



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS

CINVESTAV, UNIDAD MONTERREY

MECANISMOS FÍSICOS QUE PRODUCEN LA ZONA
DE EXCLUSIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN
REGIONES DE AGUA EN CONTACTO CON
POLÍMEROS HIDROFÍLICOS.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Ingeniería y Física Biomédicas

PRESENTA:

Willebaldo García Muñoz.

TUTOR:

Dra. Hilda Josefina Mercado Uribe.

Apodaca, Nuevo León a 18 de Agosto., 2017

A la naturaleza, por mostrarme que posee más detalles donde siempre he simplificado.

A mis maestros y a mis amigos, por las lecciones explícitas e implícitas.

Y a mi familia, por ayudarme a volar alto.

Abstract

In this work we studied two physical properties associated with the formation of the exclusion zone in liquid water next to nafion surfaces: the acidification of water solutions due to the contact of the polymer with liquid water and the absorbance of ultraviolet radiation of these regions of water. We seek to determine the relation of these two physical properties with the actual mechanisms underlying its formation. To investigate the relation between the protonation of aqueous solutions and the formation of the exclusion zone, we measure the acidification changes of water solutions under the presence of nafion beads. We found that the acidification kinetics could not be explained by a single mechanism of protonation of the solutions. Our results suggest that the actual physical mechanism is not in accordance with the structured water model but with the diffusiophoresis model proposed elsewhere. We proposed the observed acidification of the media could be explained by two possible independent mechanisms of proton and ions release. The first one is due to a chemical equilibrium established by the sulfonic groups contained in the polymer as they are immersed in liquid water at neutral pH. The second one is due probably to ions produced by the dissociation of water molecules interacting with the electric fields of the polar groups in the polymer. On the other hand, we investigated another property of the water contained in the exclusion zone. We studied the radiation absorbance of these zones of water in the ultraviolet-infrared region (UV-NIR) of the electromagnetic spectrum. We found that the region of water in the exclusion zone does not present the ultraviolet absorbance as it was previously stated. We showed that the absorbance spectrum profile of a dry nafion film has the same ultraviolet (UV) profile as that of the previously reported absorbance of the water contained in the exclusion zone. Moreover, using the signal in the visible (VIS) region of a waterproof marker fixed on the nafion film, we demonstrated that both signals of absorbance (UV and VIS) were always detected together by the spectrophotometer. This

result demonstrates that the UV absorbance signal previously reported and associated with the water in the exclusion zone was in fact the UV absorbance signal from the nafion film itself. We presume that the previously reported absorbance signal were acquire without taking into account the expansion of the nafion film after hydration.

In brief, our experiments suggest that the physical mechanism underlying the formation of the exclusion zone is due to a diffusiophoretic migration of colloidal particles in an ionic gradient. We proposed that the ions forming this gradient may come from two possible sources: protons from the sulphonic groups of the polymer itself and ions from the dissociation of water molecules interacting with the the polar groups in the polymer. Nonetheless, our results in optical absorbance reveals that the structure water model shows some inconsistencies about the physical mechanism suggested for the explanation of exclusion zone

Resumen

En este trabajo estudiamos dos propiedades físicas asociadas a las zonas de exclusión que se forman en regiones cercanas al nafión: la acidificación de soluciones acuosas por protones liberados de la interacción entre el agua líquida y el polímero, y la absorbancia de radiación ultravioleta del agua contenida en las zonas de exclusión.

Para investigar la relación que existe entre la acidificación del medio acuoso y la formación de la zona de exclusión, medimos los cambios en el tiempo de la acidificación del pH de soluciones de agua que contenían perlas de nafión. Encontramos, que la cinética de acidificación de las soluciones no puede explicarse a través de un sólo mecanismo de liberación de protones. Además, nuestros resultados sugieren que el modelo del agua estructurada propone un mecanismo de protonación que no corresponde con las cinéticas obtenidas. Por el contrario, el modelo de difusioforesis se ajusta mejor a los resultados de nuestros experimentos. Se propone que la cinética de acidificación del medio podría deberse a dos mecanismos de liberación de protones y iones. El primero debido al equilibrio químico del grupo sulfónico del nafión y el segundo relacionado a la disociación de moléculas de agua al entrar en contacto con los grupos polares del propio polímero.

Por otro lado, determinamos a través de espectroscopía de absorbancia, que las regiones de agua cercanas al nafión no presentan absorbancia de radiación en el rango ultravioleta (UV) contrario a lo que ha sido reportado en trabajos anteriores. Encontramos que la película de nafión presenta exactamente el mismo perfil de absorbancia que el asociado al agua de la zona de exclusión. Además, usando en conjunto la señal visible (VIS) de un marcador indeleble sobre una película nafión, encontramos que ambas señales (UV y VIS) aparecen ambas al investigar las regiones de agua cercanas al borde del nafión. Pensamos que los resultados previamente reportados fueron realizados sin tomar en cuenta la expansión de la película de nafión.

En conclusión, nuestros experimentos sugieren que el mecanismo de formación de la zona de exclusión de partículas coloidales se debe principalmente a la formación de un gradiente difusioforético de iones liberados de dos fuentes: grupos químicos protonados presentes en el nafi3n y moléculas de agua que al entrar en contacto con el polímero polar, se disocian en sus iones constituyentes formando el gradiente iónico. Además de esto, nuestros experimentos de absorbancia revelan que el modelo del agua estructurada podría contener algunas inexactitudes en el mecanismo físico propuesto para explicar la formación de la zona de exclusión.

Índice general

Índice de figuras	ix
1. Introducción	1
1.1. Propiedades físicas de la molécula de agua y sus estados de agregación.	1
1.2. Modelos del agua	5
1.3. Efectos de un campo eléctrico en el agua.	6
1.4. Interacción entre un campo eléctrico y agua líquida con iones.	9
1.5. La zona de exclusión de partículas coloidales cerca de superficies hidrofílicas. . .	13
1.6. Mecanismos físicos que podrían explicar la formación de la zona de exclusión y sus propiedades físicas.	16
1.6.1. Una nueva fase dinámica del agua líquida en la zona de exclusión.	16
1.6.2. Un gradiente de iones y una migración coloidal de las partículas en el gradiente produce la zona de exclusión.	20
2. Planteamiento del problema	23
2.1. Contexto	23
2.2. Objetivo general	24
2.3. Objetivos particulares	24
3. Materiales y métodos	27
3.1. Materiales	27
3.2. Métodos	28
4. Resultados	33
4.1. Zona de exclusión al microscopio óptico.	33

ÍNDICE GENERAL

4.2. Regiones protonadas cerca de la zona de exclusión.	35
4.3. Experimento de seguimiento de pH de soluciones de agua con perlas de nafión.	36
4.4. Zona de exclusión tras varios lavados en agua de las perlas de nafión.	38
4.5. Absorbancia de radiación en el rango ultravioleta-infrarrojo cercano (UV-NIR).	39
5. Discusión	49
6. Conclusiones	55
7. Perspectivas	57
Bibliografía	59

Índice de figuras

1.1. Molécula de agua y distribución asimétrica de cargas eléctricas.	1
1.2. Los dipolos de moléculas de agua establecen interacciones electrostáticas débiles llamadas puentes de hidrógeno (25).	2
1.3. Diagrama de fases del agua a diferentes presiones y temperaturas (26). Las líneas rojas representan las fronteras de transición entre diferentes fases de agregación. Podemos ver las regiones en donde el sistema se encuentra en fase gaseosa, líquida, sólida y, en números romanos diferentes formas solidas.	4
1.4. Estructura molecular del hielo hexagonal (Ih) (27).	5
1.5. Estructura molecular del hielo cúbico (Ic) (28).	5
1.6. Estructura de un glomerado o <i>cluster</i> de agua generado por simulación computacional. Los <i>clusters</i> en el agua líquida han sido respaldados por estudios de rayos X. El número sobre cada estructura en la figura indica la cantidad de moléculas de agua en el cluster (14) (29).	7
1.7. Doble capa de contraiones (rojo) y coiones (azul) alrededor de una partícula de ejemplo cargada negativamente. El potencial z se mide en la frontera de la capa difusa (30).	11
1.8. Formación de la zona de exclusión de partículas coloidales a través del tiempo alrededor del naión (16).	13
1.9. Espectro de absorción del agua en la zona de exclusión en la región visible-ultravioleta del espectro electromagnético (16).	13
1.10. Potenciales eléctricos en las regiones de agua cercanas al naión. El potencial decae en el orden de los micrómetros y no en nanómetros como había sido observado hasta ahora cerca de otros polímeros polares. (16).	14

1.11. Regiones de agua muestran diferentes concentraciones de protones cerca del polímero hidrofílico al microscopio usando moléculas sensibles al pH (16).	14
1.12. Imagen de microscopía de polarización del nafi3n en agua. Las regiones de agua cercanas al polímero muestran mayor orden que las regiones lejanas (16).	16
1.13. Modelo estructural del <i>agua</i> líquida en la zona de exclusi3n. Note que aunque el arreglo molecular es hexagonal como en el hielo Ih se trata de un polímero formado por grupos hidroxilo y no por moléculas de agua como en el hielo Ih (16). 17	17
1.14. Estructura molecular de una unidad del polímero nafi3n. La capacidad polar del polímero proviene del ácido sulf3nico (31).	20
1.15. Difusioforesis de partículas coloidales en un gradiente i3nico. El gradiente de iones (blanco) produce una asimetría en las capas de contraiones de cada partícula coloidal (gris) y esto causa a su vez tensiones asimétricas en el agua líquida produciendo un vector de movimiento que desaparece cuando la partícula sale del gradiente (20).	20
3.1. Arreglo experimental usado para realizar las mediciones de absorbancia.	31
4.1. Formaci3n de la zona de exclusi3n de partículas coloidales en regiones de agua cercanas al nafi3n. En la primera imagen se muestra un experimento control usando politetrafluoroetileno, un polímero hidrofóbico que no induce la formaci3n de las zonas de exclusi3n en soluciones coloidales. En las siguientes imágenes se muestra la formaci3n de la zona de exclusi3n en regiones acuosas que rodean al nafi3n. En la esquina superior izquierda de cada imagen se coloca el tiempo transcurrido tras haber inyectado la suspensi3n en la cámara.	34
4.2. Cambios de pH en un experimento de nafi3n en agua milli-Q utilizando un colorante sensible a pH. En la figura A, se observa una soluci3n de agua milli-Q a pH 7 en verde oscuro en el tiempo cero. En la figura B, se observa la soluci3n de agua milli-Q con colorante 2 horas después de haber colocado en esta soluci3n una perla de nafi3n. Vemos que la soluci3n adopta una tonalidad amarilla. En la figura C, se observa la soluci3n acuosa con el colorante 5 horas después de haber puesto en esta la perla de nafi3n. Vemos que la soluci3n adopta una tonalidad anaranjada. En la figura D se muestra la escala de pH y el código de colores del colorante líquido usado para realizar este experimento.	36

4.3. Cambio de pH en experimentos de agua con perlas de nafión a través del tiempo. En verde se muestra la línea control de agua sin nafión. En azul, anaranjado y rojo se muestran tres experimentos de seguimiento de pH de lavados en agua milli-Q utilizando las mismas perlas de nafión. Como podemos ver, al principio el pH de las soluciones de agua con nafión resultan en magnitudes bajas (valores de pH ácidos). Sin embargo, a medida que vamos realizando el procedimiento de lavado del polímero reiterativamente, los pH pasan de valores ácidos a valores neutros, indicando que las soluciones se protonan menos en presencia de las mismas perlas de nafión. Después de quince días, vemos que el pH del agua en presencia de esas mismas perlas de nafión no sufre ninguna acidificación con respecto al control. 37

4.4. Formación de la zona de exclusión en regiones de agua que rodean una perla de nafión. La perla ha sido sometida a varios lavados en agua milli-Q y a pesar de ello sigue induciendo la formación de la zona de exclusión. 38

4.5. Absorbancia de radiación ultravioleta-visible (UV-VIS) de una película de nafión y nafión líquido. En estos espectros podemos ver la absorbancia en unidades relativas contra la longitud de onda en nanómetros. Como podemos observar, el nafión en sus dos presentaciones muestra su mayor absorbancia de radiación en el rango ultravioleta del espectro electromagnético. Gracias a esta señal, podemos determinar la posición cero que corresponde al borde del nafión e investigar la absorbancia de regiones cercanas al polímero. 40

4.6. Absorbancia de radiación UV-VIS de la región que rodea el borde de una película de nafión. En rojo se muestra la absorbancia de esta región antes de depositar agua en el recipiente. En anaranjado, la absorbancia del agua en esta misma región transcurrido un minuto después de depositar agua en el recipiente. En amarillo, la absorbancia dos minutos después. En verde, la absorbancia transcurridos tres minutos y, por último en cian y azul, la absorbancia de esta región transcurridos cuatro y diez minutos, respectivamente. 41

- 4.7. **A-I.** Absorbancia de radiación UV de las regiones que rodean el borde de una película de nafión. Las gráficas A-I representan los perfiles de absorbancia obtenidos a diferentes distancias del borde de una película de nafión. La gráfica A se muestra el perfil de absorbancia UV del agua a 0 μm del borde de la película de nafión. En la gráfica B se muestra el perfil de absorbancia UV del agua a 100 μm del borde. En la gráfica C se muestra el perfil de absorbancia UV del agua a 200 μm del borde. En la gráfica D el perfil de absorbancia UV del agua a 300 μm del borde de la película. En la gráfica E, el perfil de absorbancia UV del agua a 400 μm del borde de la película y en la gráfica F a 500 μm del borde. La señal de absorbancia en la región UV que observamos en todas las gráficas anteriores con un máximo entre los 250-270 nm no es común en el agua líquida (17). 44
- 4.8. Expansión espacial de una película de nafión antes y después de ser hidratada. La imagen de arriba muestra la superficie de una película de nafión sin hidratar generada por microscopía de fuerza atómica. La imagen de abajo muestra la misma región después de haber sido hidratada. 46
- 4.9. **A-D** Perfiles de absorbancia en la región UV-VIS de regiones cercanas a un fragmento de nafión marcado. En la gráfica A, se muestra la señal de una película de nafión en seco en un recipiente transparente. Vemos que este polímero muestra absorbancia en la región UV. Este perfil de absorbancia es igual al reportado para la zona de exclusión (17). En la gráfica B, se muestra la señal de una región de agua a 100 μm del borde del nafión marcado. Se observa que el agua a esta distancia del borde no absorbe radiación en el rango UV-VIS. En la gráfica C, se muestra el perfil de absorbancia de una región de agua a una distancia de 50 μm del borde de la película. A esta distancia nos encontramos midiendo el agua en la zona de exclusión, como podemos observar en la imagen, en esta región de agua tampoco hay absorbancia UV-VIS. En la gráfica D, se muestra el perfil de absorbancia de la región de agua al borde de la película de nafión. En esta posición estamos midiendo la absorbancia en la frontera de la película de nafión. Vemos que aparecen al mismo tiempo dos picos de absorbancia pequeños, uno en la región visible y otro en la región UV. El pico en la región visible corresponde al marcador puesto sobre la superficie de la película. El pico en la región ultravioleta corresponde al nafión mismo (gráfica A). 47

Introducción

1.1. Propiedades físicas de la molécula de agua y sus estados de agregación.

El agua es uno de los compuestos más estudiados en la historia de la humanidad. A la fecha se le han caracterizado una amplia gama de propiedades fisicoquímicas. La molécula de agua es relativamente simple, está formada por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno unidos por enlaces covalentes (figura 1.1). El núcleo de oxígeno atrae con mucha mayor fuerza a los electrones de sus orbitales incluidos sus electrones de valencia; es decir, tiene mayor grado de electronegatividad que el hidrógeno.

