

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Estudio Teórico de un Microflujo: Confinado en un Cilindro

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Xochilt Popoca Rodríguez.

asesorada por

Dr. José Eladio Flores Mena

Puebla Pue. Diciembre de 2014



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Estudio Teórico de un Microflujo: Confinado en un Cilindro

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Xochilt Popoca Rodríguez.

asesorada por

Dr. José Eladio Flores Mena

Puebla Pue. Diciembre de 2014

Título: Estudio Teórico de un Microflujo: Confinado en un Cilindro **Estudiante:**XOCHILT POPOCA RODRÍGUEZ.

COMITÉ

Dra. Honorina Ruíz Estrada Presidente

Dr. Benito Flores Desirena Secretario

Dr. Juan Nieto Frausto Vocal

Dr. Eduardo González Jiménez Vocal

Dr. José Eladio Flores Mena Asesor

Índice general

| | Resumen | V VIII |
|----|---|-----------|
| 1. | Marco Teórico de Fluidos Iónicos | 1 |
| | 1.1. Estado Coloidal | 1 |
| | 1.2. Fenómenos Electrocinéticos | 4 |
| | 1.3. Microfluidos | 7 |
| | 1.4. Elementos de Electrostática | 11 |
| | 1.5. Teoría de Debye-Hückel | 13 |
| | 1.6. Leyes de Conservación de la Hidrodinámica | 18 |
| | 1.7. Aproximaciones por Diferencias Finitas | 21 |
| 2. | Fluidos Iónicos Confinados. | 23 |
| | 2.1. Electrodo Plano Cargado | 23 |
| | 2.1.1. Perfiles de Densidad y Potencial Eléctrico | 23 |
| | 2.1.2. Potencial vs Densidad de Carga | 26 |
| | 2.2. Fuerza entre dos electrodos planos cargados | 28 |
| 3. | Microflujo Confinado en un Cilindro | 31 |
| | 3.1. Ecuación Poisson-Boltzmann Microcapilar | 31 |
| | 3.1.1. Poisson-Boltzmann Lineal | 32 |
| | 3.1.2. Solución por Diferencias Finitas | 33 |
| | 3.2. Perfiles de Potencial | 35 |
| | 3.3. Perfiles de Densidad | 35 |
| | 3.4. Potencial vs Densidad de Carga | 36 |
| | 3.5. Perfiles de Velocidad | 37 |
| | Conclusiones | 41 |
| | Bibliografía | 43 |

Resumen

El presente trabajo de tesis forma parte de un proyecto que consiste en estudiar las soluciones coloidales, en un ambiente de confinamiento. Como primera aproximación a dichos sistemas excluimos las partículas coloidales y estudiamos las solución electrolítica simétrica confinada en una microcapilar. Éste sistema está estrechamente relacionado con el fenómeno de electroforesis capilar, el cual consiste en que una solución electrolítica acuosa, induce un potencial sobre la superficie interna del capilar, el potencial interno define los perfiles de densidad; adicionalmente se aplica a lo largo del eje del cilindro un gradiente de presión y un campo eléctrico muy intenso (30 KV), con lo cual cambia las movilidades de los constituyentes del soluto. Éste último hecho hace que se produzca una separación medible de las moléculas que conforman el soluto. De esta manera el fenómeno de electroforesis se emplea en los análisis clínicos, para separar moléculas y conocer los constituyentes.

El presente trabajo está dividido fundamentalmente en dos partes. La primera consiste de un estudio de las propiedades estructurales, como son los perfiles de densidad y potencial; para esto se supone un capilar infinito en la dirección del eje del cilindro, los iones del soluto son considerados como cargas puntuales. En la segunda se investigan características dinámicas, suponiendo un flujo laminar, se estudian los perfiles de velocidad.

Como un estudio previo al análisis estructural de la solución electrolítica en el cilindro, estudiamos el fenómeno de apantallamiento cerca de un electrodo plano por medio del comportamiento de los perfiles de densidad, para molaridades pequeñas. Ademas, mostramos el comportamiento de la dependencia del potencial eléctrico en la superficie del electrodo con la densidad de carga sobre el mismo. Para este estudio nos basamos en la Teoría de Campo Promedio de Gouy Chapmann y el proceso de linealización de Debye-Hückel.

Nuestro estudio trata sobre soluciones electrolíticas muy diluidas, para las cuales es valido emplear la Téoria de Poisson-Boltzmann. Se encuentra que a diferencia de los correspondientes cerca de un electrodo plano que decaen en forma exponencial, en el capilar despues de el proceso de linealización los perfiles de densidad decaen en la forma de una función de Bessel de segunda especie de orden cero. El perfil del potencial decae a partir de la superficie interna y se aproxima a cero en el eje del cilindro.

