



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE ESTRUCTURA, DINÁMICA Y EL COMPORTAMIENTO DE FASE
DE PARTÍCULAS JANUS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. DENISE ELENA CHIRINOS FLORES

Dra. ANNA KOZINA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE ESTRUCTURA, DINÁMICA Y EL COMPORTAMIENTO DE FASE
DE PARTÍCULAS JANUS

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. DENISE ELENA CHIRINOS FLORES

Dra. ANNA KOZINA
INSTITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, Noviembre 2019

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada. Número de registro (CVU/Becario): 813865/629363

A DGAPA-UNAM PAPIIT IN100619

Al Instituto de Química

Al Dr. Pedro Díaz Leyva por el acceso al equipo de Dispersión de Luz en UAM I

A la Dra. Anna Kozina por su interés y apoyo a este trabajo

ANTECEDENTES.

PARTÍCULAS JANUS Y SU COMPORTAMIENTO DE FASE.

Un sistema coloidal consta de dos fases: una fase dispersa (fase interna) y una fase continua (medio de dispersión). Una de las características principales de estos sistemas es el tamaño de sus partículas. Este generalmente varía desde varios nanómetros hasta unos pocos micrómetros de diámetro. Son de gran importancia ya que son omnipresentes en la vida cotidiana y tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, en la fabricación de pinturas y pigmentos, en productos para cuidado del personal, en la industria de alimentos, etc. Otra característica importante es que en estos sistemas las interacciones que prevalecen son las electrostáticas y las de van der Waals, de forma similar a como lo harían en los sistemas atómicos y moleculares. Esta propiedad es de gran interés debido a que los sistemas coloidales obedecen las mismas reglas termodinámicas que los sistemas atómicos y moleculares, aunque en una escala de tiempo y longitud convenientemente más larga para la observación¹.

Si las interacciones en el sistema dependen de la parte de la partícula que interactúa, se trata de partículas anisotrópicas. Las partículas Janus son un ejemplo sencillo de anisotropía, estas son partículas coloidales con más de un tipo de química superficial o de composición, que varían en tamaño desde cientos de nanómetros hasta algunos micrómetros. Al igual que los coloides tradicionales isotrópicos, son lo suficientemente grandes para ser observados con microscopía óptica en tiempo real y lo suficientemente pequeños como presentar movimiento browniano².

Las partículas Janus pueden ser anfifílicas, dipolares o pueden poseer otras propiedades asimétricas. Existen partículas Janus de formas distintas, estas pueden ser esféricas, cilíndricas, discos, mancuernas y vesículas².

La síntesis de las partículas Janus se clasifica en dos categorías: modificación de la superficie y compartimentación. Los métodos de modificación de superficie hacen que las partículas isotrópicas sean anisotrópicas en la superficie (modificación de las interfases^{3,4},

¹ Lu, P. J., Weitz, D. A. (2013). Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels. *Annual Review Condensed Matter Physics*, 4(1), 217–233.

² Zhang, J., Grzybowski, B. A., & Granick, S. (2017). Janus Particle Synthesis, Assembly, and Application. *Langmuir*, 33(28), 6964–6977.

³Jiang, S., Granick, S. (2008). Controlling the geometry (Janus balance) of amphiphilic colloidal particles. *Langmuir*, 24(6), 2438–2445.

⁴ Jiang, S., Schultz, M. J., Chen, Q., Moore, J. S., Granick, S. (2008). Solvent-free synthesis of janus colloidal particles. *Langmuir*, 24(18), 10073–10077.

deposición física⁵ y deposición electroquímica⁶), mientras que los métodos de compartimentación construyen partículas Janus desde cero y las partículas sintetizadas son anisotrópicas en su composición (microfluidica⁷, electrohidrodinámica⁸, síntesis química^{9,10}, y el autoensamblaje de polímeros¹¹).

Numerosas aplicaciones potenciales se derivan del hecho de que las partículas Janus poseen dos caras distinguibles. Se pueden usar como microsondas o sensores, trazadores¹², catalizadores¹³, materiales reconfigurables¹⁴ y surfactantes¹⁵.

Una propiedad interesante de las partículas Janus es el auto-ensamblaje. El cual se define como un proceso reversible, programado y espontáneo, por el cual se forma una estructura superior organizada a partir de componentes individuales preexistentes mediante interacciones locales y específicas entre los componentes¹⁶. Esto debe a que las interacciones de las partículas Janus son más complejas que para dos partículas isotrópicas: las interacciones dependen no solo de la separación en la distancia sino también de la orientación mutua. Incluso a la misma separación general de partícula-partícula, dos partículas tienen opciones de cómo interactuar, dependiendo de cómo se orientan entre sí. La flexibilidad en cuanto al uso de las partículas Janus puede ser muy amplia gracias a la potencial selectividad química que presentan.

Se han reportado diversas estructuras obtenidas del auto-ensamblaje de partículas Janus, por ejemplo, se han observado estructuras de hélice, cadenas y anillos para partículas

⁵ Zhang, G., Wang, D. Y., Mohwald, H. (2005). Patterning microsphere surfaces by templating colloidal crystals. *Nano Letters*, 5(1), 143–146.

⁶ Loget, G., Roche, J., Kuhn, A. (2012). True Bulk Synthesis of Janus Objects by Bipolar Electrochemistry. *Advanced Materials*, 24(37), 5111–5116.

⁷ Dendukuri, D., Doyle, P. S. (2009). The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics. *Advanced Materials*, 21(41), 4071–4086.

⁸ Roh, K. H., Martin, D. C., Lahann, J. (2005). Biphasic Janus particles with nanoscale anisotropy. *Nature Materials*, 4(10), 759–763.

⁹ Chen, T., Yang, M. X., Wang, X. J., Tan, L. H., Chen, H. Y. (2008). Controlled assembly of eccentrically encapsulated gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 130(36), 11858–11859.

¹⁰ Ohnuma, A., Cho, E. C., Camargo, P. H. C., Au, L., Ohtani, B., Xia, Y. N. (2009). A Facile Synthesis of Asymmetric Hybrid Colloidal Particles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(4), 1352–1353.

¹¹ Groschel, A. H., Walther, A., Lobling, T. I., Schacher, F. H., Schmalz, H., Muller, A. H. E. (2013). Guided hierarchical co-assembly of soft patchy nanoparticles. *Nature*, 503(7475), 247–251.

¹² Anthony, S. M., Hong, L., Kim, M., Granick, S. (2006). Single-particle colloid tracking in four dimensions. *Langmuir*, 22(24), 9812–9815.

¹³ Howse, J. R., Jones, R. A. L., Ryan, A. J., Gough, T., Vafabakhsh, R., Golestanian, R. (2007). Self-motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk. *Physical Review Letters*, 99(4), 048102.

¹⁴ Johal, P., Chaudhary, S. (2013). Electronic Paper Technology. *International Journal Of Advance Research In Science And Engineering*, 2(9), 106–110.

¹⁵ Jiang, S., Chen, Q., Tripathy, M., Luijten, E., Schweizer, K. S., Granick, S. (2010). Janus Particle Synthesis and Assembly. *Advanced Materials*, 22(10), 1060–1071.

¹⁶ Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*. John Wiley & Sons, (2008).

Janus dipolares con carga opuesta¹⁷, mientras que para partículas Janus anfifílicas se han observado la formación de cúmulos semejantes a las micelas¹⁸.

Goyal¹⁹ por medio de simulaciones con partículas Janus dipolares, reporto que estas partículas también podrían llegar a formar geles coloidales, lo cual no se ha observado experimentalmente. Existen diversas propuestas por parte de la comunidad científica para definirlos, que van desde las más sencillas hasta conceptos más complicados. Algunas definiciones para gel son:

“Una sustancia gelatinosa formada por una solución coloidal en su fase sólida: opuesta al sol”²⁰.

Esta es una definición sencilla de un gel, encontrada en Webster's New Twentieth Century Dictionary. La comunidad científica ha propuesto definiciones basadas en la estructura, propiedades y proceso de gelificación de estos materiales.

P.H. Hermans²¹ definió geles de acuerdo a las siguientes características:

- I. Sistemas coloidales dispersos de al menos dos componentes.
- II. Exhiben propiedades mecánicas características del estado sólido.
- III. Tanto el componente dispersado como el medio de dispersión se extienden de manera continua por todo el sistema.

Flory²² propuso una clasificación de geles basada en criterios estructurales:

- I. Estructuras laminares bien ordenadas, incluidas las mesofases del gel.
- II. Redes poliméricas covalentes; completamente desordenadas.
- III. Redes de polímeros formadas mediante agregación física; predominantemente desordenada, pero con regiones de orden local.
- IV. Partículas, estructuras desordenadas.

Tanaka²³ define a un gel coloidal como un fluido multicomponente, el cual satisface las siguientes condiciones:

¹⁷ Hong, L., Cacciuto, A., Luijten, E., Granick, S. (2006). Clusters of charged Janus spheres. *Nano Letters*, 6(11), 2510–2514.

¹⁸ Hong, L., Cacciuto, A., Luijten, E., Granick, S. (2008). Clusters of amphiphilic colloidal spheres. *Langmuir*, 24(3), 621–625.

¹⁹ Goyal, A., Hall, C. K., & Velez, O. D. (2010). Bicontinuous gels formed by self-assembly of dipolar colloid particles. *Soft Matter*, 6(3), 480–484.