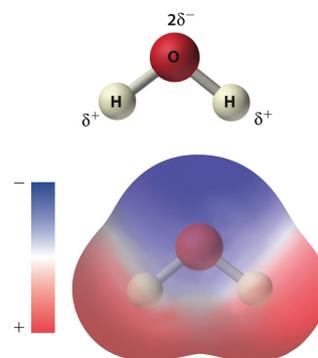


Figura 1.1: Molécula de agua y distribución asimétrica de cargas eléctricas.

Debido a esa diferencia de electronegatividades, la molécula de agua adquiere una carga neta negativa en la región que rodea al oxígeno y una carga neta positiva en la región que rodea a los hidrógenos. En otras palabras, los electrones compartidos por estos átomos pasan más tiempo

cerca del oxígeno que de ambos hidrógenos y esto da como resultado una molécula con un momento dipolar; es decir, con una distribución asimétrica de cargas eléctricas. Debido a esta asimetría, las moléculas de agua establecen interacciones electrostáticas débiles entre oxígenos e hidrógenos conocidas como puentes de hidrógeno. Un puente de hidrógeno puede variar su energía de enlace de 5 a 30 kJ/mol. Esta energía es menor a la energía de un enlace covalente. Muchas de las características fisicoquímicas que se observan a nivel macroscópico en el agua están determinadas por estas interacciones electrostáticas débiles (Figura 1.2) (1).

El agua tiene aproximadamente veinte estados de agregación. Estos estados conforman las diferentes regiones del diagrama de fases de temperatura y presión (Figura 1.3). El agua tiene un estado gaseoso, un estado líquido y aproximadamente dieciocho estados sólidos (23). En cada uno de estos estados de agregación el comportamiento colectivo de las moléculas de agua es diferente. Al cambiar la presión y la temperatura de un recipiente que contiene un número determinado de moléculas de agua, su grado de compactación, libertad de movimiento y número de

interacciones evoluciona a través de estos estados de agregación. Por ejemplo, si establecemos en el sistema una presión constante, digamos igual a la presión atmosférica de la tierra al nivel del mar (aproximadamente 100 kPa) y cambiamos la temperatura desde magnitudes altas a magnitudes bajas, a 373 K el agua presenta una transición de fase del estado gaseoso al estado líquido. A esta misma presión (100 kPa), pero ahora a una temperatura de 273 K las moléculas de agua experimentan otra transición de fase, esta vez del estado líquido al estado sólido.

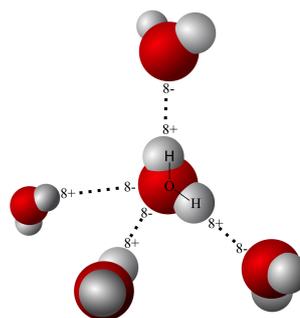


Figura 1.2: Los dipolos de moléculas de agua establecen interacciones electrostáticas débiles llamadas puentes de hidrógeno (25).

Hagamos una breve revisión de las características moleculares del agua en sus diferentes fases. En el estado gaseoso las moléculas de agua presentan desplazamiento, la separación media entre ellas es muy amplia, en general no hay interacción entre moléculas y éstas pueden llegar a ocupar el volumen que les contiene. En el estado líquido la separación media entre moléculas disminuye, las interacciones electrostáticas débiles entre moléculas cercanas aumentan en número. Las moléculas se condensan y dejan de ocupar todo el volumen que las contiene. A pesar de esto, mantienen cierta libertad de movimiento y desplazamientos colectivos *en bulto*. En el estado sólido más común del agua (100kPa), es decir en el hielo hexagonal Ih, las moléculas del sistema ocupan posiciones fijas en el espacio y forman una red molecular hexagonal (figura 1.4). Las otras formas sólidas del agua presentan variaciones a este arreglo hexagonal, principalmente en el número de puentes de hidrógeno que cada molécula de agua establece con sus vecinas, en los ángulos de los puentes de hidrógeno, en las distancias entre molécula y molécula, etc. Las fases sólidas del agua que dependen tanto de la presión como de la temperatura pueden resultar en formas sólido-cristalinas o bien sólido-amorfas. Precisamente estas variaciones moleculares entre los distintos estados de agregación del agua afectan las propiedades fisicoquímicas de la sustancia en cada una de sus fases.

1. INTRODUCCIÓN

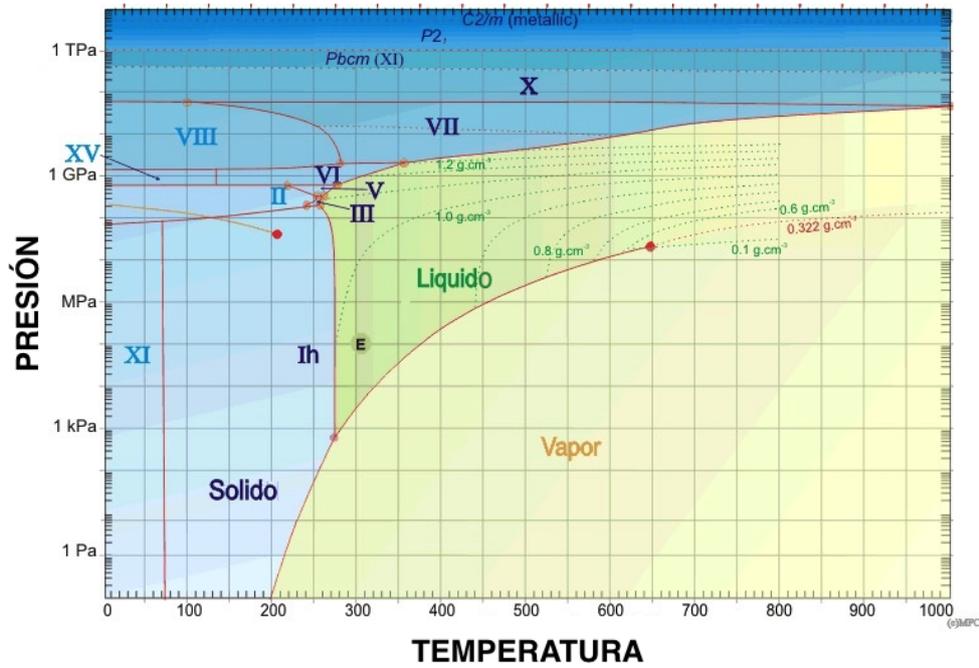


Figura 1.3: Diagrama de fases del agua a diferentes presiones y temperaturas (26). Las líneas rojas representan las fronteras de transición entre diferentes fases de agregación. Podemos ver las regiones en donde el sistema se encuentra en fase gaseosa, líquida, sólida y, en números romanos diferentes formas solidas.

1.2. Modelos del agua

El agua es uno de los compuestos más abundantes del planeta tierra, cubre más de dos terceras partes de su superficie y su importancia es indiscutible en una gran variedad de procesos. Por ejemplo, en la geofísica del planeta, en el clima, en el funcionamiento de los sistemas biológicos y en muchos otros procesos industriales. No obstante, a pesar de varios siglos de investigación, aún desconocemos varios aspectos de su comportamiento en una amplia gama de condiciones experimentales. En la actualidad aún no hemos logrado desarrollar un modelo teórico universal que pueda explicar toda la evidencia experimental acerca de sus propiedades y comportamiento. De hecho, las metas más importantes de la física y la química del agua son, primero, entender cuantitativamente las diferentes propiedades del agua en un amplio rango de condiciones termodinámicas, segundo, asegurar la correcta extrapolación de esas descripciones a otras condiciones experimentales y, tercero, desarrollar un modelo microscópico de principios fundamentales que pueda explicar de manera extensiva las propiedades del agua en todo el espectro de condiciones físicas. En la actualidad la ciencia del agua cuenta con cerca de cincuenta modelos teóricos diferentes para llevar a cabo esta tarea descriptiva (2) (13). Cada uno de los modelos tiene diferentes parámetros y diferentes grados de exactitud en cuanto al rango de observaciones experimentales que puede llegar a reproducir.

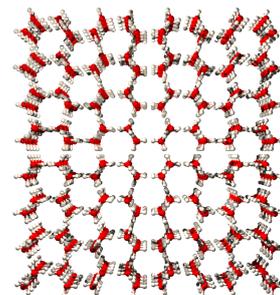


Figura 1.4: Estructura molecular del hielo hexagonal (Ih) (27).

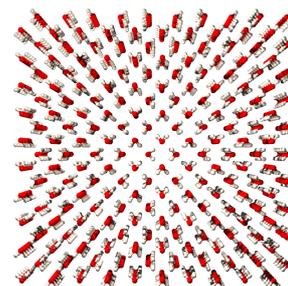


Figura 1.5: Estructura molecular del hielo cúbico (Ic) (28).

No obstante, un aspecto del agua es el modelo teórico usado para describir su comportamiento y otro completamente diferente es la estructura real que adopta un conjunto de moléculas de agua en diferentes condiciones experimentales. Como se mencionó anteriormente, el agua presenta aproximadamente 18 estados sólido cristalinos. Por ejemplo, en el hielo común (Ih), las moléculas de agua presentan un arreglo hexagonal (figura 1.4), en el hielo Ic las moléculas presentan un arreglo cúbico (figura 1.5), también hay ciertas fases sólidas del agua que no tienen una estructura molecular definida, estos son los hielos amorfos. Por otro lado, no se conoce a ciencia cierta la organización molecular del agua líquida, sin embargo, hay datos de rayos X que revelan la formación de aglomerados o *clusters* de varias moléculas (2) (14). Se piensa que el agua líquida presenta algunos de los arreglos moleculares simples que encontramos en los estados sólidos (Ih y Ic) y se propone que estos arreglos funcionan como unidades estructurales que sirven como bloques para la construcción de *clusters* de agua líquida con estructura más compleja (figura 1.6) (14). Estos *clusters* de agua habrían de existir sólo por periodos cortos de tiempo en el agua líquida. Por último, el agua no forma estructuras en la fase gaseosa. Sin embargo, a una distancia de 3 \AA , las moléculas de agua pueden experimentar fuerzas de corto alcance, tanto atractivas como repulsivas, sin formar agrupaciones moleculares duraderas (1).

1.3. Efectos de un campo eléctrico en el agua.

Los campos eléctricos pueden interactuar de diferentes formas con el agua. Como se ha mencionado anteriormente, las moléculas de agua tienen una propiedad eléctrica llamada momento dipolar. Esta propiedad eléctrica en la molécula de agua les permite responder a campos eléctricos externos de diversas formas. El momento dipolar de una molécula de agua depende de las propiedades intrínsecas de sus átomos constituyentes y del enlace covalente polar que establecen.

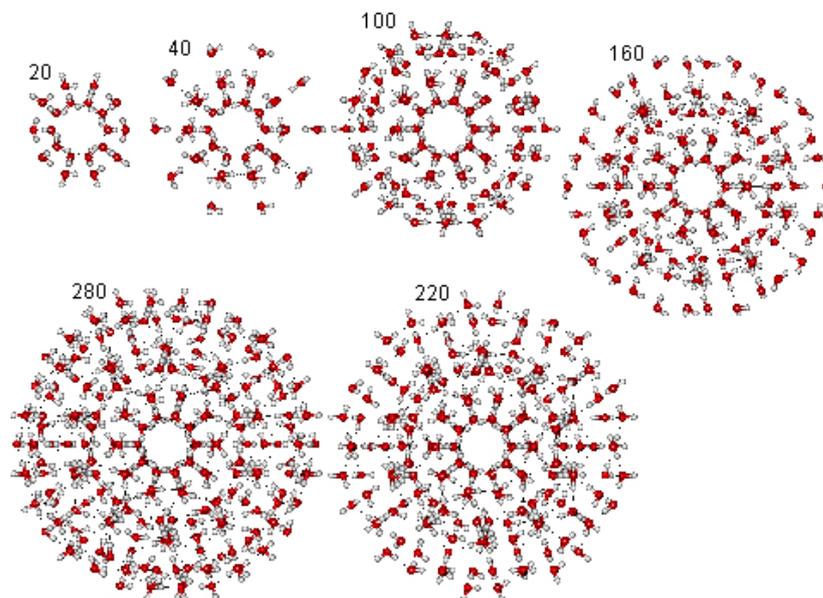


Figura 1.6: Estructura de un glomerado o *cluster* de agua generado por simulación computacional. Los *clusters* en el agua líquida han sido respaldados por estudios de rayos X. El número sobre cada estructura en la figura indica la cantidad de moléculas de agua en el cluster (14) (29).

Campos eléctricos externos tienen efectos tanto en las propiedades intrínsecas de la molécula de agua como en sus propiedades colectivas. Por ejemplo, un campo eléctrico externo puede cambiar las distancias entre el átomo de oxígeno e hidrógeno en el enlace O-H. Un campo eléctrico también puede cambiar el ángulo interno que forman los átomos de la molécula de agua H-O-H. Esto se ha investigado a través de métodos analíticos y computacionales (3).

La interacción de un campo eléctrico con el agua cambia las propiedades fisicoquímicas del compuesto en las regiones bajo su influencia (4). Esto se debe a que puede modificar propiedades asociadas a los puentes de hidrógeno en las diferentes fases del compuesto, tales como; la orientación de las moléculas, los ángulos de los puentes de hidrógeno y su número por molécula (4) (22). Por otro lado, otros estudios indican que los electrones de una molécula de agua pueden

deslocalizarse y distribuirse en los *clusters* de agua líquida de los que hemos hablado antes, dando lugar a regiones enteras con la capacidad de interactuar como un todo con campos eléctricos externos (5).

Otro de los efectos que un campo eléctrico produce en el agua líquida y que ha sido observado experimentalmente, es la formación de capas ordenadas de agua alrededor de electrodos cuando la magnitud del campo rebasa un valor límite ($E > 1 \times 10^9 \text{ V.m}^{-1}$) (9). Esta evidencia experimental ha sido respaldada por ecuaciones de estado que predicen una transición de fase alrededor de los electrodos emitiendo el campo eléctrico. En regiones lejanas, el agua muestra un comportamiento en bulto normal, es decir, en *clusters*, como ha sido mencionado antes; sin embargo, en regiones cercanas a las superficies de los electrodos, el agua exhibe una transición a una fase más ordenada donde las moléculas están orientadas espacialmente (8). Se ha observado que esta fase de agua ordenada no excede los 9 Å de espesor y que tiene una densidad similar a la del hielo X. Por otro lado, se ha observado que si la magnitud del campo eléctrico excede un cierto valor límite el agua líquida se disocia en sus iones constituyentes ($E > 3.5 \times 10^9 \text{ V.m}^{-1}$), y esto produce un flujo continuo de los mismos alrededor de los electrodos (11) (12).

Para terminar esta sección hemos de mencionar un último aspecto relacionado a esta interacción. Campos eléctricos potentes también pueden ser ejercidos por moléculas polares (hidrofílicas), por lo tanto es posible encontrar alguno de los efectos mencionados en esta sección cerca de ellos. De hecho se ha reportado que cerca de algunas superficies de plata cubiertas de óxido de magnesio, molécula con momento dipolar fuerte, el agua tiende a disociarse en sus iones constituyentes (10). Esto último también ha sido corroborado computacionalmente (6).

