



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE
ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Zona de exclusión y perfiles de concentración frente
a superficies hidrofílicas: Un estudio de dinámica
browniana.**

Tesis que presenta

Vidal Aquiles de Jesús Sánchez Sánchez

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. José Miguel Méndez Alcaraz**

Por los cálculos de servilleta...

Agradecimientos

A mi mamá y familia:

Por el apoyo que me han brindado, por creer en mí, por darme fuerzas para seguir adelante cuando a mí se me estaban agotando. Gracias.

A mi asesor:

Por su paciencia, ayuda y enseñanzas que me ha instruido durante todo este tiempo. Gracias.

A Ingrid:

Por las cosas que te hacen ser tú y que me has enseñado. Gracias.

A las personas que estuvieron presentes durante este camino:

Que de una u otra manera me ayudaron y enseñaron. Gracias.

A todos ustedes mis más sinceros agradecimientos.

Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Becario No: 744494) por el apoyo económico proporcionado, el cuál me permitió concluir esta tesis.

Resumen

En esta tesis analizamos el comportamiento de los perfiles de concentración transitorios de larga duración y el crecimiento de la zona de exclusión en sistemas compuestos por suspensiones coloidales de partículas cargadas frente a superficies hidrofílicas. Lo hacemos mediante la implementación del algoritmo de Ermak y McCammon en simulaciones computacionales de dinámica browniana, comparando nuestros resultados con un modelo teórico al nivel de la ecuación de Langevin [J. Chem. Phys. **154**, 194902 (2021)]. La zona de exclusión es un fenómeno que se ha observado en suspensiones coloidales de partículas cargadas frente a paredes hidrofílicas, que consiste en una región frente a la pared de la que se excluye a las partículas a lo largo de distancias de hasta milímetros, debido a una fuerza eléctrica que aún no ha sido bien entendida.

La forma exponencial de esta fuerza guarda similitud con la que se obtiene en equilibrio, en el modelo de una componente, para la interacción pared-partícula en un electrólito, en el que se integran los grados de libertad de los iones salinos y del agua, resultando en una interacción efectiva coulombiana apantallada exponencialmente entre las partículas coloidales y la pared, caracterizada por la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel. Dicha longitud, sin embargo, es varios órdenes de magnitud menor que la observada durante la formación de la zona de exclusión, lo que le confiere las enormes escalas de longitud y tiempo a las estructuras que se forman frente a las paredes hidrofílicas y a su evolución.

También realizamos un estudio sistemático de los perfiles de concentración de diferentes sistemas confinados entre dos paredes hidrofílicas planas y paralelas. Nuestros resultados muestran características sorprendentes del fenómeno que eventualmente podrían ser comparadas con resultados experimentales y teóricos futuros. Por ejemplo, la formación de dos frentes de partículas casi estacionarios.

Abstract

We analyze the behavior of long-living transient concentration profiles and the growth of the exclusion zone in systems composed of colloidal suspensions of charged particles in front of hydrophilic surfaces. We do so by implementing the Ermak and McCammon algorithm in Brownian dynamics computer simulations, comparing our results with a theoretical model at the level of the Langevin equation [J. Chem. Phys. **154**, 194902 (2021)]. The exclusion zone is observed in colloidal suspensions of charged particles in front of hydrophilic walls. It consists of a region in front of the wall from which particles are excluded over distances of up to millimeters due to an electric force that has not yet been well understood.

The exponential form of this force is similar to that obtained in equilibrium, in the one-component model, for the wall-particle interaction in an electrolyte, in which the degrees of freedom of salt ions and water molecules are integrated, resulting in an effective Coulomb interaction, exponentially screened, between the colloidal particles and the wall, characterized by the Debye-Hückel screening length. However, this length is several orders of magnitude smaller than that observed during the formation of the exclusion zone, leading to the enormous length and time scales of the structures formed in front of the hydrophilic walls and of their evolution.

We also carry out a systematic study of the concentration profiles of different systems confined between two flat and parallel hydrophilic walls. Our results show surprising characteristics of the phenomenon that could eventually be compared with future experimental and theoretical results. For instance, the formation of two nearly stationary particle fronts.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Abstract	v
1. Introducción	1
2. Modelo, teoría y simulaciones	4
2.1. Modelo exponencial de interacción	5
2.2. Ecuación de Langevin sobreamortiguada	7
2.3. Ecuación de Smoluchowski	8
2.4. Simulación de dinámica browniana	10
3. Perfiles de concentración frente a una pared	12
4. Perfiles de concentración entre dos paredes	21
5. Resumen y Conclusiones	28
Bibliografía	30

Capítulo 1

Introducción

*La ausencia de pruebas no es prueba de
ausencia*
Carl Sagan

Siempre hemos estado en contacto con los coloides. Esto resulta muy evidente en la cocina y, aunque solemos notarlo menos, muchas partes de nuestro cuerpo también son coloides. Sin embargo, su estudio científico es relativamente reciente. Podríamos asignarle a su inicio una fecha durante la primera mitad del siglo XIX, cuando el botánico Robert Brown observó un movimiento aleatorio y tembloroso en granos de polen en el agua [1]. Posteriormente, en los años 60 del mismo siglo, Thomas Graham realizó publicaciones de su investigación sobre sistemas coloidales, descubriendo que están constituidas por partículas sólidas de tamaños micrométricos, dispersas en un fluido.

Las suspensiones coloidales acuosas son particularmente importantes. Las encontramos, por ejemplo, en los sistemas biológicos. Debido a su enorme susceptibilidad eléctrica el agua es capaz de ionizar casi cualquier objeto que entre en contacto con ella [2]. Por este motivo, las partículas coloidales suspendidas en agua suelen estar cargadas, así como las paredes del recipiente que las contienen. Por lo mismo, el solvente no sólo es agua sino un electrólito, pues incluye a los iones disociados de las paredes del contenedor y de las partículas coloidales, además de a los iones de sales residuales o deliberadamente agregadas al sistema y a los iones de hidrógeno e hidroxilo de las moléculas de agua disociadas, según su pH.

Todas esas cargas interactúan entre sí con un potencial de Coulomb, reducido por la constante dieléctrica del agua [3], pero dado que las escalas de longitud y tiempo de los iones moleculares son muchos órdenes de magnitud menores que las de

las partículas coloidales y paredes, es posible integrar los grados de libertad de los primeros para obtener una descripción reducida de las segundas. En equilibrio este procedimiento conduce a un potencial de Coulomb apantallado exponencialmente [3], cuya validez ha sido ampliamente probada.

En este contexto, en 1970 se reportó que al colocar partículas coloidales cargadas frente a una pared hidrofílica con carga del mismo signo, las partículas se alejaban dejando tras ellas una zona de exclusión que llegaba a crecer distancias de centenas de micras o incluso milímetros [4]. Además, dicha estructura perduraba sobre la ventana de tiempo experimental [5]. Lo sorprendente del fenómeno consiste en que el alcance del apantallamiento exponencial del potencial de Coulomb era unos tres órdenes de magnitud menor, por lo que la zona de exclusión se esperaba mucho más pequeña, del mismo tamaño que el hueco de correlación reportado para el perfil de concentraciones de equilibrio frente a paredes cargadas.

La velocidad inicial de crecimiento de la zona de exclusión es tan grande que llevó a una primera explicación teórica que recurría a mecanismos moleculares. Se presentó en 2003 y postulaba una estructuración del agua frente a la pared que empujaba a las partículas coloidales [6]. Esta idea, conocida como hipótesis del agua estructurada, despertó la imaginación de muchos científicos y dio lugar a decenas de artículos y varios libros. Sin embargo, implicaba algunos efectos que nunca han sido observados, aunque se sigue trabajando en ello.

Experimentos posteriores mostraron que al rápido crecimiento inicial seguía un régimen tan lento que llevaba a pensar en procesos difusivos. Fue así como entre 2013 y 2016 se construyó una teoría alternativa que sugiere que el origen de la zona de exclusión está en los procesos difusioforéticos que involucran no sólo a la pared y partículas coloidales sino también al electrolito que las sustenta [7]. Para poder obtener predicciones de esta teoría es necesario resolver de forma acoplada la ecuación de Poisson para la parte eléctrica [8], las dos ecuaciones estacionarias de Stokes para números de Reynolds bajos en fluidos incompresibles para la hidrodinámica [8] y la ecuación de Nernst-Planck para el transporte de masa [8]. Esto representa un problema matemático extremadamente complejo que pudo resolverse numéricamente para ciertos casos, lo que permitió mostrar que la aproximación difusioforética era compatible con los resultados experimentales existentes. Sin embargo, resultaba muy difícil identificar los mecanismos microscópicos detrás del fenómeno.

La teoría difusioforética se reformuló en 2020, mostrando que la contribución dominante al fenómeno es la electroforética [9]. Eso permitió identificar un mecanismo susceptible de replantearse en términos más contraídos, integrando los grados de libertad del electrolito sustentante, pero esta vez fuera del equilibrio. Considerando que es posible describir el fenómeno en términos de una sola interacción efectiva

pared-partícula e implementando la idea en la ecuación de Langevin [10], después de comparar los resultados obtenidos con los experimentales y difusioforéticos, se pudo identificar a dicha interacción con un potencial de Coulomb apantallado, pero con un alcance tres órdenes de magnitud mayor que en equilibrio.

