



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS CARACTERIZACIÓN Y AUTO-ENSAMBLADO EN CUASI 2D
DE PARTÍCULAS COLOIDALES DE SÍLICE**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

SAMUEL LÓPEZ GODOY



MÉXICO, CDMX.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS

VOCAL: Profesor: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

SECRETARIO: Profesor: ANNA KOZINA

1er. SUPLENTE: Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

2° SUPLENTE: Profesor: SALVADOR GUADALUPE HERNANDEZ VARGAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

ANNA KOZINA

SUSTENTANTE:

SAMUEL LÓPEZ GODOY

Agradecimientos

- A DGAPA UNAM PAPIIT (claves de los proyectos: IA100217 y IN100619) por el apoyo económico.

Resumen

En este trabajo se buscó optimizar las condiciones para obtener partículas coloidales modelo y el procedimiento de preparación de muestra de una suspensión coloidal en cuasi 2D que permita estudiar el auto-ensamblado de partículas coloidales. Especialmente, se tiene interés en un sistema modelo que permita estudiar, a través de Microscopía Óptica de Fluorescencia, la atracción por exclusión de volumen en 2D. Para ello es necesario contar con partículas fluorescentes, de tamaño suficientemente grande para ser visualizadas por Microscopía Óptica de Fluorescencia, con bajo índice de polidispersidad, cuya superficie sea fácil de modificar químicamente con la finalidad de controlar las interacciones entre partículas. Las partículas de sílice cumplen con estas características si son teñidas con un fluoróforo.

Se empleó el método de Stöber para sintetizar partículas de sílice, utilizando adición continua de monómero en un sistema semi-batch. Con la finalidad de conocer las condiciones en las cuales se obtiene el mayor tamaño de partícula se estudió el efecto de variar diferentes condiciones de la síntesis y se logró obtener un tamaño cercano a 900 nm. Posteriormente, a estas condiciones se sumaron las necesarias para sintetizar partículas fluorescentes. Se obtuvieron partículas de sílice teñidas en su volumen con Rodamina B Isotiocianato y con Fluoresceína Isotiocianato que ofrecen la resolución óptica suficiente para visualizarlas en Microscopía Óptica.

Se obtuvo el método de preparación de muestra apropiado para modelar sistemas en 2D. Para ello se utilizó en primer lugar partículas comerciales más grandes y se confirmó que el método empleado resulta adecuado para reproducir modelos ya reportados. Posteriormente, se modelaron sistemas en cuasi 2D con las partículas fluorescentes y se confirmó que resultan en modelos consistentes con lo predicho en la literatura. Se confirmó que se puede mezclar partículas de dos tamaños diferentes teñidas con dos fluoróforos diferentes y la resolución que ofrece la fluorescencia de este sistema es adecuada para su análisis. Lo anterior permitirá en futuros trabajos

estudiar la atracción por exclusión de volumen en mezclas ternarias de partículas.

Contenido

1	Introducción	16
2	Marco Teórico	19
2.1	Auto-ensamblado de partículas esféricas	19
2.1.1	Interacciones entre partículas coloidales y comportamiento de fase	19
2.1.2	Caracterización de la estructura de un sistema en 2D	26
2.1.3	Comportamiento de fase en 2D	30
2.2	Síntesis de partículas de sílice	33
2.2.1	Hidrólisis y condensación	34
2.2.2	Crecimiento de partículas	39
2.3	Síntesis de partículas de sílice teñidas con compuestos fluorescentes . .	45
2.3.1	Organosílice	45
2.3.2	Organosílice teñida con compuestos fluorescentes	46
3	Metodología	50
3.1	Síntesis de partículas de sílice esféricas	50
3.1.1	Método de Stöber con adición controlada de TEOS	50
3.1.2	Variaciones de las condiciones de síntesis	51
3.2	Síntesis de partículas fluorescentes	54
3.2.1	Síntesis de partículas fluorescentes teñidas con RBITC	54
3.2.2	Variaciones de las condiciones de síntesis de partículas marcadas con RBITC	54

3.2.3	Síntesis de partículas fluorescentes teñidas con FITC. Variación de parámetros de síntesis	55
3.3	Caracterización de partículas de sílice por Microscopia Electrónica de Barrido	56
3.4	Microscopia óptica	58
3.5	Preparación de muestra para Microscopia Óptica	58
3.6	Caracterización de la estructura de un sistema modelo de partículas en cuasi 2D	59
4	Resultados y Discusión	61
4.1	Partículas de sílice blancas	61
4.1.1	Efecto de la rapidez de adición de solución de TEOS	61
4.1.2	Efecto de la temperatura	64
4.1.3	Efecto de la concentración de catalizador y agua en el tamaño de partícula	65
4.1.4	Efecto de aumentar la concentración de reactivos disminuyendo el volumen del sistema	69
4.1.5	Efecto de la concentración de agua y catalizador sobre el tamaño de partícula en un “sistema concentrado”	70
4.1.6	Efecto de variar la concentración de TEOS	72
4.1.7	Variación de la rapidez de adición de la solución B en un sistema con las condiciones de SNP-21	75
4.1.8	Variación de la concentración de TEOS para SNP-30	76
4.1.9	Resumen de variar condiciones de síntesis	78
4.2	Partículas fluorescentes	80
4.2.1	Partículas teñidas con RBITC	80
4.2.2	Partículas teñidas con FITC	85
4.3	Autoensamblado de partículas coloidales	88
4.3.1	Sistemas en cuasi 2D de partículas hidrofílicas de 3 μm	88
4.3.2	Muestras con partículas fluorescentes teñidas con FITC	92

4.3.3 Mezclas binarias de partículas marcadas con RBITC y con FITC .	95
5 Conclusiones	97
Bibliografía	100

Índice de Figuras

2.1	Comportamiento de fase en 3D para el modelo de esfera dura.	21
2.2	Repulsión estérica entre partículas coloidales.	22
2.3	Atracción por exclusión de volumen: (a) volúmenes de exclusión y (b) traslape de los volúmenes de exclusión.	22
2.4	Potencial de interacción por exclusión de volumen, C_p es la concentración de partículas pequeñas, R_g es el radio de la partícula pequeña y R es el radio de la partícula grande.	23
2.5	Atracción por exclusión de volumen en una mezcla ternaria.	23
2.6	Interacciones de repulsión electrostática.	24
2.7	Autoensamblado en 3D a la izquierda y en cuasi 2D a la derecha.	25
2.8	(a) Vecinos cercanos a una partícula de referencia en un cristal perfecto, (b) función de distribución radial para este sistema.	27
2.9	Distribución radial de partículas en un fluido en 2D.	28
2.10	Función de distribución radial para diferentes fases.	29
2.11	Función de orden orientacional hexagonal $g_6(r)$ para un sistema de partículas de diámetro σ	30
2.12	Comportamiento de fase en 2D de acuerdo con la teoría KTHNY.	31
2.13	Estructura química de la sílice. En color morado se muestran los átomos de sílice, rojo los átomos de oxígeno y en blanco los átomos de hidrógeno.	33
2.14	Estructura del TEOS.	34
2.15	Primera reacción de hidrolisis de un grupo etoxi en una molécula de TEOS.	35

2.16	Condensación de una molécula hidrolizada con una segunda molécula de monómero. R denota un átomo de hidrógeno o un grupo etil.	36
2.17	Primera racción de hidrolisis un grupo etoxi de una molécula de TEOS catalizada por una base.	37
2.18	Condensación de dos monómeros en el caso del desplazamiento de un grupo hidroxilo y de un grupo etoxi como lo indica la figura. R puede ser hidrógeno o un grupo etil.	38
2.19	Modelo de crecimiento de partículas por adición de monómero.	40
2.20	Modelo de crecimiento de partículas por agregación.	42
2.21	Crecimiento de partícula a través de la adición de partículas primarias, el resultado es una partícula fractal.	42
2.22	Estructura química del APTES.	46
2.23	Estructuras de: (a) isómeros 5-RBITC y 6-RBITC y (b) FITC.	47
2.24	Estructura de (a) RBITC y (b) FITC ligados a la partícula a través de APTES.	48
2.25	Estructura de (a) RBITC y (b) FITC ligados a la partícula a través de APTES formando parte de la estructura de organosílice.	49
3.1	Esquema del montaje de síntesis.	51
3.2	Representación del depósito de la muestra seca sobre el cilindro de aluminio para la visualización SEM.	56
3.3	(a) Medición del radio de partícula en Digimizer, (b) Distribución de tamaños de partículas de sílice.	57
3.4	(a) Sistema para silanizar la superficie de vidrios y (b) superficie hidrofóbica de un vidrio modificado.	59
3.5	(a) Prensa mecánica para aplastar la celda en cuasi 2D y (b) muestra en cuasi 2D.	60
3.6	Localización de los centros de partícula en IDL.	60

4.1	Imágenes SEM de (a) SNP-11, (b) SNP-1, (c) SNP-10, (d) SNP-9, (e) SNP-8 y (f) SNP-7.	62
4.2	Variación del tamaño de partícula con respecto a la rapidez de adición de TEOS.	63
4.3	Imágenes SEM de las muestras: (a) SNP-1 sintetizada a 25 °C, y (b) SNP-5 y (c) SNP-6 sintetizada a 0 °C. Los cuadros amarillos marcan las partículas fusionadas.	64
4.4	Imágenes SEM de: (a) SNP-12, (b) SNP-1 y (c) SNP-13.	66
4.5	Imágenes SEM de: (a) SNP-7 y (b) SNP-14.	67
4.6	Variación del tamaño de partícula con respecto a: (a) la concentración de catalizador y (b) la concentración de agua. Rapidez de adición solución de TEOS de 213 mL/h.	68
4.7	Imágenes SEM de: (a) SNP-7, (b) SNP-17 y (c) SNP-18.	70
4.8	Imágenes SEM de: (a) SNP-19, (b) SNP-20, (c) SNP-18, (d) SNP-21, (e) SNP-22 y (f) SNP-23.	71
4.9	Variación del tamaño de partícula en un “sistema concentrado” con respecto a: (a) la concentración de catalizador y (b) la concentración de agua. Las líneas punteadas son guía a la vista.	73
4.10	Imágenes SEM de: (a) SNP-24, (b) SNP-25, (c) SNP-21, (d) SNP-26 y (e) SNP-27.	73
4.11	Variación del tamaño de partícula con respecto a la concentración de TEOS. La línea punteda es guía a la vista.	74
4.12	Imágenes SEM de: (a) SNP-32, (b) SNP-31, (c) SNP-30, (d) SNP-29, (e) SNP-28 y (f) SNP-21.	75
4.13	Variación del tamaño de partícula con respecto a la rapidez de adición de solución de TEOS. La línea punteada es guía a la vista.	77
4.14	Imágenes SEM de: (a) SNP-34 y (b) SNP-35.	78
4.15	Diagrama de flujo de la secuencia de las variaciones a las condiciones de síntesis.	80

4.16 Imágenes SEM de: (a) OSR-1, (b) OSR-2 y (c) OSR-3.	81
4.17 Imágenes SEM (izquierda) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia de: (a) y (b) OSR-4, (c) y (d) OSR-5, (e) y (f) OSR-6.	83
4.18 Imágenes (a) SEM y (b) de Microscopía Óptica de Fluorescencia de OSR-7.	84
4.19 Imágenes SEM (arriba) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia (abajo) de: (a) y (d) OSF-1, (b) y (d) OSF-2, (c) OSF-3.	86
4.20 Imágenes SEM (arriba) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia (abajo) de: (a) OSF-4, (b) OSF-5, (c) - (e) OSF-6. (e) Corresponde al aumento sobre la región de interés marcada en (d).	87
4.21 Imágenes SEM (arriba) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia (abajo) de: (a) y (c) OSF-7, (b) y (d) OSF-8.	88
4.22 Imágenes de Microscopía Óptica en campo claro de partículas de sílice con fracciones de área: (a) 0.33, (b) 0.50, (c) 0.71, (d) 0.72 y (e) 0.77. . .	90
4.23 (a) Función de distribución radial, el eje horizontal ha sido desplazado para mejorar la calidad. (b) Función de orden orientacional para sistemas con diferentes fracciones de área ocupada por partículas.	91
4.24 Localización en IDL de partículas de sílice teñidas con FITC.	93
4.25 Muestras en cuasi 2D de partículas de sílice teñidas con FITC con frac- ciones de área: (a) $\phi = 0.003$, (b) $\phi = 0.02$, (c) $\phi = 0.03$, (d) $\phi = 0.06$, (e) $\phi = 0.13$ y (f) $\phi = 0.16$	94
4.26 Función de distribución radial para diferentes fracciones de área en ex- perimentos con partículas fluorescentes.	95
4.27 Muestras en cuasi 2D de una mezcla binaria compuesta por partículas OSR-7 y OSF-8.	96

Índice de Tablas

2.1	Clasificación de sistemas dispersos de acuerdo con el estado de agregación de sus fases.	19
3.1	Variación de la rapidez de adición de solución B.	51
3.2	Variación de la concentración de catalizador y agua.	52
3.3	Aumento de las concentraciones de reactivos al disminuir el volumen total en las condiciones de SNP-7.	52
3.4	Variación de la concentración de catalizador y agua para las condiciones de SNP-18.	53
3.5	Variación de la concentración de TEOS para las condiciones de SNP-21.	53
3.6	Variación de la rapidez de adición de solución B con las condiciones de SNP-21.	53
3.7	Variación de la concentración de TEOS con las condiciones de SNP-30.	54
3.8	Variaciones al sistema de síntesis de partículas teñidas con RBITC.	55
3.9	Variaciones al sistema de síntesis de partículas teñidas con FITC.	56
4.1	Resultados de variar la rapidez de adición de la solución B	63
4.2	Resultados de variar la temperatura.	65
4.3	Resultados de variar la concentración de catalizador en la solución A.	67
4.4	Resultados de variar el volumen total de etanol a partir de la solución A.	69
4.5	Resultados de variar la concentración de catalizador en la solución A en un “sistema concentrado”.	71
4.6	Resultados de variar la concentración de TEOS en la solución B.	74

4.7	Resultados de variar la rapidez de adición de la solución B en un “sistema concentrado”.	76
4.8	Resultados de aumentar la concentración de TEOS disminuyendo el volumen de etanol en la solución B.	78
4.9	Resultados de la variación del método para sintetizar partículas marcadas con RBITC.	81
4.10	Resultados de la variación del método para sintetizar partículas marcadas con FITC.	85

Lista de símbolos y abreviaturas

ΔG_c : cambio de energía de nucleación crítica

ΔG_D : Cambio de energía libre de activación de difusión

ω : Desviación estándar

ϕ : Fracción de área ocupada por partículas

Ψ_6 : Parámetro de orden hexagonal

ρ : Densidad numérica de partículas

σ : Diámetro de partícula

$\theta_{m,j}$: Ángulo que existe entre un eje de referencia y la línea trazada entre el centro de la partícula de referencia y el de su partícula vecina j

$\varphi_{6,k}$: Parámetro de orden hexagonal local

ζ : Potencial electrostático zeta de partículas en suspensión

A : Amplitud de una curva Gaussiana

C_0 : Concentración inicial de monómero

$g(r)$: Función de distribución radial

$g_6(r)$: Función de orden hexagonal

J : Rapidez de nucleación

J_D : Rapidez de nucleación inicial

k_B : Constante de Boltzman

K_h : Constante de rapidez de hidrólisis

K_p : Constante de rapidez de polimerización

R : Radio de una partícula

r : Distancia desde el centro de una partícula

R_p : Radio promedio de partícula en una muestra

T : Temperatura

V_D : Volumen de disponible

V_E : Volumen de exclusión

V_T : Volumen traslapado

2D: Dos dimensiones

3D: Tres dimensiones

APTES: (3-aminopropil)trióxido de silano

Cuasi 2D: Cuasi dos dimensiones

DCDMS: Diclorodimetilsilano

FITC: Fluoresceína isotiocianato

KTHNY: Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young

OSF: Partículas de organosílice fluorescente teñida con FITC

OSR: Partículas de organosílice fluorescente teñida con RBITC

PDI: Índice de polidispersidad

PMMA: Polimetilmetacrilato

RBITC: Rodamina B Isotiocianato

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SNP: Partículas de sílice blancas

TEOS: Tetraetilortosilicato

Capítulo 1

Introducción

Un sistema coloidal es una mezcla de dos sustancias que se encuentran en dos fases distintas. Una de estas fases se encuentra dispersa en otra que es llamada fase continua. Las dos fases se pueden encontrar en diferente o igual estado de agregación. Se considera que un sistema es coloidal cuando las partículas que conforman a la fase dispersa tienen un tamaño alrededor de 10 - 10,000 nm. Estos sistemas resultan de gran importancia debido a que se encuentran presentes en la vida diaria en productos naturales y sintéticos. Además, a menudo son utilizados como modelo a nivel mesoscópico para entender sistemas más pequeños como atómicos o moleculares.

Uno de los fenómenos más interesantes en la fisicoquímica de sistemas dispersos es el auto-ensamblado de las partículas coloidales, que se refiere a la formación de estructuras debido a las interacciones débiles entre partículas como unidades de construcción. La organización de estas unidades de construcción depende fuertemente de sus interacciones, las cuales, a su vez, están enlazadas con las características de la superficie de las partículas.

Uno de los modelos más utilizados para estudiar el auto-ensamblado, es el modelo de esfera dura. Este modelo asume que no existen interacciones entre partículas a ninguna distancia entre ellas con la excepción de la distancia a la que se tocan en donde la energía potencial de interacción tiende al infinito. Este modelo se enriquece cuando al sistema se introduce la interacción atractiva entre partículas por exclusión de volumen. Esta interacción tiene lugar cuando en el sistema disperso se introduce un componente cuyo tamaño de partícula es mucho menor que el de las partículas que ya estaban presentes. Termodinámicamente el sistema se encuentra favorecido cuando

las partículas grandes se agregan. En mezclas binarias con partículas de dos tamaños diferentes la introducción de un tercer componente de menor tamaño ocasiona que la atracción por exclusión de volumen promueva la formación de dos tipos de cristales, cada uno conformado por un tamaño de partícula diferente. Una de las motivaciones de este trabajo es lograr las condiciones adecuadas para modelar un sistema que permita estudiar este fenómeno ahora en cuasi dos dimensiones. Por lo tanto, es muy útil contar con partículas cuya superficie pueda ser funcionalizada con la finalidad de controlar las interacciones.

Las partículas de sílice son comunmente utilizadas como sistemas modelo en la física de materia condensada blanda. Debido a que es posible controlar las interacciones entre las partículas, se pueden estudiar diversos fenómenos físicos tales como la cristalización, gelación, agregación, entre otros. La síntesis de Stöber nos permite obtener partículas de sílice esféricas, sin embargo, el tamaño final de partícula se encuentra en el rango nanométrico. A pesar de que existen numerosos estudios sobre esta síntesis, los resultados reportados no siempre son reproducibles. Existe más de un modelo para explicar el crecimiento de partículas, y cada uno tiene evidencia experimental a su favor. Por lo tanto, no se tiene total claridad en cuanto al mecanismo de crecimiento de partícula en este proceso. Por lo cual, aún hace falta explorarlo más a detalle. En este trabajo se realizan variaciones a la síntesis de Stöber con la finalidad de aumentar el tamaño de partícula y entender cómo diversas condiciones de la síntesis afectan el tamaño final y su distribución. De igual manera se realiza una variación a este método para obtener partículas fluorescentes.

Una de las técnicas más utilizadas para estudiar este tipo de sistemas es la Microscopia Óptica. Esta técnica permite estudiar los arreglos estructurales que presenta un sistema de partículas coloidales a bajas o altas concentraciones. Para utilizarla es necesario contar con partículas de tamaño lo suficientemente grande de manera que la resolución del equipo permita un análisis claro. También, se puede estudiar el movimiento Browniano de las partículas, lo que quiere decir, su dinámica. Para obtener mejor resolución se puede utilizar Microscopia Óptica en Fluorescencia. Para esto es necesario que las partículas contengan algún compuesto fluorescente.

Por lo tanto en este trabajo se busca encontrar las condiciones de síntesis adecuadas para obtener partículas de sílice teñidas con compuestos fluorescentes de

tamaño suficiente para que se puedan resolver por Microscopia Óptica de Fluorescencia. Además, también se tiene como objetivo encontrar el procedimiento adecuado de preparación de una muestra en cuasi dos dimensiones lo que permita estudiar el fenómeno de atracción por exclusión de volumen.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Auto-ensamblado de partículas esféricas

2.1.1 Interacciones entre partículas coloidales y comportamiento de fase

Un sistema coloidal es un sistema heterogéneo que se compone por al menos dos fases, una de estas fases se considera continua. La otra fase se considera discontinua y se encuentra dispersa dentro de la fase continua [1, 2]. Cada una de las fases que componen el sistema se puede encontrar en cualquiera de los tres estados de agregación: sólido, líquido o gaseoso. De acuerdo al estado de agregación los sistemas coloidales se pueden clasificar como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Clasificación de sistemas dispersos de acuerdo con el estado de agregación de sus fases.

Fase continua	Fase dispersa	Nombre
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Líquido	Gas	Espuma
Sólido	Líquido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Suspensión sólida
Sólido	Gas	Espuma sólida
Gas	Líquido	Aerosol líquido
Gas	Sólido	Aerosol sólido

En la vida diaria los coloides representan una gran importancia, ya que se encuentran en casi todos los productos de la vida diaria. En la producción de alimentos, polímeros, pinturas, esmaltes, catalizadores, cosméticos, entre otros, los sistemas dis-

persos juegan un papel primordial. Además de la relevancia que tienen estos sistemas en los procesos industriales, también existe una importancia debida que están presentes en la naturaleza, como por ejemplo la niebla o de polvo en el aire (el humo), entre otros ejemplos. Por lo cual, resulta de gran interés conocer el comportamiento de estos sistemas. Las propiedades macroscópicas que tienen las dispersiones, tales como conductividad, viscosidad, propiedades ópticas, entre otras, dependen en gran medida de sus características microscópicas, como composición, estructura y dinámica.

Además de todo lo anterior, las suspensiones pueden ser utilizadas como sistemas modelo, que permitan estudiar fenómenos básicos como la cristalización, la gelación, mecanismos de auto-ensamblado. La utilidad de los sistemas coloidales como sistemas modelo resulta de la semejanza que tienen con sistemas atómicos y moleculares. Algunas de las semejanzas que estos sistemas tienen son el movimiento térmico y las interacciones que existen entre sus constituyentes. Estas dos características resultan en que un sistema coloidal se pueda encontrar en diferentes fases que se distinguen por su estructura y dinámica. Mientras que en un fluido coloidal existe mucho espacio entre partículas y estas pueden moverse con casi total libertad, en un sólido coloidal las partículas se encuentran muy cercanas unas de otras y al estar encerradas por sus vecinos su libertad de moverse es menor. En gran parte la estructura de una suspensión coloidal depende de las interacciones entre las partículas. La energía potencial de interacción entre partículas, o el potencial de interacción, el cual puede ser atractivo, repulsivo, o una combinación de ambos. La interacción entre partículas resulta en cierto arreglo de ellas, que se refiere a la formación de estructuras con las partículas como unidades de construcción. Esto se conoce como el auto-ensamblado coloidal.

Los sistemas de partículas con el potencial de interacción de esfera dura son de los más simples y mejor estudiados[1, 3]. El modelo de esfera dura asume que no existen interacciones entre partículas siempre que estas no se acerquen lo suficiente para tocarse. Esto quiere decir que el potencial de interacción es cero para cualquier distancia desde el centro de una partícula, a excepción de la distancia equivalente a dos radios de partícula. A la distancia en que dos partículas se tocan el potencial tiende al infinito, lo que quiere decir que se repelen. Las consideraciones de este sencillo modelo permiten obtener un esquema que describe el comportamiento de fase en suspensiones coloidales con la interacción puramente repulsiva, y con ello predecir la estructura y dinámica que un determinado sistema tendrá a diferentes fracciones de

volumen [1, 3, 4, 5]. Como se observa en la Figura 2.1, un sistema de esferas duras a baja concentración de partículas, se encuentra como un fluido. Si la concentración de partículas aumenta, se llegará a una región de coexistencia entre la fase fluida y la fase sólida. Después de esta región de coexistencia se encuentra la fase completamente sólida. En la fase sólida cristalina existe un intervalo de fracciones de volúmenes a las cuales el cristal no es estable sino que existe el vidrio. Finalmente, al empaquetar el sistema más, uno encuentra la fase sólida de mayor empaquetamiento, que se caracteriza por ser la fase en donde las partículas ocupan la mayor fracción de volumen posible.

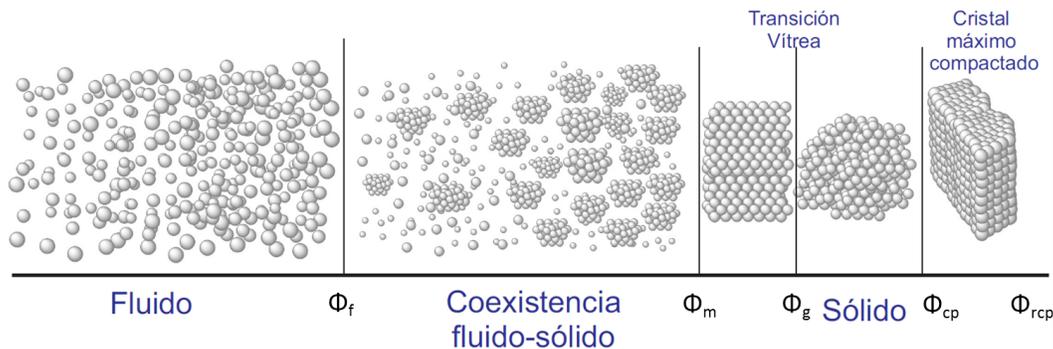


Figura 2.1: Comportamiento de fase en 3D para el modelo de esfera dura.

Este modelo ha sido de gran utilidad cuando se aplica a sistemas coloidales. Para modelar un sistema de esferas duras experimentalmente se suele disminuir las interacciones atractivas entre partículas modificando su superficie con moléculas largas. Esto es la estabilización del sistema por repulsión estérica. Las moléculas largas en la superficie no permiten que las partículas se acerquen debido a que resulta más favorable termodinámicamente que cada molécula ocupe un mayor espacio disponible teniendo así un mayor número de configuraciones posible Figura, 2.2.

El comportamiento de fase de un sistema de esferas duras se enriquece cuando se introducen interacciones atractivas. La atracción por exclusión de volumen es una de las que ha atraído la atención. Esta interacción ocurre cuando existen dos tamaños de partícula, uno mucho más pequeño que el otro. Las partículas grandes tienen un volumen de exclusión V_E dentro del cual no se pueden ubicar los centros de partículas más pequeñas, Figura 2.3. En este caso el volumen excluido reduce el volumen disponible para las partículas pequeñas V_D . Si las partículas grandes se acercan lo suficiente para



Figura 2.2: Repulsión estérica entre partículas coloidales.

traslapar sus volúmenes de exclusión, la aparición de esta región de volumen traslapado V_T aumenta el volumen disponible para las partículas pequeñas. El aumento de volumen disponible para las partículas pequeñas ocasiona que aumente la entropía del sistema lo que hace a este estado termodinámicamente más favorable.

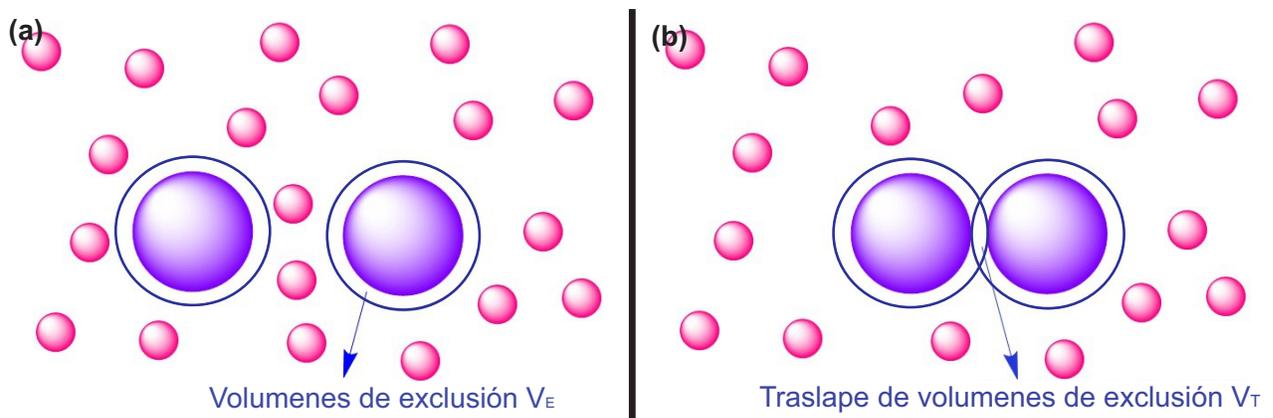


Figura 2.3: Atracción por exclusión de volumen: (a) volúmenes de exclusión y (b) traslape de los volúmenes de exclusión.

Debido a esta atracción, el potencial de esfera dura cambia. En el caso de esferas duras con atracción por exclusión de volumen, se genera un pozo en la curva de potencial de interacción Figura, 2.4. Este pozo indica atracción de partículas y se encuentra a cortas distancias. A largas distancias el potencial de interacción tiende a cero. De igual manera, a la distancia igual a dos radios de partícula el potencial tiende a infinito.

Como componente más pequeño muchas veces se utiliza un polímero de bajo peso molecular. A estos sistemas se les llama mezclas coloide-polímero. En sistemas más

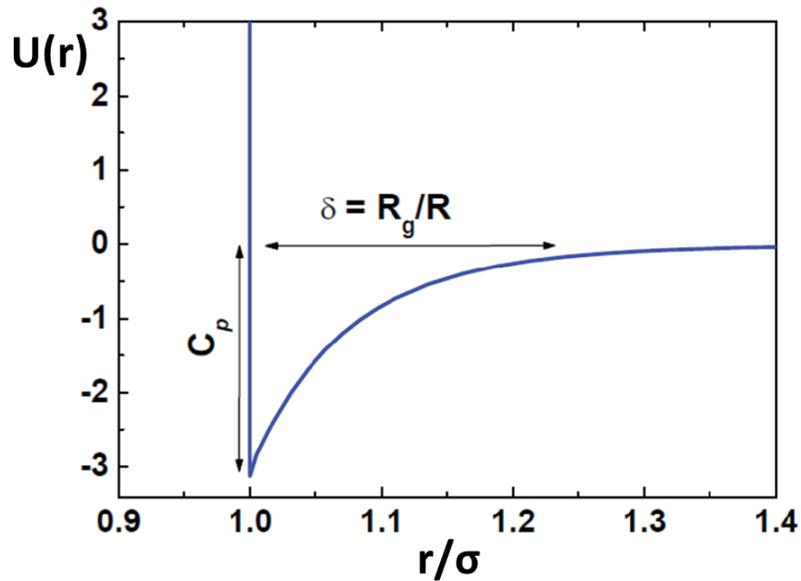


Figura 2.4: Potencial de interacción por exclusión de volumen, C_p es la concentración de partículas pequeñas, R_g es el radio de la partícula pequeña y R es el radio de la partícula grande.

complejos que se componen de la mezcla de partículas con dos tamaños diferentes, se ha encontrado que al incluir un tercer componente en el sistema cuyo tamaño es mucho menor a los otros dos, se presenta la microseparación de fase, cada partícula se agrega con partículas de su mismo tamaño [6]. Este fenómeno se debe a la atracción por exclusión de volumen ocasionada por la presencia del tercer componente. Esta observación abre la puerta al estudio de la cinética, y estructura de la formación de cristales de dos tipos en una mezcla ternaria de partículas.

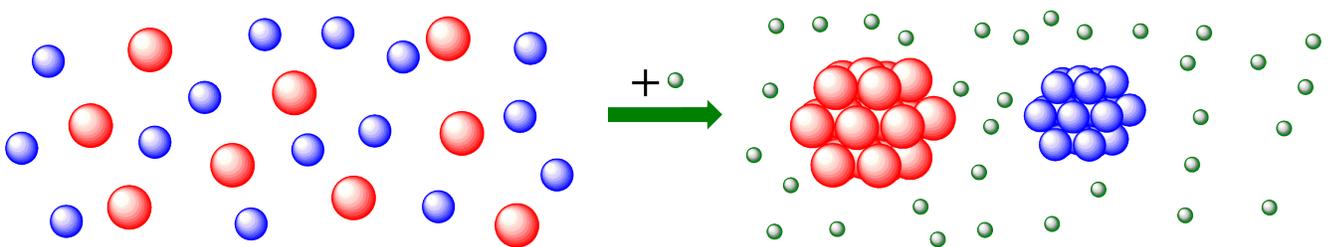


Figura 2.5: Atracción por exclusión de volumen en una mezcla ternaria.

Además de las interacciones descritas anteriormente, las partículas pueden tener otros tipos de interacción[7]. Un ejemplo es la repulsión por carga electrostática debido a los grupos funcionales cargados en su superficie. La carga puede provenir de iones adsorbidos en la superficie o de compuestos iónicos ligados covalentemente a la superficie de la partícula. Esta carga ocasiona que se forme una capa de iones alrededor de las partículas, llamada doble capa eléctrica. Esta genera una diferencia de potencial electrostático que varía con la distancia de la superficie de la partícula. La diferencia de potencial ocasiona que dos partículas se repelan entre ellas al acercarse más que ciertas distancias, Figura 2.6. Por otro lado, tampoco se pueden despreciar interacciones atractivas por fuerzas de Van der Waals, que ocurren debido a fluctuaciones en la nube electrónica de los átomos que construyen a las partículas y que ocasionan una atracción electrostática. Las fuerzas de repulsión electrostática y de atracción de Van der Waals ocasionan que el potencial total sea la suma de ambos potenciales de interacción.