1.4. Interacción entre un campo eléctrico y agua líquida con iones.

Ahora investiguemos el efecto de un campo eléctrico en agua líquida que contiene moléculas cargadas disueltas en ella. Analicemos el caso de iones disueltos en agua por ser el caso más simple. Primero revisemos la ecuación de Coulomb y la ecuación del campo eléctrico para cargas puntuales en un medio cualquiera:

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}, \quad (1.1)$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r^2}, \quad (1.2)$$

donde F es la fuerza, Q_1 y Q_2 son dos cargas puntuales que pueden ser positivas o negativas, r es la distancia de la carga puntual Q_1 a la carga puntual Q_2 y ϵ es la permitividad eléctrica del medio y es igual a $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, donde la permitividad eléctrica del material ϵ_r , es igual al producto de la permitividad relativa de ese material ϵ_r , con respecto a la permitividad eléctrica del vacío ϵ_0 . La ecuación de Coulomb dice que entre dos cargas eléctricas en reposo existe una fuerza directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de ellas. La segunda ecuación describe la magnitud de un campo eléctrico E . Ambas ecuaciones también dicen que la fuerza entre dos cargas y la magnitud de un campo eléctrico son inversamente proporcionales a la permitividad eléctrica del medio con el que interactúa el objeto cargado. No es lo mismo medir un campo eléctrico en el vacío que en el agua a la misma distancia. En el agua, los dipolos del medio amortiguan la fuerza del campo eléctrico, en el vacío no hay nada que amortigüe esa fuerza por lo tanto, en el caso del agua la fuerza entre dos cargas y la magnitud del campo eléctrico de una carga definida son menores que en el vacío.

Ya hemos mencionado anteriormente que el campo eléctrico tiene diferentes efectos sobre las moléculas de agua y sobre los puentes de hidrógeno que éstas establecen. Tales efectos dependen de las condiciones termodinámicas del sistema. Las ecuaciones anteriores aunque son casos ideales, nos permiten analizar comportamientos generales de la interacción eléctrica entre objetos cargados y son válidas en diferentes medios: en el vacío, en el agua líquida, etc. Pasemos al siguiente aspecto. Ya hemos visto cómo la fuerza entre dos objetos cargados y la magnitud de un campo eléctrico se ven afectados por las propiedades eléctricas del medio. Ahora queremos saber cuál es el efecto que tienen los iones en la interacción entre superficies polares (con campos eléctricos asociados) y agua líquida.

Como es de esperar, el comportamiento del agua cambia al interactuar con diferentes solutos. De forma simplificada podemos decir que las moléculas hidrofóbicas no interactúan con las moléculas de agua, y que las moléculas hidrofílicas sí lo hacen. Aunque esta simplificación es válida en general, no es del todo precisa, pues las moléculas hidrofóbicas pueden establecer interacciones electrostáticas de corto alcance con moléculas polares a través de dipolos inducidos de corta duración de las moléculas no polares hidrofóbicas. De momento dejaremos de lado estos casos y analizaremos un caso más específico y que concierne a este estudio de forma más importante. En los siguientes párrafos analizaremos la naturaleza de la interacción entre superficies hidrofílicas y agua líquida en presencia de iones positivos (cationes) y negativos (aniones).

Cuando se coloca una superficie cargada en una solución de agua líquida que contiene una mezcla de iones de ambas cargas distribuidas homogéneamente en el volumen completo por ejemplo, iones sodio de carga positiva y cloro de carga negativa; los iones disueltos de carga opuesta a la carga eléctrica de la superficie tenderán a moverse hacia ella por simple atracción eléctrica y también por movimientos aleatorios producidos por la temperatura (movimientos Brownianos), de

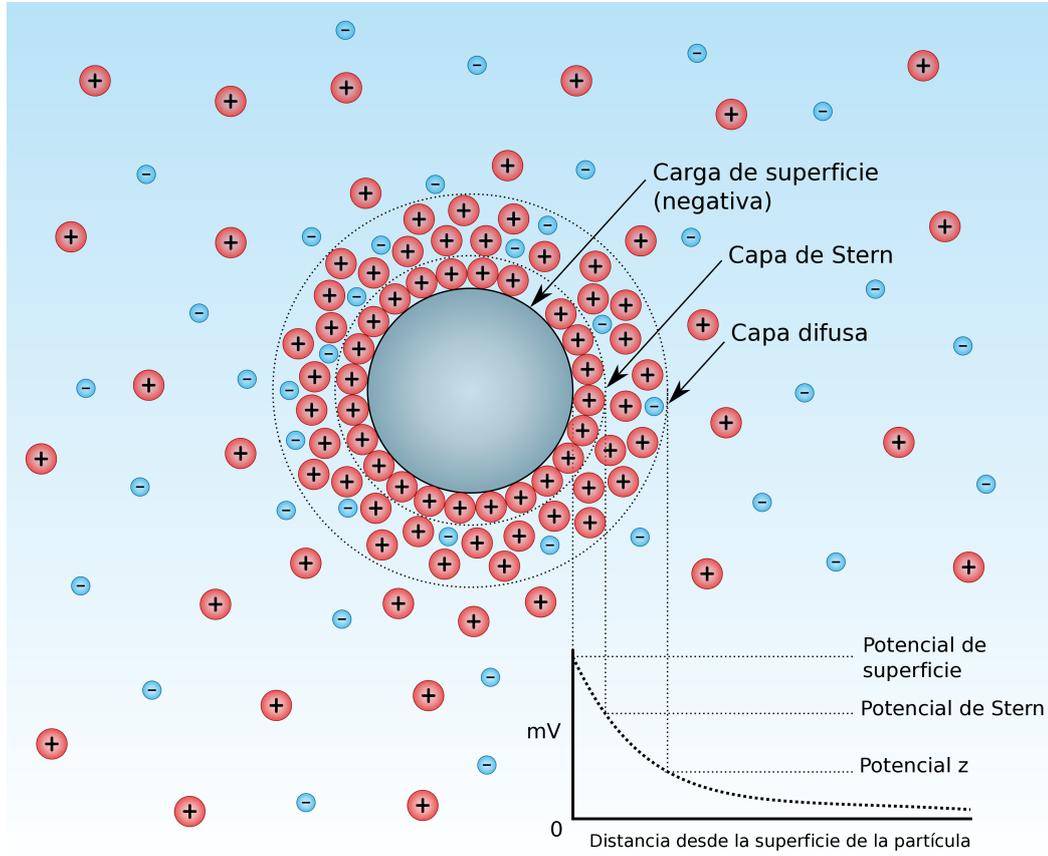


Figura 1.7: Doble capa de contraiones (rojo) y coiones (azul) alrededor de una partícula de ejemplo cargada negativamente. El potencial z se mide en la frontera de la capa difusa (30).

tal forma que la carga de la superficie quedará amortiguada eléctricamente por los iones de carga opuesta. A estos iones atraídos por la superficie cargada se les llama contraiones. Tras haberse formado la capa de contraiones otros iones de carga opuesta a la carga de los iones de la primera capa se yuxtaponen a ellos formando una nueva capa de iones de carga opuesta a los primeros. A estos iones se les llama coiones y su interacción electrostática con la capa de contraiones es más suelta y libre que la interacción de la capa de contraiones con la superficie cargada. Por esta razón, a esta segunda capa de iones se le conoce como capa difusa. A este modelo de interacción entre iones y superficies cargadas en agua

líquida se le conoce como el modelo de la doble capa y es usado en la ciencia de materiales y de superficies para describir el efecto de una superficie cargada o un objeto polar sobre moléculas cargadas disueltas en agua.

A partir de desarrollos analíticos se han formulado ecuaciones matemáticas para describir el potencial eléctrico generado por un objeto cargado con diferentes geometrías y densidades de cargas cuando este se encuentra inmerso en agua con iones (15). Uno de los parámetros que actualmente se mide experimentalmente para comprobar la validez física del modelo de la doble capa es el potencial ψ , el cual ha sido descrito como el potencial eléctrico que existe en la capa difusa (figura 1.7).

Cuando se coloca una superficie cargada en agua líquida que contiene iones, se espera que se forme la doble capa de iones y que el agua y la superficie cargada no interactúen de forma directa sino indirecta a través de esas capas. Además, se espera que cualquier interacción electrostática no abarque más de unas cuantas décimas de nanómetros, debido al amortiguamiento de las capas. Esto también ha sido predicho por métodos analíticos.

1.5. La zona de exclusión de partículas coloidales cerca de superficies hidrofílicas.

Hace poco más de una década, un grupo de investigación en la Universidad de Washington encontró que cuando se colocaban ciertos polímeros hidrofílicos en soluciones coloidales con partículas de diámetro menor a dos micras, se formaban regiones libres de partículas que llegaban a extenderse entre 100-300 μm alrededor de las superficies. Llamaron a estas regiones de agua, zonas de exclusión (figura 1.8). El descubrimiento fue notable porque hasta entonces nadie había observado de forma sistemática un efecto de largo alcance como éste, es decir de un objeto polar en agua líquida pura sin altas concentraciones de iones. Además, el efecto de exclusión de partículas no fue observado en soluciones coloidales junto a polímeros hidrofóbicos, lo que llevó al grupo a pensar que se trataba de un comportamiento *inusual* del agua líquida al ser puesta en contacto con ciertos polímeros hidrofílicos. Tras esta primera observación, el grupo de investigación empezó a explorar sistemáticamente esta capacidad de exclusión en varios polímeros de diferente naturaleza química (17). Notablemente, el fenómeno de exclusión se presentó en las cercanías de geles y polímeros hidrofílicos, junto a bicapas

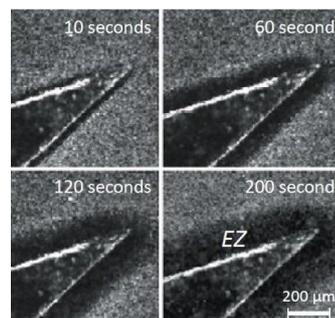


Figura 1.8: Formación de la zona de exclusión de partículas coloidales a través del tiempo alrededor del nanión (16).

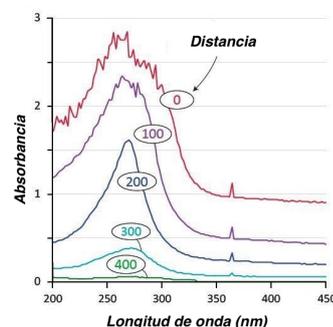


Figura 1.9: Espectro de absorción del agua en la zona de exclusión en la región visible-ultravioleta del espectro electromagnético (16).

lipídicas, en la periferia de células musculares y junto a algunos metales.

Tras estos estudios, se empezaron a explorar las propiedades físicas del agua en la zona de exclusión. Una de las primeras propiedades que investigaron fue la absorbancia de radiación electromagnética en la región visible-ultravioleta del espectro electromagnético. Se encontró que, contrario al agua líquida común, el agua de la zona de exclusión exhibía una mayor absorbancia de radiación en la región ultravioleta mostrando un máximo de absorbancia alrededor de los 270 nm (figura 1.9). Por otro lado, utilizando *voltage-clamp* se encontraron potenciales eléctricos que se extendían varios cientos de micrómetros desde la superficie del polímero hidrofílico dentro de la zona de exclusión (17) (figura 1.10).

Como se ha mencionado antes, observar potenciales eléctricos cerca de objetos hidrofílicos no es nada nuevo, sin embargo, el aspecto importante de los potenciales de la zona de exclusión es que se pueden medir a varios cientos de micrómetros lejos de la superficie polar-hidrofílica. Estas observaciones sugerían que eran cualitativamente diferentes a los potenciales z que normalmente se reportan en la literatura y que se encuentran en el orden de algunas decenas de nanómetros. Por otro lado, usando moléculas de tinción sensibles al pH del medio, el mismo grupo observó al microscopio que las regiones de agua cercanas al polímero mostraban zonas con altas concentraciones

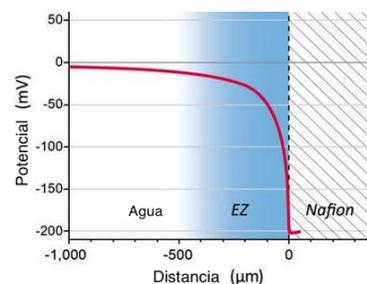


Figura 1.10: Potenciales eléctricos en las regiones de agua cercanas al nafion. El potencial decae en el orden de los micrómetros y no en nanómetros como había sido observado hasta ahora cerca de otros polímeros polares. (16).

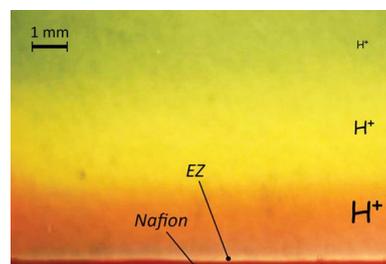


Figura 1.11: Regiones de agua muestran diferentes concentraciones de protones cerca del polímero hidrofílico al microscopio usando moléculas sensibles al pH (16).

de protones mas allá de la zona de exclusión dentro del agua en bulto (figura 1.11) (16) (18). También se observó, usando resonancia magnética nuclear y microscopía de polarización, que las regiones de agua cercanas al nafi3n mostraban propiedades de birrefringencia que permitían concluir que las moléculas de agua en esa región estaban orientadas preferencialmente en el espacio (16). Es decir mostraban mayor orden que las moléculas de agua en las regiones de agua en bulto lejanas a la zona de exclusión (figura 1.12). Otro de los comportamientos que también exhibe esta región de agua, es un aumento de absorbancia de radiación infrarroja (IR) con respecto al agua líquida común. De hecho, al absorber IR la zona de exclusión se expande espacialmente (16) (18).

En la siguiente sección revisaremos los mecanismos físicos que han sido propuestos para explicar la aparición de estos comportamientos en las regiones de agua que rodean a los polímeros hidrofílicos.

1.6. Mecanismos físicos que podrían explicar la formación de la zona de exclusión y sus propiedades físicas.

1.6.1. Una nueva fase dinámica del agua líquida en la zona de exclusión.

Una de las conclusiones más importantes a las que llegó el grupo de la Universidad de Washington fue un modelo mecanístico que pretende explicar los comportamientos y propiedades físicas del agua de la zona de exclusión en las inmediaciones de los polímeros hidrofílicos (16). El agua líquida común normalmente no muestra potenciales eléctricos entre subregiones de un mismo volumen pues las cargas iónicas se distribuyen homogéneamente. Es decir, es eléctricamente neutra. Por otro lado, tampoco absorbe radiación ultravioleta. No excluye partículas coloidales y tampoco tiene un orden molecular asociado, a

excepción de los clusters de agua que se forman momentáneamente y se desintegran. Todas estas pistas experimentales sugerían un posible cambio en la dinámica molecular del agua líquida y posiblemente también en su estructura. Un modelo molecular del agua de esa región, habría de contemplar cambios en las propiedades eléctricas del agua líquida para explicar los potenciales eléctricos alrededor de los polímeros hidrofílicos. Además, también tendría que explicar molecularmente por qué ocurre un aumento en la absorbancia de radiación ultravioleta en esa zona. Finalmente, este mecanismo y modelo propuesto tendría que esclarecer la exclusión de partículas coloidales en las inmediaciones del polímero, el cambio en

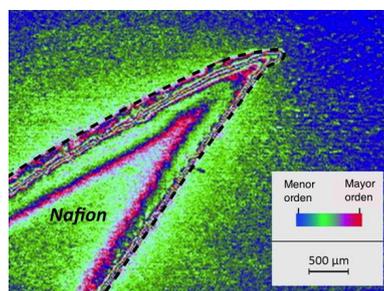


Figura 1.12: Imagen de microscopía de polarización del nafion en agua. Las regiones de agua cercanas al polímero muestran mayor orden que las regiones lejanas (16).

las propiedades ópticas observadas con microscopía de polarización, y también el aumento en la viscosidad, etc. Para resolver el enigma del comportamiento del agua en esa región, el grupo de investigación propone que el mecanismo responsable de la formación de la zona de exclusión es una nueva fase dinámica del agua líquida, una fase estructurada que se estabiliza y se forma a partir de la interacción con el polímero hidrofílico (16).