El resultado arriba descrito se implementó en la teoría de Langevin y pudo reproducir todos los datos experimentales y difusioforéticos existentes, así como predecir situaciones novedosas que ya fueron probadas experimentalmente. Además, es posible implementar dicho modelo directamente en códigos de simulación por dinámica browniana [11], lo que permitió corroborar sus predicciones por esta ruta adicional. En el fondo, se puso uno de los primeros ladrillos en la construcción de teorías para el cálculo de potenciales efectivos en sistemas fuera del equilibrio, capaces de predecir fenómenos transitorios de larga duración como la zona de exclusión. Estos resultados se reportan en la referencia [10].

En esta tesis retomamos dicho modelo [10] y su implementación en códigos de simulación computacional de dinámica browniana [12] para realizar un estudio sistemático de la evolución de la zona de exclusión en todos los sistemas reportados en la referencia [10]. Posteriormente consideramos la situación de tener a las partículas coloidales confinadas entre dos paredes hidrofílicas paralelas y estudiamos los perfiles de concentración transitorios de larga duración que se forman bajo dichas condiciones. Los resultados obtenidos concuerdan con observaciones experimentales preliminares.

En cuanto al contenido de la tesis, después de esta breve introducción, en el Capítulo 2 presentamos los detalles del modelo de interacción [10], algunos aspectos teóricos de la dinámica de Langevin y browniana [1] y de su implementación en el algoritmo de Ermak y McCammon [11] para su simulación computacional. En el Capítulo 3 reportamos nuestros resultados del estudio sistemático de la evolución de la zona de exclusión frente a una pared y en el Capítulo 4 los perfiles transitorios de concentración en sistemas confinados entre dos paredes.

La tesis finaliza con un capítulo de conclusiones y perspectivas.

Capítulo 2

Modelo, teoría y simulaciones

Muchos de los sistemas que han sido utilizados para el estudio experimental del fenómeno de la zona de exclusión utilizan partículas coloidales de poliestireno y a la pared hidrofílica la construyen con el polímero perfluorado Nafion 117 [13]. Este último no sólo permite la síntesis de modelos experimentales, sino que además tiene importantes aplicaciones [5, 9]. Las magnitudes utilizadas en esta tesis para los distintos parámetros que irán apareciendo corresponden a este tipo de sistemas.

En 2013 Florea y colaboradores [5] observaron en sus experimentos de suspensiones coloidales en contacto con una membrana de Nafion que la velocidad de transporte de las partículas disminuye conforme se alejan de la pared. Midieron la dependencia del grosor de la zona de exclusión como función del tiempo y observaron un ajuste robusto que va como $At^{1/2}$. Esto los llevó a relacionar la evolución de la zona de exclusión con una dinámica difusiva que fundamentaron en términos de la difusión de iones en el sistema y la formación de un gradiente de sal cerca de la interfaz que conduce a una migración difusioforética de partículas. Sin embargo, la difusioforesis de una partícula en una solución de electrolito puede entenderse en términos de una combinación de dos efectos. Por una parte el electroforético, debido a un campo eléctrico que actúa sobre la partícula cargada, generado por un gradiente de concentración del electrolito y, por otra parte, el quimioforético que surge de la absorción y vaciado no uniformes de contraiones y coiones en la superficie de la partícula, teniendo menos contraiones en el lado de alta concentración[14].

Posteriormente, en 2020 Esplandiu y colaboradores [9] sustentaron que el mecanismo detrás de la formación de la zona de exclusión tiene un origen difusioforético, como consecuencia de la capacidad del Nafion para intercambiar iones, como se había sugerido antes [5, 7], pero que la principal contribución a la formación de la zona de exclusión es de naturaleza electroforética.

En 2021 Mercado Uribe y colaboradores [10] utilizaron los resultados de Espaldu et al. para desarrollar un enfoque teórico reducido capaz de explicar el fenómeno en términos de una interacción efectiva pared-partícula que resultó ser una potencial de Coulomb apantallado exponencialmente, pero con una longitud de apantallamiento enorme (del orden de milímetros).

A continuación se revisan algunos argumentos de plausibilidad a favor del modelo exponencial de interacción, el enfoque teórico de Mercado Uribe et al. [10], basado en la ecuación de Langevin sobrearmortiguada y la dinámica de Smoluchowski correspondiente, así como el algoritmo de Ermak y McCammon de dinámica browniana que implementamos en esta tesis.

2.1. Modelo exponencial de interacción

El modelo primitivo consiste de un sistema de esferas duras (macroiones) de radio a con carga neta centralizada Q en un medio continuo dieléctrico de constante dieléctrica ϵ . En su versión más simple se asume que la constante dieléctrica dentro de las esferas es la misma que la del solvente, teniendo como consecuencia que no haya cargas inducidas en su superficie. En caso de que todas las esferas duras cargadas tengan el mismo radio se denomina modelo primitivo restringido.

También existen otros iones en el sistema (microiones); los disociados por los macroiones, los de sales residuales o agregadas y los que provienen de la disociación de las moléculas del solvente. Siendo q_i la carga de los microiones de la i -ésima especie y c_i sus concentraciones, la condición de electroneutralidad macroscópica general de todo el sistema requiere que la suma de las cargas de los macro- y microiones, pesadas con sus concentraciones, sumen cero. En el agua, un incremento en las cargas positivas produce un incremento en la disociación natural del agua, lo que se compensa con la creaciones de hidroxilos, mientras que de un modo opuesto, el aumento en las cargas negativas aumentará la disociación para que se pueda elevar la concentración de hidrogenoides.

Para obtener el potencial electrostático frente a un macroión se resuelve la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\rho(\mathbf{r})}{\epsilon}, \quad (2.1)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de carga local. Colocando un macroión centrado en el origen, la concentración de iones a su alrededor está determinada por las funciones de distribución radial correspondientes. En primera aproximación, a éstas las podemos

aproximar con la distribución barométrica [3]:

$$c_i q_i g(r) = c_i q_i e^{-\beta q_i \psi(r)}, \quad (2.2)$$

lo que convierte a la ecuación 2.1 en la ecuación de Poisson-Boltzmann,

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i c_i q_i e^{-\beta q_i \psi(r)}, \quad (2.3)$$

la que es exacta a órdenes lineales. Es decir, al nivel de la linearización de Debye-Hückel:

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i c_i q_i \beta q_i^2 \psi(r) \quad (2.4)$$

En el límite de dilución infinita de macroiones y asumiendo que los microiones son puntuales, la solución de 2.4 frente al macroión ($r \geq a$) es un potencial tipo Yukawa:

$$\psi(r) = \frac{Q e^{\kappa a}}{\epsilon(1 + \kappa a)} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (2.5)$$

donde κ es la longitud inversa de apantallamiento Debye-Hückel:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_i c_i q_i^2. \quad (2.6)$$

Éste es un potencial de Coulomb apantallado exponencialmente. El apantallamiento se debe a que en la región fuera del macroión se aglomeran microiones con carga opuesta. Así, a medida que esta región aumenta, la carga neta tiende a cero y el campo eléctrico disminuye.

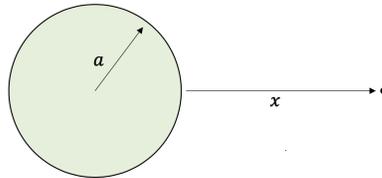


Figura 2.1: Esquema que muestra al macroión de las ecuaciones 2.5 y 2.7.

El campo debido a una pared cargada puede obtenerse de 2.5 tomando el límite $a \rightarrow \infty$, con $r = a + x$, donde x es la distancia medida a partir de la superficie del macroión, como se muestra en la figura 2.1. El resultado es:

$$\psi(x) = \frac{4\pi\Sigma}{\epsilon\kappa} e^{-\kappa x}, \quad (2.7)$$

donde $\Sigma = Q/4\pi a^2$ es la densidad superficial de carga del macroión.

El potencial obtenido anteriormente se refieren a la teoría clásica de electrolitos con baja densidad de iones para sistemas en equilibrio, donde solo se tiene en cuenta la ecuación de Poisson, cuya solución está dada por un potencial coulombiano apantallado exponencialmente. Es decir, las interacciones decaen exponencialmente con la distancia y se tiene una escala de longitud característica dada por la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel. Esta longitud de decaimiento disminuye monótonamente con el incremento en la concentración de iones, debido a la pantalla efectiva de cargas alrededor del macroión [15]. Así, una alta concentración de iones conduce a la detección de la fuerza a distancias cortas, mientras que, a bajas concentraciones de iones, o lo que es lo mismo, soluciones diluidas, llevan a que la fuerza actúe a mayor distancia de una partícula (o pared). En particular, para la interacción de partículas coloidales en una suspensión acuosa, κ^{-1} tiene valores característicos menores a 1 μm [16].

Sin embargo, el fenómeno de la zona de exclusión ocurre fuera del equilibrio y se ha observado experimentalmente que las partículas son afectadas por una fuerza que sigue teniendo un comportamiento exponencial, pero con un alcance unas mil veces mayor. Desde el punto de vista teórico [9], la ecuación de Poisson debe resolverse de forma acoplada a las ecuaciones hidrodinámicas (las dos ecuaciones estacionarias de Stokes para números de Reynolds bajos en fluidos incompresibles) y a las del transporte de masa (la ecuación de Nernst-Planck). Esto se ha podido hacer numéricamente y los resultados obtenidos concuerdan con los experimentales. Al parecer, el mecanismo que lleva al apantallamiento exponencial del potencial de Coulomb sigue funcionando, pero con longitudes de apantallamiento mucho mayores. Nosotros tomaremos este resultado como modelo de interacción en nuestras simulaciones y mostraremos, en concordancia con resultados previos [10], que captura correctamente el comportamiento de la zona de exclusión.

