1-10 Estructura terciaria	8
Figura 1-11 Fuerzas en la estructura terciaria	10
Figura 1-12 Estructura cuaternaria	11
Figura 1-13 Resumen de estructura proteica	12
Figura 2-1 Movimiento browniano	24
Figura 2-2 Difusión	25
Figura 2-3 Sedimentación	26
Figura 2-4 Doble capa de Helmholtz	29
Figura 2-5 Variación del potencial con la distancia en el modelo de Helmholtz	30
Figura 2-6 Doble capa de Gouy-Chapman	31
Figura 2-7 Variación del potencial con la distancia en modelo de Gouy-Chapman	34
Figura 2-8 Variación de la constante dieléctrica entre la superficie y la solución según el modelo de Stern (por conveniencia solo se representa la primer región)	36
Figura 2-9 Variación del potencial con la distancia en el modelo de Stern-Grahame	37
Figura 2-10 Doble capa de Stern-Grahame	38
Figura 3-1 Corriente Sinusoidal	52
Figura 3-2 Diagrama de un resistor	53
Figura 3-3 Diagrama de un condensador	53
Figura 3-4 Puente de Wheatstone	55
Figura 3-5 Puente de impedancias	56
Figura 3-6 Puente de Schering	57
Figura 3-7 Líneas de campo eléctrico para números de Dukhin bajos y altos	61
Figura 3-8 Esquematación de la parte real de la constante dieléctrica en función de la frecuencia	66
Figura 4-1 Imagen de protoboard	73
Figura 4-2 Osciloscopio	74
Figura 4-3 Generador de funciones	75
Figura 5-1 Montaje del puente de Schering en la protoboard	82

Figura 5-2 Condensador utilizado en las mediciones construido a partir de una celda espectrofotométrica	83
Figura 5-3 Gráfica de residuos vs frecuencia	85
Figura 5-4 Gráfica de residuos vs predichos.....	85
Figura 5-5 Gráficas de residuos vs secuencia	86
Figura 5-6 Gráfica de probabilidad normal para los datos de constante dieléctrica del agua.....	87
Figura 5-7 Diagrama de caja y bigotes para todos los datos de constante dieléctrica del agua.....	88
Figura 5-8 Diagrama de caja y bigotes para los datos de constante dieléctrica del agua descartando datos anómalos.....	89
Figura 5-9 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 0.5%.....	98
Figura 5-10 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 1%.....	99
Figura 5-11 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 2%.....	100
Figura 5-12 Gráficas de residuos para resultados de pH concentración 4%	101
Figura 5-13 Gráficas de residuos para resultados de pH de series 1 y 3	103
Figura 5-14 Gráficas de residuos para resultados de pH de series 2 y 4	105
Figura 5-15 Regresión Lineal pH 1-3 vs ln (concentración 1-3)	110
Figura 5-16 Regresión Lineal pH 2-4 vs sqrt (concentración 2-4).....	111
Figura 5-17 Gráficas de residuos de la regresión lineal pH 1-3 vs ln (concentración 1-3)	112
Figura 5-18 Gráfico de residuos regresión lineal pH 2-4 vs sqrt (concentración 2-4).....	113
Figura 5-19 Concentración vs carga	115
Figura 5-20 pH vs carga.....	116
Figura 5-21 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 0.5%	121
Figura 5-22 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 1%	122
Figura 5-23 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 2%.....	123
Figura 5-24 Gráficas de residuos para conductividad vs concentración 4%.....	124
Figura 5-25 Gráficas de residuos de conductividad para serie 1	127
Figura 5-26 Gráficas de residuos de conductividad para serie 3	128
Figura 5-27 Gráficas de residuos de conductividad para serie 4	129
Figura 5-28 Gráficas de residuos de la regresión lineal conductividad serie 1 vs concentración	135
Figura 5-29 Gráficas de residuos de la regresión lineal conductividad serie 4 vs 1/concentración.....	136