Ya hemos visto que el agua líquida al solidificarse se transforma de una sustancia de estructura molecular compleja de *clusters* moleculares transitorios a una sustancia cristalina que posee una estructura molecular altamente ordenada. Esto ocurre porque al reducir la temperatura, cada una de las moléculas de agua del sistema se establece en posiciones fijas con el mismo arreglo de puentes de hidrógeno entre moléculas vecinas. En general, esto es válido para los diferentes estados sólidos del agua y depende de las condiciones termodinámicas del sistema. De hecho existen variaciones entre las fases cristalinas; en el número de moléculas vecinas por molécula

de agua, en los ángulos de los puentes de hidrógeno, en las distancias de separación intermolecular, y en el arreglo molecular (si es ordenado o desordenado), etc. El grupo de investigación de Washington tomó como referencia esta amplia variedad de estructuras moleculares de las numerosas fases sólidas del agua para proponer un modelo mecanístico-estructural y explicar la formación de la zona de exclusión y sus propiedades físicas. A continuación, las características de su propuesta. Primero, su modelo supone que las soluciones de agua usadas en los experimentos de exclusión de partículas no contienen iones en concentraciones lo suficientemente

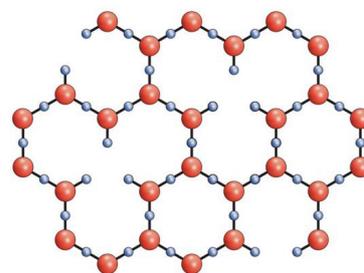


Figura 1.13: Modelo estructural del *agua* líquida en la zona de exclusión. Note que aunque el arreglo molecular es hexagonal como en el hielo Ih se trata de un polímero formado por grupos hidroxilo y no por moléculas de agua como en el hielo Ih (16).

elevadas para amortiguar el potencial de superficie del polímero polar. Es decir, la interacción entre el polímero polar y el agua en sus experimentos no contempla la formación de capas de iones y contraiones como intermediarios de esta interacción. Segundo, para explicar los potenciales eléctricos negativos observados se propone que las moléculas de agua se disocian en sus iones constituyentes (hidroxilos y protones) al estar en contacto con las superficies hidrofílicas y a partir de los iones hidroxilo de carga negativa se constituye una nueva fase dinámico-estructural del agua líquida en las regiones inmediatas a los grupos cargados del polímero hidrofílico (figura 1.13). Tercero, se propone que los grupos polares del polímero funcionan como nucleadores de moléculas de agua que más que estabilizar las capas adherentes de hidratación funcionan como sitios de anclaje donde, por interacciones eléctricas, las moléculas de agua se disocian y a partir de esa disociación se construye la nueva fase estructural. Cuarto, los hidroxilos se polimerizan en un arreglo hexagonal desde la frontera con el polímero, la estructura resultante tiene ciertas similitudes moleculares con el hielo hexagonal (Ih) (figura 1.13), sin embargo se trata de un polímero de hidroxilos de carga negativa, no de moléculas de agua eléctricamente neutra. Quinto, una gran cantidad de protones provenientes de la disociación del agua en la zona de exclusión se expulsan fuera de esa región dando como resultado una zona de exclusión con una carga neta negativa y regiones de agua en bulto cercanas con pH muy bajo, es decir, muy ácidas, con altas concentraciones de protones. Por último, el arreglo hexagonal de hidroxilos construido a partir del agua tendrá que ser relativamente robusto y estable para resistir la abrasión mecánica producida por el movimiento térmico de la temperatura, esto favorecería la formación de capas adicionales de este arreglo estructurado de agua líquida. La formación de esta fase estructurada a partir del polímero polar explicaría la exclusión de partículas coloidales de diferentes tamaño de sus inmediaciones (16). Otras propiedades que este modelo podría explicar, de acuerdo al grupo de Washington, es la absorbancia de radiación ul-

travioleta por el arreglo hexagonal, esto se daría de forma similar a lo que ocurre con los grupos benceno de los aminoácidos aromáticos en las proteínas (16). El modelo de agua estructurada propuesto también podría explicar los coeficientes de birrefringencia observados por microscopía de polarización que revelan mayor orden en las moléculas de agua de esta región con respecto al agua líquida común, el cambio en viscosidad, etc (16).

1.6.2. Un gradiente de iones y una migración coloidal de las partículas en el gradiente produce la zona de exclusión.

El modelo presentado en el apartado anterior ha sido criticado fuertemente por la comunidad científica. Algunos investigadores argumentan que el mecanismo propuesto por el grupo de Washington carece de fundamentos físicos sólidos (19). Lo que podemos decir, dada la información que se conoce de la interacción entre un campo eléctrico y el agua líquida es lo siguiente:

Se ha observado experimentalmente y en estudios computacionales que únicamente unas pocas capas de moléculas de agua se ordenan espacialmente en presencia de campos eléctricos alrededor de electrodos. Este ordenamiento ocurre cuando la magnitud del campo eléctrico del electrodo está por arriba de un umbral inferior y por debajo de otro superior ($1 \times 10^9 \text{ V.m}^{-1} < E < 3.5 \times 10^9 \text{ V.m}^{-1}$) (22). El primer umbral determina la magnitud mínima para observar reorganización espacial de las moléculas de agua. El segundo umbral determina la magnitud necesaria para inducir la disociación del agua en sus iones constituyentes, es decir producir electrólisis en el agua. Sabemos que los campos eléctricos generados por algunas superficies polares-hidrofílicas pueden ser tan intensos que incluso alcanzan el

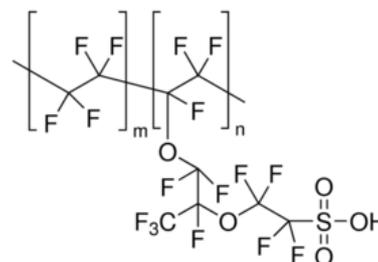


Figura 1.14: Estructura molecular de una unidad del polímero nafi6n. La capacidad polar del polímero proviene del ácido sulf6nico (31).

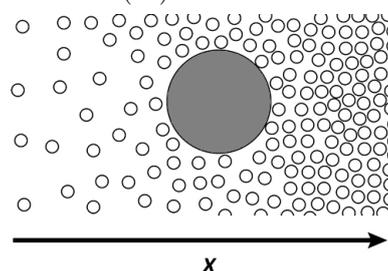


Figura 1.15: Difusioforesis de partículas coloidales en un gradiente i6nico. El gradiente de iones (blanco) produce una asimetría en las capas de contracciones de cada partícula coloidal (gris) y esto causa a su vez tensiones asimétricas en el agua líquida produciendo un vector de movimiento que desaparece cuando la partícula sale del gradiente (20).

segundo umbral (10). Ahora revisemos un aspecto completamente diferente de los polímeros usados por el grupo de la Universidad de Washington para estudiar la zona de exclusión.

Algunos de los polímeros hidrofílicos usados contienen grupos químicos polares con iones asociados. Así son producidos y comercializados. Los iones asociados a cada polímero dependen de la naturaleza química de los grupos polares del polímero. Estos pueden ser: protones, iones cloro, sodio, potasio, etc. El nafi3n es un fluoropolímero que contiene un grupo químico llamado ácido sulf3nico. El ácido sulf3nico es básicamente un átomo de azufre unido a un átomo de carbono de la matriz fluorocarbonada del nafi3n y a tres átomos de oxígeno, uno de los cuales puede estar protonado o desprotonado, el pKa de este grupo es de -2, aproximadamente (figura 1.14). Tanto el nafi3n como las perlas de intercambio iónico usadas para producir la zona de exclusión están funcionalizadas con ácido sulf3nico. Así que, es de esperar, que al ser puestos en agua neutra a pH 7 (por cada 10^7 moléculas de agua hay un prot3n en el agua neutra) estos grupos químicos tiendan a liberar de manera fácil sus abundantes protones. Estos protones liberados pueden generar rápidamente un gradiente de concentración de iones en las regiones de agua cercanas al polímero.

El movimiento de partículas coloidales en gradientes iónicos ha sido estudiado experimentalmente y analíticamente y se le conoce como difusioforesis (19) (20). La difusioforesis es otro de los mecanismos físicos que también ha sido propuesto y utilizado para estudiar la formación de la zona de exclusión de partículas coloidales alrededor de ciertos polímeros como el nafi3n y las microesferas de intercambio iónico (19). En estos otros trabajos sin embargo, los investigadores no se han dado a la tarea de esclarecer el verdadero mecanismo físico a partir de experimentos sistemáticos y rigurosos. Nosotros nos enfocaremos en hacer eso en este trabajo. Ahora revisemos cómo funciona la difusioforesis.

En la difusioforesis cada una de las partículas coloidales de la solución atrae iones del gradiente de tal forma que alrededor de la misma, se generan capas de contraiones asimétricas. Estas capas iónicas asimétricas generan tensiones también asimétricas en el agua circundante. Las moléculas de agua son dipolos eléctricos y por lo tanto son atraídas al potencial eléctrico asimétrico de cada partícula coloidal. Las tensiones en el fluido (agua) alrededor de las partículas mantienen siempre una diferencia de fuerzas produciendo un vector de movimiento en una dirección del gradiente. El vector de movimiento desaparece cuando las partículas salen de la influencia del gradiente (figura 1.15). Un gradiente iónico puede explicar las diferencias de potencial observadas en la zona de exclusión y las regiones con pHs ácidos alrededor de la zona de exclusión. Sin embargo, no puede explicar el aumento de la absorbancia de radiación ultravioleta. Hablaremos a detalle de estos dos fenómenos asociados a la zona de exclusión en capítulos subsecuentes.

Los principales modelos propuestos para explicar la formación de la zona de exclusión han sido descritos en los dos últimos apartados de este capítulo. En el siguiente, describiremos el contexto de nuestro objeto de estudio y formularemos los objetivos de este trabajo para finalmente poder determinar cuál de los modelos físicos propuestos explica más acertadamente la formación de la zona de exclusión, la acidificación del medio acuoso en presencia de polímeros hidrofílicos y el aumento de absorbancia de radiación ultravioleta en esa región.

Planteamiento del problema

2.1. Contexto

El presente estudio pretende esclarecer el mecanismo físico que induce la formación de la zona de exclusión de partículas coloidales en regiones de agua líquida cercanas a ciertos polímeros hidrofílicos. Para alcanzar nuestro objetivo, exploraremos la siguiente pregunta: ¿Cuál es el mecanismo o mecanismos físicos responsables de la formación de la zona de exclusión de partículas coloidales en el agua líquida a temperatura ambiente alrededor de ciertos polímeros hidrofílicos? En particular, estamos interesados en explorar las relaciones causa-efecto que hay entre algunas de las observaciones experimentales publicadas por el grupo de Washington sobre la zona de exclusión, y que han sido mencionadas en secciones anteriores. Primero, pretendemos estudiar si existe relación entre el cambio de pH de un medio acuoso en presencia de un polímero hidrofílico (nafión) es decir, entre el aumento en la concentración de protones en un volumen de agua definido y la formación de la zona de exclusión de partículas coloidales alrededor del polímero. Si estos dos fenómenos aparecen siempre acoplados, esto sugeriría que son codependientes. Segundo, pretendemos determinar si existe un aumento de la absorbancia de radiación ultravioleta en el agua dentro de la zona de exclusión y tercero, analizaremos los modelos propuestos en base a nuestros resultados. Ahora

bien, investigar estas dos propiedades de la zona de exclusión nos permitirá saber con mayor seguridad si el modelo propuesto por el grupo de Washington explica adecuadamente el fenómeno de la zona de exclusión y sus propiedades, o si en realidad es necesario explicarlo a través de otro mecanismo o mecanismos físicos como ha sido propuesto por otros grupos de investigación, por ejemplo, si se trata de un proceso de difusioforesis generado por un gradiente de protones o iones alrededor del polímero (19). Este estudio podría sugerir un nuevo modelo si ninguno de los presentados explica adecuadamente o completamente el conjunto de observaciones descritas.

2.2. Objetivo general

Estudiar el mecanismo o mecanismos físicos responsables de la formación de la zona de exclusión de partículas coloidales en el agua cercana a ciertos polímeros hidrofílicos.

2.3. Objetivos particulares

1. Observar la zona de exclusión al microscopio óptico usando agua desionizada a un volumen definido con partículas coloidales de tamaño menor o igual a $1\ \mu\text{m}$ alrededor de naftión, un polímero hidrofílico previamente utilizado.
2. Analizar series de imágenes tomadas con un microscopio óptico y medir la extensión de la zona de exclusión a través del tiempo.
3. Observar la formación de regiones con altas concentraciones de protones alrededor de la zona de exclusión usando una solución de tinción sensible a pH disuelta en agua desionizada.
4. Monitorear el cambio de pH en series de experimentos de soluciones de agua

desionizada a temperatura ambiente (25 °C) en presencia de nafión.

5. Investigar si hay cambios en la tasa de acidificación de las soluciones acuosas a través del tiempo usando un aparato medidor de pH. Analizar los resultados para discernir entre diferentes procesos fisicoquímicos que pueden causar la acidificación del medio de forma potencial.
6. Investigar la absorbancia de radiación electromagnética de las regiones de agua líquida cercanas al polímero nafión a través de un espectrofotómetro.

Materiales y métodos

3.1. Materiales

Para inducir la formación de la zona de exclusión se utilizó el polímero hidrofílico nafi[®] en dos presentaciones: película y perla-elipsoide. La película tiene un grosor de 0.177 mm y se comercializa por Sigma-Aldrich (274674). La perla-elipsoide tiene un radio menor de 1.5 mm y un radio mayor de 2 mm aproximadamente, y se comercializa por Ion power[™] (NR501100-EW).

Para los experimentos de exclusión de partículas en soluciones coloidales alrededor de nafi[®], seguimiento de pH de soluciones acuosas en presencia de nafi[®], absorbancia de radiación ultravioleta-infrarroja (UV-NIR) del agua líquida en la periferia del nafi[®] y cambio de pH en presencia de nafi[®] usando un colorante sensible a pH, usamos agua desionizada de un sistema integral de purificación, milliQ[®] (18.2 M Ω cm).

Para la suspensión coloidal se usaron partículas fluoresbrite[™] (17686) de 1.75 μ m de diámetro funcionalizadas con grupos carboxilo. El número de partículas por mililitro de la solución concentrada la calculamos mediante la ecuación especificada por el proveedor:

$$N = \frac{6W10^{12}}{\rho\pi\omega}, \quad (3.1)$$

donde N es el número de partículas por mililitro en la solución concentrada, W es el peso en gramos del polímero por mL (0.025 gr por 2.5 % de latex), ρ es la densidad del polímero en gramos por mL (1.05 gr/mL para poliestireno) y ω es el diámetro en micras de las partículas. De esta ecuación calculamos que la solución concentrada de micropartículas contiene aproximadamente 8.4×10^9 partículas por mililitro.

