



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{SiO}_2$  EN SUSPENSIÓN

TESIS PRESENTADA POR PAULINA ALEJANDRA OJEDA MARTÍNEZ PARA OBTENER  
EL TÍTULO DE LICENCIADA EN FÍSICA

---

DIRECTOR DE TESIS:

DR. HERIBERTO ACUÑA CAMPA

HERMOSILLO, SONORA. AGOSTO DE 2018

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

*Para Ana Ojeda*

Primeramente quiero agradecer al Dr. Heriberto Acuña Campa por dirigir este trabajo, su paciencia, el tiempo invertido y por la dedicación con la que me mostró como ser una Física.

Se agradece a los siguientes laboratorios y sus responsables, por las facilidades otorgadas para el uso equipo necesario para la realización de este trabajo, pues sin su disposición y constante apoyo este trabajo no se hubiese podido realizar: Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales y a la Dra. Judith Tanori por el uso del Reómetro Anton Paar MCR502, al Laboratorio de Biomateriales y al Dr. Ramón Iñiguez Palomares por el uso del espectrofotómetro, al Laboratorio de Biofísica y al Dr. Amir Maldonado por el uso del Dispersor de Luz, y al Laboratorio de Termodinámica. Dr. Heriberto Acuña Campa por el uso de sus instalaciones para la preparación de las muestras y las mediciones de índice de refracción.

Quisiera agradecer también a mi familia, a mi madre y mi padre por su constante apoyo desde hace 19 años que inicié con mis estudios.

Agradezco a mi hermana y compañera Dinora Ramírez y a mi otra familia la Magdalena y las cuatas. Sin ustedes no hubiera podido llegar hasta aquí.

Se agradece también a Daniel Castro Cisneros por haber ilustrado esta tesis, por todo el apoyo recibido a lo largo de toda la carrera, por enseñarme tanto sobre tanto y por ser el mejor amigo que se pueda tener en el universo.

Agradezco también a René por la paciencia y el apoyo en la realización de este trabajo y en todo, por esos ajustes y los días de desvelo.

Agradezco a Joel Maldonado, por todo, por haberme apoyado en las buenas y en las malas.

Y agradezco a mis maestros, el toño y lalaura por ser un ejemplo, enseñarme lo que se y habeme enseñado mas de lo que creen.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>4</b>
2.1. Índice de refracción y la ley de Snell . . . . .	4
2.2. Transmitancia y la ley de Beer-Lambert . . . . .	6
2.3. Principios básicos en la Dispersión de luz . . . . .	10
2.3.1. Dispersión de luz según la teoría Rayleigh-Gans-Debye . . . . .	12
2.3.2. Dispersión dinámica de luz en suspensión de partículas esféricas .	17
<b>3. Metodología experimental</b>	<b>21</b>
3.1. Preparación de sistemas . . . . .	21
3.1.1. Mezclas . . . . .	21
3.1.2. Suspensiones . . . . .	23
3.2. Refractometría . . . . .	25
3.3. Espectrofotometría . . . . .	26
3.4. Viscosimetría . . . . .	27
3.5. Dispersión dinámica de luz . . . . .	28
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
4.1. Refractometría de mezclas glicerol-agua . . . . .	30
4.2. Espectrofotometría de suspensiones en glicerol-agua . . . . .	31
4.3. Dispersión de luz en suspensiones en glicerol-agua . . . . .	31
4.4. Refractometría en mezclas de etanol-glicerol . . . . .	34
4.5. Espectrofotometría de suspensiones en etanol-glicerol . . . . .	36
4.6. Dispersión de luz de suspensiones en etanol-glicerol . . . . .	37
<b>5. Conclusiones</b>	<b>49</b>

<b>6. Anexos</b>	<b>51</b>
6.1. Protocolo de limpieza de material (portamuestras para dispersor de luz y almacenaje de muestras) . . . . .	51
6.2. Protocolo de preparación de mezclas de glicerol-agua . . . . .	52
6.3. Protocolo de preparación de mezclas de etanol-glicerol . . . . .	52
6.4. Protocolo de preparación de la suspensión madre en agua . . . . .	53
6.5. Protocolo de preparación de la suspensión madre en etanol . . . . .	54
6.6. Protocolo de preparación de suspensiones en mezclas de glicerol-agua y etanol-glicerol . . . . .	55
6.7. Protocolo de medición del índice de refracción para fluidos . . . . .	55
6.8. Protocolo para medir transmitancia de mezclas líquidas en el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 45 . . . . .	56
6.9. Protocolo de medición de dispersión dinámica de luz, con el dispersor de luz Brookhaven BI-200SM para suspensiones coloidales de dióxido de silicio en mezclas a diferentes proporciones de glicerol-agua y etanol-glicerol . .	57
<b>7. Referencias</b>	<b>59</b>

# 1. Introducción

Existen diversas técnicas experimentales que pueden ser utilizadas para la determinación del índice de refracción de nanopartículas en suspensión [1-3]. En particular se abordó en el presente trabajo la aplicación de la técnica de dispersión de luz a una serie de sistemas cuyo solvente formado por una mezcla de dos líquidos, que al variar su proporción, permite controlar su índice de refracción. Posteriormente se analizan dichos resultados en el marco del método de igualación de índice de refracción (Refractive index matching, RIM).

La técnica de igualación de índice de refracción tuvo sus primeras aplicaciones en los años 50, [4], sin embargo su protocolo experimental llegó a consolidarse a finales de 1980 con el trabajo de Nouri [5] y Koh[6], desde entonces dicha técnica se ha refinado y adecuando a un abanico de sistemas y equipo experimental.

El método de RIM consiste en general en "desaparecer" las partículas en suspensión al quedar inmersas en un medio cuyo índice de refracción se iguala con el de las partículas suspendidas. Es importante mencionar que aún en sistemas altamente concentrados la presencia de una fase suspendida no tiene efecto en las mediciones de índice de refracción de suspensiones.

Una de las variantes mas sencillas del método es en la que se realizan mediciones de transmitancia de los sistemas [7,8]. Se utiliza un espectrofotómetro básico y líquidos para realizar la igualación al índice de refracción con las partículas en suspensión. En el presente trabajo se retomó esta técnica y se extendió a la aplicación de la dispersión de luz del sistema, teniendo por objetivo el determinar el índice de refracción de las nanopartículas en suspensión así como puntualizar observaciones y consideraciones críticas al aplicar la técnica, detallando aspectos que surgen en el proceso de medición importantes

y que a veces son considerados triviales.

Los sistemas de estudio consistieron en suspensiones de nanopartículas de 200 nm de diámetro de  $\text{SiO}_2$  cuyos fluidos de inmersión fueron mezclas en diferente proporción de glicerol-agua y etanol-glicerol.

La utilidad práctica que posee el conocimiento del índice de refracción de partículas coloidales se encuentra en la determinación de su tamaño usando dispersión dinámica de luz, pues el tamaño es función del mismo. En el ámbito de los sistemas biológicos el índice de refracción es determinante para microscopía de contraste de fases, citometría de flujo y métodos basados en dispersión de luz [7].

En el capítulo I se revisan los elementos teóricos que sustentan los métodos utilizados: la ley de Snell para refractometría de líquidos, la teoría Rayleigh-Gans-Debye para dispersión dinámica de luz y la ley de Lambert-Beer para transmitancia.

En el capítulo II se describen los procedimientos experimentales seguidos, así como los arreglos utilizados para la realización de mediciones de índice de refracción, transmitancia, viscosidad y dispersión de luz .

En el capítulo III se revisan y presentan los resultados de los experimentos, además se analizan y contrastan los resultados obtenidos y se propone una interpretación.

En el capítulo IV se plantean las conclusiones derivadas de la aplicación del método de RIM al sistema particular de estudio, así mismo se presenta una conclusión congruente con los objetivos expuestos y se propone posible trabajo futuro.

Finalmente en la sección de apéndices se describen de forma detallada los protocolos experimentales utilizados en los diferentes experimentos realizados.

## 2. Marco teórico

En este capítulo se plasman los aspectos más básicos de la teoría que sustentan los efectos de la interacción de la radiación visible con las suspensiones de interés.

### 2.1. Índice de refracción y la ley de Snell

Macroscópicamente el índice de refracción  $n$  de una sustancia se define como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío respecto a la velocidad de la luz en el medio de propagación, por lo que el índice de refracción se determina como:

$$n = \frac{c}{v_m}$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del material,  $v_m$  es la velocidad de la luz en el material y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Desde un punto de vista electromagnético  $n$  refleja las características eléctricas y magnéticas del material, pues también se puede calcular como:

$$n = \sqrt{\epsilon_m \mu_m}$$

Donde  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica relativa del medio y  $\mu_m$  la permeabilidad magnética y con  $n = n(\lambda)$ .

Si un haz de luz pasa a través de dos medios; el primero con índice de refracción menor que el segundo y a un ángulo dado, dicho haz cambia su dirección de propagación. Para el caso de incidencia perpendicular respecto a la interfase de los dos medios, el ángulo con el que emerge el rayo refractado será cero para cualquier índice de refracción. Estas observaciones empíricas dieron lugar a la ley de Snell de la refracción, donde el cociente de los índices de refracción de los medios es proporcional al cociente del ángulo de refracción y al de incidencia. Con base a la figura 1, la ley de Snell queda expresada como:

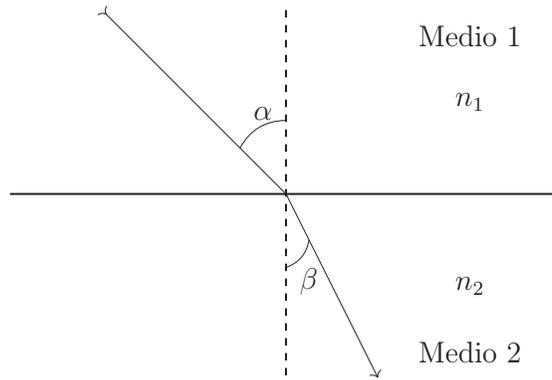


Figura 1: Ilustración del comportamiento de un haz, cuando es variado el ángulo de incidencia

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}$$

Si un rayo pasa a través de dos medios, el primero con índice de refracción menor que el segundo, la trayectoria del haz cambia su dirección según lo descrito anteriormente. Si el ángulo de incidencia  $\alpha$  aumenta, este alcanza un valor crítico tal que el rayo de luz ya no pasa al medio más denso (ángulo de refracción  $\beta = 90$ ). Si se excede este ángulo crítico, la reflexión interna total ocurre. El ángulo crítico  $\alpha_c$  es utilizado para calcular el índice de refracción del segundo medio [8].

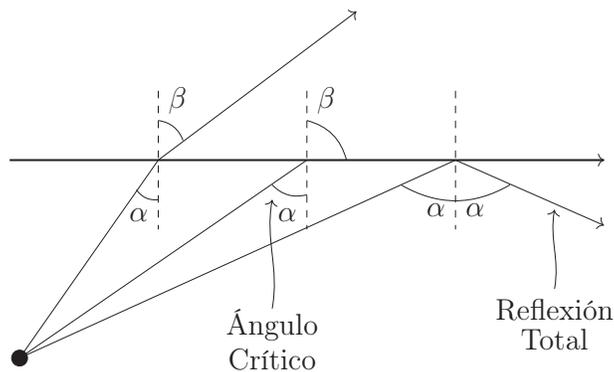


Figura 2: Refracción y reflexión en un sistema, a medida que aumenta el ángulo de incidencia del haz.

Como la refracción depende de la longitud de onda de la luz incidente y de la temperatura del sistema, el índice de refracción estándar es medido en la línea D del sodio (longitud de onda 589.3 nm) a una temperatura controlada comúnmente 20°C.

## 2.2. Transmitancia y la ley de Beer-Lambert

En la Figura 3, se ilustran las condiciones para estudiar la transmitancia de luz a través de un sistema líquido, con una especie inmersa en el a una concentración  $c$  según la figura, contenido en un recipiente rectangular de ancho  $b$  y sobre el cual se hace incidir un haz de luz de intensidad  $I_0$ . Experimentalmente se determina la intensidad transmitida (normalizada con la intensidad incidente) y se establece su relación con el ancho del recipiente ( $b$  en la figura) y la concentración de la componente absorbente del sistema de interés.

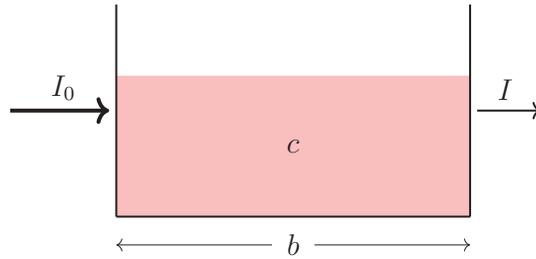


Figura 3: Esquema básico del arreglo experimental para determinar transmitancia.

Las leyes de Lambert [9] y Beer relacionan la intensidad de un haz de luz con la distancia recorrida por él a través de un medio y con la concentración de las especies absorbentes respectivamente [Figura 3]. Dichas leyes son fundamentales en el análisis colorimétrico y en espectroscopía en general. Estas dos leyes parten de dos ecuaciones diferenciales sencillas y son usualmente combinadas en la relación:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = abc$$

Donde:

A= Absorbancia

I= Intensidad del haz de luz emergente

$I_0$ =Intensidad del haz de luz incidente

a= Coeficiente de extinción

b= Distancia que recorre el haz de luz dentro del medio

c= Concentración de las especie absorbente

En general la intensidad del haz de luz, a medida que atraviesa el sistema, es función de la distancia recorrida  $x$  y de la concentración  $c$  (las cuales también son función de la longitud de onda de la radiación que incide en el medio). Entonces:

$$I = I(x, c)$$

Cuando la celda que encierra al sistema contiene únicamente al solvente, aplica la ley de Lambert: la fracción de la intensidad de luz atenuada por el sistema al atravesar una longitud infinitesimal del medio es proporcional al espesor infinitesimal recorrido. Es decir:

$$-\frac{dI(x, 0)}{I(x, 0)} = a' dx$$

Donde  $a'$  es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad del medio puro (a una longitud de onda fija).

