

**CONFINAMIENTO DE COLOIDES EN
MICROGOTAS**

TESIS

**Para obtener el grado de Maestría en
Ciencias (FÍSICA)**

PRESENTA:

Lic. Ivany del Carmen Romero Sánchez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. B. José Luis Arauz Lara

Agosto 28, 2015

San Luis Potosí, México.

Índice general

Índice de figuras	3
Índice de tablas	4
1. Introducción y Antecedentes	7
1.1. Coloides	7
1.1.1. Emulsiones	7
1.2. Potencial de esferas duras	8
1.3. Tensoactivos	8
1.4. Ecuación de Langevin	9
1.5. Propiedades estáticas	10
1.6. Teoría DLVO	12
1.7. Interacciones hidrodinámicas	15
2. Descripción del sistema	16
2.1. Refracción en 1 interfaz	16
2.2. Micelización del dodecilsulfato sódico en la mezcla de glicerol- agua	19
2.3. Elaboración de celdas y limpieza de material	20
2.3.1. Silanización de vidrios	21
2.4. Elaboración de la emulsión	22
2.4.1. Celda de calibración	23
2.4.2. Calibración	24

3. Procesamiento y análisis de imágenes	26
3.1. Captura y análisis de imágenes	26
3.2. Medición del radio del anillo exterior	26
3.3. Captura y procesamiento de videos	27
3.4. Análisis de secuencias de imágenes	29
4. Resultados y Discusión	30
4.1. Curva de calibración R vs Δz	30
4.1.1. Medición de la coordenada z	32
4.2. Gota con 1 partícula	35
4.3. Gota con 2 partículas	37
4.4. Dinámica	47
5. Conclusiones y Perspectivas a Futuro	51
5.1. Conclusiones generales	51
5.2. Perspectivas a futuro	52
Bibliografía	53

Índice de figuras

1.1. Potencial de interacción DLVO	14
2.1. Refracción de una partícula fluorescente en una cavidad esférica	17
2.2. Esquema del emulsificador	23
2.3. Esquema de la celda de calibración	24
3.1. Perfil de Intensidad radial de la imagen	27
4.1. Curva de calibración	31
4.2. Partícula a diferentes profundidades	32
4.3. Trayectorias de partículas confinadas en una gota de $9.8 \mu\text{m}$ y $5.7 \mu\text{m}$	34
4.4. Histograma de saltos de 1 partícula confinada dentro de una gota de a) $11.30 \mu\text{m}$ b) $5.70 \mu\text{m}$ c) $5.30 \mu\text{m}$	36
4.5. Comparación de los resultados para los 2 casos de concentra- ciones	44
4.6. Histograma relativo para gotas chicas	45
4.7. Histograma relativo para gotas grandes	46
4.8. Desplazamiento cuadrático medio para una o dos partículas confinadas en gotas de diferente tamaño.	49
4.9. Dinámica	50

Índice de tablas

2.1. Efecto del SDS	19
2.2. Descripción del sistema.	20
4.1. Desplazamiento cuadrático medio para una partícula	37
4.2. Resultados para la concentración de tensoactivo de 4.2 mM	40
4.3. Resultados para la concentración de tensoactivo de 12.5 mM	42

Resumen

Las suspensiones coloidales las podemos encontrar en una gran variedad de sustancias tanto en el ámbito industrial, como en sistemas biológicos. De hecho, la mayoría de los fluidos con los que convivimos diariamente son suspensiones coloidales. Las propiedades fisicoquímicas de dichos sistemas varían de ejemplo a ejemplo, y son consecuencia de la interacción directa entre las partículas microscópicas que forman la suspensión. Este tipo de interacciones han sido estudiados en gran detalle en los últimos años, dando lugar a modelos y predicciones que permiten describir estos sistemas en un amplio rango de situaciones. Sin embargo, en la naturaleza encontramos muchos casos en los cuales el movimiento de partículas microscópicas se encuentra restringido, como se puede observar en la difusión de proteínas en el interior del núcleo celular, contaminantes en aguas subterráneas, orgánulos en el citoplasma de la célula, etc. Por esto, las propiedades físicas que presentan estos sistemas no solo dependen de las interacciones directas, sino del tipo, grado y geometría del confinamiento que tengan. También es probable que el movimiento de macromoléculas afecten la forma de poros nucleares, liposomas, etc [1].

Para entender el efecto de un severo grado de confinamiento en la dinámica coloidal de partículas interactuantes, en este trabajo se realiza un estudio de una y dos partículas coloidales confinadas en gotas esféricas formadas por una emulsión. Estudiando sistemas con diferente tamaño de gota, se pretende estudiar el efecto de un mayor grado de confinamiento en la suspensión coloidal y variando la concentración de tensoactivo en la solución, se ajusta la interacción entre partículas y/o la pared confinante.

Mediante la técnica de video microscopía digital (DVM) y análisis de imágenes, se obtiene las trayectorias en 3 dimensiones de las partículas confinadas en gotas formadas con una mezcla de agua, glicerol y tensoactivo. Para el caso de gotas con 1 partícula se estudia la dinámica de la partícula

confinada en la gota y obteniendo el desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo.

Para el caso de gotas con 2 partículas estudiamos la correlación entre ellas, se obtienen los histograma de posiciones relativas para diferentes tamaños de gota, también se obtuvo la función de probabilidad de encontrar una partícula en una posición relativa, además se obtuvo el desplazamiento cuadrático medio para cada partícula en el sistema.

En el caso del sistema de 2 partículas se puede observar la dependencia de la concentración del surfactante en la gota y dependen del tamaño de las gotas que se estudian. Este efecto se logra observar en las distancias relativas entre partículas, la cual depende del tamaño de la gota analizada.

Capítulo 1

Introducción y Antecedentes

1.1. Coloides

Partículas microscópicas sólidas dispersas en una fase líquida se denominan generalmente soluciones o dispersiones coloidales [2]. Tanto la naturaleza y la industria han encontrado una amplia variedad de usos para este tipo de sistemas. Las propiedades de las soluciones coloidales están íntimamente ligadas a la superficie de la fase dispersa, así como a la naturaleza química de la superficie de la partícula.

1.1.1. Emulsiones

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro los cuales son inmiscibles. La estabilización de la emulsión requiere de un tensoactivo, para que una de la fases forme gotas dispersas en la otra fase. En este trabajo se presenta la emulsión de gotas de la mezcla de agua con glicerol dispersas en aceite Gly/O. La diferencia de densidades puede existir entre las 2 fases, la fase dispersa puede hundirse o elevarse dentro del medio, estos procesos son llamados sedimentación al primero y creaming el segundo.

1.2. Potencial de esferas duras

Las esferas duras son esferas rígidas que solamente interactúan mediante el efecto de volumen excluido, sin ninguna interacción de largo alcance. En el caso de esferas duras monodispersas (tamaños idénticos), sus interacciones pueden expresarse mediante el siguiente potencial:

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \sigma \\ 0 & \text{para } r \geq \sigma \end{cases} \quad (1.1)$$

donde r es la distancia entre los centros y σ es el diámetro de las partículas coloidales.

El caso de esferas duras de distintos diámetros (polidispersas), se pueden caracterizar mediante su polidispersidad, definida como la desviación estándar de sus diámetros dividida entre el promedio y usualmente expresada como un porcentaje.

1.3. Tensoactivos

Son moléculas que presentan actividad en la interfaz entre dos medios, reduciendo la tensión superficial. Los tensoactivos o surfactantes constan de dos grupos: uno polar o hidrófilo y otro no polar o hidrófobo.

Se clasifican en 4 grupos de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas; aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

En este trabajo se estabiliza la emulsión usando un tensoactivo aniónico: dodecilsulfato sódico (SDS).

Los tensoactivos aniónicos son aquellos que en solución se ionizan, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.

Se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos y una parte hidrofóbica que contiene los grupos aniónicos unido a la fracción orgánica.

1.4. Ecuación de Langevin

En 1827, el botánico Robert Brown descubrió que pequeños granos de polen inmersos en un fluido experimentan un movimiento irregular perpetuo. Este movimiento irregular se sabe ahora que se debe a las colisiones incessantes de las partículas de polen con las moléculas del fluido que las rodea [3]. Para un observador, la trayectoria de una partícula Browniana aparecerá como una trayectoria irregular, aleatoria. Suponemos que la fuerza sobre dicha partícula puede ser dividida en dos partes. La primera es una fuerza de fricción debido a la fuerza ejercida sobre la partícula por el fluido. Si \vec{U} representa la velocidad de la partícula, entonces esta fuerza se supone que es de la forma dada por la ley de Stokes, *i.e.*, $-\gamma'\vec{U}$ donde γ' es la constante de fricción. Para esferas γ' es $6\pi a\eta$, donde a es el radio de la partícula y η es la viscosidad del medio. La segunda parte de la fuerza total que actúa sobre una partícula Browniana se supone que es una fuerza fluctuante, $A'(t)$. Esta fuerza aleatoria representa el bombardeo molecular constante ejercido por las moléculas que conforman el fluido. Por tanto suponemos que $A'(t)$ es independiente de \vec{U} y que $A'(t)$ varía extremadamente rápido comparado a las variaciones en \vec{U} . La *ecuación de Langevin* es simplemente la ecuación de movimiento para una partícula Browniana,

$$m \frac{d\vec{U}}{dt} = -\gamma'\vec{U} + A'(t)$$

o más convencionalmente

$$\frac{d\vec{U}}{dt} = -\zeta\vec{U} + A(t) \quad (1.2)$$

donde $\zeta = \gamma'/m$ y $A(t) = A'(t)/m$. Una ecuación diferencial como la ecuación (1.2), donde uno de los términos es una función aleatoria es llamada una *ecuación diferencial estocástica*.

La solución a ésta *ecuación diferencial estocástica* es la *probabilidad* de que la partícula esté en la posición \vec{r} en el tiempo t , dada que en el tiempo $t = 0$ estaba en la posición \vec{r}_0 con velocidad $\vec{U} = \vec{U}_0$:

$$W(\vec{r}, t; \vec{r}_0, \vec{U}_0) = \left[\frac{m\zeta^2}{2K\pi T(2\zeta t - 3 + 4e^{-\zeta t} - e^{-2\zeta t})} \right]^{3/2} \times \exp - \left[\frac{m\zeta^2 |\vec{r} - \vec{r}_0 - \zeta^{-1}\vec{U}_0(1 - e^{-\zeta t})|^2}{2KT(2\zeta t - 3 + 4e^{-\zeta t} - e^{-2\zeta t})} \right] \quad (1.3)$$

donde K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. El Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM) esta dada por

$$\begin{aligned} \langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle &= \int d^3r |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 W(\vec{r}, t; \vec{r}_0, \vec{U}_0) \\ &= \frac{U_0^2}{\zeta^2} (1 - e^{-\zeta t})^2 + \frac{3KT}{m\zeta^2} (2\zeta t - 3 + 4e^{-\zeta t} - e^{-2\zeta t}) \end{aligned} \quad (1.4)$$

La ecuación (1.4) tiene dos condiciones limite interesantes. Cuando t es muy pequeño tenemos

$$\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle \longrightarrow |U_0^2| t^2 \quad t \longrightarrow 0 \quad (1.5)$$

Por otro lado para tiempos largos tenemos

$$\langle |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \rangle = \frac{6KT}{m\zeta} t = 6Dt \quad (1.6)$$

donde hemos introducido el coeficiente de difusión, $D = KT/m\zeta$. Este resultado fue primero derivado por Einstein y después verificado por Perrin en una famosa serie de experimentos sobre el *Movimiento Browniano*.

La ecuación (1.3) también tiene un límite interesante para $t \gg \zeta^{-1}$. En este límite podemos ignorar $\zeta^{-1} \vec{U}_0 (1 - e^{-\zeta t})$ comparado a $\vec{r} - \vec{r}_0$, la cual incrementa con el tiempo t y obtenemos

$$W(\vec{r}, t; \vec{r}_0, \vec{U}_0) \approx \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left\{ -\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}{4Dt} \right\} \quad t \gg \zeta^{-1} \quad (1.7)$$

Esta es la solución bien conocida a la ecuación de difusión, la cual tiende a $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ cuando $t \rightarrow 0$

1.5. Propiedades estáticas

Las suspensiones coloidales muestran una estructura estática bien definida que surge de la correlación entre las posiciones de las partículas, determinada por la interacción directa entre partículas [4].