²⁰ McKechnie, J. L. (ed.), Webster's New Twentieth Century Dictionary, 2nd edn. The Publishers Guild (1966).

²¹ Hermans, P. H., Gels. In *Colloid Science*, Vol. II, ed. H. R. Kruyt. Elsevier (1949).

²² Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., & Kramer, O. (1993). Towards a phenomenological definition of the term “gel.” *Polymer Gels and Networks*, 1(1), 5–17.

²³ Tanaka, H., Meunier, J., & Bonn, D. (2004). Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels. *Physical Review E*, 69(3), pp. 031404.

- I. Este es un estado no ergódico desordenado.
- II. Al menos uno de sus componentes forma una red elástica infinita y se percola mecánicamente. Para que la red sea elástica en una escala de tiempo de observación típica, la condición necesaria es que la vida útil del punto de unión sea suficientemente larga o $E/k_B T \geq 1$ (donde E es la profundidad del potencial atractivo).
- III. La longitud característica de la red entre dos uniones adyacentes ξ , es mucho más grande que el tamaño de los coloides.

Las definiciones anteriores son muestra de la complejidad para definir y caracterizar un gel coloidal, ya que son diversos factores a tomar en cuenta. Una forma de obtener información acerca de estos sistemas es por medio de técnicas de Dispersión de Luz.

OBJETIVOS.

El objetivo general del presente proyecto es establecer las condiciones de observación del comportamiento de fase de partículas Janus en tres dimensiones (3D), utilizando la técnica de dispersión de luz y en dos dimensiones (2D) con microscopía óptica.

OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Sintetizar partículas Janus con el método de modificación de la superficie²⁴.
2. Establecer un sistema modelo adecuado para los estudios del comportamiento de fase.
3. Observar el acomodo de partículas isotrópicas y anisotrópicas Janus a diferentes fracciones de volumen.
4. Analizar el efecto de anisotropía en la estructura y dinámica de las suspensiones coloidales modelo.

MARCO TEÓRICO.

FACTOR DE ESTRUCTURA.

Para una dispersión concentrada, la posición de las partículas en el espacio real se describe mediante la función de distribución radial $g(r)$, la cual se define como la probabilidad de encontrar el centro de una partícula a una cierta distancia del centro de una partícula dada²⁵:

²⁴ a) Mugica, L. (2016). *Síntesis y caracterización de partículas Janus* (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México. b) México. Mugica, L. C., Rodríguez-Molina, B., Ramos, S., & Kozina, A. (2016). Surface functionalization of silica particles for their efficient fluorescence and stereo selective modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 500, 79–87.

²⁵ P. N. Pusey. Introduction to scattering experiments in Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter. ELSEVIER (2002).

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}) = \mathbf{1} + \frac{\mathbf{1}}{2\pi^2} \frac{V}{N} \int_0^\infty [\mathbf{S}(\mathbf{q}) - \mathbf{1}] \mathbf{q}^2 \frac{\text{sen} \mathbf{q}r}{\mathbf{q}r} d\mathbf{q} \quad \text{Ec. (1)}$$

donde N es el número de partículas en un volumen V , \mathbf{q} es el vector de dispersión y r es la distancia del centro de una partícula dada a otra.

La inversión de Fourier de la ecuación (1) proporciona la función de distribución radial en el espacio recíproco, llamado factor de estructura ($S(\mathbf{q})$):

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \mathbf{1} + 4\pi\rho_N \int_0^\infty [\mathbf{g}(\mathbf{r}) - \mathbf{1}] r^2 \frac{\text{sen} \mathbf{q}r}{\mathbf{q}r} d\mathbf{r} \quad \text{Ec. (2)}$$

donde ρ_N es el número de partículas en un volumen, \mathbf{q} es el vector de dispersión y r es la distancia del centro de una partícula dada a otra.

La estrategia para medir el factor de estructura se obtiene de la intensidad dispersada por una muestra de interés concentrada:

$$\langle \mathbf{I}_s(\mathbf{q}) \rangle_{\text{conc}} = N_{\text{conc}} \mathbf{b}^2(\mathbf{0}) \mathbf{P}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}) \quad \text{Ec. (3)}$$

Luego se mide la intensidad dispersada de una muestra diluida lo suficiente como para que $S(\mathbf{q}) = 1$:

$$\langle \mathbf{I}_s(\mathbf{q}) \rangle_{\text{dil}} = N_{\text{dil}} \mathbf{b}^2(\mathbf{0}) \mathbf{P}(\mathbf{q}) \quad \text{Ec. (4)}$$

donde el producto $N\mathbf{b}^2(\mathbf{0})\mathbf{P}(\mathbf{q})$ describe la dispersión por N partículas no correlacionadas y el factor de estructura representa la modificación de la intensidad debido a la correlación espacial de las partículas. El factor de estructura se obtiene de la relación de estas dos mediciones:

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \frac{\langle \mathbf{I}(\mathbf{q}) \rangle_{\text{conc}} - \langle \mathbf{I}(\mathbf{q}) \rangle_{\text{dis}}}{\langle \mathbf{I}(\mathbf{q}) \rangle_{\text{dil}} - \langle \mathbf{I}(\mathbf{q}) \rangle_{\text{dis}}} \frac{C_{\text{dil}}}{C_{\text{conc}}} \quad \text{Ec. (5)}$$

donde $I(\mathbf{q})_{\text{dis}}$ es la intensidad dispersada por el disolvente, C_{dil} y C_{conc} son las concentraciones de las muestras diluida y concentrada, respectivamente.

En los experimentos de Dispersión Estática de Luz (SLS), se mide el factor de estructura $S(\mathbf{q})$ que es el equivalente a la función de distribución radial $g(r)$ en el espacio recíproco.

El vector de dispersión \mathbf{q} se define como la diferencia entre los vectores de propagación de la luz dispersada \mathbf{k}_d e incidente \mathbf{k}_i por lo cual para el cálculo de \mathbf{q} se utilizó:

$$\vec{\mathbf{q}} \equiv \vec{\mathbf{k}}_d - \vec{\mathbf{k}}_i; \quad \mathbf{q} \equiv |\mathbf{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad \text{Ec. (6)}$$

donde λ es la longitud de onda de la luz en el medio de dispersión, θ el ángulo de la medición y n el índice de refracción.

DINÁMICA.

En los experimentos de Dispersión Dinámica de Luz (DLS), la información que se utiliza se extrae de la intensidad fluctuante mediante la construcción de su función de correlación de tiempo, que se define como²³:

$$\langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(\vec{q}, t)I(\vec{q}, t + \tau) \quad \text{Ec. (7)}$$

esta cantidad compara efectivamente la señal $I(\vec{q}, t)$ con una versión retardada de sí misma $I(\vec{q}, t + \tau)$, para todos los tiempos de inicio t y para un intervalo de tiempos de retardo τ . Con cero tiempos de retraso la ecuación se reduce a:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I^2(\vec{q}) \rangle \quad \text{Ec. (8)}$$

Para un tiempo de retraso mucho mayor que el tiempo de fluctuación típico T_C de la intensidad, las fluctuaciones en $I(\vec{q}, t)$ y en $I(\vec{q}, t + \tau)$ no están correlacionadas, de modo que el promedio en la ecuación (8) se pueden separar:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle = \langle I(\vec{q}) \rangle^2 \quad \text{Ec. (9)}$$

La función de correlación de intensidad decae de la intensidad cuadrática media en tiempos de retardo pequeños al cuadrado de la media en tiempos largos. El tiempo característico T_C de esta disminución es una medida del tiempo de fluctuación típico de la intensidad.

La función de correlación de tiempo normalizada de la intensidad dispersa se define por:

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{\langle I(\vec{q}, 0)I(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\vec{q}) \rangle^2} \quad \text{Ec. (10)}$$

La función de correlación de tiempo normalizada del campo disperso se define por:

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{\langle E(\vec{q}, 0)E^*(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\vec{q}) \rangle} \quad \text{Ec. (11)}$$

Estas dos funciones de correlación de tiempo están conectadas a través de la "relación de Siegert":

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \beta [g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)]^2 \quad \text{Ec. (12)}$$

Aquí, β es un factor que representa el grado de coherencia espacial de la luz dispersa sobre el detector y está determinado por la relación del área del detector al área de un punto en la muestra.

Para poder interpretar los datos de la función de correlación $g^{(2)}(\mathbf{q}, t)$ estos fueron tratados con la ecuación de Pusey van Megen²⁶:

$$f(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \frac{\langle I(\mathbf{q}) \rangle_T}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle_E} \left(\sqrt{\left[1 + \mathbf{g}_T^{(2)}(\mathbf{q}, T) - \mathbf{g}_T^{(2)}(\mathbf{q}, 0) \right]} - 1 \right) \quad \text{Ec. (13)}$$

donde los subíndices T y E corresponden a los promedios de tiempo y conjunto, respectivamente, y $\mathbf{g}_T^{(2)}(\mathbf{q}, 0)$ es la intersección de la función de correlación de tiempo.

METODOLOGÍA.