Ahora, si un soluto absorbente es agregado a una concentración  $c$ , donde  $c \ll 1$ , es posible asumir que la absorbancia del solvente es independiente de  $c$ , la ley de Lambert queda:

$$-\frac{\partial(x, c)}{I(x, c)} = a' \partial x + g(c) \partial c \quad (1)$$

Al aplicar la ley de Beer, que establece que la fracción de la intensidad atenuada cuando ocurre un incremento infinitesimal de la concentración es, proporcional a dicho incremento. En general la constante de proporcionalidad es función del espesor que atraviesa el haz:

$$-\frac{\partial(x, c)}{I(x, c)} = k(x) \partial c \quad (2)$$

Deben encontrarse entonces las soluciones de (1) y (2), consistentes con las condiciones de frontera adecuadas y la reflexión, debido al recipiente que contiene al sistema. Considerando:

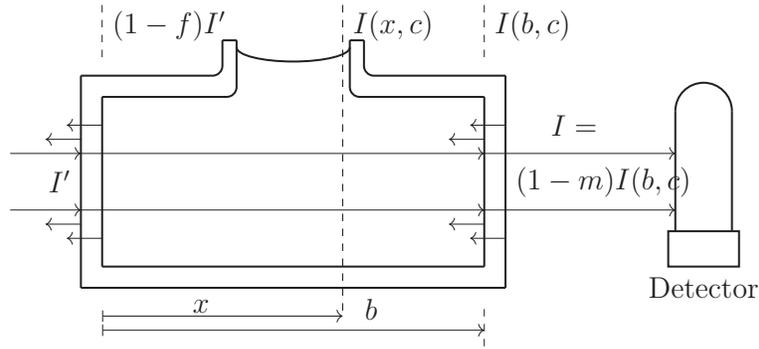


Figura 4: Esquema de un sistema absorbente que sigue las leyes de Lambert y Beer donde  $f$  es la fracción de intensidad reflejada en las caras de la izquierda del contenedor y  $m$  la intensidad reflejada por las caras de la derecha.

Las soluciones de (1) y (2) quedan:

$$-\ln I(x, c) = k(x)c + j(x)$$

$$-\ln I(x, c) = a'x + g(c)x + h(c)$$

donde  $j(x)$  y  $h(c)$  son funciones arbitrarias. En forma exponencial queda:

$$I(x, c) = H(c)e^{-a'x}e^{-g(c)x} \quad (3)$$

$$I(x, c) = J(x)e^{-k(x)c} \quad (4)$$

aplicando las condiciones a la frontera, según la Figura 4:

$$H(c) = (1 - f)I'$$

$$J(x) = (1 - f)I'e^{-a'x}$$

las constantes  $k(x)$  y  $g(c)$ , deben cumplir que:

$$g(c) = a''c$$

$$k(x) = a''x$$

las ecuaciones (3) y (4) quedan:

$$I(x, c) = (1 - f)I'e^{-a'x}e^{-a''cx}$$

la intensidad que impacta el detector es  $I$ :

$$I = (1 - m)I(b, c) = (1 - m)(1 - f)I'e^{-a'b}e^{-a''bc}$$

cuando  $c = 0$  la intensidad que impacta el detector es por convención  $I_0$

$$I_0 = (1 - m)(1 - f)I'e^{-a'b}$$

cambiando de base:

$$I = I_0 10^{-abc}$$

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = abc \tag{5}$$

La ley de Beer-Lamber aplica [10]:

- Si la luz utilizada para el experimento es monocromática
- Si la concentración utilizada corresponde únicamente con la de la especie absorbente
- Concentraciones bajas  $c (< 0.01M)$
- La muestra no presenta fluorescencia
- Sistemas estrictamente en equilibrio químico

### 2.3. Principios básicos en la Dispersión de luz

Una de las técnicas experimentales mas importantes, que permite estudiar las propiedades estadísticas de los sistemas en suspensión es la dispersión de luz, al hacer posible determinar sus propiedades estructurales y dinámicas básicas.

El modelo de interacción radiación-materia debe ser específico según las características del sistema de estudio. En este caso se analizará la teoría que describe la interacción de luz con suspensiones coloidales compuestas por un solvente continuo y partículas en suspensión con cada una de las fases caracterizadas por un índice de refracción.

Es importante hacer notar que es usual estudiar la dispersión de los sistemas, del tipo ya descrito, analizando únicamente el comportamiento del campo eléctrico de las ondas electromagnéticas (dentro del espectro visible) durante la dispersión, pues al tener esta una magnitud mayor que la del campo magnético del orden de la velocidad de la luz prescindir del análisis del mismo no le resta exactitud a la descripción [11].

Todo excepto el vacío es heterogéneo en alguna medida [12], incluso en medios que usualmente son considerados homogéneos (como las sustancias puras), es posible distinguir heterogeneidades individuales (átomos, moléculas, agregados, etc.) en caso de ser posible realizar mediciones con resolución lo suficientemente fina.

A pesar del tipo o escala de las heterogeneidades, el principio físico que explica la dispersión de un sistema en general es: la materia está compuesta de cargas discretas (libres y/o ligadas) que interaccionan con el campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente.

Si un obstáculo (un electrón, átomo o molécula; partícula líquida o sólida) es iluminada por una onda electromagnética, las cargas eléctricas en el obstáculo son inducidas a entrar en movimiento oscilatorio debido al campo incidente. Como es bien sabido, las cargas aceleradas irradian energía electromagnética en todas direcciones, dicha radiación se denomina radiación dispersada por el obstáculo. En general, la teoría básica toma como punto de partida que el sistema bajo estudio es un material dieléctrico, es decir,

que la interacción dipolo-campo eléctrico externo es la interacción elemental básica para explicar el fenómeno de dispersión.

Sobre la base ya descrita, el modelo utilizado de aquí en adelante debe tomar en cuenta el tamaño de las heterogeneidades estudiadas respecto a la longitud de onda de la luz utilizada:

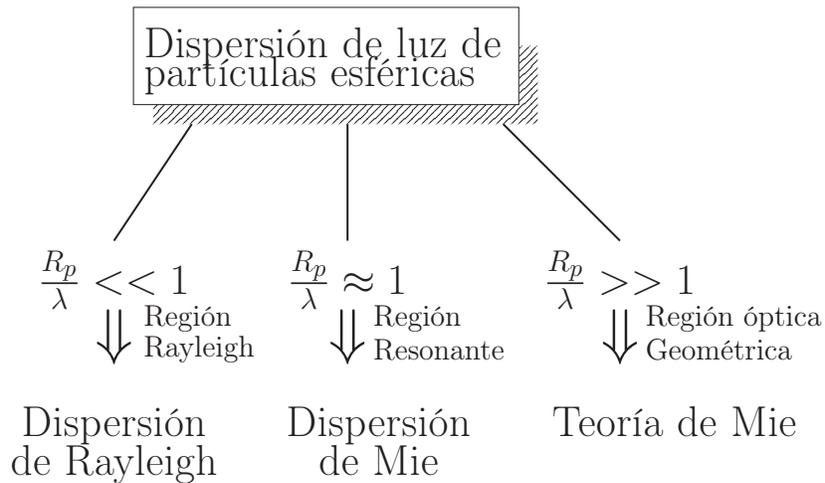


Figura 5: Teorías correspondientes a la descripción de sistemas según sus características donde  $R_p$  es el radio de las partículas de estudio y  $\lambda$  la longitud de onda de la luz usada

Se procederá a continuar con la descripción en el marco del modelo de dispersión de Rayleigh, pues el parámetro del tamaño para el sistema de estudio  $X = R_p/\lambda$  es del orden de 0.155.

### 2.3.1. Dispersión de luz según la teoría Rayleigh-Gans-Debye

Debido a que la intensidad del campo eléctrico dispersado es proporcional a la densidad microscópica instantánea, estudiar la dispersión de luz permite analizar las fluctuaciones

de densidad, resultado del movimiento browniano de las partículas coloidales.

Considérese un arreglo de puntos fijos en el espacio [15], así como un frente plano de onda de luz monocromática que impacte sobre dicho arreglo sin cambiar su longitud de onda (Ver Figura 6).

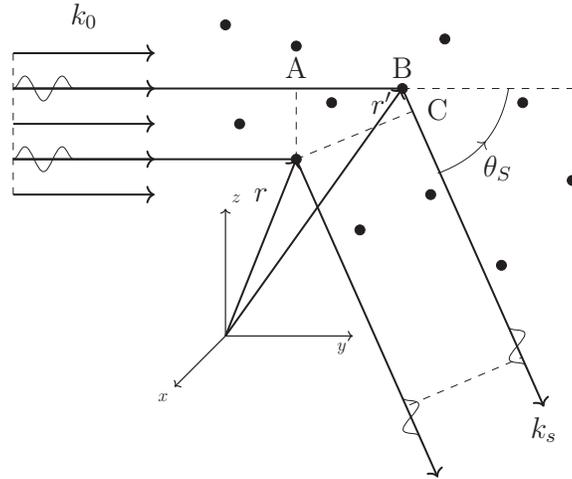


Figura 6: Dispersión de luz debido a un arreglo de partículas

El campo eléctrico dispersado por dos elementos de volumen con coordenadas de posición  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  en una dirección caracterizada por un ángulo de dispersión  $\theta_s$ , donde éste es el ángulo entre la dirección de propagación de la onda incidente y la dirección en que el campo es detectado.  $\mathbf{k}_0$  es el vector de onda dirección de propagación del campo incidente y su magnitud es  $2\pi/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz, similarmente  $\mathbf{k}_s$  es el vector de onda de la luz dispersada, cuya magnitud es igual a la de la onda incidente (se ha supuesto que la longitud de onda antes y después de la dispersión es la misma). Como la energía del fotón incidente es la misma antes y después de la dispersión, se caracteriza a esta clase de dispersión como cuasi-elástica.

Claramente la diferencia de fase de la luz dispersada por dos puntos depende de sus posiciones relativas, así como el punto en el que la intensidad del campo dispersado es detectado. A medida que las posiciones relativas de los puntos cambian, la fase de la intensidad del campo eléctrico dispersado cambia. Dicha intensidad contiene información estructural únicamente cuando la distancia entre los puntos es del orden de la longitud de onda de la luz incidente, solamente en ese caso, los cambios de posición dan lugar a -cambios de fase lo suficientemente significativos como para que la interferencia constructiva y destructiva sean apreciables.

Si el arreglo descrito corresponde a partículas brownianas (una sola partícula browniana puede componerse de varios puntos de la Figura 6), salta a la vista que los datos de dispersión contienen información de la estructura interna de las partículas individuales y de sus separaciones mutuas.

La diferencia de fase  $\delta\Phi$  de los campos eléctricos dispersados por  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  respecto a  $\theta_s$  es igual a  $\frac{2\pi\Delta}{\lambda}$  donde  $\Delta$  es la diferencia en distancia transversal de los haces de luz:  $\Delta = AB + BC$ , ahora  $AB = (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \frac{\mathbf{k}_0}{k_0}$  y  $BC = (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \frac{\mathbf{k}_s}{k_s}$ , la diferencia de fase queda:

$$\Delta\Phi = (\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s)$$

A cada elemento de volumen es posible asociarle una fase igual a  $\Delta\Phi$ . La intensidad del campo eléctrico dispersado es la suma de  $\exp(i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s))$  sobre todo el volumen, multiplicado por la función de peso correspondiente a la intensidad de dispersión de cada elemento  $f(\mathbf{r})$ . Integrando sobre todo el volumen resulta:

$$\mathbf{E}_s = \int_{V_s} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s)) \mathbf{E}_0 \quad (6)$$

Donde  $\mathbf{E}_0$  es la intensidad del campo incidente,  $V_s$  es el volumen de dispersión.

El índice de refracción del material coloidal es en general diferente del fluido circundante, entonces la longitud de onda de la luz en el fluido difiere respecto a la que pasa por una de las partículas. Como parte de la luz incidente, antes de ser dispersada por las partículas coloidales atraviesa el fluido, la radiación tendría fases diferentes, cuya diferencia es igual a:

$$\Delta\Phi = 2\pi[n_p - n_f]\frac{a}{\lambda_0} \quad (7)$$

Donde  $a$  es el radio de la partícula y  $\lambda_0$  la longitud de onda incidente.

Es muy importante resaltar que para que (6) sea una buena aproximación, tal diferencia de fase en (7) debe ser menor que 0.1 [15].

Otra hipótesis importante es que el campo incidente no es atenuado por absorción o por dispersión. Se asume también que ni el fluido ni las partículas absorben energía. Una tercera hipótesis es que la dirección del campo incidente es la misma en todo lugar del volumen de dispersión. La refracción de luz en la interfase fluido-partícula coloidal es despreciada. De igual forma la dispersión múltiple es considerada despreciable, al suponer que la luz es dispersada solamente una vez antes de alcanzar el detector.

La integral en (6) puede ser reescrita debido a que la dispersión es diferente de cero solamente dentro de las partículas coloidales, reescribiendo:

$$\mathbf{E}_s = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s)) \mathbf{E}_0 \quad (8)$$

Donde  $V_j$  es el volumen de la  $j$ -ésima partícula. Para partículas no esféricas  $V_j$  depende

de la orientación de la partícula.