Para un sistema de N partículas idénticas interactuando en un volumen V , en equilibrio térmico a la temperatura T , podemos introducir un conjunto de funciones configuracionales, es decir, las funciones de distribución de n -partículas, la cual proporciona una medición cuantitativa de la correlacion

entre las posiciones de las partículas. La densidad de probabilidad normalizada $P(\tilde{R})$ está definida por:

$$P(\tilde{R}) = Z^{-1} e^{-\beta U(\tilde{R})} \quad (1.8)$$

donde $\tilde{R} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ representa la posición de las N partículas, la partícula 1 en \mathbf{r}_1 , la partícula 2 en \mathbf{r}_2 , etc., $U(\tilde{R})$ es la energía potencial total del sistema, y la constante Z es la, integral de configuración

$$Z = \int d\tilde{R} e^{-\beta U(\tilde{R})} \quad (1.9)$$

Así, $P(\tilde{R})d\tilde{R}$ con $d\tilde{R} \equiv (d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N)$ es la probabilidad de encontrar el sistema en el volumen $d\tilde{R}$ alrededor de la configuración \tilde{R} , es decir, es la probabilidad de encontrar la partícula 1 en el volumen $d\mathbf{r}_1$, partícula 2 en el volumen $d\mathbf{r}_2$, etc. Entonces $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es la probabilidad por unidad de volumen de encontrar una de las N partículas en la posición \mathbf{r}_1 , independientemente de la configuración de las otras $N - 1$ partículas, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es obtenida por integración sobre todo el espacio de configuración, excepto sobre la coordenada \mathbf{r}_1

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = N \int P(\tilde{R}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.10)$$

donde el factor N en esta ecuación se sigue del hecho de que la partícula 1 puede ser elegida en N formas equivalentes ya que todas las partículas en el sistema son idénticas.

$$\int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \quad (1.11)$$

Para sistemas homogéneos, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es independiente de \mathbf{r}_1 , es decir $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho = N/V$. Como siguiente paso consideramos la función de distribución de dos partículas, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, definida como

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N - 1) \int P(\tilde{R}) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.12)$$

Entonces, $[N(N - 1)]^{-1} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ es la probabilidad de encontrar una partícula en el volumen $d\mathbf{r}_1$, y una segunda partícula en el volumen $d\mathbf{r}_2$,

independientemente de las posiciones de las $(N - 2)$ partículas restantes. El factor $N(N - 1)$ es el número de formas equivalentes que dos partículas pueden ser elegidos de un total de N . La normalización de la función de densidad de dos partículas está dada por

$$\int \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N - 1) \quad (1.13)$$

Uno puede seguir y obtener la función de densidad de n partículas $\rho^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ como la integral de $P(\tilde{R})$ sobre las coordenadas de los $(N - n)$ partículas restantes. Sin embargo, para el propósito de nuestra discusión, es suficiente considerar sólo hasta $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Ahora, vamos a definir la función de distribución radial de dos partículas o función de correlación de dos partículas, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ por

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.14)$$

Para partículas que no interactúan (por ejemplo, en un gas ideal), las partículas pueden ocupar cualquier posición en cualquier momento dentro del volumen V sin restricción impuesta por las posiciones de las otras partículas en el sistema, es decir, sin correlación. De esto se deduce que, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2$ en este caso. Por lo tanto, para partículas que interactúan, g mide la correlación entre las posiciones de pares de partículas.

1.6. Teoría DLVO

Las partículas de poliestireno se preparan mediante técnicas de polimerización en emulsión tales que llevan grupos ionizables polares (por lo general de carboxilato o sulfato) en su superficie, que disocian pequeños iones (H^+) cuando son inmersos en un disolvente polar como el agua. Por lo tanto, las partículas se cargan por la liberación de una gran cantidad de pequeños iones con carga opuesta en la solución. Estos iones, junto con los iones de cualquier electrolito añadido en la solución, forman una nube iónica (referido como la doble capa eléctrica) alrededor de las partículas coloidales, que apantalla la interacción electrostática entre las partículas. Cuando dos macro-esferas idénticas cargadas eléctricamente, rodeadas por una nube de iones (puntuales) la expresión analítica para el potencial de interacción electrostática puede ser obtenido dentro de la aproximación lineal de la ecuación

de Poisson-Boltzmann. El resultado es un potencial Yukawa repulsivo $u_Y(r)$, que se conoce en la literatura como la parte repulsiva del potencial DLVO (por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek, que fueron los primeros en derivarlo). Explícitamente

$$u_Y(r) = \frac{Q^2}{\epsilon(1 + \kappa\sigma/2)^2} \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r}, r > \sigma \quad (1.15)$$

Aquí, r es la distancia entre los centros de las 2 partículas, Q es la carga eléctrica de las partículas, σ el diámetro, ϵ es la constante dieléctrica del solvente y κ la constante de apantallamiento, la cual está dada por

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum n_i z_i^2 \quad (1.16)$$

donde e es la carga del electrón, y la suma corre sobre todas las componentes de microiones de densidad n_i y valencia z_i . La constante κ^{-1} se le conoce como la longitud de apantallamiento o longitud de Debye y determina la extensión de la doble capa eléctrica así como el alcance de las interacciones electrostáticas. Así, el potencial de interacción efectivo $u_Y(r)$, depende de la densidad de microiones, de su valencia, de la temperatura, y su alcance puede ser variado ampliamente agregado o removiendo electrólito a la suspensión.

Las fuerzas de dispersión de van der Waals son fuerzas que actúan entre todos los átomos y moléculas, aun cuando son totalmente neutras. Estas fuerzas tienen su origen en las interacciones entre dipolos eléctricos (permanentes o inducidos) a nivel molecular. Si las dos moléculas tienen un momento dipolar eléctrico permanente, entonces se tiene una atracción o repulsión entre las moléculas, dependiendo de la orientación de ambos dipolos. Sin embargo, al promediar sobre todas las posiciones se obtiene un potencial atractivo.

Para dos partículas coloidales, cada una con un número muy grande de moléculas, la energía de dispersión puede ser obtenida sumando todas las posibles contribuciones de los pares de moléculas. Para dos esferas de igual tamaño se obtiene

$$u_{vdw}(r) = -\frac{A}{12} \left[\frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - \sigma^2}{r^2} \right], r > \sigma \quad (1.17)$$

donde r es la distancia entre centros de partículas de diámetro σ y A es la constante de Hamaker $A = \pi\lambda n^2$ y n es el número de moléculas por

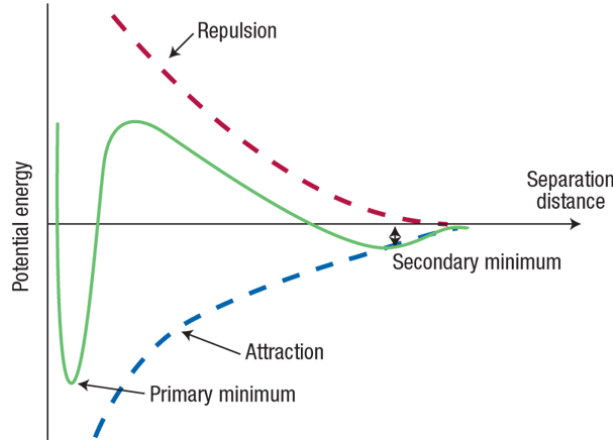


Figura 1.1: En la figura se muestra el Potencial de interacción DLVO, la combinación de $u_Y(r)$ y $u_{vdw}(r)$ da lugar a un pozo profundo conforme $r \rightarrow \sigma$, después surge una barrera energética y a distancias más grandes se tiene un mínimo secundario de poca profundidad, producto de que las interacciones de van der Waals decaen más lentamente que la interacción repulsiva de Yukawa

unidad de volumen. El alcance de las interacciones de van der Waals es de pocos nanómetros (0.2 nm hasta 10 nm) lo que significa que son de corto alcance. Este tipo de interacción puede llevar a partículas coloidales a una floculación irreversible (o cuagulación), sin embargo cuando las partículas se encuentran en un solvente con una constante dieléctrica grande como el agua usualmente se encuentran cargadas y por lo tanto la repulsión electrostática evita la floculación.

La interacción de esfera dura es la condición de que no haya traslape entre partículas rígidas. Como se menciona en la sección 1.2.

El potencial de interacción DLVO $u_{DLVO}(r)$ está dado por la suma de las contribuciones de los potenciales repulsivo $u_Y(r)$, atractivo $u_{vdw}(r)$, así como el potencial de esfera dura u_{HS} .

$$u_{DLVO}(r) = u_Y(r) + u_{vdw}(r) + u_{HS} \quad (1.18)$$

La importancia relativa de las interacciones de van der Waals sobre las electrostáticas depende de la cantidad de electrólito que se tenga en la solución. Para concentraciones bajas de electrólito, la doble capa eléctrica es de largo alcance, por lo tanto la interacción electrostática es dominante, o bien la altura de la barrera energética es mucho más grande que $k_B T$. En

estas condiciones se dice que el sistema está estabilizado por carga. Por otra parte cuando la concentración de electrólito es grande la extensión de la doble capa es pequeña lo cual permite el contacto entre partículas. En este caso la barrera energética es del orden o más pequeña que $k_B T$ y por lo tanto la barrera puede ser superada por fluctuaciones térmicas.

1.7. Interacciones hidrodinámicas

Un aspecto fundamental en el estudio de sistemas coloidales son las interacciones hidrodinámicas. Este tipo de interacción surge debido a que el movimiento browniano de las partículas genera perturbaciones en el fluido y se producen flujos que afectan el movimiento de las partículas vecinas. Así, generando y reaccionando a la velocidad local del fluido, las partículas coloidales experimentan interacciones hidrodinámicas con sus partículas vecinas mediadas por el fluido. La dinámica del sistema coloidal debido a las interacciones hidrodinámicas se desarrolla de forma diferente en sistemas confinados que en sistemas en bulto, debido a que también hay una interacción hidrodinámica entre las partículas y las paredes del contenedor.

Capítulo 2

Descripción del sistema

El sistema estudiado consiste en una solución diluida de partículas de $1 \mu\text{m}$ fluorescentes de poliestireno en una mezcla de glicerol-agua que se emulsiona en aceite de silicón cuya viscosidad es de 1000 cst, produciendo partículas confinadas en microgotas de la mezcla de glicerol-agua de diferentes tamaños. La emulsión se estabiliza mediante el uso de un tensoactivo aniónico: dodecilsulfato sódico (SDS). Se utilizó 2 concentraciones de tensoactivo 12.5 mM y 4.2 mM para medir cambios en las propiedades estructurales. Las microgotas sedimentan en el fondo de la celda y se analizan las que contienen sólo una o dos partículas.

2.1. Refracción en 1 interfaz

Cuando la luz se propaga de un medio a otro, sufre un cambio de rapidez y un cambio de dirección. Esta desviación en la dirección de propagación se produce si los índices de refracción son distintos.

El coloide de interés está situado en un medio de índice de refracción n_1 , en un volumen esférico. Si el segundo medio tiene un índice de refracción n_2 , mayor que n_1 , los rayos serán desviados alejándose de la normal, como el caso de gotas de agua en aceite de silicón donde el agua tiene $n_1=1.33333$ y el aceite de silicón tiene $n_2=1.4033$.

En la figura 2.1 se muestra un esquema de la refracción de la luz proveniente de una partícula fluorescente entre 2 medios, donde R es radio de la gota que contiene a la partícula, r es la distancia entre la partícula y el

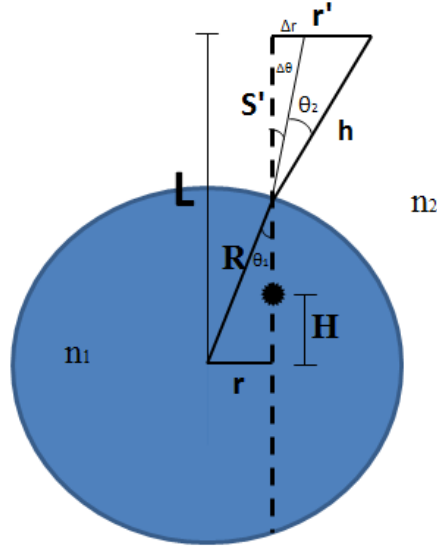


Figura 2.1: En la figura se muestra un esquema de la refracción de una partícula fluorescente en una interfaz.

centro de la gota, L es la distancia del centro de la gota al plano focal, n_1 es el índice de refracción de la gota, n_2 el índice de refracción del volumen (aceite de silicón), Δr es la distancia que se desvía del objeto real.