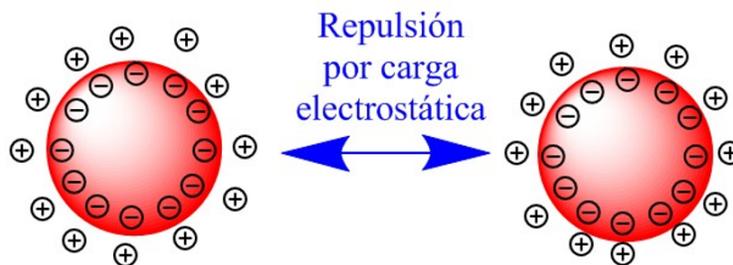


Figura 2.6: Interacciones de repulsión electrostática.

De manera análoga al modelo de esfera dura, se puede modelar un sistema en dos dimensiones que se llama de disco duro. Resulta de gran interés estudiar las similitudes y diferencias en el comportamiento de fase que este modelo tiene con el de esfera dura en tres dimensiones. Por lo tanto, este interés en el estudio del auto-ensamblado de partículas ha llevado a desarrollar técnicas que permiten obtener arreglos deseados para modelar sistemas de estudio. Uno de los intereses más importantes es el comportamiento de fase en dos dimensiones (2D). Sin embargo, experimentalmente no se obtienen sistemas en 2D, pero sí se puede alcanzar un sistema en el que el desplazamiento y las interacciones en una dimensión sean despreciables de modo que se puede considerar que el sistema está en 2D, a este tipo de sistemas se les llama sistemas en cuasi dos dimensiones (cuasi 2D). Las técnicas para alcanzar sistemas en cuasi 2D

son variadas [7]. Especialmente en este trabajo se pretende modelar un sistema de partículas que permita estudiar una mezcla ternaria para 2D que permita conocer si existe atracción por exclusión de volumen en 2D de una manera análoga a lo observado en tres dimensiones (3D) [6]. Experimentalmente se ha estudiado la atracción por exclusión de volumen de partículas en un sistema en donde partículas grandes se encuentran en cuasi 2D, mientras que la presencia de un segundo componente de radio mucho menor ocasiona la atracción por exclusión de volumen, confirmando que estas interacciones pueden ocurrir en este tipo de sistemas [8].

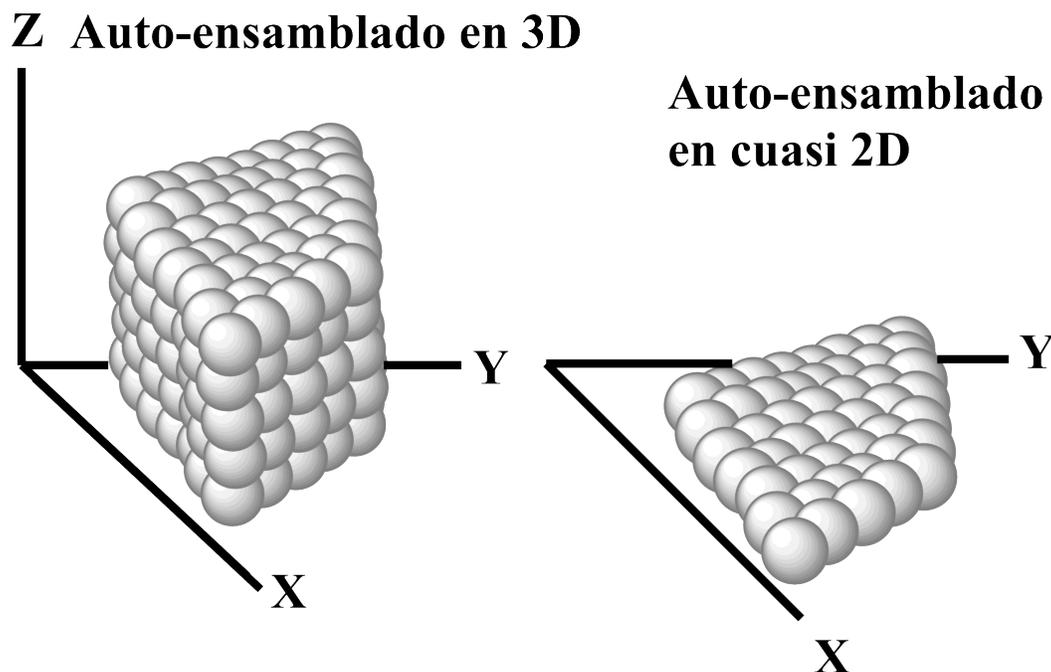


Figura 2.7: Autoensamblado en 3D a la izquierda y en cuasi 2D a la derecha.

Por medio de simulaciones se pueden hacer estudios que permiten predecir la estructura y dinámica de un sistema de disco duro con cierta concentración de partículas. Este tipo de simulaciones son utilizadas para predecir el comportamiento de fase de sistemas en 2D. La caracterización de la estructura en este tipo de sistemas se lleva a cabo como se describe a continuación.

2.1.2 Caracterización de la estructura de un sistema en 2D

Para caracterizar un sistema en 2D principalmente se utilizan dos funciones radiales. La primera es la función de distribución radial $g(r)$ [9, 10, 11]. La función $g(r)$ es descrita por la Ecuación 2.1, en donde ρ representa la densidad numérica de partículas. Los símbolos $\langle \text{ y } \rangle$ representan el promedio de los resultados de aplicar la suma descrita sobre todas las partículas. Esta función describe la probabilidad de encontrar el centro de una partícula a una distancia r .

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \right\rangle. \quad (2.1)$$

Para comprender la manera de interpretar la forma de la curva descrita por esta función se considera el sistema de la Figura 2.8, por simplicidad se trata de un sistema cristalino hexagonal. Se puede observar que se toma una partícula de referencia en color azul. La distancia r parte desde el centro de la partícula de referencia. Al alejarse en r , se encuentran los primeros vecinos que se marcan en color verde, en esta distancia se encuentra un primer máximo para $g(r)$ Figura 2.8. Este máximo en la gráfica de $g(r)$ es un pico muy agudo, lo cual quiere decir que a distancias diferentes a esa existe una muy baja probabilidad de encontrar un centro de partícula. Si la distancia continúa aumentando, se puede notar que se encontrarán los segundos vecinos marcados en color anaranjado y morado. Las distancias a las que se encuentran los segundos vecinos representan otro par de máximos en $g(r)$, que igualmente se observan agudos. De esta manera r continúa aumentando y la $g(r)$ continúa teniendo máximos a las distancias a las cuales se encuentran los siguientes vecinos de la partícula de referencia. También se debe observar que para un cristal como el que se muestra en la Figura 2.8 existen mínimos que representan una probabilidad muy baja de encontrar centros de partículas a esas distancias. Esto último se debe a que también los huecos entre partículas se encuentran ordenados de manera que coinciden con ciertas distancias que corresponden con los mínimos.

A diferencia de un sistema cristalino, en un sistema que no mantiene la misma estructura, a cualquier distancia es posible encontrar un centro de partícula, como se puede observar en la Figura 2.9. Por lo tanto, $g(r)$ no tendrá picos tan agudos como en el caso de un sistema cristalino. Mientras más agudos son los picos para $g(r)$, mayor orden posicional guarda el sistema, como es el caso de un cristal. A medida que la

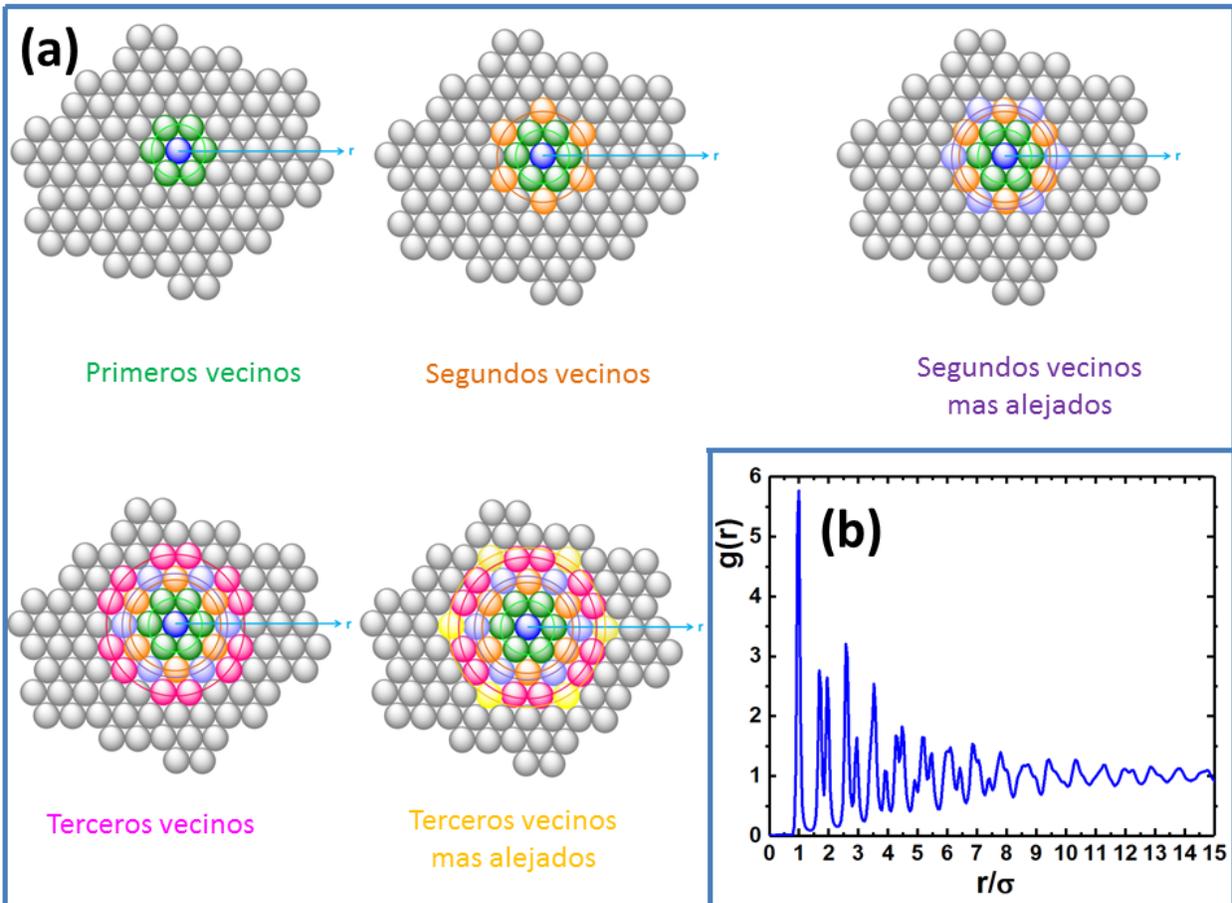


Figura 2.8: (a) Vecinos cercanos a una partícula de referencia en un cristal perfecto, (b) función de distribución radial para este sistema.

función $g(r)$ muestra mayor ancho en los picos, el sistema pierde orden posicional.

La forma de la curva descrita por esta función cambia con la fase en la que se encuentre el sistema, 2.10. Por lo cual, se puede utilizar $g(r)$ para caracterizar la fase en la que un sistema se encuentra. Como se puede notar, para un sólido la función muestra picos muy claros, además de que muestra también mínimos en donde la probabilidad de encontrar un partícula es mínima. Sin embargo, para un líquido el sistema no tiene mínimos cercanos a cero, debido a que es posible encontrar una partícula casi a cualquier distancia. Pero los picos tampoco son tan altos y marcados como en el sólido, por que la probabilidad disminuye debido al desorden posicional o traslacional del sistema. En el caso del sistema gaseoso la función muestra un decaimiento aún mayor, y más rápido llega a uno lo cual indica que a mucho menor distancia se pierde

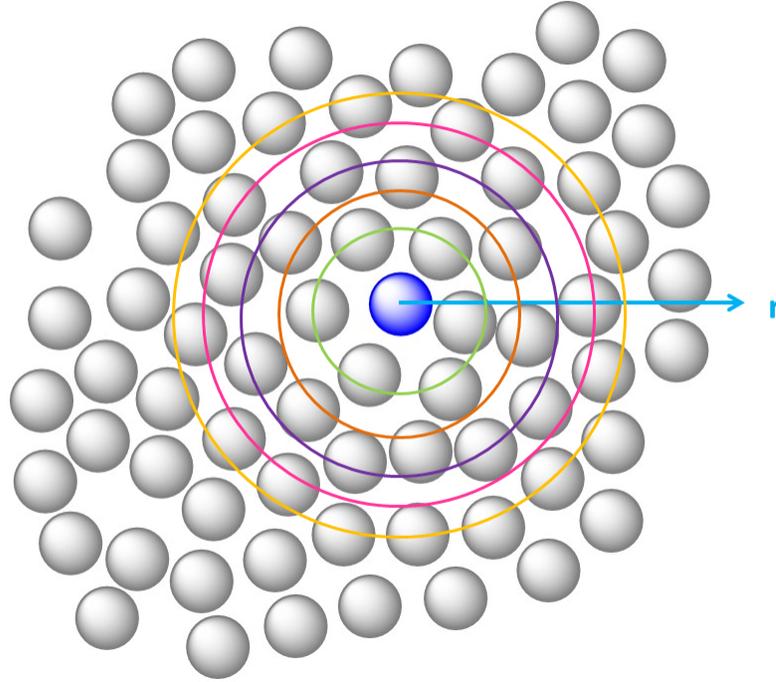


Figura 2.9: Distribución radial de partículas en un fluido en 2D.

el orden posicional.

La segunda función que se obtiene para caracterizar un sistema es la función de orden hexagonal orientacional $g_6(r)$ [9, 10]. Esta función nos indica la probabilidad de que al alejarnos de una partícula se mantenga el orden orientacional de seis vecinos por partícula. La función $g_6(r)$ es descrita por la siguiente ecuación:

$$g_6(r - r') = \frac{\langle \Psi_6^*(r) \Psi_6(r') \rangle}{\langle \rho(r) \rho(r') \rangle}. \quad (2.2)$$

en donde Ψ_6 se define como sigue:

$$\Psi_6(r) = \sum_{k=1}^N \delta(r - r_k) \varphi_{6,k}. \quad (2.3)$$

En la Ecuación 2.3 $\varphi_{6,k}$ representa el parámetro de orden local de una partícula k el cual es calculado con la siguiente ecuación:

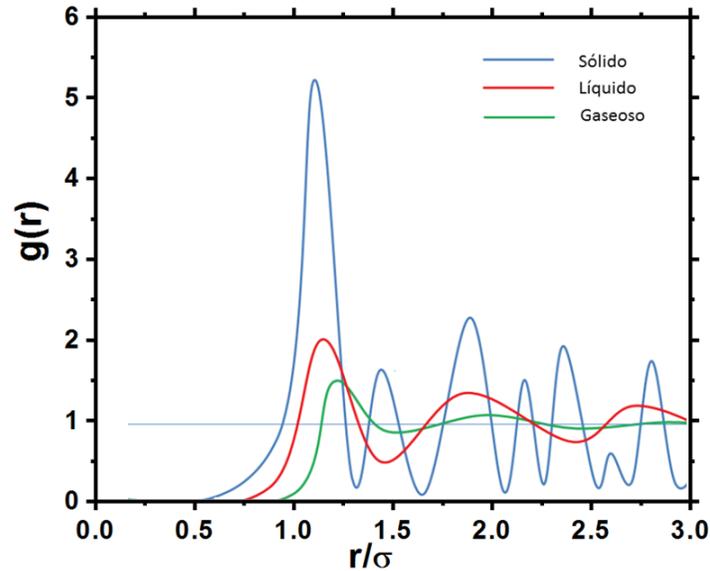


Figura 2.10: Función de distribución radial para diferentes fases.

$$\varphi_{6,k} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \exp(i6\theta_{k,j}). \quad (2.4)$$

Aquí n representa el número de vecinos más cercanos a la partícula k de referencia, $\theta_{m,j}$ representa el ángulo que existe entre un eje de referencia y la línea trazada entre el centro de la partícula de referencia y el de su partícula vecina j .

En la Figura 2.11 se muestra la curva descrita por la función $g_6(r)$. En un sistema cristalino perfecto, esta función es una línea recta que se muestra como la línea punteada azul. Esto es debido a que todas las partículas mantienen un orden hexagonal con 6 vecinos. A medida que el sistema se aleja de la estructura cristalina esta función decae debido a que la probabilidad de encontrar partículas con 6 vecinos disminuye al aumentar la distancia r .

El uso de estas funciones nos permite caracterizar un sistema en cuasi 2D debido a que nos habla del orden que mantiene el sistema, por lo que dependiendo del decaimiento de estas funciones podemos saber si nos encontramos en un sólido ordenado, en un sólido menos ordenado, o en un fluido. Con respecto a $g_6(r)$ para sólidos cristalinos no perfectamente hexagonales la función de orden hexagonal decae debido

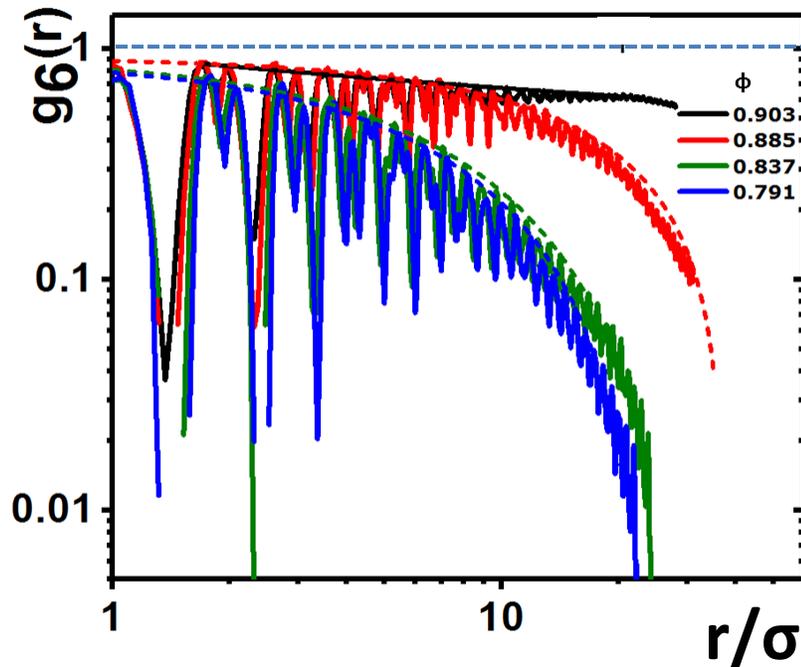


Figura 2.11: Función de orden orientacional hexagonal $g_6(r)$ para un sistema de partículas de diámetro σ .

a que existe la posibilidad de encontrar partículas con un número de vecinos diferente a seis.

2.1.3 Comportamiento de fase en 2D

El comportamiento antes descrito para esfera dura en la Sección 2.1.1 es aplicable a sistemas en tres dimensiones 3D, en el caso de sistemas en dos dimensiones la pérdida de una dimensión ocasiona que el orden de largo alcance no se pueda lograr en un sólido en 2D debido al rompimiento espontáneo de la simetría [12].

En el estado de máximo empaquetamiento en un sistema 2D experimental de partículas esféricas se obtiene un arreglo hexagonal policristalino, lo que quiere decir que cada partícula se encuentra rodeada de seis partículas vecinas, pero los granos de cristal hexagonal se encuentran rodeados de partículas con un número de vecinos que es distinto de seis. Estas partículas son llamadas defectos del cristal [13].

Existen dos teorías acerca de la fusión de un sólido en 2D. La primera es la teoría Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young (KTHNY) [14, 15, 16, 17, 18]. Según la teoría KTHNY la fusión de un sólido ocurre en dos etapas. La primera etapa es la transición de fase sólido-fase hexática. La fase hexática es una fase intermedia entre la fase sólida y la fase líquida, y se caracteriza por mantener el orden orientacional, mientras el orden traslacional se ha perdido. Posterior a esta transición ocurre la transición fase hexática-líquido, en la cual se pierde también el orden orientacional, Figura 2.12. La segunda teoría explica la fusión de la fase sólida en una sola transición, sin pasar por la fase hexática [19, 20].

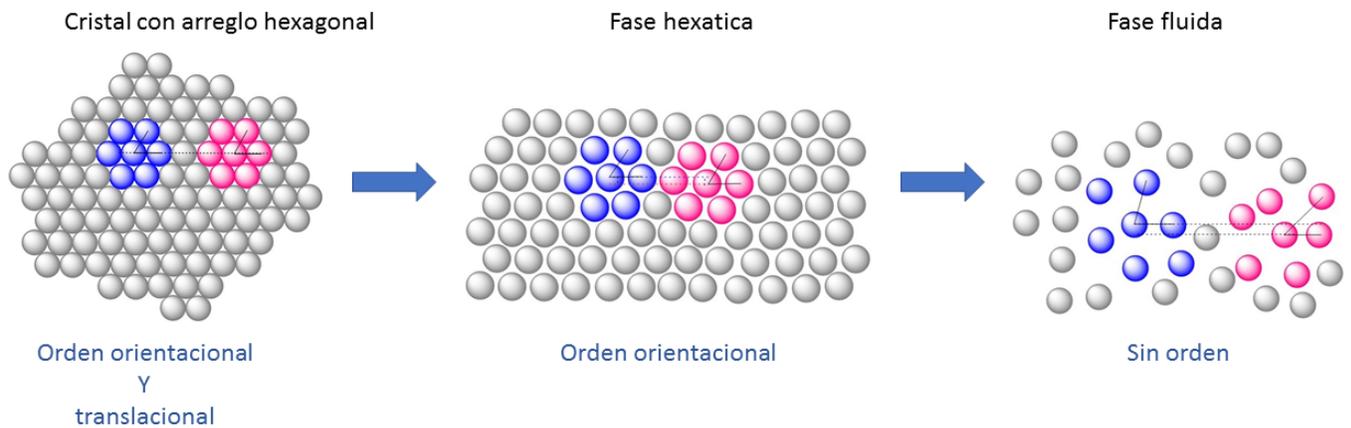


Figura 2.12: Comportamiento de fase en 2D de acuerdo con la teoría KTHNY.

El mecanismo de fusión de un cristal en 2D ha sido estudiado a detalle a través de simulaciones computacionales las cuales confirman la existencia de una fase intermedia entre el sólido y el fluido, lo que concuerda con la teoría KTHNY [21, 22, 23, 24, 25]. La fase hexática se ha predicho a existir cuando la fracción de área cubierta por partículas ϕ está entre 0.71 - 0.72 [24]. También, se han llevado a cabo estudios sobre las dos transiciones que ocurren durante la fusión de un cristal, y se ha sugerido que la transición fase hexática-sólido es de segundo orden, mientras que la transición líquido-fase hexática es de primer orden [26]. Adicionalmente, se han estudiado las diferencias que existen en la dinámica de partículas en las tres fases, llegando a la conclusión de que a alta concentración de partículas la movilidad de estas disminuye [27]. Experimentalmente se han llevado a cabo trabajos que buscan encontrar la fase hexática,

estos experimentos se han llevado a cabo con partículas supermagnéticas en algunos casos y en otros con partículas de polimetilmetacrilato (PMMA) , poliestireno o de sílice cubiertas con (PMMA) [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Incluso hay quienes sostienen que la fase hexática puede ocurrir no sólo en suspensiones sino también en arreglos de polímeros micelares [35].

En cuanto a la transición vítrea no está claro si esta puede ocurrir en sistemas 2D, pero se han llevado a cabo estudios cuyos resultados arrojan la posibilidad de que así sea [36].

Debido a que el comportamiento predicho para este tipo de sistemas se ha estudiado a través de simulaciones en donde se consideran sistemas de partículas monodispersas, para comparar con el comportamiento experimental se requiere contar con muestras de partículas con bajo índice de polidispersidad. Además, es muy recomendable contar con la posibilidad de modificar la superficie de partícula para controlar sus interacciones y poder aproximar el comportamiento de los sistemas al modelo deseado.

Una de las técnicas que se utiliza para estudiar este tipo de sistemas, es la técnica de Microscopía Óptica. Esta técnica nos permite observar directamente las posiciones de partículas. De esta manera se puede estudiar tanto la estructura como la dinámica de un sistema. La principal limitante de esta técnica es la resolución óptica. Por lo cual, es importante disponer de partículas de tamaño lo suficientemente grande para poder resolverlas ópticamente. La técnica de Microscopía Óptica de Fluorescencia ofrece una mayor resolución y como consecuencia, es altamente deseable que las partículas que se utilicen para modelar estos sistemas sean fluorescentes.

Una opción muy utilizada son las partículas de sílice, debido a que la estructura química de su superficie puede ser modificada relativamente fácil. Lo cual abre la posibilidad a enlazar compuestos fluorescentes o compuestos que permitan modificar el potencial de interacción. Además el rango de tamaños que se puede obtener de una síntesis es muy amplio. En la siguiente sección se describirán los detalles que se conocen sobre la síntesis de estas partículas, y en la Sección 2.3 se hablará sobre la posibilidad de sintetizar partículas fluorescentes de organosílice, que como se verá son útiles por abrir la posibilidad de contar con partículas fluorescentes en su volumen que además pueden ser modificadas en su superficie.

2.2 Síntesis de partículas de sílice

El óxido de silicio (IV) comúnmente llamado sílice es un compuesto polimérico inorgánico, cuya unidad repetitiva es SiO_2 , se trata de una red de átomos de silicio ligados cada uno a cuatro átomos de oxígeno y cada uno de estos últimos unido a otro átomo de silicio, Figura 2.13. En su superficie, idealmente, una partícula de sílice contiene grupos hidroxilo, aunque en realidad puede contener diferentes grupos funcionales enlazados a la superficie, dependiendo de las condiciones de la síntesis y de los diferentes tratamientos que puede recibir. Comúnmente se encuentran grupos etoxi o metoxi en la superficie de las partículas.

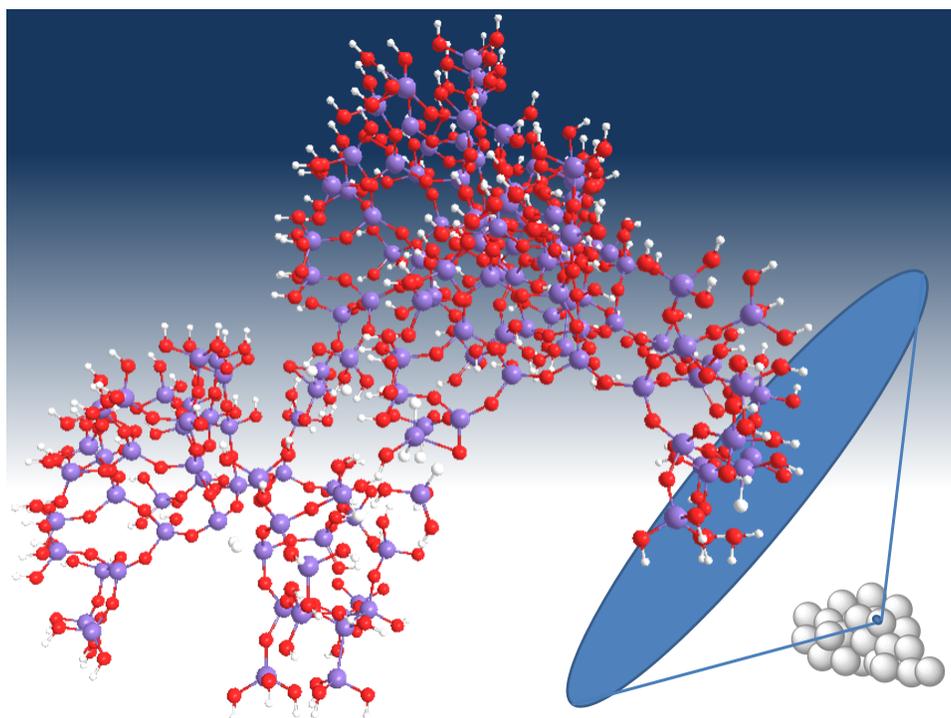


Figura 2.13: Estructura química de la sílice. En color morado se muestran los átomos de silicio, rojo los átomos de oxígeno y en blanco los átomos de hidrógeno.

Como se puede observar en la Figura 2.13, se trata de un polímero inorgánico. La unidad repetitiva de este polímero es SiO_2 . En este proyecto se buscó la síntesis de

sílice en forma de partículas esféricas. En la siguiente sección se discuten los mecanismos de síntesis de estas partículas, así como los modelos de crecimiento propuestos.

2.2.1 Hidrólisis y condensación

La sílice se produce a partir de la hidrólisis y posterior condensación de alcoxisilanos [37]. Se ha demostrado que llevar a cabo esta reacción catalizada por un ácido produce un gel, mientras que al ser catalizada por una base como amoníaco y en exceso de agua el resultado son partículas esféricas con una distribución de tamaños uniforme [38, 39]. Por lo tanto, el pH del medio en el que se lleva a cabo la reacción impacta en la morfología final del polímero. A un alto pH la superficie del polímero que se encuentra creciendo está cargada negativamente lo que ocasiona que exista una estabilidad por carga que deriva en la formación de partículas discretas. El amplio uso que tienen las partículas de sílice ha llevado a desarrollar métodos de síntesis que aprovechen la reacción con alcoxisilanos. Uno de los métodos usados es el método desarrollado por Stöber *et al.* en 1968 y estudiado también por van Hendel *et al.* en el mismo año [40, 41]. Comúnmente esta reacción se lleva a cabo en etanol y se utiliza hidróxido de amonio como catalizador y tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor. Este compuesto tiene un átomo de silicio al centro con cuatro grupos etoxi ligados con geometría tetraédrica, Figura 2.14.

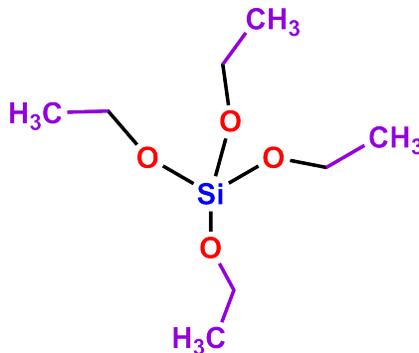


Figura 2.14: Estructura del TEOS.

A continuación se describe el proceso de hidrólisis y condensación de una molécula de TEOS sin el uso de catalizador. La presencia de agua ocasiona que se adicione un grupo hidroxilo a la molécula de TEOS, mientras que se libera una molécula de etanol

2.15. Esto ocurre cuando el silicio es atacado por una molécula de agua. Posteriormente ocurre una transferencia de un protón de hidrógeno del agua hacia uno de los átomos de oxígeno que rodean al silicio. Finalmente la molécula queda sustituida con un grupo hidroxilo y se libera una molécula de etanol. Por otro lado la condensación se lleva a cabo cuando la molécula hidrolizada que contiene el grupo hidroxilo reacciona con otra molécula. El mecanismo de esta condensación es muy similar al de la hidrólisis, Figura 2.16. Esta segunda molécula puede liberar una molécula de etanol o una de agua.

Hidrolisis

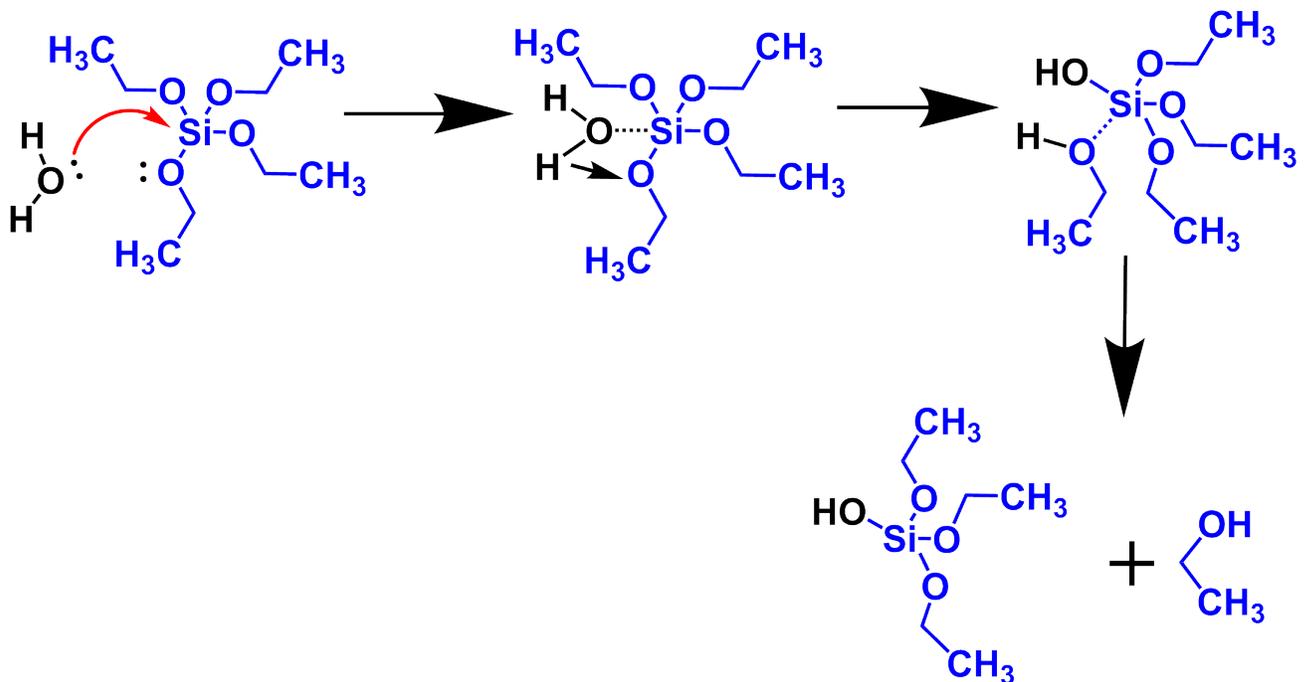


Figura 2.15: Primera reacción de hidrólisis de un grupo etoxi en una molécula de TEOS.