Por otra parte, de la derivación formal electromagnética de la intensidad del campo dispersado [15]:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) = \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{\exp[ik_0 r]}{r} \mathbf{T}(\mathbf{k}_s) \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{B}_j(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \exp[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r}_j] \cdot \mathbf{E}_0 \quad (9)$$

con  $\mathbf{T}(\mathbf{k}_s) = \hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{k}}_s \hat{\mathbf{k}}_s$  y  $\mathbf{B}_j(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \equiv \int_{V_j^0} d\mathbf{r}_0 \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_0) - \hat{\mathbf{I}}\epsilon_f}{\epsilon_f} \exp\{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}$

Comparando las ecuaciones (8) y (9) se tiene que la intensidad de dispersión por unidad de volumen  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  es proporcional a:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}_0) - \hat{\mathbf{I}}\epsilon_f}{\epsilon_f}$$

donde  $\varepsilon(\mathbf{r}_0)$  es la constante diélectrica del material en  $\mathbf{r}_0$  y  $\epsilon_f$  es la constante dieléctrica del fluido.

Se define la razón de Rayleigh como [13]:

$$R = I r^{2/I_0 V_s}$$

que no depende de las constantes propias del instrumento, sino de las propiedades del sistema de estudio. Donde  $I$  es el valor de la intensidad,  $I_0$  el valor de la intensidad incidente,  $V_s$  el volumen de dispersión y  $r$  la distancia de  $V_s$  al detector. La dependencia de  $R$  en  $k$  queda en el límite de dilución como:

$$R(k) = \frac{k_0}{(4\pi)^2} \bar{\rho} (\hat{\mathbf{n}}_s \cdot \hat{\mathbf{n}}_0)^2 V_p^2 \left| \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_f} \right|^2 P(k) \quad (10)$$

donde  $k_0$  la magnitud del vector de onda incidente,  $\hat{\mathbf{n}}_0$  es la dierección de polarización de la luz incidente,  $\rho$  el número de partículas brownianas por unidad de volumen,  $P(k)$  el factor de estructura,  $\epsilon_p$  la constante dieléctrica promedio de las partículas,  $\epsilon_f$  la constante

dieléctrica del fluido.

desarrollando el factor de forma en serie de Taylor:

$$P(k) = 1 - \frac{1}{3}k^2 R_g^2 + O((ka)^4) \approx \exp \frac{1}{3}k^2 R_g^2$$

y se define el radio de giro  $R_g$  para partículas homogéneas como:

$$a = \sqrt{\frac{5}{3}}R_g$$

Ahora según la aproximación de Guinier, en donde se toma como consideración que [15]:

- $kR_g \ll 1$
- $\frac{n_p}{n_f} - 1 < 0.3$
- Suspensión muy diluida

La intensidad dispersada queda de la forma:

$$\ln I_s = \ln I_0 - \frac{k^2 R_g^2}{3} \quad (11)$$

### 2.3.2. Dispersión dinámica de luz en suspensión de partículas esféricas

Los experimentos de dispersión dinámica de luz tienen como objetivo medir la dependencia temporal de las fluctuaciones de intensidad. La función que caracteriza a dichas fluctuaciones es la función de autocorrelación de intensidad:

$$g_I(\mathbf{k}, t) \equiv \langle i(\mathbf{k}, t_0) i(\mathbf{k}, t + t_0) \rangle$$

En términos de la intensidad del campo dispersado:

$$g_I(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{4} \frac{\epsilon_f}{\mu_0} \langle (\mathbf{E}_s(0) \cdot \hat{n}_s)(\mathbf{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s)(\mathbf{E}_s(t) \cdot \hat{n}_s)(\mathbf{E}_s^*(t) \cdot \hat{n}_s) \rangle \quad (12)$$

Ahora, definiendo la función de correlación del campo eléctrico:

$$g_E(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \langle (\mathbf{E}_s(0) \cdot \hat{n}_s)(\mathbf{E}_s^*(0) \cdot \hat{n}_s) \rangle \quad (13)$$

Con esto la función de autocorrelación de intensidad del campo (12) puede ser escrita en terminos de la función de autocorrelación del campo eléctrico (13):

$$g_I(\mathbf{k}, t) = I^2 + |g_E(\mathbf{k}, t)|^2$$

Esta es la relación de Siegert. En términos de las funciones de correlación normalizadas:

$$\hat{g}_I(\mathbf{k}, t) = \frac{g_I(\mathbf{k}, t)}{I^2}$$

$$\hat{g}_E(\mathbf{k}, t) = \frac{g_E(\mathbf{k}, t)}{I}$$

por definición:

$$\hat{g}_I(\mathbf{k}, t = 0) = 2$$

$$\hat{g}_E(\mathbf{k}, t = 0) = 1$$

la relación de Seigert puede ser escrita como:

$$\hat{g}_I(\mathbf{k}, t) = 1 + |\hat{g}_E(\mathbf{k}, t)|^2$$

esto se relaciona con la ecuación (9) y da:

$$\hat{g}_E = \frac{1}{S(k)} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)))\} \rangle$$

Donde S(k) es el factor de estructura.

Para sistemas diluidos, en el que las partículas brownianas no interactúan unas con otras, este promedio puede ser calculado a partir de las funciones de densidad de probabilidad independientes del tiempo, las cuales fueron derivadas de la ecuación de Langevin.

Por lo tanto los términos  $i \neq j$  en la  $S(\mathbf{k})$  son cero para partículas no interactuantes. Como cada partícula es estadísticamente independiente de las otras, en el límite de dilución, se tiene para  $i \neq j$ .

$$\langle \exp\{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)))\} \rangle = \langle \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(0)\} \rangle \langle \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)\} \rangle$$

En una situación de equilibrio, la función de densidad de probabilidad de la posición de una partícula browniana es igual a  $1/V$  con  $V$  como el volumen del sistema, cada uno de los promedios de los exponentes de la derecha es una distribución delta, tomando el límite termodinámico:

$$\langle \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(0)\} \rangle = \langle \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)\} \rangle = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}$$

En este caso, para partículas brownianas no interactuantes e idénticas entre sí, solamente los términos diagonales  $i = j$  son no nulos y son iguales a 1. La función de correlación promedio del campo eléctrico queda:

$$\hat{g}_E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)))\} \rangle = \exp\{-D_0 k^2 t\}$$

El coeficiente de difusión  $D_0$  está relacionado con el radio de la partícula browniana a través de la relación de Stokes-Einstein:

$$D_0 = \frac{K_B T}{6\pi\eta a} \quad (14)$$

donde  $a$  es el radio hidrodinámico de la partícula,  $T$  la temperatura,  $K_B$  la constante de Boltzmann y  $\eta$  la viscosidad del solvente.

Para el análisis de la función de correlación obtenida de los experimentos, el método más común es el de desarrollo en cumulantes [13]. Los datos se ajustan a un polinomio de la forma:

$$\log\{g_E(t)\} = \log(A) - \bar{\Gamma}t + \frac{\mu_2 t^2}{2} - \frac{\mu_3 t^3}{6}$$

Los parámetros de interés del sistema están dados por:

$$a = \frac{K_B T}{6\pi\eta\bar{\Gamma}} k^2$$

El ancho de la distribución de tamaños ( $\Delta$ ):

$$\Delta = \frac{\sqrt{\mu_2}}{\bar{\Gamma}} a$$

El índice de polidispersidad:

$$PD = \frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2}$$

### 3. Metodología experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental seguida en la preparación de los sistemas de interés, así como de la aplicación de las técnicas de: refractometría, espectrofotometría, viscosimetría y dispersión dinámica de luz.

En la sección de anexos se incluyen los protocolos de experimentación y preparación de los sistemas de interés.

#### 3.1. Preparación de sistemas

Los sistemas de interés en este trabajo fueron, por una parte mezclas de 2 solventes (en un caso agua-glicerol y en otro glicerol-etanol) y suspensiones de partículas de  $\text{SiO}_2$  en estas mezclas. Se seleccionaron mezclas de estas sustancias debido a que éstas cubren el intervalo donde se supone que se encuentra el índice de refracción de las nanopartículas al tomar este como el del material en bulto.

Se presentan primeramente la preparación de las mezclas de solventes para mas adelante incorporar en estas mezclas las partículas coloidales de interés.

##### 3.1.1. Mezclas

En la siguientes tabla se presentan las composiciones seleccionadas para formar las mezclas glicerol-agua y etanol-glicerol.

Los datos específicos de los reactivos y de la forma de preparación están incluidos en la sección de anexos: 6.2 para las mezclas de agua-glicerol y en la 6.3 para las de etanol-glicerol.

1 Glicerol-agua

Masa de glicerol (g)	Masa de agua (g)	Fracción en peso de glicerol en mezcla
7.0056	7.009	0.4998
7.5713	6.4962	0.5382
8.1358	5.8827	0.5803
9.226	5.6521	0.6201
9.2524	4.7544	0.6605
9.8006	4.1897	0.7052
10.3473	3.6305	0.7402
10.9484	3.1055	0.7990
11.4837	2.5458	0.8185
12.0410	1.9701	0.8593
16.1965	1.7987	0.9000

Tabla 1: Composiciones de las diferentes mezclas de glicerol-agua

En la siguiente tabla se presentan las composiciones seleccionadas para formar las mezclas Etanol-Glicerol.

2 .-Etanol-glicerol

Masa de glicerol (g)	Masa de etanol (g)	Fracción en peso de etanol en mezcla
5.7089	24.3047	0.8097
4.8235	25.3293	0.8400
3.9208	26.1477	0.8696
3.0043	27.0191	0.8999
2.492	33.2768	0.9303
1.2172	28.8197	0.9594
0	35	1

Tabla 2: Composiciones de las diferentes mezclas de etanol-glicerol

### 3.1.2. Suspensiones

Las suspensiones se prepararon utilizando las mezclas descritas anteriormente como solvente y una suspensión madre con las partículas de interés. Las nanopartículas que se colocaron en mezclas de glicerol-agua se redispersaron en agua y las que se usaron en meclas de etanol-glicerol se redispersaron en etanol<sup>1</sup>, a estas suspensiones se les llamaron suspensiones madre, pues a partir de estas se parepararon las demás. Las proporciones fueron, para cada una de las series de mezclas usadas como soluto las siguientes:

#### 1 Glicerol-agua

---

<sup>1</sup>Los protocolos de preparación de las suspensiones se anexaron el las secciones 6.4 y 6.5 respectivamente, para las suspensiones cuyo solvente lo conforman mezclas de agua-glicerol y etanol glicerol

Masa de mezcla (g)	Masa de suspensión madre (g)	Fración en peso de glicerol-agua	Concentración de SiO <sub>2</sub> (g/mL)
4.192	0.3021	0.4662	0.0472
4.208	0.3028	0.5020	0.0473
4.227	0.3029	0.5415	0.0473
4.244	0.3024	0.5788	0.0473
4.262	0.3024	0.6168	0.0472
4.280	0.303	0.6542	0.0473
4.298	0.3027	0.6916	0.0472
4.314	0.3026	0.7279	0.0473
4.334	0.3024	0.7651	0.0473
4.353	0.3027	0.8035	0.0473
4.370	0.3024	0.8417	0.0473

Tabla 3: Composiciones de las suspensiones cuyos solventes corresponden a mezclas de glicerol-agua

2 Etanol-glicerol

Masa de mezcla (g)	Masa de suspensión madre (g)	Fracción en peso de etanol-glicerol	Concentración de SiO <sub>2</sub> (g/mL)
2.528	0.2391	0.8262	0.056
2.489	0.2248	0.853	0.052
2.485	0.2383	0.8810	0.055
2.450	0.2378	0.9087	0.055
2.400	0.2366	0.9365	0.055
2.342	0.2358	0.9631	0.055
2.372	0.2387	1	0.056

Tabla 4: Composiciones de las suspensiones cuyos solventes corresponden a mezclas de etanol-glicerol

### 3.2. Refractometría

Los refractómetros son mayormente conocidos por realizar mediciones en líquidos, sin embargo también existen para sistemas sólidos y cristalinos. En este caso las mediciones de refractometría necesarias fueron la determinación del índice de refracción de las mezclas utilizadas como solventes de las suspensiones coloidales estudiadas. Dichas mediciones se realizaron en un refractómetro (METTLER TOLEDO RE40D), el cual utiliza una fuente de luz de 589.3 nm y cuenta con un baño termoeléctrico Peltier.

Las mediciones se llevaron a cabo a 20°C, con un esquema general como el siguiente:

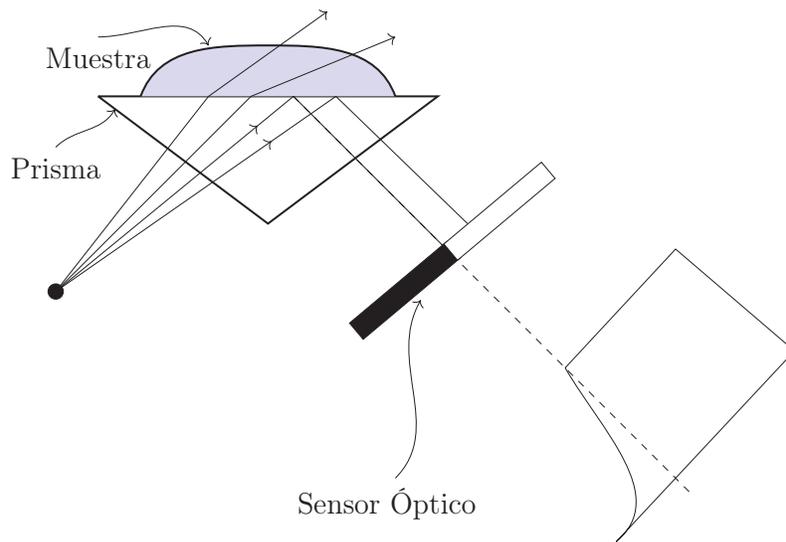


Figura 7: Esquema del arreglo que constituye al refractómetro utilizado

El refractómetro usado es de funcionamiento automático, por lo que el ángulo de reflexión total interna fue determinado de forma independiente por el aparato y con ello el índice de refracción de la muestra.