De la figura 2.1 y usando trigonometría se pueden obtener las siguientes relaciones $\sin \theta_1 = \frac{r}{R}$, $\sin \Delta \theta = \frac{\Delta r}{h}$, $\cos \Delta \theta = \frac{S'}{h}$, $\tan \Delta \theta = \frac{\Delta r}{S'}$.

Usando ley de Snell podemos obtener

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.1)$$

$$\sin \theta_2 = \frac{n_1}{n_2} \frac{r}{R} \quad (2.2)$$

$$\sin \theta_2 = nw \quad (2.3)$$

donde $n = \frac{n_1}{n_2}$ y $w = \frac{r}{R}$, la diferencia entre r y r' nos da la desviación de la posición real de la partícula al ser observada a cierta altura.

$$\Delta r = S' \tan \Delta \theta \quad (2.4)$$

$$\frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\cos(\theta_2 - \theta_1)} = \frac{\sin \theta_2 \cos \theta_1 - \sin \theta_1 \cos \theta_2}{\cos \theta_2 \cos \theta_1 + \sin \theta_1 \sin \theta_2} \quad (2.5)$$

Sustituyendo las relaciones anteriores podemos obtener $\tan \Delta\theta$ en términos del radio de la esfera y el índice de refracción de las 2 interfaces, usando la identidad trigonométrica $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ obtenemos que $\cos \theta_1 = \sqrt{1 - w^2}$ y $\sin \theta_2 = \sqrt{1 - n^2 w^2}$

$$\tan(\theta_2 - \theta_1) = \frac{nw\sqrt{1 - w^2} - w\sqrt{1 - n^2 w^2}}{\sqrt{1 - n^2 w^2}\sqrt{1 - w^2} + nw^2} \quad (2.6)$$

$$\Delta r = S' \frac{nw\sqrt{1 - w^2} - w\sqrt{1 - n^2 w^2}}{\sqrt{1 - n^2 w^2}\sqrt{1 - w^2} + nw^2} \quad (2.7)$$

$$\Delta r = (L - \sqrt{R^2 - r^2}) \left(\frac{nw\sqrt{1 - w^2} - w\sqrt{1 - n^2 w^2}}{\sqrt{1 - n^2 w^2}\sqrt{1 - w^2} + nw^2} \right) \quad (2.8)$$

Si $n_1 = n_2$, entonces $\Delta r = 0$ por lo que al igualar los índices de refracción evitamos las desviaciones en el sistema.

Para evitar cualquier tipo de refracción en el sistema igualamos el índice de refracción del aceite de silicón que se encuentra en el exterior. Para igualarlos se hizo una mezcla de agua con glicerol por su afinidad con el agua. En [5] se muestra el índice de refracción de la mezcla de glicerol + agua a diferentes concentraciones, interpolamos la concentración correcta de glicerol para cada concentración de tensoactivo.

Para el caso 12.5 mM usamos una concentración $[gly] = 0.533$ y para el caso 4.2 mM usamos una concentración $[gly] = 0.50$, la razón de que existan 2 concentraciones diferentes de glicerol se debe a que los primeros sistemas fueron elaborados de manera manual al agitar se introduce aire al sistema y al no haber mucho control en la manera de agitar ocasionaba que a esa concentración se igualaran los índices, pero la interface de la gota no era consistente con el índice de refracción que se media en el refractómetro, en cambio para la segunda concentración se implemento un nuevo método para la elaboración de las gotas de una manera en que la agitación fuera constante y la interface de la gota sea más consistente al índice de refracción que se busca como se explicara más adelante y se observa en 2.2.

Glicerol(<i>wt. %</i>)	N_{agg}	R_0	a_0	v/a_0l_c
0	61 ± 2	17.2	61	0.35
10	58.5 ± 2	16.95	61.95	0.34
20	56 ± 2	16.7	62.9	0.33
30	53 ± 2.5	16.4	64.05	0.325
40	50 ± 3	16.1	65.2	0.32
50	$43 \pm 2,5$	15.25	69.5	0.3
60	36 ± 2	14.4	72.9	0.28

Tabla 2.1: En la tabla se muestra el efecto del SDS a 25°, se observa que el número de agregación micelar de SDS N_{agg} se reduce cuando el contenido de glicerol aumenta, suponiendo una geometría esférica, se muestra un estimado del radio micelar, R_0 , el área superficial por grupo de cabeza, a_0 , y el parámetro de embalaje crítico, v/a_0l_c , siendo v y l_c el volumen de la cadena hidrófoba y la longitud de cadena crítica, los datos son obtenidos de la interpolación de la Tabla 4 que se muestra en [7].

2.2. Micelización del dodecilsulfato sódico en la mezcla de glicerol-agua

La concentración micelar crítica (CMC) del SDS en agua pura a 25 ° C es 8.2 mM [6], sin embargo la concentración micelar crítica de la mezcla de agua-glicerol sobre un intervalo de temperatura de 20°C a 40°C se obtuvo por el método de la conductancia y se muestran en [7]. En el estudio del efecto del glicerol sobre el número de agregación de las micelas de SDS se encontró que el número de agregación disminuyó con el contenido de glicerol. Por lo que formación de micelas del tensoactivo SDS es menos favorable cuando el contenido del glicerol aumenta. En la tabla 4 que se muestra en [7] se encuentran resultados experimentales del efecto del glicerol de los cuales son interpolados para obtener una aproximación para otras concentraciones. En nuestro sistema la concentración de interés es $[gly]=50$.

Sabemos que la molécula del tensoactivo tiene una parte polar y una parte no polar, por lo que suponemos que algunas moléculas se colocan en la interface de la gota, con su parte no polar en el aceite de silicón, entonces las moléculas de tensoactivo pueden recubrir la superficie de la gota. Pero cuando se satura la superficie estas están en solución en la mezcla agua-glicerol formando algunas micelas y moléculas disueltas.

De los valores interpolados que se muestra en la tabla 2.1 se obtiene el

$R(\mu\text{m})$	$A_g(\mu\text{m})^2$	$N_{ma}(10^6)$	$V_g(\mu\text{m})^3$	$N_{mv}(10^6)$	N_{mv}/N_{ma}
0.5	3.14	4.52	0.524	2.58	0.572
1	12.6	18.1	4.19	20.7	1.14
1.5	28.3	40.7	14.1	69.8	1.72
2	50.3	72.3	33.5	165	2.29
2.5	78.5	113	65.4	323	2.86
3	113	163	11.3	558	3.43
3.5	154	221	180	887	4
4	201	289	268	1320	4.57
4.5	254	366	382	1880	5.15
5	314	452	524	2580	5.72
5.5	380	547	697	3440	6.29
6	452	651	905	4470	6.86

Tabla 2.2: En la tabla se muestra para diferentes radios R ; el área de la gota A_g , el número de moléculas que se necesitan para cubrir la superficie N_{ma} de una gota a diferentes radios, volumen de la gota V_g , el número de moléculas que se contiene por volumen N_{mv} y el número de veces que las moléculas contenidas en el volumen pueden cubrir la superficie N_{mv}/N_{ma}

valor de la superficie polar del tensoactivo SDS $a_0=69.5 \times (10^{-10})^2$ m para nuestro caso de interés. Con la ayuda de estos valores se hace un aproximado del número de moléculas que se necesitan para recubrir la superficie de una gota N_m . Para saber si hay la cantidad suficiente de moléculas de sds para que cubran la interface de la gota. De lo cual se puede observar que se tiene la cantidad suficiente de tensoactivo para cubrir la superficie de la gota.

Se puede observa en la tabla 2.2 que a mayor radio de la gota más veces las moléculas de SDS pueden rodear la superficie de la gota. Por lo que se puede asociar que las gotas grandes son más repulsivas que las pequeñas.

2.3. Elaboración de celdas y limpieza de material

El material de vidrio como cubreobjetos y portaobjetos es necesario que esten libres de impurezas para evitar que algún residuo pueda afectar al sistema, se necesita un proceso de limpieza antes de la construcción de las

celdas experimentales. Además el sistema requiere una superficie hidrofóbica para asegurar que las gotas se mantengan esféricas, a continuación se describe el proceso de limpieza y silanización.

2.3.1. Silanización de vidrios

Llamamos silanización al proceso de recubrir el vidrio de moléculas con grupos silano, lo que lo hace hidrofóbico.

El proceso de silanización de vidrios se compone de las siguientes etapas:

Limpieza de vidrios.

Para la elaboración de la celda es necesario la limpieza correcta de los portaobjetos y cubreobjetos. Una superficie limpia y cargada eléctricamente es una condición previa para lograr una efectiva hidrofobicidad.

1. Los vidrios se colocan en una base de teflón diseñada para lavar vidrios, el cual tiene varias hendiduras para colocar los cubreobjetos y portaobjetos.
2. La base de teflón se coloca dentro de un vaso de precipitados con un agitador y se llena de metanol.
3. El vaso de precipitados con la base de teflón, los vidrios y el agitador se colocan en una placa de calentamiento y agitación, se les aplica agitación con 8 por media hora.
4. Se le retira el metanol y se agrega agua desionizada, se coloca en la placa de calentamiento y agitación, con agitación se dejan hervir los vidrios más de 4 veces o hasta que se vea una capa homogénea de agua retenida en los vidrios.
5. Al finalizar el paso anterior, se debe retirar todo el agua y se deja secar los vidrios aplicando calor, aproximadamente 12 horas, para que el agua evapore completamente.

La preparación de la solución para la silanización.

1. Se prepara una solución de octadeciltriclorosilano (OTS) + tolueno con OTS al 0.2%.

El procedimiento de recubrimiento.

1. Se colocan los portaobjetos en un vaso coplin de vidrio y se sumergen los vidrios en la solución de OTS y tolueno por 20 minutos.
2. Se remueve la solución y se sopletea los portaobjetos con nitrógeno, para quitarles el exceso de tolueno.
3. Al vaso coplin se le agrega cloroformo hasta cubrir los portaobjetos y se coloca en el sonicador por 20 minutos en potencia máxima.
4. Se les retira el cloroformo y se sopletea con nitrógeno para quitar el exceso de cloroformo, si se ven manchas blancas se debe repetir la operación con cloroformo.
5. Finalmente, ya que los vidrios están secos se meten en una cámara libre de polvo, y es dentro de ésta cámara es donde se hacen las celdas que serán llenadas de la emulsión de microgotas de la mezcla agua-glicerol en el aceite de silicón.

2.4. Elaboración de la emulsión

Dos casos son estudiados en este trabajo, gotas con diferente concentración de tensoactivo, para el primer caso se tiene una concentración $[SDS]=12.5$ mM con una concentración $[gly]=0.535$ y el segundo caso tiene una concentración $[SDS]=4.2$ mM a una concentración $[gly]=0.50$.

Se prepara una mezcla glicerol-agua a la concentración requerida contenida en un vial de 1.5 ml. Se mezcla en un vortex y mediante sonicación. Una vez homogeneizada la muestra se toman $50 \mu l$ de la solución y se agrega $5 \mu l$ de partículas fluorescentes marca invitrogen, FluoShpere de $1 \mu m$ de tamaño que absorben y emiten en 540/560 nm respectivamente con una concentración de 1×10^{10} , formando así nuestra solución final.

Se toman $500 \mu l$ de aceite de silicón se vacían en una charola de plástico donde se le colocan $2 \mu l$ de la solución final y luego se rompe en gotas más pequeñas, para lo cual se usa un motor conectado a una fuente de poder de 20 volts PQ20-2 con una punta que tiene forma de un cono hueco a 10 volts de potencia y con la agitación producida por la rotación las gotas grandes se rompen en microgotas, se aplica esta agitación por 10 segundos al mismo

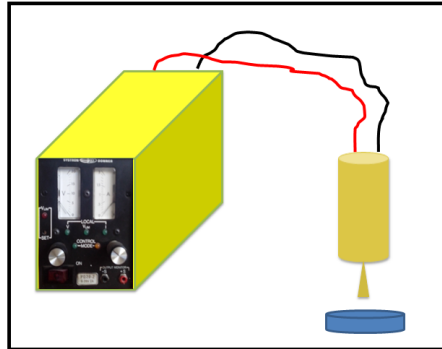


Figura 2.2: Se muestra el diagrama del equipo empleado para producir la emulsión

tiempo se va homogenizando la mezcla. En la figura 2.2 se muestra el equipo empleado para producir la emulsión.

La emulsión es usada inmediatamente después de la preparación, se transfiere la emulsión por capilaridad a las celdas de vidrio previamente realizadas. La celda es sellada con cera porque seca rápidamente y permite observar al sistema de microgotas lo más rápido posible.