2.2. Ecuación de Langevin sobrearmortiguada

Supondremos que en el mecanismo detrás del fenómeno de la zona de exclusión las partículas coloidales, con carga Q y radio a , se mueven bajo la influencia de un campo de fuerza efectivo transitorio relacionado con la tira de Nafion, al que denotaremos $F(x)$, y consideraremos sólo el movimiento perpendicular a la tira, ya que en las direcciones paralelas se espera que las partículas se difundan libremente. También despreciaremos la interacción entre partículas coloidales, puesto que ese parece ser el caso en los sistemas experimentales estudiados [10].

La dinámica de Langevin para este modelo está dada por la ecuación

$$m\ddot{x}(t) = F(x) - \xi\dot{x}(t) + f(t), \quad (2.8)$$

donde $\ddot{x}(t)$, $\dot{x}(t)$ y $x(t)$ son, respectivamente, la aceleración, velocidad y posición de una partícula de masa m , ξ es el coeficiente de fricción debido al solvente y $f(t)$ una fuerza estocástica delta-correlacionada de media cero, i.e., $\langle f(t) \rangle = 0$ y $\langle f(t)f(t') \rangle = 2\xi k_B T \delta(t - t')$; T es la temperatura absoluta y k_B la constante de Boltzmann. En el límite sobreamortiguado esta ecuación se reduce a

$$\dot{x}(t) = Ke^{-\kappa x(t)} + \frac{f(t)}{\xi}, \quad (2.9)$$

donde se usó el modelo exponencial $F(x)/\xi = Ke^{-\kappa x}$. La solución a esta ecuación es [10]

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{1}{\kappa} \ln \left[\frac{Ke^{-\kappa \langle x(0) \rangle}}{\kappa D_0} \left(e^{\kappa^2 D_0 t} - 1 \right) \right]. \quad (2.10)$$

La expresión 2.10 tiene el límite

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{1}{\kappa} \ln \left(\kappa Ke^{-\kappa \langle x(0) \rangle} + 1 \right) \quad (2.11)$$

para $t \ll \tau_1 = (k^2 D)^{-1}$. En el caso de que la partícula esté inicialmente en contacto con la pared, $\langle x(0) \rangle = a$, esta expresión describe la posición del borde de la zona de exclusión [10]. Al disminuir el valor de Q y aumentar el valor de κ la velocidad de las partículas coloidales se reduce, lo que significa que el ancho de la zona de exclusión crece más lentamente. La ecuación 2.10 también tiene el límite

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + Ke^{-\kappa \langle x(0) \rangle} t \quad (2.12)$$

para $t \ll \tau_2 = e^{-\kappa \langle x(0) \rangle} / \kappa K$.

A partir de este modelo teórico es posible reproducir resultados experimentales obtenidos en suspensiones coloidales en presencia de una pared de Nafion, lo que también permite validar nuestra suposición de que la fuerza pared-partícula es exponencial, como en equilibrio, pero con un cambio en los valores de κ , ya que fuera del equilibrio se obtienen valores mil veces mayores que los valores típicos en equilibrio.

2.3. Ecuación de Smoluchowski

La dinámica sobreamortiguada de una partícula browniana bajo la acción de un campo externo $\Phi_{ext}(\mathbf{x})$ puede obtenerse a partir de la ecuación de evolución para la

función de densidad de probabilidad $P(\mathbf{x})$ de sus posiciones \mathbf{x} [1]. En el equilibrio dicha función satisface la distribución de Boltzmann [17]:

$$P(\mathbf{x}) = P_0 \exp \left[-\frac{\Phi_{ext}(\mathbf{x})}{k_B T} \right], \quad (2.13)$$

donde P_0 es la constante de normalización. La fuerza mecánica externa actuando sobre la partícula es

$$\mathbf{F} = -\nabla \Phi_{ext}(\mathbf{x}). \quad (2.14)$$

Sobre ella también actúa una fuerza interna de origen entrópico, que es la responsable de su movimiento difusivo disipativo. Esta está dada por:

$$\mathbf{F}_{Brown} = -k_B T \nabla \ln P \quad (2.15)$$

También actúa sobre ella la fuerza hidrodinámica

$$\mathbf{F}^h = -\xi \mathbf{v}, \quad (2.16)$$

donde ξ es el coeficiente de fricción. Cuando la partícula es lo suficientemente grande, ξ puede ser obtenida modelando la partícula como una esfera dura de radio a , con la viscosidad del solvente η , resultando en la conocida aproximación de Stokes dada por $\xi = 6\pi\eta a$. Además, el signo menos indica que la fuerza hidrodinámica sobre la partícula esta dirigida en la dirección opuesta de su velocidad \mathbf{v} .

De la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}, \quad (2.17)$$

con la corriente

$$\mathbf{j} = -D \nabla P - \frac{P}{\xi} \nabla \Phi_{ext}, \quad (2.18)$$

donde $D = k_B T / \xi$ es el coeficiente de difusión de partícula libre, podemos obtener la ecuación de Smoluchowski:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \nabla^2 P + \frac{D}{k_B T} \nabla \cdot (P \nabla \Phi_{ext}). \quad (2.19)$$

Esta contiene la misma física que la ecuación de Langevin sobreamortiguada y su solución de equilibrio es 2.13. Con ayuda de 2.19 obtendremos las ecuaciones que nos permitirán hacer simulación de dinámica browniana de la zona de exclusión.

2.4. Simulación de dinámica browniana

La técnica de dinámica browniana se basa en la discretización de la ecuación de Langevin sobreamortiguada, o de Smoluchowski, que conduce a la ecuación en diferencias finitas [11, 12]

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \frac{D}{k_B T} \mathbf{F}(t) \Delta t + \mathbf{R}_c(\Delta t) \quad (2.20)$$

bajo la condición $\Delta t \gg m/\xi$ (límite sobreamortiguado) y que la fuerza $\mathbf{F}(t)$ no cambie apreciablemente en dicho intervalo. Así, en el intervalo temporal Δt la partícula se desplaza de $\mathbf{x}(t)$ a $\mathbf{x}(t + \Delta t)$, frenada por la fuerza de fricción hidrodinámica e impulsada por las fuerzas externa y la fluctuante. Esta última da origen al desplazamiento aleatorio gaussiano $\mathbf{R}_c(\Delta t)$, con media cero y varianza $\langle R_c^2(\Delta t) \rangle = 2Dd\Delta t$. Aquí, d es la dimensión del movimiento. En nuestro caso sólo analizamos los desplazamientos perpendiculares a la superficie del Nafion, por lo que tomaremos $d = 1$.

A continuación expondremos los elementos básicos que necesitamos para la realización de nuestras simulaciones de sistemas compuestos por partículas coloidales cargadas frente a paredes hidrofílicas (Nafion). De la ecuación 2.20 podemos ver que las componentes cartesianas de las posiciones de las partículas no están acopladas. Así, como la fuerza externa sólo actúa en una dirección, en este caso en la dirección x , $F_y = F_z = 0$, podemos enfocarnos solamente en el movimiento de la componente x de las partículas.

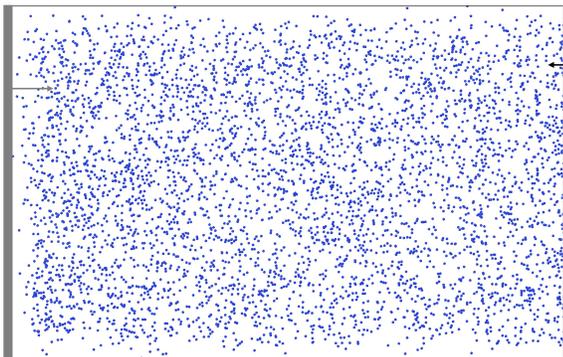


Figura 2.2: Esquema de la caja de simulación.

Nuestra caja de simulación será unidimensional y estará delimitada a izquierda y derecha por paredes cargadas (Nafion), separadas por la distancia L . En el caso de una sola pared de Nafion, la de la derecha emulará una pared dura con un potencial

exponencial intenso ($\gg k_B T$) y de alcance muy corto (del orden de a), colocada a una distancia $L > \kappa^{-1}$ de la pared izquierda (Nafion). La figura 2.2 muestra un esquema de la configuración, donde se reprodujo artificialmente una extensión vertical, para dar una mejor imagen física de lo simulado.

Usamos como escalas de longitud y tiempo al diámetro de las partículas, $\sigma = 2a$, y a $\tau_0 = \sigma^2/D$, respectivamente. τ_0 es el tiempo que le llevaría a una partícula libre difundir una distancia aproximadamente igual a su diámetro [18]. En nuestras simulaciones tomamos $\sigma = 1 \mu m$, $\tau_0 = 2.329$ s y $\Delta t/\tau_0 = 0.01$. Los valores de σ y τ_0 se obtienen de los experimentos reportados en la referencia [10]. De esta misma referencia tomamos los valores de K y κ que utilizamos para la fuerza de interacción partícula-Nafion.

Asignamos una configuración inicial de 5000 partículas dispersas al azar con una fracción de llenado $\phi_0 = 5 \times 10^{-4}$, correspondiente a la que se tiene en los experimentos reportados en [10], en la caja de simulación. Esto lo hacemos mediante el uso de un generador de números aleatorios uniformes [19], teniendo cuidado de que la distancia de contacto entre las paredes y las partículas sea a . Posteriormente dejamos correr al programa durante millones de pasos temporales, usando por lo menos unas diez semillas diferentes para el generador de números aleatorios gaussianos que nos permite obtener los valores de $R_c(\Delta t)$ en cada paso.