Es importante mencionar que el refractómetro, al tener un receptáculo para la muestra que deja una gran superficie del líquido en contacto con el aire, es de crucial importancia tomar en cuenta el control del tiempo de medición, el cual debe ser el menor posible, pues los efectos de evaporación en mezclas es crítico, tal es el caso de las de etanol-glicerol.

### 3.3. Espectrofotometría

La técnica de espectrofotometría consiste en la medición de las propiedades de transmitancia o absorbancia de luz de algún material como función de la longitud de onda de la radiación incidente sobre la muestra.

En el presente trabajo se realizaron mediciones de la transmitancia de cada una de las suspensiones utilizadas, con la misma concentración de nanopartículas para cada mezcla diferente de solventes.

La transmitancia de la serie de suspensiones fue medida en el espectrofotómetro Lambda 45 Perkin Elmer. A temperatura ambiente y tomando como referencia del cien por ciento de transmitancia al solvente puro utilizado en cada una de las suspensiones. El sistema estaba contenido dentro de cubetas de acrílico en el caso de las suspensiones en agua-glicerol y en cubetas de cuarzo en el caso de las mezclas etanol-glicerol. Las muestras fueron preparadas, limpiadas y selladas según el protocolo 6.1 y 6.7 respectivamente que se encuentran en la sección de anexos.

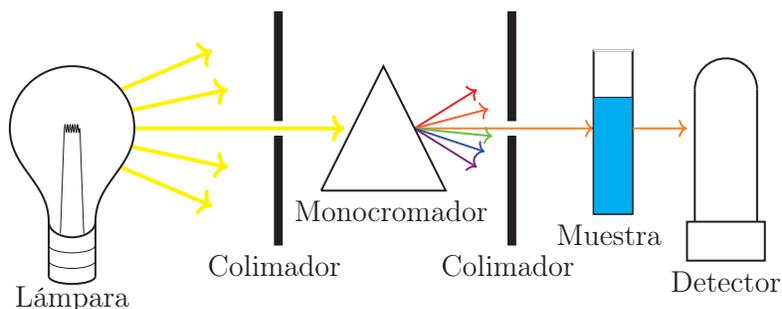


Figura 8: Esquema del arreglo de un espectrofotómetro utilizado para medir transmitancia

### 3.4. Viscosimetría

La técnica de viscosimetría se aplicó únicamente para las mezclas de etanol-glicerol, puesto que en la etapa de trabajo en mezclas de glicerol-agua no se llegó hasta el punto de estudio en que fuese necesario. Las mediciones se llevaron a cabo en un reómetro Anton Paarr MCR 502 a 20°C, con el método de medición de viscosidades bajas utilizando una

geometría de cilindros concéntricos.

Estas mediciones fueron necesarias pues para realizar cálculos de tamaño de las partículas a partir de los resultados de dispersión dinámica de luz es estrictamente necesario el conocer la viscosidad del solvente de inmersión, se obtuvieron mediciones en el rango de 1.1807 a 2.345 mPa · s.

### 3.5. Dispersión dinámica de luz

En la siguiente figura se ilustra un esquema básico del arreglo experimental para los experimentos de dispersión de luz.

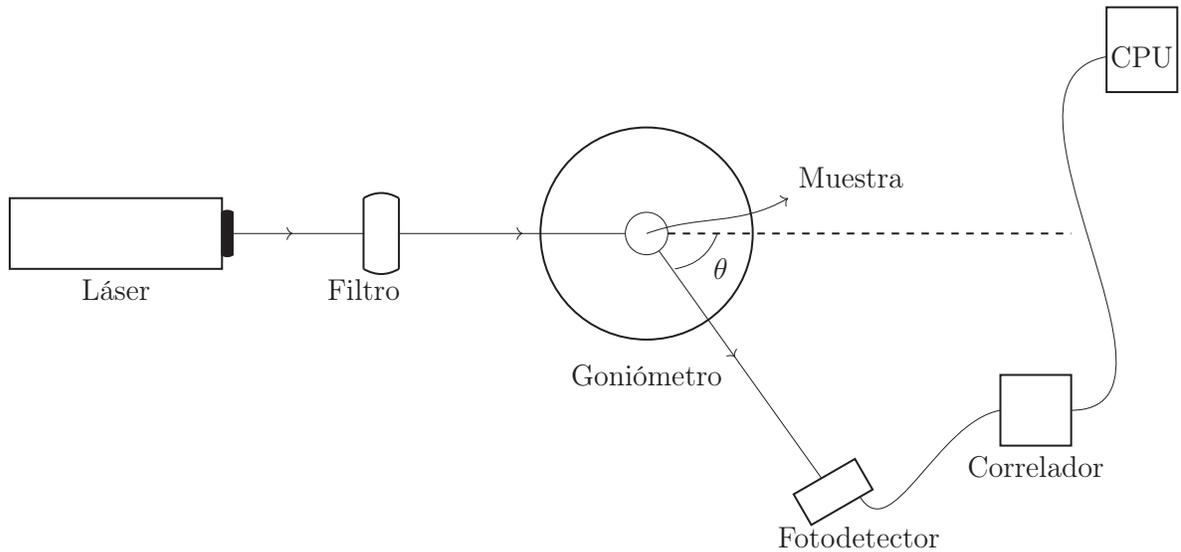


Figura 9: Esquema del montaje experimental utilizado para la dispersión dinámica de luz

Las mediciones de intensidad de luz dispersada se realizaron con un DLS (BI200SM-1, Brookhaven Instruments Corporation) a 20°C (a la misma temperatura a la que se midió

el índice de refracción, pues este es función de la temperatura). El láser del dispersor corresponde a uno estado sólido de longitud de onda de 637 nm que emite un haz polarizado verticalmente. Se seleccionó la intensidad, fijandola en 15 mW y pinhole en el fotodetector de  $200\mu\text{m}$ . El intervalo angular de las mediciones de las mezclas de etanol-glicerol fué de  $40^\circ$  a  $90^\circ$  aumentando cada vez en 5 grados. En el caso de las mezclas de glicerol-agua las mediciones únicamente se llevaron a cabo a  $90^\circ$  debido que las mediciones resultaron suficientes unicamente a ese ángulo para descartar esta mezcla de solventes. La duración de las mediciones varió según el ángulo, la viscosidad y el índice de refracción de solvente por lo que se eligió un tiempo de medición adecuado para cada caso que varió de 1 minuto en el caso del solente menos viscoso a 15 minutos en el caso contrario.

Para validar el promedio de intensidad de luz dispersada obtenida en los experimentos, se analizó la función de correlación correspondiente, pues si está bien definida y es reproducible, se asegura que la intensidad dispersada contiene en forma suficiente y consistente la información de interés del sistema. De ello se puede proceder a calcular el tamaño de las partículas mediante la ecuación 14.

## 4. Resultados y discusión

A continuación se analizan los resultados obtenidos de la aplicación y extensión del método de RIM a los sistemas mencionados en el capítulo anterior

### 4.1. Refractometría de mezclas glicerol-agua

El índice de refracción de las mezclas utilizadas como soluto en los sistemas de interés respecto a la composición de las mezclas:

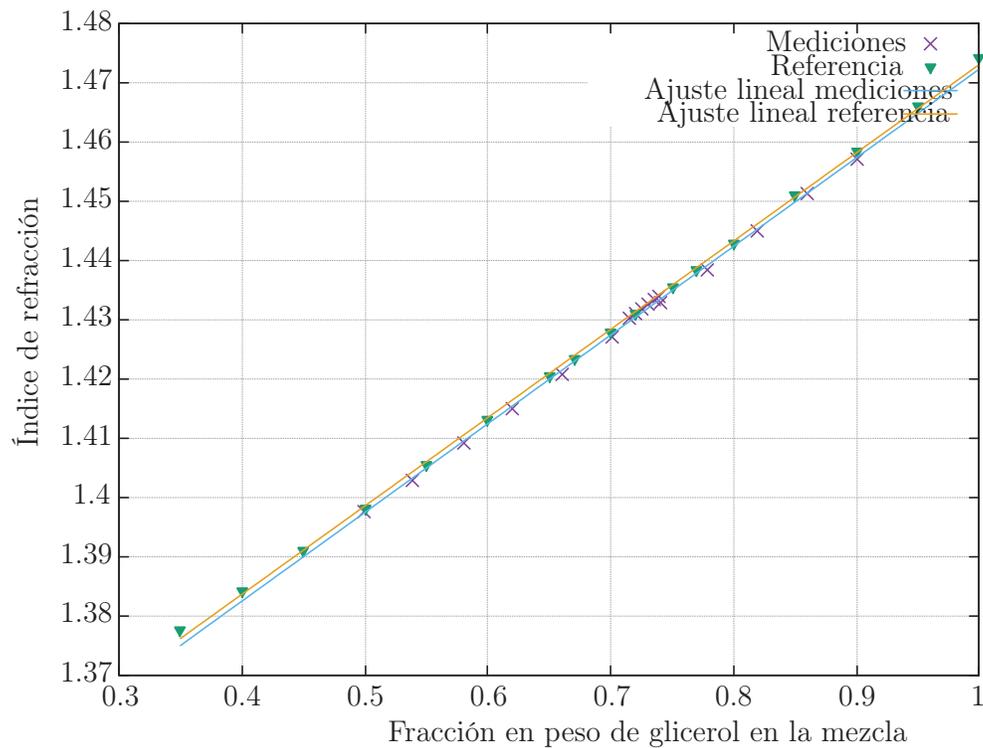


Figura 10: Índice de refracción a 20°C de las mezclas de glicerol-agua y el correspondiente ajuste lineal de los datos obtenidos ( $f(x)=mx+b$ ,  $m=0.149733$ ,  $b=1.3225$ ), la referencia  $g(x)=n*x+c$ :  $n=0.149096$ ,  $c=1.32391$

Si bien existen distintos modelos encargados de describir en general el comportamiento del índice de refracción de mezclas de sustancias [4], ajustar los datos obtenidos a un modelo no es posible debido a que en la mayor parte de los casos es condición indispensable que los volúmenes de las especies sean aditivos. Por lo tanto, se tomó como referencia para validar, las mediciones realizadas en el trabajo de [16]. Se realizó un ajuste lineal en ambos casos y se contrastó el comportamiento.

Las mediciones respecto a la referencia resultaron consistentes pues el comportamiento general del índice de refracción respecto a la composición es el mismo en los dos casos de estudio.

## **4.2. Espectrofotometría de suspensiones en glicerol-agua**

Se midió la transmitancia de las suspensiones de agua-glicerol (a una concentración de 0.0473 g/mL) con el fin de seguir los protocolos propuestos de determinación de índice de refracción [7,8], donde se espera un comportamiento creciente, con un máximo y luego decreciente en la transmitancia respecto a la composición del solvente utilizado.

Los resultados obtenidos difieren de los reportados en la literatura pues no es posible observar regularidad en la respuesta de los sistemas estudiados. Por lo tanto será imposible plantear alguna conclusión referente a la serie de sistemas.

## **4.3. Dispersión de luz en suspensiones en glicerol-agua**

La finalidad de medir la intensidad de la luz dispersada por las suspensiones es la de encontrar una alternativa a la transmitancia para el estudio de los sistemas. Al ser la dispersión función de la diferencia de índices de refracción de las partículas respecto al sol-

vente, se espera observar un mínimo en al hacer un sondeo en un intervalo de los solventes.

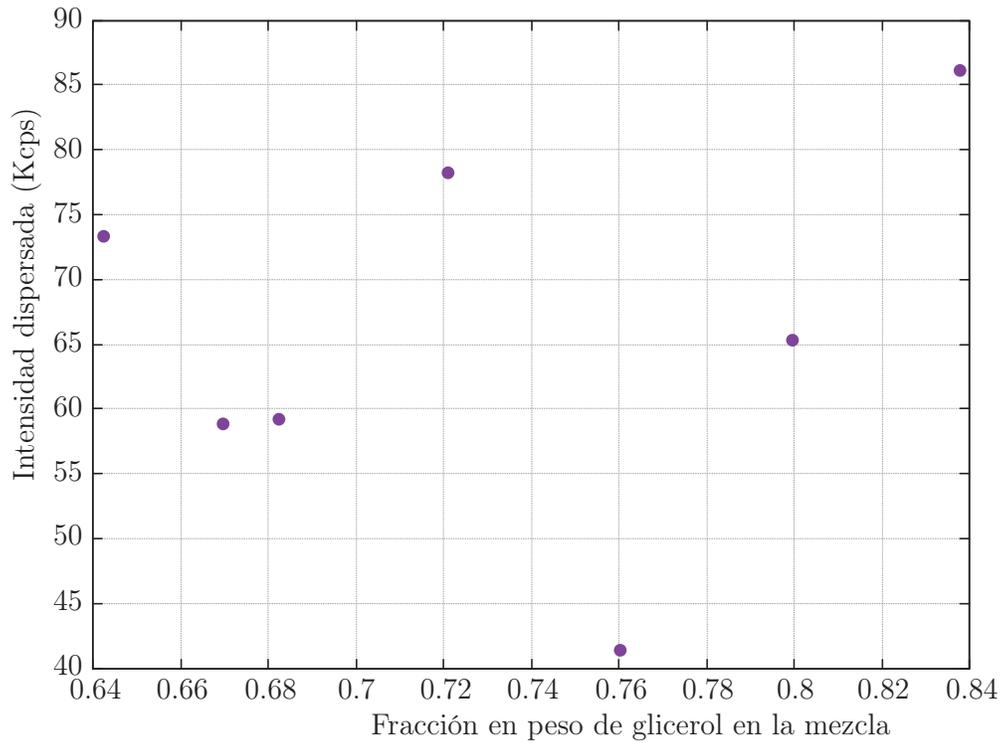


Figura 11: La intensidad de luz dispersada a  $90^{\circ}$  respecto a la fracción en peso del solvente correspondiente a cada suspensión, bajo las condiciones mencionadas en la metodología experimental, con una concentración de naopartículas fija en todos los casos como se detallo anteriormente

De la figura 11 se desprende que el comportamiento de la intensidad de la luz dispersada por las suspensiones respecto a la composición de su solvente no presenta regularidad, por lo tanto no resulta posible obtener alguna conclusión respecto al índice de refracción de las partículas.