Aunque la hidrólisis y condensación de alcoóxidos metálicos es común por el mecanismo descrito antes, en el caso del silicio este mecanismo puede resultar extremadamente lento. Es por esto que se suele utilizar un catalizador. El hidróxido de amonio es un catalizador básico, ya que al ionizarse en el medio forma iones hidroxilo. La hidrólisis del TEOS ocurre cuando cuando el ión hidroxilo, ataca al átomo de silicio del TEOS, Figura 2.17. Esto ocasiona la formación de un compuesto intermediario en donde el átomo de silicio queda coordinado con cinco ligantes. Posteriormente la

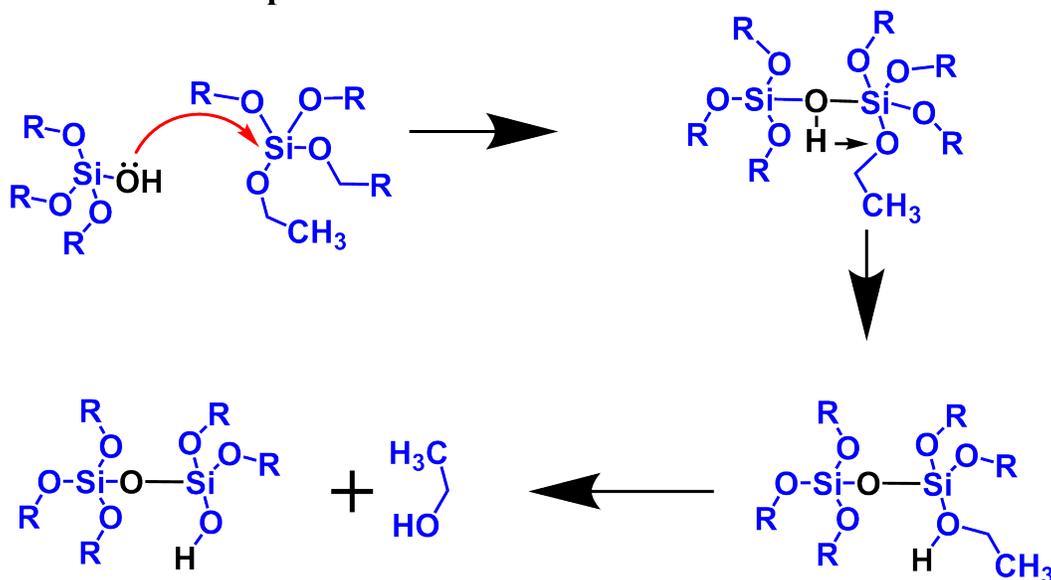
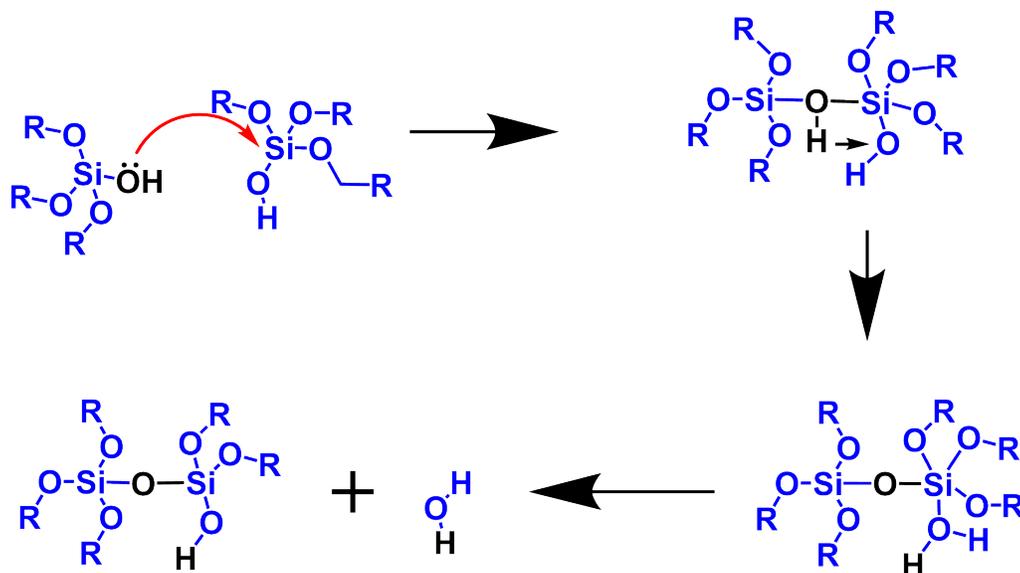
Condensación produciendo etanol**Condensación produciendo agua**

Figura 2.16: Condensación de una molécula hidrolizada con una segunda molécula de monómero. R denota un átomo de hidrógeno o un grupo etil.

presencia de agua ocasiona que uno de los ligantes etoxi se libera al medio y forma etanol, mientras que el átomo de silicio queda ligado a sus restantes tres grupos etoxi y a un grupo hidroxilo formando un silanol. La configuración del tetraedro se invierte debido al ataque nucleofílico que ha sufrido. El grupo hidroxilo es el que después reac-

cionará durante la condensación. Este proceso se repite más de una vez, mientras que la misma reacción es promovida para la hidrólisis de un segundo, tercer y cuarto grupo etoxi, lo cual resulta en la posibilidad de formar moléculas con cuatro grupos hidroxilo, lo que a su vez ocasiona que la sílice sea un compuesto entrecruzado. A una molécula de TEOS que ha sido hidrolizada se le llamará monómero hidrolizado. El monómero hidrolizado no necesariamente es una molécula con un solo grupo hidroxilo sino que puede tener también dos, tres o cuatro grupos hidroxilo.

Hidrólisis

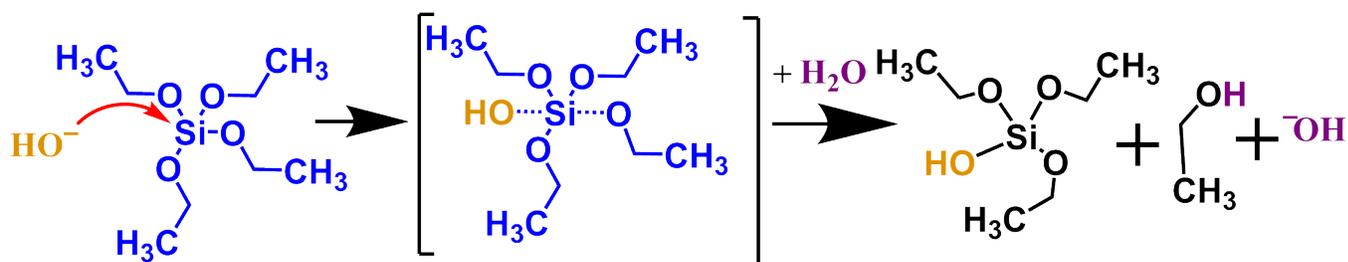


Figura 2.17: Primera reacción de hidrólisis un grupo etoxi de una molécula de TEOS catalizada por una base.

Por otro lado, una vez que se ha llevado a cabo la hidrólisis, el hidrógeno del grupo hidroxilo del monómero es atacado por el ión hidróxido del catalizador, lo que resulta en la formación de agua y una molécula con un silanol desprotonado, Figura 2.18. La condensación ocurre cuando una molécula que contiene un silanol desprotonado reacciona con otra, y dependiendo del grupo que se libere de la segunda molécula se produce una molécula de agua o de etanol. Si se libera un grupo hidroxilo, se produce agua, Figuras 2.18. Mientras que si se libera un grupo etoxi, se produce una molécula de etanol, como lo indica la última etapa de la Figura 2.18.

Es importante mencionar, que a medida que el proceso avanza se tienen oligómeros que pueden contener grupos silanoles capaces de desprotonarse y reaccionar. De esta forma se produce la estructura entrecruzada de la sílice.

En un medio con exceso de agua el paso más lento de la reacción es la hidrólisis de los grupos etoxi y por lo tanto esta es la etapa limitante de la reacción total [42]. Este

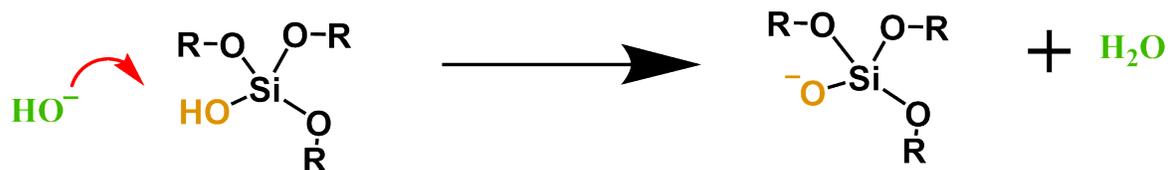
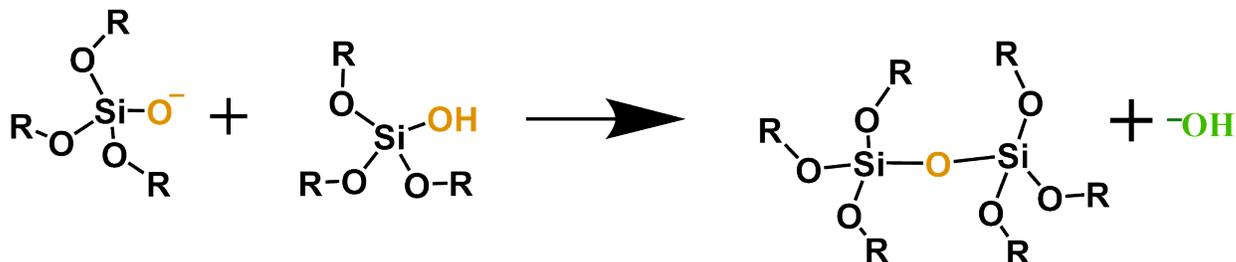
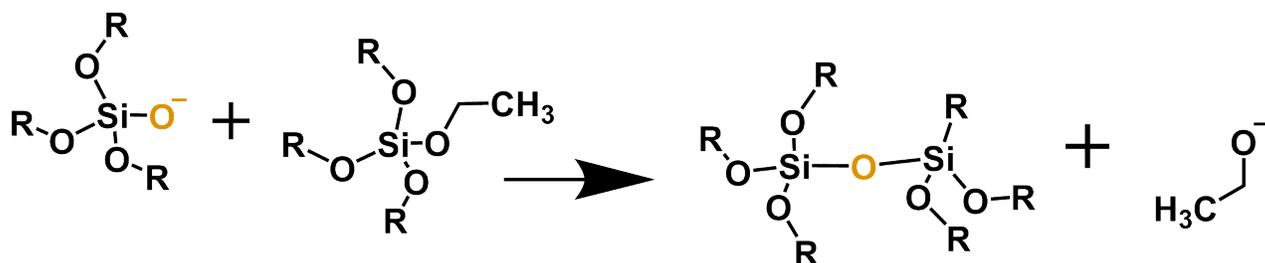
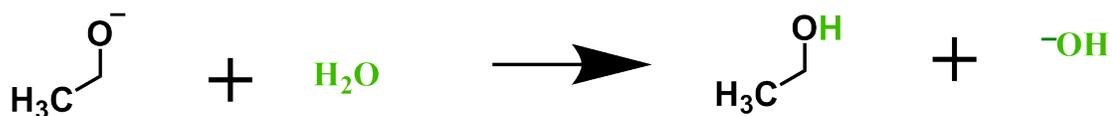
Desprotonación**Condensación desplazando un grupo hidroxilo****Condensación desplazando un grupo etoxi****Formación de una molécula de etanol después la liberación de un grupo etoxi**

Figura 2.18: Condensación de dos monómeros en el caso del desplazamiento de un grupo hidroxilo y de un grupo etoxi como lo indica la figura. R puede ser hidrógeno o un grupo etil.

proceso se repite varias veces para formar el polímero entrecruzado que se ha descrito previamente.

2.2.2 Crecimiento de partículas

La uniformidad en el tamaño de las partículas está asociada con el mecanismo de crecimiento de las estas. Se han propuesto dos modelos principales de crecimiento de partículas. El primero supone que existe una primera etapa durante la cuál se forman núcleos; los núcleos son el producto de la reacción de condensación de dos monómeros hidrolizados, Figura 2.19 [42, 43]. La etapa de nucleación es limitada, esto quiere decir que a un determinado tiempo ya no se forman más núcleos. La nucleación termina cuando la rapidez de adición de monómero sobre las partículas es notoriamente mayor que la de condensación entre dos monómeros. Entonces ocurre una segunda etapa de la reacción que es el crecimiento de los núcleos a través de la adición de monómero sobre ellos. El número final de partículas es igual al número de núcleos formados durante la etapa de nucleación, ya que este número permanece constante. A este modelo lo llamamos modelo de crecimiento por adición de monómero. Diferentes estudios se han realizado tratando de explicar el crecimiento uniforme de partículas de sílice utilizando este modelo, muy recientemente se ha encontrado evidencia de la existencia de dos etapas claras durante la síntesis de partículas de sílice [44]. Una de sus principales evidencias es el cambio de la conductividad del medio a lo largo del tiempo de reacción. La conductividad crece a tiempos cortos hasta llegar a un punto máximo y posteriormente decae conforme el tiempo aumenta. El tiempo antes de este máximo corresponde a la etapa de nucleación, posteriormente las partículas se encuentran en la etapa de crecimiento. El tamaño final de partícula en este modelo está influenciado por el número de núcleos formados en la primera etapa: la formación de muchos núcleos provoca partículas pequeñas, mientras que la formación de pocos núcleos resulta en partículas de mayor tamaño.

Utilizando este modelo Matsukas *et al.* propone la Ecuación 2.5 para calcular el radio final de partícula para un sistema en donde las constantes cinéticas de las reacciones de polimerización y de hidrólisis son conocidas:

$$r = \left(\frac{C_0 K_p}{K_h} \right)^{1/6} . \quad (2.5)$$

En esta ecuación K_h y K_p son las constantes de rapidez de hidrólisis y polimerización, respectivamente, mientras que C_0 es la concentración inicial de monómero.

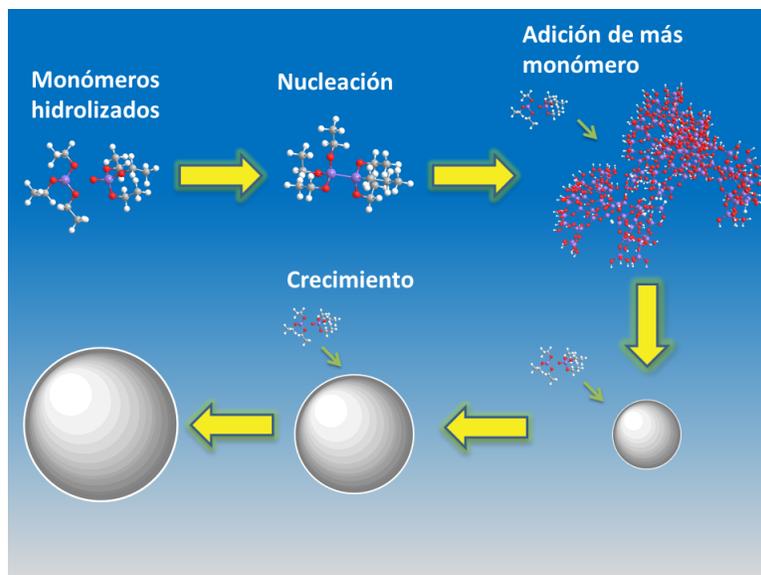


Figura 2.19: Modelo de crecimiento de partículas por adición de monómero.

Una cuestión más con respecto a este modelo es que se debe determinar si la rapidez de crecimiento de las partículas está limitada por la rapidez de adición de monómero sobre la partícula o lo está por la difusión del monómero desde el seno del fluido hasta la superficie de la partícula. Matsukas *et al.* ha propuesto que es la rapidez de la reacción la que limita el proceso de crecimiento y no la difusión [43].

El segundo modelo de crecimiento de partículas se llama crecimiento por agregación, Figura 2.20 [45, 46, 47]. En este modelo, también se forman núcleos, sin embargo, estos núcleos son distintos a los del caso anterior, al menos en su etapa inicial. Mientras que en el modelo de adición de monómero un núcleo se forma a partir de la unión de dos monómeros ionizados, en el caso del segundo modelo la nucleación se da cuando el sistema alcanza la sobresaturación de entidades monoméricas hidrolizadas. En el momento de sobresaturación la inestabilidad del sistema ocasiona la separación de fase y ocurre la precipitación de los primeros núcleos sólidos estables. En este modelo la nucleación no está limitada a una etapa inicial, sino que bien puede tener lugar a lo largo de toda la reacción. El crecimiento de las partículas ocurre cuando partículas pequeñas se agregan para formar partículas más grandes. Se ha mostrado que la concentración de especies hidrolizadas supera a la necesaria para la sobresaturación del sistema y por lo tanto la nucleación se lleva a cabo a lo largo de toda la reacción, ya que si no hubiera nucleación, el crecimiento en la producción de monómero se balancearía

con el crecimiento de partícula para no sobresaturar el sistema [46]. En este modelo la agregación de núcleos depende de la estabilidad coloidal de la suspensión formada. Cuando el sistema es inestable, los núcleos se agregan. Por lo tanto, se atribuye influencia a la fuerza iónica del medio, ya que la presencia de iones puede apantallar a la carga superficial de las partículas formadas. En este modelo la probabilidad de que dos partículas se agreguen decaiga con el crecimiento de las partículas, de manera que dos partículas de gran tamaño no se agregan entre ellas. Esta última condición es la responsable de dos realidades observadas experimentalmente, la primera es que las partículas pequeñas crecen más rápido que las grandes, y la segunda es que se alcanza un alto grado de uniformidad en el tamaño de partícula. El tamaño final de partícula en el modelo de crecimiento por agregación depende de la estabilidad coloidal que pueda alcanzar el sistema, a diferencia del modelo de adición de monómero donde depende del número de núcleos formados al inicio.

No se puede aceptar un modelo como único ya que ambos muestran congruencia con los datos experimentales. Un estudio realizado por Van Blaaderen *et al.* [48] sugiere que la agregación sólo ocurre al inicio de la reacción, y que esta ocurre entre oligómeros pequeños que al alcanzar cierto tamaño de partícula se alcanza una estabilidad cinética coloidal y la agregación se detiene. Por otro lado, también se ha sugerido que al inicio ocurre una nucleación como la propuesta por Matsukas, seguida de agregación de partículas, de igual manera cuando se alcanza cierto grado de estabilidad en el sistema, el crecimiento vuelve a ser por adición de monómero sobre las partículas [49]. Más tarde Lee *et al.* afirma que no se puede establecer un modelo de crecimiento sin tomar en cuenta la agregación y concluye que el tamaño máximo de partícula se debe a la competencia entre la rapidez de nucleación y la rapidez de agregación [50].

Un modelo más surge de tratar de unir el modelo de crecimiento por adición de monómero con el de agregación. En este modelo propuesto por Masalov *et al.* el monómero se adiciona hasta que se forman núcleos que crecen hasta alcanzar un cierto tamaño y ser partículas primarias [51]. Estas partículas primarias se agregan para formar una partícula más grande que continúa creciendo al recubrirse de más partículas primarias, Figura 2.21. Posteriormente, la partícula de mayor tamaño resultante se recubre de partículas más pequeñas que a su vez están formadas por partículas primarias. De esta manera la partícula final es una partícula fractal, Figura 2.21. Otro estudio que también emplea el concepto de partícula primaria es el realizado

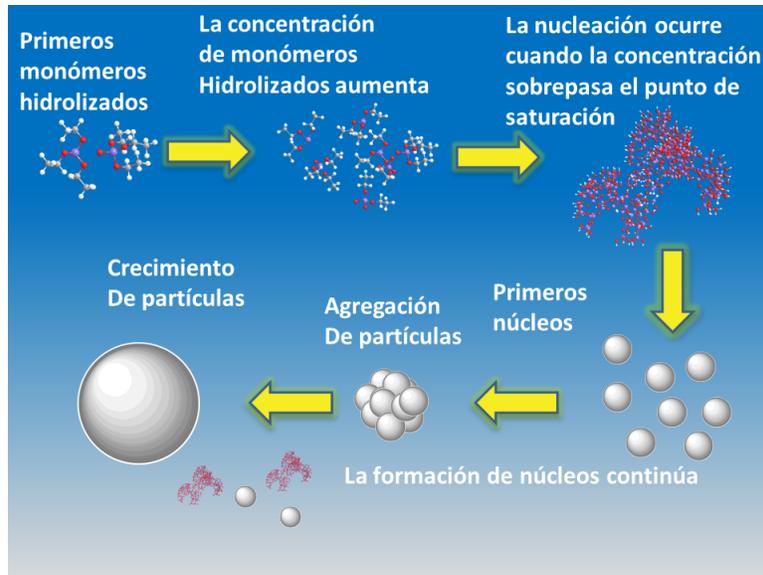


Figura 2.20: Modelo de crecimiento de partículas por agregación.

por Carcouët *et al.* En este análisis se sugiere que las partículas primarias una vez que alcanzan este tamaño no continúan creciendo, sino que se agregan para formar una partícula más grande [52].

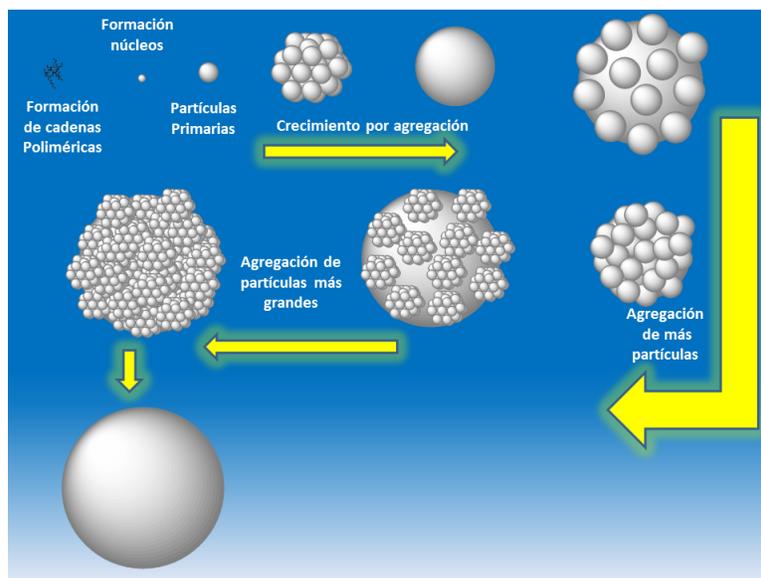


Figura 2.21: Crecimiento de partícula a través de la adición de partículas primarias, el resultado es una partícula fractal.

Con la finalidad de obtener partículas de sílice esféricas de un tamaño deseado y con bajo índice de polidispersidad se han llevado a cabo estudios que buscan predecir el tamaño final de partícula haciendo variar las condiciones de la síntesis. Algunos de estos estudios emplean métodos estadísticos [53]. Una manera de realizar dichas predicciones es tomar en cuenta los modelos de crecimiento de partícula propuestos anteriormente. A pesar de las diferencias esenciales que existen entre el modelo de adición de monómero y el de agregación, existen premisas en las que la mayoría de los autores coinciden. Una de ellas es que la hidrólisis es una reacción de primer orden y es un paso limitante en el crecimiento de partículas. Por lo tanto, controlar la rapidez de hidrólisis es clave para controlar el tamaño de partícula. Ya sea que el monómero se adicione para formar núcleos que posteriormente se agreguen o se adicionen sobre partículas en crecimiento, la producción de especies hidrolizadas juega un papel importante.

Precisamente sobre el proceso de nucleación se ha propuesto que impacta la temperatura de la síntesis [54]. Se propone que al aumentar la temperatura la rapidez de nucleación aumenta, lo que resulta en un número mayor de núcleos y lleva a partículas de menor tamaño. Aunque esta es una propuesta consistente con el modelo de crecimiento por adición de monómero, también los resultados de Bogush *et al.* coinciden con este resultado. Para explicar cómo la rapidez de nucleación J cambia con respecto a la temperatura se propone la siguiente ecuación [54]:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

En la Ecuación 2.6 J_0 es la rapidez de nucleación inicial, ΔG_D es el cambio en la energía libre de activación de difusión, ΔG_c es el cambio en la energía libre de nucleación crítica, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura (K). De acuerdo a esta ecuación la rapidez de nucleación aumenta cuando la temperatura aumenta.

En cuanto al impacto que tiene la concentración de amoníaco como catalizador, Matsukas propone que la hidrólisis aumenta cuando la concentración de amoníaco aumenta, sin embargo, también propone que la rapidez de condensación aumenta en un grado mayor. Por lo tanto, aumentar la cantidad de catalizador resulta en partículas de mayor tamaño. Sin embargo, otros estudios han mostrado que cuando la concentración de catalizador se encuentra demasiado alta, las partículas tienden a fusionarse y no se

obtienen partículas esféricas [55]. Van Blaaderen *et al.* proponen que el aumento en la concentración de amoniaco al aumentar la fuerza iónica del sistema disminuye el grosor de la doble capa electrica lo que lleva a desestabilizar el sistema coloidal.

En el caso de la concentración de agua, el impacto que tiene sobre el tamaño de partícula es también debatido. Mientras que Matsukas *et al.* y Giesche *et al.* [42, 49] sostienen que aumentar la cantidad de agua lleva a partículas pequeñas, Park *et al.* [54] sostienen que aumentar la cantidad de agua lleva a partículas de mayor tamaño. Estos últimos autores explican el fenómeno con el modelo de agregación. Suponen que los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua pueden interactuar con la superficie de las partículas atrayendolas entre ellas y facilitando la agregación.

De acuerdo con los estudios ya mencionados aumentar la cantidad de TEOS debe resultar en aumento del tamaño de partícula o en aumentar la cantidad de partículas. Esto también dependerá de las demás condiciones del sistema y del proceso que gobierne el crecimiento de partícula.

Una variación que se ha hecho al sistema de reacción propuesto por Stöber *et al.* es adicionar de manera lenta y continua una solución de TEOS en etanol sobre una de amoniaco en etanol a modo de un reactor semi batch. Esto segun propone Park *et al.* ocasiona que el estado de sobresaturación en el sistema no se alcance por lo que la nucleación es impedida, de esta manera el monómero se adiciona sobre las particulas en crecimiento. Nozawa *et al.* y Pan *et al.* también han realizado experimentos variando la rapidez de adición, y coinciden en que disminuir la rapidez de adición de la solución con TEOS aumenta el tamaño final de la partícula [56, 57]. Nozawa incluso propone un modelo en el que el crecimiento de partícula está limitado por la difusión.

2.3 Síntesis de partículas de sílice teñidas con compuestos fluorescentes

2.3.1 Organosílice

La superficie de una partícula de sílice de manera ideal se encuentra compuesta por grupos hidroxilo. Estos grupos hidrofílicos permiten que la superficie pueda ser funcionalizada por diferentes compuestos orgánicos [58]. Cuando las partículas son funcionalizadas, eso puede resultar en diferentes propiedades macroscópicas de una suspensión de estas partículas. El estudio de las modificaciones de las partículas resulta de mucho interés ya que la aplicación es muy amplia, desde la síntesis de partículas con propiedades magnéticas [59], hasta aplicaciones médicas y biológicas [60, 61]. Es muy común utilizar compuestos de la familia de los silanos para llevar a cabo la funcionalización de sílice [62, 63, 64, 65]. Esto se debe a que se parte de compuestos muy parecidos al precursor del monómero de la sílice, el TEOS, y por lo tanto se espera una constante de hidrólisis muy parecida [63]. Incluso se ha sugerido que la presencia de un agente silano como el (3-aminopropil)triétoxosilano (APTES), Figura 2.22, puede funcionar como catalizador, pues se ha reportado la modificación de un sistema de partículas de sílice con este compuesto sin el uso de amoníaco como catalizador. Sin embargo, en estos estudios no se obtuvieron partículas esféricas [64]. Además, incorporar un compuesto tal como el APTES en la superficie de una partícula, resulta en un cambio en las propiedades superficiales de la partícula, como por ejemplo el observado en el potencial ζ de las partículas [65]. Diversos autores han llamado a la sílice modificada con compuestos orgánicos como organosílice. Las partículas modificadas en su superficie pueden ser funcionalizadas adicionalmente con compuestos de interés. La condición para la segunda modificación es que resulten químicamente afines al grupo funcional ligado a la partícula.

Modificar la superficie de partículas de sílice da como resultado una partícula de organosílice sintetizada en dos etapas. La primera etapa es la síntesis del núcleo de sílice y la segunda etapa es la modificación de la superficie. La ventaja de este tipo de organosílice es que se mantiene la estructura química interna de la materia, así como propiedades como la densidad de la partícula. Adicionalmente, se puede modificar la interacción entre partículas y de partículas con el medio modificando únicamente la superficie. Sin embargo, en este tipo de organosílice el compuesto con el que se modifica

a la sílice no se encuentra protegido, de manera que puede degradarse por diferentes procesos químicos.

Aparte de partículas funcionalizadas en su superficie, es posible sintetizar otro tipo de organosílice. Se puede sintetizar en un sólo paso sílice con compuestos orgánicos formando parte de toda su estructura, tanto interna como externa [63, 66]. Esto se realiza partiendo de dos monómeros distintos que se adicionan juntos desde el inicio de la síntesis de la partícula. Comúnmente uno de los precursores de monómero es el TEOS y el otro es un agente silano con el grupo funcional que se desea incluir en la partícula. De este modo la partícula final será un híbrido formado por una red que en secciones es igual a la de la sílice pero que tiene incertados grupos orgánicos dentro de ella [63, 66]. Este tipo de organosílice permite una modificación desde la estructura, lo cual protege al compuesto que se desea ligar a la partícula. Esta ventaja permite mantener al compuesto intacto en su estructura.

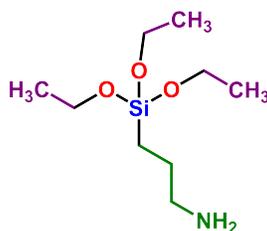


Figura 2.22: Estructura química del APTES.

2.3.2 Organosílice teñida con compuestos fluorescentes

La funcionalización de partículas abre la puerta a la modificación de partículas con compuestos fluorescentes. Como ya se mencionó antes, esto resulta de gran interés, ya que la Microscopia Óptica es una técnica muy utilizada para estudiar suspensiones coloidales, y la técnica de Microscopia Óptica de Fluorescencia mejora considerablemente la resolución. A pesar de que se ha reportado el uso de luz UV para obtener emisión de luz azul de partículas de sílice modificadas con APTES [67], es más común utilizar compuestos fluoróforos para teñir la sílice. Se ha reportado que compuestos fluoróforos catiónicos pueden adsorberse sobre la superficie negativamente cargada de la partícula de sílice [68, 69]. Este método tiene la desventaja de que depende

de la carga de la superficie de la partícula, y el compuesto fluorescente no queda covalentemente enlazado a la partícula. Sin embargo, también, se puede aprovechar la funcionalización de las partículas para enlazar un fluoróforo covalentemente. Esto se realiza aprovechando la funcionalización de la partícula con grupos químicamente afines al fluoróforo. Dos compuestos muy utilizados para teñir partículas de sílice son la Rodamina B Isotiocianato (RBITC) y la Fluoresceína Isotiocianato (FITC), Figura 2.23 [70, 71]. Estos compuestos son ligados a la estructura de la sílice utilizando el grupo amino que se incorpora a la sílice con APTES o en la superficie. De hecho, ligar compuestos fluorescentes se utiliza como un método para cuantificar el número de grupos aminos en la superficie [72]. Para ligar un compuesto fluorescente, el grupo amino de la cadena propil tiene que reaccionar con el grupo tiocianato del fluoróforo formando un enlace tiourea, Figura 2.24. La principal ventaja de enlazar químicamente el fluoróforo y no sólo adsorbiendolo en la superficie es que no hay límite a utilizar únicamente compuestos catiónicos, ni tampoco límite a teñir únicamente la superficie de la partícula. Con la estructura de sílice modificada en su volumen se puede obtener una partícula cuya estructura está formada por la red de sílice con compuesto fluoróforo enlazado a grupos aminos incorporados a la red de sílice, Figura 2.25.