Para las técnicas de Dispersión de Luz Estática y Dinámica, se utilizaron partículas Janus de 220 nm de diámetro con una PDI \approx 3% modificadas con grupos $-\text{OH}$ para la parte hidrofílica y con grupos $-\text{CH}_3$ para la parte hidrofóbica de las partículas. Estas partículas fueron sintetizadas en un trabajo previo utilizando el mismo método para las partículas de 3 μm descrito más adelante. Fueron caracterizadas por las técnicas de SEM y se ajustó el balance Janus a un 50% aproximadamente (fig. 1a)²⁷. También se utilizaron partículas hidrofóbicas, es decir, partículas modificadas con grupos $-\text{CH}_3$ en toda su superficie (fig. 1b)).

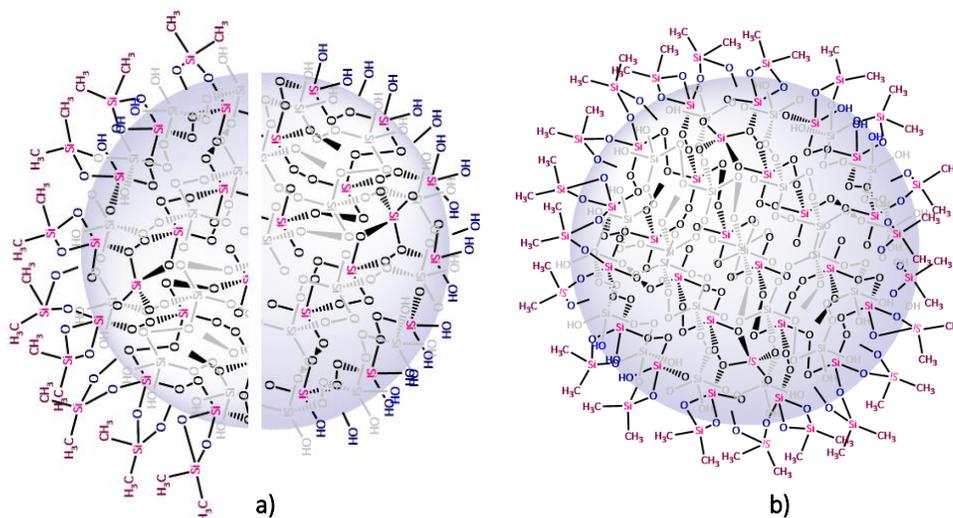


Figura 1. a) Partículas Janus y b) partículas hidrofóbicas para dispersión de Luz.

²⁶ Pusey, P. N. (1994). Dynamic light scattering by non-ergodic media. *Macromolecular Symposia*, 79(1), 17–30.

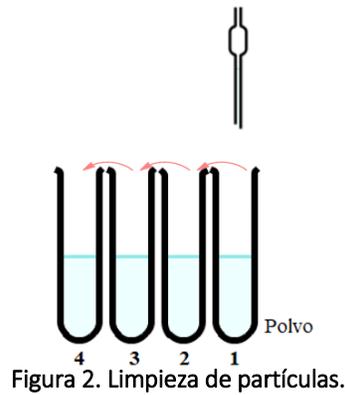
²⁷ Mugica, L. C., Rodríguez-Molina, B., Ramos, S., & Kozina, A. (2016). Surface functionalization of silica particles for their efficient fluorescence and stereo selective modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 500, 79–87.

Para el uso correcto de las técnicas es necesario que las muestras estén en lo posible libres de partículas de polvo debido a que los resultados de la medición pueden verse afectados.

Las muestras se limpiaron de la siguiente manera (fig. 2):

1. En un tubo de vidrio (1) se depositaron partículas de 220 nm con etanol (99%) como dispersante.
2. Posteriormente, las partículas se dispersaron en el baño de ultrasonido y se sometieron a una centrifugación suave a 2500 rpm durante 10 min.
3. El sobrenadante, aun con partículas, se extrajo con ayuda de una pipeta Pasteur y se depositó en otro tubo de vidrio (2).
4. Se repitió el mismo procedimiento tres veces.

El etanol utilizado para dispersar las partículas y para enjuagar la pipeta Pasteur fue filtrado tres veces a través de dos membranas, una de 0.20 μm y otra de 0.02 μm para eliminar el polvo que el etanol pudieran contener.



Una vez limpias las partículas se dispersaron en agua MiliQ filtrada con una membrana de 0.20 μm , se congelaron utilizando nitrógeno líquido y se liofilizaron para mejorar su dispersión. Las partículas se dejaron secar y se prepararon muestras a diferentes concentraciones utilizando cloroformo filtrado como disolvente con membranas de 0.20 μm y de 0.02 μm . Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla 1.

El cálculo de la fracción volumen de las partículas en las muestras se obtuvo mediante:

$$\varphi = \frac{\frac{m_p}{\rho_{\text{silice}}}}{\frac{m_p}{\rho_{\text{silice}}} + \frac{m_d}{\rho_d}} \quad \text{Ec. (14)}$$

donde m_p es el peso de las partículas, m_d es el peso del disolvente, ρ_d es la densidad del disolvente y ρ_{silice} es igual a 1.8 g/ml.

Tabla 1. Concentración de partículas y su fracción volumen.

Partículas Janus		Partículas Hidrofóbicas		Fracción volumen ϕ
AJ:	5 mg/0.5ml	AH:	5 mg/0.5ml	0.55%
BJ:	10 mg/0.5ml	BH:	10 mg/0.5ml	1.1%
CJ:	25 mg/0.5ml	CH:	25 mg/0.5ml	2.7%
DJ:	50 mg/0.5ml	DH:	50 mg/0.5ml	5.3%
EJ:	75 mg/0.5ml	EH:	75 mg/0.5ml	7.7%
FJ:	150 mg/0.5ml	FH:	150 mg/0.5ml	14.3%
GJ:	300 mg/0.5 ml			25%

Las muestras se dispersaron en cloroformo y posteriormente se dejaron reposar observando un cambio aparente en la viscosidad de las muestras con partículas Janus.

Para las mediciones se utilizó un 3D LS espectrómetro (LS Instruments, Suiza version 1.05) ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa (UAM-I). El espectrómetro está equipado con un láser de 632.8 nm, un goniómetro que cambia de posición de ángulo de 20° a 150° y detectores APD utilizados en modo pseudo-cross. El goniómetro está equipado con un control de temperatura y un baño de Decalin.

DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ.

Para estudiar el comportamiento de las partículas se utilizaron las muestras AJ, CJ, DJ, EJ, FJ y GJ. Antes de iniciar la medición las muestras se dispersaron en un baño de ultrasonido durante 10 min. Posteriormente, se colocó la celda con la muestra a un adaptador en un rotor para girar la muestra durante la medición.

Las mediciones se realizaron ángulo por ángulo durante 20 s en un intervalo de 20° a 150°. Estas mediciones se realizaron para la muestra recién preparada (0 h) así como a 24 y 48 h después de su preparación. Las condiciones para la medición fueron: índice de refracción del cloroformo (1.4459), viscosidad del cloroformo (0.563 cP) y un porcentaje de intensidad del láser de luz roja de 1%. Las muestras AH, CH, EH y FH también se midieron en las mismas condiciones a 0 h para comparar ambos sistemas.

Para calcular el promedio de la intensidad de los detectores A y B se utilizó la siguiente ecuación:

$$I = \frac{I_A + I_B \text{sen}\theta}{2 I_0} \quad \text{Ec. (15)}$$

donde I_A es la intensidad en el detector A, I_B es la intensidad en el detector B e I_0 es la intensidad de referencia.

DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.

Para obtener información de las propiedades dinámicas del sistema, las muestras fueron analizadas por Dispersión Dinámica de Luz. Las mediciones de las muestras con partículas Janus se realizaron a 30° y 90° durante 24 h, mientras que las mediciones de las muestras con partículas hidrofóbicas se realizaron a 90° durante 2 h.

MICROSCOPIA ÓPTICA.

Fueron sintetizadas partículas Janus de 3 μm modificadas con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) para la parte hidrofílica y con Diclorodimetilsilano (DCDMS) para la parte hidrofóbica. La modificación con APTES se realizó con el propósito de introducir un compuesto con propiedades fluorescentes a las partículas, para estudiar su auto-ensamblado en 2D empleando la técnica de Microscopía Óptica de Fluorescencia.

1. Limpieza del material.

El material del laboratorio utilizado en la síntesis y en la preparación de las muestras fue sometido a una limpieza exhaustiva. Primero se dejó reposar el material durante 24 h con NaOH 1 M. Una vez retirada esta solución se enjuagó el material con agua MiliQ y se dejó secar al vacío cubierto con papel aluminio para evitar en lo posible la entrada de polvo. Posteriormente se dejó reposar de 3 a 24 h con ácido crómico formado a partir de dicromato de potasio con ácido sulfúrico concentrado, se retiró el exceso de ácido crómico con etanol y agua MiliQ en el baño de ultrasonido.

2. Síntesis de partículas Janus para microscopía óptica.

I. Tratamiento previo.

Se utilizaron partículas de sílice con un diámetro de 3 μm y PDI = 2.1% (BangLabs, USA). Previo a su utilización, las partículas se sometieron a ciclos de dispersión/centrifugación con ácido crómico. Posteriormente, se añadió solución piraña ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ al 30% w/w en una proporción de 7:3 v/v) a las partículas para activar su superficie. Se eliminó la solución piraña

de las partículas por medio de ciclos de dispersión/centrifugación con agua MiliQ hasta obtener un pH igual a 6. Las partículas se dejaron secar al vacío durante 12 h. En este tratamiento, el ácido crómico ayuda a degradar impurezas de la superficie de las partículas, mientras que la solución piraña termina de degradar las impurezas que el ácido crómico no elimina como grupos etoxi o metoxi, dejando como resultado grupos hidróxilo en la mayoría de la superficie de las partículas.