Al haber observado el comportamiento irregular y fuera de lo esperado de las suspensiones, se estudió el solvente que las contiene, con el fin de asegurar una de las hipótesis impuestas para la aplicación del método, que el solvente es homogéneo. En la Figura 12 se muestra la señal de intensidad de luz dispersada de un solvente representativo y de la suspensión correspondiente al mismo.

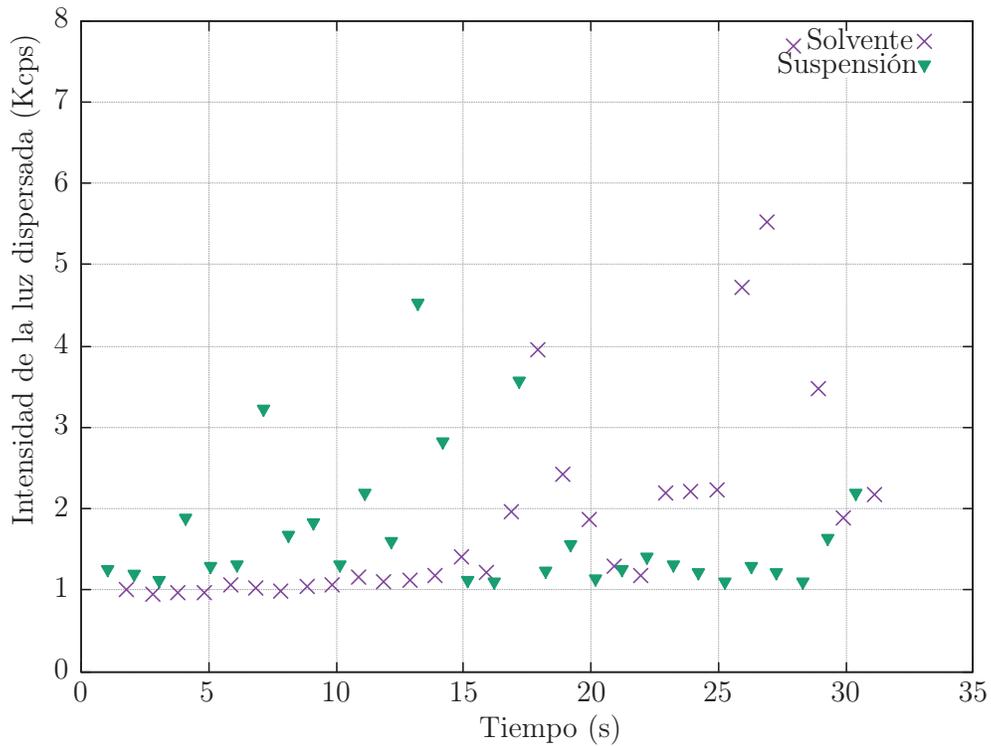


Figura 12: Se muestra la intensidad de luz dispersada por el solvente en el que estuvieron inmersas las nanopartículas y se contrastó con la señal obtenida de la suspensión correspondiente al solvente mencionado, estas mediciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que los otros experimentos de dispersión, diferenciando únicamente por el filtro utilizado, en este caso de 10 %

Al analizar la Figura 12 resulta evidente que en la que la señal de la intensidad de dispersión del solvente, que es imposible asegurar la continuidad de este pues en comparación con una suspensión con nanopartículas la intensidad dispersada es comparable. Por lo anterior utilizar la serie de mezclas de glicerol-agua como solvente resulta inconveniente, pues arroja una de dispersión del solvente mezclada con la de las nanopartículas.

Para solucionar esto se cambió de mezclas en las que se suspendieron las nanopartículas. De aquí en adelante se ha de usar como solvente mezclas de etanol-glicerol. A continuación se presentan los resultados.

#### **4.4. Refractometría en mezclas de etanol-glicerol**

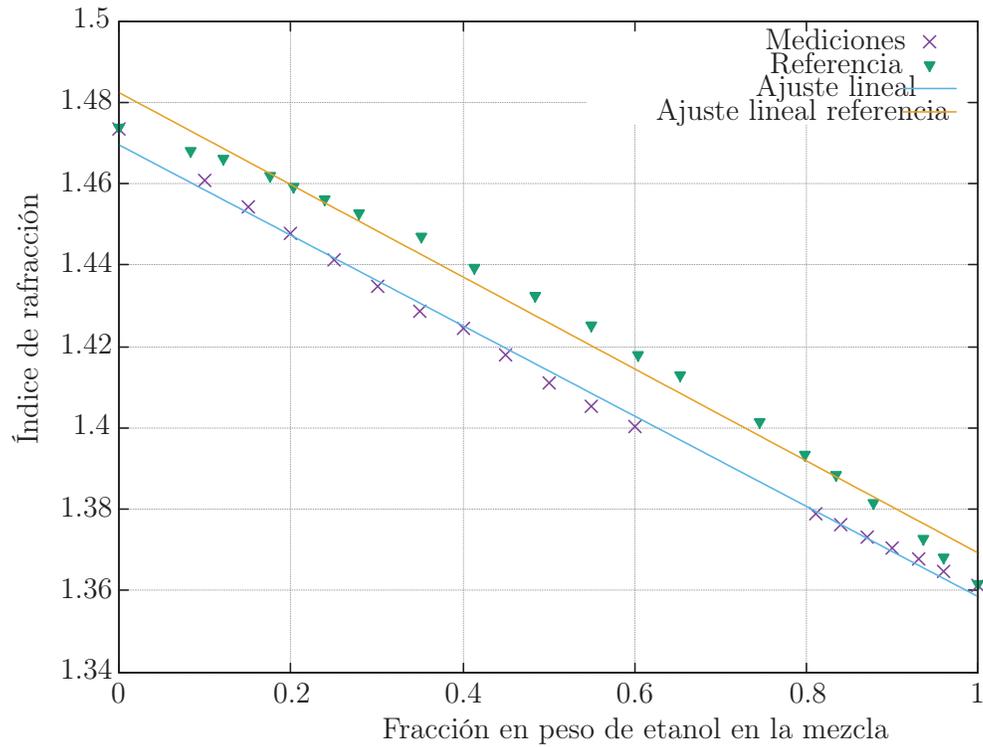


Figura 13: Índice de refracción a 20°C de las mezclas de etanol-glicerol y el correspondiente ajuste lineal de los datos obtenidos ( $f(x)=mx+b$ ,  $m=-0.1111$ ,  $b=1.46953$ ), la referencia  $g(x)=n*x+c$ :  $n=-0.1132$ ,  $c=1.48239$

Realizando un ajuste lineal de los datos de la referencia y contrástandolo con los datos medidos, es notorio que el comportamiento del índice de refracción respecto a la fracción en peso se ajusta al de la referencia [17], sin embargo se presenta un corrimiento de la referencia respecto al medido, posiblemente debido a que se utilizaron diferentes técnicas para su medición.

#### 4.5. Espectrofotometría de suspensiones en etanol-glicerol

La transmitancia de las suspensiones fue medida a dos longitudes de onda: 637 nm que es la longitud de onda correspondiente al láser del dispersor de luz y 589 nm la cual corresponde a la longitud de onda del refractómetro, esto se hizo con el fin de comparar los resultados obtenidos por espectrofotometría con los de dispersión de luz.

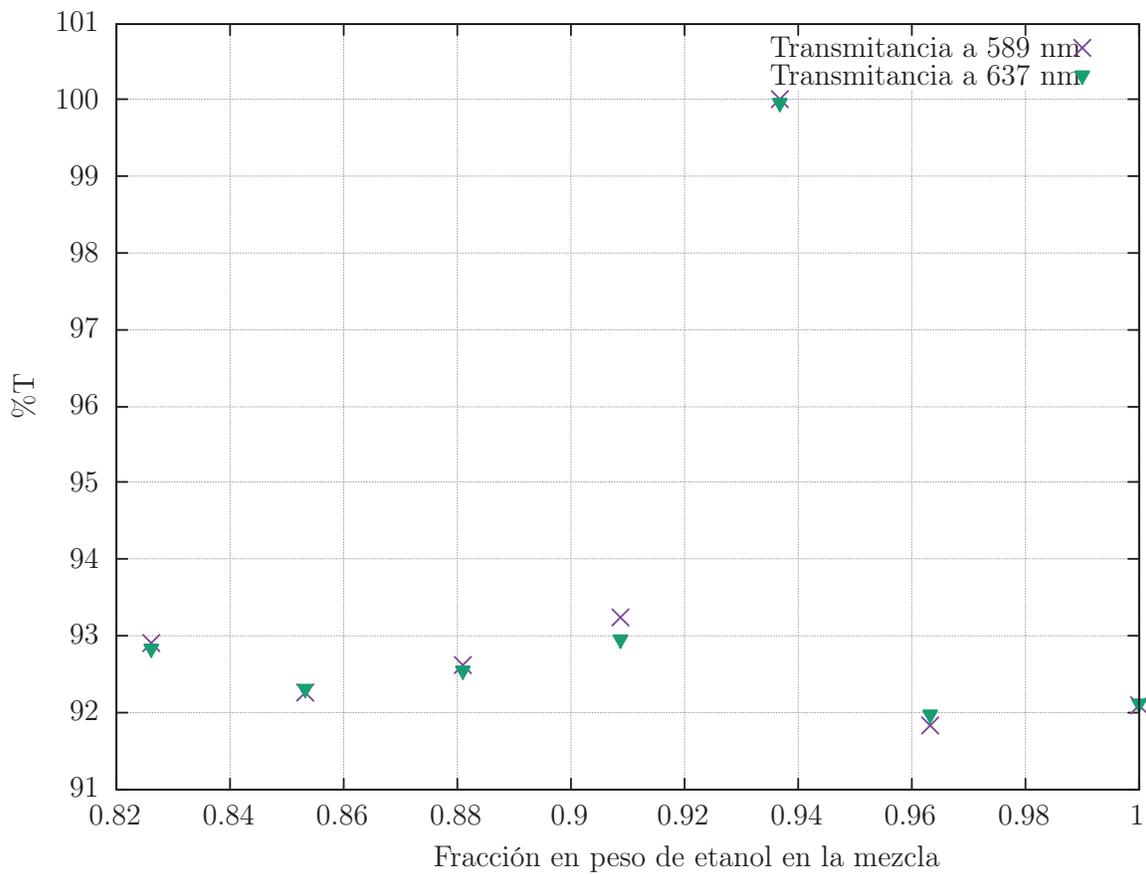


Figura 14: Transmitancia de las suspensiones de etanol-glicerol

Los sistemas no siguieron el comportamiento esperado [7], tampoco se observó algún

patrón o tendencia en los resultados, pues se esperaba un comportamiento suave que tienda a un máximo y después de eso sea decreciente, al igual que en la etapa que se utilizaron solventes de mezclas de glicerol-agua anterior [4]. Por lo tanto no fue posible reproducir el método seguido por las referencias [7,8], se pasó entonces a la aplicación de la técnica de dispersión de luz, con el fin de estudiar si dicho método arroja información conclusiva.