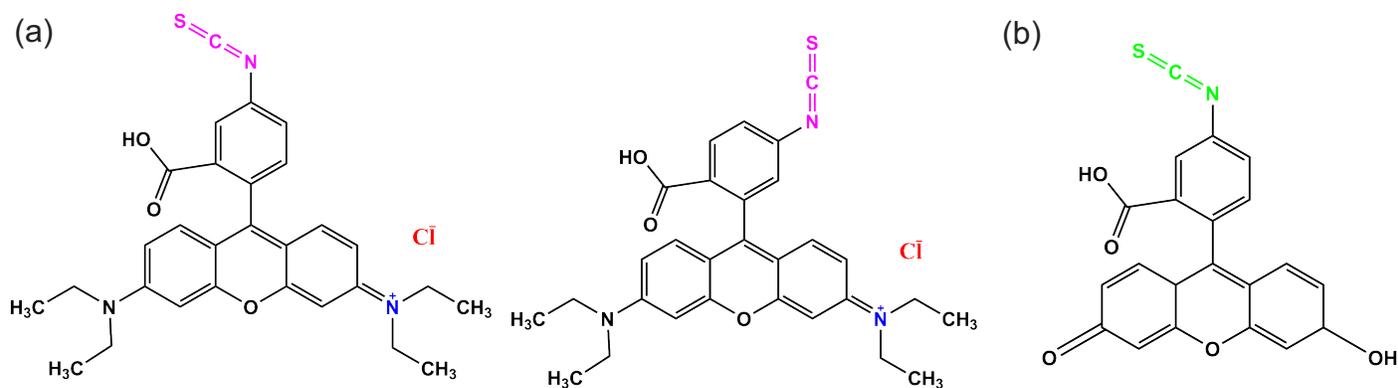


Figura 2.23: Estructuras de: (a) isómeros 5-RBITC y 6-RBITC y (b) FITC.

Existe una ventaja muy importante al introducir el fluoróforo dentro de la estructura de la partícula. En esta forma el fluoróforo queda protegido de las condiciones en las cuales se encuentre la superficie de la partícula [73]. Además, la superficie de la partícula se puede utilizar para futuras modificaciones. De esta manera uno puede obtener partículas fluorescentes y aún modificar la superficie sin perder la propiedad

de fluorescencia. Una ventaja más es que los sistemas con estas partículas pueden ser observados por más tiempo en fluorescencia, debido a que al haber mayor cantidad de fluoróforo, la descomposición de este debido a la interacción con la luz toma más tiempo. El método comúnmente utilizado es la síntesis de partículas a través de la hidrólisis de TEOS y un segundo precursor de monómero. Este segundo precursor de monómero es un compuesto formado previamente por el enlace entre el fluoróforo y el APTES. Para obtener este compuesto es común dejar reaccionar APTES con el compuesto fluorescente por varias horas para después dejar reaccionar esta mezcla con TEOS [70, 73]. De esta manera se obtiene organosilíce fluorescente. Se han reportado métodos diferentes como la polimerización en emulsión, sin embargo, también es necesaria la incorporación de un grupo amino para obtener el enlace con los fluoróforos ya mencionados [74, 75].

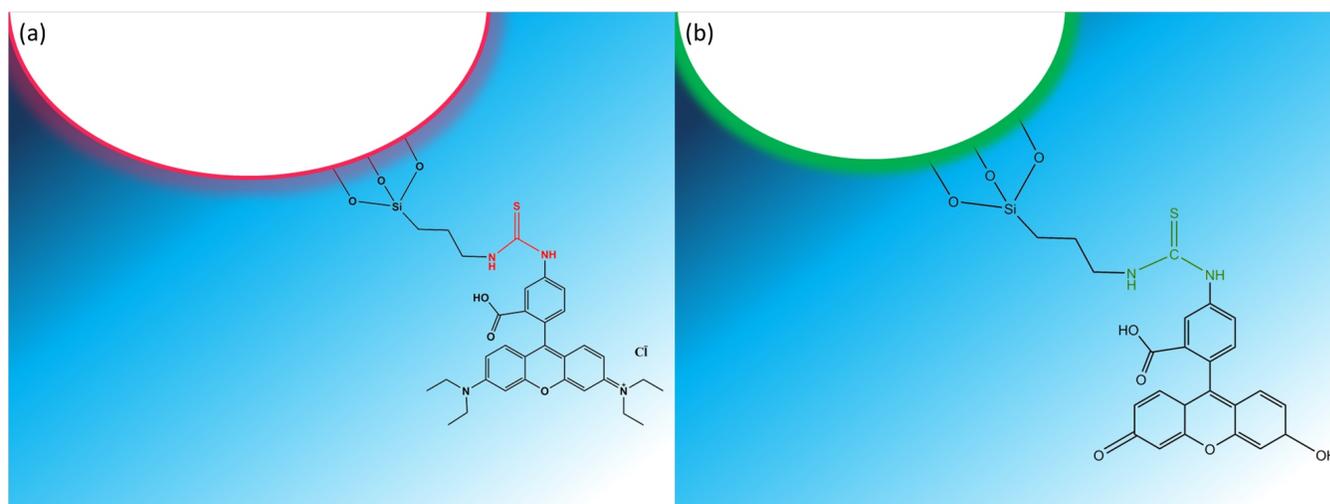


Figura 2.24: Estructura de (a) RBITC y (b) FITC ligados a la partícula a través de APTES.

Teñir la superficie de la partícula o realizar la síntesis de partículas fluorescentes en su volumen resulta en las características morfológicas diferentes. Se ha reportado que añadir APTES ligado al fluoróforo desde el inicio de la síntesis tiende a resultar en una muestra bimodal debido a una segunda nucleación que puede ocurrir por una segunda sobresaturación del sistema, a diferencia de cuando únicamente se tiñe la superficie de las partículas ya formadas y casi monodispersas [76]. También, se ha reportado que al enlazar el fluoróforo en el volumen de las partículas, este no se distribuye de manera homogénea en todo el volumen de la partícula. El fluoróforo se encuentra distribuido en

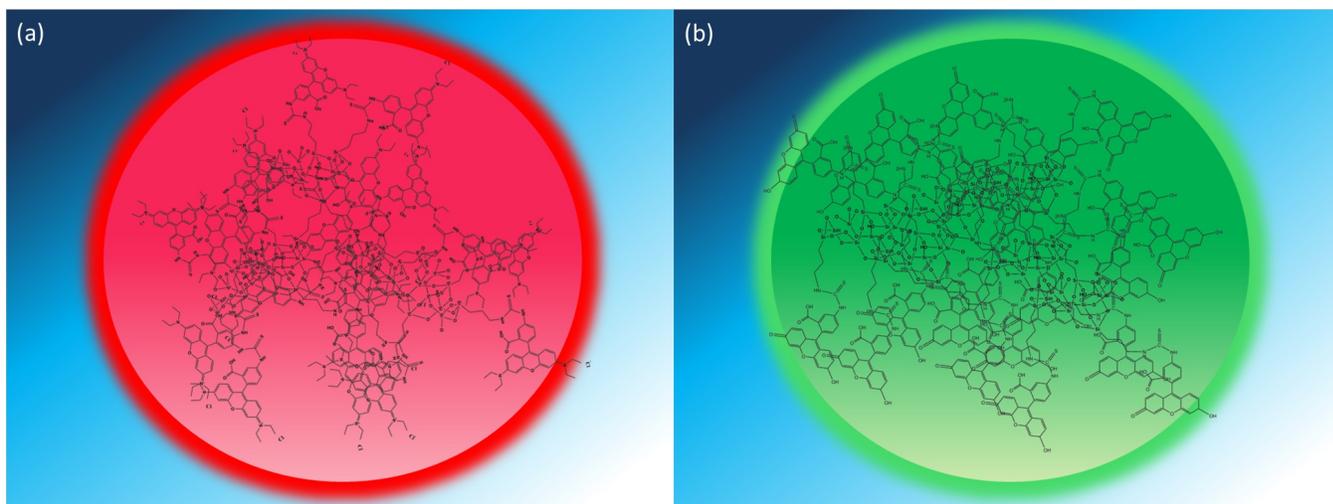


Figura 2.25: Estructura de (a) RBITC y (b) FITC ligados a la partícula a través de APTES formando parte de la estructura de organosílice.

aglomerados dentro de la partícula [77]. La forma de control de la fluorescencia de la partícula ha llevado a estudiar diferentes formas de tener control sobre esta como regular la concentración de fluoróforo, o utilizar diferentes concentraciones de fluoróforos [61, 78], también se ha optado por utilizar fluoróforos constituidos por compuestos que cambien de conformación al ser excitados [79]. Para cumplir con los fines de este trabajo se sintetizará organosílice teñida con RBITC y FITC en su volumen utilizando la reacción previa entre APTES y el fluoróforo.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Síntesis de partículas de sílice esféricas

3.1.1 Método de Stöber con adición controlada de TEOS

Se colocó una parrilla con agitación magnética sobre la cual se colocó un baño con agua. La temperatura se ajustó con la parrilla y dentro del baño se coloca un matraz de bola con dos boquillas. Dentro del matraz se colocó la solución A, que consta de 50 mL de etanol puro y 9.5 mL de Hidróxido de amonio (28-30 % v/v en agua). Se colocó un agitador magnético de 2.5 cm. Posteriormente este sistema fue sellado con tapones de hule y Parafilm. Una vez sellado se hizo pasar nitrógeno por el sistema insertando una aguja conectada a un globo con nitrógeno y otra aguja para liberar aire. Cuando el globo se había desinflado se recargó con nitrógeno y se volvió a insertar la aguja en el sistema retirando a la vez la aguja de salida de aire. Como siguiente paso se insertó una cánula conectada a una jeringa que contiene la solución B, que consta de 30 mL de etanol y 5.5 mL de TEOS. Esta jeringa se colocó en una bomba de inyección en la cual se calibra la rapidez de adición de la solución B en 8.9 mL/h ver Figura 3.1. La adición dura 4 h y la reacción completa duró 24 h. Con estas condiciones fueron realizadas las síntesis SNP-1, SNP-2 y SNP-3 .

Después de 24 h las partículas se recuperaron retirando la suspensión del matrás con una pipeta Pasteur y depositandola en tubos para centrífuga. La suspensión se centrifugó a 5000 RPM por 5 min y se retira el sobrenadante con ayuda de la pipeta. Se procedió a realizar lavados con etanol con la finalidad de retirar el amoniaco, así como monómero u oligómeros de la muestra. Esto se hizo dispersando las partículas

en etanol y centrifugando para posteriormente retirar el sobrenadante. Este proceso se repitió varias veces hasta que el olor a amoníaco sea imperceptible, o hasta que el pH es neutro. Por último las partículas se secan en la estufa de vacío a 70 °C por 3 h.

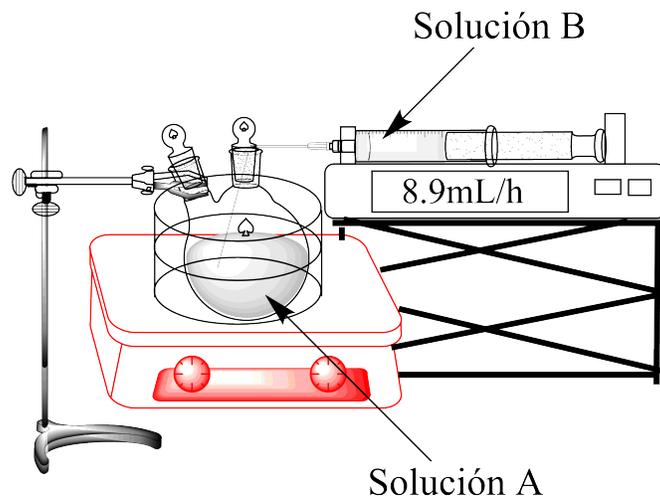


Figura 3.1: Esquema del montaje de síntesis.

3.1.2 Variaciones de las condiciones de síntesis

Se realizaron las síntesis SNP-7, SNP-8, SNP-9, SNP-10 y SNP-11 con diferentes rapidezces de flujo de adición calibradas en la bomba partiendo de las condiciones establecidas en SNP-1, Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Variación de la rapidez de adición de solución B.

Síntesis	Rapidez de adición, mL/h	Tiempo de adición, min
SNP-1	8.9	240
SNP-7	213.0	10
SNP-8	213.0	10
SNP-9	107.0	20
SNP-10	35.5	60
SNP-11	4.4	480

Se varió la temperatura de síntesis tomando como referencia las condiciones de SNP-1, para esto las síntesis SNP-4, SNP-5, y SNP-6 se realizaron a 0 °C empleando un baño de hielo y utilizando la parrilla unicamente para agitar.

Las síntesis SNP-12 y SNP-13 se llevaron a cabo variando la concentración de catalizador y agua en el sistema tomando como punto de partida las condiciones de síntesis de SNP-1. En las síntesis SNP-14, SNP-15 y SNP-16 también se varió la concentración de catalizador pero tomando como condiciones de partida las condiciones de SNP-7. Las variaciones en estas síntesis se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2: Variación de la concentración de catalizador y agua.

Síntesis	Condiciones de referencia	C NH_4OH , M	C H_2O , M	Rapidez de adición, mL/h
SNP-1		0.75	3.42	8.9
SNP-12	SNP-1	0.36	4.62	8.9
SNP-13	SNP-1	1.06	4.82	8.9
SNP-7		0.75	3.42	213
SNP-14	SNP-7	1.18	5.38	213
SNP-15	SNP-7	1.58	7.17	213
SNP-16	SNP-7	1.97	8.96	213

Tomando como referencia la síntesis SNP-7, en las síntesis SNP-17 y SNP-18 se redujo la cantidad de etanol en la solución A para tener un volumen total de 50 y 40 mL respectivamente en lugar de usar 60 mL. De esta manera también se varía la concentración de agua e hidróxido de amonio en la solución A, Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Aumento de las concentraciones de reactivos al disminuir el volumen total en las condiciones de SNP-7.

Síntesis	C NH_4OH , M	C H_2O , M	C TEOS, M	Volumen total, mL
SNP-7	0.75	3.42	0.26	95
SNP-17	0.84	3.82	0.29	85
SNP-18	0.95	4.33	0.33	75

Las síntesis SNP-19, SNP-20, SNP-21, SNP-22 y SNP-23 se llevaron a cabo variando la cantidad de catalizador, tomando como volumen de la solución A a 40 mL y como parámetros de referencia las condiciones de SNP-18, Tabla 3.4.

Para las síntesis SNP-24, SNP-25, SNP-26 y SNP-27 se tomo como parámetros de partida la síntesis SNP-21 y se varió la concentración de TEOS en la solución B, esto se hizo colocando una mayor cantidad de TEOS en la jeringa manteniendo el volumen constante, Tabla 3.5.

En el caso de las síntesis SNP-28, SNP-29, SNP-30, SNP-31 y SNP-32 se varió la rapidez de adición de la solución de TEOS dejando todas las demás condiciones de la

Tabla 3.4: Variación de la concentración de catalizador y agua para las condiciones de SNP-18.

Síntesis	C NH_4OH , M	C H_2O , M
SNP-18	0.95	4.33
SNP-19	0.50	2.27
SNP-20	0.70	3.17
SNP-21	1.10	4.99
SNP-22	1.20	5.44
SNP-23	1.40	6.34

Tabla 3.5: Variación de la concentración de TEOS para las condiciones de SNP-21.

Síntesis	C TEOS, M
SNP-21	0.33
SNP-24	0.21
SNP-25	0.27
SNP-26	0.39
SNP-27	0.45

síntesis SNP-21 constantes, Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Variación de la rapidez de adición de solución B con las condiciones de SNP-21.

Síntesis	Rapidez de adición, mL/h	Tiempo de adición, min
SNP-21	213.0	10
SNP-28	71.0	30
SNP-29	35.5	60
SNP-30	17.8	120
SNP-31	8.9	240
SNP-32	5.9	360

Tomando como referencia las condiciones de SNP-30 se aumentó la concentración de TEOS en la jeringa para las síntesis SNP-33 y SNP-34. Esto se hizo colocando el mismo número de moles de TEOS en un menor volumen de etanol en la solución B. Se calibró la bomba para que el tiempo de adición se mantuviera en 2 h y la rapidez de adición de TEOS fuera constante, Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Variación de la concentración de TEOS con las condiciones de SNP-30.

Síntesis	C TEOS, M	Volumen total, mL
SNP-30	0.33	75.5
SNP-33	0.37	66.5
SNP-34	0.43	57.5

3.2 Síntesis de partículas fluorescentes

3.2.1 Síntesis de partículas fluorescentes teñidas con RBITC

Este tipo de síntesis procedió en un sistema como el descrito anteriormente, pero requirió de un paso previo al inicio de la adición. Después de montar el sistema se colocaron en el matraz 30 mL de etanol, 3.5 mL de RBITC (0.32 mg/mL en etanol), y 0.2 mL de APTES. Se introdujo un agitador magnético de 2.5 cm y esta mezcla se dejó reaccionar por 24 h. El matraz se cubrió con papel aluminio para evitar que la luz afecte la fluorescencia del compuesto.

Una vez pasadas 24 h se añadieron 20 mL de etanol y se procedió a iniciar con la adición de la solución B de la manera que se explicó en la sección anterior para SNP-1. El lavado y secado de las partículas también se llevó a cabo de igual manera que en la sección anterior. Las síntesis OSR-1, y OSR-2 se realizaron bajo estas condiciones Tabla 3.8.

3.2.2 Variaciones de las condiciones de síntesis de partículas marcadas con RBITC

Se realizaron variaciones al método ya explicado con las condiciones de síntesis de OSR-1. La síntesis OSR-3 se llevó a cabo a 0 °C utilizando un baño con hielo. En la síntesis OSR-4 se utilizaron 0.05 mL de APTES. En las Síntesis OSR-5 y OSR-6 se dejó reaccionar APTES con RBITC por 3 y 12 h respectivamente previo al inicio de la adición de TEOS.

La síntesis OSR-7 se llevó a cabo con las mismas condiciones iniciales de OSR-5. Sin embargo se preparó la cantidad suficiente de solución B para tener 7 h de adición adicionando más TEOS y más catalizador. Durante las últimas 2 h además se añadió

de manera continua (8.30 mL/h) una cantidad adicional de catalizador después de 4 horas de haber comenzado la adición de TEOS. Esta solución adicional es de 0.68 M NH_4OH .

Las condiciones de las síntesis se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Variaciones al sistema de síntesis de partículas teñidas con RBITC.

Síntesis	T, °C	C APTES, mM	Tiempo de reacción previo a la adición, h
OSR-1	25	8.66	24
OSR-2	25	8.66	24
OSR-3	0	8.66	24
OSR-4	25	2.17	24
OSR-5	25	8.66	3
OSR-6	25	8.66	12

3.2.3 Síntesis de partículas fluorescentes teñidas con FITC. Variación de parámetros de síntesis

La síntesis OSF-1 se realizó a 25 °C en un sistema montado de la misma forma que se explica para las partículas teñidas con RBITC Tabla 3.8. El tiempo de reacción entre APTES y FITC previo a la adición de TEOS fue de 3 h, las condiciones de esta síntesis son las de OSR-5 pero utilizando FITC en lugar de RBITC. La síntesis OSF-2 se realizó de la misma forma que OSF-1 pero dejando únicamente 1.5 h de reacción entre APTES y FITC. La síntesis OSF-3 se llevó a cabo dejando 3 h de reacción previas a la adición de TEOS y se emplearon las condiciones de síntesis de SNP-21. La síntesis OSF-4 y OSF-5 se llevaron a cabo sin dejar tiempo de reacción entre APTES y FITC previo a la adición de TEOS con 2 y 4 h de adición de solución B respectivamente. Las concentraciones de reactivos fueron las mismas que en OSF-1 en ambas síntesis. La síntesis OSF-6 se llevó a cabo bajo las condiciones de concentración de catalizador y rapidez de adición de solución B que en OSF-3, pero se agregó APTES y FITC sin dejar tiempo previo de reacción antes de iniciar la adición de 10 minutos. La síntesis OSF-7 fue realizada de la misma manera que OSF-3 pero el APTES fue filtrado al ser añadido al sistema y después de 3 h de reacción con FITC en etanol se filtró la mezcla nuevamente para proceder la adición. La síntesis OSF-8 se realizó bajo las condiciones de OSF-1 pero filtrando el APTES al añadirlo y posterior a 3 h de reacción con FITC en etanol la mezcla se filtró de nuevo para proceder con la adición de TEOS. Las condiciones de síntesis y parámetros variados de las síntesis de organosílice se muestran

en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Variaciones al sistema de síntesis de partículas teñidas con FITC.

Síntesis	Tiempo de reacción previo a la adición, h	Tiempo de adición, h	Rapidez de adición mL/h	Uso de filtro
OSF-1	3.0	4.00	8.9	No se usó filtro
OSF-2	1.5	4.00	8.9	No se usó filtro
OSF-3	3.0	0.17	213.0	No se usó filtro
OSF-4	0.0	2.00	17.8	No se usó filtro
OSF-5	0.0	4.00	8.9	No se usó filtro
OSF-6	0.0	0.17	213.0	No se usó filtro
OSF-7	3.0	0.17	213.0	Se usó filtro
OSF-8	3.0	4.00	8.9	Se usó filtro

3.3 Caracterización de partículas de sílice por Microscopia Electrónica de Barrido

Las partículas de sílice fueron visualizadas por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) en un equipo de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Jeol, Japon. Con la espátula se tomó una pequeña porción de la muestra seca, y fue colocada sobre una cinta de carbono colocada sobre un cilindro de aluminio, Figura 3.2. Este cilindro se introdujo en el portamuestras del microscopio. Para la captura de imágenes se utilizó una distancia de trabajo de 3-4 mm, 1kV de diferencia de potencial y magnificaciones entre $5000\times$ y $10000\times$, las muestras fueron visualizadas con electrones secundarios en el modo de Gentle Beam (GB).

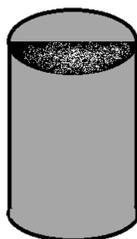


Figura 3.2: Representación del depósito de la muestra seca sobre el cilindro de aluminio para la visualización SEM.

Las imágenes obtenidas por esta técnica fueron analizadas en Digimizer. En este software se introduce la escala de la imagen y con la función "circle" se midió el radio

de 300 partículas, Figura 3.3a. Posteriormente en Origin se aplicó el análisis estadístico de los datos lo cual resultó en una curva diferencial en forma de histograma de las frecuencias de aparición de cada uno de los tamaños. Se ajustó una curva Gaussiana, que es una función descrita por la Ecuación 3.1. En esta función y representa la frecuencia con la que se repite un radio R en la muestra, y_0 es un valor de ajuste inicial, A es la amplitud de la curva y aumenta cuando el rango en donde se encuentran los datos es grande, ω es la desviación estandar que representa la proximidad de los valores con respecto al valor promedio R_p . El software asignó la curva después de iterar varias veces y finalmente se obtuvieron los parámetros ya descritos como se observa en la Figura 3.3b. El Índice de Polidispersidad (PDI por sus siglas en inglés) se obtuvo con la Ecuación 3.2. Este PDI nos indica lo amplia que es la muestra con respecto al valor promedio, un bajo PDI nos indica una muestra con tamaño de partícula más uniforme, mientras que una muestra heterogénea en tamaño tiene un PDI alto.

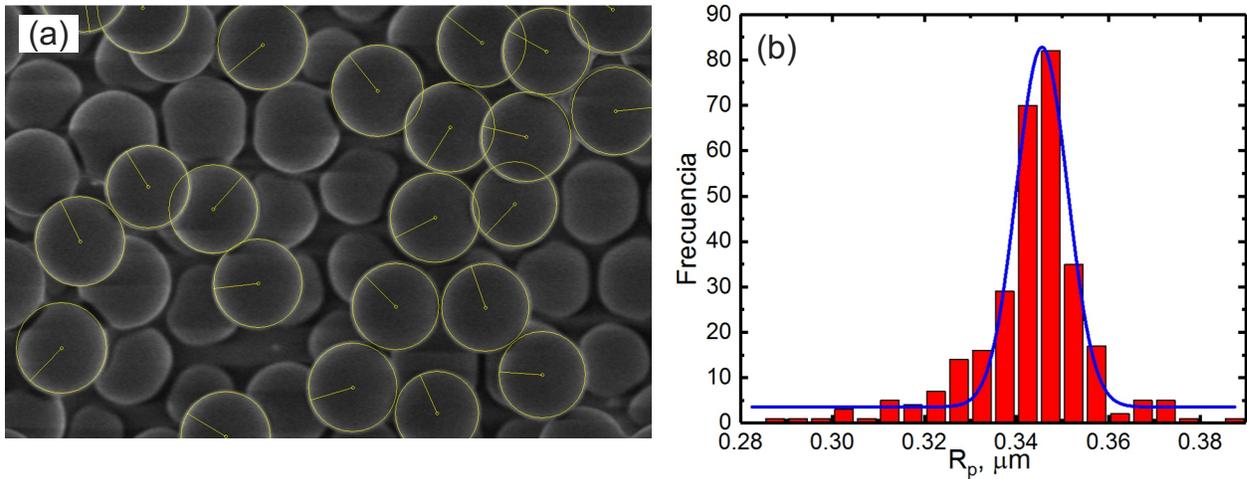


Figura 3.3: (a) Medición del radio de partícula en Digimizer, (b) Distribución de tamaños de partículas de sílice.

$$y = y_0 + Ae^{-\frac{(R - R_p)^2}{2\omega^2}} \quad (3.1)$$

$$PDI = \left(\frac{\omega}{R_p} \right) \times 100\%. \quad (3.2)$$

3.4 Microscopia óptica

Para estudiar la estructura de un sistema en cuasi 2D se utilizó la técnica de Microscopia Óptica de Campo Claro y Microscopia Óptica en Fluorescencia. Se utilizó un microscopio Zeiss Imager.M2. Se colocó la muestra entre un portaobjetos y un cubreobjetos para después sellarse con resina epóxica. Esta celda se colocó sobre la platina del microscopio y se enfoca la muestra. Para visualizar partículas de $3\ \mu\text{m}$ se empleó el objetivo $40\times$ y para partículas más pequeñas se utilizó el objetivo $100\times$. Las imágenes se obtuvieron con la función Snap y se capturaron imágenes de una misma región con la distribución de partículas homogénea.

Para microscopia en fluorescencia se utilizó la lámpara de haluros de metales y se activa el filtro de luz verde Filter Set 43 HE: Cy3 en el caso de partículas con RBITC, y luz azul Filter Set 38 HE en el caso de partículas marcadas con FITC.

3.5 Preparación de muestra para Microscopia Óptica

El portaobjetos fue previamente modificado en su superficie con Diclorodimetilsilano (DCDMS) para hacerlo hidrofóbico. Primero los vidrios fueron dejados en ácido crómico durante un día y lavados con una mezcla piraña de ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno 70:30 V/V. Posteriormente se colocaron 1 mL de DCDMS en un sistema como el que se muestra en la Figura 3.4. Sobre el filtro de vidrio se colocan los portaobjetos y se selló el compartimiento dejando una pequeña salida para mantener una presión segura en el sistema. Se burbujeó aire en el DCDMS y el aire arrastró el DCDMS que pasa a través del filtro hasta llegar a los portaobjetos. El burbujeo se mantuvo por 10 min. Después se dejó pasar únicamente aire por 5 min. Posteriormente los vidrios fueron enjuagados con etanol. La superficie hidrofóbica del vidrio evitó las interacciones atractivas con las partículas hidrofílicas y previno que estas se adhieran, Figura 3.4.

Posteriormente se preparó una suspensión de partículas con la concentración de $0.20\ \text{mg}/\mu\text{L}$. Se toman $16\ \mu\text{L}$ de esta suspensión y se depositan sobre un portaobjetos. Se colocó un cubreobjetos sobre la gota de suspensión y se utilizó una prensa mecánica de tornillo para presionar la celda, Figura 3.5. Mientras la celda era presion-

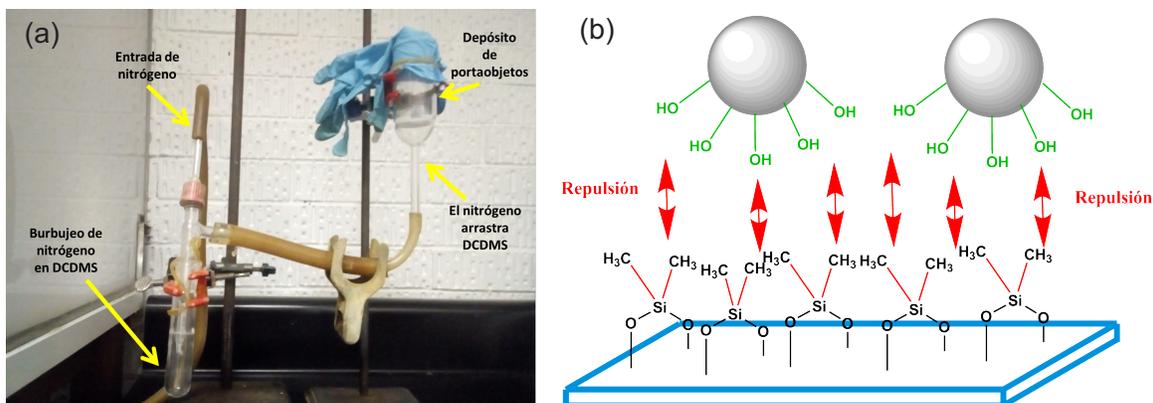


Figura 3.4: (a) Sistema para silanizar la superficie de vidrios y (b) superficie hidrofóbica de un vidrio modificado.

ada se selló con resina epóxica. La presión sobre el sistema evitó que la resina entrara en el sistema. Al aplastar la muestra el sistema tenía poco espacio entre ambos vidrios, aproximadamente $4 \mu\text{m}$ aproximándose a un sistema cuasi 2D, Figura 3.5. La gravedad atrajo a las partículas hacia el portaobjetos hidrofóbico.

3.6 Caracterización de la estructura de un sistema modelo de partículas en cuasi 2D

Con las imágenes obtenidas en la microscopía óptica se realizó el estudio de la estructura de sistemas a diferentes fracciones de llenado de área. Para ello, en cada imagen, primero se localizó la posición del centro de cada partícula, esto se realizó utilizando el algoritmo desarrollado por el Dr. Díaz-Leyva en el software IDL. El algoritmo utiliza el cambio de contraste en la imagen para ubicar el centro de cada partícula y se basa en uno previamente reportados por Crocker & Grier [80], Figura 3.6.

Posteriormente utilizando una programación desarrollada por el Dr. Pedro Díaz Leyva en Fortran se calcula una función de distribución radial $g(r)$, que nos indica la probabilidad de encontrar el centro de una partícula a una distancia dada. Esta distancia se normaliza dividiendola entre el diametro de la partícula σ . De esta función se obtiene además la distancia entre primeras partículas vecinas. También se pudo calcular la función de orden orientacional $g_6(r)$ utilizando la distancia de la partícula con sus

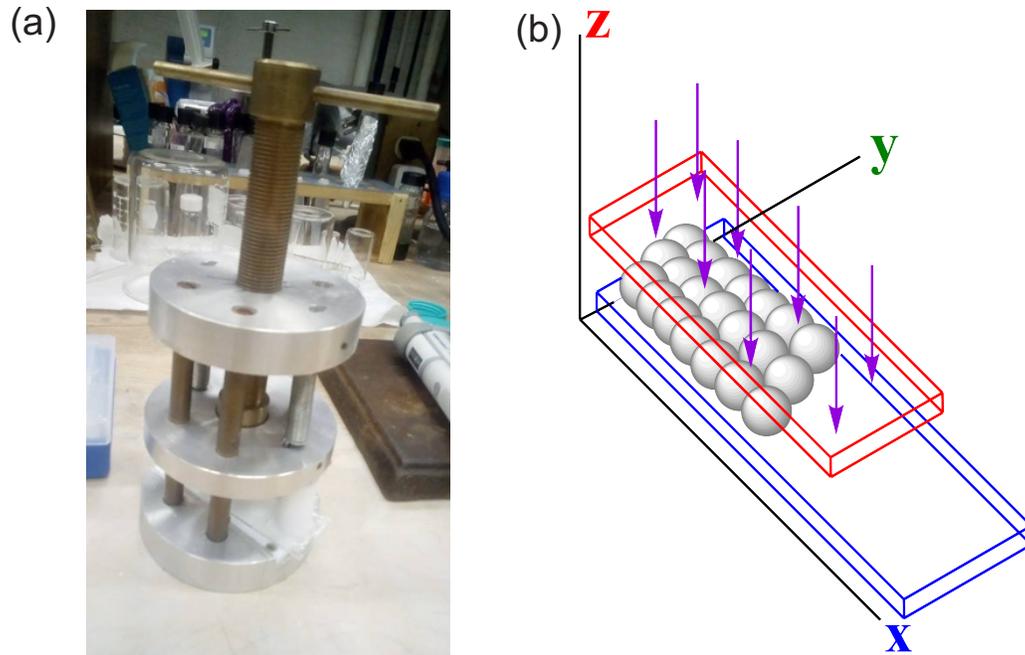


Figura 3.5: (a) Prensa mecánica para aplastar la celda en cuasi 2D y (b) muestra en cuasi 2D.