II. Fabricación de coloidosomas.

Se dispersaron 50 mg de partículas de sílice, previamente tratadas, en una solución acuosa formada con 5 ml de agua MiliQ y 1 ml bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB 0.066 CMC)³ a 60⁰C. En un baño de agua se colocó un vial con 0.5 g de parafina para fundir a 70⁰C con agitación constante. La solución dispersa se añadió al vial con la parafina fundida, se tapó el vial y se sumergió lo más profundo posible en el baño de agua. Una vez formada la emulsión se dejó durante 20 min con agitación vigorosa. Posteriormente, la emulsión se añadió a un vaso de precipitados con agua MiliQ fría y en agitación para sellar las partículas en la cera. Los coloidosomas (esferas de cera con partículas adsorbidas en su superficie) obtenidos fueron filtrados, lavados con agua MiliQ y se dejaron secar al vacío (fig. 3)^{28,29}.

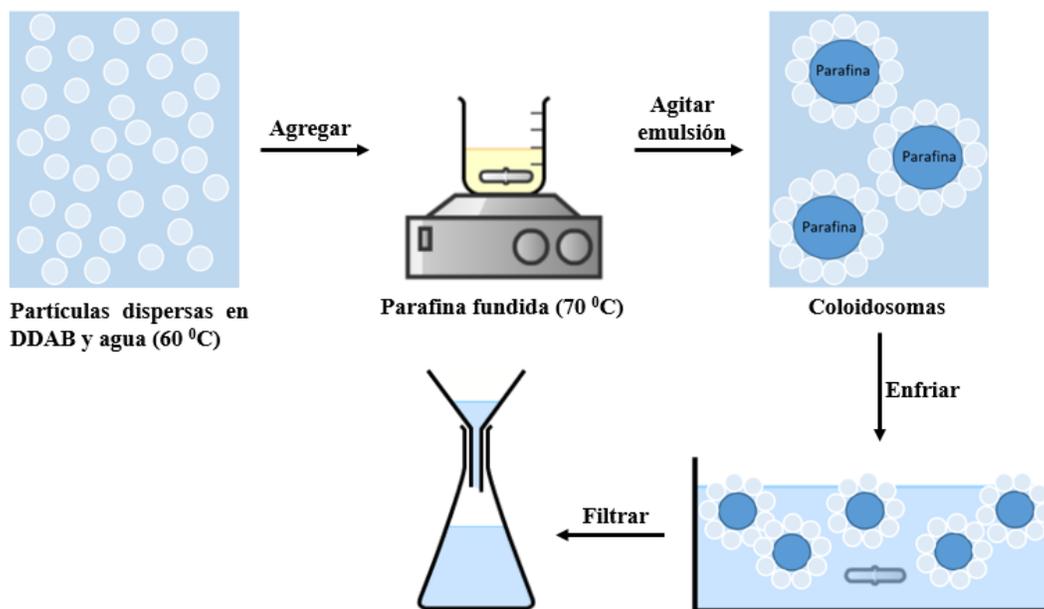


Figura 3. Síntesis de coloidosomas.

²⁸ Perro, A., Reculosa, S., Pereira, F., Delville, M.-H., Mingotaud, C., Daguet, E., Bourgeat, Lami. & Ravaine, S. (2005). Towards large amounts of Janus nanoparticles through a protection-deprotection route. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 44, 5542-5543.

²⁹ Hong, L., Jiang, S. & Granick, S. (2006). Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity. *Langmuir*, 22(23), 9495-9499.

III. Modificación de la superficie con DCDMS.

La modificación con DCDMS se llevó a cabo por arrastre de vapor³⁰. Los coloidosomas se colocaron en un embudo de filtración conectado a un tubo donde el DCDMS fue burbujeadado con nitrógeno durante 20 min (fig. 4). Posteriormente, los coloidosomas se lavaron con etanol y se dejaron secar. Una vez secas las partículas se sometieron a ciclos de dispersión/centrifugación con cloroformo para disolver la parafina que cubría una parte de las partículas.

IV. Modificación de la superficie con APTES.

Una vez retirada la parafina, las partículas se dispersaron en una solución de tolueno/etanol (9:1) a 50°C. Una vez alcanzada esta temperatura se agregaron 50 µl de APTES y se dejó reaccionar durante 5 h. Al término de la reacción las partículas se sometieron a ciclos de dispersión/centrifugación con etanol con el fin de eliminar el tolueno excedente. Se dejaron secar las partículas al vacío (fig. 4).

La cantidad de APTES utilizada se obtuvo mediante la siguiente relación³¹:

$$m_s = 0.44 \frac{3 m_p}{R \rho_{1p}} \frac{\xi_{\text{APTES}}}{\text{m}^2} \quad \text{Ec. (16)}$$

donde m_p es el peso de las partículas, R es el radio de partícula y ρ_{1p} es igual a 1.8 g/ml.

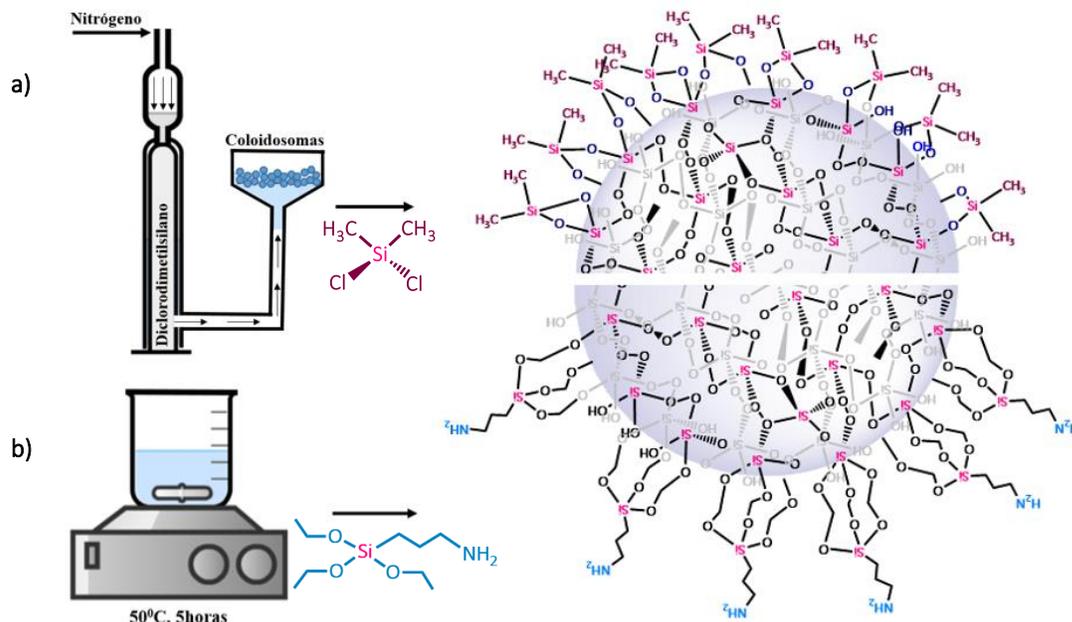


Figura 4. Modificación de coloidosomas con a) DCDMS y b) APTES.

³⁰ Jiang, S., Chen, Q., Tripathy, M., Luijten, E., Schweizer, K.S. & Granick, S. (2010). Janus particles synthesis and assembly. *Advanced Materials*, 22(10), 1060-1071.

³¹ Mugica, L. (2016). *Síntesis y caracterización de partículas Janus* (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

V. Fluorescencia de partículas Janus.

Para observar la orientación de las partículas Janus en el microscopio se añadió un compuesto fluorescente al lado hidrofílico de la partícula (APTES). La reacción se realizó con Isotiocianato de Fluoresceína (FITC) siguiendo diferentes metodologías.

a) Reacción con FITC en la interfase.

La reacción con FITC se llevó a cabo en la interfase L-V. Se agregó agua MiliQ a una palangana de teflón hasta formar la interfase por capilaridad. Posteriormente, se agregaron las partículas dispersas previamente en cloroformo gota a gota en la interfase. Una vez que se cubrió la interfase con las partículas, se extrajo el agua de la palangana compensando la extracción con etanol. Se agregó una solución de 5 mg de fluoresceína con 20 ml de etanol y se dejó reaccionar durante 4 h. Al término de la reacción se extrajo la solución de FITC de la palangana compensando con una mezcla agua/etanol hasta que el color del FITC disminuyó. Se recogieron las partículas de la interfase y se sometieron a ciclos de dispersión/centrifugación con etanol para eliminar el excedente de FITC (fig. 5).