2.4.1. Celda de calibración

La celda empleada para la calibración consiste de un portaobjeto Fisherfinest de 3 pulgadas de largo, 1 pulgada de ancho y 1 mm de grosor, en cada extremo se le coloca 1 portaobjetos cortados de $\frac{1}{3}$ del largo del portaobjetos completo, dos portaminas de 0.3 y 0.7 mm de diámetro las cuales se utilizan como soportes del plano inclinado que se forma al colocar un cubreobjeto Fisherfinest de 22×22 mm , sobre el cual previamente se le han pegado partículas de poliestireno fluorescentes de 1 μm que son las mismas utilizadas en la preparación de la solución coloidal.

Una vez que la resina epoxica que une el cubreobjetos cuadrado de 22×22 mm y las portaminas ha secado, se coloca un cubreobjetos rectangular de 22×40 mm para cubrir la celda que contendrá el aceite de silicón, a éste cubreobjetos se le pegan partículas Duke Scientific de 0.362 μm que absorben y emiten 468/508 nm respectivamente. La cual, nos sirve de referencia para saber en dónde está el techo de la celda y apartir de ahí, podemos movernos hacia adentro de la muestra y saber a que profundidad estamos.

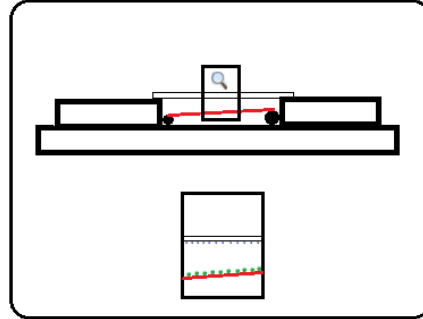


Figura 2.3: Se muestra el esquema de una celda de calibración con un zoom en el interior de la celda. La línea punteada azul indica las partículas de $0.362 \mu\text{m}$ donde se encuentra el techo, mientras que los puntos verdes sólidos indican las partículas de $1 \mu\text{m}$.

En la celda final de calibración, las partículas de $1 \mu\text{m}$ se encuentran en la parte inferior de la celda distribuidas aleatoriamente en el plano inclinado como se observa en el zoom del interior de la celda en la figura 2.3.

La celda para el experimento es diferente a la celda para la calibración. La diferencia consiste en que no tiene el plano inclinado y el portaobjetos está silanizado, en lugar de colocar los portaobjetos en los extremos se colocan 2 cubreobjetos cuadrado de $22 \times 22 \text{ mm}$ y se coloca un cubreobjetos rectangular de $22 \times 40 \text{ mm}$ con partículas de $0.362 \mu\text{m}$ pegadas en la parte superior interna de la celda, ya que de igual manera estas partículas nos sirven de referencia para definir $z=0$.

2.4.2. Calibración

Para determinar la profundidad de la partícula en observación, se emplea la técnica OSSM (Optical Serial Sectioning Microscopy). La técnica empleada consiste en la observación de la función de dispersión de punto (PSF) de las partículas fluorescentes cuando están fuera del plano focal. Cuando la partícula se encuentra en su plano focal lo que se observa es la partícula brillante bien definida, al alejarse del plano focal se observan anillos concéntricos brillantes y en el centro un punto brillante bien definido que representa el centro de la partícula. Cuanto más lejos se encuentre la partícula del plano de observación mayor es el radio de los anillos lo que implica que existe una relación entre el radio del anillo y la profundidad en la que se encuentra

la partícula.

La metodología consiste en medir con precisión el radio del ultimo anillo exterior que es de mayor área y en base a estas observaciones se construye una curva de calibración para cada plano de observación.

Capítulo 3

Procesamiento y análisis de imágenes

3.1. Captura y análisis de imágenes

Las posiciones en 3D de las partículas son obtenidas para cada imagen de video, primero localizando el centro de la posición en x,y usando el método de Crocker y Grier [8]. La coordenada z es determinada del tamaño del radio del último anillo exterior, vía una calibración que nos relaciona dicho radio con la posición Δz de la partícula. La curva de calibración se muestra en el siguiente capítulo. El perfil de intensidad $I(r)$ se mide en cada imagen como una función de la distancia radial r desde el centro de la partícula; es decir, que promedia la intensidad de la luz a lo largo de un anillo [centrada en (x, y)] de radio r y un ancho de pixel. El recuadro en la Figura 3.1 muestra un perfil típico $I(r)$ que consta de máximos y mínimos locales, en correspondencia con los anillos. Como se puede ver aquí, el anillo externo muestra un máximo bien definido cuya posición r se puede localizar con bastante precisión.

3.2. Medición del radio del anillo exterior

Se usó un programa escrito en lenguaje IDL (Interactive data language). Este programa mide el perfil de intensidad radial $I(r)$ alrededor del centro de cada partícula de la imagen se determina por el método de Grier.

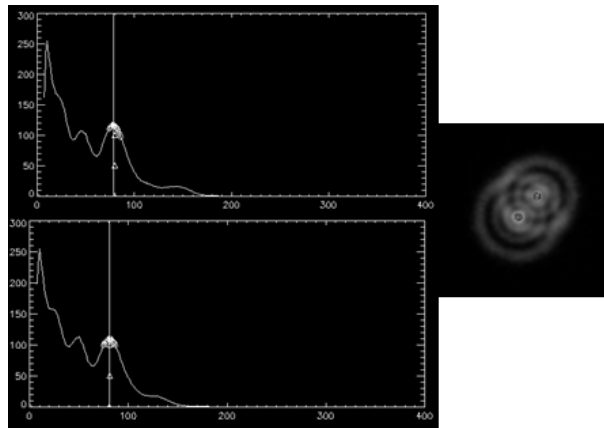


Figura 3.1

La información en $I(r)$ es el promedio de la intensidad, medida también en la escala de grises, a una distancia r del centro especificado.

El perfil de intensidad radial muestra las posiciones de los máximos de los anillos alrededor de la partícula, se hace un ajuste gaussiano sobre los datos alrededor del último pico más grande en la posición r (el radio más exterior). El centro de esta gaussiana está en la posición R del anillo más externo. Ahora la relación radio-profundidad es determinada con una curva de calibración. En la práctica, se encontró que el mejor ajuste a esta curva es uno del tipo exponencial creciente. Entonces en los experimentos podemos determinar la posición x, y de la partícula y el radio del anillo más externo; usando la curva de calibración se obtiene la profundidad.

3.3. Captura y procesamiento de videos

Para realizar los experimentos se utiliza la técnica de video microscopía digital (DVM), usamos un Microscopio óptico Olympus U-CMDA-2(BX-51), partículas fluorescentes de $1 \mu m$, y $0.362 \mu m$, y para estimular la fluorescencia se usó una fuente de luz con lámpara de mercurio Olympus 100W (BH2-RFL-T3). La cámara CCD es un WATEC(WAT-902H), el cual captura 30 imágenes por segundo con una resolución espacial de 640×480 píxeles. Los videos fueron grabados usando un DVD SONY RECORDER RDR-HX910.

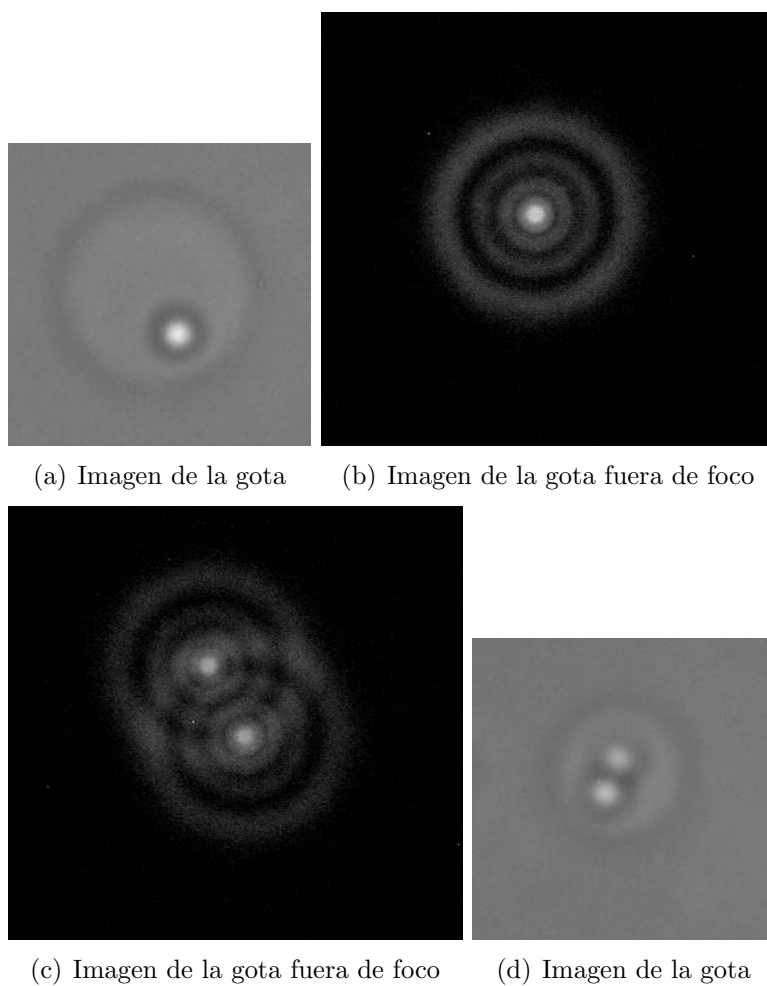


Figura 3.2: a) Imagen con luz de transmisión de un microscopio óptico de una gota de diámetro de 11.30 micras sumergida en aceite de silicón que contiene una partícula de 1 micra. b) Imagen de la gota fuera de foco, se puede ver el patrón de anillos cuando la partícula no está en foco. c) Imagen de la gota con 2 partículas fuera de foco, se puede ver el patrón de anillos cuando la partícula no está en foco. d) Imagen con luz de transmisión de un microscopio óptico de una gota de diámetro de 7.82 micras sumergida en aceite de silicón que contiene 2 partículas de 1 micra.

3.4. Análisis de secuencias de imágenes

Para cada experimento se hace necesario obtener todas las imágenes que representan a cada 1/30 de segundo que corresponde a la resolución temporal con la que cuenta la técnica de video microscopia utilizada. Se utiliza software especializado para ello, entre los pasos importantes esta la conversión de formato DVD a formato AVI, en el cual nos aseguramos de no perder información pixel a pixel, así como de mantener la razón de aspecto por pixel y por consecuentamente de la imagen para que nuestras coordenadas x y y estén a la misma escala.

Después de esto se hace necesaria la extracción de cada una de las imágenes hasta completar todo el experimento de 1/30 a 1/30 de segundo, el manejo de imágenes que se realiza por experimento es de 108,000 imágenes por hora.

Después de obtener las posiciones del centro de la partícula (x,y) y el radio del ultimo anillo externo, mediante programas en fortran nos permiten reconstruir las trayectorias de las partículas.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Curva de calibracion R vs Δz

Un aspecto crucial en la técnica experimental para realizar el seguimiento del movimiento tridimensional de las partículas coloidales, es la ubicación precisa de la profundidad de las partículas. El método permite medir el cambio en la profundidad en que se encuentren las partículas, pero sólo es válida si el camino óptico durante los experimentos es similar al camino óptico en la obtención de la curva de calibración. Por lo que la celda de calibración es hecha bajo las mismas condiciones que en el sistema experimental.