Al generar todas las distribuciones, es decir, todos los valores de las posiciones de todas las partículas en todos los instantes, podemos obtener un histograma que nos diga cuántas partículas estuvieron cuántas veces en una de las divisiones a lo largo del eje x , con lo que obtenemos un histograma del número de partículas en x . Como sabemos que la dinámica es desacoplada, obtendremos el mismo histograma cuando pongamos movimiento en y y z . El perfil de concentración se obtiene $\phi(x) = \phi_0 \frac{\#_p(x)}{\#_{puni}(x)}$, con $\#_p(x)$ el histograma del número de partículas entre x y $x + dx$, y $\#_{puni}(x)$ el histograma del número de partículas que caen en cada división en una distribución uniforme.

Capítulo 3

Perfiles de concentración frente a una pared

En capítulos anteriores expusimos el fenómeno de la zona de exclusión y un modelo de interacción de una componente al nivel de la ecuación de Langevin que reproduce correctamente los resultados obtenidos de experimentos y además predice situaciones novedosas que incluso no han podido verse experimentalmente como una consecuencia de las limitaciones bajo las cuales se llevan a cabo los experimentos. En dicho modelo la forma del potencial es similar al potencial de interacción pared-partícula efectivo para sistemas de partículas en equilibrio obtenido del modelo primitivo, con un cambio en los valores de κ .

En este capítulo exponemos nuestros resultados de simulaciones computacionales de dinámica browniana usando el algoritmo de Ermak y McCammon, obtenido de la solución de la ecuación de Smoluchowski para partículas coloidales en un solvente en contacto con una pared hidrofílica y comparamos nuestros resultados con los resultados obtenidos en experimentos y también con el modelo teórico de interacción, donde la fuerza que actúa sobre las partículas debido a la pared de Nafion esta representada por $F(x)/\xi = K \exp(-\kappa x)$. Para los valores de K y κ que empleamos para las simulaciones de los sistemas que mostramos a continuación, usamos los ajustes a los datos experimentales para los diferentes sistemas que son mostrados en el artículo de H. Mercado-Uribe y sus colaboradores[10].

La primera simulación que presentamos en esta tesis la obtuvimos con los valores de $\kappa = 2.3055 \text{ mm}^{-1}$ y $K = 0.0468 \text{ mm/min}$. Con estos valores podemos calcular los valores de las escalas de tiempo de las ecuaciones 2.11 y 2.12, de donde resulta que $\tau_1 \approx 5$ días y $\tau_2 \approx 9.27$ min, por lo que este experimento se encuentra en el rango de validés de la ecuación 2.11.

Las curvas de los perfiles de concentración de las simulaciones para esta configuración se muestran en la gráfica 3.1, donde mostramos su comportamiento para 4 diferentes tiempos, teniendo en $x = 0$ mm una pared hidrofílica cargada que representa la pared de Nafion, frente a la suspensión coloidal en los experimentos, y en $x = 1$ mm una pared dura.

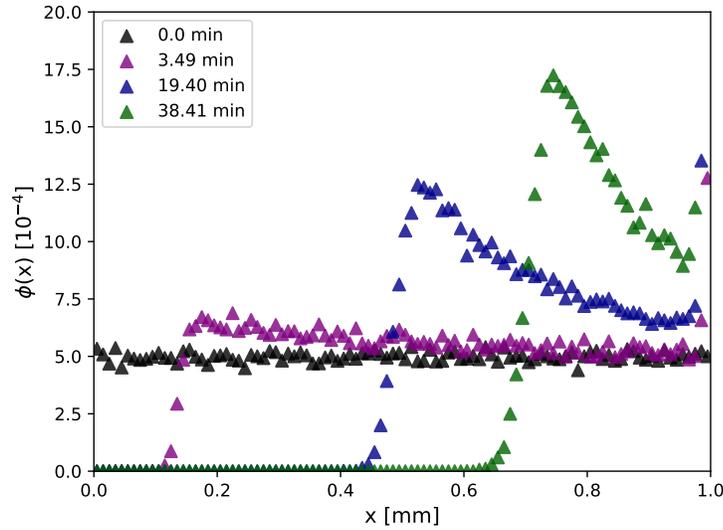


Figura 3.1: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a una pared de Nafion con $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min.

Notemos como en $t = 0$ min (triángulos negros) tenemos una distribución uniforme ruidosa con fracción de volumen $\phi = 5 \times 10^{-4}$, como se espera dada las posiciones iniciales aleatorias uniformes que asignamos y que mantenemos como configuración inicial en el resto de las simulaciones que presentamos en esta tesis. La segunda curva para el tiempo $t = 3.49$ min (triángulos morados) nos muestra como se ha formado un espacio libre de partículas de aproximadamente $x = 0.1$ mm frente a la pared de Nafion, mientras que en aproximadamente $x = 0.2$ mm se aglomeran formando un pequeño frente de partículas. Para las tercera y última curvas (triángulos azul oscuro y verde oscuro), que se tienen para los tiempos $t = 19.40$ min y $t = 38.41$ min, respectivamente, el espacio frente a la pared de Nafion libre de partículas aumenta y los frentes de partículas que se forman son más pronunciados.

En un experimento en el laboratorio, las partículas en contacto con la tira de Nafion al principio del experimento sienten el campo más intenso. Esto lleva a que

se muevan más rápido, así alcanzan otras partículas vecinas frente a ellas y se siguen moviendo juntas, formando el frente de partículas y la zona de exclusión [10]. Entonces, en los experimentos, el ancho de la zona de exclusión como una función del tiempo puede obtenerse realizando mediciones entre el borde de la pared de Nafion y el frente de partículas coloidales expulsadas que se forma en el solvente conforme pasa el tiempo.

En nuestras simulaciones, a partir de los datos obtenidos para los perfiles de concentración (figura 3.1) es posible obtener la distancia media desde la pared de Nafion hasta el frente de partículas con función del tiempo transcurrido, lo que nos permite cuantificar la evolución de la zona de exclusión. Esta se muestra en la figura 3.2 con los triángulos carmesíes. Además, en la figura 3.2 mostramos los resultados obtenidos de la aproximación teórica dada por la ecuación 2.11 (línea negra) y mediciones obtenidas de la realización de experimentos para los que se han ajustado, con ayuda del modelo teórico, los valores de K y κ (círculos verdes).

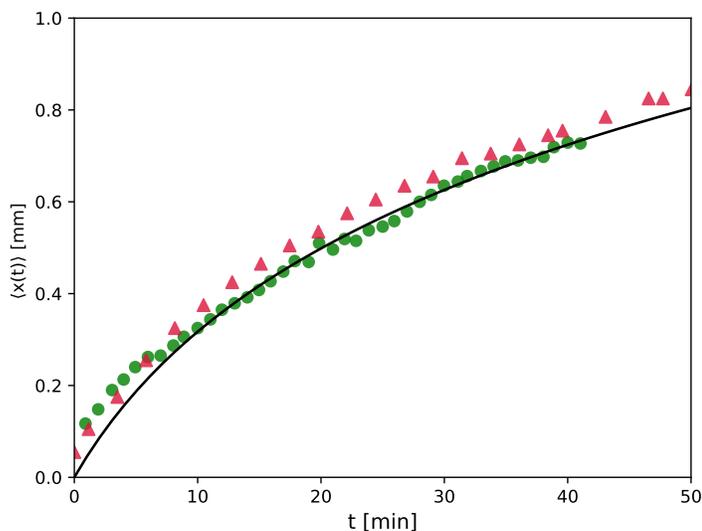


Figura 3.2: Ancho de la zona de exclusión con respecto al tiempo para los valores de $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min.

Los datos experimentales mostrados en la figura 3.2 y los que siguen fueron tomados del artículo de H. Mercado-Uribe y colaboradores[10]. Podemos notar que la ecuación 2.11 se ajusta muy bien a las mediciones experimentales, mientras que los puntos que hemos obtenido de nuestras simulaciones quedan un poco arriba de estas

dos.

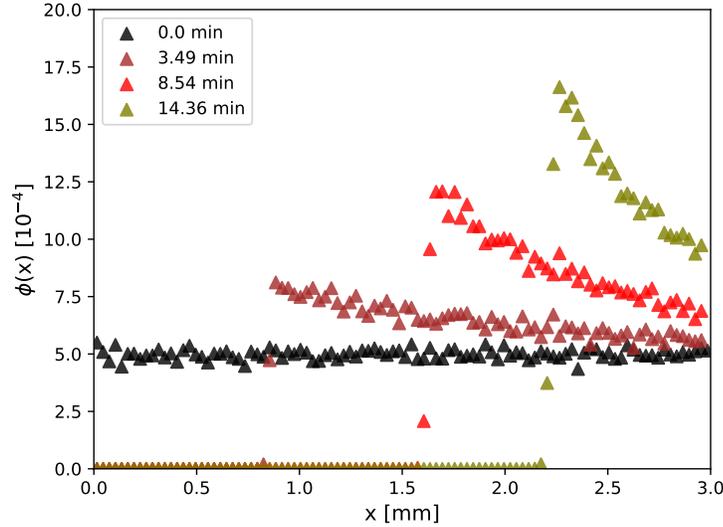


Figura 3.3: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a una pared de Nafion con $\kappa = 0.5836$ 1/mm y $K = 0.317$ mm/min.