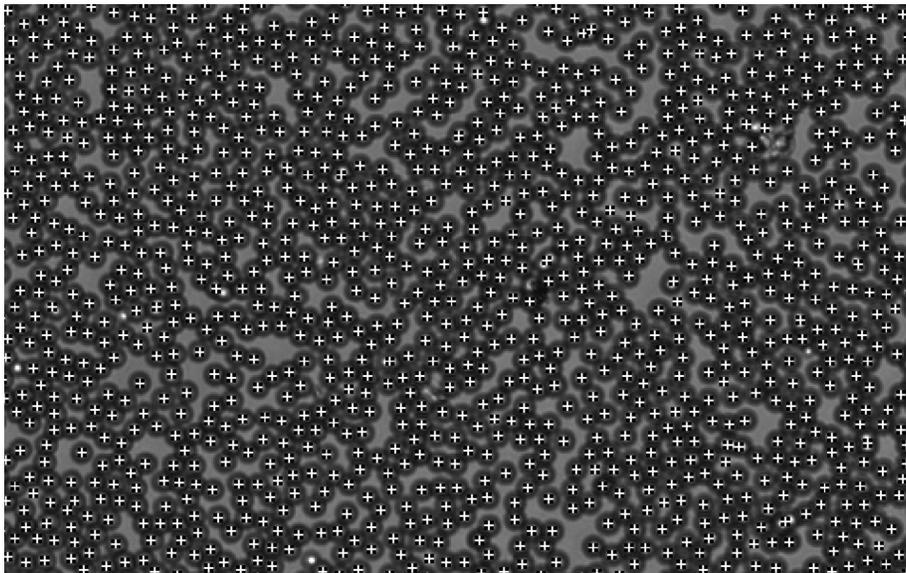


Figura 3.6: Localización de los centros de partícula en IDL.

primeros vecinos obtenida de $g(r)$.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Partículas de sílice blancas

4.1.1 Efecto de la rapidez de adición de solución de TEOS

Nozawa [56] predice que el tamaño de partícula aumenta, si la rapidez de adición de TEOS disminuye. Tomando en cuenta el método de Nozawa [56], se exploró el efecto que tiene variar la rapidez de adición de TEOS en el tamaño final de partícula, con la finalidad de conocer hasta qué tamaño es posible aumentar el tamaño de partícula controlando la rapidez de adición de TEOS. Se decidió adicionar el monómero a diferentes rapidezces en un rango de 4.4 a 213.0 mL/h. La Figura 4.1 muestra los resultados de estas síntesis. En cada síntesis se observan partículas esféricas bastante uniformes. Cuando la rapidez de adición de TEOS aumenta, el tamaño final de partícula disminuye.

Los resultados en el tamaño de partícula y PDI de variar la rapidez de adición de TEOS se resumen en la Tabla 4.1. El menor tamaño de partícula es del radio de 250 nm, en SNP-7 y SNP-8, y se obtiene con una rapidez de adición de 213.0 mL/h. Mientras que el mayor tamaño que es 445 nm corresponde a SNP-1 que se llevó a cabo con una rapidez de adición de 8.9 mL/h.

La tendencia en el tamaño de partícula al variar la rapidez de adición de TEOS se muestra en la Figura 4.2 en los datos que llamamos de un sistema “no concentrado”. El impacto que la rapidez tiene sobre el tamaño de partícula se explica de manera consistente al considerar que la concentración de monómero hidrolizado es suficientemente alta al inicio de la adición y se forman núcleos. Pero después de un tiempo esta concen-

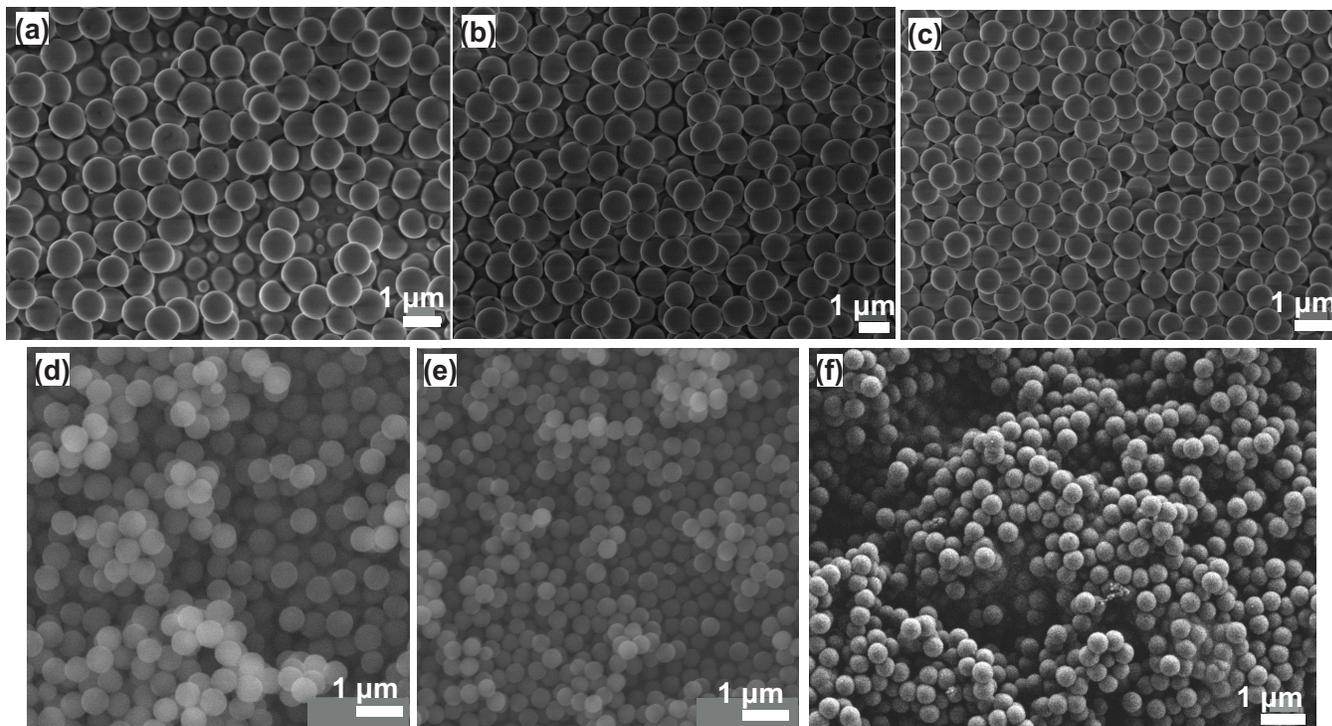


Figura 4.1: Imágenes SEM de (a) SNP-11, (b) SNP-1, (c) SNP-10, (d) SNP-9, (e) SNP-8 y (f) SNP-7.

tración es lo suficientemente baja en todo momento de manera que la probabilidad de formar los núcleos nuevos es baja. Además, la concentración del monómero disminuye gradualmente a lo largo de la reacción, ya que además del consumo de monómero, en el sistema se adiciona etanol, lo que aumenta el volumen total del sistema. Si la concentración es demasiado baja de manera que no se forman núcleos, el monómero tendrá mayor probabilidad de adicionarse sobre partículas en crecimiento. Curiosamente si la rapidez de adición de TEOS es muy baja, el tamaño de partícula no crece más, pues a 4.4 mL/h se obtienen un tamaño de partícula menor que para 8.9 mL/h. Eso implica que después de cierta rapidez de adición de TEOS, el efecto en el tamaño de partícula no es muy significativo como se podrá observar más adelante. El comportamiento observado en estas síntesis es consistente con lo predicho por Nozawa *et al.* [56], debido a que en su trabajo también se observó un aumento en el tamaño de partícula al disminuir la rapidez de adición de TEOS. Sin embargo, Nozawa predice partículas de tamaño cercano a 1 μm de radio, lo cual no se obtuvo en los experimentos mostrados en este trabajo aún a rapidezces bajas. A muy bajas rapidezces de adición

Tabla 4.1: Resultados de variar la rapidez de adición de la solución B

Síntesis	Rapidez de adición, mL/h	R_p , nm	PDI, %
SNP11	4.4	440 ± 45	8.79
SNP-1	8.9	445 ± 9	2.30
SNP-10	35.5	346 ± 9	1.61
SNP-9	105.0	283 ± 9	4.65
SNP-8	210.0	275 ± 12	4.04
SNP-7	213.0	250 ± 6	3.04

la nucleación tarda más en ocurrir debido a que a un tiempo corto no existe suficiente concentración de monómero. Una vez que el monómero hidrolizado alcanza cierta concentración, la nucleación ocurre y el crecimiento de partícula por adición de monómero comienza. Debido a que la concentración de monómero en este caso también es muy baja, el número de núcleos es bajo y, como consecuencia, la probabilidad de que el monómero que entra al sistema se adicione sobre partículas no es significativamente mayor a que se formen más núcleos. De esta manera se explica que a muy bajas rapideces de adición las partículas ya no crezcan más.

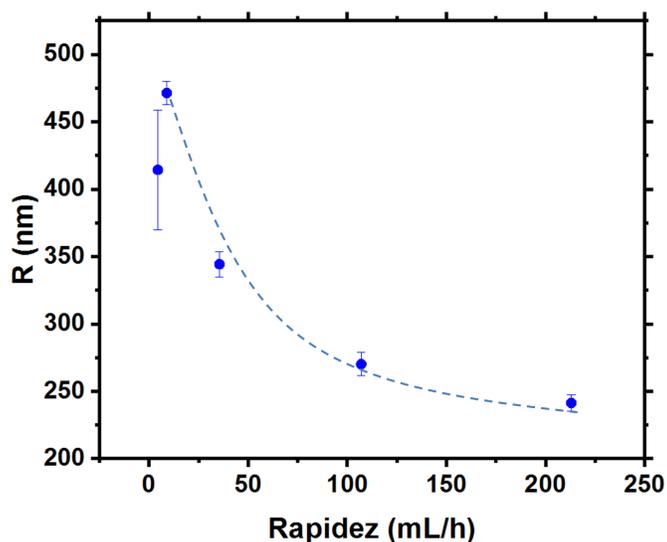


Figura 4.2: Variación del tamaño de partícula con respecto a la rapidez de adición de TEOS.

4.1.2 Efecto de la temperatura

Se sabe que la temperatura es uno de los factores que más afectan en el tamaño de partícula. Específicamente, como se explico en la sección teorica, disminuir la temperatura del sistema puede llevar a partículas de mayor tamaño, debido a la agregación de núcleos, y a que disminuye la rapidez de nucleación, lo que puede dar preferencia a la condensación de monómero sobre núcleos formados al inicio de la síntesis. Para conocer si era posible aumentar el tamaño de partícula disminuyendo la temperatura se llevaron a cabo las síntesis SNP-4 y SNP-5 a 0 °C. En la Figura 4.3 se muestran las imágenes SEM de muestras de partículas sintetizadas a 25 (SNP-1) y 0 °C (SNP-4 y SNP-5). Se puede observar que las partículas sintetizadas a 25 °C alcanzan un tamaño de mas de 400 nm de radio con un bajo PDI, mientras que las partículas sintetizadas a 0 °C se fusionan formando muchas partículas no esféricas.

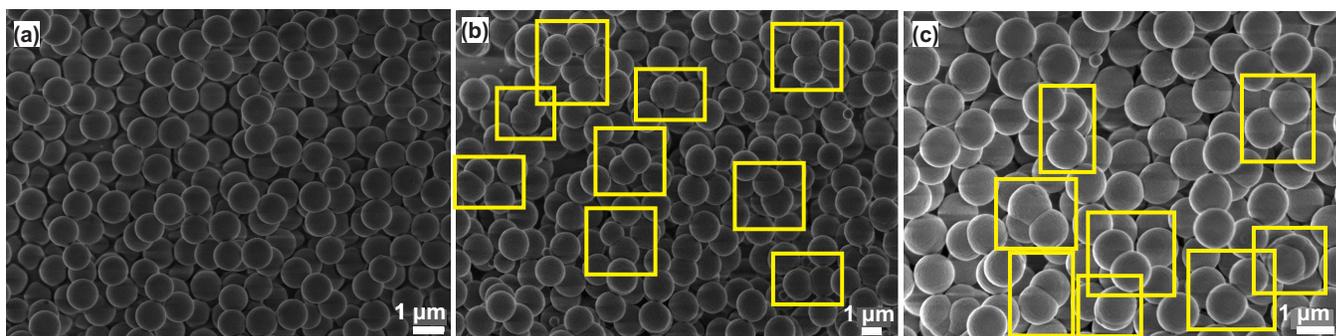


Figura 4.3: Imágenes SEM de las muestras: (a) SNP-1 sintetizada a 25 °C, y (b) SNP-5 y (c) SNP-6 sintetizada a 0 °C. Los cuadros amarillos marcan las partículas fusionadas.

La Tabla 4.2 muestra los resultados del tamaño de partícula así como del PDI a 25 y 0 °C. A 25 °C las partículas crecen de manera homogénea, alcanzando todas un tamaño muy uniforme, lo que nos indica una rapidez de crecimiento uniforme. Algo muy diferente ocurre con las partículas a 0 °C. Se puede ver que tomando un promedio de las partículas sintetizadas a 0 °C, estas alcanzan un mayor tamaño que las sintetizadas a 25 °C. En ambos casos la cantidad de TEOS añadida es la misma, entonces al final la masa total de partículas también es la misma. Por lo tanto, se puede suponer que a 0 °C existe una menor cantidad de núcleos que han crecido a un tamaño mayor. Esto es consistente con la teoría de nucleación, pues a una mayor temperatura se esperaría un menor tamaño de partícula, lo cual sucede con las partículas sintetizadas a

25 °C. Esto se debe a que a mayor temperatura se aumenta la rapidez de nucleación, lo que disminuye el radio final de partículas. Sin embargo, partículas más grandes tienden a fusionarse, lo cual aumenta el PDI de la muestra. Esto puede deberse a que a menor temperatura alenta el movimiento Browniano de las partículas y con ello crece la probabilidad de agregarse. Esto es consistente con el modelo de crecimiento de partículas por agregación. Además, no se ha obtenido una buena reproducibilidad con las partículas sintetizadas a 0 °C.

Tabla 4.2: Resultados de variar la temperatura.

Síntesis	T , °C	R_p , nm	PDI, %
SNP-1	25	445 ± 9	4.11
SNP-2	25	441 ± 9	5.14
SNP-3	25	462 ± 9	3.51
SNP-4	0	414 ± 148	2.25
SNP-5	0	830 ± 148	17.8
SNP-6	0	576 ± 148	18.86

Con los resultados mostrados para estas dos temperaturas se ha decidido continuar con los experimentos a 25 °C debido a que a esta temperatura el PDI es bajo y las partículas alcanzan un tamaño cercano a 400-500 nm.

4.1.3 Efecto de la concentración de catalizador y agua en el tamaño de partícula

Con el objetivo de aumentar la rapidez de hidrólisis y condensación de monómero, se decidió aumentar la concentración de catalizador. En este caso se trata de un catalizador básico, es decir que introduce iones hidróxido. En las síntesis reportadas se utilizó hidróxido de amonio como catalizador básico. Como se explicó en la sección 2.2, un catalizador básico interviene en la hidrólisis formando un compuesto intermedio que da lugar a la posterior adición a la molécula de TEOS de un grupo hidroxilo y la salida de un grupo etoxi. Este no es el único paso en el que actúa el catalizador básico, sino que también actúa durante la desprotonación del grupo hidroxilo, con lo cual la molécula es capaz de reaccionar con otra para condensar en una sola molécula. De esta manera el catalizador acelera tanto la rapidez de hidrólisis como la rapidez de condensación.

Para realizar las variaciones se llevaron a cabo dos corridas de síntesis en las que se varió la concentración de catalizador. En la primera se utilizaron las condiciones de la síntesis SNP-1 como referencia. Con esta adición lenta se disminuyó la concentración de catalizador a la vez que se compensó con agua el volumen faltante de la solución de hidróxido de aminio, este es el caso de SNP-12. También, se aumentó la concentración de catalizador y agua en SNP-13. En la Figura 4.4 se muestran los resultados de estas dos síntesis. Se puede notar al comparar la Figura 4.4(a) con 4.4(b) que al utilizar una menor concentración de catalizador remplazándolo con agua, el tamaño de partícula disminuye considerablemente, pero el PDI aumenta. Por otro lado en el caso de aumentar la concentración de catalizador no hay un aumento significativo en el tamaño de partícula, de hecho también disminuye. Sin embargo, el PDI aumenta ya que incluso no todas las partículas mantienen su forma esférica. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

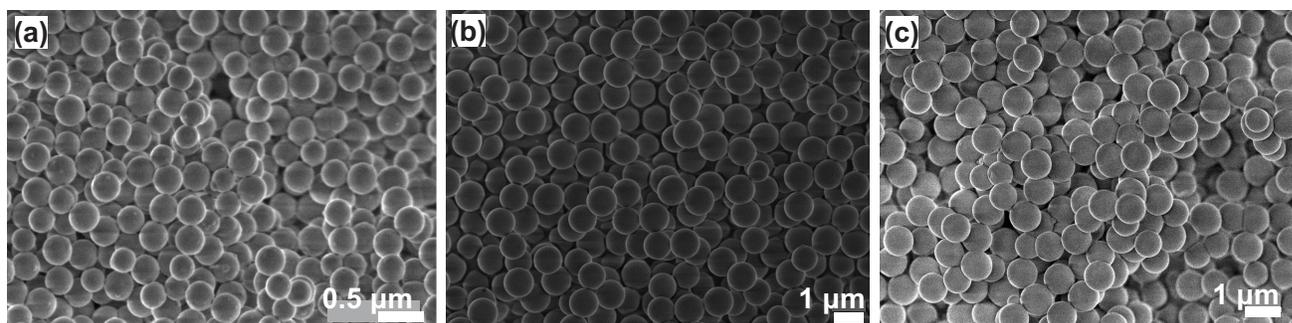


Figura 4.4: Imágenes SEM de: (a) SNP-12, (b) SNP-1 y (c) SNP-13.

Tanto en SNP-12 como en SNP-13 se aumentó la concentración de agua, pero en el caso de SNP-12 el aumento de la concentración de agua es mayor. Se puede notar que en ambos casos el resultado es que el PDI aumenta. Estos resultados se explican considerando que el catalizador aumenta la rapidez de hidrólisis y de condensación. Mientras que al aumentar la concentración de agua aumenta en mayor grado la rapidez de hidrólisis. En el caso de aumentar la concentración de agua disminuyendo la concentración de catalizador, el tamaño de partícula no se mantiene uniforme ya que la producción de monómero es más rápida que la de consumo. Esto ocasiona el aumento en la concentración de especies hidrolizadas, lo cual lleva a la formación de núcleos y no necesariamente a la adición de monómero sobre las partículas en crecimiento. De esta manera se explica que en el caso de SNP-12 no se haya alcanzado un tamaño

grande de partícula debido a la baja rapidez de condensación, comparada con la de hidrólisis. Al aumentar tanto la concentración de catalizador como la de agua de manera equivalente, se mantiene la uniformidad en el tamaño final de partícula debido a que, a pesar de que se aumenta la rapidez de producción de monómero hidrolizado, también se aumenta la rapidez de su consumo, lo que disminuye la probabilidad de formación de nuevos núcleos a lo largo de la reacción y favorece la adición de monómero sobre las partículas.

Tabla 4.3: Resultados de variar la concentración de catalizador en la solución A.

Síntesis	Rapidez de adición, mL/h	C NH_4OH , M	C H_2O , M	R_p , nm	PDI, %
SNP-1	8.9	0.75	3.42	445 ± 9	2.30
SNP-12	8.9	0.36	4.62	160	5.86
SNP-13	8.9	1.06	4.82	415	5.55
SNP-7	213.0	0.75	3.42	250 ± 6	3.04
SNP-14	213.0	1.18	5.38	346 ± 15	4.44
SNP-15	213.0	1.58	7.17	311 ± 20	3.75
SNP-16	213.0	1.97	8.96	366 ± 28	4.86

Por otro lado, se realizó una segunda corrida de síntesis tomando como referencia las condiciones de SNP-7. En este caso se aumentó la concentración de catalizador y agua con respecto a SNP-7. El resultado de estas síntesis se muestra en la Figura 4.5.

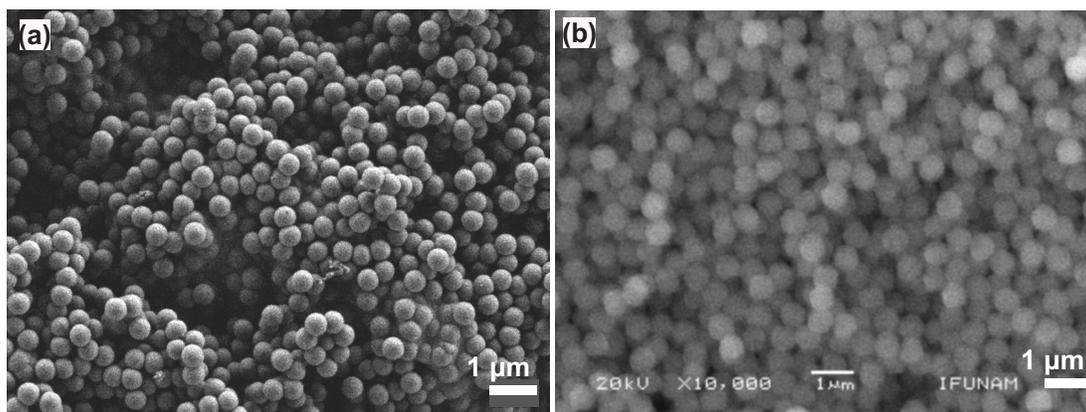


Figura 4.5: Imágenes SEM de: (a) SNP-7 y (b) SNP-14.

Se puede notar que también hay diferencia en el tamaño de partícula obtenido en cada síntesis, Tabla 4.3. El efecto en el tamaño de partícula se puede notar en la Figura 4.6. Se observa una tendencia donde a bajas concentraciones de agua y catalizador el

tamaño de partícula es pequeño. El tamaño aumenta cuando se aumenta la concentración de catalizador. Sin embargo, después de SNP-14 el cambio en el tamaño de partícula no muestra un cambio significativo, sino que oscila alrededor de un valor que parece ser un límite.

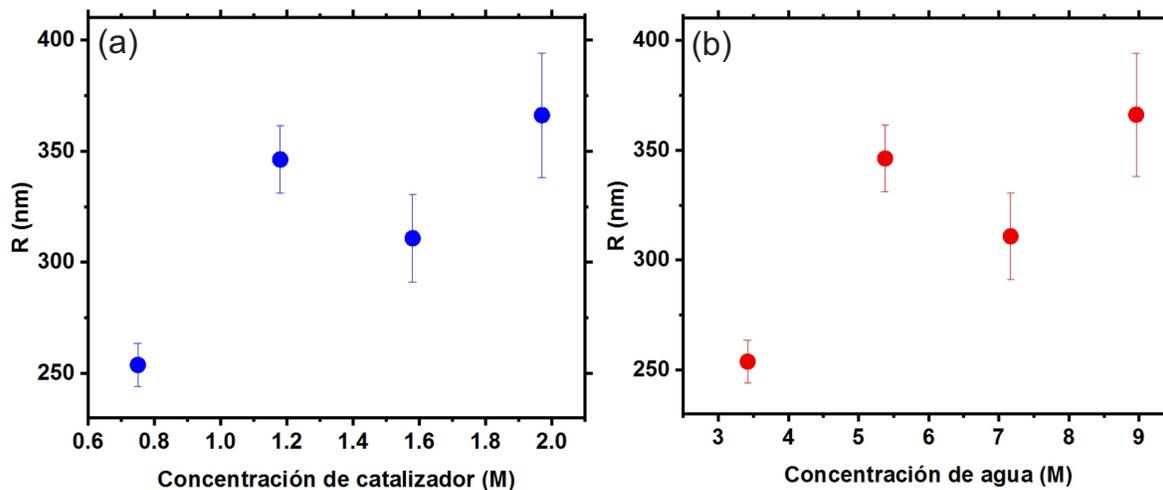


Figura 4.6: Variación del tamaño de partícula con respecto a: (a) la concentración de catalizador y (b) la concentración de agua. Rapidez de adición solución de TEOS de 213 mL/h.

El aparente plateau que alcanza el tamaño de partícula al seguir aumentando la concentración de catalizador y agua se puede explicar en términos de la concentración de monómero hidrolizado. Cuando se aumenta la concentración de catalizador y agua se aumenta la rapidez de producción de monómero hidrolizado, y esto ocasiona que exista mayor cantidad de este disponible para adicionarse sobre la partícula. Sin embargo, se alcanza un punto al continuar aumentando la producción del monómero hidrolizado que existe una competencia entre la reacción de adición de monómero sobre la partícula y la de nucleación. Por lo tanto, las partículas no alcanzan un mayor tamaño al aumentar aún más ambas concentraciones. Esta competencia ocasiona el plateau observado en la Figura 4.6.

Además, si se toma en cuenta modelo de crecimiento por agregación, el aumento en la rapidez de condensación también afecta a la agregación entre partículas. Considerando que aumentar la cantidad de NH_4OH aumenta la fuerza iónica de la disolución, se puede deducir que la carga negativa en la superficie de las partículas se

encuentra más apantallada. Esto ocasionaría que el sistema coloidal se desestabilice y de como resultado la agregación de las partículas, lo cual lleva a partículas de mayor tamaño, como es el caso de SNP-14, SNP-15 y SNP-16. Esto es consistente con que en la Figura 4.4 se observa una mayor polidispersidad para la síntesis SNP-13.

Con los resultados anteriores, se puede determinar que si la concentración de catalizador y agua es baja, el tamaño de partícula tiende a ser pequeño, contrario a lo que se busca. Pero en el otro extremo aumentar la concentración de catalizador y agua demasiado no resulta en un crecimiento significativo el tamaño de partícula. Al mismo tiempo, el PDI aumenta ligeramente con respecto al PDI de la síntesis SNP-7.

4.1.4 Efecto de aumentar la concentración de reactivos disminuyendo el volumen del sistema

Si la rapidez de condensación aumenta es posible que aumente la probabilidad de adición de monómero sobre los núcleos ya formados. Por otro lado, disminuirla llevaría a la posibilidad de que se acumule el monómero aumentando la probabilidad de la formación de nuevos núcleos. Con la intención de aumentar la rapidez de condensación de monómero sobre los núcleos ya formados se decidió disminuir el volumen de etanol en el sistema. Esto podría ayudar a aumentar el tamaño final de partícula. Se tomó como referencia las condiciones de SNP-7, y se disminuyó el volumen total del sistema quitando una parte del volumen de etanol. Esto lleva al aumento de la concentración de catalizador, agua y TEOS. Los resultados se muestran en la Figura 4.7. En todos los casos se puede observar un tamaño uniforme con bajo PDI.

Tabla 4.4: Resultados de variar el volumen total de etanol a partir de la solución A.

Síntesis	Volumen de la solución A, mL	C NH_4OH	C H_2O	C TEOS	R_p , nm	PDI, %
SNP-7	60.00	0.75	3.42	0.26	250 ± 6	3.04
SNP-17	50.00	0.84	3.82	0.29	252	3.74
SNP-18	40.00	0.95	4.33	0.33	315 ± 11	3.14

Los resultados se resumen en la Tabla 4.4. Se puede observar que el tamaño de partícula aumenta sin aumentar el PDI considerablemente. Esto se puede entender de la misma manera que en los casos anteriores. Las rapidezces de hidrólisis y de condensación aumentan debido a la mayor concentración de catalizador y agua, pero sin

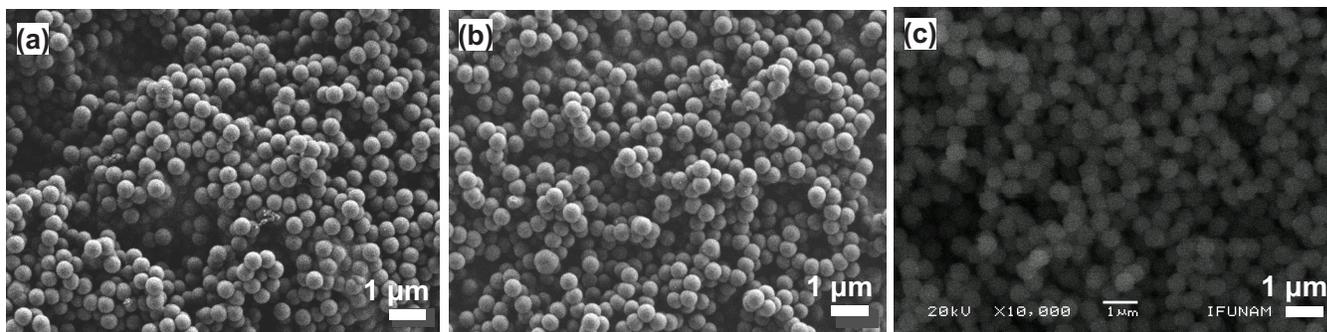


Figura 4.7: Imágenes SEM de: (a) SNP-7, (b) SNP-17 y (c) SNP-18.

llegar a una sobresaturación de monómero. En el caso de la sobresaturación de la especie hidrolizada, eso llevaría a una nucleación secundaria y disminuiría la probabilidad de adición de monómero sobre las partículas en crecimiento. De igual manera, la probabilidad de adición de monómero sobre partículas en el sistema aumenta, debido a que la concentración numérica de partículas aumenta al disminuir el volumen total del sistema. Después de observar estos resultados se opta por usar las condiciones de SNP-18 para continuar variando las condiciones, debido a que se ocupa menor cantidad de reactivos y se obtiene un tamaño de partícula cercano al de SNP-1 con un bajo PDI. A este sistema se le denominará “sistema concentrado”.

4.1.5 Efecto de la concentración de agua y catalizador sobre el tamaño de partícula en un “sistema concentrado”

Las condiciones de la síntesis SNP-18 fueron tomadas como referencia, debido a que con ellas se obtuvo el mayor tamaño de partícula con un menor PDI. Para poder explorar más esta condición en el crecimiento de partículas, se varió nuevamente la concentración de catalizador y agua en el sistema. Los resultados se muestran en la Figura 4.8. De nuevo se observan partículas pequeñas a bajas concentraciones de agua y catalizador, y partículas uniformes y de mayor tamaño a altas concentraciones. Pero nuevamente no parece haber cambio significativo en el tamaño de partícula a altas concentraciones de agua y catalizador.

Los resultados en el tamaño de partícula de llevar a cabo esta variación de concentraciones durante la síntesis se muestran en la Tabla 4.5. Se puede observar que los

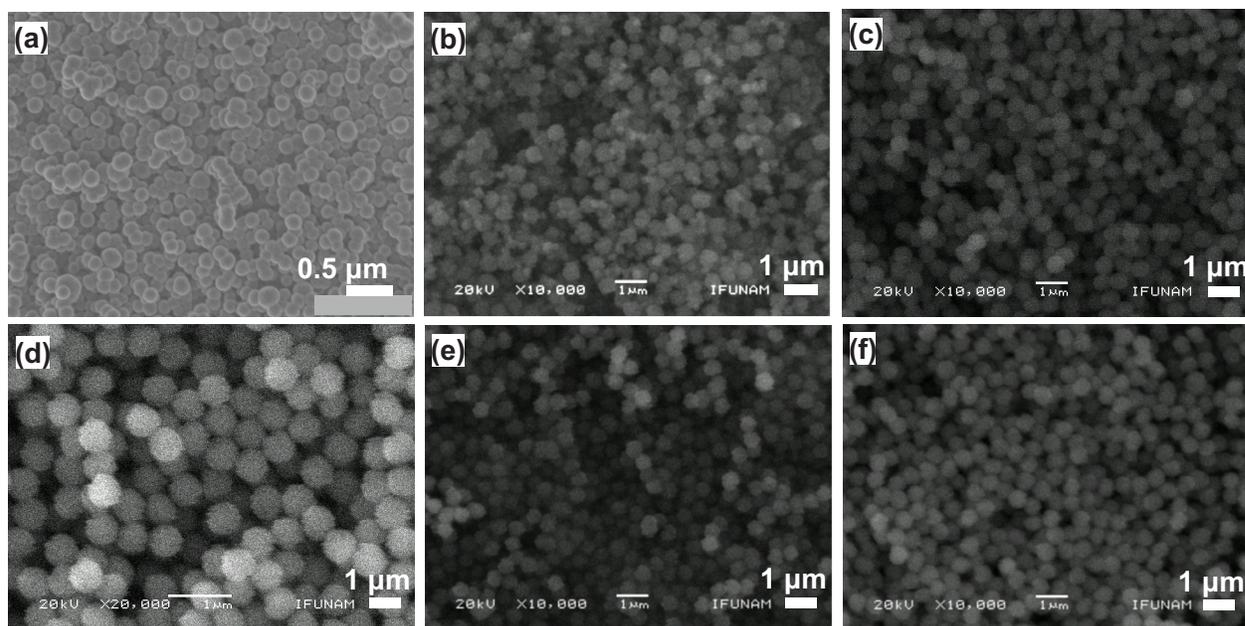


Figura 4.8: Imágenes SEM de: (a) SNP-19, (b) SNP-20, (c) SNP-18, (d) SNP-21, (e) SNP-22 y (f) SNP-23.

resultados más favorables se obtienen a concentraciones intermedias de catalizador y agua, ya que se obtienen partículas de tamaño grande y uniforme como es el caso de SNP-21. Se puede observar que a baja concentración de catalizador y agua, las partículas tienden a obtener un tamaño pequeño y aumentar el PDI como se puede notar en SNP-19 y SNP-20, que son resultados completamente contrarios a los deseados en este trabajo. A altas concentraciones de catalizador y agua el tamaño ya no continúa aumentando para SNP-22 y SNP-23 como en el caso de SNP-18.

Tabla 4.5: Resultados de variar la concentración de catalizador en la solución A en un “sistema concentrado”.