#### **4.6. Dispersión de luz de suspensiones en etanol-glicerol**

Con los resultados obtenidos en la primera fase, lo conveniente fué estudiar primeramente la dispersión del solvente de las suspensiones, asegurando que este tuviese un comportamiento ópticamente homogéneo: con señal fluctuante en una banda, intensidad de dispersión decorrelacionada y que la intensidad dispersada no apantallara la dispersión debida a las nanopartículas en suspensión. Una señal representativa de lo obtenido se presenta a continuación:

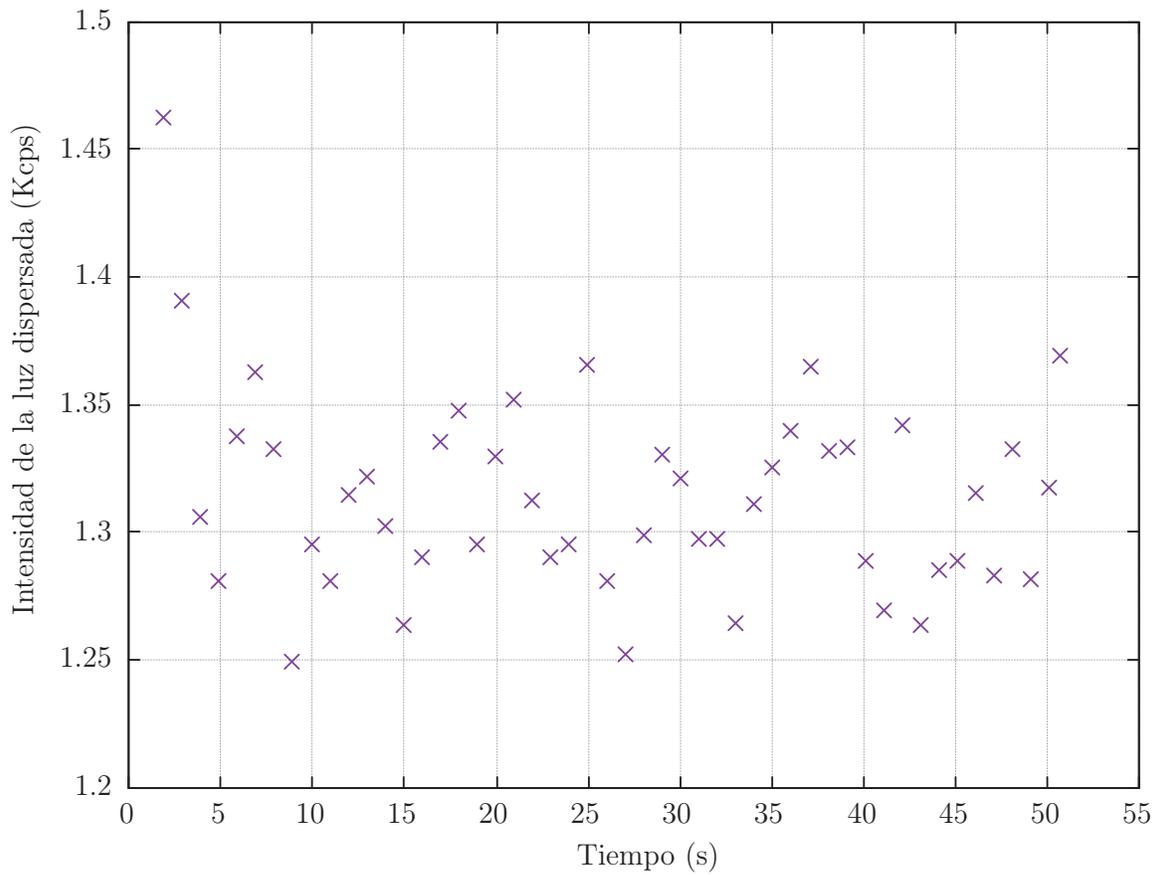


Figura 15: Señal del solvente de una de las suspensiones, correspondiente el 0.8696 de fracción en peso de etanol-glicerol

La señal obtenida está caracterizada por fluctuaciones muy pequeñas, sin cambios drásticos y una intensidad de señal muy pequeña. La función de correlación asociada a la señal mostrada es la siguiente:

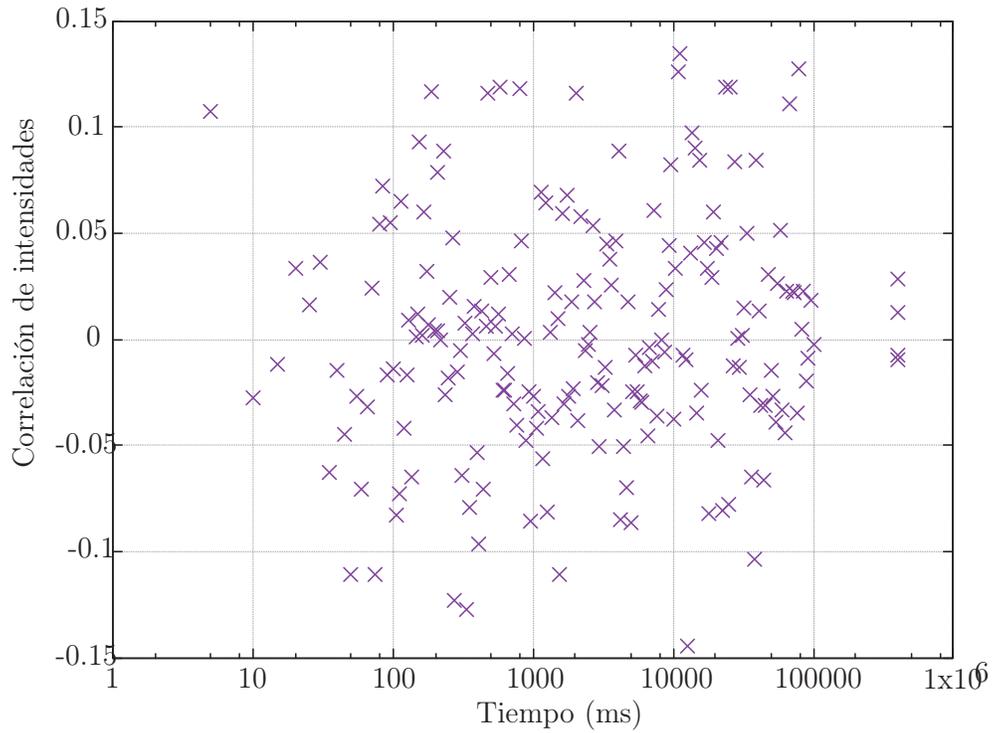


Figura 16: Correlación de intensidades del solvente de una de las suspensiones, correspondiente el 0.8696 de fracción en peso de etanol en la mezcla

Puede verse que la luz dispersada por el solvente además de ser muy pequeña, está decorrelacionada, por lo que es válido tomar a este solvente como continuo en las posteriores mediciones. Ahora, la señal asociada a una de las suspensiones medidas es del tipo ilustrado en la Figura 17:

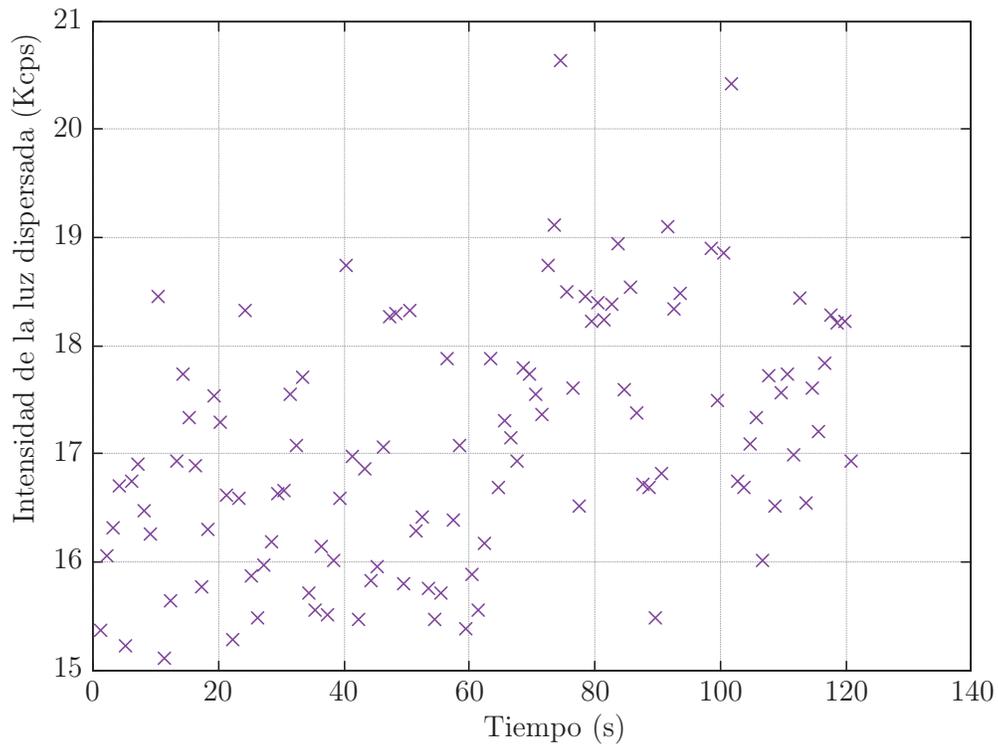


Figura 17: Señal producida por una de las suspensiones correspondiente al solvente de 0.8696 de fracción en peso de etanol-glicerol

Esta es una señal típica de las medidas, pues en general en todas se observan fluctuaciones alrededor de un promedio en la intensidad, sin sobresaltos abruptos. En la Figura 18 se presenta la correlación asociada a la señal.

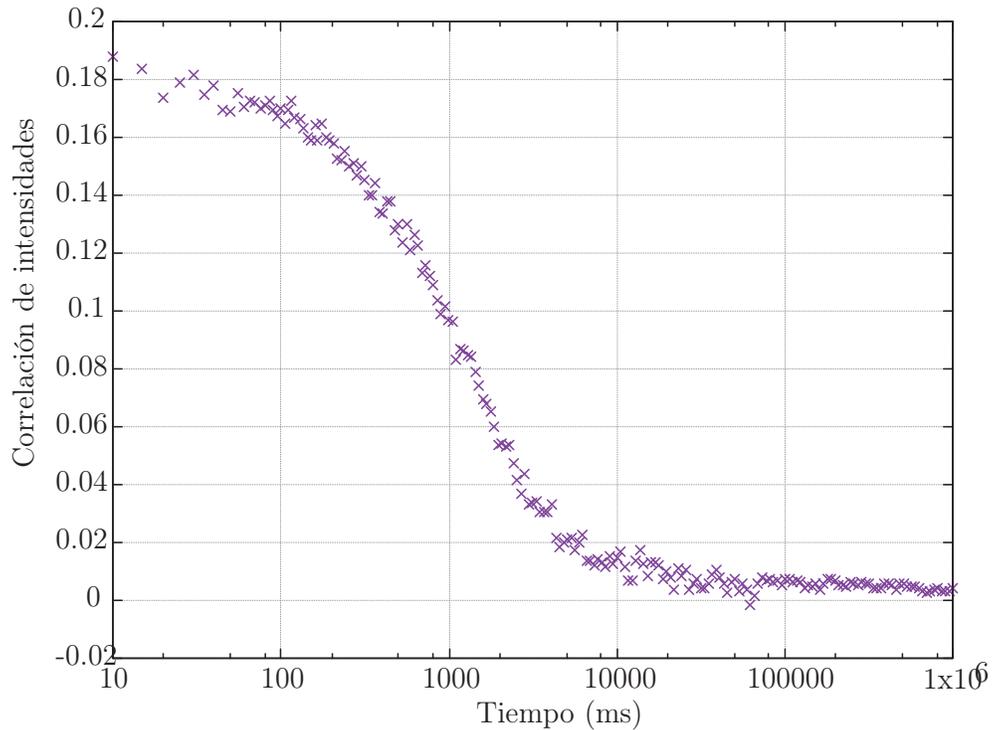


Figura 18: Correlación de intensidades de la suspensión correspondiente al solvente de 0.8696 de fracción en peso de etanol en la mezcla

La correlación obtenida está bien definida y tiene la forma esperada para la clase de sistemas con el que se trabaja (sistema monodisperso compuesto por partículas esféricas), por lo que es posible asegurar que la señal asociada a esta correlación refleja la información necesaria para la descripción del sistema, así mismo, que el sistema se encuentra en condiciones de concentración de nanopartículas adecuado para la realización de mediciones.

Como método adicional de validar la información obtenida de los experimentos de dispersión de luz, se procedió a calcular el radio hidrodinámico de las partículas inmersas en las diferentes mezclas a partir de las funciones de correlación correspondientes. Por ello

fue necesaria la medición de la viscosidad de las mezclas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 5:

Fracción en peso etanol en la mezcla	Viscosidad $\eta$ (mPa · s)	Diámetro hidrodinámico (nm)
1	1.1807	199.7
0.9595	1.353	187.3
0.9303	1.510	185.6
0.8999	1.700	204.9
0.8696	1.870	201.7
0.8400	2.138	196.6
0.8098	2.345	219.2

Tabla 5: Viscosidad de las mezclas de etanol-glicerol utilizadas como solvente y diámetro hidrodinámico de las partículas utilizadas

Los diámetros hidrodinámicos de las partículas obtenidos a partir de la dispersión dinámica de luz son consistentes entre sí y a la vez con el diámetro de las partículas determinado mediante microscopía electrónica de barrido por César Márquez. Con esto se asegura que la información que contiene la señal de dispersión refleja con precisión la naturaleza del sistema de estudio.

Ahora, en la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos de acuerdo a la aproximación de Guinier que consiste en el logaritmo natural intensidad de dispersión de cada uno de los sistemas respecto al cuadrado del vector de onda, cada curva a una fracción en peso fija (ecuación 11):

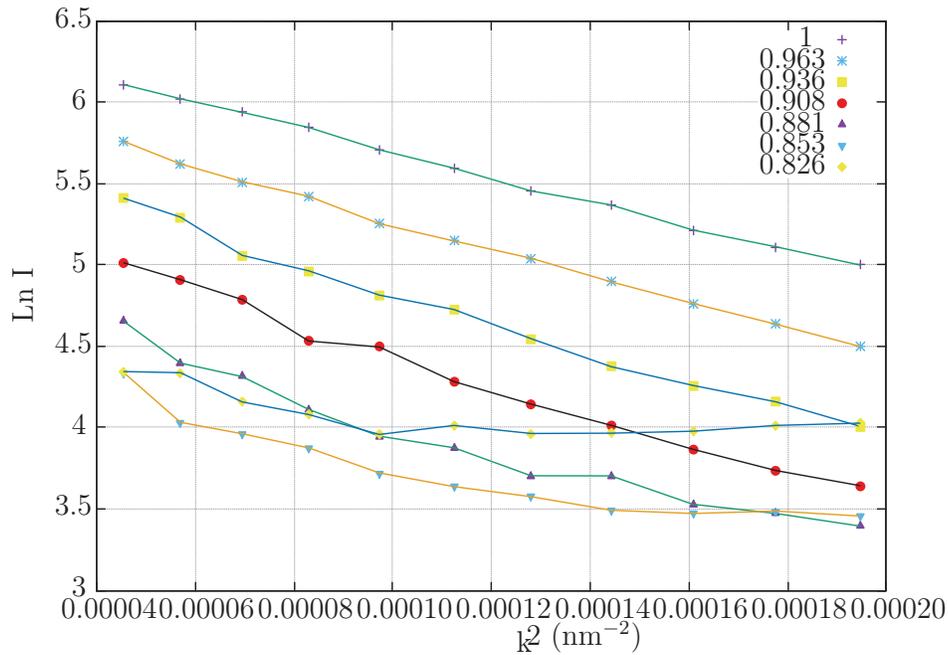


Figura 19: Aproximación de Guinier aplicada a los datos obtenidos

La aproximación de Guinier lineal es clásica para algunos de los sistemas y en este caso puede observarse un buen ajuste a dicha aproximación en la mayoría de los casos, por lo tanto es posible afirmar que el sistema cumple con las hipótesis implícitas en la aproximación.