Cuando la celda de calibración se observa en el microscopio confocal éste nos permite conocer la profundidad en la celda, las partículas de rodamina fluorescen con luz roja y las partículas de fluoresceína con luz azul. Las partículas de $0.362 \mu\text{m}$ están pegadas en el cubre objeto de la celda de calibración, siendo enfocadas para encontrar el techo set $z=0$, es decir, el origen. Se mueve el stage del microscopio al plano de calibración y usando una tarjeta digitalizadora de imágenes se graban las imágenes de los anillos de las partículas fijas pegadas en la parte inferior de la celda que se observan en el mismo plano de observación con luz transmitida. Las imágenes de las partículas se toman a diferentes profundidades. Para encontrar la profundidad en la que se encuentran las partículas solo se deben enfocar para obtener la posición en la que se encuentran con respecto al origen, es decir $\Delta z = z_{enfocada} - z_{plano}$. Los anillos de la PSF (Point Spread Function) se forman moviendo el plano de interés del objetivo hacia arriba. La curva de calibración está determinada por

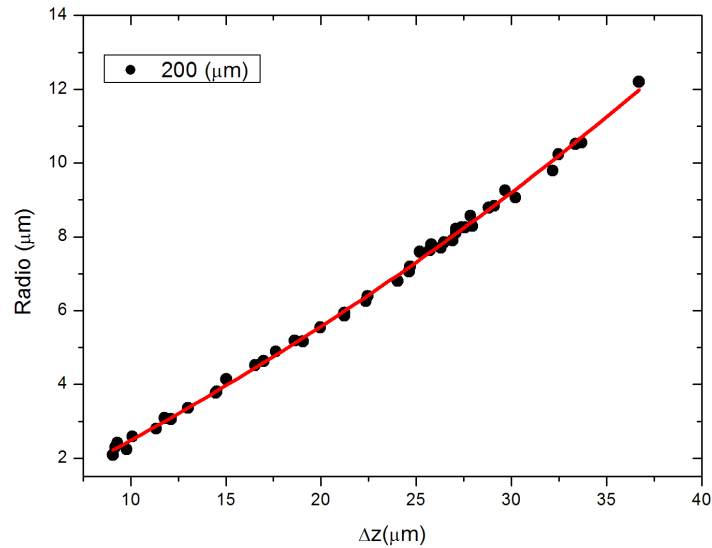


Figura 4.1: Curva de calibración obtenida por la medición del radio de los anillos de las partículas a diferentes profundidades. Al incrementar la profundidad de las partículas también incrementa el tamaño del anillo externo. Con esta curva se obtiene una relación del tamaño del radio del anillo externo de la partícula fuera de foco con la profundidad, obteniendo una función $z=f(R)$.

la medición del radio de los anillos externos de las partículas fijas del conjunto de imágenes de partículas que se encuentran a diferentes profundidades.

La relación entre el tamaño del radio del anillo externo R de la PSF y la distancia de la partícula al plano de observación Δz se muestra en la figura 4.1 los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida es una función exponencial creciente, que es el mejor ajuste para el conjunto de datos experimentales. Por lo tanto, dada la relación se puede interpolar y determinar la altura de una partícula en base al tamaño del radio del anillo exterior correspondiente.

4.1.1. Medición de la coordenada z

La técnica experimental que se explicó anteriormente permite el seguimiento de la trayectoria de una partícula coloidal en tres dimensiones. Sin

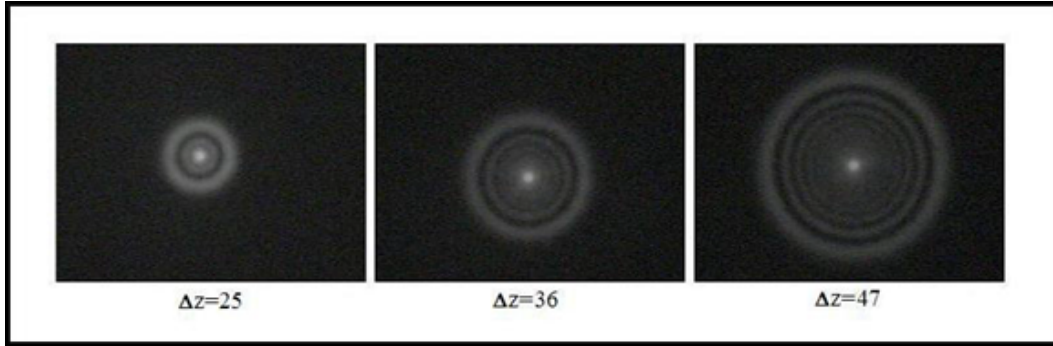


Figura 4.2: Imagenes de partículas aun mismo plano de observación, se observa como el diámetro de los anillos aumentan su diámetro al aumentar la profundidad de la partícula.

embargo, ya que la coordenada en z se determina por el perfil de intensidad radial, solamente sistemas muy diluidos pueden ser estudiadas de manera que los anillos exhibidos por una partícula desenfocada no interfieran o se mezclen con los anillos de otras partículas.

El ajuste del conjunto de datos experimentales mostrados en la figura 4.1 es de tipo exponencial y puede ser expresado como sigue:

$$R = A_1 * \exp\left(\frac{z}{t_1}\right) + y_0 \quad (4.1)$$

La coordenada z se obtiene de la siguiente relación:

$$z = n_r * t_1 * \log\left(\frac{R - y_0}{A_1}\right) \quad (4.2)$$

Los parámetros obtenidos por el ajuste son $y_0 = -15,16193$, $A_1 = 15,01751$, $t_1 = 61,98417$ y se considera el índice de refracción n_r como la semisuma del índice de refracción del aceite de silicón + el índice de refracción del vidrio, es decir, $(1,4030 + 1,51)/2 = 1,4565$

Las posiciones sucesivas que ocupa la partícula en su movimiento se observan en 4.3 para el caso: a) una partícula confinada en una gota de $5.7\mu\text{m}$ b) dos partículas confinadas en una gota de $9.8\mu\text{m}$. Se observa el movimiento browniano en tres dimensiones, y la correlación entre las partículas al ocupar cada una su propia región.

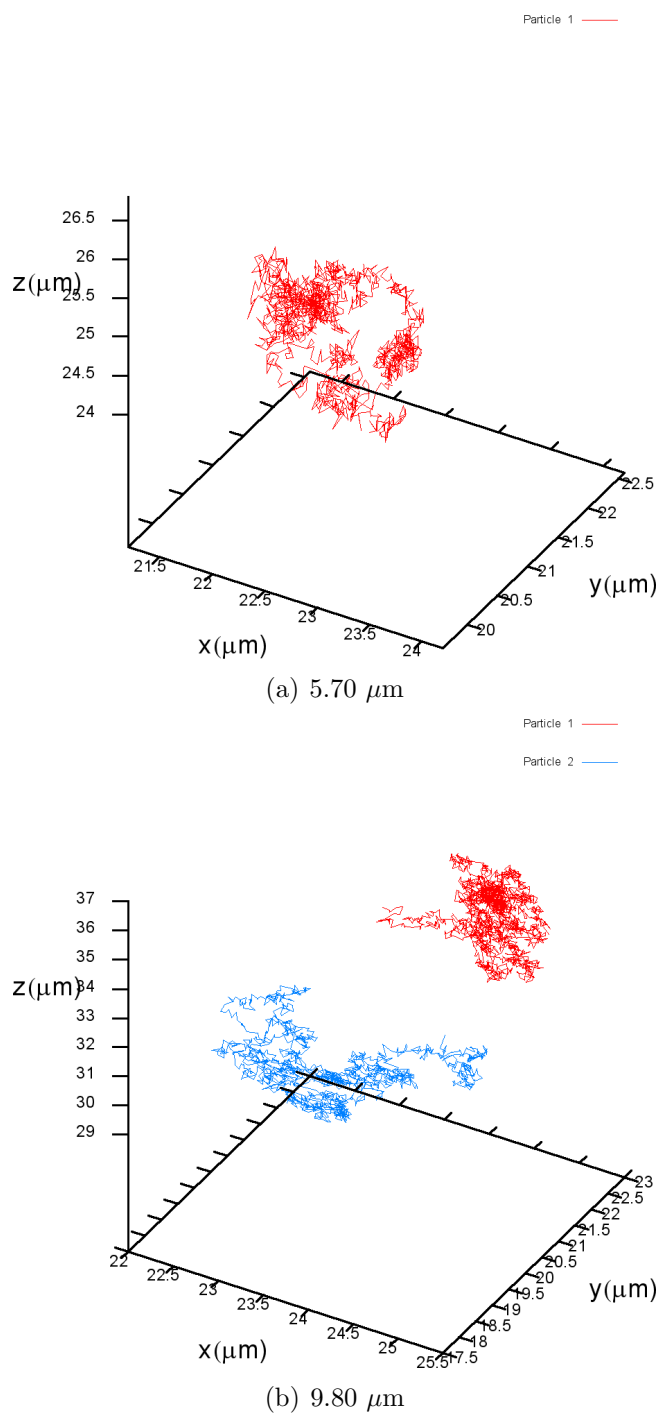


Figura 4.3: En la figura a) se muestra la trayectoria de 1 partícula confinada en una gota de 5.7 μm , b) se muestran las trayectorias de 2 partículas confinadas en una gota de 9.8 μm , se observa la correlación entre ellas.

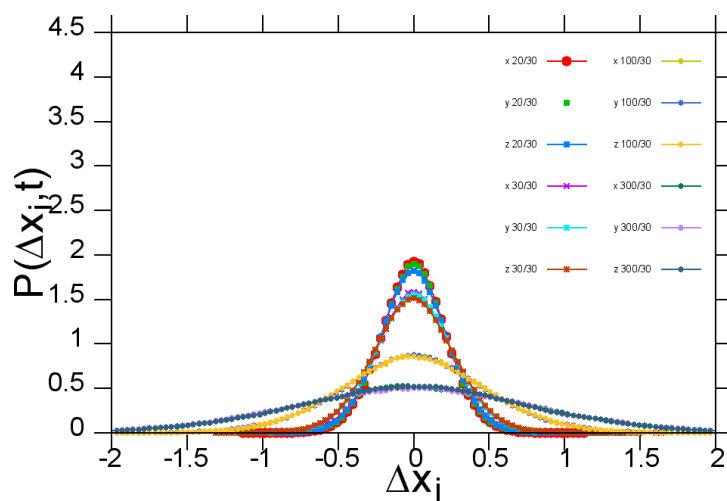
4.2. Gota con 1 partícula

Si una partícula es seguida durante un tiempo suficientemente largo de manera que la partícula recorra toda el volumen de la gota, entonces, el desplazamiento cuadrático medio en tres dimensiones deben ser iguales en cada componente. Con el propósito de asegurar que el tiempo de grabación es lo suficientemente largo para llevar a cabo la condición de que la partícula recorra toda la gota, sólo gotas pequeñas fueron analizadas, para este caso a) $11.30 \mu\text{m}$, b) $5.70 \mu\text{m}$, c) $5.30 \mu\text{m}$.

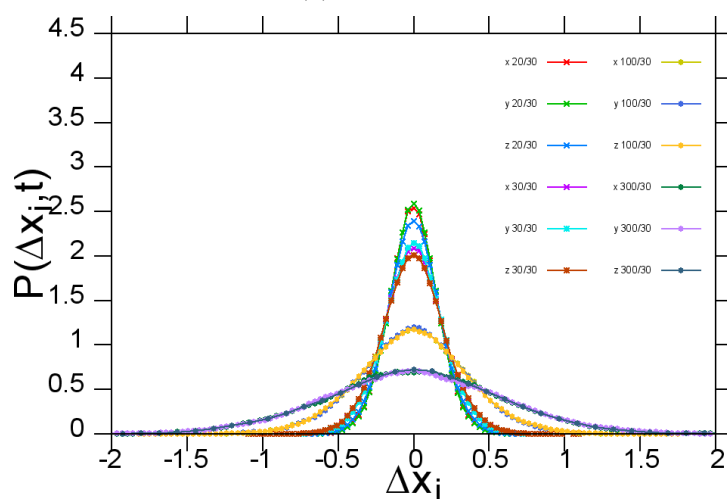
En trabajos anteriores se han reportado resultados del efecto de confinamiento sobre la dinámica de una sola partícula en una celda esférica [9]. Se han investigado mezclas binarias confinadas en cavidades esféricas a través de simulaciones de Monte Carlo [10].

El desplazamiento cuadrático medio debe alcanzar una meseta después de un cierto tiempo característico, que depende del tamaño de las gotas. Si se alcanza esta meseta y el desplazamiento cuadrático medio permanece constante durante un tiempo considerable, se puede suponer que la partícula está muestreando todo el espacio disponible. El desplazamiento cuadrático medio en la dirección z es igual a las correspondientes en las direcciones x e y . Se muestra en la tabla 4.1 el desplazamiento cuadrático medio en las 3 direcciones xyz , para gotas de diferentes tamaños. Como es de imaginar, cuanto más grande es la gota, mayor es el valor de la meseta. La movilidad de las partículas se ve afectada por la presencia de la pared y disminuye a medida que la pared está más cerca. Esta interacción partícula-pared está presente en los sistemas estudiados en este trabajo.