Para observar el cambio de pH en el espacio alrededor de la zona de exclusión inducida por naftión, usamos un colorante sensible a pH o solución indicadora universal de pH Fluka[®] comercializada por Sigma-Aldrich (31282), sensible en el rango 3-10 unidades de pH.

Para medir el cambio de pH en nuestras series de experimentos (ver sección de métodos) con agua desionizada en presencia de naftión usamos un pH-metro de la marca Metler Toledo modelo FE20/EL20, que es calibrado cada tres días siguiendo las especificaciones del proveedor.

Para medir la absorbancia de luz ultravioleta-infrarroja-cercana (UV-NIR) utilizamos un espectrofotómetro de la marca Ocean Optics Inc. modelo HR4000CG-UV-NIR y una fuente de radiación de la marca Mikropack modelo DT-MINI-2-GS que genera un espectro continuo a través de la combinación de una lámpara de halógeno y otra de deuterio.

3.2. Métodos

Preparación de la suspensión coloidal.

Las suspensiones coloidales se prepararon y usaron a una temperatura de 25°C.

Para su preparación, se colocaron 20 μL de la solución concentrada de micropartículas (fase dispersa) en 1.5 mL de agua milliQ (fase continua) en tubos Eppendorf. En otros casos, también usamos coloides de tinta china. Para su preparación, tomamos 1 μL de la solución concentrada de tinta china y la depositamos en 1.5 mL de agua milliQ.

Formación de la zona de exclusión al microscopio óptico.

Para observar la formación de la zona de exclusión alrededor del nafión (perla o membrana) fijamos el polímero a un portaobjetos usando un pegamento hidrofóbico. Elaboramos sobre el portaobjetos y alrededor del polímero fijo, un marco de silicón que nos permite depositar algunos microlitros de la suspensión coloidal y evitar fugas de la misma. Sellamos el marco con un cubreobjetos para evitar la evaporación. Con una fina aguja hacemos dos perforaciones a las paredes de silicón. Estas perforaciones nos permiten liberar la presión que se forma cuando introducimos la solución coloidal. Finalmente, con una jeringa, introducimos de 300 - 500 μL de la solución coloidal y observamos al microscopio óptico la formación de la zona de exclusión alrededor del polímero. Tomamos videos y procesamos las imágenes usando MATLAB versión 2014B.

Formación de regiones altamente protonadas en agua cercana al polímero nafión.

Para comprobar la veracidad de las regiones ácidas cercanas al nafión, preparamos una solución de agua con colorante sensible a pH a temperatura ambiente. Para esto, tomamos 10 μL de la solución concentrada del colorante y la diluimos en 1.5 mL de agua milliQ. Encerramos al polímero en un marco de silicón, como ha sido expuesto en el párrafo anterior, y con una jeringa introducimos en el depósito de 300-500 μL de la solución de agua con colorante y observamos al microscopio óptico los cambios de coloración de las regiones de agua cercanas al polímero.

Mediciones de pH en soluciones de agua desionizada con nafión.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Monitoreamos el cambio de pH en experimentos de soluciones de agua desionizada en presencia de perlas de nafi3n para investigar si existen cambios cuantitativos en la tasa de acidificaci3n del medio acuoso a lo largo del tiempo. Nuestra l3gica al plantear este experimento es que tras varias horas de inmersi3n de las perlas en agua (24 hrs), 3stas liberen al medio acuoso los protones (H^+) que contienen, resultando en soluciones con pHs finales 3cidos. Sabemos de antemano que el pol3mero contiene una cantidad finita de protones (ya que el n3mero de grupos qu3micos protonados es finito), por lo tanto, esperamos que si repetimos este procedimiento de inmersi3n o *lavado* usando las mismas perlas reiterativamente pero en nuevas soluciones de agua desionizada, el pH resultante tras cada lavado, se mueva de valores 3cidos a valores neutros, cercanos al valor inicial de cada soluci3n, y cuyo valor puede ser comparado al pH de la soluci3n control de agua desionizada sin nafi3n. Para ello, realizamos esta serie de experimentos: primero, extraemos y almacenamos 1000 mL de agua desionizada del aparato milliQ[®] en un matraz aforado de 1L. Para que las soluciones control y con nafi3n est3n siempre en las mismas condiciones. Segundo, medimos la masa inicial de tres perlas de nafi3n. Tercero, en cuatro frascos de vidrio colocamos, en cada uno, 10 mL de agua del matraz y medimos su pH a trav3s de un aparato medidor de pH. Cuarto, depositamos en tres de los cuatro frascos con agua desionizada una perla de nafi3n (c/u), cerramos los frascos, los marcamos, los agitamos y los dejamos por 24 horas en el laboratorio a temperatura ambiente. Quinto, extraemos las perlas de nafi3n, las colocamos en recipientes limpios y volvemos a tomar el valor de pH de cada uno de los cuatro frascos (un experimento control sin nafi3n y tres experimentos con nafi3n). Por 3ltimo, en cuatro recipientes limpios colocamos nuevamente 10 mL de agua desionizada del matraz y empezamos nuevamente el procedimiento. Registramos cada valor de pH inicial y final de las soluciones control y con nafi3n. Repetimos este procedimiento varias veces (10).

Arreglo experimental para el estudio de absorbancia.

Construimos un sistema que nos permite hacer mediciones en regiones de agua cercanas a láminas de nafión immobilizadas verticalmente en una celda transparente (figuras 3.1 y 3.2). Gracias a un tornillo micrométrico acoplado nuestro arreglo nos permite investigar la absorbancia del agua cercana al polímero con gran resolución espacial. Por otro lado, el diámetro del haz de luz es de $150\ \mu\text{m}$. Éste se transmite por un cable de fibra óptica que se sujeta a un soporte fijo. A su vez, la película de nafión se pega previamente al recipiente con un pegamento hidrofóbico para evitar su deslizamiento durante la medición de absorbancia (figura 3.2). El recipiente se sitúa en un soporte móvil controlado por el tornillo micrométrico. Éste nos permite movernos en el eje Z (y en otra configuración en el eje Y). Se deposita agua desionizada y se toman las mediciones de absorbancia a diferentes distancias de la frontera de la membrana de nafión. Previo al procedimiento anterior se hace la calibración de absorbancia usando el software asociado al espectrofotómetro.

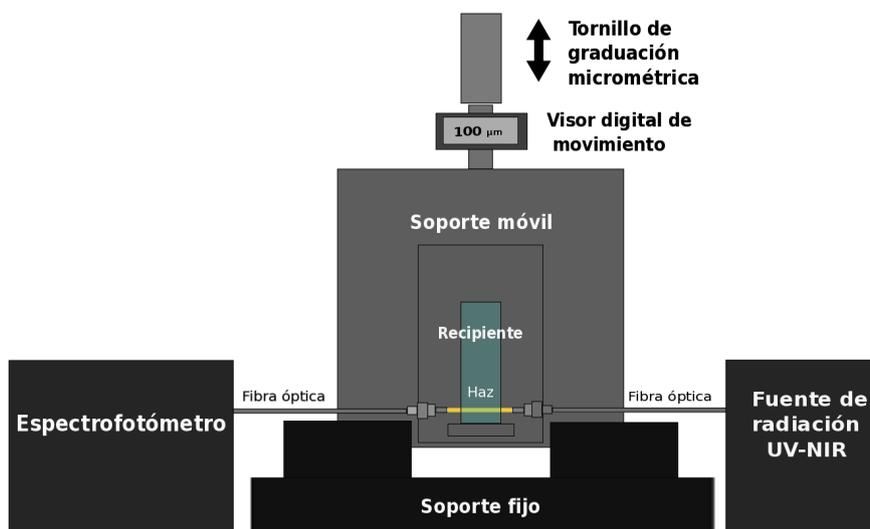


Figura 3.1: Arreglo experimental usado para realizar las mediciones de absorbancia.

Resultados

En este capítulo presentamos los resultados de los experimentos realizados para investigar las propiedades físicas de la zona de exclusión. Primero, se muestran los resultados de exclusión de partículas coloidales. Se continúa con los resultados de los experimentos de tinción de regiones de agua cercanas al nafi3n con colorantes sensibles a pH en agua milli-Q. Después, presentamos los resultados de los experimentos de seguimiento de pH de soluciones acuosas en presencia de nafi3n. Por último, presentamos los resultados de los experimentos de absorbancia en el rango ultravioleta-infrarrojo cercano (UV-NIR) del agua en la zona de exclusión. Después de presentar los resultados obtenidos los discutimos en la siguiente sección.

4.1. Zona de exclusión al microscopio 3ptico.

En la figura 4.1 se muestra la formaci3n de la zona de exclusi3n alrededor de una pel3cula de nafi3n. Como ha sido mencionado antes, el nafi3n es un pol3mero hidrof3lico que contiene grupos qu3micos protonados. En la primera imagen de la figura 4.1 se muestra un experimento control utilizando un pol3mero hidrof3bico llamado politetrafluoroetileno (tefl3n). Se observa que la zona de exclusi3n de partículas coloidales no se forma en el agua que rodea la l3mina de este pol3me-

4. RESULTADOS

ro. Esta clase de polímeros no pueden establecer puentes de hidrógeno con las moléculas de agua y tampoco contienen iones que puedan generar gradientes en la solución. En las otras imágenes de la misma figura, se muestra un experimento de exclusión de partículas coloidales utilizando la película de nafión. Podemos observar que la zona de exclusión se forma rápidamente y, transcurridos 60 segundos después de la inyección, alcanza un tamaño máximo de aproximadamente $250\text{-}300\ \mu\text{m}$.

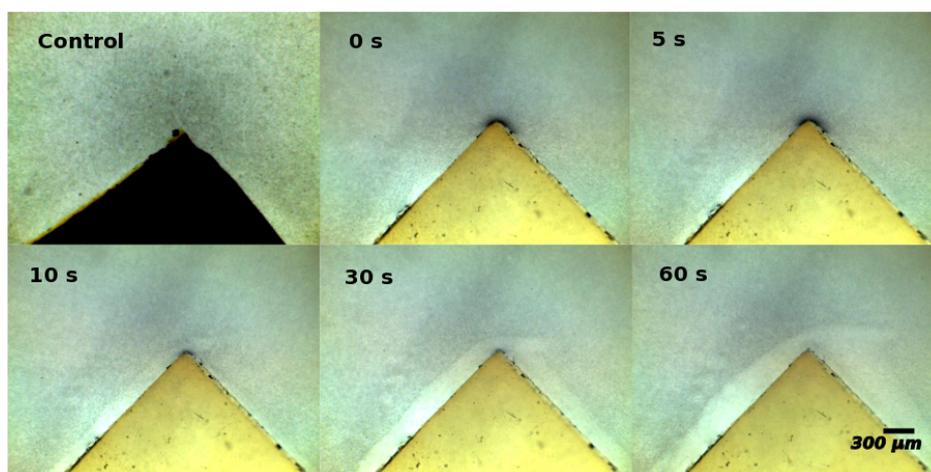


Figura 4.1: Formación de la zona de exclusión de partículas coloidales en regiones de agua cercanas al nafión. En la primera imagen se muestra un experimento control usando politetrafluoroetileno, un polímero hidrofóbico que no induce la formación de las zonas de exclusión en soluciones coloidales. En las siguientes imágenes se muestra la formación de la zona de exclusión en regiones acuosas que rodean al nafión. En la esquina superior izquierda de cada imagen se coloca el tiempo transcurrido tras haber inyectado la suspensión en la cámara.

Además, pudimos observar tales regiones de exclusión de partículas coloidales junto a esferas de intercambio iónico y junto a perlas de nafión. En el presente trabajo utilizamos ambas presentaciones de nafión (películas y perlas) para estudiar la zona de exclusión y sus propiedades. Especificaremos la presentación utilizada en cada caso. Por último, observamos que las zonas de exclusión no son

visibles en una gran cantidad de materiales. Tal es el caso en esferas de vidrio, en esferas de plástico y en láminas de PDMS.

4.2. Regiones protonadas cerca de la zona de exclusión.

En la figura 4.2 se muestra la formación de regiones altamente protonadas en una solución acuosa que contiene una perla de nafi3n. Vemos que el medio acuoso pasa de una tonalidad verde (que corresponde a un pH neutro) a anaranjado que corresponde a regiones muy ácidas con altas concentraciones de protones. En estos experimentos se muestra que, al menos en el caso del nafi3n, la protonación del medio acuoso es una característica que podría estar correlacionada con la formación de la zona de exclusión en las regiones de agua cercanas o en contacto con el polímero hidrofílico. Esta característica ha sido considerada por el modelo del agua estructurada del grupo de la Universidad de Washington. Sin embargo, la protonación del medio acuoso podría estar relacionada a los grupos químicos protonados que forman parte del nafi3n (ácido sulfónico). Estos grupos químicos en el nafi3n también podrían generar cambios en el pH de las soluciones de agua a través de sus protones liberados. Hablaremos más adelante sobre esta protonación del agua a causa del nafi3n, y si existe alguna correlación entre dicha característica y la formación de las zonas de exclusión.

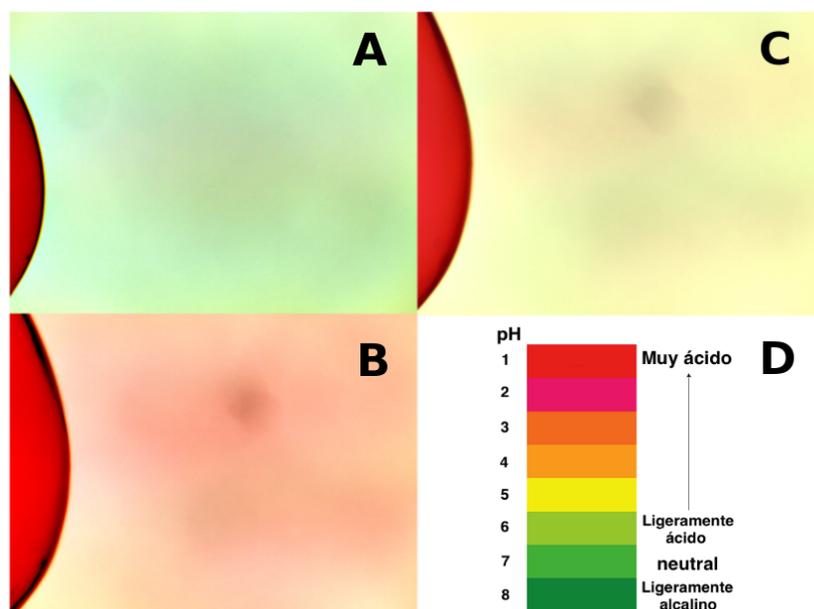


Figura 4.2: Cambios de pH en un experimento de nafi3n en agua milli-Q utilizando un colorante sensible a pH. En la figura A, se observa una soluci3n de agua milli-Q a pH 7 en verde oscuro en el tiempo cero. En la figura B, se observa la soluci3n de agua milli-Q con colorante 2 horas despu3s de haber colocado en esta soluci3n una perla de nafi3n. Vemos que la soluci3n adopta una tonalidad amarilla. En la figura C, se observa la soluci3n acuosa con el colorante 5 horas despu3s de haber puesto en esta la perla de nafi3n. Vemos que la soluci3n adopta una tonalidad anaranjada. En la figura D se muestra la escala de pH y el c3digo de colores del colorante l3quido usado para realizar este experimento.