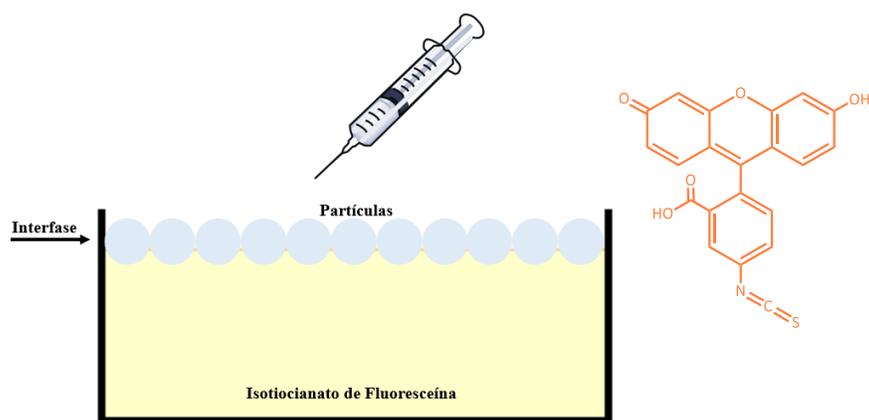


Figura 5. Reacción con FITC.

b) Reacción con FITC en el bulto.

Se dispersaron 20 mg de partículas en una solución con 2 mg de FITC y 15 mL de etanol. Se dejó reaccionar durante 24 h a temperatura ambiente con agitación constante. Posteriormente, se realizaron ciclos de dispersión/centrifugación para eliminar el exceso de FITC.

c) Preparación de muestras para microscopia óptica.

Se utilizó un microscopio ZEISS Axio Imager 2 Pol ubicado en el Instituto de Química en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Equipado con una lámpara de haluros de metales, un filtro de luz azul Filter Set 38 HE y un objetivo de aceite 100x. Para la preparación de las muestras se utilizaron portaobjetos y cubreobjetos modificados.

Se modificó la superficie de los portaobjetos de vidrio para hacerla hidrofóbica, los cuales limpiaron con ácido crómico durante 48 h. Una vez limpios, se activó su superficie con solución piraña (H_2SO_4/H_2O_2 al 30% w/w en una proporción de 7:3 v/v) durante 30 min. Posteriormente, los vidrios se silanizaron por arrastre de vapor con 1 ml de DCDMS durante 10 min, el mismo procedimiento de silanización para los coloidosomas.

Para observar las partículas, éstas primero se limpiaron en ciclos de dispersión/centrifugación con etanol y cloroformo para quitar impurezas que pudieran afectar los resultados. Posteriormente, se dispersaron en una solución de etanol/dibromometano (50:50) y se utilizaron diferentes combinaciones de cubreobjetos y portaobjetos. Se colocó una gota de la dispersión entre los portaobjetos y los cubreobjetos sellando con una resina epóxica para evitar la evaporación del disolvente (fig. 6). Una vez seca la resina se colocó la muestra en el microscopio y se observó a través de un objetivo de inmersión en aceite de 100x.

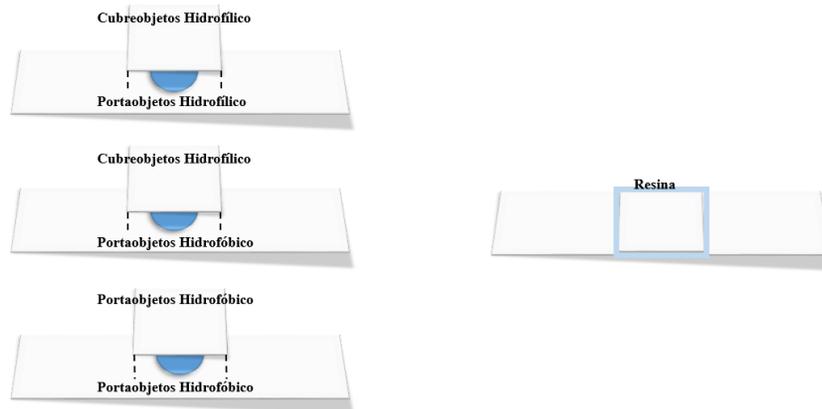


Figura 6. Preparación de muestras para microscopio.

RESULTADOS.

En la fig. 7 se observan las diferencias entre las muestras con partículas Janus a distintas fracciones volumen a 0 h, 24 h y 48 h, así como las muestras con partículas hidrofóbicas a 0 h. A simple vista, se observa aparentemente un cambio en la viscosidad de la muestra que evoluciona según ϕ y el tiempo. En a) se observa que este cambio se encuentra distribuido en un volumen mayor, caso contrario a d) que corresponde a las muestras con partículas hidrofóbicas, donde no se visualiza un cambio en la viscosidad. Mientras que en b) y c) se observa la formación de dos fases.

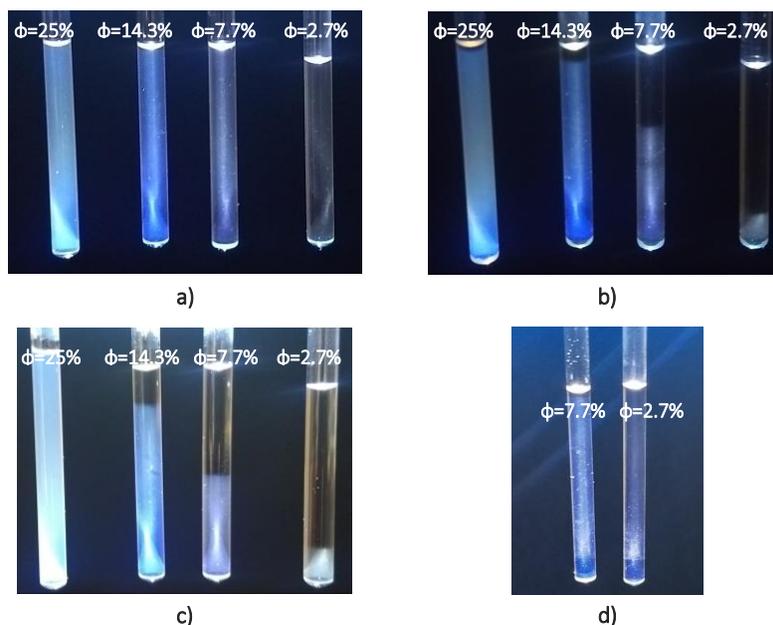


Figura 7. Muestras Janus a diferentes ϕ y tiempos a) muestras Janus a 0 h, b) muestras Janus a 24 h, c) muestras Janus a 48 h, d) muestras hidrofóbicas a 0 h.

DISPERSIÓN ESTÁTICA DE LUZ.

En las fig. 8 y 9 se muestran las gráficas de $I(q)$ vs q para partículas hidrofóbicas y Janus. Como se puede observar los valores de intensidad son mayores para las partículas Janus en comparación con los valores de intensidad de las partículas hidrofóbicas, también se observa que la intensidad incrementa respecto al tiempo de medición. Esto se debe a que la intensidad dispersada aumenta con el tamaño de partícula que se encuentra en el sistema, es decir, las gráficas correspondientes a las partículas Janus indican la formación de algún arreglo o agregados, incluso en un régimen diluido (fig. 8b)) puede haber la formación de algunos agregados.

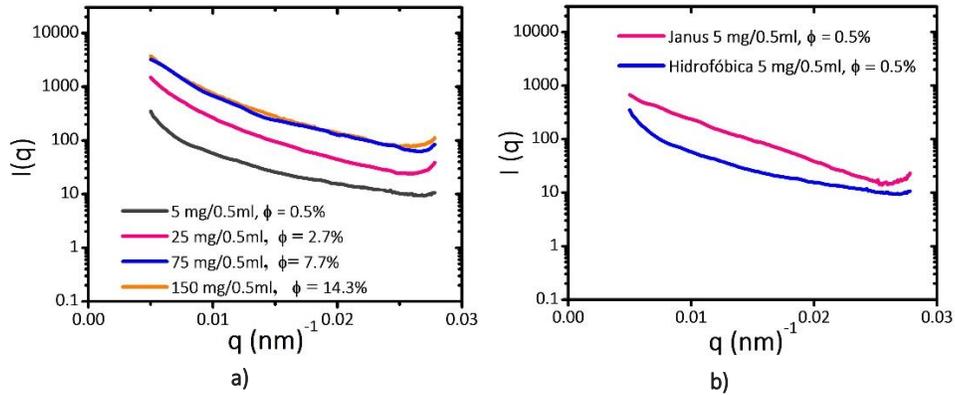


Figura 8. Graficas de $I(q)$ vs q para a) muestras hidrofóbicas a diferentes ϕ a 0 h y b) comparación entre las muestras Janus e hidrofóbicas para $\phi = 0.5\%$.