Como en todas las suspensiones, las partículas suspendidas son las mismas, poseen el mismo tamaño e índice de refracción. Este hecho se ve reflejado en la Figura 18 pues es notorio en las pendientes de las rectas, al ser estas iguales en las fracciones en peso de 1, 0.963, 0.936 y 0.90. Desviación de este comportamiento se observa a partir de la fracción en peso de etanol en mezcla de 0.853.

La desviación debe atribuirse forzosamente a la composición de la mezcla, debido a que es el único parámetro que difiere entre las curvas. Podemos decir que podría ser

aceptable esta aproximación para todas las mediciones, excepto la ultima, co fracción en masa de etanol en mezcla de 0.826 para ángulos menores a 60 grados.

Al analizar la intensidad de la luz dispersada a un ángulo fijo respecto al índice de refracción correspondiente a la fracción en peso de las mezclas de etanol-glicerol utilizadas como solventes, se puede observar el comportamiento regular esperado donde hay una mínima dispersión.

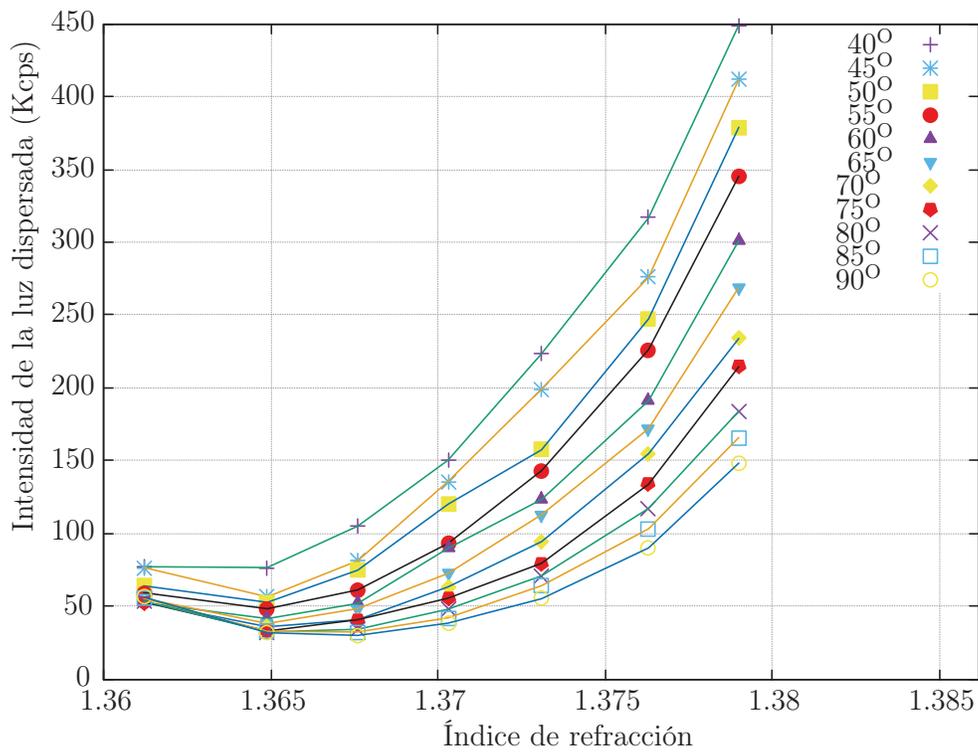


Figura 20: Intensidad de dispersión de luz respecto al índice de refracción correspondiente a fracción en peso de etanol en la mezcla del solvente de cada suspensión (cada curva a un ángulo fijo)

Con el fin de obtener información adicional del sistema, se realizó un ajuste cuadrático del tipo:

$$I = b(n_p - n_f)^2 + a \quad (15)$$

Esto con base en la ecuación 10, donde a ángulo fijo, puede establecerse que la intensidad de la luz dispersada sigue la forma de ajuste propuesta. Considérese a y b como los parámetros de ajuste. Desarrollando:

$$I = bn_p^2 - 2bn_f n_p + bn_f^2 + a$$

Redefiniendo los parámetros:

$$B1 = b$$

$$B2 = -2bn_f$$

$$B3 = bn_f^2 + a$$

Por lo tanto, el índice de refracción de las nanopartículas queda definido del parámetro:

$$n_p = \frac{-B2}{2B1}$$

Se obtuvo de este ajuste un valor para el índice de refracción para cada ángulo, se presentan en la Tabla 6

Ángulo (grados)	B1	B2	$n_p$
40	1.4589	-3.977	1.3630
45	1.4794	-4.0352	1.3638
50	1.4361	-3.918	1.3642
55	1.4283	-3.898	1.3647
60	1.2456	-3.3178	1.3646
65	1.1665	-3.1848	1.3651
70	1.0655	-2.9099	1.3654
75	1.0312	-2.817	1.3659
80	.92952	-2.5400	1.3663
85	0.8835	-2.4150	1.3667
90	0.8340	-2.2807	1.3672

Tabla 6: Diámetros hidrodinámicos obtenidos de las mediciones a ángulo fijo

En el marco de la teoría Rayleigh-Gans-Debye la intensidad de dispersión de luz a un ángulo fijo depende de forma cuadrática de la diferencia de índices de refracción de las partículas dispersoras y del fluido donde están inmersas. La constante aditiva del ajuste se atribuye a la intensidad dispersada por el solvente de las suspensiones, por lo que produce un corrimiento en la intensidad.

Ahora, graficando el valor obtenido del índice de refracción las nanopartículas del ajuste cuadrático respecto al ángulo medido se obtiene lo que se muestra en la figura 21.

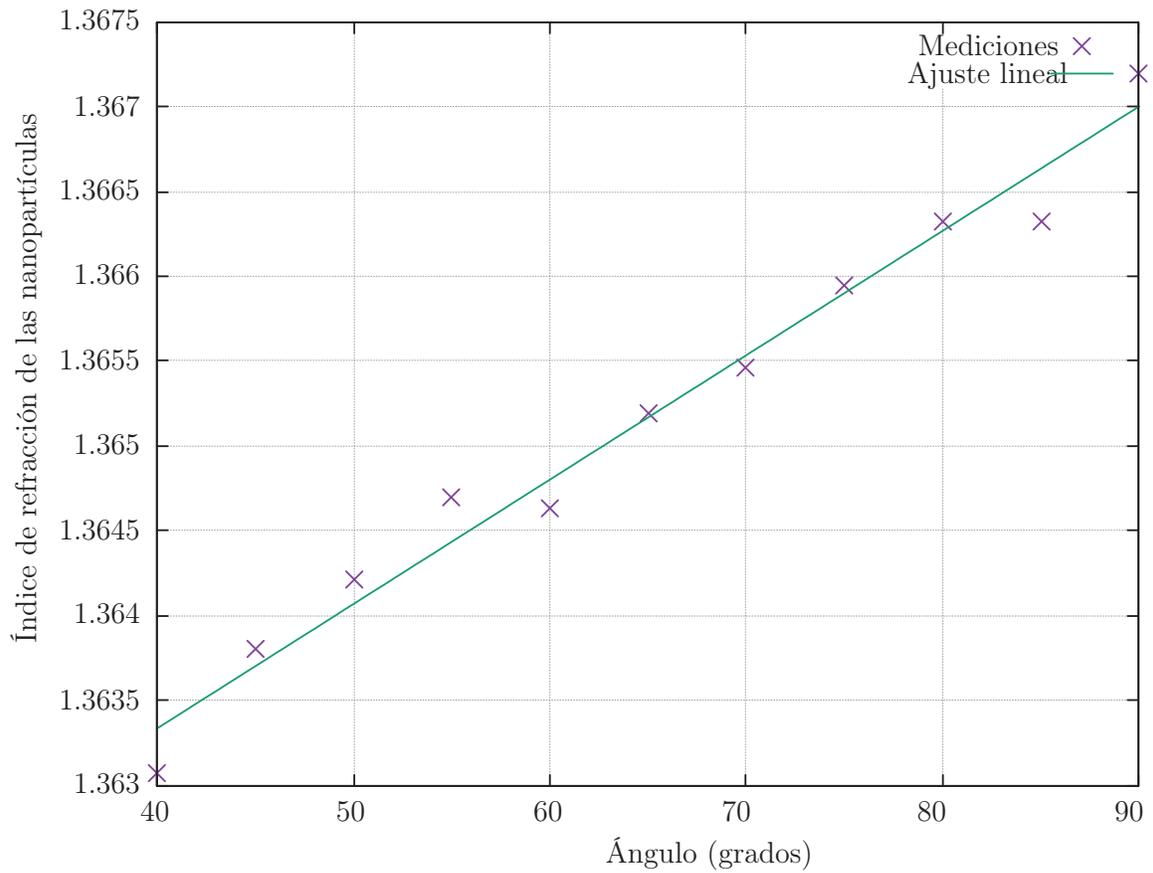


Figura 21: Índice de refracción obtenido del ajuste cuadrático respecto al ángulo en el que se midió la dispersión.

Se observa en la Figura 21 una regularidad lineal en los datos, por lo que se realizó el correspondiente ajuste lineal del tipo:

$$n_p(\theta) = m\theta + b$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de dispersión con ajuste  $m=3.66822E-5$  y  $b=1.36187$ .

Es importante remarcar que para el caso  $\theta = 0$  el valor del índice de refracción de

las partículas  $n_p$  es único que corresponde al valor del parámetro  $b$ . Atendiendo a que en esta técnica se utilizaron las mismas partículas en las diferentes mezclas. El índice de refracción  $n_p$  de las partículas no debería depender del arreglo particular, el ángulo en este caso.

## 5. Conclusiones

La adecuación de la técnica de igualación de índice de refracción (RIM) a un sistema en específico llevó consigo el sortear problemas inherentes a la práctica experimental como la familiarización con diversas técnicas y equipos experimentales: refractometría, espectrofotometría, dispersión dinámica de luz y viscosimetría.

La aplicación de la espectrofotometría para determinar el índice de refracción de las partículas en suspensión no fue satisfactoria en ninguna de las etapas del experimento correspondientes a los dos tipos de mezclas utilizadas. Por lo tanto el método propuesto por los autores [1,7] no puede ser utilizado en el sistema estudiado, al menos no bajo los criterios y métodos seguidos en el presente trabajo.

Asegurar la continuidad del fluido que compone la fase dispersora de una suspensión resultó un problema fundamental que sortear, pues que esta condición se cumpla es estrictamente necesaria para validar los experimentos de dispersión de luz, los cuales a su vez se afirman en la teoría de Rayleigh-Gans-Debye.

Es importante mencionar que respecto a la dispersión de luz para obtener resultados propensos a ser aplicados a la técnica de RIM, que el uso de mezclas de glicerol-agua para su realización es poco adecuado debido a que dichas mezclas no cumplen con ser un fluido ópticamente homogéneo en el contexto experimental utilizado. Pues se observó la existencia de estructuras que dispersan en forma comparable a nanopartículas al estudiar las mezclas puras.

Es entonces medular recalcar la inhomogeneidad observada en de las mezclas de glicerol-agua, pues estos fluidos son utilizados ampliamente como solventes en experimentos de dispersión de luz así como en las técnicas asociadas a la implementación de

igualación de índice de refracción.

Por otra parte, fue posible determinar el índice de refracción de las nanopartículas de interés cuando estuvieron inmersas en la serie de mezclas de etanol-glicerol mediante la aplicación de la técnica de dispersión de luz al extrapolar los datos obtenidos del ajuste cuadrático de la intensidad a ángulo cero.

Se pudo ajustar el comportamiento de la luz dispersada a la expresión teórica según Rayleigh-Gans-Debye a ángulo fijo, por lo que este sistema (nanopartículas+solvente) es propenso de ser estudiado con dispersión dinámica de luz pues cumple con las restricciones requeridas.

Respecto a las perspectivas de trabajo a futuro es fundamental resaltar dos trabajos pendientes: el estudio más amplio del método de RIM, extendiéndolo a sistemas con nanopartículas de diversos tamaños, materiales, concentraciones de nanopartículas y mezclas de inmersión. Ello permitiría determinar los alcances de aplicabilidad del método en función de los parámetros mencionados, pues el desarrollo de técnicas de caracterización de sistemas es sumamente importante.

En segundo lugar, un trabajo interesante derivado del presente, es estudiar la continuidad de los solventes utilizados, pues se mostró que bajo algunas condiciones de concentración de las especies componentes de la mezcla, éstas resultan inhomogéneas. Estudiar las características de las heterogeneidades y de su formación pues existe escasa referencia de tal hecho.