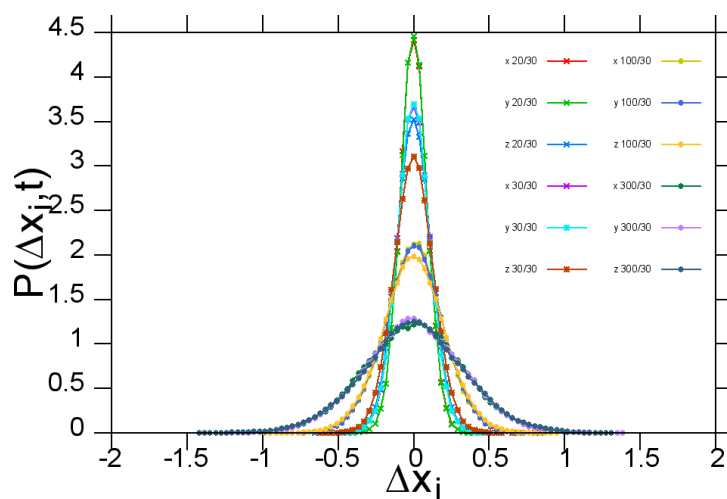
Otra manera de asegurar que nuestros resultados sean confiables es obteniendo los histograma de saltos para diferentes tiempos como se ven en la figura 4.4, estos deben ser iguales en las 3 coordenadas. Aquí podemos observar la distribución de saltos a diferentes tiempos como era de esperarse la distribución es gaussiana, su anchura crece con respecto al tiempo y depende del tamaño de la gota.



(a) $11.30 \mu\text{m}$



(b) $5.70 \mu\text{m}$



(c) $5.30 \mu\text{m}$

Figura 4.4: Histograma de saltos de 1 partícula confinada dentro de una gota.

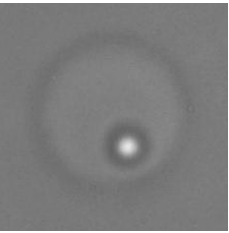
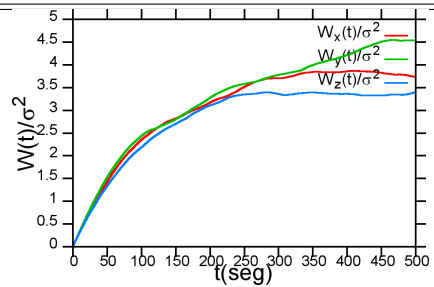
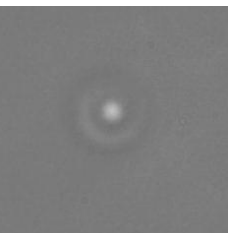
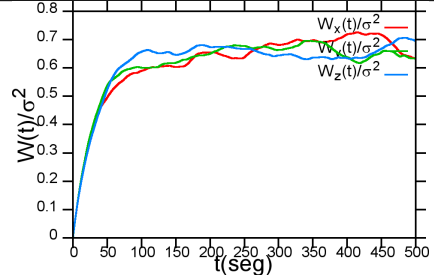
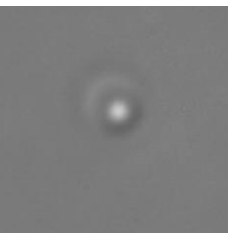
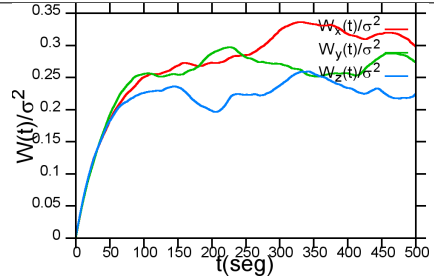
$d \text{ } \mu\text{m}$	ϕ	sistema	$W(t)/\sigma$
11.30	6.92×10^{-4}		
5.70	5.39×10^{-3}		
5.30	6.71×10^{-3}		

Tabla 4.1: En la tabla se muestra el diámetro de la gota, su fracción de volumen ϕ , una imagen característica del sistema y el desplazamiento cuadrático medio en las 3 direcciones para una partícula.

4.3. Gota con 2 partículas

Un conjunto de experimentos con 2 partículas confinadas en gotas de la mezcla agua/glicerol/SDS fueron analizados, estas gotas varían en diámetro desde $4.63 \text{ } \mu\text{m}$ a $12.2 \text{ } \mu\text{m}$. Los tamaños de las gotas se midieron usando un programa escrito en lenguaje IDL que calcula el diámetro de una cir-

cunferencia, una vez que se especifican los 3 puntos que pertenecen a esa circunferencia. Para medir el tamaño de las gotas y el plano en el que se encuentran es necesario observar la gota con la luz de transmisión, al principio y al final de cada vídeo grabado. La transmisión de luz está apagada durante el resto del experimento. El tiempo de grabación de cada vídeo fue 60 minutos por cada DVD y teniendo un total aproximadamente de entre 4 a 6 horas por gota.

Para cuantificar el efecto del tensoactivo en nuestro sistema experimental, dos casos fueron estudiados, el caso de gotas con una concentración de $[sds]=12.5$ mM y el caso de gotas con una concentración de $[sds]=4.2$ mM. Los resultados son mostrados según su concentración de tensoactivo en la tabla 4.2, para las gotas con una concentración de $[sds]=4.2$ mM y en la tabla 4.3 para las gotas con una concentración de $[sds]=12.5$ mM.

En la tercera columna de 4.2 se encuentran los histogramas de posiciones relativas para 2 partículas confinadas en diferentes diámetros de gotas (línea verde) comparadas con la simulación de Monte Carlo de 2 partículas de gas ideal confinadas al diámetro de la gota menos 1 (línea roja). Se puede observar que el histograma experimental comienza en 1, y esto es debido a que las partículas tiene volumen y la distancia relativa mínima a la que pueden estar es 1, en cambio el gas idea son partículas puntuales.

La distancia relativa máxima para 2 partículas confinadas en una geometría esférica debe ser el diámetro de la gota menos el diámetro de las partículas por la exclusión de volumen, como se observa en la tabla 4.2. La máxima distancia relativa entre 2 partículas es menor a la mencionada anteriormente lo cual se atribuye a que la pared de nuestro sistema es repulsiva con las partículas. Esto es más notorio en gotas grandes, como se observa en la tabla 2.2, el número de moléculas del tensoactivo son suficientes para cubrir la superficie de la gota y hacer a la pared repulsiva con las partículas.

El histograma de posiciones relativas para 2 partículas de nuestro sistema experimental es normalizado con el histograma de posiciones relativas para un gas ideal y es llamado como $P(r)$, que es la función de probabilidad de encontrar una partícula con respecto a la otra.

En la cuarta columna de 4.2 se encuentran la función de probabilidad de encontrar una partícula a ciertas distancias relativas de la otra partícula para diferentes diámetros de gota. Se puede observar que existe un máximo en cada gota, esta es la distancia preferencial a la que se encuentran las partículas.

Los resultados muestran que hay interacciones, tanto interacción hidrodinámica como electrostática que de otro modo serían esferas duras, que a más de un diámetro entre sí se comportarían como una gas ideal.

A diámetros más grandes de la gota, los histogramas muestran una tendencia a tener 2 picos (máximos) y cuando los diámetros son pequeños sólo se observa 1 sólo pico.

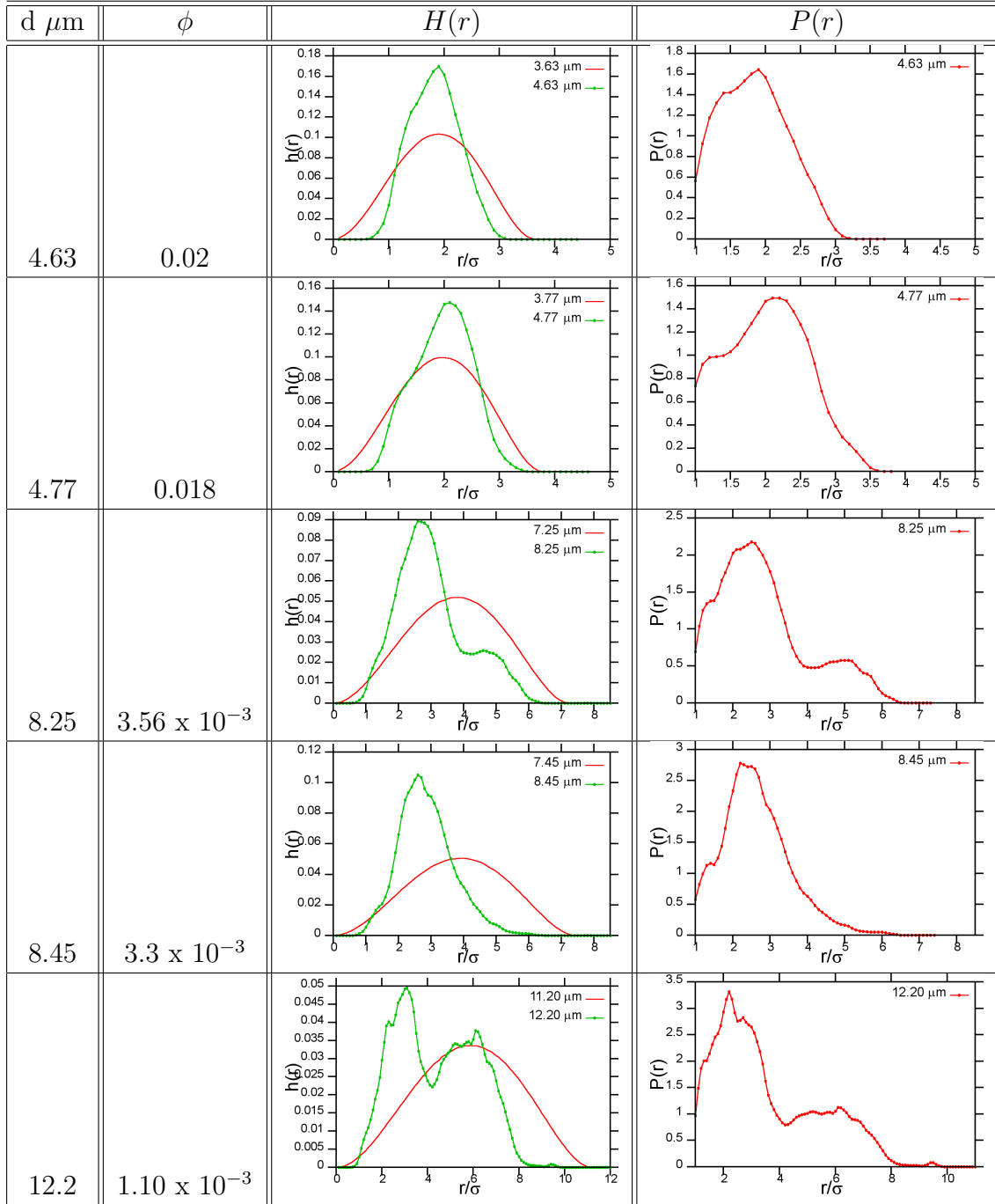


Tabla 4.2: En la tabla se presenta la información del sistema como el diámetro de la gota d , la fracción de volumen ϕ , el histograma de posiciones relativas de 2 partículas $H(r)$ y su función de probabilidad $P(r)$ para una concentración de $[SDS]=4.2 \text{ mM}$

El confinamiento que las partículas sienten cambia al aumentar la concentración de tensoactivo, al igual que las interacciones hidrodinámicas y electrostáticas. Como se observa en la tabla 4.3 se muestran los resultados experimentales obtenidos para una concentración de tensoactivo de $[sds]=12.5$ mM.

De igual manera que en el caso con una concentración menor se observa un máximo bien definido en cada función de probabilidad $P(r)$. En las gotas de mayor tamaño se observa nuevamente la tendencia de un segundo pico.

Se observa que la distancia relativa máxima entre las 2 partículas no se alcanza debido a que existe una repulsión con la pared y por lo tanto no es energéticamente favorable estar a distancias largas entre ellas porque eso implicaría acercarse a la pared.