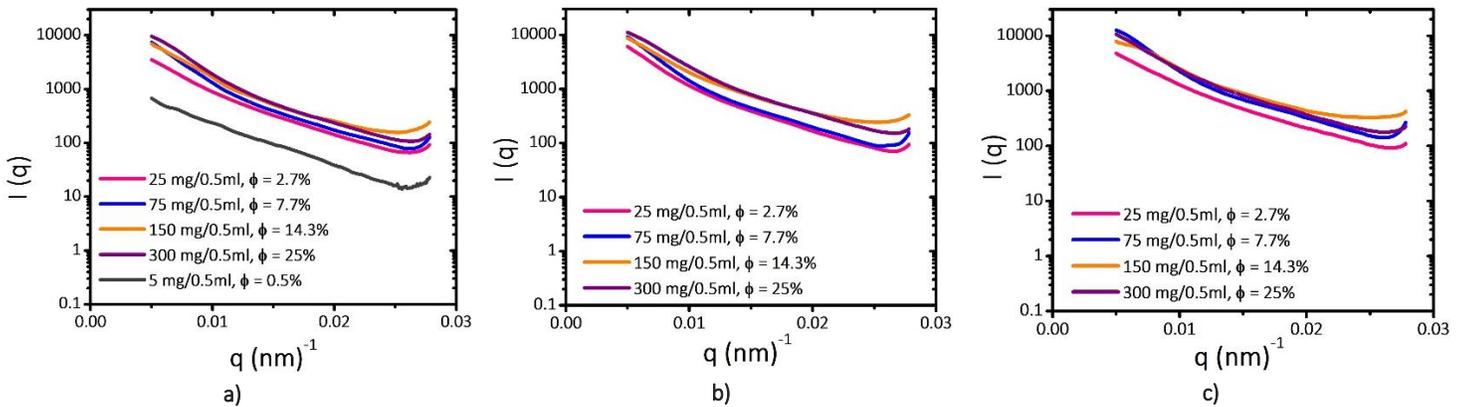


Figura 9. Graficas de $I(q)$ vs q para a) muestras Janus a diferentes ϕ a 0 h, b) muestras Janus a diferentes ϕ a 24 h c) muestras Janus a diferentes ϕ a 48 h.

También se calculó el factor de estructura para las muestras con partículas Janus e hidrofóbicas a 0 h. La fig. 10 a) muestra el factor de estructura para las muestras CH, EH y FH. No se observa una señal significativa en $S(q)$, por lo cual no hay señal de atracción entre las partículas ni rastro de algún arreglo o agregado. Otra evidencia de la falta de orden en este sistema es que $S(q) \rightarrow 1$, lo que indica que no hay orden posicional. Esta diferencia se muestra con mayor claridad en las fig. 10 b), c) y d) donde se comparan ambos sistemas de partículas hidrofóbicas y Janus a las mismas concentraciones.

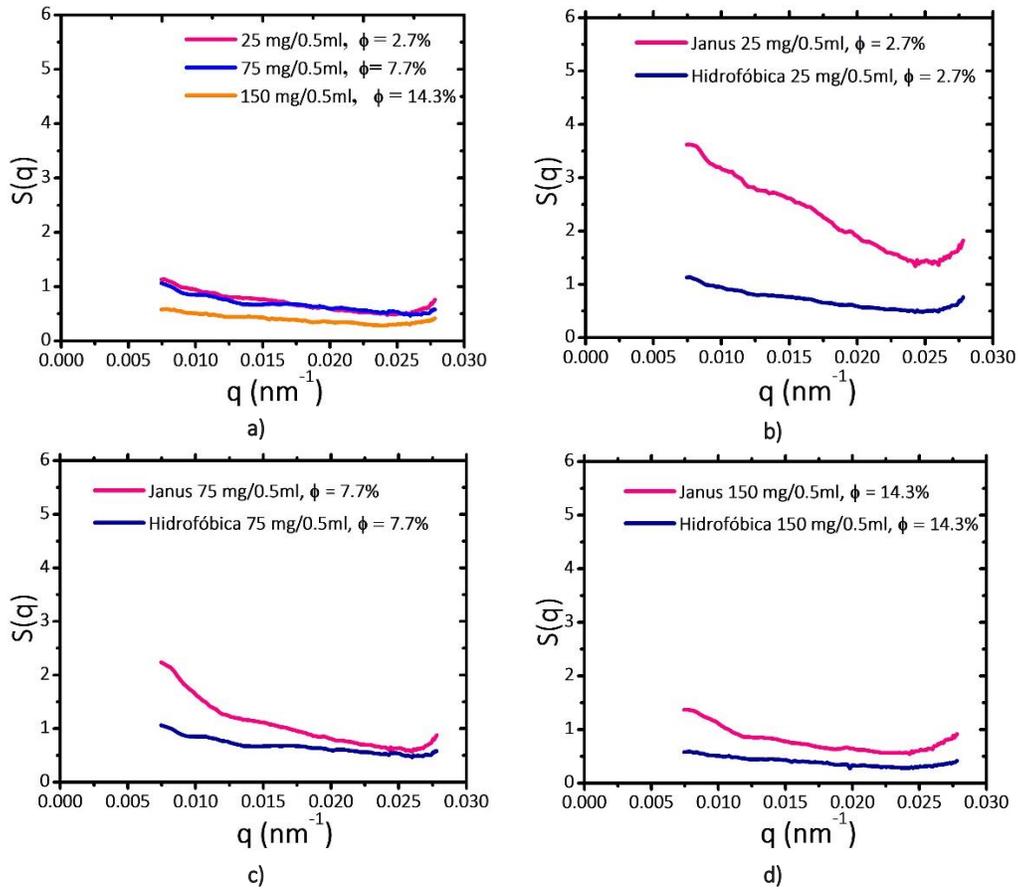


Figura 10. Comparación del factor de estructura para muestras con partículas Janus e hidrofóbicas a 0 h, a) factor de estructura de partículas hidrofóbicas a 0 h b) 25 mg/0.5ml, $\phi=2.7\%$, c) 75 mg/0.5ml, $\phi=7.7\%$ y d) 150 mg/0.5ml, $\phi=14.3\%$.

La fig. 11 muestra una señal significativa en $S(q)$ en la región baja de q ($q < 0.012$). También se aprecia que la señal más intensa en $S(q)$ corresponde al valor más bajo de ϕ ($\phi = 2.7\%$) mientras que para el valor más alto de ϕ ($\phi = 25\%$) la señal es menos significativa. La intensidad en $S(q)$ no solo depende del valor de q sino también de la fracción volumen de la muestra, en este caso, a menor fracción volumen más intensa es la señal en $S(q)$ en la región baja de q .

En la literatura se ha reportado que el incremento de $S(q)$ a bajos q es una característica de la presencia de un gel. Esta señal es indicativa de una gelificación que no está en equilibrio, es decir, no hay un equilibrio entre fuerzas de repulsión y atracción, tanto para la formación de geles químicos como físicos³². También se reporta que esta señal es una característica distintiva de sistemas puramente atractivos³³ y es asociada a un arreglo heterogéneo de la

³² Tanaka, H., Meunier, J., & Bonn, D. (2004). Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels. *Physical Review E*, 69(3), pp. 031404.

³³ Zaccarelli, E. (2007). Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32), pp. 323101.

red del gel. Una red heterogénea se debe a la organización de las partículas coloidales en la gelificación, durante esta organización se producen huecos en la red del gel, ya que algunas regiones quedan escasas de partículas coloidales³⁴.

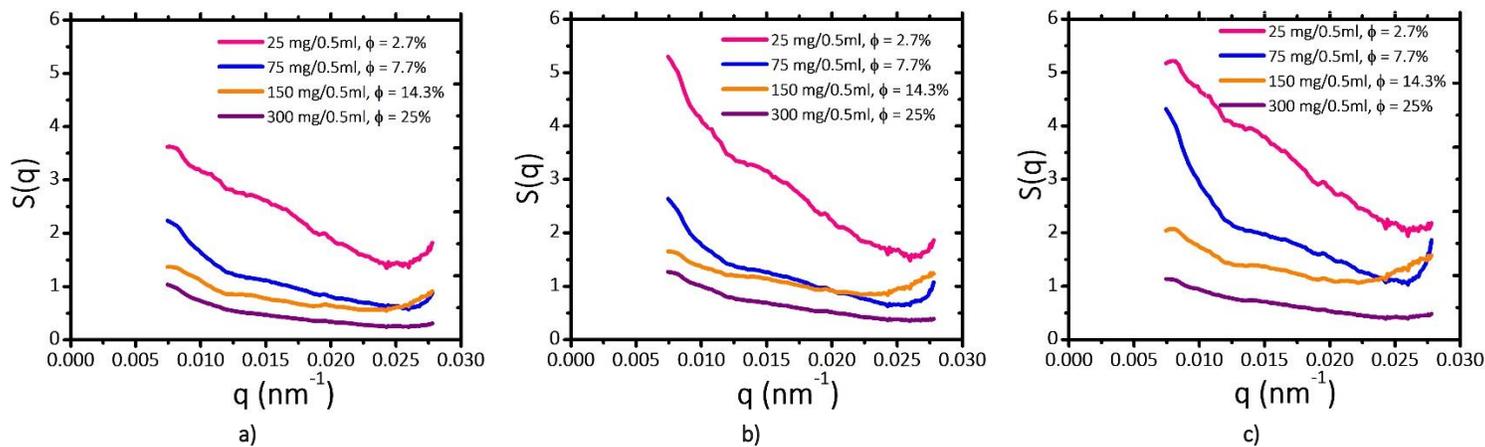


Figura 11. Factor de estructura para muestras con partículas Janus a) a 0 h, b) a 24 h y c) a 48 h.

Los tipos de anomalías en la red del gel pueden ser espaciales, topológicas, conectivas y de movilidad³⁵. Las in-homogeneidades espaciales se deben a las distribuciones espaciales no uniformes de enlaces cruzados que forma la red, las topológicas dependen de la topología de la red, como bucles, enredos de la estructura y ramificaciones colgantes y las de conectividad están relacionadas con los tamaños y las distribuciones espaciales de los conglomerados (fig. 12).