Como parte fundamental de este trabajo calculamos el potencial eléctrico en el interior del capilar por medio, sin linealizar, de la estrategia de diferencias finitas, para hacer eficiente dicho proceso se utiliza el método de relajación. El algoritmo del cálculo numerico lo implementamos en Mathematica. Encontramos que el potencial y los perfiles de densidad coinciden con los de la aproximación lineal. Y esto se debe a que los calculos se realizan para molaridades pequeñas, no obstante nuestro algoritmo se puede emplear para molaridades mayores.

Para el estudio de las características dinámicas nos basamos en la teoría de Navier-Stokes, se encuentran los perfiles de velocidad cuando el gradiente de presión es mayor, igual y menor que cero. Esto se hace usando los perfiles de potencial eléctrico obtenidos a través de dos aproximaciones: la teoría linealizada de Gouy Chapmann y el algoritmo de diferencias finitas.

Introducción

El estudio de los líquidos es uno de los tópicos de gran relevancia y actualidad en la física estadística. La complejidad de los fenómenos relacionados con estos fluidos y la innumerable variedad de tecnologías y aplicaciones basadas en estos, hacen de la teoría de líquidos un campo de la física sumamente atractivo y que presenta un enorme número de interrogantes para la ciencia básica. Este panorama se extiende aún más cuando consideramos a los fluidos cargados. En éstos, las fuerzas coulombiana de alcance largo introducen problemas adicionales en su tratamiento. Los fluidos cargados, también llamados sistemas coulombianos, tienen ciertas propiedades que están ausentes en fluidos compuestos de partículas neutras y muchas de las características que los distinguen están asociadas, de alguna manera, con el decaimiento r^{-1} del potencial de Coulomb y la correspondiente singularidad k^{-2} en su transformada de Fourier [24]. Dentro de los sistemas de fluidos cargados tenemos entre otros a los siguientes: sales fundidas, soluciones electrolíticas y coloides. En los dos primeros sistemas, los aniones y cationes son de tamaño y carga comparables, mientras que los coloides contienen macroiones y contraiones microscópicos. Los sistemas que hemos enlistado varían ampliamente en carácter, pero ellos tienen dos rasgos importantes en común: primero, la electroneutralidad de la carga microscópica total y, segundo, la presencia de portadores de cargas móviles. La condición de neutralidad de la carga total impone una restricción en las concentraciones relativas de los iones. Este efecto da origen al fenómeno de apantallamiento. Así la introducción de una carga externa en el fluido provoca un rearreglo, de la densidad de carga que la rodea, de una manera tal, que el potencial electrostático neto debido a la carga externa decae mucho más rápido que el potencial de Coulomb desnudo [25]. Desde el punto de vista de la descripción teórica, este apantallamiento conduce a que las funciones de distribución satisfagan ciertas condiciones llamadas reglas de suma. En líquidos de densidad de carga alta, tal como son las sales fundidas, hay una competencia entre los efectos de empaquetamiento y el de apantallamiento; esto lleva a un ordenamiento espacial en la distribución de carga en el sistema, lo cual se manifiesta como una alternancia en el signo de la carga promedio de las capas de coordinación sucesivas alrededor de un ion central [26].

Varias de las técnicas teóricas desarrolladas para el estudio estructural de fluidos neutros han sido aplicadas a los sistemas de Coulomb. No obstante, entre los enfoques teóricos, la teoría de ecuaciones integrales ha sido la que relativamente ha obtenido un mayor éxito. Ésta se basa fundamentalmente en la ecuación Ornstein-Zernike para la función de distribución. Dentro de las técnicas de ecuaciones integrales más útiles se encuentran , la aproximación de cadena hiper-tejida (HNC) y la aproximación esférica media (MSA). La primera es una teoría no lineal, que aunque presenta problemas de convergencia y es muy demandante en cuanto a tiempo de computadora, describe bien la estructura de los fluidos cargados en el bulto. La segunda es una teoría de campo promedio, lo cual hace que los resultados que de ella se obtienen presenten algunas inconsistencias para ciertos estados de interés [27]. Pero tiene la importante ventaja de que se puede resolver analíticamente, por lo que a partir de esta función de distribución es posible derivar expresiones también analíticas para las cantidades de interés. En el presente, uno de los principales puntos de interés de la teoría de fluidos cargados es estudiar la estructura de fluidos moleculares, tanto en sistemas homogéneos como no homogéneos. La mayoría de los estudios realizados hasta ahora, tanto teóricamente como por simulación numérica, se refieren a sistemas moleculares homogéneos. Estudios para fluidos moleculares inhomogéneos son considerablemente menos y no tan éxitosos [28].