Síntesis	C NH_4OH , M	C H_2O , M	R_p , nm	PDI, %
SNP-19	0.50	2.27	84	8.70
SNP-20	0.70	3.17	292	5.24
SNP-18	0.95	4.33	315	3.14
SNP-21	1.10	4.99	266	3.82
SNP-22	1.20	5.44	275	4.47
SNP-23	1.40	6.34	297	4.20

La Figura 4.9 muestra el efecto de variar la concentración de catalizador y agua en

el tamaño de partícula. Se observa que a bajas concentraciones de catalizador y agua aumenta hasta llegar a un plateau que parece iniciar desde las condiciones de SNP-20. Después de llegar a esta región el tamaño de partícula parece alcanzar un valor límite y no aumenta, de hecho, parece disminuir ligeramente. La parte inicial de la curva, corresponde a concentraciones en las cuales el aumento en las concentraciones de agua y catalizador, promueve el aumento de las velocidades de hidrólisis y condensación, con lo cual, el monómero se adiciona sobre los núcleos formados al inicio de la reacción. El resultado es el aumento del tamaño de partícula. Esto es consistente con los resultados observados anteriormente al aumentar la concentración de catalizador en la Sección 4.1.3. La segunda parte de la curva, en donde se encuentran las condiciones de SNP-22 y SNP-23, da información sobre lo que sucede a alta concentración de catalizador. Esta región al igual que en la Sección 4.1.3, se entiende como la zona en la cuál la reacción de condensación de monómero hidrolizado sobre las partículas y la de nucleación compiten entre sí, de manera que se forman más núcleos por un lado, y por el otro se condensa monómero sobre ellos de manera que las partículas ya no crecen más. Debido a que los resultados de SNP-21 mostraron un tamaño de partícula casi homogéneo y la concentración de catalizador y agua se encuentra justo en la zona central del plateau observado en la Figura 4.9, se decidió tomar estas concentraciones de agua y catalizador para observar el impacto que tiene variar la concentración de TEOS en el sistema.

4.1.6 Efecto de variar la concentración de TEOS

Tomando como referencia las síntesis SNP-21 se hizo variar la concentración de TEOS, con la finalidad de saber si aumentando la cantidad de moléculas hidrolizables aumentaría también el tamaño de partícula. Esto se hizo aumentando la cantidad de TEOS con la finalidad de saber si el agotamiento de reactivo limitaba la reacción. Esto se realizó colocando más TEOS en la solución B en la jeringa y retirando el mismo volumen de etanol. Los resultados se muestran en la Figura 4.10. Se pueden observar partículas esféricas con bajo PDI en todos los casos, sin embargo sí existen diferencias en el tamaño de partícula. Estos resultados se encuentran en la Tabla 4.6.

A bajas concentraciones de TEOS el tamaño de partícula crece con la concentración de TEOS. Pero después de cierto valor cercano a las condiciones de SNP-21,

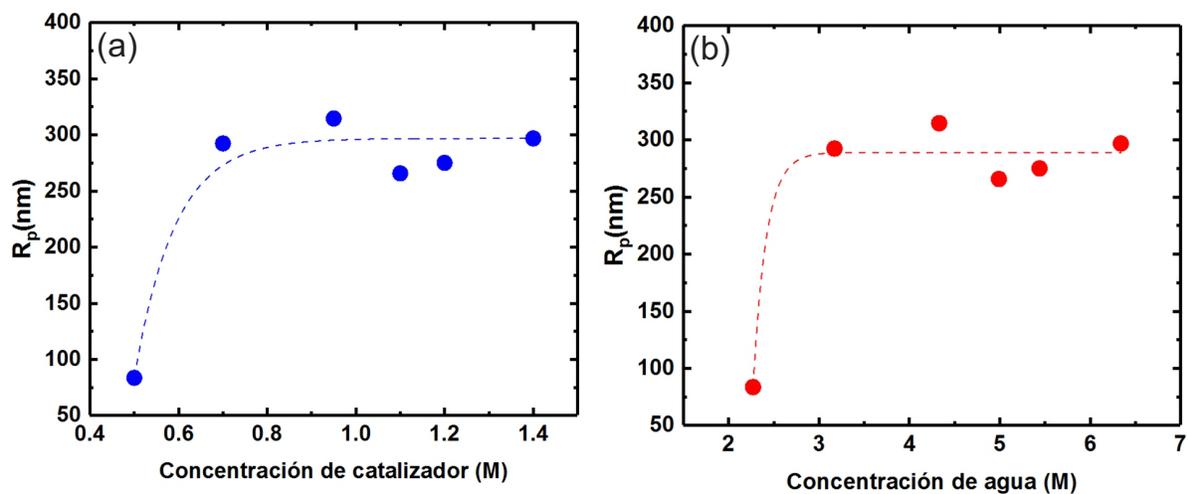


Figura 4.9: Variación del tamaño de partícula en un “sistema concentrado” con respecto a: (a) la concentración de catalizador y (b) la concentración de agua. Las líneas punteadas son guía a la vista.

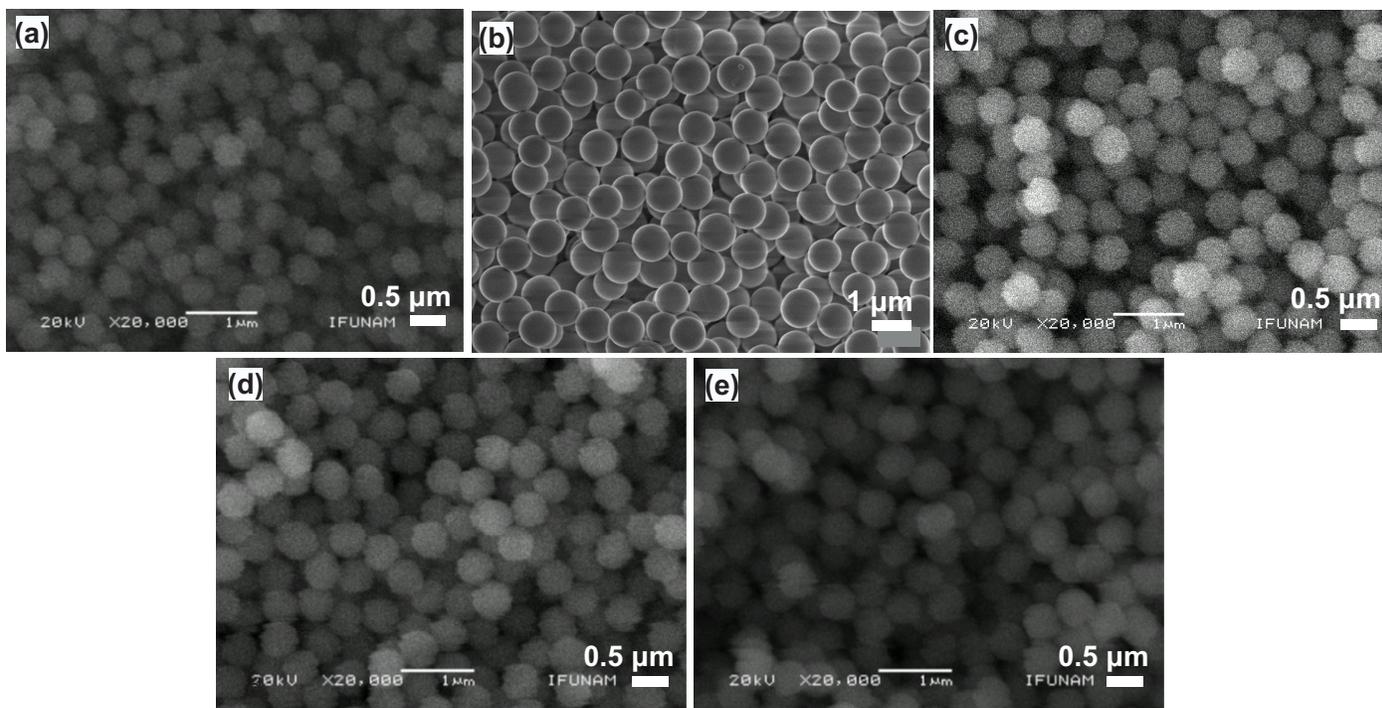


Figura 4.10: Imágenes SEM de: (a) SNP-24, (b) SNP-25, (c) SNP-21, (d) SNP-26 y (e) SNP-27.

Tabla 4.6: Resultados de variar la concentración de TEOS en la solución B.

Síntesis	C TEOS, M	R_p , nm	PDI, %
SNP-24	0.21	227	2.55
SNP-25	0.27	237	3.31
SNP-21	0.33	266	3.82
SNP-26	0.39	259	3.75
SNP-27	0.45	266	3.87

si se continúa aumentando la concentración de TEOS el tamaño de partícula ya no parece aumentar. Este comportamiento es muy parecido al que se observa para más altas concentraciones de catalizador y agua. El comportamiento descrito se muestra en la Figura 4.11.

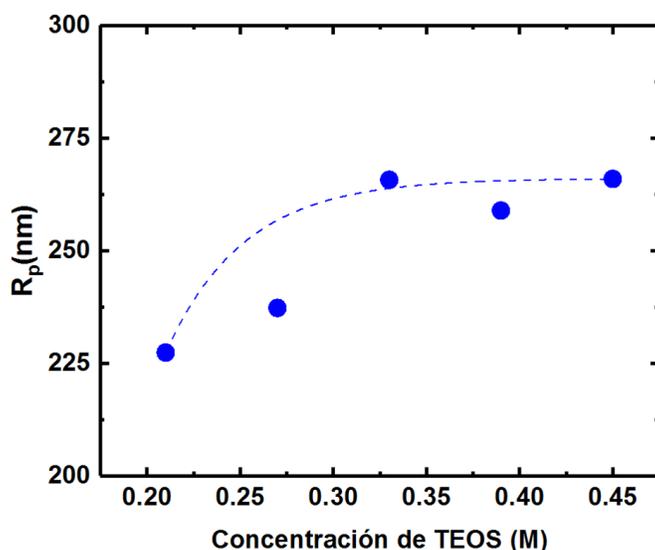


Figura 4.11: Variación del tamaño de partícula con respecto a la concentración de TEOS. La línea punteada es guía a la vista.

Este comportamiento se puede deber a que aumentar la concentración de TEOS aumenta también la cantidad de monómero hidrolizado en el sistema, de manera que se aumenta la probabilidad de la condensación de este monómero sobre las partículas en el sistema. Por lo tanto se observa un cambio significativo en el tamaño entre SNP-24 y SNP-25. Pero nuevamente, aumentar la cantidad de monómero hidrolizado demasiado, aumenta también la probabilidad de formación de nuevos núcleos a lo largo de la reacción de manera que estas dos reacciones compiten entre sí. Esto ocasiona que el tamaño de partícula ya no aumente, pues al igual que como sucede en la sección 4.1.5,

se alcanza un plateau en el tamaño de partícula que inicia cerca de la concentración de SNP-21.

Por lo tanto existe cierta concentración de TEOS sobre la cual ya no se puede aumentar el tamaño de partícula aún con más TEOS. En el caso de los resultados mostrados este límite se encuentra cerca de las condiciones de SNP-21.

4.1.7 Variación de la rapidez de adición de la solución B en un sistema con las condiciones de SNP-21

Para observar el efecto que la rapidez de adición de TEOS tiene sobre el sistema con volumen reducido, se varió la rapidez de adición de la solución B tomando como referencia las condiciones de SNP-21, de la misma manera como se hizo anteriormente. Se pueden observar los resultados en la Figura 4.12. Se puede observar que a bajas rapidezces el resultado son partículas mas grandes.

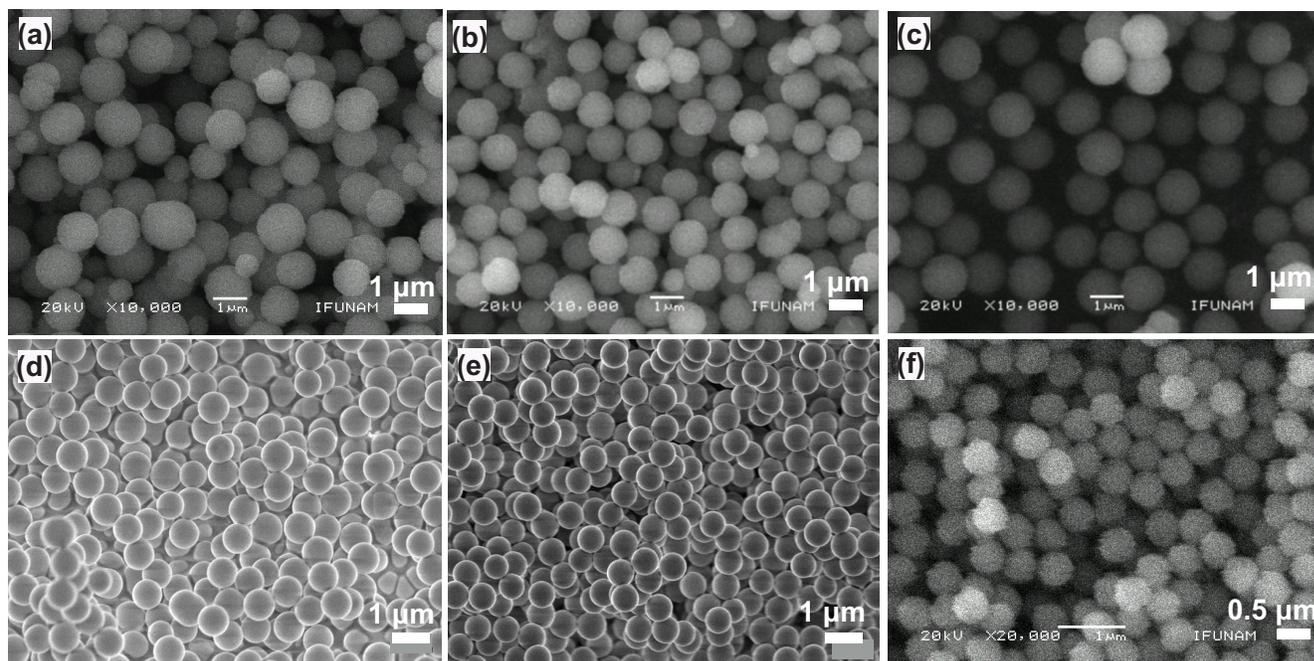


Figura 4.12: Imágenes SEM de: (a) SNP-32, (b) SNP-31, (c) SNP-30, (d) SNP-29, (e) SNP-28 y (f) SNP-21.

Los resultados de tamaño y PDI se detallan en la Tabla 4.7. Se observa un alto PDI en el caso de SNP-30, SNP-31 y SNP-32. Mientras que las condiciones óptimas se encuentran para SNP-21. Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos anteriormente para un sistema con menor concentración de reactivos, Sección 4.1.1.

Tabla 4.7: Resultados de variar la rapidez de adición de la solución B en un “sistema concentrado”.

Síntesis	Rapidez de adición, mL/h	R_p , nm	PDI, %
SNP-32	5.9	630	10.19
SNP-31	8.9	540	4.76
SNP-30	17.8	675	4.39
SNP-29	35.5	431	3.15
SNP-28	71.0	381	3.96
SNP-21	213.0	266	3.82

La tendencia al aumentar la rapidez de adición de TEOS se muestra en la Figura 4.13 para dos sistemas con diferentes regímenes de concentraciones. La tendencia es la misma: al aumentar la rapidez de adición de TEOS, el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, en los datos mostrados en la Tabla 4.7 se puede notar que al disminuir demasiado la rapidez de adición de TEOS el PDI de la muestra aumenta. Esto encuentra su explicación en que la concentración de TEOS es muy baja aún al inicio de la reacción, de manera que se pueden formar muy pocos núcleos al inicio. Posteriormente hay una baja concentración de núcleos que reduce considerablemente la probabilidad de que el monómero se adicione sobre ellos. De esta manera las reacciones de nucleación y la adición de monómero sobre los núcleos compiten entre sí, lo cual lleva a un alto PDI. Como se observa en la Figura 4.13 el impacto de la rapidez de adición de TEOS es mayor en el caso de un sistema concentrado, ya que las partículas crecen más. Esto puede deberse a que la probabilidad de adición de monómero sobre los núcleos es mayor en un sistema más concentrado que en uno menos concentrado.

4.1.8 Variación de la concentración de TEOS para SNP-30

Debido a que se notó un aumento de tamaño en SNP-30 al disminuir la rapidez de adición de TEOS, manteniendo el PDI aceptable, se tomaron como referencia estas condiciones de síntesis para nuevamente variar la concentración de TEOS. Los resultados de estas síntesis que se muestran en la Tabla 3.7. Estas variaciones se realizaron

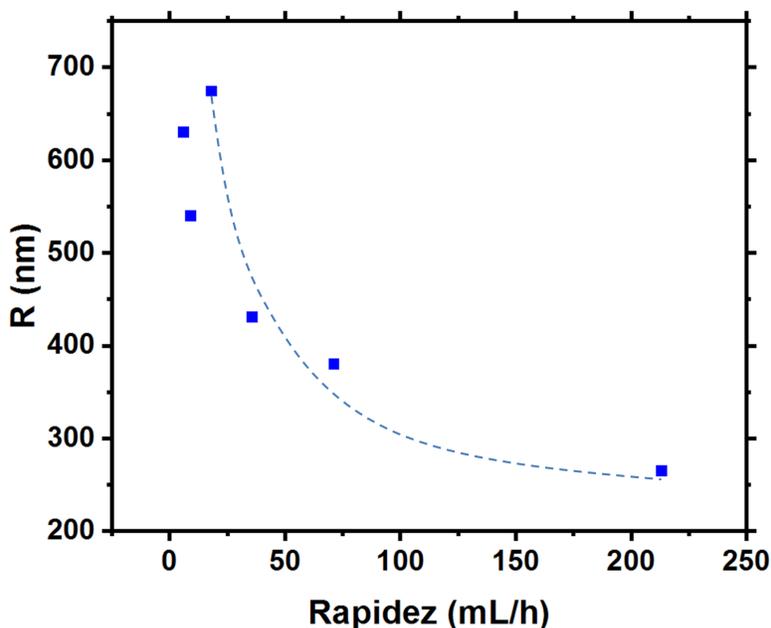


Figura 4.13: Variación del tamaño de partícula con respecto a la rapidez de adición de solución de TEOS. La línea punteada es guía a la vista.

añadiendo menor cantidad de etanol en la solución B para aumentar la concentración total de TEOS en el sistema. Se esperaba que el PDI disminuyera al aumentar la concentración de TEOS, ya que en la síntesis SNP-30 el tamaño es considerablemente mayor a SNP-21, por lo que se esperaba mantener el tamaño de SNP-30. Los resultados se observan en la Figura 4.14.

Apesar de que se pueden observar partículas esféricas, el PDI no disminuyó como se esperaba, por el contrario aumentó, Tabla 4.8. Esto se puede entender de la misma manera que en el caso donde se varió la concentración de TEOS aumentando la cantidad de TEOS y retirando volumen de etanol de la jeringa. Una vez que el sistema alcanza un punto óptimo, la rapidez con la que el TEOS se hidroliza y con la que el monómero hidrolizado se adiciona ya no se compensan, y por lo tanto la competencia entre el crecimiento de partícula por adición de monómero y la nucleación resulta en un menor tamaño de partícula y el crecimiento de la polidispersidad.

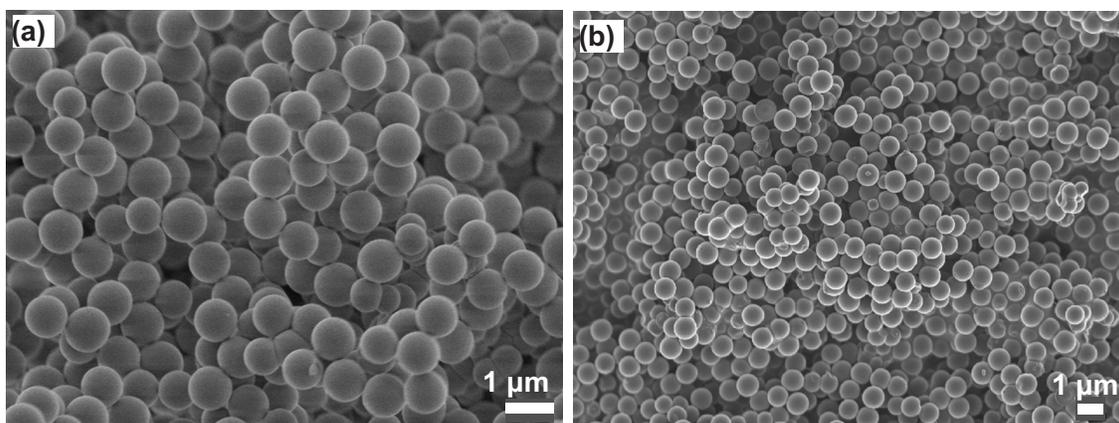


Figura 4.14: Imágenes SEM de: (a) SNP-34 y (b) SNP-35.

Tabla 4.8: Resultados de aumentar la concentración de TEOS disminuyendo el volumen de etanol en la solución B.

Síntesis	C TEOS, M	R_p , nm	PDI, %
SNP-30	0.33	675	4.39
SNP-34	0.37	456	5.16
SNP-35	0.43	471	4.41

4.1.9 Resumen de variar condiciones de síntesis

Se partió del método de Nozawa [56], para aumentar el tamaño de partícula por medio de inyección lenta de monómero. Para explorar hasta dónde se podía aumentar el tamaño de partícula variando las condiciones de síntesis se realizaron diferentes pruebas. Se varió la rapidez de adición de TEOS para conocer cuál es el tamaño que se puede alcanzar variando este parámetro. Se encontró que a alta rapidez de adición se obtienen partículas pequeñas, mientras que a baja rapidez se obtienen partículas más grandes pero después de cierto límite ya no crecen más, este límite está en SNP-1.

Con las condiciones de síntesis de SNP-1 se varió la temperatura, ya que se sabe que puede afectar a las constantes de rapidez de hidrólisis y condensación, además de que afecta el movimiento térmico de los núcleos. El resultado adecuado en este caso fue a 25 °C en SNP-1 ya que son partículas uniformes con radio cercano a 500 nm, mientras que a 0 °C se obtienen partículas fusionadas.

Se utilizaron las condiciones de SNP-1 por ser el mayor tamaño obtenido y SNP-7 por ser de adición de TEOS rápida, para ahora variar la concentración de catalizador y agua. En esta tercera variación se encontró que bajas concentraciones de catalizador disminuyen el tamaño mientras que altas concentraciones parecen que el tamaño de partícula es mayor, pero después de cierto límite parece aumentar pero no considerablemente. Se tomaron las condiciones de SNP-7 para explorar el efecto de aumentar la concentración de reactivos disminuyendo el volumen total de la mezcla. Se comprobó que se obtenían resultados muy similares utilizando menor cantidad de etanol, en SNP-17. Sin embargo, en el caso de SNP-18 el tamaño de partícula aumentó considerablemente, lo que implica que hay una ventaja al utilizar un volumen menor de etanol para la síntesis. Se tomaron las condiciones de SNP-18 para nuevamente variar la concentración de catalizador y agua, para saber si se podía aumentar el tamaño de partícula en un sistema de adición rápida más concentrado. Se confirmó que a baja concentración de agua y catalizador se obtienen bajos tamaños de partícula, mientras que a altas concentraciones el tamaño aumenta hasta cierto límite que se ubica cercano a las condiciones de SNP-21. Por lo tanto, la siguiente variación fue con las condiciones de SNP-21 para conocer el impacto de variar la concentración de TEOS. Con esta variación se observó que a baja concentración de TEOS el tamaño de partícula disminuye mientras que a altas concentraciones el tamaño de partícula aumenta hasta lo que parece indicar un límite que nuevamente se encuentra en SNP-21. Entonces, nuevamente, con las condiciones de SNP-21 se varió nuevamente la rapidez de adición y se confirmó la tendencia observada anteriormente de aumentar el tamaño mientras la rapidez de adición de TEOS disminuye. A bajas rapidezces se obtuvieron partículas de tamaño considerablemente grande, pero su PDI fue alto, por lo que se buscó disminuirlo aumentando la concentración de TEOS. Esto se hizo tomando como referencia la síntesis SNP-30 y el resultado no fue diferente de esta síntesis.

Después de realizar las diferentes variaciones al sistema de síntesis de partículas tomaremos las condiciones de SNP-1 y SNP-21 como parámetros óptimos para la síntesis de partículas blancas de tamaño uniforme. En el caso de SNP-1 se obtienen partículas de más de 800 nm de diámetro, el resultado se ha podido reproducir más de una vez. En el caso de SNP-21, se obtienen partículas de tamaño uniforme con bajo PDI, y con un menor gasto de reactivos y tiempo de adición. Las variaciones hechas a estos sistemas han permitido conocer el efecto que estas tienen sobre el tamaño final de partícula y el PDI. De esta manera se logró obtener partículas de tamaño cercano a

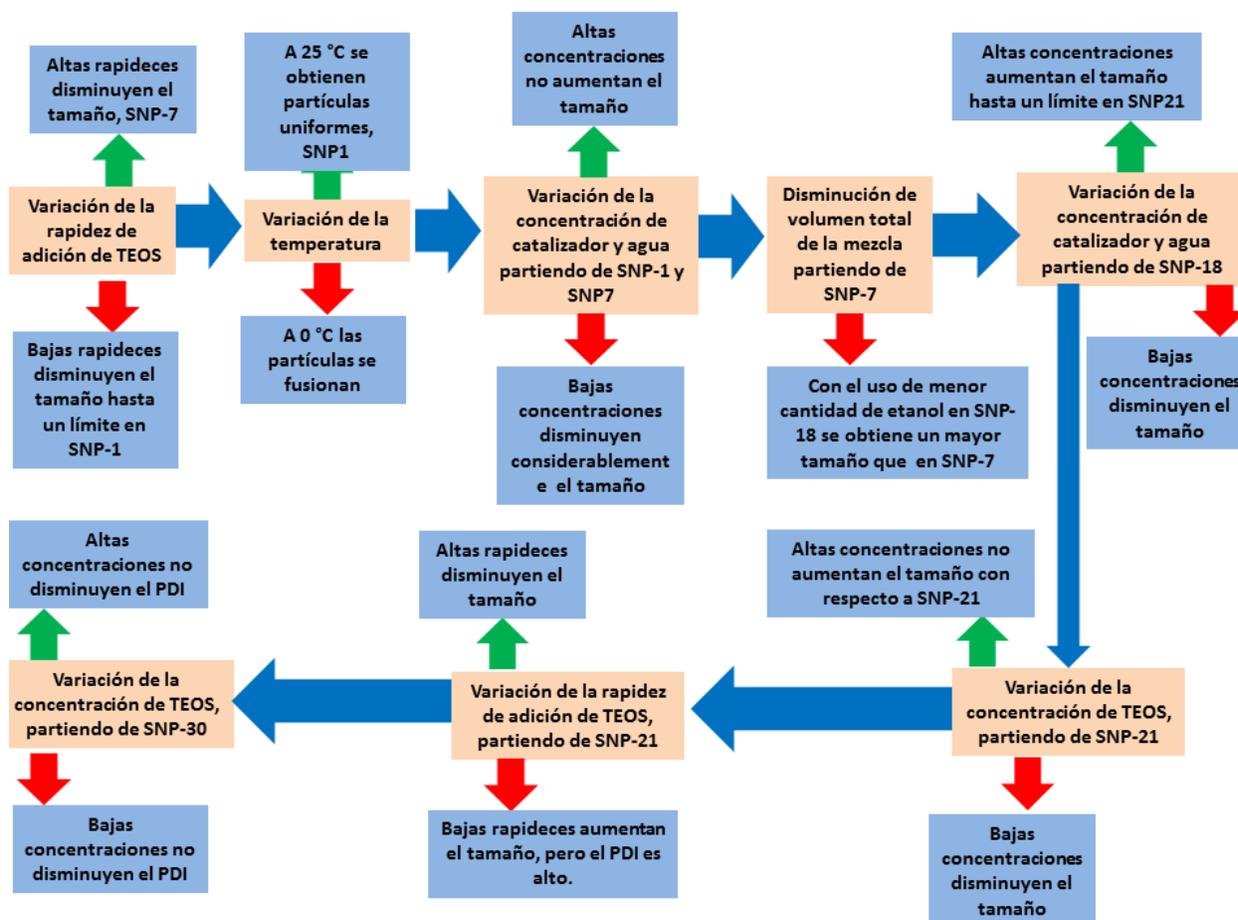


Figura 4.15: Diagrama de flujo de la secuencia de las variaciones a las condiciones de síntesis.

450 nm de radio con bajo PDI. También se logró sintetizar partículas de cerca de 1300 nm de diámetro como es el caso de SNP-30.

4.2 Partículas fluorescentes

4.2.1 Partículas teñidas con RBITC

Las síntesis OSR-1 y OSR-2 se realizaron con las mismas condiciones. Para llevarlas a cabo se utilizó un montaje igual al establecido para SNP-1. Sin embargo, la adición de TEOS se llevó a cabo sobre una mezcla que contenía APTES ligado a RBITC, esta

mezcla había reaccionado por 24 h. El resultado de esta síntesis se puede observar en la Figura 4.16 (a) y (b). Se observan partículas esféricas que en algún momento de la síntesis se fusionaron. Esto es resultado a que se perdió la estabilidad coloidal de las partículas ya formadas durante la síntesis y crecieron demasiado juntas de manera que se fusionaron. Como ya se ha explicado antes, el APTES ligado a RBITC forma parte de la estructura de la sílice de manera que las partículas son fluorescentes en su volumen 2.3.2. Sin embargo, se observa que la forma de las partículas no es esférica, Tabla 4.9. Al comparar las partículas de organosílice OSR-1 y OSR-2 con NPS-1, se puede entender que la reacción entre APTES y RBITC resulta en un factor que afecta directamente a la forma de las partículas.

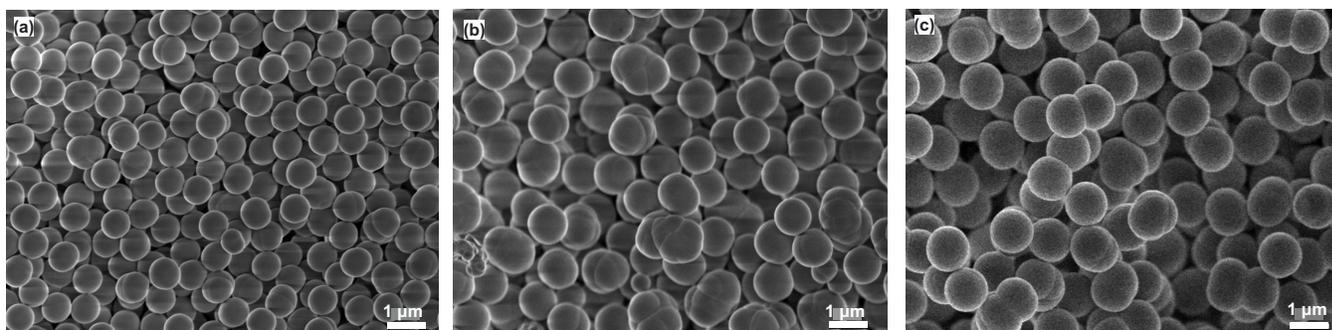


Figura 4.16: Imágenes SEM de: (a) OSR-1, (b) OSR-2 y (c) OSR-3.

Tabla 4.9: Resultados de la variación del método para sintetizar partículas marcadas con RBITC.

Síntesis	R_p , nm	PDI, %
OSR-1	404	2.91
OSR-2	522	5.04
OSR-3	584	3.16
OSR-4	278	3.16
OSR-5	288	3.31
OSR-6	333	5.03
OSR-7	359	3.19

Por otro lado, las partículas fluorescentes sintetizadas a 0°C, OSR-3 también se pueden observar en la Figura 4.16 (c). Se trata de partículas aún más fusionadas que en el caso de las sintetizadas a 25 °C. Las partículas a esta temperatura alcanzan un mayor tamaño, y esto se puede deber a los mismos factores que en el caso

de partículas no teñidas. Las constantes de hidrólisis y condensación disminuyen, de manera que el número de núcleos formados es menor y las partículas alcanzan un mayor tamaño. Por otro lado, la baja energía térmica del sistema puede llevar a que las partículas se agreguen, alcanzan un gran tamaño pero con baja cantidad de monómero disponible no alcanzarán a terminar de completar una forma esférica.

Analizando los resultados en la morfología y tamaño de OSR-1 y OSR-2, además, se debe considerar que la reacción en la que el APTES se enlaza a RBITC dura 24 h en etanol, y debido a que el APTES es un precursor de monómero igual que el TEOS, este también puede hidrolizarse y formar núcleos a lo largo de la reacción con RBITC. Entonces, estos núcleos ya pueden estar presentes antes de la adición de TEOS, lo que altera el crecimiento de las partículas. Cuando el monómero que proviene del TEOS entra al sistema, núcleos ya presentes pueden agregarse o pueden servir como semillas para que se adicione el monómero. Para averiguar la alteración del proceso debido a los núcleos presentes, y para reducir su formación, se llevó a cabo la síntesis OSR-4. En esta síntesis se redujo la cantidad de APTES. El resultado fueron partículas fluorescentes pero de un radio de 278.2 nm, Figura 4.17. El menor tamaño en las partículas se puede explicar tomando en cuenta que al inicio de la adición de TEOS existe mayor concentración de monómero debido a la presencia de APTES, lo que lleva a un número mayor de núcleos en esta etapa inicial, sobre la cual se adiciona el monómero, y esto da como resultado partículas más pequeñas. Sin embargo, las partículas ya no se encuentran fusionadas como en OSR-1, y esto puede deberse a que la cantidad baja de APTES no alcanzó a formar núcleos grandes que se agregaran durante la etapa inicial de la reacción.