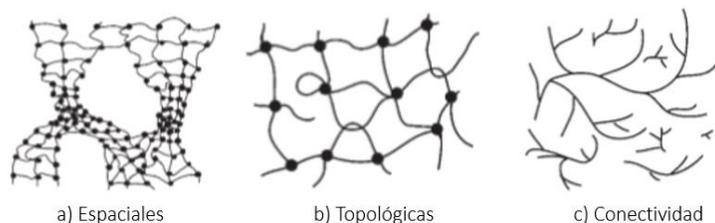


Figura 12. Tipos de in-homogeneidades en un gel.

En este caso, los resultados de $S(q)$ muestran que para $\phi = 2.7\%$, el gel no se encuentra distribuido de manera homogénea en el volumen del sedimento de la muestra o bien que presenta más in-homogeneidades topológicas y de conectividad comparada con $\phi = 25\%$. La tendencia observada indica que con el aumento de ϕ el sistema se vuelve más homogéneo ya que presenta una mejor distribución del gel en el volumen del sedimento y por lo tanto

³⁴ Matsunaga, T., Sakai, T., Akagi, Y., Chung, U., & Shibayama, M. (2009). SANS and SLS Studies on Tetra-Arm PEG Gels in As-Prepared and Swollen States. *Macromolecules*, 42(16), pp. 6245–6252.

³⁵ Ikkai, F., & Shibayama, M. (2005). Inhomogeneity control in polymer gels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(6), pp. 617–628.

es menos probable encontrar zonas escasas de partículas, aunque podrían encontrarse otro tipo de in-homogeneidades.

La longitud de correlación (mesh size o tamaño de malla) en geles se define como el espacio medio entre los nodos en la red de un gel³⁶. Es una característica importante porque tiene una gran influencia en las propiedades de transporte de macromoléculas de un gel. Su estudio tiene aplicaciones para administración de fármacos, implantes terapéuticos y separaciones macromoleculares³⁷. Para determinar la longitud de correlación del gel observado en las muestras con partículas Janus se utilizó la intensidad de Dispersión Estática de Luz $I(q)$ en el vector de dispersión q , y usando la ecuación de Ornstein-Zernicke³⁸.

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + q^2 \xi^2} \quad \text{Ec. (17)}$$

donde I_0 es la intensidad cuando $q \rightarrow 0$ y ξ es la longitud de correlación (mesh size).

Para el ajuste se siguió el tratamiento de Zimm que ofrece un procedimiento gráfico más preciso para la extracción de parámetros de dispersión de luz cuando entra en juego la dependencia angular²⁸. Se graficó $1/I(q)$ vs q^2 quedando la ecuación de Ornstein-Zernicke como:

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{I_0} + \frac{\xi^2}{I_0} q^2 \quad \text{Ec. (18)}$$

$$Y = A + B x$$

entonces,

$$B = \frac{\xi^2}{I_0}; \quad \xi = \sqrt{B I_0} \quad \text{Ec. (19)}$$

Este ajuste se realizó para las muestras CJ, EJ, FJ y GJ, a 0 h, 24 h y 48 h. En la fig. 13 se muestra el ajuste que se hizo en las gráficas $1/I(q)$ vs q^2 para determinar la longitud de correlación.

³⁶ Scherer, G. W. (1994). Hydraulic radius and mesh size of gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1(3), pp. 285–291.

³⁷ Jia, D., & Muthukumar, M. (2018). Topologically frustrated dynamics of crowded charged macromolecules in charged hydrogels. *Nature Communications*, 9(1) pp.1-12.

³⁸ Han, C. C. & Akcasu, A. Z. *Scattering and Dynamics of Polymers*. John Wiley & Sons, Singapore, (2011).

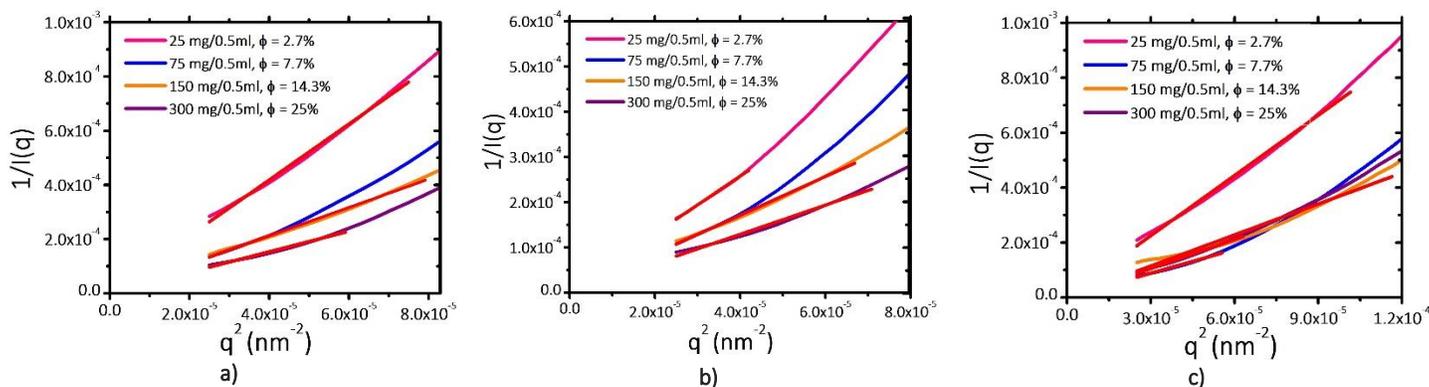


Figura 13. Ajuste a las gráficas $1/I(q)$ vs q^2 a) $1/I(q)$ vs q^2 a 0 h, b) $1/I(q)$ vs q^2 a 24 h y c) $1/I(q)$ vs q^2 a 48 h.

Se obtuvo el valor de $\xi/2R$ para estas muestras. A continuación se muestran los valores de $\xi/2R$ obtenidos en el ajuste.

Tabla 2. Valores de $\xi/2R$ para diferentes fracciones volumen.

	$\phi = 2.7\%$	$\phi = 7.7\%$	$\phi = 14.3\%$	$\phi = 25\%$
0 horas	5.93721	7.14788	6.11139	6.34342
24 horas	5.91882	7.97788	17.39162	25.37836
48 horas	5.09277	6.19504	6.75013	18.41082
Promedio	5.6496	7.10693	10.08438	16.71087

Los valores de $\xi/2R$ para $\phi=2.7\%$ no tienen un cambio significativo para 0 h y 24 h, esto se debe a que la red del gel se forma desde un inicio y no hay más partículas o agregados que se unan a la red, es decir, esta no crece. El pequeño cambio en 48 h indica que la red se sedimenta y se comprime ligeramente.

Los valores de $\xi/2R$ para $\phi=7.7\%$, $\phi=14.3\%$ y $\phi=25\%$ aumentan para 24 h, ya que la red del gel crece debido a que más partículas o agregados se unen a esta, mientras que la disminución de $\xi/2R$ en 48 h indica que el gel se sedimenta haciendo la red más compacta.

Cabe resaltar que el proceso de formación del gel no es homogéneo como se mencionó anteriormente, ya que en algunas regiones, este puede estar formándose, estar colapsando, presentar regiones vacías o bien puede haber agregados independientes.

Sin embargo, se observó que el promedio de $\xi/2R$ aumenta cuando incrementa la fracción de volumen (fig. 14), contrario a lo que se ha reportado en la mayoría de la literatura

para geles poliméricos^{39,21}. Karino⁴⁰ reportó para geles poliméricos un aumento de ξ cuando ϕ aumenta, atribuyendo este comportamiento a las in-homogeneidades de la red del gel. Si bien es un factor que puede contribuir a este comportamiento, en este caso la ramificación de la red del gel depende de la fracción volumen de este, ya que a altas fracciones de volumen más largas son las ramificaciones que forman la red del gel.

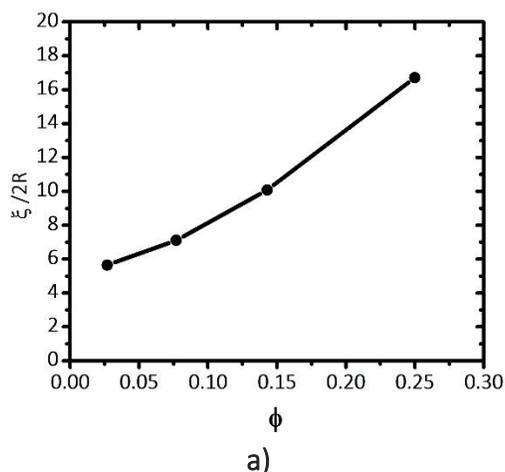


Figura 14. $\xi/2R$ vs ϕ para muestras Janus.

DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.

En la fig. 15 a) se observa que para todas las muestras con partículas hidrofóbicas la función de correlación $f(q, t)$ decae a cero, es decir, su difusión no se ve obstaculizada por otras partículas. Esto coincide con lo obtenido en el factor de estructura, ya que las partículas se encuentran dispersas por el volumen y no formando agregados. En la fig. 15 b) para $\phi = 2.7\%$ la función de correlación $f(q, t)$ decae a cero (aunque no tan pronunciadamente como en 15 a)), esto se debe a la baja concentración de la muestra ya que las partículas aún pueden moverse de ramificación en ramificación razón por la cual esta no crece como refleja la longitud de correlación, mostrando una in-homogeneidad de movilidad que también contribuye en el factor de estructura. Mientras que para $\phi = 7.7, 14.3$ y 25% se observa la aparición de una meseta característica de una difusión obstaculizada, es decir, el sistema se encuentra cinéticamente arrestado, las partículas no se mueven con tanta facilidad por lo cual es difícil se puedan mover de ramificación en ramificación, lo que hace que cuando de agreguen estas no se muevan de lugar y las ramificaciones sigan creciendo. Por esta razón la longitud de correlación crece con la concentración y las in-homogeneidades pueden crecer.