Continuamos con simulaciones para sistemas con $\kappa = 0.5836$ 1/mm y $K = 0.317$ mm/min. Los resultados se muestran en la figura 3.3, donde hemos usando una distancia de 3 mm entre la pared de Nafion y la pared dura. Vemos como en $t = 3.49$ min (triángulos marrones) ya se ha formado un espacio de aproximadamente $x = 0.9$ mm libre de partículas coloidales frente a la pared de Nafion, que se aglomeran en aproximadamente $x = 1$ mm, formando el frente de partículas. Para las curvas en $t = 8.54$ min y $t = 14.36$ min (triángulos de color rojo y olivo), el espacio entre la pared de Nafion aumenta a aproximadamente $x = 1.5$ mm y $x = 2.3$ mm, respectivamente, siendo el frente de partículas más pronunciado.

También realizamos simulaciones para las medidas experimentales de una suspensión coloidal con $\kappa = 17.183$ 1/mm y $K = 0.04353$ mm/min. En la figura 3.4 mostramos la evolución de los perfiles de concentración para 4 momentos diferentes, teniendo una separación de 0.5 mm entre la pared de Nafion y la pared dura. Observe como para $t = 3.49$ min (triángulos color crema) se ha formado un frente de partículas en aproximadamente $x = 0.1$ mm, con una región frente a la pared de Nafion libre de partículas de aproximadamente $x = 0.9$ mm. Para tiempos posteriores de $t = 19.01$ y $t = 38.41$ min (triángulos rojos y azules), la región libre de partículas

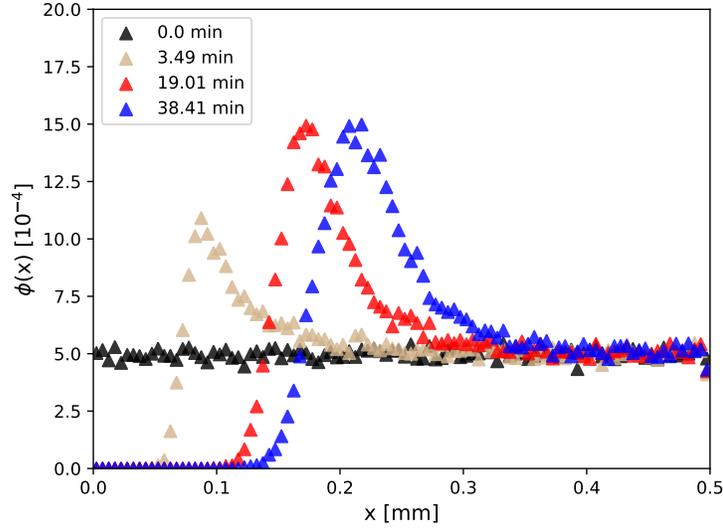


Figura 3.4: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a una pared de Nafion con $\kappa = 17.183$ 1/mm y $K = 0.04353$ mm/min.

aumenta a una distancia de $x = 0.18$ y $x = 0.2$ mm, respectivamente, y los frentes de las partículas coloidales son más pronunciados respecto al de $t = 3.49$ min, pero se mantiene casi igual para estos dos últimos tiempos.

En la figura 3.5 graficamos las mediciones experimentales de la zona de exclusión de los dos sistemas experimentales para los que realizamos las anteriores dos simulaciones (puntos verdes), así como la predicción teórica para el mejor ajuste de los valores de κ y K obtenidos con la ecuación 2.11 (líneas negras). Los triángulos azules en la parte superior de la figura 3.5 corresponden a los resultados de la simulación con los valores de K y κ para el sistema experimental y los triángulos rojos en la parte inferior corresponden a los resultados de la simulación para el sistema experimental de la figura 3.4, donde hemos cambiado la separación entre la pared de Nafion y la pared dura de $x = 0.5$, mm como se mostró en la gráfica 3.4, a $x = 3$ mm.

Podemos observar que el frente de partículas de los perfiles de concentración se forma más rápidamente para el sistema que tiene un κ mayor, ya que para el tiempo $t = 3.49$ min en los perfiles de concentración que corresponden a las curvas inferiores en la gráfica 3.5 el frente de partículas está mejor definido que para el sistema que corresponde al sistema de la figura 3.4. Además podemos observar que al aumentar κ el ancho de la zona de exclusión se reduce, siendo una prueba de lo que predice la

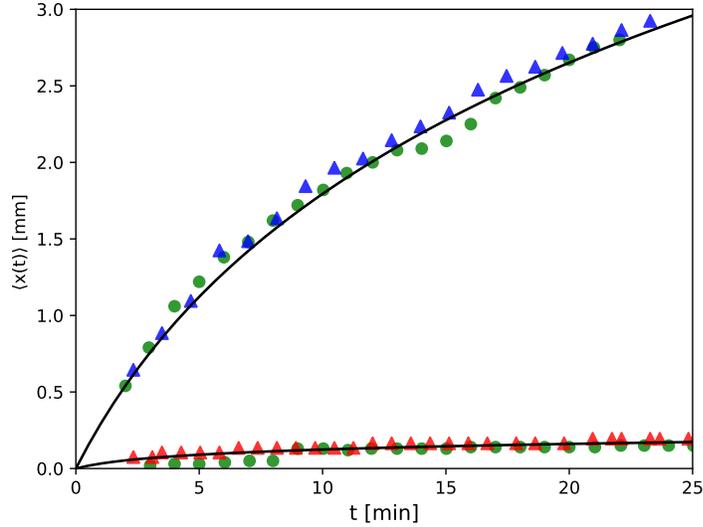


Figura 3.5: Ancho de la zona de exclusión con respecto al tiempo para los valores de $\kappa = 0.5836$ 1/mm y $K = 0.317$ mm/min (arriba) y, $\kappa = 17.183$ 1/mm y $K = 0.04353$ mm/min (abajo).

ecuación 2.11. El aumento en el valor de k para los triángulos rojos, respecto al de los triángulos azules, corresponde a una casi neutralización de la carga de las partículas coloides. Vemos que la curva de la ecuación 2.11 se ajusta bien a las mediciones experimentales, así como los resultados de nuestras simulaciones

Continuamos con una simulación teórica donde utilizamos los valores de $\kappa = 1$ 1/mm y $K = 1$ mm/min. El resultado de la simulación para este sistema se tiene en la figura 3.6, de donde puede observarse que a $t = 0.78$ min (triángulos de color coral) ya se ha formado un espacio libre de partículas de aproximadamente $x = 0.5$ mm y un pequeño frente de partículas en aproximadamente $x = 0.6$ mm. Para los tiempos posteriores de $t = 3.10$ min y $t = 8.54$ min (triángulos rojos y verdes) se tiene un espacio libre de partículas mayor de aproximadamente $x = 1.5$ mm y $x = 2.5$ mm, con un frente de partículas más pronunciado para estos tiempos.

Para este sistema no se tienen mediciones experimentales, por lo que sólo podemos comparar la curva teórica para estos valores, proporcionada por la ecuación 2.11 (línea negra) en la figura 3.7, así como la posición de los picos de los perfiles de concentración mostrados en la figura 3.6 (triángulos rojos), cuyos valores coinciden para todo rango del ancho de la zona de exclusión graficado. Por otra parte, en los

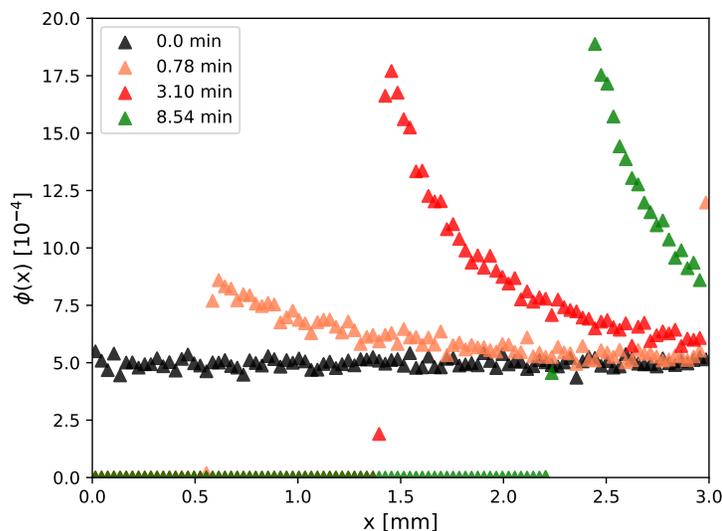


Figura 3.6: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a una pared de Nafion con $\kappa = 1$ 1/mm y $K = 1$ mm/min.

trabajos originales de Musa [7] y de Florea [5] se sugirió una forma analítica que va como $At^{1/2}$ debido a sus hallazgos numéricos y experimentales. Al graficar ajustando esta forma de raíz cuadrada del tiempo en la gráfica 3.7 (línea color oro) podemos ver que esta forma se asemeja a la curva del ancho de la zona de exclusión que viene de la ecuación 2.11 y también a los datos obtenidos a partir de nuestras simulaciones mostradas en la figura 3.7. Sin embargo, esta forma no se mantiene para todas las escalas de tiempo en la formación de la zona de exclusión. Para calcular este rango usamos la condición del caso límite de la ecuación 2.11 y los valores de K y κ para este sistema, resultando en $\tau_1 = 26.5$ días

Culminamos este capítulo con una simulación para un sistema con los valores de $\kappa = 51.74$ 1/mm y $K = 1.5$ mm/min. Los perfiles de concentración obtenidos se muestran en la figura 3.8, donde pueden verse resultados similares a los que antes ya han sido analizados. Para esta simulación usamos una separación entre la pared de Nafion y la pared dura de $x = 0.5$ mm. Observemos como para el tiempo $t = 0.39$ min (triángulos purpura) ya se formó un frente de partículas alrededor de 0.09 mm. Para los tiempos posteriores cambia lentamente y no llega a crecer más allá de $x = 0.1$ mm.