4.3. Experimento de seguimiento de pH de soluciones de agua con perlas de nafi3n.

En la gr3fica 4.3 se muestra el seguimiento y monitoreo del pH de varias series de lavados de perlas de nafi3n utilizando soluciones con agua milli-Q a trav3s del tiempo. Podemos ver que el pH final obtenido a trav3s de los lavados a trav3s de los d3as sigue cierta tendencia: pasa de valores m3s 3cidos a valores neutros tras cada lavado de las perlas de nafi3n en agua. En los primeros lavados

se observa que los pH de las soluciones de agua con perlas de nafi3n alcanzan valores muy 3cidos tras 24 horas de inmersi3n comparadas con el control. No obstante, a medida que efectuamos lavados adicionales de las perlas, los pH se van volviendo progresivamente menos 3cidos, hasta que pr3cticamente no se observa ning3n cambio significativo en el pH tras 24 horas de inmersi3n comparadas contra las soluciones control de agua sin nafi3n. Las implicaciones de este resultado se discutir3n m3s adelante.

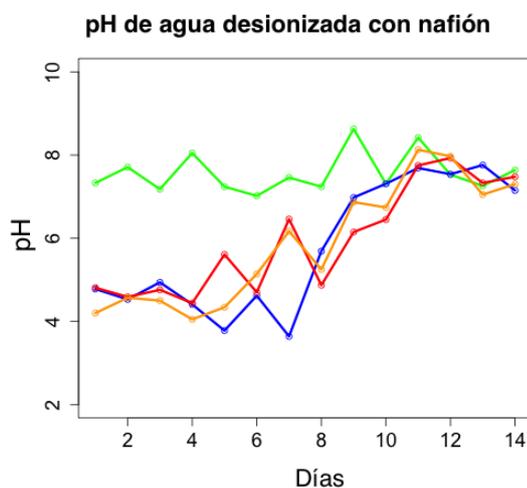


Figura 4.3: Cambio de pH en experimentos de agua con perlas de nafi3n a trav3s del tiempo. En verde se muestra la l3nea control de agua sin nafi3n. En azul, anaranjado y rojo se muestran tres experimentos de seguimiento de pH de lavados en agua milli-Q utilizando las mismas perlas de nafi3n. Como podemos ver, al principio el pH de las soluciones de agua con nafi3n resultan en magnitudes bajas (valores de pH 3cidos). Sin embargo, a medida que vamos realizando el procedimiento de lavado del pol3mero reiterativamente, los pH pasan de valores 3cidos a valores neutros, indicando que las soluciones se protonan menos en presencia de las mismas perlas de nafi3n. Despu3s de quince d3as, vemos que el pH del agua en presencia de esas mismas perlas de nafi3n no sufre ninguna acidificaci3n con respecto al control.

4.4. Zona de exclusión tras varios lavados en agua de las perlas de nafi3n.

En la figura 4.4 se observa la formaci3n de la zona de exclusi3n alrededor de las perlas de Nafi3n previamente lavadas (secci3n 4.3). Como se puede observar, la zona de exclusi3n se puede formar alrededor de las perlas de nafi3n que han sido sometidas a varios lavados en agua milli-Q (14 lavados). Esto es una evidencia de que a pesar de las tendencias en las tasas de protonaci3n, la zona de exclusi3n se puede formar.

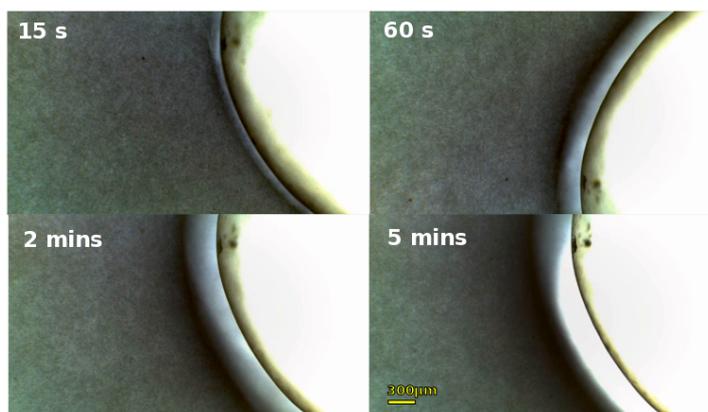


Figura 4.4: Formaci3n de la zona de exclusi3n en regiones de agua que rodean una perla de nafi3n. La perla ha sido sometida a varios lavados en agua milli-Q y a pesar de ello sigue induciendo la formaci3n de la zona de exclusi3n.

4.5. Absorbancia de radiación en el rango ultravioleta-infrarrojo cercano (UV-NIR).

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de absorbancia de radiación en el rango ultravioleta (UV) - infrarrojo cercano (NIR) de regiones de agua próximas a una película de nafión. Para realizar las mediciones de absorbancia, uno de los primeros pasos que realizamos es establecer una posición de referencia del haz de luz en los bordes de una película de nafión inmovilizada en un recipiente transparente sin agua. Para llevar a cabo esto, es necesario saber que el nafión presenta una absorbancia de radiación característica y por consiguiente, es posible conocer la posición donde se encuentra el borde de la película de nafión utilizando su propia señal de absorbancia (figura 4.5). Al encontrar esta posición fronteriza, establecemos, en dicha posición, el cero de calibración en el visor digital de posición del tornillo y medimos a distancias determinadas por nosotros. En nuestro primer experimento, depositamos agua en el recipiente con nafión y tomamos las mediciones de absorbancia correspondientes en esta posición cada cierto tiempo. En la figura 4.6 se muestra la absorbancia en el borde de la película nafión. En rojo, el perfil de absorbancia al tiempo cero (antes de depositar agua en el recipiente). En anaranjado, el perfil de absorbancia transcurrido un minuto después de haber colocado agua en el recipiente. En amarillo, dos minutos después. En verde, tres minutos después. En cian y azul, transcurridos cuatro y diez minutos, respectivamente.

En la figura 4.7, mostramos el perfil de absorbancia de las regiones de agua cercanas al borde de una película de nafión. Estos perfiles corresponden a las regiones de agua donde se forma la zona de exclusión. La figura 4.7 está dividida en dos partes. En las gráficas A-J se muestran los perfiles de absorbancia UV medidos en las regiones de agua cada $100 \mu\text{m}$ desde la posición cero (borde del nafión) hasta llegar a una distancia de $900 \mu\text{m}$ del mismo. En las gráficas 4.7 A-H, podemos

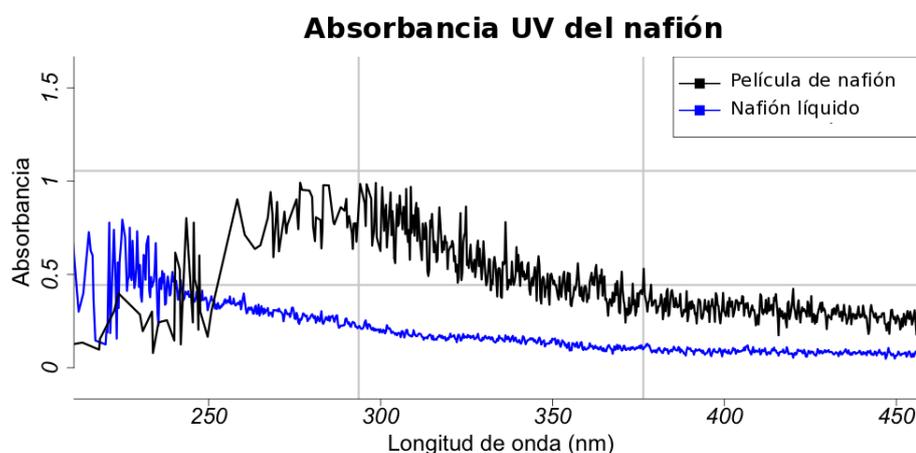


Figura 4.5: Absorbancia de radiación ultravioleta-visible (UV-VIS) de una película de nafión y nafión líquido. En estos espectros podemos ver la absorbancia en unidades relativas contra la longitud de onda en nanómetros. Como podemos observar, el nafión en sus dos presentaciones muestra su mayor absorbancia de radiación en el rango ultravioleta del espectro electromagnético. Gracias a esta señal, podemos determinar la posición cero que corresponde al borde del nafión e investigar la absorbancia de regiones cercanas al polímero.

observar que las regiones cercanas al borde de la película muestran absorbancia en la región UV. Esta señal en la región UV no es típica del agua líquida. A medida que nos alejamos del borde de la película, esta señal de absorbancia en la región UV decrece. Esta tendencia continúa hasta que al llegar a los $800 \mu\text{m}$ del borde, no se observa absorbancia en la región UV.

Ahora hablemos de otro aspecto muy importante del polímero Nafión, utilizado para investigar la zona de exclusión en este trabajo y otros trabajos anteriores. Se sabe que el nafión en algunas de sus presentaciones muestra expansión tras ser hidratado (19) con agua líquida. Debido a este aspecto, en el presente trabajo estudiamos a través de microscopía de fuerza atómica y microscopía óptica el porcentaje de expansión de una película de nafión. En la figura 4.8 se observan dos imágenes tomadas con el microscopio de fuerza atómica antes y después de haber hidratado una película de nafión. Detectamos que el nafión se expande en-

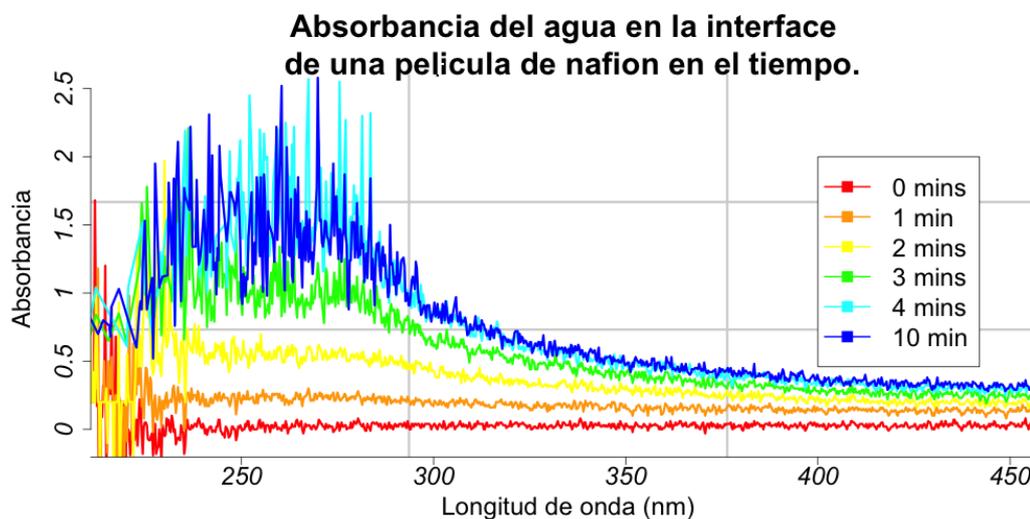


Figura 4.6: Absorbancia de radiación UV-VIS de la regi3n que rodea el borde de una pel3cula de nafi3n. En rojo se muestra la absorbancia de esta regi3n antes de depositar agua en el recipiente. En anaranjado, la absorbancia del agua en esta misma regi3n transcurrido un minuto despu3s de depositar agua en el recipiente. En amarillo, la absorbancia dos minutos despu3s. En verde, la absorbancia transcurridos tres minutos y, por 3ltimo en cian y azul, la absorbancia de esta regi3n transcurridos cuatro y diez minutos, respectivamente.

tre 10% y 20% tras haber sido colocado en agua (aproximadamente 5 minutos despu3s). El mismo porcentaje de expansi3n fue corroborado con un microscopio 3ptico.

Para terminar esta secci3n, dado que el perfil de absorbancia de la pel3cula de nafi3n en seco es parecida a la se3al atribuida al agua de la zona de exclusi3n (17), quisimos verificar que el perfil de absorbancia de regiones de agua cercanas a la pel3cula de nafi3n correspondientes a la zona de exclusi3n, no fueran producidas por la expansi3n de la propia pel3cula de nafi3n tras haber sido hidratada.

Para verificar esta posibilidad hicimos lo siguiente. Usando un marcador a prueba de agua, pintamos una de las caras laterales de una pel3cula de nafi3n sin tocar las caras transversales y medimos de nuevo la absorbancia UV-NIR del agua cercana a esta pel3cula. Antes de medir la absorbancia, verificamos al microscopio 3ptico

la capacidad de exclusión de partículas coloidales de este fragmento marcado lateralmente. Observamos que, en efecto, dicho fragmento de nafi3n marcado podía inducir la formación de la zona de exclusión. Por otro lado, observamos que el marcador indeleble no se desprendiera de la cara lateral de la película de nafi3n y, este no fue el caso. Tras haber hecho lo anterior, pegamos la película de nafi3n marcada lateralmente al recipiente y medimos la absorbancia UV-NIR en las regiones cercanas al borde de esta película. Los perfiles de absorbancia de radiación electromagnética en el rango UV-VIS de regiones cercanas a la película de nafi3n marcada aparecen en la figura 4.9.

En la gráfica 4.9 A, se muestra el perfil de absorbancia UV-VIS de una película de nafi3n en seco. Vemos que el nafi3n seco absorbe radiación en la región UV con un máximo entre los 250-270 nm. En la gráfica 4.9 B, se muestra la absorbancia UV-VIS de una región de agua a una distancia de 100 μm sobre el borde de la película de nafi3n marcada. El agua líquida no absorbe radiación en este rango de longitudes de onda y esto es lo que observamos en esta gráfica. En la gráfica 4.9 C, se muestra la absorbancia UV-VIS de agua líquida a una distancia de 50 μm del borde de una película de nafi3n marcada. Tampoco se observa absorbancia en este rango de longitudes de onda a esta distancia. Estos volúmenes de agua corresponden a regiones donde se forma la zona de exclusión. En la gráfica 4.9 D, se observa el perfil de absorbancia al borde de la película de nafi3n. Vemos que aparecen al mismo tiempo dos picos pequeños en la señal de absorbancia en esta posición, uno en la región ultravioleta y otro en la región visible. El primero corresponde a la absorbancia del nafi3n mismo (gráfica 4.9 A) y el segundo corresponde al marcador puesto sobre el polímero. Investigamos otras dos posiciones por debajo de la posición cero al borde del nafi3n, esto para corroborar que las señales en las regiones UV y VIS provienen del nafi3n marcado y, descartar de forma contundente que la señal de absorbancia en la región UV sea causada por las propiedades ópticas adjudicadas al agua en la zona de

exclusión. Los perfiles de absorbancia de las gráficas 4.9 E y F corresponden a las posiciones a $-50\mu\text{m}$ y $-100\mu\text{m}$ por debajo de la posición cero del borde de la película de nafión. Se observa que ambas señales aparecen juntas en ambos perfiles. Esto demuestra, que la señal UV que estamos observando en las gráficas D-F, corresponde en realidad al nafión y no a propiedades ópticas inusuales del agua en regiones cercanas al borde del polímero. Las implicaciones de estos resultados se discutirán en la siguiente sección.