En otro intento por evitar la nucleación anticipada de APTES, se realizaron las síntesis OSR-5 y OSR-6. En estas síntesis se redujo el tiempo de reacción entre APTES y RBITC de 24 h a 3 y 12 h, respectivamente. El resultado fueron partículas fluorescentes cuya forma y tamaño se puede observar en la Figura 4.17. Al igual que en las partículas obtenidas en OSR-4, el radio es pequeño de 288.1 y 332 nm, respectivamente. En este caso, al igual que en OSR-4, no se han formado núcleos de gran tamaño antes de la adición de TEOS, por lo cual las partículas no se fusionan. Esto debido a que el APTES no tuvo suficiente tiempo para polimerizar. Pero sí existe suficiente monómero para obtener mayor nucleación al iniciar la adición de TEOS, por lo que el número de núcleos es mayor y se obtiene un radio promedio de partícula menor al es-

perado para partículas blancas bajo las mismas condiciones. Se puede confirmar esto al observar que en el caso de OSR-6 el tamaño de partícula es mayor, pero también observan algunas partículas fusionadas. Además, no se puede descartar la presencia de núcleos de tamaño muy pequeño que ocasionen un menor tamaño en radio final de las partículas.

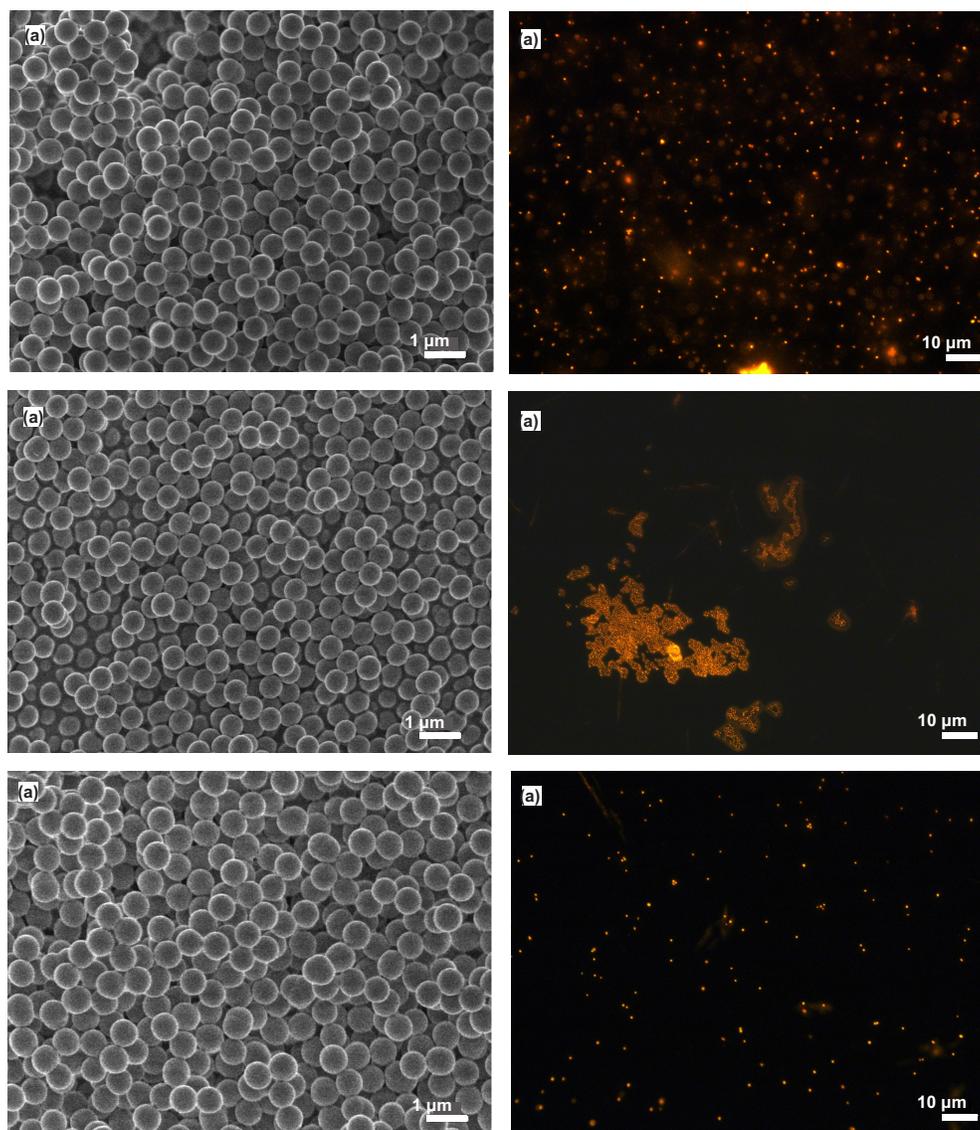


Figura 4.17: Imágenes SEM (izquierda) y de Microscopía Óptica de Fluorecencia de: (a) y (b) OSR-4, (c) y (d) OSR-5, (e) y (f) OSR-6.

Finalmente, en un intento por variar la rapidez de hidrólisis y condensación se re-

alizó la síntesis OSR-7, que se llevó a cabo con adición de TEOS durante 7 h. En las últimas 2 h se adicionó catalizador al sistema, con la finalidad de acelerar la rapidez de hidrólisis y condensación. Debido a que en ese momento de la reacción el sistema ya era una suspensión de partículas de tamaño considerable, se espera que el monómero se adicione con mayor probabilidad sobre las partículas. El resultado fue que las partículas crecieron hasta 359.2 nm de radio, Figura 4.18. Con este tamaño de partícula se puede distinguir entre una partícula y otra en una imagen de microscopía óptica, como se observa en la Figura 4.18

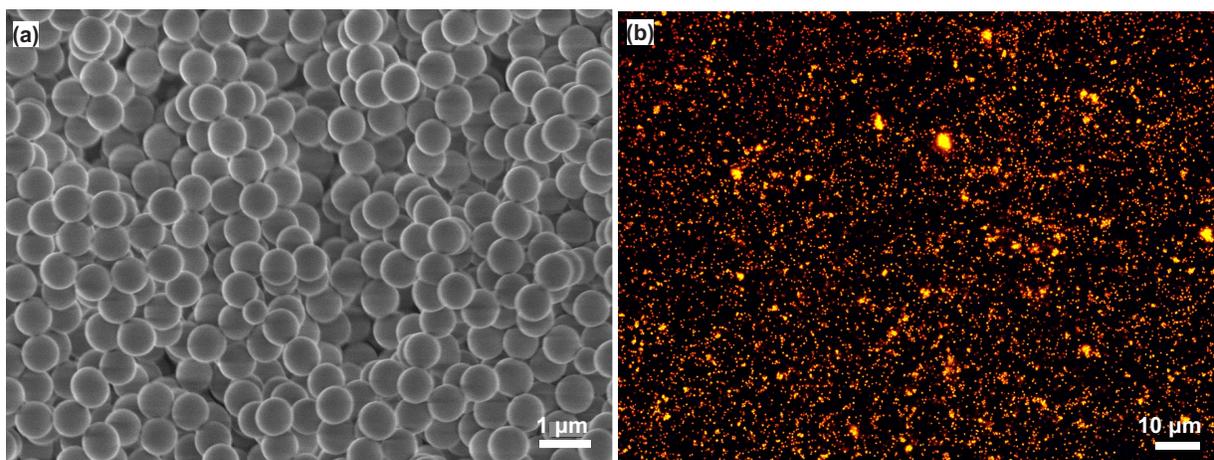


Figura 4.18: Imágenes (a) SEM y (b) de Microscopía Óptica de Fluorescencia de OSR-7.

Los resultados de las síntesis de partículas fluorescentes con RBITC se muestran en la Tabla 4.9. Todas las partículas obtenidas con las variaciones al sistema resultaron ser fluorescentes. Con los resultados obtenidos se puede concluir que la reacción entre APTES y RBITC previa al inicio de la síntesis de partículas, es un factor que afecta al tamaño y forma de partícula. Esto se debe a la adición de un segundo precursor de monómero, el APTES, el cual polimeriza de una manera muy similar al TEOS. Las partículas más uniformes se obtuvieron en OSR-4, OSR-5 y OSR-7, y de estas las de mayor tamaño resultaron en OSR-7.

4.2.2 Partículas teñidas con FITC

Los resultados de las síntesis de partículas fluorescentes con FITC se muestran en la Tabla 4.10.

Primeramente se llevó a cabo las síntesis OSF-1, bajo las mismas condiciones que OSR-5, pero sustituyendo RBITC con FITC. El resultado en la forma y fluorescencia de estas partículas se puede apreciar en la Figura 4.19. Se observan partículas con la misma forma y de tamaño parecido a OSR-5, Tabla 4.10. La síntesis OSF-2 se llevó a cabo de la misma forma pero disminuyendo aún más el tiempo de reacción entre APTES y FITC a 1.5 h. El resultado en el tamaño no fue distinto, 239.7 nm, como se observa en la Figura 4.19. Esto parece indicar que el número de núcleos que están presentes durante la etapa inicial de la adición de TEOS siguen afectando al tamaño final de partícula. La síntesis OSF-3 se llevó a cabo con 3 h de reacción entre APTES y FITC, esta síntesis se llevó a cabo bajo las condiciones de SNP-21, por lo que terminó la adición en 10 min. El resultado fue que el tamaño de partícula también se vio disminuido con respecto a lo que se esperaría para partículas blancas bajo estas condiciones, nuevamente, la concentración de núcleos existentes en el sistema desde el inicio afecta el tamaño final de partícula.

Tabla 4.10: Resultados de la variación del método para sintetizar partículas marcadas con FITC.

Síntesis	R_p , nm	PDI, %
OSF-1	236	4.68
OSF-2	240	3.89
OSF-3	402	3.34
OSF-4	270	4.87
OSF-5	299	4.94
OSF-6	317	3.71
OSF-7	404	2.81
OSF-8	442	2.61

Para confirmar que el APTES ocasiona el menor tamaño en las partículas, las síntesis OSF-4 y OSF-5 se llevaron a cabo de la misma forma que OSF-1 pero adicionando APTES y FITC al mismo tiempo que se inicia la adición de TEOS. Además, en el caso de OSF-5 la adición fue más rápida, pues duró 2 h en vez de 4 h. De la misma manera se llevó a cabo la reacción OSF-6, bajo las condiciones de OSF-3 pero sin dejar tiempo de reacción entre APTES y FITC. Los resultados en el tamaño

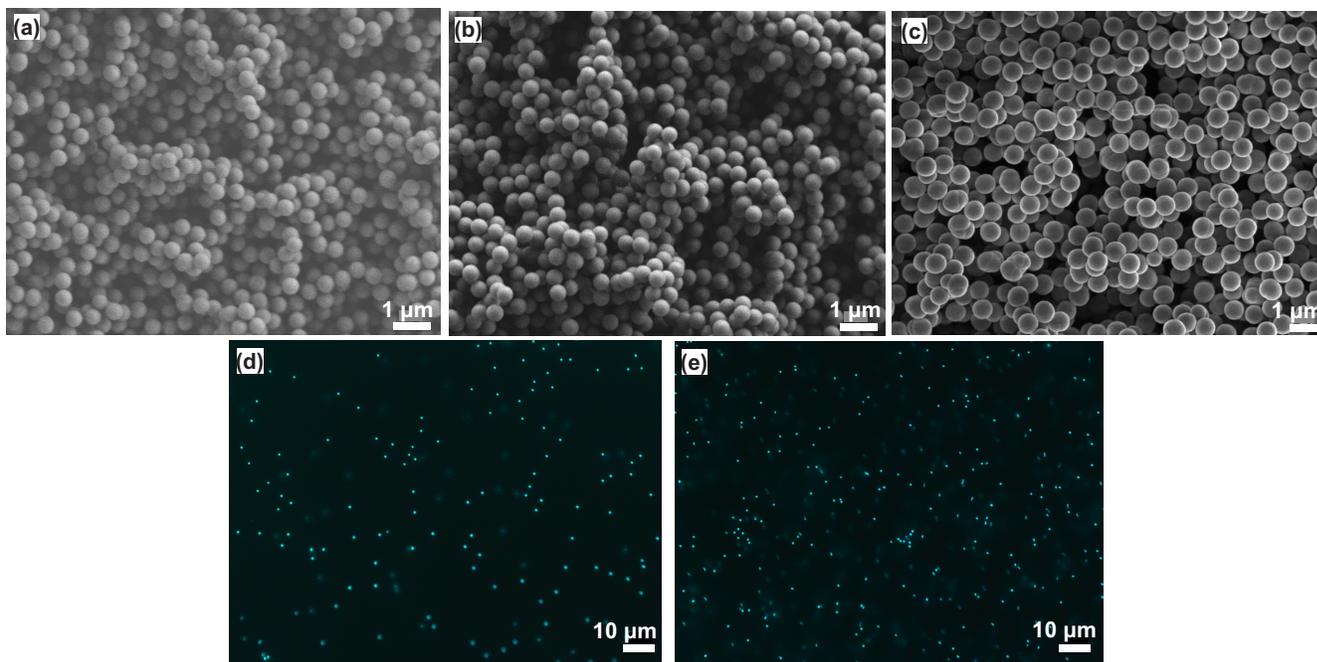


Figura 4.19: Imágenes SEM (arriba) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia (abajo) de: (a) y (d) OSF-1, (b) y (d) OSF-2, (c) OSF-3.

de estas partículas se pueden observar en la Figura 4.20. Se observan partículas con bajo PDI. En OSF-4 y OSF-5 aumentó el tamaño con respecto a OSF-1. Esto puede deberse al bajo número de núcleos presentes antes de agregar el TEOS. Por lo tanto, al haber menos núcleos y la misma cantidad de TEOS, las partículas alcanzaron un mayor tamaño. Sin embargo, como se observa en la imagen 4.20 el FITC se encuentra únicamente sobre la superficie de las partículas. A pesar de que es posible que exista APTES en el interior de la partícula, este no se ha enlazado al FITC por que no tuvo suficiente tiempo para reaccionar. Hacia el final de la reacción cuando finalmente el APTES y el FITC se enlazaron, este compuesto sólo pudo adicionarse sobre la superficie de la partícula. Esto quiere decir que para tener FITC dentro de la partícula es necesario dejar tiempo de reacción previo a la adición de TEOS.

Sabiendo que el APTES es responsable de nuclear y disminuir el tamaño de partícula, pero tomando también en cuenta que es necesario dejar reaccionar por algunas horas el APTES con FITC, se llevaron a cabo las síntesis OSF-7 y OSF-8. OSF-7 se llevó a cabo con las mismas condiciones de OSF-3 y OSF-8 con las condiciones de OSF-1. En ambos casos después de 3 h de dejar reaccionar APTES con FITC se filtró la mezcla,

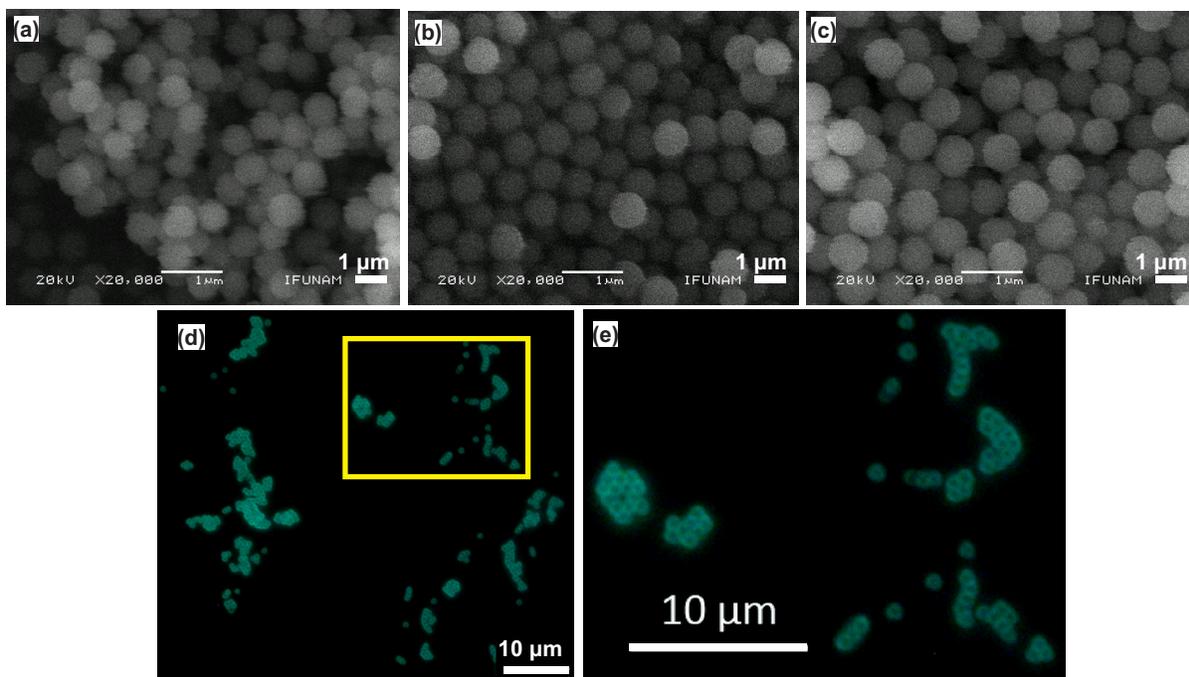


Figura 4.20: Imágenes SEM (arriba) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia (abajo) de: (a) OSF-4, (b) OSF-5, (c) - (e) OSF-6. (e) Corresponde al aumento sobre la región de interés marcada en (d).

además de filtrar el APTES antes de introducirlo al sistema, en ambos casos con un filtro cuyo tamaño de poro es de 200 nm. Con esto se esperaba retener núcleos de gran tamaño. El resultado en el tamaño se observa en la Figura 4.21. Se observan partículas esféricas con bajo PDI, y con tamaño mayor a 400 nm de radio. En cuanto a la fluorescencia, como se puede observar en la Figura 4.21, se obtuvieron partículas con FITC incorporado en el volumen de las partículas.

Después de observar los resultados de las partículas teñidas con RBITC y FITC, se puede afirmar que las condiciones óptimas para obtener partículas de tamaño mayor a 800 nm, con bajo PDI, son las utilizadas en la síntesis OSF-7 y OSF-8. Se puede observar que es necesario tener un tiempo de reacción entre APTES y el fluoróforo. Sin embargo, se deben retirar los núcleos grandes que puedan ocasionar tanto la agregación como la introducción de núcleos adicionales dentro del sistema que conlleve a la reducción del tamaño final de partícula. Por ello se encontró efectivo el método de filtrar la mezcla reaccionante de APTES y el fluoróforo previo a la adición. Las condiciones de OSR-4, OSR-5, OSF-1, OSF-2 y OSF-3 también resultan adecuadas en fluorescencia

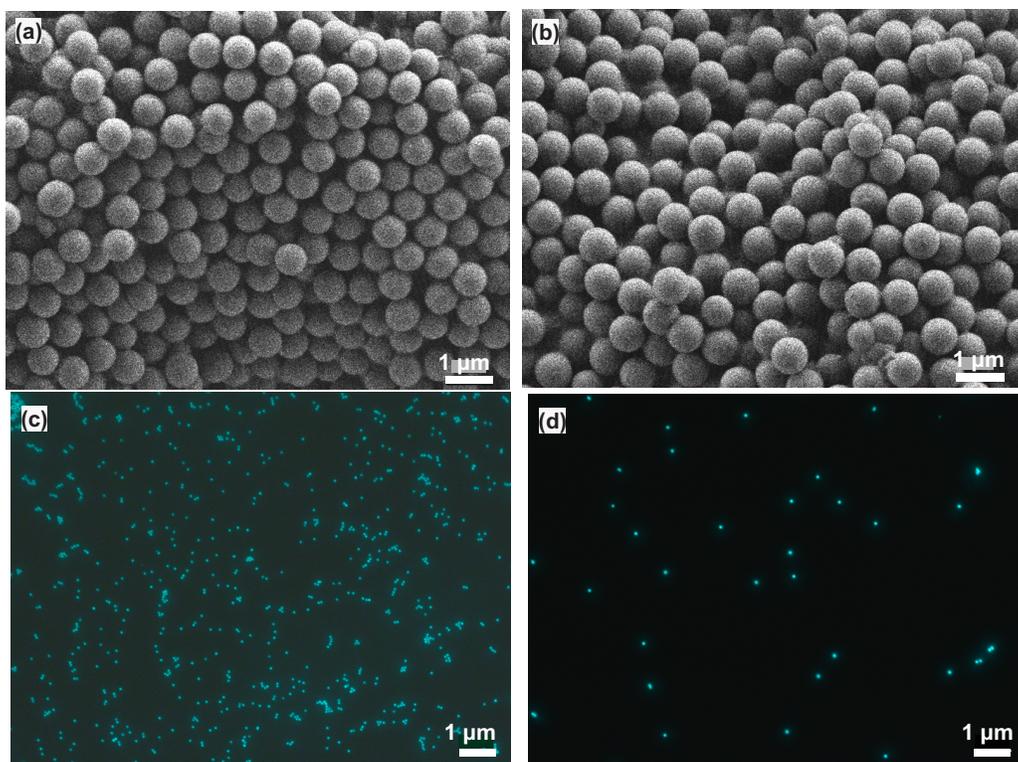


Figura 4.21: Imágenes SEM (arriba) y de Microscopía Óptica de Fluorescencia (abajo) de: (a) y (c) OSF-7, (b) y (d) OSF-8.

y PDI, sin embargo el bajo radio dificulta la visualización de estas partículas en microscopía óptica.

4.3 Autoensamblado de partículas coloidales

4.3.1 Sistemas en cuasi 2D de partículas hidrofílicas de 3 μm

Con la finalidad de reproducir un modelo conocido, y ampliamente utilizado en para estudiar el autoensamblado de partículas, se utilizaron partículas de sílice comerciales de 3 μm de diámetro. Estos experimentos permitiran establecer el método de preparación de muestra adecuado para modelar un sistema en cuasi 2D. Una vez obtenido este método se trasladará al uso de partículas de organosílice fluorescente sintetizada en este trabajo.

En la preparación de estas muestras se evitó la interacción del vidrio con las partículas, modificando los portaobjetos con un silano hidrofóbico, Sección 3.5. Se redujo la altura de la celda presionando ambas placas de vidrio con una prensa y se selló la muestra con resina epóxica, lo que permitió visualizarla por más de dos 48 h.

Se logró preparar muestras con cinco fracciones de área ϕ : 0.33, 0.50, 0.71, 0.72 y 0.77. El resultado se puede apreciar en la Figura 4.22, se observa un sistema en cuasi 2D con un solo plano de partículas, que presentan movimiento unicamente sobre un plano.

En el caso de $\phi = 0.33$ y $\phi = 0.50$, se puede observar que la baja concentración de partículas permite que exista una distancia muy grande entre ellas, de manera que las partículas vecinas de una partícula de referencia se encuentran más allá de un diámetro de distancia. Para las muestras cuya fracción de área es $\phi = 0.71$ y $\phi = 0.72$, se observa poco espacio entre partículas, y se comienza a distinguir un empaquetamiento de partículas con muy pocas regiones sin partículas. Finalmente, en el caso de $\phi = 0.77$ se distingue con claridad un empaquetamiento compacto de partículas, y de manera visual se pueden distinguir zonas cristalinas hexagonales que mantienen cierta alineación de partículas, a estas zonas se les llama granos de cristal.

Se analizó la estructura de cada una de estas muestras y se obtuvo para cada una su función de distribución radial y de orden orientacional que pueden ser observadas en la Figura 4.23.

En el caso de las muestras con $\phi = 0.33$ y $\phi = 0.50$ se observa un máximo en $g(r)$ cercano a 1, y un segundo máximo mucho más pequeño y más notorio en $\phi = 0.50$, Figura 4.23 (a). Después de este segundo máximo la función tiende a 1, indicando que la probabilidad de encontrar una partícula a cualquier distancia es prácticamente la misma, lo cual es característico de un fluido coloidal. La forma de estas funciones nos indica que el orden posicional es de muy corto alcance, prácticamente igual a 1-2 diámetros de las partículas. Las partículas tienen suficiente espacio entre ellas de manera que resulta difícil identificar a los vecinos cercanos de una partícula. En cuanto a $g_6(r)$, se observa para ambos casos un decaimiento a distancias muy cortas, lo que nos indica que tampoco hay orden orientacional hexagonal en estas muestras 4.23 (b). De hecho, no se puede identificar partículas con 6 vecinos en las imágenes 4.22 (a) y

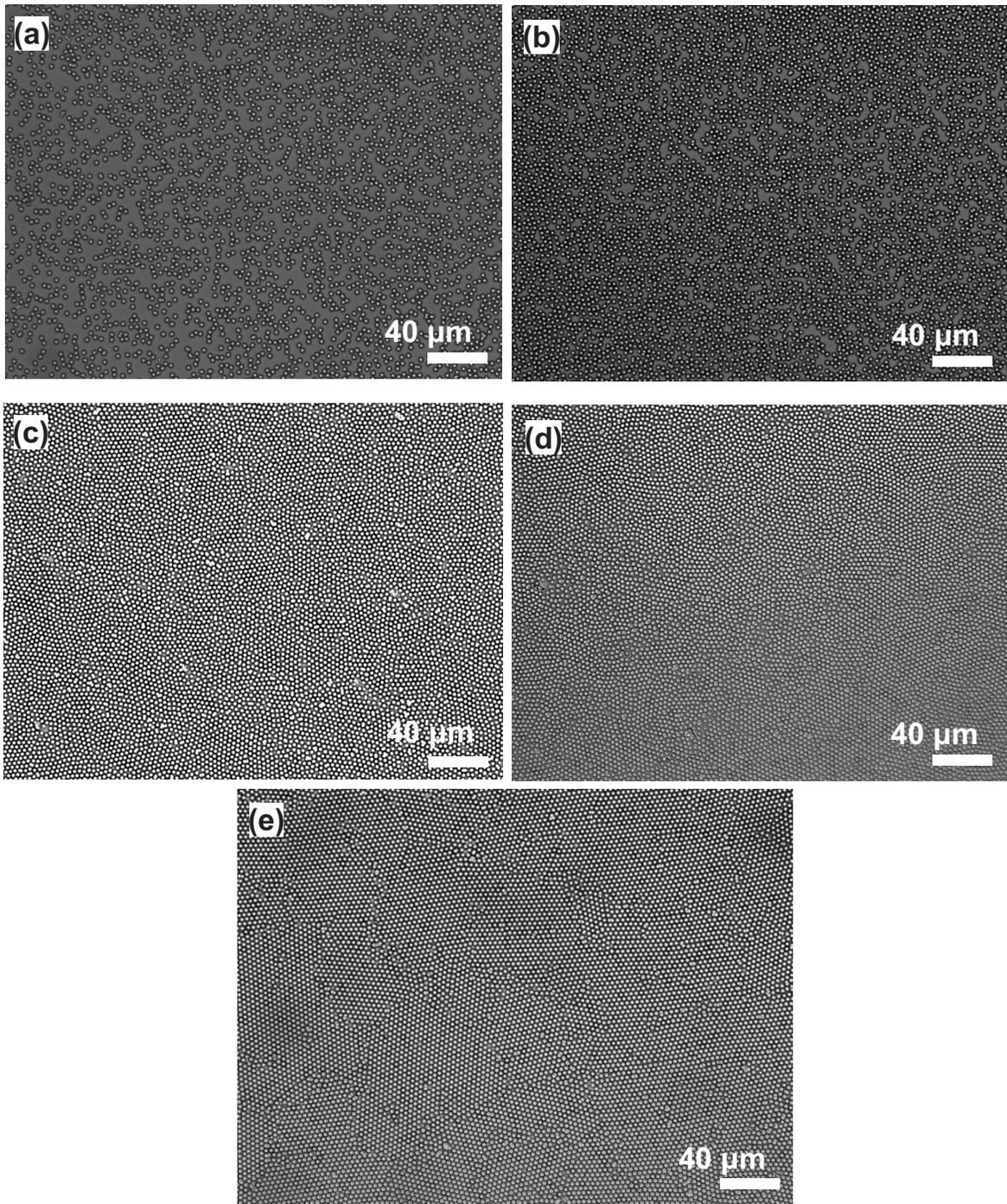


Figura 4.22: Imágenes de Microscopía Óptica en campo claro de partículas de sílice con fracciones de área: (a) 0.33, (b) 0.50, (c) 0.71, (d) 0.72 y (e) 0.77.

(b). Por lo tanto, se confirma que ambas muestras se encuentran en la fase fluida.

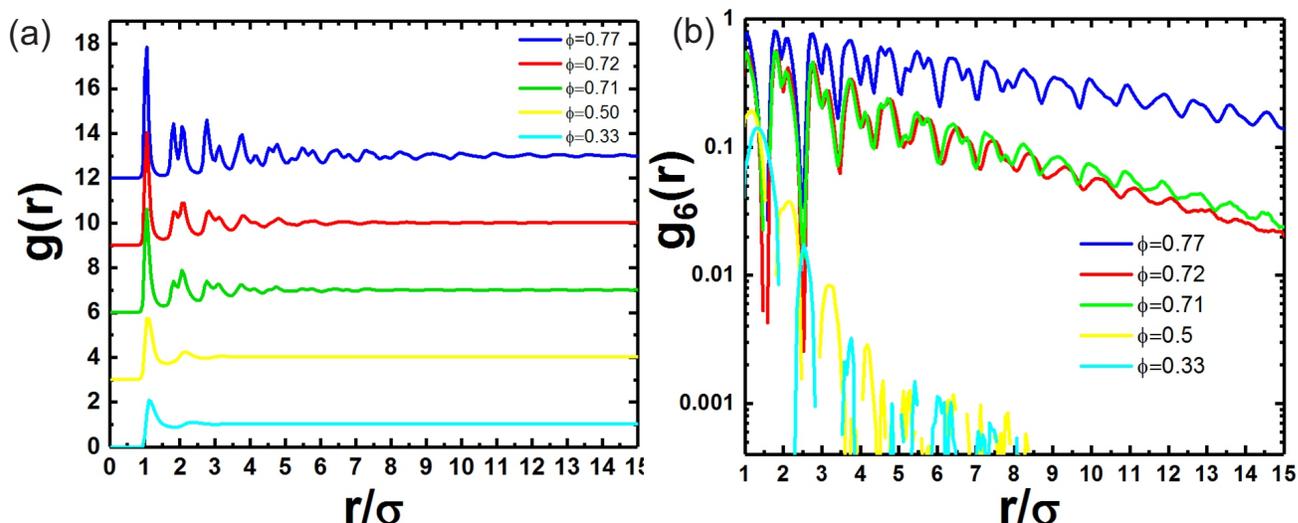


Figura 4.23: (a) Función de distribución radial, el eje horizontal ha sido desplazado para mejorar la calidad. (b) Función de orden orientacional para sistemas con diferentes fracciones de área ocupada por partículas.

Las muestras con $\phi = 0.71$ y $\phi = 0.72$ se encuentran en la región de fracción de área en la que se predice la fase hexática. Al observar su función de distribución radial $g(r)$, se identifican picos muy distinguibles hasta cerca de cuatro diámetros de partícula de distancia. Por lo tanto, existe un orden posicional de más largo alcance que para $\phi = 0.50$. Además para esta muestra el segundo pico se ha dividido en dos picos muy cercanos, esto se debe a que se comienza a observar también un orden orientacional que se confirma con un decaimiento más lento en $g_6(r)$. Al observar $g_6(r)$ para estas muestras se puede ver que la función decae más lentamente que para $\phi = 0.50$ pero aún bastante rápido ya que alrededor de 5 diámetros de partícula $g_6(r)$ disminuye diez veces. Esto nos indica que también existe un orden orientacional de corto alcance. En la Figura 4.22 se puede identificar partículas que a estas fracciones de área tienen un número de vecinos diferente de seis. Estas partículas llamadas defectos, pueden ocasionar también un decaimiento en la función de orden orientacional. Sobre esta muestra se puede decir que se tiene un orden posicional y orientacional de corto alcance, pero no se puede concluir que se trate de la fase hexática debido a que ambas funciones decaen a distancias muy parecidas, y para la fase hexática se esperaría un decaimiento más rápido en $g(r)$ con respecto a $g_6(r)$.

Para $\phi = 0.77$ la función $g(r)$ muestra picos muy evidentes hasta distancias de diez diámetros de partícula, Figura 4.23a. Esto implica que se tiene un orden posicional de mayor alcance que en las muestras anteriores. Los picos agudos que se muestran a cortas distancias, indican una fase cristalina. A pesar de que el orden decae a distancias largas se observa que a cortas distancias se mantiene, lo que es además visible en los granos de cristal que se observan en la Figura 4.22e. En cuando a $g_6(r)$, se observa un decaimiento más lento para esta muestra, lo que indica que el orden hexagonal de la muestra decae a más largas distancias. En la Figura 4.22e se observa que las partículas defecto delimitan los granos de cristal. Estos granos de cristal mantienen un orden que se puede denominar de cuasi-largo alcance, es decir que dentro de estos granos de cristal se mantiene el orden posicional y orientacional característico de un cristal. Pero fuera de ese grano de cristal la orientación de los granos de cristal vecinos se orientan en otra dirección. Eso resulta en que el orden orientacional aún no es de largo alcance como se esperaría en un monocristal en 2D, sino que la simetría cristalina se rompe debido a los defectos presentes.