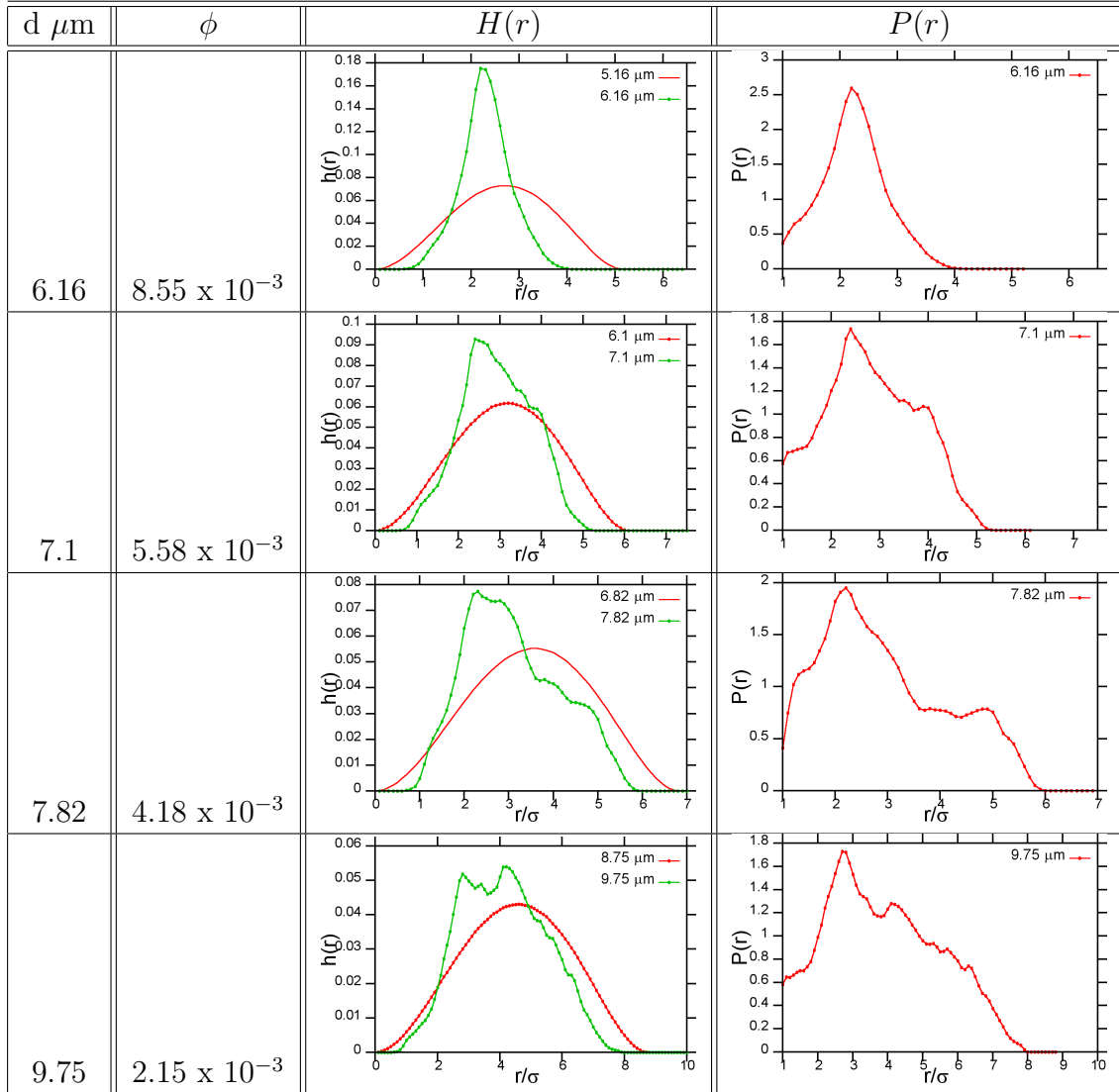


Tabla 4.3: En la tabla se presenta la información del sistema, el diámetro de la gota d , la fracción de volumen ϕ , el histograma de posiciones relativas de 2 partículas $H(r)$ y su función de probabilidad $P(r)$ para una concentración de $[SDS]=12.5 \text{ mM}$

En la figura 4.5 se muestra la comparación de 5 gotas con la misma concentración de SDS, pero diferente diámetro. En 4.5.(a) se muestran los histogramas de las posiciones relativas de las partículas $H(r)$, y en 4.5.(b) se muestran la función de probabilidad de encontrar una partícula respecto a la otra, $P(r)$, la cual se obtuvo como se menciona en la sección 4.3 para una concentración de $[sds]=4.2$ mM, en los histogramas se observa que la altura del histograma es mayor a diámetros pequeños de la gota, eso se debe al hecho de que las partículas tienen una menor región disponible para moverse y tienden a localizarse en la región disponible dentro de la gota. La distancia relativa más probable entre las partículas cambia según el tamaño de la gota. Esta distancia relativa entre las partículas crece con el tamaño de la gota.

A una distancia de 2.2 existe un máximo en $P(r)$ para la mayoría de las gotas, esto se observa más claramente en las gotas de diámetro: $4.77 \mu\text{m}$, $8.45 \mu\text{m}$ y $12.2 \mu\text{m}$, que indica que existe una interacción directa entre las partículas. En el caso de la gota de $4.63 \mu\text{m}$ y $8.25 \mu\text{m}$ su máximo está a una distancia muy cercana a este valor y posiblemente se deba a la falta de estadística para que el máximo se observe más claramente como en los demás casos.

En la figura 4.5 se muestra la comparación de 4 gotas con la misma concentración de $[sds]=12.5$ mM, en c) se muestran los histogramas de las posiciones relativas de las partículas $H(r)$ y en d) se muestran la función de probabilidad de encontrar una partícula respecto a la otra $P(r)$, de igual manera se observa que la altura de los histogramas disminuyen según aumente el tamaño de la gota y también se observa como la distancia preferencial entre las partículas crece con respecto al diámetro de la gota. Para esta concentración el máximo de $P(r)$ se encuentra nuevamente a la distancia de 2.2 como se observa en las gotas de diámetro $6.16 \mu\text{m}$ y $7.82 \mu\text{m}$ y en las gotas restantes de diámetro 9.75 y $7.1 \mu\text{m}$ se encuentra a una distancia muy cercana a este valor pero sospechamos que al sistema le falta estadística suficiente para que se defina mejor.

Con los resultados obtenidos se pueden observar de manera evidente que las partículas tienden a interactuar de manera preferencial a una cierta distancia sin importar el tamaño del confinamiento y la concentración del tensoactivo.

Los histogramas de posiciones relativas de 2 partículas confinadas en gotas pequeñas de $4.63 \mu\text{m}$ y $4.77 \mu\text{m}$ con una concentración de $[sds]=4.2$ mM son graficados juntos con el histograma de una gota de $6.16 \mu\text{m}$ que tiene 2.97

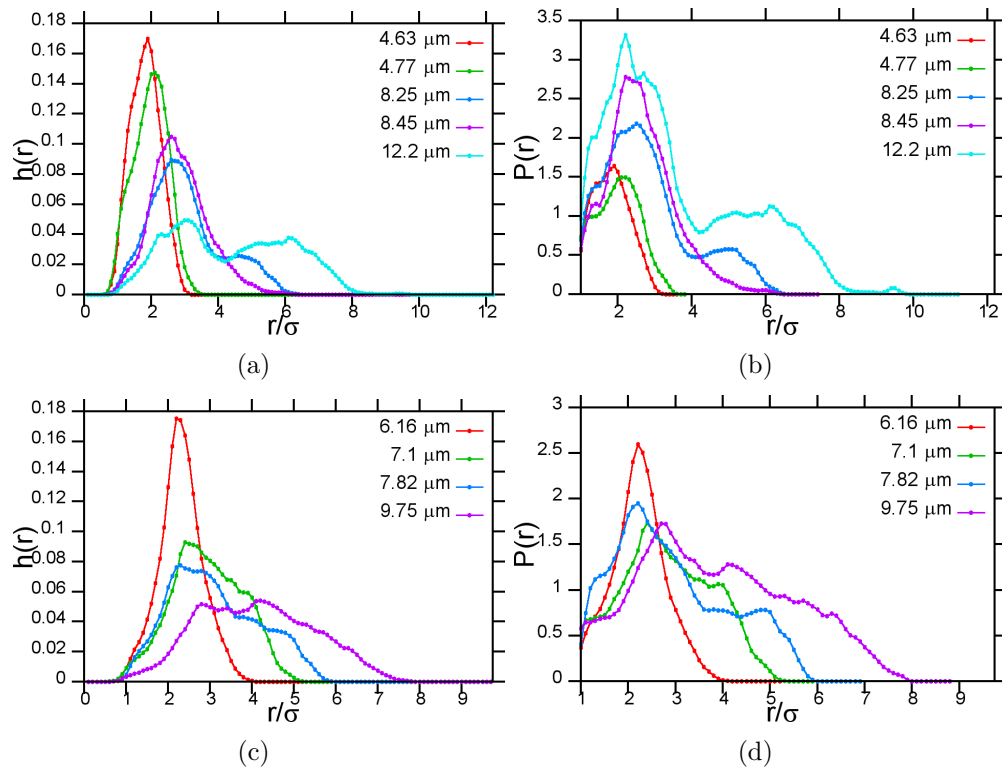


Figura 4.5: En la figura (a) se muestran los histogramas de las posiciones relativas de 2 partículas confinadas en gotas de diferente diámetro a una concentración de $[sds]=4.2$ mM, se observa la aparición de un doble pico para gotas mayores, en (b) se muestra la función de probabilidad de encontrar una partícula respecto a la otra, $P(r)$ a una concentración de $[sds]=4.2$ mM, se observa que los máximos tienden a encontrarse a la misma distancia, en (c) se muestran los histogramas de las posiciones relativas de 2 partículas confinadas en gotas de diferente diámetro a una concentración de $[sds]=12.5$ mM, se observa la aparición de un doble pico para las gotas más grandes, en (d) se muestra la función de probabilidad de encontrar a una partícula respecto a la otra $P(r)$ a una concentración de $[sds]=12.5$ mM, se observa que los máximos tienden a encontrarse a la misma distancia.

veces más concentración de tensoactivo y se muestra en la figura 4.6 a) y se puede observar que el histograma para la mayor concentración de tensoactivo es más definido y más delgado con un máximo en 2.20 que es la distancia preferencial a la que se encuentran las partículas.

Para el caso de las gotas con menor tensoactivo, las partículas recorren mayor volumen de la gota y tienen una distancia preferencial en 2.09 para el caso de la gota de $4.77 \mu\text{m}$ y 1.89 para el caso de la gota de $4.63 \mu\text{m}$, a pesar de que la diferencia entre sus diámetros es muy pequeña su máximo cambia de posición según el tamaño de la gota. A mayor concentración de tensoactivo, la pared de la gota es más repulsiva para la partícula.

En la figura 4.6 (b) se muestran los histogramas de las posiciones relativas de las partículas normalizadas con el diámetro de la gota menos 1 (diámetro de la partícula), se observa que para la gota de $4.63 \mu\text{m}$ su máximo se encuentra a 0.52, para la gota de $4.77 \mu\text{m}$ se encuentra a 0.55 y para la gota de $6.16 \mu\text{m}$ su máximo se encuentra a 0.42.

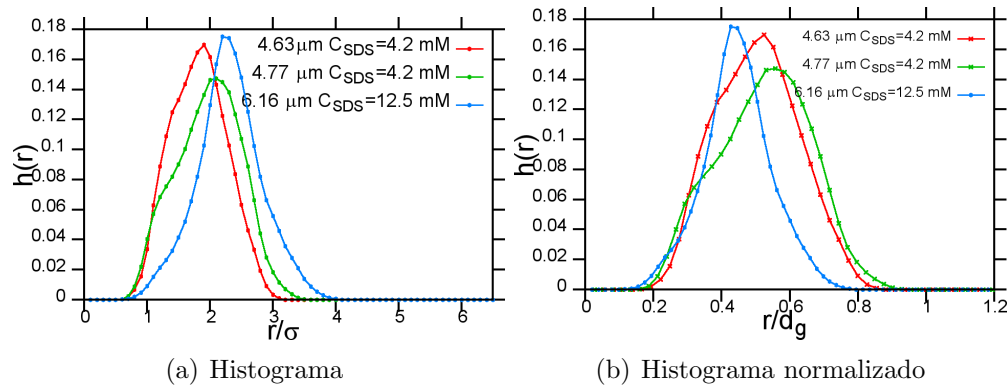


Figura 4.6: En las gráficas se muestran los histograma de las posiciones relativas de 2 partículas confinadas en gotas de diámetros pequeños y diferentes concentraciones de SDS.

En la figura 4.7 se observa la comparación de las 2 gotas más grandes con diferente concentración de tensoactivo, en el histograma se observa que en la gota de mayor diámetro las partículas se sienten una mayor repulsión a la pared, aunque tienen una menor concentración de tensoactivo, sólo por el hecho de que a mayor volumen, mayor en el número de veces que las moléculas de SDS pueden recubrir la superficie de la gota, como se mostro en la tabla 2.2. Al normalizar el histograma con el diámetro de la gota es más notorio que las partículas sienten una mayor repulsión por las paredes

de la gota, en cambio, en la gota con mayor concentración se observa que existe además de una repulsión de las partículas con la pared también entre ellas existe una repulsión.