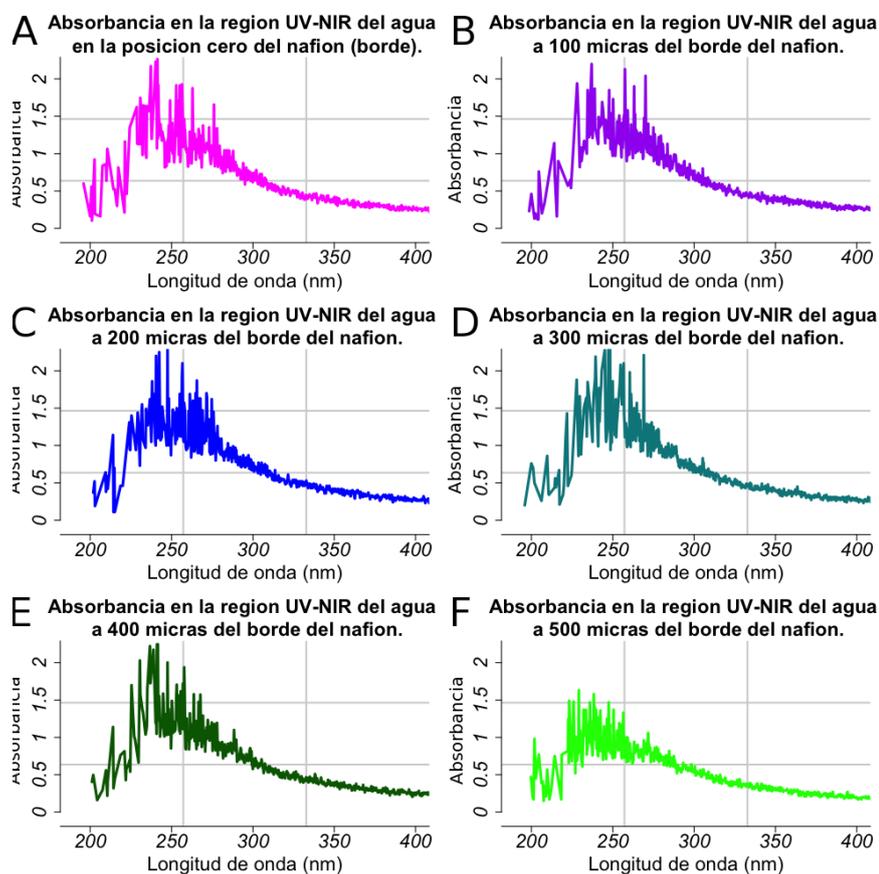


Figura 4.7: A-I. Absorbancia de radiación UV de las regiones que rodean el borde de una película de nafión. Las gráficas A-I representan los perfiles de absorbancia obtenidos a diferentes distancias del borde de una película de nafión. La gráfica A se muestra el perfil de absorbancia UV del agua a 0 μm del borde de la película de nafión. En la gráfica B se muestra el perfil de absorbancia UV del agua a 100 μm del borde. En la gráfica C se muestra el perfil de absorbancia UV del agua a 200 μm del borde. En la gráfica D el perfil de absorbancia UV del agua a 300 μm del borde de la película. En la gráfica E, el perfil de absorbancia UV del agua a 400 μm del borde de la película y en la gráfica F a 500 μm del borde. La señal de absorbancia en la región UV que observamos en todas las gráficas anteriores con un máximo entre los 250-270 nm no es común en el agua líquida (17).

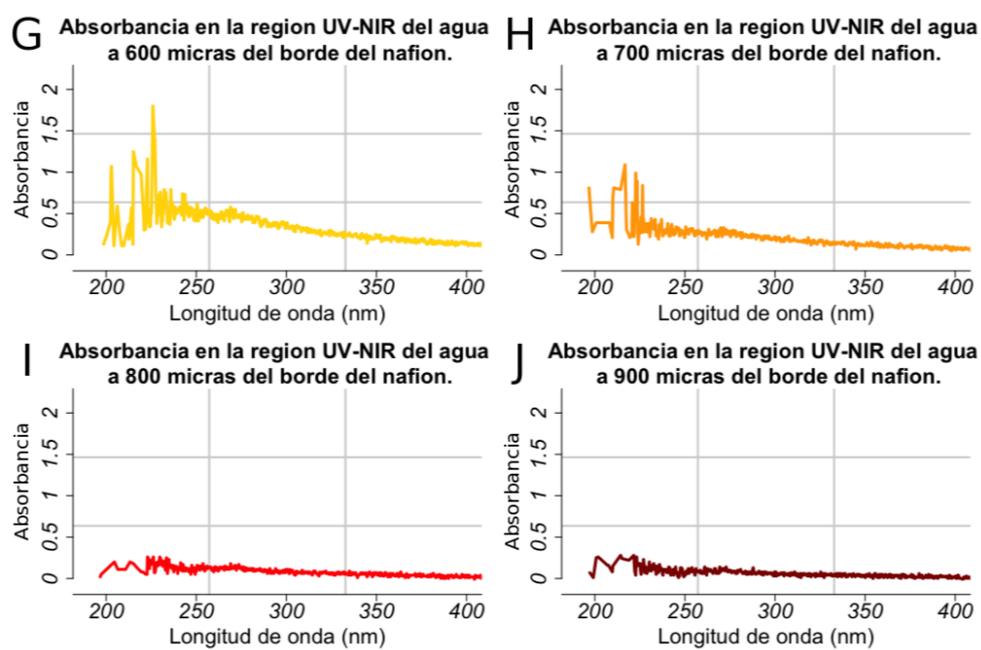


Figura 4.7. G-I. Las gráficas G-I muestran los perfiles de absorbancia UV del agua a 600 μm , 700 μm , 800 μm , 900 μm con respecto al borde de la película de nafión.

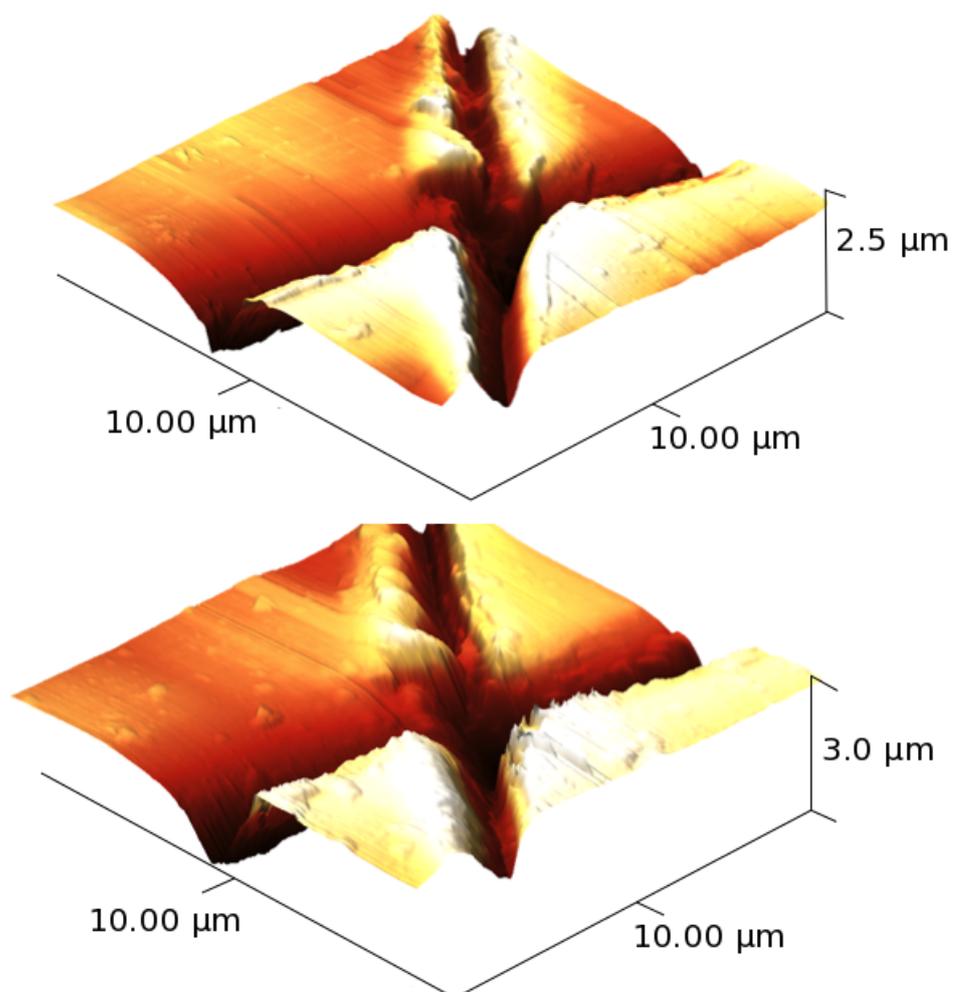


Figura 4.8: Expansión espacial de una película de nafión antes y después de ser hidratada. La imagen de arriba muestra la superficie de una película de nafión sin hidratar generada por microscopía de fuerza atómica. La imagen de abajo muestra la misma región después de haber sido hidratada.

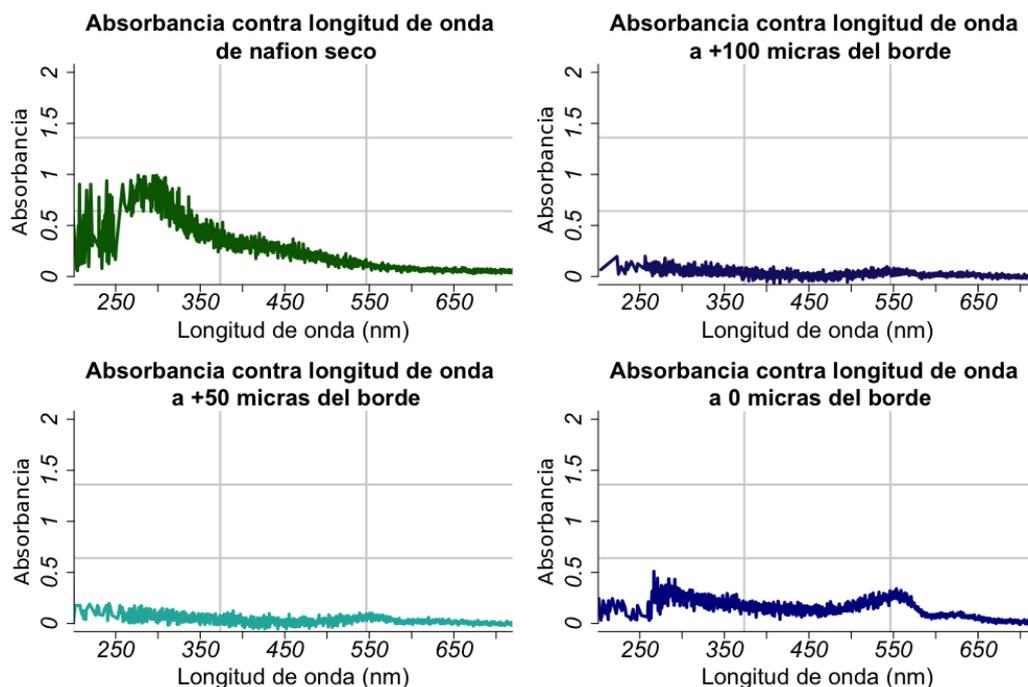


Figura 4.9: A-D Perfiles de absorbancia en la región UV-VIS de regiones cercanas a un fragmento de nafión marcado. En la gráfica A, se muestra la señal de una película de nafión en seco en un recipiente transparente. Vemos que este polímero muestra absorbancia en la región UV. Este perfil de absorbancia es igual al reportado para la zona de exclusión (17). En la gráfica B, se muestra la señal de una región de agua a 100 μm del borde del nafión marcado. Se observa que el agua a esta distancia del borde no absorbe radiación en el rango UV-VIS. En la gráfica C, se muestra el perfil de absorbancia de una región de agua a una distancia de 50 μm del borde de la película. A esta distancia nos encontramos midiendo el agua en la zona de exclusión, como podemos observar en la imagen, en esta región de agua tampoco hay absorbancia UV-VIS. En la gráfica D, se muestra el perfil de absorbancia de la región de agua al borde de la película de nafión. En esta posición estamos midiendo la absorbancia en la frontera de la película de nafión. Vemos que aparecen al mismo tiempo dos picos de absorbancia pequeños, uno en la región visible y otro en la región UV. El pico en la región visible corresponde al marcador puesto sobre la superficie de la película. El pico en la región ultravioleta corresponde al nafión mismo (gráfica A).

4. RESULTADOS

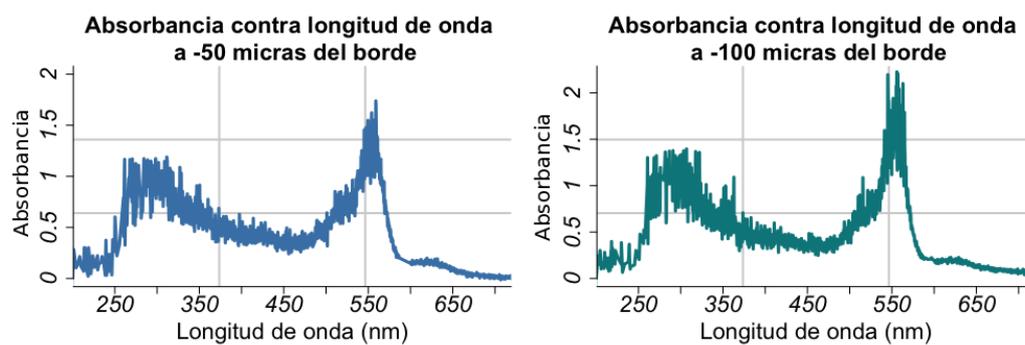


Figura 4.9: E-F. Mediciones de absorbancia UV-VIS a otras dos distancias con respecto a la posición cero del borde de la película. En las gráficas E y F se muestran los perfiles de absorbancia de regiones de agua a $-50 \mu\text{m}$ y $-100 \mu\text{m}$ de la posición cero (D). Vemos que las señales en las regiones UV-VIS aparecen de forma conjunta en ambas gráficas. Esto se debe a que ambas señales combinadas representan al nafi3n marcado.

Discusión

En el presente estudio investigamos dos de las propiedades asociadas a la formación de las zonas de exclusión de partículas coloidales: la protonación del medio acuoso y la absorbancia de radiación ultravioleta. En particular, quisimos investigar a mayor detalle si existe alguna relación entre estas propiedades físicas y la formación de las zonas de exclusión que se producen en regiones de agua que rodean ciertos polímeros hidrofílicos. A continuación analizamos la acidificación del medio asociada a la formación de las zonas de exclusión y los resultados obtenidos en los experimentos de seguimiento de pH de soluciones de agua con nafión. Recordemos que los dos mecanismos físicos propuestos para explicar las zonas de exclusión hasta ahora son el modelo de difusioforesis y el modelo del agua estructurada. Estos modelos por separado ofrecen dos posibles explicaciones a la acidificación del pH de soluciones.