## 6. Anexos

### 6.1. Protocolo de limpieza de material (portamuestras para dispersor de luz y almacenaje de muestras)

Reactivos utilizados:

- a. .- Agua tridestilada, marca American
- b. .- Detergente biodegradable , en solución en agua destilada, marcaalconox a 9.14 g/L

Procedimiento seguido:

- a. .- Se enjuagó con agua del grifo los recipientes a lavar, por al menos un minuto al chorro de agua del grifo
- b. .- Se llenaron los recipientes hasta la mitad con la solución jabonosa y se agitaron manualmente durante 1 minuto
- c. .- Se enjuagaron los recipientes con agua del grifo a chorro, durante 2 minutos
- d. .- Se llenaron los recipientes con la solución jabonosa y se sonicaron tapados en el sonicador (Fisher scientific FS60D) durante una hora a 40°C.
- e. .- Se enjuagaron cada uno de los recipientes con agua corriente durante 2 minutos
- f. .- Cada uno de los recipientes fueron enjuagados 3 veces con agua destilada, tapando y agitando manualmente
- g. .- Se llenaron los recipientes con agua tridestilada, se sonicaron tapados, durante 1 hora a 40°C
- h. .- Se sacudieron y escurrieron los recipientes y se colocaron en el horno (BINDER ED115) durante 12 horas a 50°C

## 6.2. Protocolo de preparación de mezclas de glicerol-agua

Reactivos a utilizados:

- a. .- Agua tridestilada, marca American
- b. .- Etanol absoluto, pureza 99.9 % marca Fermont
- c. .- Filtro de 2  $\mu\text{m}$ , marca Acrodisc
- d. .- Jeringas estériles

Se realizaron mezclas de glicerol-agua, bajo el siguiente procedimiento:

- a. .- Dentro de frascos de cultivo Kimax de 50 ml lavados según el protocolo 6.1 , se agregó la cantidad correspondiente de glicerol , pesando en una balanza OHAUS Pioneer utilizando jeringas estériles
- b. .- A una jeringa estéril llena de agua se le montó el filtro ya mencionado y de esta forma se agregó la masa correspondiente de agua al frasco
- c. Posteriormente se selló con parafina (PARAFILM “M”)
- d. .- Se agitaron las mezclas suavemente de forma manual durante 5 minutos cada frasco
- e. .- La mezclas se sonicaron en el sonicador (Fisher scientific FS60D) las durante 5 minutos

## 6.3. Protocolo de preparación de mezclas de etanol-glicerol

Reactivos a utilizados:

- a. .- Glicerol ACS, pureza de 99.9 % marca Fermont
- b. .- Etanol absoluto, pureza 99.9 % marca Fermont

- c. .- Jeringas estériles

Se realizaron mezclas de etanol glicerol, bajo el siguiente procedimiento:

- a. .- Dentro de frascos de cultivo Kimax de 50 ml lavados según el protocolo 6.1, se agregó la cantidad necesaria de glicerol , pesando en una balanza OHAUS Pioneer utilizando jeringas estériles
- b. .- En segundo lugar se agregó la masa correspondiente de etanol, utilizando una jeringa esteril y tapando inmediatamente el frasco con el fin de minimizar la evaporación, posteriormente sellándolo con parafina (PARAFILM “M”)
- c. .- Se agitaron las mezclas suavemente de forma manual durante 5 minutos cada frasco
- d. .- Las mezclas se sonicaron en el sonicador (Fisher scientific FS60D) las mezclas durante 5 minutos

#### **6.4. Protocolo de preparación de la suspensión madre en agua**

Reactivos utilizados para la preparación:

- a. .- Agua tridestilada, marca American
- b. .- Bolsas limpias, selladas, con hielo en el interior
- c. .- Filtro de  $2\mu\text{m}$  marca Acrodisc
- d. .- Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , sintetizadas por César Márquez en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por hidrólisis y condensación de tertaetil ortosilicato.
- e. .- Jeringa estéril de 10 mL

La suspensión madre se realizó a concentración de 3.2766 g/L, de la siguiente forma:

- a. .- En un frasco de cultivo, marca kimax de 50 mL, seco y lavado según el protocolo en 6.1 se preparó la suspensión: Se colcó el recipiente en una balanza marca Ohaus Pioneer, tarando y colocando nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en polvo
- b. .- Posteriormente se agrego agua tridestilada, con la jeringa con el filtro acoplado, poco a poco, agitando periodicamente mientras se vació en el recipiente la totalidad del volumen correspondiente de agua
- c. .-. Se selló el frasco con parafina (PARAFILM “M”) y se colocó en agitación durante 30 minutos a velocidad media en un agitador magnético (DLAB MS7-H550-S).
- d. .- La suspensión se sonicó durante una hora en el sonicador (Fisher scientific FS60D), a temperatura ambiente
- e. .- Debido a la agitación el agua del sonicador se calentó por lo que con bolsas selladas con hielo se enfrio el agua del sonicador hasta alcanzar los 20°C
- f. .- Se coloco otra hora la suspension en sonicación.
- g. .-Se repitieron los pasos e y f una vez mas

## 6.5. Protocolo de preparación de la suspensión madre en etanol

Reactivos utilizados para la preparación:

- a. .- Etanol absoluto 99.9%, marca Fermont
- b. .- Nanopartículas de SiO<sub>2</sub> sintetizadas por César Márquez en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por hidrólisis y condensación de tertaetil ortosilicato.

La suspensión madre se realizó a concentración de 5.59 g/L, de la siguiente forma:

- a. .- En un frasco de cultivo, marca kimax de 50 mL, seco y lavado según el protocolo en 6.1 se preparó la suspensión: Se colcó el recipiente en una balanza marca Ohaus Pioneer, tarando y colocando nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en polvo

- b. .- Posteriormente se agrego etanol, poco a poco, agitando periodicamente mientras se vació en el recipiente la totalidad del volumen correspondiente de etanol, cuidando que el tiempo que permanecia el frasco abierto fuera el menor posible pues al trabajar con etanol los efectos de evaporacion son crícos.
- c. .-. Se selló el frasco con parafina (PARAFILM “M”) y se colocó en agitación durante 30 minutos a velocidad media en un agitador magnético (DLAB MS7-H550-S).
- d. .- La suspensión se sonicó durante una hora en el sonicador (Fisher scientific FS60D), a temperatura ambiente

## **6.6. Protocolo de preparación de suspensiones en mezclas de glicerol-agua y etanol-glicerol**

- a. .- En recipientes lavados según el protocolo de limpieza (6.1) se colocó mezcla de la preparada según el protocolo (6.2 y 6.3), controlando el volumen y pesando
- b. .- Posteriormente se agregó suspensión madre al recipiente, en proporción en volumen de 1:10 respecto a la mezcla
- c. .- Se agitó suavemente de forma manual el recipiente durante 5 minutos
- d. .- Se sonicaron las suspensiones durante media hora (sonicador marcaa Fisher scientific FS60D)

## **6.7. Protocolo de medición del índice de refracción para fluidos**

Con el fin de determinar el índice de refracción de las mezclas a utilizar, así como analizar del comportamiento de dicha propiedad respecto a la proporción en la composición de las sustancias, en un refractometrpo Metter Toledo RE40D.

- a. .- Primeramente es importante asegurarse que el refractómetro se encuentre correctamente calibrado y en condiciones óptimas de funcionamiento. Para medir índice de refracción a  $20^{\circ}\text{C}$  , se utiliza el metodo 7-Polimero para realizar las mediciones
- b. .- Se limpió receptaculo de muestra del refractómetro con etanol y toallitas para usos delicados
- c. .- Se colocaron 0.4 mL de agua triestilada dentro del receptáculo de muestra del refractometro, con el fin de corroborar la correcta medición del aparato.
- d. .- Se colocaron 0.4 mL del líquido a determinar el índice de refracción, y se tomó la lectura corespondiente
- e. .- Posteriormente se vació líquido de la muestra colocada en el refractómetro y e limpió, en este caso con etanol y toallitas de usos delicados.

## **6.8. Protocolo para medir transmitancia de mezclas líquidas en el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 45**

- a. Se enjuagaron las cubetas de cuarzo del espectrofotometro utilizando etanol, escurriendolas y repetitiendo 5 veces agitando vigorosamente cada vez
- b. Posteriormente se escurieron sobre una toallita de usos delicados para que absorba el etanol que puede haber quedado en ella
- c. Se llena una cubeta con el solvente de referencia utilizado y otro con la suspension de interes con una micropipeta, teniendo cuidado de no manchar las caras.
- d. Se limpió la parte exterior de las cubetas con etanol y toallitas para usos delicados, con el fin de que quede lo mas limpia posible
- e. Se corrió el autozero, con el fin de establecer una linea base pera las mediciones

- f. Se llevan a cabo las mediciones utilizando el metodo RIP, seleccionando las longitudes de onda de interés y duración de estas, siempre solocando una referencia (puede ser en este caso agua, etanol o la mezcla correspondiente a la suspension).

### **6.9. Protocolo de medición de dispersión dinámica de luz, con el dispersor de luz Brookhaven BI-200SM para suspensiones coloidales de dióxido de silicio en mezclas a diferentes proporciones de glicerol-agua y etanol-glicerol**

Con el proposito de obtener la intensidad promedio dispersada por una suspension coloidal, asi como obtener la funcion de correlacion corespondiente bajo el modelo RGD, con el fin de deteminar el comportamiento global de los sistemas suspendidos en solventes con indice de refraccion diferentes, se hizo lo siguiente:

- a. - Se filtró el decalín del baño en el que se esta inmersa la muestra con el fin de eliminar cualquier rastro de polvo en el.
- b. - Posteriormente el baño térmico se programo a la temperatura deseada y se activo la bomba encargada de filtrarlo.
- c. - Con el fin de eliminar algun tipo de suciedad adherida a la pared del portamuestras, este se limpia con alcohol etílico y toallitas para usos delicados
- d. - Posteriormente se coloco el portamuestras dentro del baño del dispersor de luz, dejandose termalizar durante 10 minutos
- e. - Se ajustó el portamuestras dentro del dispersor, para que el haz de luz impacte en este de forma perfectamente perpendicular
- f. - Se fijó la potencia del láser, en este caso en 15 mW, sin filtro y el pinhole a 200 micras, así como los tiempos de medicion estándares para suspensiones coloidales:

First delay 5 microsegundos y last delay 100 milisegundos

- g. .- Se realizó la recopilación de los datos de la intensidad de luz dispersada como función del tiempo, con la correspondiente función de correlación obtenida del ajuste del dispersor.

## 7. Referencias

- 1 Chylek, P., Ramaswamy, V., Ashkin, A. and Dziedzic, J. (1983). *Simultaneous determination of refractive index and size of spherical dielectric particles from light scattering data*. Applied Optics, 22(15), p.2302.
- 2 Yamaguchi, T. (1975). *Refractive Index Measurement of High Refractive Index Glass Beads*. Applied Optics, 14(5), p.1111.
- 3 Berdnik, V. and Loiko, V. (2009). *Retrieval of size and refractive index of spherical particles by multiangle light scattering: neural network method application*. Applied Optics, 48(32), p.6178.
- 4 Wiederseiner, S., Andreini, N., Epely-Chauvin, G. and Ancey, C. (2010). *Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review*. Experiments in Fluids, 50(5), pp.1183-1206.
- 5 Nouri, J., Whitelaw, J., Yianneskis, M (1986). *Investigation of refractive-index matching of continuous and discontinuous phases*. In 3rd international symposium on applications of laser anemometry to fluid mechanics
- 6 Koh, c., Hookham, P., Leal, L. (1994) *An experimental investigation of concentrated suspension flows in a rectangular channel*. Journal of fluid mechanics. 266. pp1-32
- 7 Naval Research Laboratory (2006). *Refractive index determination of biological particles*. Washington, DC, pp.1-9.
- 8 : Wang, Z., Wang, N., Wang, D., Tang, Z., Yu, K. and Wei, W. (2014). *Method for refractive index measurement of nanoparticles*. Optics Letters, 39(14), p.4251.
- 9 Mettler, T. (2001). *Operating instructions Refractometer RE40D/RE50*. Schwerzenbach, Switzerland: Mettler toledo, pp.1-11.

- 10 Swinehart, D. (1962). *Beer-Lambert Law*. Journal of Chemical Education, 39(7), p.333.
- 11 Hplc.chem.shu.edu. (2018). *Beer-Lambert Law*. [online] Available at:  
<http://hplc.chem.shu.edu/NEW/Undergrad/MolecSpectr/Lambert.html> [Accessed 16 Aug. 2018].
- 12 Swinehart, D. (1962). *The Beer-Lambert Law*. Journal of chemical education, 39(7), pp.333-335.
- 13 Acuña, H. (n.d.). *Dispersión de luz en materia condensada blanda*. In: L. Yeomans, R. Cesar, R. Erika, I. Ramon, A. Martinez, A. Maldonado, R. Lopez, M. Martinez, L. Carrasco, A. Garcia, J. Tanori and H. Acuna, ed., *Métodos y herramientas para el estudio de la materia condensada blanda*. Hermosillo, Sonora, Mexico: Universidad de Sonora, pp.146-171.
- 14 Bohren, C. and Huffman, D. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*. New York: Wiley, pp.3-11.
- 15 Dhont, J. (1996). *An introduction to dynamics of colloids*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, pp.1-170.
- 16 Takamura, K., Fischer, H. and Morrow, N. (2012). *Physical properties of aqueous glycerol solutions*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 98-99, pp.50-60.
- 17 Alkindi, a. and Al-Wahaibi, Y. (2008). *Physical propertis (Density, excess molar volume, viscosity, surface tension and refractive index) of ethanol + glycerol*. Journal of chemical engineering, 53, pp.2793-2796.