Otro enfoque de estudio de los fluidos iónicos está basado en la Teoría de Debye-Hückel, ésta se basa en la solución de la ecuación de Poisson Boltzmann y el cálculo de la energía libre de Heltmholtz; esta es una teoría de campo medio. No obstante, de que está fue la primera que explicó el fenómeno de apantallamiento; y se basa en considerar a los iones como puntuales y una región de exclusión, esta teoría tiene la flexibilidad de incorporar de manera sistemática otras interacciones, por ejemplo interacción ion-dipolo, etc. Esta teoría a sido exitosa en los estudios cerca de la región crítica, ya que, el carácter lineal de ésta es corregido con la llamada aproximación de Bjerrum que está basada en la ley de acción de masas; esta teoría es conocida como Debye-Hückel-Bjerrum (DHBj) [36].

El estudio de los fluidos iónicos limitado por paredes es aún más complicado y menos estudiado, un sistema simple es el de un electrodo plano cargado y se estudia la distribución de iones a su alrededor. En este trabajo estudiamos la distribución de iones dentro de un cilindro, este problema está estrechamente relacionado al fenómeno de electroforesis capilar. También, en este trabajo estudiamos los perfiles de velocidad en base a la ecuación de Navier Stokes, que es una forma simple de calcular la evolución de la velocidad media sabiendo la forma de las perturbaciones externas al sistema, en el caso estacionario. La distribución de iones es estudiada en base a la teoría de Gouy Chapmann, Debye-Hückel linealizado, y el método de diferencias finitas.

La electroforesis capilar es una técnica que es empleada para separar los componentes del solvente, esto se debe a que las movilidades de las componentes son cambiadas. Esto se logra ya que la solución es expuesta a un gradiente de presión y un campo eléctrico muy intenso en la dirección del eje del cilindro. El confinamiento y los campos aplicados hacen que las movilidades de las componentes sean muy distintas y esto origina una separacíon, este método es ampliamante usado en los análisis clínicos [37]. Cabe mencionar que esta técnica es usada en el estudio del DNA. Además, este tipo de sistemas, una solución confinada sujeta a campos, aparece muy frecuentemente en sistemas biológicos como los capilares del sistema circulatorio, riñón y células; en estos sistemas biológicos las molaridades de las soluciones electrolíticas son del orden de 0.1, en este trabajo de tesis hacemos un análisis para molaridades de 0.1, 0.01 y 0.001.

En este trabajo de tesis nos propusimos los siguientes objetivos:

- OBJETIVO GENERAL. Estudiamos una solución electrolítica 1-1 confinada en un microcapilar, en particular el fenómeno de electroforesis capilar, en el caso No Lineal y estacionario.
- OBJETIVO PARTICULARES.
 - 1. Estudio electrostático de sistemas de fluidos iónicos confinados, doble capa y fuerza entre dos paredes cargadas, fenómeno de inversión de carga. Obtención de perfiles de potencial eléctrico y densidad.
 - 2. Estudio electrostático de una solución electrolítica confinada en un capilar con densidad superficial de carga en la pared interna del capilar.
 - 3. Elaboración de programa usando el método de diferencias finitas para resolver numéricamente la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal.

4. Estudio de la ecuación de Navier-Stokes para un fluido iónico confinado en el microcapilar, bajo las condiciones del fenómeno de Electroforesis Capilar, caso estacionario. Y obtención de los perfiles de velocidad.

Todos estos objetivos se han cumplido.

El material contenido en esta tesis está organizado de la siguiente forma. En el capítulo 1 revisamos la teoría clásica de sistemas iónicos, en particular aquellas que se basan en la descripción apartir de la ecuación de Poisson-Boltzmann, esta elección se debe a que estamos interesados en entender o estudiar los fluidos iónicos confinados a bajas concentraciones, en partícular en los sistemas biológicos. En la primera sección revisamos los conceptos importantes acerca de los coloides y fenómenos electrocinéticos, esto para enmarcar el sistema que vamos a estudiar en el presente trabajo de tesis. En la segunda sección damos un breve repaso de los elementos de la teoría electrostática, ésta nos permitira describir el comportamiento eléctrico de los iónes confinados en el microcapilar. En la sección tres estudiamos los elementos basicos de la física estadística, en particular esta teoría nos permitira entender la teoría de Poisson-Boltzmann la cual es la base para obtener los perfiles de densidad y de potencial de una solución electrolítica confinada. La sección cuatro trata sobre la teoría de Debye-Hückel para introducir conceptos elementales como son los perfiles de densidad y la longitud de apantallamiento de Debye. Asi en la sección cinco se describe un poco sobre la teoría de ecuaciones de trasnporte (Ecuación de Navier Stoke), esta teoría es la base fundamental para calcular los perfies de velocidad. Y finalmente en la última sección se presenta el método de diferencias finitas con el cual resovemos de manera numerica la ecuación de Poisson-Boltzmann.