El modelo de difusioforesis propone que las zonas de exclusión se generan por la migración de partículas coloidales en un gradiente de iones. En el caso del nafión, se sabe que el polímero contiene abundantes cantidades de protones debido a los ácidos sulfónicos presentes en las subunidades poliméricas del mismo. Por lo tanto, la cantidad de protones en un fragmento del polímero es grande pero limitado. Analicemos qué ocurriría con el pH de las soluciones de agua con nafión si ésta fuera la fuente responsable de protones necesarios para la formación de la

zona de exclusión. Si este fuera el caso, observaríamos en estos experimentos lo siguiente: al principio, habría una liberación masiva de protones desde el polímero a las soluciones de agua, el pKa de los grupos sulfónicos favorece dicho proceso. Esta liberación masiva resultaría en valores de pH muy ácidos en la primera inmersión de la perla de nafión (aproximadamente un pH de 3). Sin embargo, no todos los protones se liberarían de la perla tras 24 horas de inmersión. Algunos de los protones quedarían atrapados dentro de la malla molecular de la perla a pesar de la hidratación. De hecho, debido a que su número es menos abundante dentro de las perlas, en la siguiente inmersión de éstas en agua, se habrían de obtener valores de pH menos ácidos comparados con la primera inmersión en la solución. Dicha tendencia seguiría hasta que los valores pH de las soluciones de inmersión se aproximarían a valores cada vez más neutros, esto seguiría así hasta que al final, el pH no sufriría ningún cambio. Esto último ocurriría cuando los protones se hayan agotado completamente en las perlas de nafión. En este caso, la zona de exclusión de partículas coloidales no se observaría al microscopio óptico en esas perlas, ya que no habría protones para formar el gradiente difusioforético. Pasemos ahora a otro aspecto de la difusioforesis. ¿Por qué las soluciones no dejan de acidificarse? Ya hemos encontrado que existen reportes experimentales de grupos químicos polares con la capacidad de inducir la disociación de las moléculas de agua. Esto debido a que poseen momentos dipolares y campos eléctricos asociados muy intensos. La disociación de las moléculas de agua en las fronteras del nafión también podría constituir otra fuente de iones (protones e hidroxilos) para la generación de los gradientes iónicos de la difusioforesis. En este segundo caso, la generación de iones se daría de forma continua desde las fronteras de contacto del agua líquida y el polímero polar. En este caso, los valores de pH resultantes habrían de fluctuar en un rango amplio a lo largo de toda la serie de lavados de las perlas en solución. Esto ocurriría debido a que los flujos en el agua degradarían constantemente los gradientes iónicos, entonces nuevas moléculas

las de agua entrarían en contacto con las paredes de las perlas para producir el gradiente difusioforético. Entonces, el pH medido tras 24 horas de inmersión de las perlas en agua dependería de las perturbaciones ocurridas en el flujo del fluido, de la velocidad de disociación de las moléculas de agua y de la velocidad de asociación de los iones resultantes para formar de nuevo moléculas de agua. Por otro lado, en el modelo del agua estructurada, los protones habrían de provenir de la disociación de las moléculas de agua para producir los hidroxilos que se ensamblan a las paredes del nafi3n y que forman la red hexagonal propuesta (figura 1.13). De acuerdo a este modelo, esta red hexagonal es la responsable de excluir a las partículas coloidales de las inmediaciones de las perlas de nafi3n. En este modelo, la cantidad de protones liberados de la zona exclusi3n debido al n3mero de hidroxilos contenidos en el volumen de la misma, produciría valores de pH muy ácidos en las soluciones de agua con nafi3n. Ahora analicemos lo que nosotros observamos en los experimentos de inmersi3n y seguimiento de pH de las soluciones de agua con perlas de nafi3n. Primero, los resultados de estos estudios indican que la protonaci3n del medio acuoso es una característica recurrente y reproducible asociada a la formaci3n de las zonas de exclusi3n. Segundo, estos experimentos tambi3n muestran que la acidificaci3n de las soluciones decae a trav3s de los sucesivos lavados de las perlas. Los cambios en las cin3ticas de acidificaci3n de las soluciones a trav3s del tiempo (figura 4.3) sugieren que este fen3meno podría estar asociado a la liberaci3n de protones desde el polímero mismo y no a la formaci3n de una nueva fase en el agua líquida cercana. Tercero, nuestros experimentos de seguimiento de pH indican que posiblemente la formaci3n de la zona de exclusi3n podría generarse a trav3s de un doble mecanismo difusioforético: Los valores iniciales de pH indican que una importante cantidad de protones se liberan de alguna parte. Estos valores concuerdan con lo que se espera si los protones se liberaran del propio nafi3n. No obstante, esta acidificaci3n de las soluciones decae en inmersiones posteriores, lo que parece indicar que los protones

inicialmente contenidos en el nafi3n se est1n agotando.

Cabe se1alar que otras mediciones fueron realizadas cada 48 horas despu3s de 14 d1as de inmersi3n (estos datos no se muestran aqu1 debido a que faltaron m1s experimentos), en 3stas se observaron otra vez valores 1cidos en el pH. Dicha acidificaci3n parecer1a mostrar que los valores se aproximan a un pH neutro, lo que indica que existe otra fuente de protones o iones que est1n acidificando el medio. Estos otros iones provienen posiblemente de la interacci3n que se da entre el pol1mero hidrof1lico y el agua. El segundo proceso no es evidente en las inmersiones iniciales debido a la liberaci3n masiva de protones asociados al nafi3n. Por otro lado, la zona de exclusi3n de part1culas coloidales no desaparece de las regiones que rodean las perlas al final de la serie de inmersiones, de hecho su tama1o y extensi3n permanecen sin cambio (ver figura 4.4).

Ahora revisemos los resultados de los estudios de espectroscop1a de absorban-
cia en la regi3n UV-NIR. Nuestros experimentos iniciamente indicaban que las
regiones de agua cercanas al borde del nafi3n, absorb1an radiaci3n UV en el rango
previamente reportado. Sin embargo, nosotros observamos que los investigadores
de esos trabajos reportados no consideraron la expansi3n del nafi3n al ser hidra-
tado y descubrimos que es imposible diferenciar entre la se1al de absorban-
cia UV del nafi3n en seco y la se1al de absorban-
cia UV del agua al borde de la pel1cula. Debido a esto, decidimos pintar los bordes de las caras laterales de la l1mina de
nafi3n, marcador indeleble (a prueba de agua) para investigar si la absorban-
cia UV asociada al agua estructurada aparec1a de forma independiente a la se1al en
la regi3n visible del marcador colocado sobre el propio nafi3n. Los resultados de
estos experimentos demuestran que la se1al UV asociada al agua estructurada
aparece siempre de forma conjunta con la se1al de absorban-
cia en la regi3n vi-
sible del propio marcador puesto sobre el nafi3n. Por esta raz3n, pensamos que
este 1ltimo resultado es un indicativo claro de que la absorban-
cia observada en
la regi3n UV pertenece al nafi3n mismo, y no al agua contenida en la zona de

exclusión. Además, las regiones de agua entre los 0-300 μm del borde del nafi3n tampoco muestran absorbanca en la regi3n UV.

Para terminar esta secci3n, concluimos que el modelo del agua estructurada es inadecuado para explicar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Sin embargo, creemos que otros experimentos deben ser realizados sobre 3stas y otras de las propiedades previamente reportadas del agua en la zona de exclusi3n para determinar con mayor seguridad los mecanismos f3sicos responsables de su formaci3n.

Conclusiones

En este trabajo estudiamos dos propiedades asociadas a la formación de las zonas de exclusión: la acidificación de soluciones acuosas en presencia de naftión y la absorbancia de radiación ultravioleta (UV) de regiones de agua contenidas en las zonas de exclusión.

Encontramos que los protones que acidifican las soluciones de inmersión provienen posiblemente de dos fuentes: protones asociados a grupos sulfónicos en las subunidades poliméricas del naftión y por iones generados de la disociación de moléculas de agua que entran en contacto con potentes campos eléctricos de los grupos polares del polímero. Por otro lado, los experimentos de seguimiento de pH muestran que los protones no provienen de la formación de un polímero hexagonal de hidroxilos, como es establecido por el modelo del agua estructurada.

Los experimentos de absorbancia de radiación UV-NIR indican que el agua contenida en las zonas de exclusión no absorbe radiación en la región UV como ha sido reportado previamente. Además, nuestros experimentos de espectroscopía muestran que el espectro de absorbancia del naftión en seco es igual al espectro asociado al agua en la zona de exclusión (17). Debido a esta observación, pensamos que los perfiles reportados despiertan cierto grado de desconfianza, pues resulta bastante singular que dos materiales de naturaleza química tan diferente absor-

ban exactamente las mismas cantidades de radiación en las mismas regiones del espectro electromagnético. Mostramos que las mediciones de absorbancia publicadas previamente pueden obtenerse cuando se ignora la expansión del polímero. Usando otro método para la detección de la señal de absorbancia reportada, descubrimos que el pico de absorbancia en la región UV aparece siempre de forma conjunta con la señal de absorbancia en la región visible de un marcador visible a prueba de agua. Este resultado demuestra que la absorbancia UV adjudicada al agua contenida en la zona de exclusión pertenece en realidad al naftión.

Para finalizar, es claro que los resultados obtenidos en la cinética de liberación de protones en el experimento de seguimiento de pH, y los perfiles de absorbancia del agua en la zona de exclusión, indican que el modelo del agua estructurada resulta inadecuado para explicar la formación de la zona de exclusión. Por otro lado, el modelo de difusioforesis propone un mecanismo mucho más plausible para explicar este fenómeno. Sin embargo, pensamos, que la parte por resolver de este modelo yace fundamentalmente en determinar el origen de los protones que acidifican el medio y, la relación que existe entre esta acidificación y la formación de las zonas de exclusión.

Perspectivas

Pensamos que otros estudios de cinética de pH de soluciones acuosas podrían arrojar pistas complementarias sobre la procedencia de los protones que producen la acidificación del medio durante las inmersiones de nafión en agua líquida. En particular, pensamos que podrían realizarse nuevos experimentos de seguimiento de pH de soluciones de agua con nafión a 24 horas y a 48 horas. Este estudio podría ayudar a determinar con mayor precisión la curva cinética de pH a dos escalas de tiempo de inmersión. Si se adquieren valores de pH estables pero ácidos y por debajo de 7, como ha sido observado en inmersiones a 48 horas, esto sugeriría con mayor grado de certidumbre el modelo de difusioforesis propuesto, con dos posibles mecanismos generadores de iones para el gradiente.

De manera independiente, se sugiere en otros estudios publicados que el agua en esta región posee otras propiedades físicas además de las revisadas en este trabajo, por ejemplo: la formación de potenciales eléctricos en regiones próximas al polímero, la expansión de la zona de exclusión al aplicar radiación infraroja, zonas de exclusión en regiones cercanas a otros polímeros y geles, etcétera. Nosotros pensamos que otros estudios de esas propiedades ligadas a la zona de exclusión, podrían ofrecer nuevas pistas sobre el mecanismo físico responsable de la formación de la zona de exclusión o respaldar el modelo que sugieren los resultados obtenidos en este trabajo y otros trabajos previos.

Bibliografía

- [1] D. Eisenberg, W. Kauzmann. *The structure and properties of water*. Oxford University Press, 1969. p. 36-251.
- [2] B. Guillot. *A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water*. Journal of Molecular Liquids, 2002. p. 219-260.
- [3] Shi Shun-Ping, Zhang Quan, Zhang Li, Wang Rong, Zhu Zheng-He, Jiang Gang, Fu Yi-Bei. *Geometrical structures, vibrational frequencies, force constants and dissociation energies of isotopic water molecules (H₂O, HDO, D₂O, HTO, DTO, and T₂O) under dipole electric field*. Chinese Physical Society, 2011. p. 1-8.
- [4] G. Chopra and M. Levitt. *Remarkable patterns of surface water ordering around polarized buckminsterfullerene*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011. p. 14455-14460
- [5] E. Del Giudice, A. Tedeschi, G. Vitiello, V. Voeikov. *Coherent structures in liquid water close to hydrophilic surfaces*. Journal of Physics, 2013. p. 1-5.
- [6] Alice Vegiri. *Reorientational relaxation and rotational-translational coupling in water clusters in a d.c. external electric field*. Journal of Molecular Liquids, 2004. p.155-168.

- [7] Steven T. Bramwell. *Condensed matter science: Ferroelectric ice*. Nature, 1999. p. 212-213.
- [8] I. Danielewicz-Ferchmin and A. Ryszard Ferchmin. *Phase diagram of electrostricted water at surfaces of electrodes at 273-373 K: Electric critical point of water*. Chemical Physics and Physical Chemistry, 2005. p. 1499-1509.
- [9] Y. S. Chu, T. E. Lister, W. G. Cullen, H. You, and Z. Nagy. *Commensurate Water Monolayer at the RuO₂(110) Water Interface*. Physical Review Letters, 2001. p. 3364- 3367.
- [10] Anna Maria Ferrari, Carla Roetti and Cesare Pisani. *Water dissociation at MgO sub-monolayers on silver: a periodic model study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. p. 2350-2354.
- [11] G. Cassone, P.V. Giaquinta, F. Saija, and A. M. Saitta. *Proton Conduction in Water Ices under an Electric Field*. Journal of Physical Chemistry, 2014. p. 4419-4424
- [12] A. Marco Saitta, Franz Saija and Paolo V. Giaquinta. *Ab Initio Molecular Dynamics Study of Dissociation of Water under an Electric Field*. Physical Review Letters, 2012. p.1-5.
- [13] Anders Wallqvist and Raymond D. Mountain. *Molecular Models of Water: Derivation and Description*. Reviews in Computational Chemistry, 2007. p. 183-247.
- [14] Oleksandr Loboda, Vladyslav Goncharuk. *Theoretical study on icosahedral water clusters*. Chemical Physics Letters, 2010. p. 144-147.
- [15] L. G. Dyachkov. *Analytical solution of the Poisson-Boltzmann equation in cases of spherical and axial symmetry*. Technical Physics Letter, 2005. p. 204-207.

- [16] G. Pollack. *The fourth phase of water*. Ebner and sons Publishers, 2013. p. 42-267.
- [17] Jian-ming Zheng, Wei-Chun Chin, Eugene Khijniak, G. Pollack. *Surfaces and interfacial water: Evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact*. Advances in Colloid and Interface Science, 2006. p.19-27.
- [18] Binghua Chai, Hyok Yoo, and Gerald H. Pollack. *Effect of Radiant Energy on Near-Surface Water*. Journal of Physical Chemistry, 2009. p. 13953-13958.
- [19] Daniel Florea, Sami Musaa, Jacques M. R. Huyghea, Hans M. Wyssa. *Long-range repulsion of colloids driven by ion exchange and diffusiophoresis*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014. p 6554-6559.
- [20] J. Michael Schurr. *A theory of macromolecular chemotaxis*. Journal of Physical Chemistry, 2013. p. 7626-7652.
- [21] Water properties. Including its isotopologes. Water Science. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_properties.html. Último acceso 11, Junio 2017.
- [22] Magnetic and electric effects of water. Water Science. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/magnetic-electric-effects.html>. Último acceso 11, Junio 2017.
- [23] Ice phases of water. Water Science. http://www1.lsbu.ac.uk/water/ice_phases.html. Último acceso 11, Junio 2017.
- [24] General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications. https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/. Último acceso 10, Junio 2017.
- [25] Hydrogen Bond. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_bond. Último acceso 10, Junio 2017.

BIBLIOGRAFÍA

- [26] Water Phase Diagram. Water Science. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html.
Último acceso, 10 Junio 2017.
- [27] Ice Ih. Open Science Project. <http://www.openscience.org/chrisfen/Pages/-Research/iceImages/ice1h.html>. Último acceso, 13 Junio 2017.
- [28] Ice Ic. Open Science Project. <http://www.openscience.org/chrisfen/Pages/-Research/iceImages/ice1c/1c001.png>. Último acceso 13 Junio 2017.
- [29] Water nanodrop. Water Science. http://www1.lsbu.ac.uk/water/polyoxomolybdate_nanodrop.html.
Último acceso, 13 de junio 2017.
- [30] Z-Potential. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential. Último acceso, 13 de junio 2017.
- [31] Nafion ®perfluorinated membrane. Sigma Aldrich.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/274674>. Último acceso, 19 junio 2017.