En la 3.9 figura mostramos las mediciones experimentales obtenidas para esta

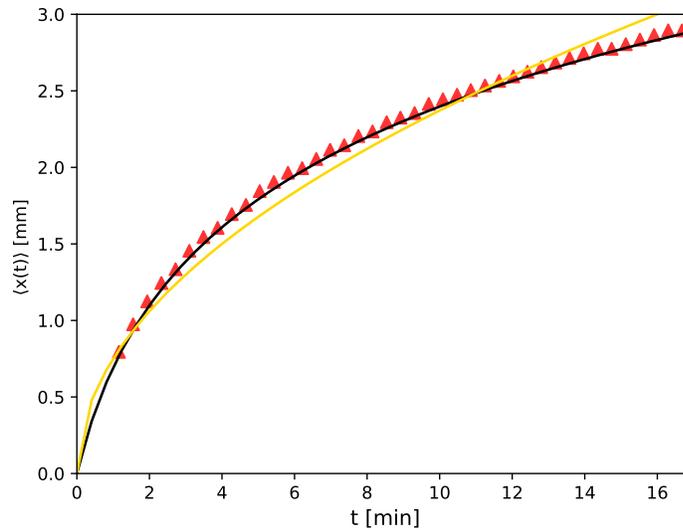


Figura 3.7: Ancho de la zona de exclusión con respecto al tiempo para los valores de $\kappa = 1 \text{ mm}^{-1}$ y $K = 1 \text{ mm/min}$

suspensión coloidal (puntos azules), así como la curva teórica dada por la ecuación 2.11 para el mejor ajuste de los valores de K y κ (línea negra) que usamos para obtener los perfiles de concentración de la figura 3.8 (triángulos rojos). Note que el eje x está en escala logarítmica. Las predicciones obtenidas a partir de los datos de las simulaciones es la primera vez que son obtenidos, lo que significa que así como el modelo teórico ha estado de acuerdo con los experimentos, también se ha podido corroborar a partir de simulaciones.

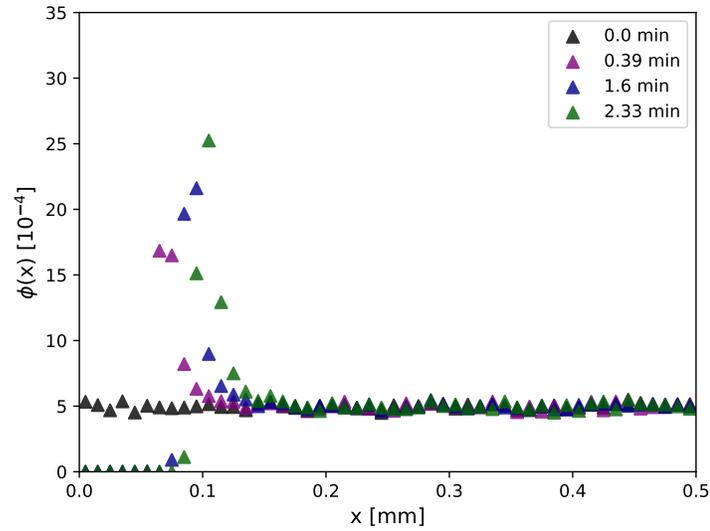


Figura 3.8: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a una pared de Nafion con $\kappa = 51.74$ 1/mm y $K = 1.5$ mm/min

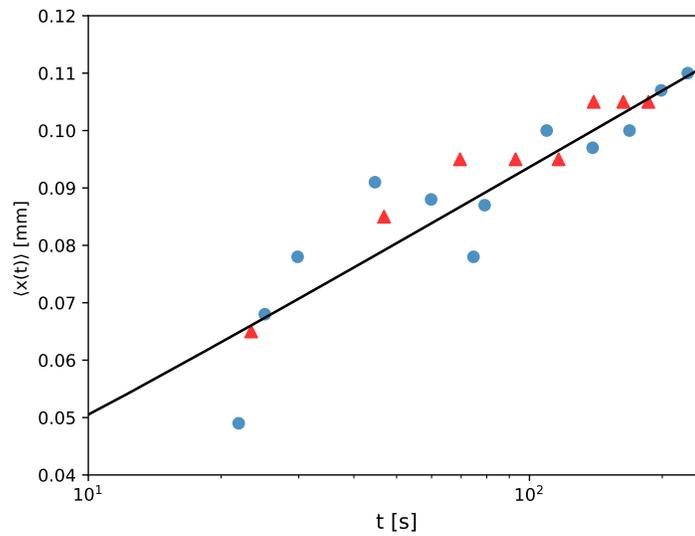


Figura 3.9: Ancho de la zona de exclusión con respecto al tiempo para los valores de $\kappa = 51.74$ 1/mm y $K = 0.025$ mm/s

Capítulo 4

Perfiles de concentración entre dos paredes

Los sistemas más estudiados en el fenómeno de la zona de exclusión han sido los compuestos por partículas coloidales disueltas en un fluido en presencia de una sola pared, con la que interactúan las partículas coloidales. En este capítulo continuamos con las simulaciones de dinámica browniana, donde nos encargamos de analizar sistemas en los que las partículas coloidales se encuentran confinadas entre dos paredes de Nafion paralelas entre sí. Para esta configuración sólo hay reportados dos experimentos preliminares en los que se tiene a las partículas coloidales confinadas en medio dos membranas de Nafion paralelas entre sí y separadas una distancia de 2 mm [Carlos Ruíz, Cinvestav-Monterrey, 2021]. En los experimentos, realizados con dos suspensiones coloidales que difieren en la cantidad de electrolito, se observa la formación de dos frentes de partículas en el caso menos apantallado y la formación de un conglomerado central en el caso más apantallado.

Iniciamos las simulaciones para una suspensión de partículas coloidales en medio de dos paredes cargadas, una en $x = 0$ mm y otra en $x = 1$ mm con valores de $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min. Estos valores corresponden al sistema mostrado en la gráfica 3.1. El resultado de esta simulación se muestra en la figura 4.1, donde podemos observar las curvas para seis diferentes momentos. Al principio ($t = 0$ min) podemos observar una distribución un poco ruidosa pero uniforme con la misma fracción de volumen que hemos estado usando ($\phi = 5 \times 10^{-4}$), representada con los triángulos de color negro. Para un tiempo posterior ($t = 3.10$ min) se ha formado un espacio frente a ambas superficies de Nafion de aproximadamente 0.1 mm de ancho, donde no hay partículas, las cuales ahora se aglomeran alrededor de $x = 0.12$ mm y $x = 0.88$ mm, desarrollando un frente incipiente de partículas en ambas posiciones.

Para los dos tiempos posteriores la región frente a ambas paredes libre de partículas se hace mayor, y los frentes de partículas se hacen más pronunciados (triángulos azules y grises). Estos frentes de partículas corresponden a las bandas gruesas de partículas coloidales que fueron observadas experimentalmente. Para los tiempos mayores de $t = 50.05$ min y $t = 57.04$ min (triángulos verdes y rojos) la curva cambia muy poco, por lo que el sistema está cerca de alcanzar el estado estacionario. No es el de equilibrio, porque el potencial efectivo pared-partícula no es el de Bebye-Hückel, sino el obtenido en el estado transitorio de larga duración.

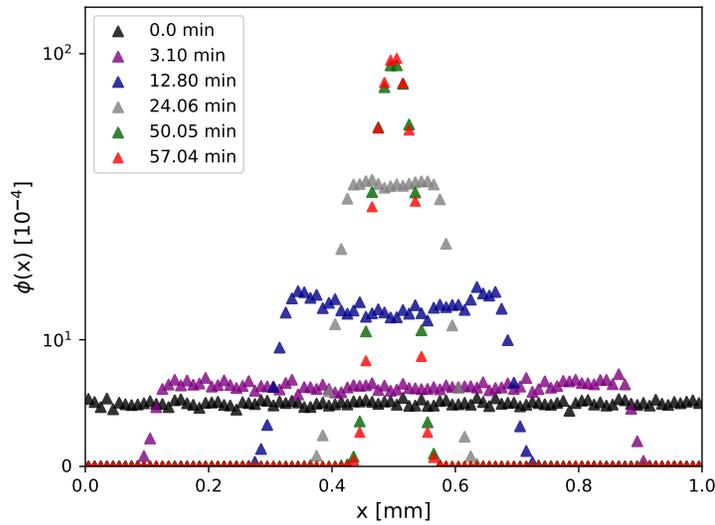


Figura 4.1: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a dos paredes de Nafion separadas 1 mm, con $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min

Continuamos con una simulación para el mismo sistema de la figura 4.1, pero cambiando la separación entre las paredes a $x = 2$ mm. Para el tiempo $t = 37.64$ min ya se ha formado un espacio frente a ambas paredes de aproximadamente 0.62 mm libre de partículas coloidales, que se han juntado en aproximadamente $x = 0.7$ mm y $x = 1.30$ mm. Notemos como el crecimiento la zona de exclusión es más lento para esta separación entre las paredes que la anterior de 1 mm. Para los tiempos posteriores de $t = 59.65$ min y $t = 91.57$ min el ancho frente a las paredes es mayor y el frente de partículas es más pronunciado, siendo para el segundo de estos tiempos la acumulación de partículas que se ha producido por ambas paredes mayor

y se han acercado más al punto medio entre las dos paredes. Para los dos últimos tiempos graficados puede observarse que para el mayor tiempo respecto al anterior ($t = 202.54$ min y $t = 187.02$ min) ya no cambia significativamente el perfil de concentración, lo que significa que el sistema esta alcanzando el estado estacionario.