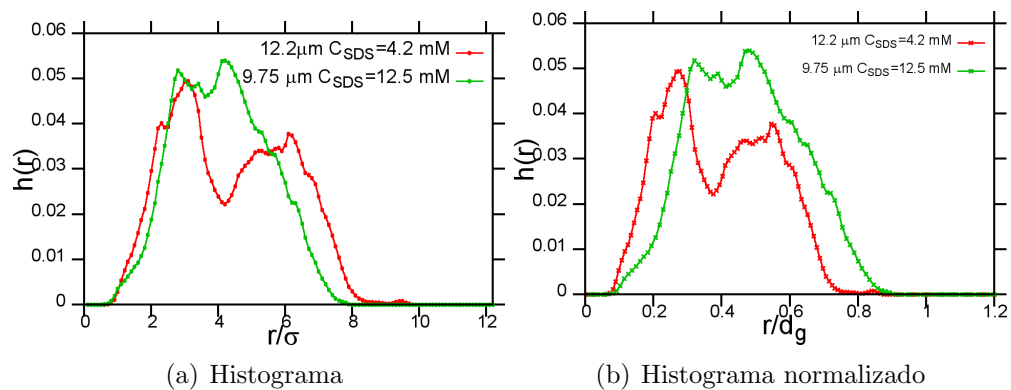


Figura 4.7: En la figura se muestran los histogramas de las posiciones relativas de 2 partículas confinadas en gotas de diámetros pequeños y diferentes concentraciones de SDS.

4.4. Dinámica

El desplazamiento cuadrático medio fue medido para cada partícula confinada en una gota, se observa que cuando $t \rightarrow \infty$, el valor del desplazamiento cuadrático medio se vuelve constante formando una meseta. En la figura 4.8 (a) se muestra el desplazamiento cuadrático medio para una partícula en 3 tamaños diferentes de gota. En (b) se muestra el desplazamiento cuadrático medio individual de 2 partículas confinadas por diferentes diámetros de la gota.

Para tiempos pequeños, la partícula se comporta como si fuera libre. En este régimen la partícula browniana se comporta como partícula libre porque no siente que está confinada, no ha recorrido una fracción significativa del volumen y por lo tanto no hay variación en sus interacciones hidrodinámicas en su difusividad efectiva.

El valor asintótico es debido al tamaño de la gota, puesto que es mayor para gotas más grandes.

En el régimen de tiempos hidrodinámicos, este tiempo depende del tamaño de la gota, donde la partícula entra en un comportamiento determinado por la hidrodinámica y es mayor esta interacción cuando el diámetro de las gotas es más pequeño. Después de un tiempo la trayectoria de la partícula es acotada por las paredes de la gota.

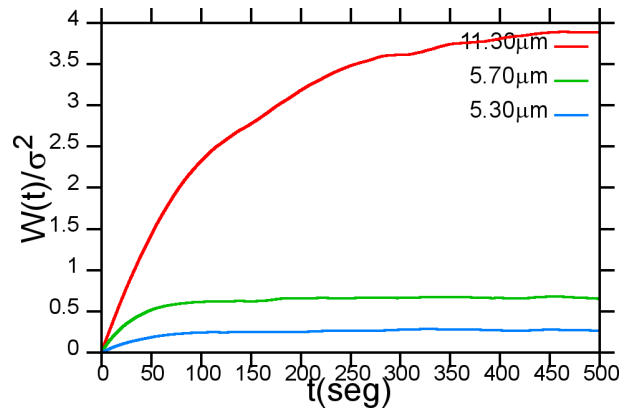
Se observa que la altura de la meseta depende del tamaño de la gota, la altura de este valor constante nos dice la distancia a la cual es atrapada la partícula. Como resumen de la dinámica de los sistemas se muestra la gráfica 4.9, la cual relaciona el radio de la gota con su máximo desplazamiento.

En la figura 4.9 se muestra el valor del desplazamiento en el cual una partícula queda atrapada por las paredes de la gota, en función del radio de la gota menos 0.5σ (diámetro de la partícula), el cual se obtiene del desplazamiento cuadrático medio a tiempos largos. esto es para el caso de microgotas con una partícula y con dos partículas.

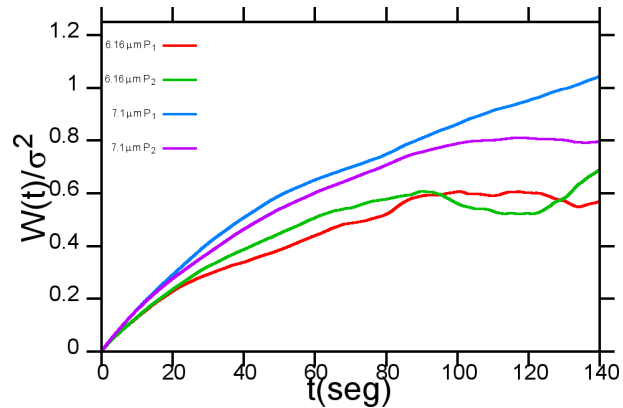
La distancia a la cual queda atrapada la partícula es mucho menor para el caso de gotas chicas debido a que la presencia de la interacción hidrodinámica es más fuerte en fluidos altamente confinados. La interacción hidrodinámica entre las partículas en un sistema confinado es fuerte y de manera diferente es afectada por el confinamiento, ya que depende de la geometría del confinamiento, como se muestra en los estudios realizados en

[11]

Como se indica en la referencia [12], para una partícula puntual confinada en 3 dimensiones y que cubre todo su espacio muestral, el desplazamiento cuadrático medio en el límite de tiempos largos es proporcional a r^2 , sin embargo de nuestros resultados se puede ver que la distancia máxima es menor y consideramos que esto es así debido a que en el sistema no se desprecian las interacciones hidrodinámicas y electrostáticas.



(a) Desplazamiento cuadrático medio para una partícula confinada en gotas de tamaño de $11.30 \mu\text{m}$, $5.70 \mu\text{m}$, $5.30 \mu\text{m}$ de diámetro.



(b) Desplazamiento cuadrático medio para 2 partículas confinadas en gotas de tamaño de $7.1 \mu\text{m}$ y $6.16 \mu\text{m}$ de diámetro.

Figura 4.8: En la figura se muestran el desplazamiento cuadrático medio que se obtiene de las trayectorias de las partículas confinadas en una gota, en el caso (a) en un sistema de una partícula confinada en diferentes diámetros de gota, en el caso (b) el sistema consiste de 2 partículas confinadas en diferentes diámetros de gota.

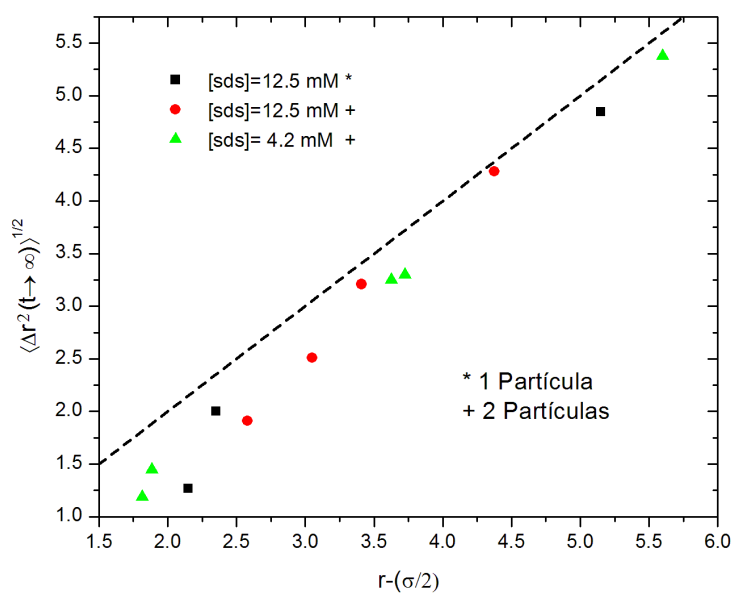


Figura 4.9: En la figura se muestra el máximo desplazamiento de una partícula confinada en una gota de cierto radio para el caso de gotas con 1 y 2 partículas y diferente concentración del tensoactivo, la línea punteada muestra el caso ideal, el valor de los desplazamientos máximos a las que deberían de llegar las partículas si no hubieran interacciones hidrodinámicas y electrostáticas.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

5.1. Conclusiones generales

Se implementó exitosamente un protocolo para la elaboración del sistema de partículas confinadas en una celda esférica igualando índices de refracción, lo cual soluciona de manera efectiva la refracción ocasionada por la diferencia en los índices de refracción de los medios.

Se refleja en las distribuciones de distancias relativas entre coloides, que difieren de lo que se encontraría para un sistema sin interacciones (gas ideal).

Los histogramas experimentales de posiciones relativas entre 2 partículas confinadas en una microgota muestran distancias preferenciales entre las partículas y para las gotas más grandes aparece una segunda distancia preferencial (pico).

La repulsión electrostática que sienten las partículas con la pared es un efecto ocasionado por el tensoactivo.

En las funciones de probabilidad de encontrar una partícula respecto a otra, $P(r)$, se encontró un máximo en la misma posición de 2.2 sin importar la concentración del tensoactivo y el tamaño del confinamiento esto es debido a la interacción directa entre partículas.

El desplazamiento cuadrático medio tiene una forma típica de un sistema confinado. Este confinamiento se refleja en cada una de las direcciones x , y y z .

Las interacciones hidrodinámicas y las interacciones electrostáticas son

más fuertes cuanto más cerca se encuentra la partícula de la pared, por lo que la movilidad de las partículas brownianas disminuye cuando la gota es menor.

En gotas pequeñas, las interacciones hidrodinámicas tienen un efecto mayor por lo que la dinámica de las partículas es afectada y quedan confinadas por las paredes de la gota a una menor distancia.

5.2. Perspectivas

Los resultados de este trabajo nos da pauta para poder entender más a fondo la física de estos sistemas experimentales. Para ello es necesario realizar una variedad de experimentos que nos permitan completar el entendimiento de los mismos, es necesario realizar más experimentos variando las concentraciones de tensoactivo, así mismo adicionar sal para ver el efecto que tiene en las interacciones directas en el sistema, dándonos la oportunidad de verificar el efecto de la carga en el sistema y la forma en que se apantallaría las interacciones electrostáticas.

Estudiar más a fondo la dinámica del sistema obteniendo los desplazamientos cuadráticos medio relativo y colectivo de las posiciones de las partículas, obtener los coeficientes de difusión en función de las distancias relativas y colectivas entre las partículas.

Para obtener más información del sistema se puede realizar un análisis por cascarones para obtener las posiciones preferenciales de las partículas respecto de la pared. Elaborar simulaciones con diferentes potenciales de interacción y comparar con los resultados experimentales.

Bibliografía

- [1] Philip Nelson A. D. Dinsmore, D. T. Wong and A. G. Yodh. Hard spheres in vesicles: Curvature-induced forces and particle-induced curvature. *Physical Review Letters*, Volume 80, Number 2, 1998.
- [2] Richard M. Pashley and Marilyn E. Karaman. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [3] D. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. HaperCollinsPublishers, 1976.
- [4] JYH-PING HSU, editor. *INTERFACIAL FORCES AND FIELDS Theory and Applications*. MARCEL DEKKER, INC.
- [5] V. Muradoglu Ufuk Sancar Vural and Sedat Vural. Excess molar volumes and refractive index of binary mixtures of glycerol + methanol and glycerol + water at 298.15 k and 303.15 k. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 25, 2011.
- [6] P. Mukerjee and K.J. Mysels. Critical micelle concentration of aqueous surfactant systems. *Government Printing Office*, NSRDS-NBS 36, 1971.
- [7] L. Díaz-López C. Carnero Ruiz and J. Aguiar. Micellization of sodium dodecyl sulfate in glycerol aqueous mixtures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29:266–273, 2008.
- [8] John C. Crocker and David G. Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of colloid and interface science*, 179: 298–310, 1996.
- [9] R. Armenta-Calderón M. A. Ojeda-López A. E. Cervantes-Martínez, A. Ramírez-Saito and J. L. Arauz-Lara. Colloidal diffusion inside a spherical cell. *Physical Review E*, 83, 2011.

- [10] Kenta Kondo Chwen-Yang Shew and Kenichi Yoshikawa. Rigidity of a spherical capsule switches the localization of encapsulated particles between inner and peripheral regions under crowding condition: Simple model on cellular architecture. *The Journal of Chemical Physics*, 140, 2014.
- [11] Haim Diamant. Hydrodynamic interaction in confined geometries. *The Physical Society of Japan*, Volume 78, Number 4, 2009.
- [12] Thomas Bickel. A note on confined diffusion. *Physica A*, 377:24–32, 2007.