³⁹ a) Tsuji, Y., Li, X., & Shibayama, M. (2018). Evaluation of Mesh Size in Model Polymer Networks Consisting of Tetra-Arm and Linear Poly(ethylene glycol)s. *Gels*, 4(2), pp.1-2. b) Laurati, M., Petekidis, G., Koumakis, N., Cardinaux, F., Schofield, A. B., Brader, J. M., Egelhaaf, S. U. (2009). Structure, dynamics, and rheology of colloid-polymer mixtures: From liquids to gels. *The Journal of Chemical Physics*, 130(13), pp. 134907.

⁴⁰ Karino, T., Okumura, Y., Ito, K., & Shibayama, M. (2004). SANS Studies on Spatial Inhomogeneities of Slide-Ring Gels. *Macromolecules*, 37(16), 6177–6182.

En la fig. 15 c) se muestra la función de correlación $f(q, t)$ a 30° donde se aprecia una dinámica arrestada para todas las concentraciones.

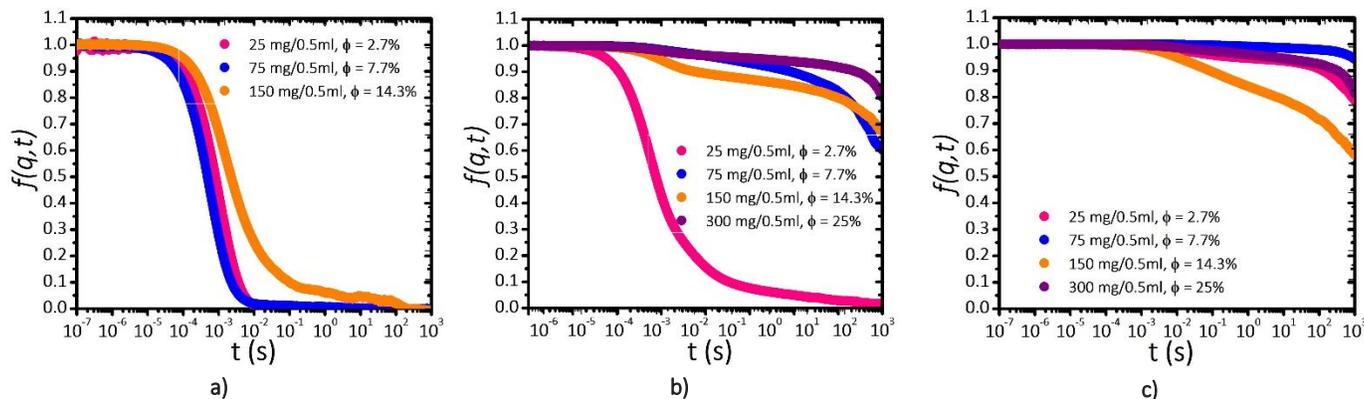


Figura 15. $f(q, T)$ vs t a) muestras con partículas hidrofóbicas a 90° , b) muestras con partículas Janus a 90° y c) muestras con partículas Janus a 30° .

MICROSCOPIA ÓPTICA.

En la fig. 16 se muestran las imágenes de microscopía óptica de las partículas Janus pintadas FITC en el bulto vistas en diferentes zonas. Se observa una parte más brillante que corresponde al FITC ligado al grupo amino. En este, caso parte del FITC se adsorbió a la superficie de la partícula por lo cual el otro lado también fluoresce aunque en menor grado.

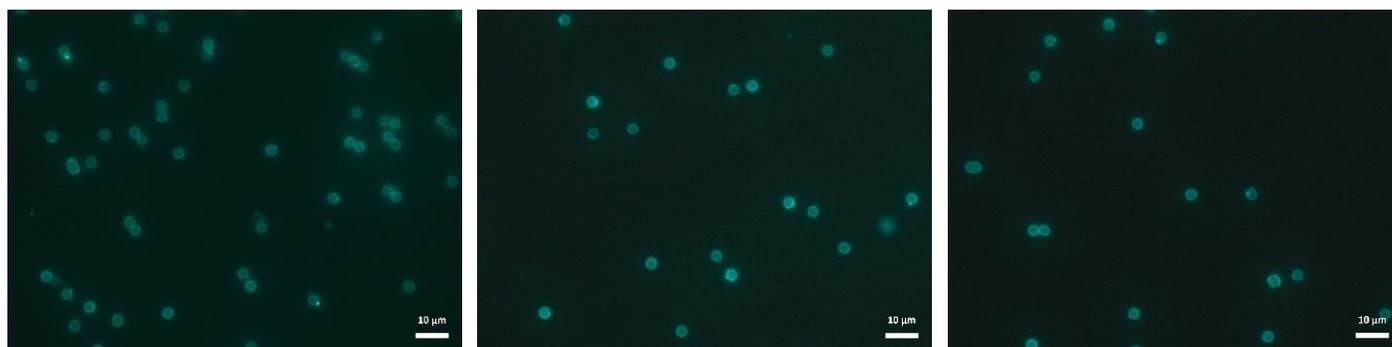


Figura 16. Imágenes de microscopía óptica en fluorescencia de las partículas Janus con FITC reacción en el bulto en diferentes zonas.

En la fig. 17 se observan las partículas pintadas en la interfase, se nota una mejora en los resultados, ya que la orientación de la partículas en la interfase ayuda a que FITC no se adsorba de manera significativa en la superficie de la partícula y reaccione con el grupo amino para formar un enlace tiourea.

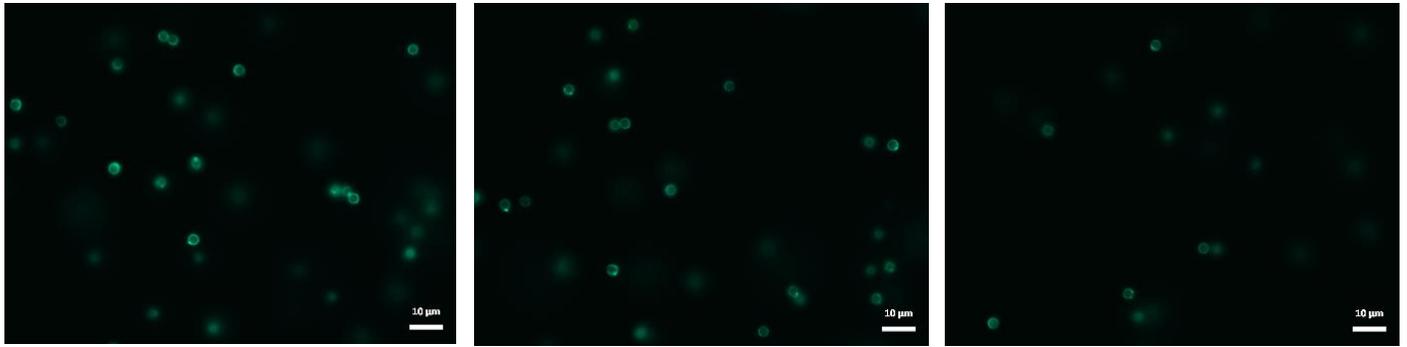


Figura 17. Partículas Janus con FITC reacción en la interfase en diferentes zonas.

CONCLUSIONES.

- ✓ Se estudió el auto-ensamblado de partículas anisotrópicas (Janus) y de partículas isotrópicas (hidrofóbicas) a diferentes fracciones volumen, por medio de técnicas de dispersión de luz. Los resultados obtenidos demostraron que en las muestras con partículas Janus existe un arreglo entre las partículas, caso contrario a las muestras con partículas hidrofóbicas.
- ✓ Los resultados obtenidos del factor de estructura del sistema con partículas Janus indican que se trata de un sistema puramente atractivo, que el arreglo formado se trata de un gel y que la red de este no es homogénea.
- ✓ Los resultados obtenidos del factor de estructura para las muestras hidrofóbicas indican que se trata de un sistema desordenado.
- ✓ La longitud de correlación se ve afectada por la fracción volumen del gel, las interacciones que gobiernan el sistema y por las anomalías en la red del gel.
- ✓ Las mediciones de DLS indican una dinámica arrestada para las partículas Janus, mientras que para las partículas hidrofóbicas se observa un sistema difusivo incluso a grandes concentraciones respaldando que es un sistema desordenado.

PERSPECTIVAS.

- ✓ La curva obtenida de $S(q)$ por medio de SLS puede ser ampliada por medio de la técnica Small-angle light scattering (SALS) para obtener más información sobre las inhomogeneidades del gel a más bajos q (0.1° a 10°) utilizando una modificación a la ecuación de Ornstein-Zernicke.
- ✓ Se puede obtener las propiedades viscoelásticas del gel mediante más mediciones de DLS.
- ✓ En los experimentos de microscopia óptica solo se llegó a la síntesis de las partículas y a la modificación de los cubreobjetos y portaobjetos, lo que se buscaba era observar el comportamiento de fase en 2D de las partículas Janus aunque se realizaron algunas pruebas, la preparación de la muestra no fue optimizada. Por lo cual esta puede ser mejorada.