Con estas muestras se logró obtener un sistema en cuasi 2D con regiones ordenadas de manera local, estas regiones limitadas muestran un comportamiento muy parecido al reportado anteriormente [13]. Eso indica que el procedimiento de preparación de muestra está suficientemente bien establecido para obtener resultados reproducibles sin artefactos. Esto permite proceder con el objetivo original del trabajo y preparar las muestras más complejas de partículas teñidas.

4.3.2 Muestras con partículas fluorescentes teñidas con FITC

Las partículas fluorescentes de mayor tamaño resultaron ser las sintetizadas en OSF-8. Por ello se emplearon estas partículas para modelar sistemas en cuasi 2D. Como se puede observar en las micrografías mostradas en la Sección 4.2.2, estas muestras al ser observadas al microscopio ofrecen una resolución que permite identificar claramente a cada partícula de manera individual. Se utilizó la técnica empleada anteriormente para partículas comerciales de sílice de $3 \mu\text{m}$.

Lo primero que se hizo en estas muestras fue localizar las partículas con el software IDL. Se comprobó que el brillo de las partículas genera el suficiente contraste con el

fondo de la imagen para localizar a cada partícula individual, como se observa en la Figura 4.24.

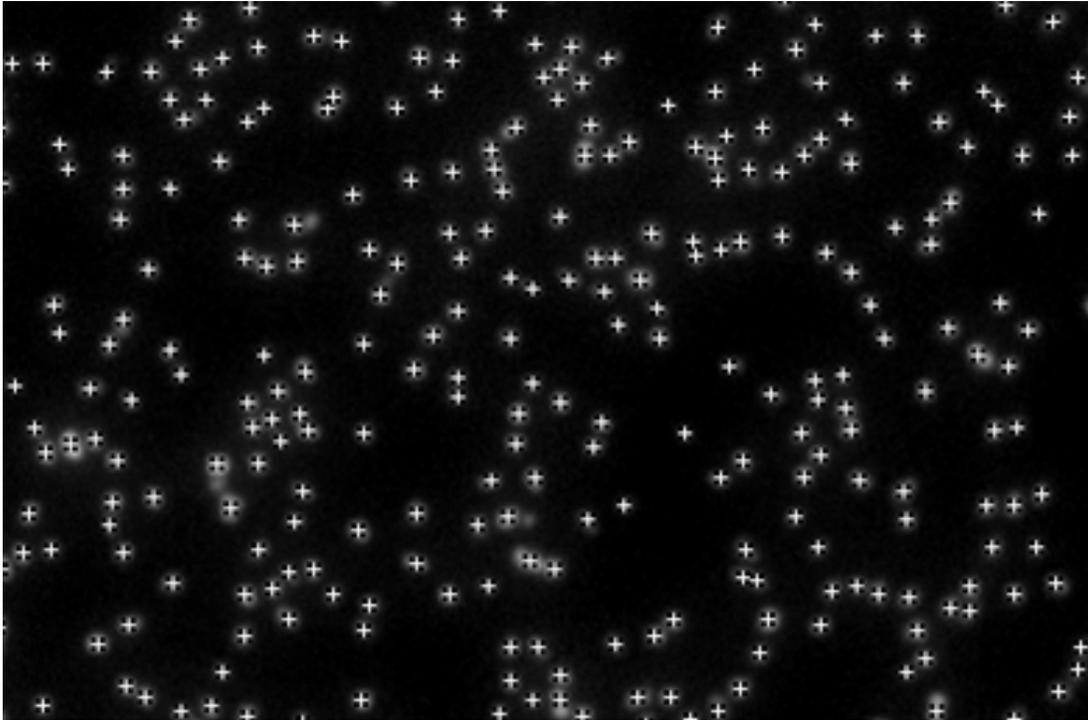


Figura 4.24: Localización en IDL de partículas de sílice teñidas con FITC.

Se obtuvieron sistemas con diferentes fracciones de área cubierta por partículas: $\phi = 0.003, 0.02, 0.03, 0.06, 0.13$ y 0.16 . La Figura 4.25 muestra las micrografías después de la preparación de estas muestras. De acuerdo con lo discutido en la sección anterior se espera que estas muestras se encuentren en la fase fluida.

Posteriormente, se obtuvo la función $g(r)$ para las fracciones de área $\phi = 0.06, 0.13$ y 0.16 . La Figura 4.26 contiene esta función para cada muestra. Se puede notar que en todas las curvas se obtienen un máximo que se encuentra a mayor distancia que un diámetro de partícula. Después de ese máximo la función decae hasta uno. Este comportamiento, como ya se mencionó antes, es característico de la fase fluida. Esto es consistente con la muy baja concentración de partículas que se obtuvo. Se puede observar que a $\phi = 0.06$ la función $g(r)$ exhibe un máximo a una distancia de alrededor de dos diámetros de partícula. Esto se debe a que las partículas tienen mucho espacio entre ellas, de manera que la probabilidad de que se encuentren juntas es baja. En el

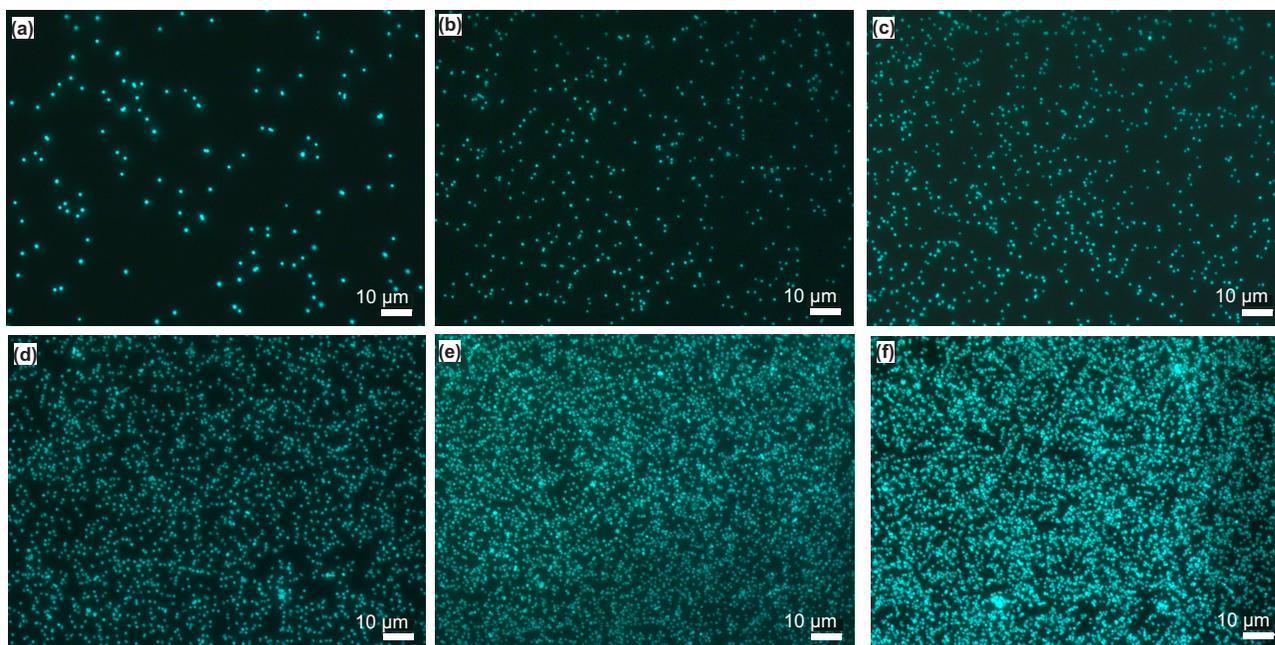


Figura 4.25: Muestras en cuasi 2D de partículas de sílice teñidas con FITC con fracciones de área: (a) $\phi = 0.003$, (b) $\phi = 0.02$, (c) $\phi = 0.03$, (d) $\phi = 0.06$, (e) $\phi = 0.13$ y (f) $\phi = 0.16$.

caso de $\phi = 0.13$, $g(r)$ muestra el mismo máximo que se observa para $\phi = 0.06$ pero ligeramente desplazado hacia la izquierda. Esto quiere decir que aumento la probabilidad de localizar partículas a una distancia menor, lo cual es consistente con lo observado en la Figura 4.25. Además, se puede notar un hombro en la curva que se encuentra cercano a uno. Este hombro indica que en esta muestra existe una mayor probabilidad de encontrar partículas a un diámetro de distancia, es decir, juntas a diferencia del caso de $\phi = 0.06$. Finalmente, en el caso de $\phi = 0.16$ aparece un máximo claramente visible que se encuentra cercano a uno. Este pico indica que aumentó la probabilidad de encontrar partículas a cortas distancias.

Con estos experimentos se puede confirmar que las partículas de organosílice fluorescente se pueden modelar sistemas en cuasi 2D que permiten estudiar la estructura de un sistema. Debido a que la resolución que ofrece la fluorescencia es adecuada para el tamaño de partícula obtenido, eso permite distinguir entre partículas individuales.

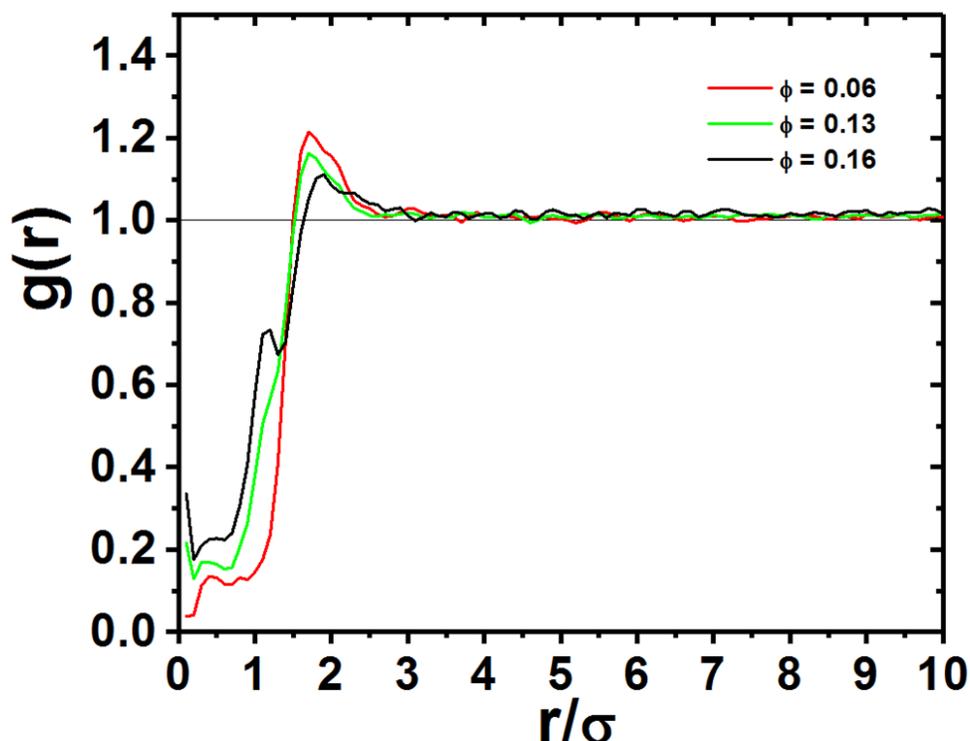


Figura 4.26: Función de distribución radial para diferentes fracciones de área en experimentos con partículas fluorescentes.

4.3.3 Mezclas binarias de partículas marcadas con RBITC y con FITC

Uno de los objetivos de este proyecto es contar con partículas fluorescentes de dos tamaños diferentes que permitan estudiar por la técnica de Microscopía Óptica de Fluorescencia, sistemas de mezclas ternarias, para estudiar la atracción por exclusión de volumen en 2D. Para eso es necesario identificar entre dos tipos de partículas.

Se eligieron las partículas de mayor tamaño teñidas con ambos compuestos fluoróforos, OSR-7 y OSF-8 con 359.2 nm y 442.3 nm de radio, respectivamente. Con estas dos muestras se realizaron experimentos para obtener una mezcla binaria de partículas de tamaño diferente. Esto se logró hacer para bajas concentraciones Figura 4.27. En todos los casos se obtuvieron fluidos coloidales. Se puede esperar que al aumentar la concentración de partículas en la suspensión de la que se parte se puede cubrir una mayor fracción de área. Sin embargo, hacen falta más experimentos para alcanzar un autoensamblado en este tipo de muestras.

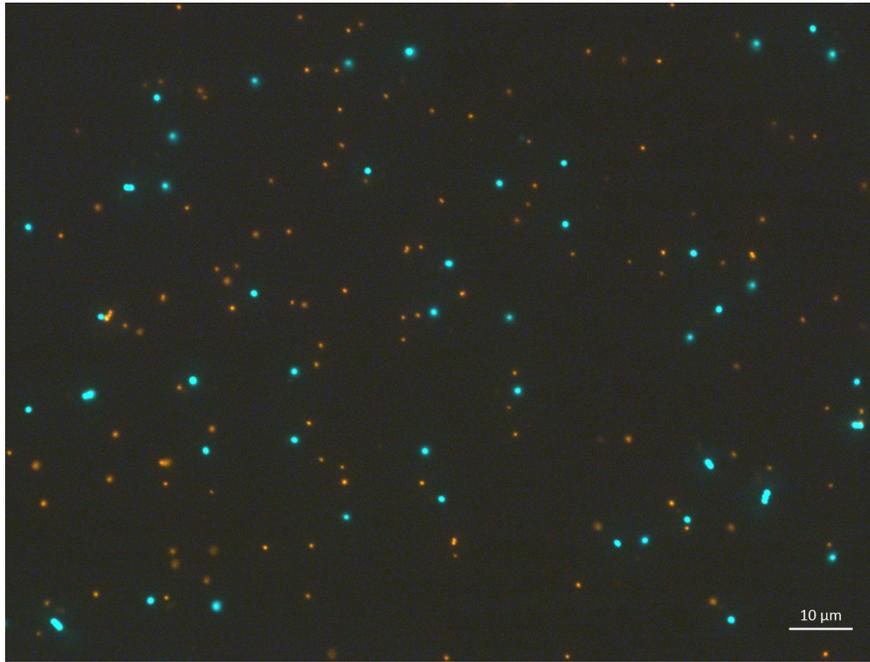


Figura 4.27: Muestras en cuasi 2D de una mezcla binaria compuesta por partículas OSR-7 y OSF-8.

El logro más importante ha sido al preparar estas muestras ya que abre la puerta a la posibilidad de identificar de manera individual el centro de cada partícula para dos tamaños de partícula diferentes, que a su vez están marcadas con compuestos fluoróforos diferentes. Las partículas y método de preparación de muestra permitirán identificar en muestras concentradas en cuasi 2D entre dos tamaños de partícula diferente gracias a que se encuentran teñidas con dos tipos de fluoróforos. Además en el caso de que ocurra la atracción por exclusión de volumen, se podrá estudiar la estructura de dos tipos de cristales con mayor facilidad que con partículas no teñidas. Por otro lado, recordando que las partículas han sido teñidas en su volumen, se puede modificar la superficie de las mismas para aproximar lo más posible el sistema al modelo de esfera dura.

Capítulo 5

Conclusiones

Con la finalidad de poder modelar un sistema en 2D con partículas fluorescentes de tamaño suficiente para que pueda ser estudiado por Microscopia Óptica, fue necesario tomar como punto de partida la síntesis de partículas de sílice, para posteriormente avanzar hacia la síntesis de partículas fluorescentes, y finalmente, hacia la preparación de una muestra en cuasi 2D. Primeramente, se llevaron a cabo variaciones al método de síntesis reportado por Nozawa *et al.* [56]. Se varió la rapidez de adición de TEOS, la temperatura, y la concentración de los reactivos de diferentes maneras en un sistema semi-batch.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que al disminuir la rapidez de adición de TEOS, el tamaño de partícula aumenta. Esto se debe a que la baja concentración de monómero favorece la probabilidad de que el monómero se adicione sobre las partículas que se formaron en el sistema, consistente a lo observado por Nozawa *et al.* [56]. Sin embargo, mientras Nozawa *et al.* predicen un tamaño de partícula de 1 μm de radio, el tamaño máximo de partícula logrado mediante este método fue entre 400 y 500 nm de radio. Al variar la temperatura de la síntesis se concluye que si la temperatura de reacción es baja, el tamaño de partícula aumenta, pero también aumenta de manera desfavorable el índice de polidispersidad, debido a que disminuye la estabilidad hacia la agregación de las partículas. Al aumentar la concentración de agua, se obtiene un menor tamaño de partícula, lo que se debe a la baja rapidez de hidrólisis de monómero. En el caso de aumentar la concentración de catalizador, el tamaño de partícula crece hasta cierto punto, después del cual ya no aumenta. Esto se debe a la competencia entre la adición de monómero sobre las partículas y la de nucleación. Concentrar todos los reactivos de manera equivalente reduciendo el volumen resulta

en partículas de mayor tamaño, esto se debe a que aumenta la probabilidad de que el monómero se adicione sobre la partícula y disminuye la probabilidad de que se formen nuevos núcleos. Con las observaciones anteriores, se logró obtener las condiciones adecuadas de síntesis de partículas de sílice de R_p aproximado a 450 nm con adición continua de monómero de 4 h, y R_p de aproximadamente 250 nm con adición continua de monómero de 10 min utilizando una menor cantidad de reactivos. La competencia ya mencionada entre las rapidezces de adición de monómero sobre las partículas y la de nucleación ocasiona que para el aumento de la concentración de TEOS se observe un comportamiento muy similar al del catalizador. A baja concentración de TEOS se observan partículas pequeñas, y al aumentar la concentración de TEOS el tamaño final de partícula aumenta hasta alcanzar un límite.

También se logró establecer las condiciones de síntesis adecuadas de partículas fluorescentes con dos tamaños y fluoróforos: R_p de 359.2 nm teñidas con RBITC y $R_p=442.3$ nm teñidas con FITC. Se mostró que el (3-Aminopropil)triethoxisilano es un precursor de monómeros que puede formar núcleos al igual que el TEOS, por lo que se evitó el impacto de estos núcleos en el tamaño de partícula retirandolos por medio de filtración. La síntesis de estas partículas abrió el camino para llevar a cabo experimentos de auto-ensamblado.

Se obtuvo el método adecuado de preparación de muestra en cuasi 2D con partículas de 3 μm de diámetro. Con estas partículas se modelaron sistemas con cinco diferentes fracciones de área ocupada por partículas. Cada sistema se caracterizó con sus respectivas funciones de correlación de orden posicional y orientacional. Se encontró que a bajas fracciones de área se obtiene un fluido coloidal. A medida que la fracción de área aumenta, el sistema adquiere mayor orden tanto posicional como orientacional. A altas concentraciones se obtiene un policristal en el que se puede distinguir a cada grano caracterizado por guardar orden posicional y orientacional de cuasi-largo alcance. Esto último resultó consistente con lo observado por Gray *et al.* [13]. De esta manera se confirmó que el método de preparación de muestra implementado para este sistema se puede reproducir resultados reportados anteriormente.

La metodología de preparación de muestra establecida se realizó para las partículas fluorescentes sintetizadas en este trabajo. Se encontró que la resolución que ofrece la fluorescencia de estas partículas permite localizar su posición. Por lo tanto, permite

analizar estructura del sistema. A bajas concentraciones en términos del orden posicional el resultado indicó que se trata de gases coloidales.

Finalmente, se logró corroborar que tanto las partículas teñidas, tanto con RBITC como con FITC, ofrecen la resolución suficiente para identificar a las partículas individuales en una mezcla binaria. Esto abre la puerta a la posibilidad de utilizar estos sistemas para los estudios de la atracción por exclusión de volumen en 2D en mezclas ternarias.

Bibliografía

- [1] W. C. K. Poon. *Colloidal suspensions*. Clarendon press, Oxford, U. K., 2012
- [2] I. W. Hamley. *Introduction to soft matter. Synthetic and biological self-assembling materials*. John Wiley & Sons, Ltd, U. K., 2007.
- [3] P. N. Pusey, W. Van Megen, S. M. Underwood, P. Bartlett, R. H. Ottewill. *Colloidal fluids, crystals and glasses*. Physica A, **176**,16, (1991).
- [4] W. C. K. Poon, P. N. Pusey. *Phase transition of spherical colloids en: Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids* Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1995.
- [5] E. Weeks. *Introduction to the colloidal glass transition*. ACS Macro Lett., **6**, 27, (2017).
- [6] A. Kozina, P. Díaz-Leyva, T. Palberg, E. Bartsch. *Crystallization kinetics of colloidal binary mixtures with depletion attraction*. Soft Matter, **10**, 9523, (2014).
- [7] N. Vogel, M. Retsch, C. H. Fustin, A. del Campo, U. Jonas. *Advances in colloidal assembly: The design of structure and hierarchy in two and three dimensions*. Chem. Rev., **115**, 6265, (2015).
- [8] B. Cui, B. Lin, D. Frydel, A. Rice. *Anomalous behavior of the depletion potential in quasi-two-dimensional binary mixtures*. Phys. Rev. E, **72**, 021402, (2005).
- [9] A. Kozina, S. Ramos, P. Díaz-Leyva, R. Castillo. *Out-of-equilibrium assembly of colloidal particles at air/water interface tuned by their chemical modification*. J. Phys. Chem. C, **120**, 16879, (2016).
- [10] C. A. Knappek. *Phase transitions in two-dimensional complex plasmas*. Springer Theses, Germany, 1965.

- [11] N. H. Norman, M. P. Tosi. *Introduction to liquid state physics*. World Scientific Printers, Singapore, 2002.
- [12] N. D. Mermin. *Crystalline order in two dimensions*. Physical Review, **1**, 250, (1968)
- [13] A. T. Gray, E. Mould, C. P. Royall, I. Williams. *Structural characterization of polycrystalline colloidal monolayers in the presence of aspherical impurities*. J. Phys.: Condens. Matter, **27**, 194108, (2015).
- [14] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless. *Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids*. J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, L124, (1972).
- [15] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless. *Ordering, metastability and phase transition in two-dimensional systems*. J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 1181, (1973).
- [16] B. I. Halperin, D. R. Nelson. *Theory of two-dimensional melting*. Phys. Rev. Lett., **41**, 121, (1978).
- [17] D. R. Nelson, B. I. Halperin. *Dislocation-mediated melting in two dimensions*. Phys. Rev. B, **19**, 2457, (1979).
- [18] A. P. Young. *Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions*. Phys. Rev. B, **19**, 1855, (1979).
- [19] K. J. Strandburg. *Two-dimensional melting*. Rev. Mod. Phys., **60**, 161, (1988).
- [20] S. T. Chui. *Grain-boundary theory of melting in two dimensions*. Phys. Rev. B, **28**, 178, (1983).
- [21] O. S. Vaulina, E. V. Vasilieva. *Orientational order and topological defects in two-dimensional Yukawa systems*. Phys. Lett. A, **378**, 719, (2014).
- [22] X. G. Koss, O. S. Vaulina. *Hexatic phase in two-dimensional Yukawa systems: Existence and properties*. J. Phys. Conf. Ser., **653**, 012103, (2015).
- [23] B. van der Meer, W. Qi, J. Sprakel, L. Filion, M. Dijkstra. *Dynamical heterogeneities and defects in two-dimensional soft colloidal crystals*. Soft Matter, **11**, 9385 (2015).
- [24] J. Kim, B. J. Sung. *Dynamics and spatial correlation of voids in dense two dimensional colloids*. J. Chem. Phys., **141**, 014502, (2014).

- [25] S. Deuschländer, T. Horn, H. Löwen, G. Maret, P. Keim. *Two-dimensional melting under quenched disorder*. Phys. Rev. Lett., **111**, 098301, (2013).
- [26] E. P. Bernard, W. Krauth. *Two-step melting in two dimensions: First-order liquid-hexatic transition*. Phys. Rev. Lett., **107**, 155704, (2011).
- [27] P. M. Reis, R. A. Ingale, M. D. Shatutuck. *Caging Dynamics in a granular fluid*. Phys. Rev. Lett., **98**, 188301, (2007).
- [28] T. Horn, S. Deuschländer, H. Löwen, G. Maret, P. Keim. *Fluctuations of orientational order and clustering in a two-dimensional colloidal system under quenched disorder*. Phys. Rev. E, **88**, 062305, (2013).
- [29] P. Keim, G. Maret, H. H. von Grünberg. *Frank's constant in the hexatic phase*. Phys. Rev. E, **75**, 031402, (2007).
- [30] P. Dillmann, G. Maret, P. Keim. *Polycrystalline solidification in a quenched 2D colloidal system*. J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 404216, (2008).
- [31] A. H. Marcus, A. S. Rice. *Observation of first-order liquid-to-hexatic and hexatic-to-solid phase transitions in a confined colloid suspension*. Phys. Rev. Lett., **77**, 2577, (1996).
- [32] A. H. Marcus, A. S. Rice. *Phase transitions in a confined quasi-two-dimensional colloid suspension*. Phys. Rev. E, **55**, 637, (1997).
- [33] C. A. Murray, W. O. Sprenger, R. A. Wenk. *Comparison of melting in three and two dimensions: Microscopy of colloidal spheres*. Phys. Rev. Lett., **42**, 688, (1990).
- [34] P. A. Dullens, W. K. Kegel. *Reentrant surface melting of colloidal hard spheres*. Phys. Rev. Lett., **92**, 195702-1, (2004).
- [35] A. Pal, M. A. Kamal, V. A. Raghunathan. *Observation of the chiral and achiral hexatic phases of self-assembled micellar polymers*. Sci. Rep., **1**, (2016).
- [36] S. Vivek, C. P. Kelleher, P. M. Chaikin, E. Weeks. *Long-wavelength fluctuations and the glass transition in two dimensions and three dimensions*. PNAS, **114**, 1850, (2017).
- [37] R. K. Iler. *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1979.

- [38] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Shaefer, C. S. Ashley. *Sol-gel transition in simple silicates*. J. Non-Cryst. Solids, **48**, 47, (1982).
- [39] T. W. Zerda, I. Artaki, J. Jonas. *Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels*. J. Non-Cryst. Solids, **81**, 365, (1986).
- [40] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. J. Colloid Interface Sci., **26**, 62, (1968).
- [41] A. K. Van Hendel, J. W. Jansen, A. Vrij. *Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents*. J. Coll. Int. Sci., **81**, 354, (1968).
- [42] T. Matsukas, E. Gulari. *Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate*. J. Coll. Int. Sci., **124**, 252,(1988).
- [43] T. Matsukas, E. Gulari. *Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides*. J. Coll. Int. Sci., **132**, 13, (1989).
- [44] Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M. Y. Han, W. Yang. *Unraveling the growth mechanism of silica particles in the Stöber method: In situ seeded growth model*. Langmuir, **33**, 5879, (2017).
- [45] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski IV. *Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction*. J. Non-Cryst. Solids, **104**, 95, (1988).
- [46] G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV. *Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides*. J. Coll. Int. Sci., **142**, 1, (1991).
- [47] G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV. *Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model*. J. Coll. Int. Sci., **142**, 19, (1991).
- [48] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij. *Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism*. J. Coll. Int. Sci., **154**, 481, (1992).
- [49] H. Giesche. *Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics*. J. Eur. Ceram Soc., **14**, 189, (1994).

- [50] K. Lee, J. Look, M. T. Harris, A. V. McCormick. *Assessing extreme models of the Stöber synthesis using transients under a range of initial composition*. J. Coll. Int. Sci., **194**, 78, (1997).
- [51] V. M. Masalov, N. S. Sukhinina, E. A. Kudrenko, G. A. Emelchenko, . *Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles*. Nanotechnology, **22**, 275718, (2011).
- [52] C. M. C. Carcouët, M. W. P. van de Put, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, J. Laven, P. H. H. Bomans, H. Friedrich, A. C. C. Esteves, N. A. J. M. Sommerdijk, R. A. T. M. van Benthem, G. de With. *Nucleation and growth of monodisperse silica nanoparticles*. Nano Lett., **14**, 1433, (2014).
- [53] H. J. Won, Y. S. Pyo, S. S. Oh, Y. C. Kim, Y. S. Kim, J. H. Hwang. *Fabrication of monodisperse silica spheres using statistical design of experiments*. Met. Mater. Int., **12**, 95, (2006).
- [54] S. K. Park, K. D. Kim, H. T. Kim. *Preparation of silica nanoparticles: Determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles*. Coll. Surf. A, **197**, 7, (2002).
- [55] D. Zeng, H. Zhang, B. Wang, K. Sang, J. Yang. *Effect of ammonia concentration on silica spheres morphology and solution hydroxyl concentration in Stöber process*. J. Nanosci. Nanotechnol., **15**, 7407, (2015).
- [56] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Deville, M. H. Delville. *Smart control of monodisperse Stöber silica particles: Effect of reactant addition rate on growth process*. Langmuir, **21**, 1516, (2005).
- [57] L. Pan, Y. Wang, H. Xu, Ding, Y. Li, J. Zhao. *Synthesis of silica particles with precisely tailored diameter*. Chin. J. Chem. Phys., **27**, 563, (2014).
- [58] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken. *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Elsevier, The Netherlands, 1995.
- [59] R. G. Digigow, J. F. Dechézelles, H. Dietch, I. Geissbühler, D. Vanhecke, C. Geers, A. M. Hirt, B. Rothen-Rutishauser, A. Petri-Fink. *Preparation and characterization of functional silica hybrid magnetic nanoparticles*. J. Magn. Magn. Mater., **362**, 72, (2014).

- [60] A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, A. C. Kummel. *Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine*. Surf. Sci. Rep., **69**, 132, (2014).
- [61] M. Nakamura, M. Shono, K. Ishimura. *Synthesis, characterization, and biological applications of multifluorescent silica nanoparticles*. Anal. Chem, **79**, pp. 6507, (2007).
- [62] A. P. Philipse, A. Vrij. *Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres*. J. Coll. Int. Sci., **128**, 121, (1989).
- [63] A. van Blaaderen, A. Vrij. *Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres*. J. Coll. Int. Sci., **156**, 1, (1993).
- [64] I. A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut. *Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)*. Ceram. Int., **35**, 1883, (2009).
- [65] E. Soto-Cantu, R. Cueto, J. Koch, P. S. Russo. *Synthesis and rapid characterization of amine-functionalized silica*. Langmuir, **28**, 5562, (2012).
- [66] I. A. Rahman, M. Jafarzade, C. S. Sipaut. *Physical and optical properties of organo-modified silica nanoparticles prepared by sol-gel*. J. Sol-Gel Sci. Technol., **59**, 63, (2011).
- [67] S. Chandra, G. Beaune, N. Shirahata, F. M. Winnik. *A one-pot synthesis of water soluble highly fluorescent silica nanoparticles*. J. Mater. Chem. B, **5**, 1363, (2017).
- [68] M. Bele, O. Siiman, E. Matijevic. *Preparation and flow cytometry of uniform silica-fluorescent dye microspheres*. J. Coll. Int. Sci., **254**, 274, (2002).
- [69] F. Yang, Y. Chu, L. Huo, Y. Yang, Y. Liu, J. Liu. *Preparation of uniform rhodamine B-doped SiO_2/TiO_2* . J. Solid State Chem., **179**, 457, (2006).
- [70] A. van Blaadere, A. Vrij. *Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres*. Langmuir, **8**, 2921, (1992).
- [71] N. A. M. Verhaegh, A. van Blaaderen. *Dispersions of rhodamine-labeled silica spheres: Synthesis, characterization, and fluorescence confocal scanning laser microscopy*. Langmuir, **10**, 1427, (1994).

- [72] H. S. Jung, D. S. Moon, J. K. Lee. *Quantitative analysis and efficient surface modification of silica nanoparticles*. J. Nanomater., **2012**, 1, (2012).
- [73] M. L. Vera, A. Cánneva, C. Huck-Iriart, F. G. Requejo, M. C. Gonzalez, M. L. Dell'Arciprete, A. Calvo. *Fluorescent silica nanoparticles with chemically reactive surface: Controlling spatial distribution in one-step synthesis*. J. Coll. Int. Sci., **496**, 456, (2017).
- [74] R. Vogel, P. P. T. Surawski, B. N. Littleton, C. R. Miller, G. A. Lawrie, B. J. Battersby, M. Trau. *Fluorescent organosilica micro- and nanoparticles with controllable size*. J. Coll. Int. Sci., **310**, 144, (2007).
- [75] X. Gao, J. He, L. Deng, H. Cao. *Synthesis and characterization of functionalized rhodamine B-doped silica nanoparticles*. Opt. Mater., **31**, 1715, (2009).
- [76] R. Nyffenegger, C. Quellet, J. Ricka. *Synthesis of fluorescent, monodisperse, colloidal silica particles*. J. Coll. Int. Sci., **159**, 150, (1993).
- [77] A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, D. T. N. de Lang, R. Sprik, W. L. Vos. *Spectroscopy of fluorescein (FITC) dyed colloidal silica spheres*. J. Phys. Chem. B, **103**, 1408, (1999).
- [78] S. Palantavida, B. Peng, I. Skolov. *Ultrabright fluorescent silica particles with a large number of complex spectra excited with a single wavelength for multiplex applications*. Nanoscale, **9**, 4881, (2017).
- [79] J. Fölling, S. Polyakova, V. Belov, A. van Blaaderen, M. L. Bossi, S. W. Hell. *Synthesis and characterization of photoswitchable fluorescent silica nanoparticles*. Small, **4**, 134, (2008).
- [80] J. C. Crocker, D. G. Grier. *Methods of digital video microscopy for colloidal studies*. J. Coll. Int. Sci., **179**, 298, (1996).