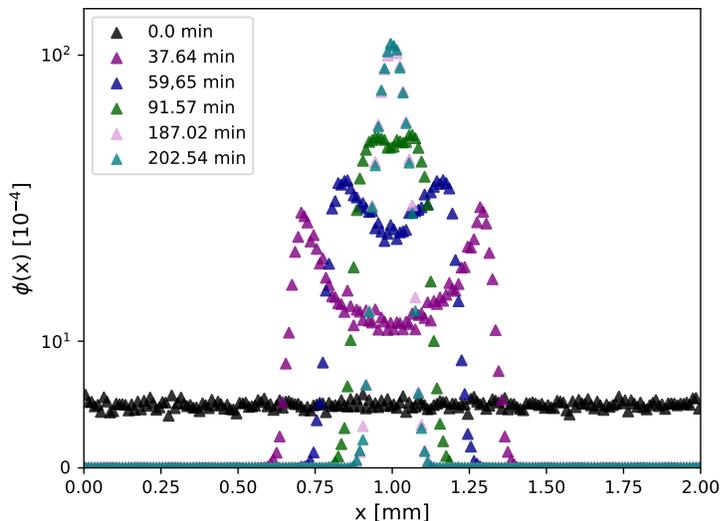


Figura 4.2: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a dos paredes de Nafion separadas 2 mm, con $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min

Realizamos una simulación más para el sistema de la figura 4.1 con una separación de $x = 3$ mm entre las paredes cargadas que simulan las tiras de Nafion en el experimento. Para este caso al tiempo $t = 0$ min (triángulos negros) tenemos una distribución más ruidosa que las anteriores, pero sigue siendo uniforme. Para los tiempos posteriores de $t = 37.64$ min y $t = 59.65$ min ya se ha formado un espacio frente a ambas paredes libre de partículas de aproximadamente 0.6 mm, que ahora han formado un frente de partículas en aproximadamente $x = 0.65$ mm y $x = 2.30$ mm. Para el tiempo posterior $t = 197.49$ min (triángulos verdes) el ancho entre las superficies de las paredes y el frente de partículas es mayor y, finalmente, para los últimos tiempos graficados, de $t = 383.73$ min y $t = 387.61$ min, ya no se observa un cambio significativo, lo que significa que el sistema esta alcanzando el estado estacionario.

Con los resultados obtenidos de estas simulaciones es posible graficar la posición

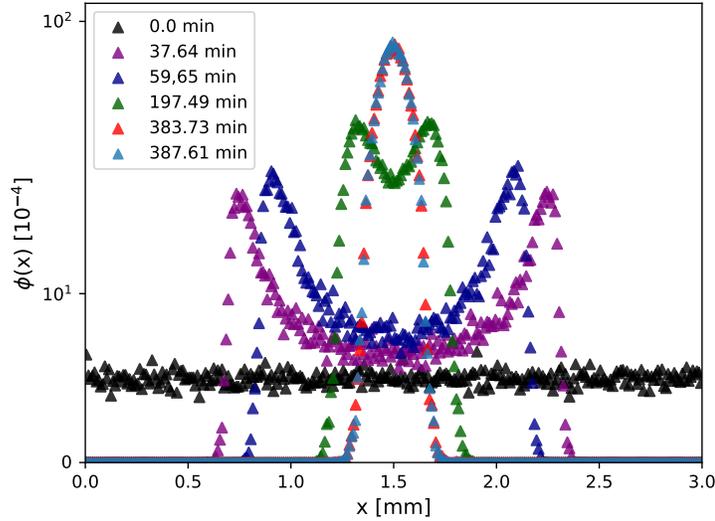


Figura 4.3: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a dos paredes de Nafion separadas 3 mm, con $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min

promedio con respecto al tiempo del ancho de la zona de exclusión que se forma frente a ambas paredes, tomando los picos de las curvas de los perfiles de concentración del sistema. Debido a la simetría existente en la configuración del sistema basta con tomar los de un solo lado. El resultado se muestra en la figura 4.4, de donde podemos observar un comportamiento similar al que se obtuvo para una suspensión coloidal frente a una sola pared. Cabe mencionar que el modelo teórico usado en el capítulo anterior, desarrollado por Mercado Uribe y colaboradores, aún no ha sido extendido para sistemas como los estudiados en este capítulo, por lo que sólo contaremos con los resultados de las simulaciones.

En la figura 4.4 tenemos el tamaño de la zona de exclusión como función del tiempo para las tres diferentes simulaciones mostradas en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3. Además, la curva de el ancho de la zona de exclusión obtenida de las simulaciones mostradas en la figura 3.1 en el capítulo anterior. Podemos observar que para la separación de 3 mm entre las paredes de Nafion las medidas del ancho de la zona de exclusión se acercan a las medidas que se obtuvieron para una sola pared. Para la siguiente curva se uso una separación de 2 mm y al compararlas podemos notar que al comienzo el crecimiento de la zona de exclusión sigue siendo parecido al que se

obtuvo cuando se tiene separación infinita, pero cuando el frente de partículas alcanza una distancia de 0.6 mm, al transcurrir aproximadamente 25 min, el crecimiento del ancho de la zona de exclusión empieza a avanzar más lentamente. De la misma manera notamos que para una separación de 1 mm muy al comienzo el ancho de la zona de exclusión tiene un crecimiento similar al de una pared, pero, en contraste con la anterior, al alcanzar los 0.2 mm en aproximadamente 7 min el crecimiento ya se ve afectado, alcanzando el estado estacionario rápidamente.

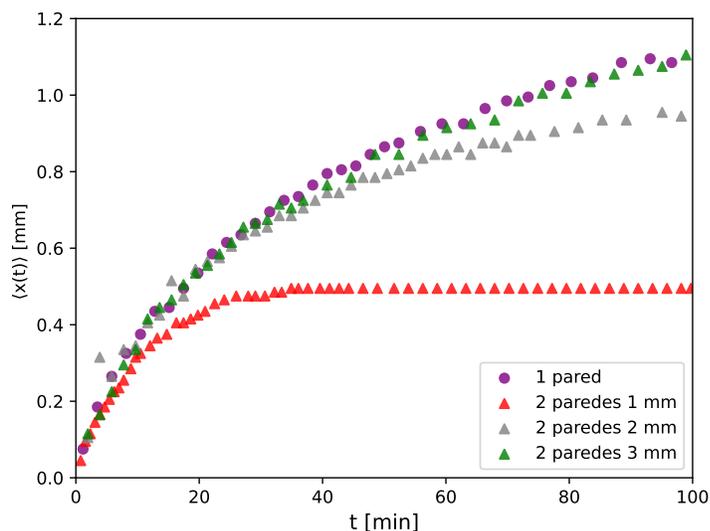


Figura 4.4: Comparación para las posiciones del ancho de la zona de exclusión para un sistema de dos paredes separadas 1 mm, 2 mm, 3 mm, y una separación infinita, con $\kappa = 2.3055$ 1/mm y $K = 0.0468$ mm/min

Entonces, el agregar al sistema en que sólo se tiene una pared de Nafion frente a la suspensión coloidal una segunda pared paralela a la primera, confinando así la suspensión entre ellas, nos muestra que el efecto que tiene haber agregado una segunda pared es el de frenar a las partículas. Conforme vamos acercando las paredes, la zona de exclusión va frenando su velocidad de expansión, es decir, la dinámica es más lenta y está acotada.

Para la siguiente simulación usamos los valores de k y κ que fueron usados para la simulación del sistema mostrado en la figura 3.3, donde hemos puesto una separación de 2 mm entre las paredes de Nafion. Observemos como para $t = 3.49$ min se ha formado una región libre de partículas frente a las paredes de aproximadamente 0.5

mm. Para tiempos posteriores el espacio libre de partículas aumenta, generándose un frente de partículas que rápidamente alcanza el estado estacionario, ya que para los dos últimos momentos gráficos de los tiempos $t = 26.00$ min y $t = 27.94$ min (triángulos rojos y turquesa) cambian muy poco.

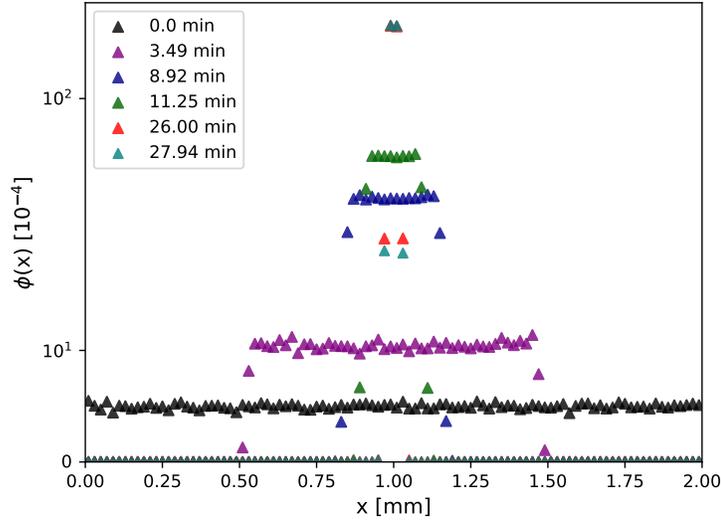


Figura 4.5: Perfiles de concentración simulados para un sistema de partículas coloidales frente a dos paredes de Nafion separadas 2 mm, con $\kappa = 0.5836$ 1/mm y $K = 0.317$ mm/min

El crecimiento del ancho de la zona de exclusión como función del tiempo para el sistema anterior está graficado en la figura 4.6, donde también hemos agregado los puntos de la evolución del ancho de la zona de exclusión que se obtuvieron de las simulaciones mostradas en la figura 3.3 frente a una sola pared. En esta gráfica podemos ver que la suspensión coloidal confinada entre dos paredes alcanza el estado estacionario en aproximadamente 30 minutos, no llegando a crecer más allá debido a que la segunda pared acota el ancho de la zona de exclusión frente a ambas paredes y las partículas se ven frenadas por el efecto de tener una pared más, es decir, la velocidad de las partículas coloidales respecto al mismo sistema pero donde solo se tiene una pared es similar para tiempos muy cortos, pero para tiempos mayores ésta va reduciendo, en comparación al comportamiento que se tiene cuando el sistema no está confinado entre dos paredes y está frente a una sola pared, y que resulta en que el ancho de la zona de exclusión no está acotada y evoluciona hasta aproximadamente

3 mm en 22.5 min, que es una distancia mayor que cuando el sistema esta acotado por el efecto de la segunda pared alcanzando distancias mayores en menor tiempo, por lo que al tener dos paredes el ancho de la zona de exclusión se ve reducido.

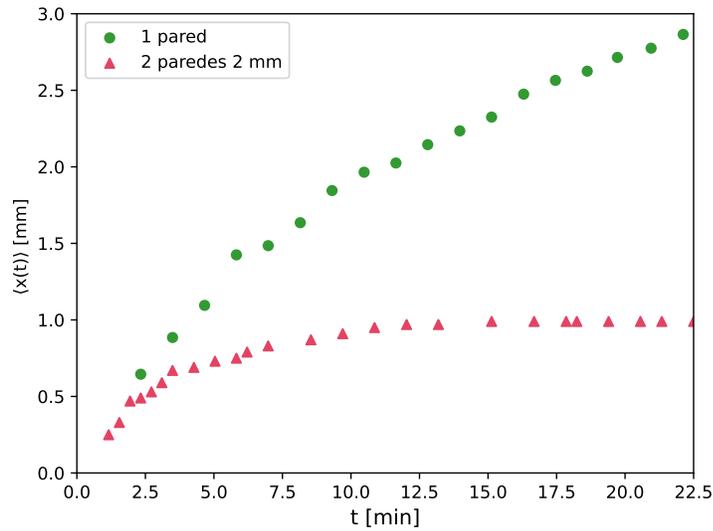


Figura 4.6: Comparación para las posiciones del ancho de la zona de exclusión para un sistema de dos paredes separadas 2 mm, con $\kappa = 0.5836$ 1/mm y $K = 0.317$ mm/min

Capítulo 5

Resumen y Conclusiones

Mostramos un estudio sistemático de los perfiles de concentración para sistemas formados por suspensiones coloidales de partículas cargadas frente a paredes hidrofílicas mediante la implementación del algoritmo de Ermak y McCammon en simulaciones de dinámica browniana. Realizamos un repaso de los modelos que han sido utilizados para estudiar sistemas similares, en equilibrio y fuera de él. En particular, mostramos que el potencial de Coulomb apantallado en equilibrio, a la Debye-Hückel [3], tiene una forma similar al potencial que la evidencia reportada de experimentos indica que tiene el potencial que afecta a las partículas coloidales frente a una membrana de Nafion [9]. Sin embargo, la formación de una zona de exclusión ocurre en sistemas fuera del equilibrio y prevalece más allá de la longitud en que interactúan las partículas cargadas en equilibrio bajo la descripción de dicho potencial, llegando a extenderse cientos de micras e incluso milímetros.

Revisamos un modelo teórico reducido al nivel de una sola componente [10], basado en la ecuación de Langevin, que logra reproducir el rango de mediciones experimentales que se han podido realizar del ancho de la zona de exclusión y que otros autores habían notado que se ajusta a la forma de $t^{1/2}$ [5]. Sin embargo, esta forma falla para tiempos muy cortos o largos, por lo que dicho modelo teórico genera nuevas predicciones que no habían sido mostradas antes para dichos regímenes temporales, incluso para tiempos más allá de en los que ha sido posible la realización de experimentos.

En el capítulo 3 se mostraron los resultados de simulaciones realizadas para diferentes sistemas de suspensiones coloidales frente a una única pared de Nafion. A partir de los perfiles de concentración pudimos obtener el ancho de la zona de exclusión y comparar con datos experimentales que ya han sido reportados en otros trabajos. Comparamos nuestros resultados con resultados experimentales y el modelo

teórico basado en la ecuación de Langevin. En la figura 3.5 notamos que al aumentar el valor de κ , lo que experimentalmente se logra disminuyendo el pH y el potencial zeta del sistema, se tiene una drástica disminución de la zona de exclusión. También logramos obtener mediante simulaciones en el régimen de tiempos largos, que no se habían realizado antes, el comportamiento del ancho de la zona de exclusión del sistema mostrado en la figura 3.9, estando de acuerdo con las mediciones experimentales y teóricas.

Para las simulaciones mostradas en el capítulo 4 usamos sistema compuestos de un suspensiones coloidales confinadas entre dos paredes de Nafion paralelas entre sí. Realizamos simulaciones usando los parámetros de los sistemas del capítulo 3, variando la separación entre las paredes. Los resultados nos indican que el efecto que tiene en la formación de los perfiles de concentración agregar una segunda pared, confinando así la suspensión coloidal, es que a mayor separación el sistema requiere más tiempo para alcanzar un estado estacionario. Comparamos el ancho de la zona de exclusión que se puede obtener de nuestros resultados para diferentes separaciones y también comparamos con el ancho que se forma para la mismo suspensión, pero frente a una sola pared. Pudimos notar que la separación que hay entre las dos paredes que contienen a la suspensión afecta la velocidad de formación de la zona de exclusión, pero que aún así se logra una zona de exclusión frente a ambas paredes.

Estos resultados para dos paredes son novedosos y aún no existen esquemas teóricos o resultados experimentales equivalentes, por lo que eventualmente podrían constituir una guía para ambos desarrollos en el futuro.

Bibliografía

- [1] J. K. Dhont, *An introduction to dynamics of colloids*. Elsevier, 1996.
- [2] J. D. Jackson, “Classical electrodynamics,” 1999.
- [3] G. D. Phillies, *Elementary lectures in statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [4] K. Green and T. Otori, “Direct measurements of membrane unstirred layers,” *The Journal of physiology*, vol. 207, no. 1, p. 93, 1970.
- [5] D. Florea, S. Musa, J. M. Huyghe, and H. M. Wyss, “Long-range repulsion of colloids driven by ion exchange and diffusiophoresis,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 18, pp. 6554–6559, 2014.
- [6] J.-m. Zheng and G. H. Pollack, “Long-range forces extending from polymer-gel surfaces,” *Physical Review E*, vol. 68, no. 3, p. 031408, 2003.
- [7] S. Musa, D. Florea, H. M. Wyss, and J. M. Huyghe, “Convection associated with exclusion zone formation in colloidal suspensions,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 4, pp. 1127–1132, 2016.
- [8] M. J. Esplandiu, D. Reguera, and J. Fraxedas, “Electrophoretic origin of long-range repulsion of colloids near water/nafion interfaces.,” *Soft matter*, 2020.
- [9] M. J. Esplandiu, D. Reguera, and J. Fraxedas, “Electrophoretic origin of long-range repulsion of colloids near water/nafion interfaces,” *Soft Matter*, vol. 16, no. 15, pp. 3717–3726, 2020.
- [10] H. Mercado-Uribe, F. Guevara-Pantoja, W. García-Muñoz, J. García-Maldonado, J. Méndez-Alcaraz, and J. Ruiz-Suárez, “On the evolution of the exclusion zone produced by hydrophilic surfaces: A contracted description,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 154, no. 19, p. 194902, 2021.

- [11] D. L. Ermak, “A computer simulation of charged particles in solution. i. technique and equilibrium properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 10, pp. 4189–4196, 1975.
- [12] D. L. Ermak and J. A. McCammon, “Brownian dynamics with hydrodynamic interactions,” *The Journal of chemical physics*, vol. 69, no. 4, pp. 1352–1360, 1978.
- [13] B. Chai, H. Yoo, and G. H. Pollack, “Effect of radiant energy on near-surface water,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 42, pp. 13953–13958, 2009.
- [14] D. Prieve, J. Anderson, J. Ebel, and M. Lowell, “Motion of a particle generated by chemical gradients. part 2. electrolytes,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 148, pp. 247–269, 1984.
- [15] A. M. Smith, A. A. Lee, and S. Perkin, “The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration,” *The journal of physical chemistry letters*, vol. 7, no. 12, pp. 2157–2163, 2016.
- [16] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, and K. Van Nes, *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [17] M. D. Graham, *Microhydrodynamics, Brownian motion, and complex fluids*, vol. 58. Cambridge University Press, 2018.
- [18] P. Henseler, *Computer-Simulationen zu Strukturen und Phasenumwandlungen in Modell-Kolloiden*. PhD thesis, 2008.
- [19] W. H. Press, S. A. Teukolsky, B. P. Flannery, and W. T. Vetterling, *Numerical recipes in Fortran 77: volume 1, volume 1 of Fortran numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge university press, 1992.