En el capítulo 2, presentamos el desarrollo análitico de nuestro trabajo de tesis, en este estudiamos tres sistemas de fluidos iónicos confinados. En la primer sección estudiamos una solución electrolítica confinada por un electrodo plano cargado, obtenemos los perfiles de potencial eléctrico y los perfiles de densidad. En la segunda seccion estudiamos una solución electrolítica confinada por dos electrodos planos cargados esta es una primera aproximación a la fuerza entre dos partículas coloidales esfericas que nos interesa estudiar en el futuro. Finalmente, en la última sección estudiamos una solución electrolítica confinada en un microcapilar, sujeta a las condiciones que se presentan en el fenómeno de electroforesis capilar vemos todo lo referente para la teoría del capilar, en esta parte los calculos fueron realizados por dos métodos para obtener el potencial eléctrico; linealizando la ecuación de Poisson-Boltzmann y resolviendo numericamente por Diferencias Finitas la misma.

En el capítulo 3, presentamos los resultados numéricos, de fenómeno de electroforesis capilar de una solución electrolítica, hacemos la comparación entre las dos metodologías para resover la ecuación de Poisson-Boltzmann y hacemos una discusión sobre los aspectos relevantes de los resultados.

Finalmente, presentamos las conclusiones que a nuestro parecer son las de mayor relevancia y hacemos algunos comentarios.

Capítulo 1

Marco Teórico de Fluidos Iónicos

El tema del transporte electrocinético está estrechamente relacionado con el campo de coloides por lo tanto, una breve introducción de los sistemas y fenómenos coloidales es un requisito previo para una buena comprensión de los procesos electrocinéticos. Las soluciones coloidales son sistemas denominados fluidos complejos y están constituidos por un solvente, microiones y partículas coloidales supendídas, la descripción completa de estos sistemas confinados es en la actualidad una de las areas de la física de estudio intenso; esté trabajo de tesis presentamos el estudio de un sistema asociado mas simple, una solución electrolítica simetrica sin considerar las partículas coloidales pero sujetas a las condiciones de confinamiento que se presentan en el fenómeno de electroforesis capilar. En la primera sección describimos las características importantes acerca de los coloides y fenómenos. En la seccion 2, describimos los fenomenos electrocineticos, esto para enmarcar el sistema que vamos a estudiar en el presente trabajo de tesis. En la sección 3 describimos las caracteristicas que distiguen a los llamados Microflujos, así como su importancia en las aplicaciones. En seguida en la cuarta seccion damos un breve repaso de los elementos de la teoría electrostatica, la ecuacion de Poisson, ésta nos permitira describir el comportamiento electrico de los iones confinados en el microcapilar. La sección quinta trata sobre la teoría de Debye-Hückel para introducir conceptos elementales como son los perfiles de densidad y la longitud de apantallamiento de Debye. Así en la sección sexta se describe un poco sobre la teoría de ecuaciones de transporte (Ecuacion de Navier-Stokes), que es valida para describir un sistema como un medio continuo, que es la base fundamental para calcular los perfies de velocidad. Y finalmente en la última sección se presenta el método de diferencias finitas con el cual resolvemos de manera numerica la ecuación de Poisson-Boltzmann.

1.1. Estado Coloidal

El término coloide se origina de la palabra griega κ o $\lambda\lambda\alpha$ - Lo que significa pegamento. En el siglo XIX, Thomas Graham (1805-1869) acuñó los términos de coloides y cristaloides para clasificar dos tipos de materia. Aunque las partículas coloidales forman una dispersión o suspensión, cristaloides formar una solución homogénea cuando se disuelve en un disolvente. Dispersiones coloidales son distintos de soluciones verdaderas (homogéneas) de varias maneras. En una verdadera solución, se supone que el soluto que ha perdido su identidad (considerar la disolución de una sal en agua: la sal se disocia en sus iones constituyentes, y al parecer se somete a un cambio en la propiedad). Las partículas coloidales, sin embargo, mantienen su identidad en una suspensión. Por lo tanto, una suspensión coloidal se considera un sistema heterogéneo.

Una dispersión coloidal está vagamente definido como un sistema de múltiples fases, en el que una fase discreta (la fase dispersa) se suspende en un medio continuo llamado dispersante. El uso



Figura 1.1: Partículas de látex de poliestireno esféricos observaron mediante un microscopio de fuerza atómica. Las partículas individuales tienen un diámetro de aprox. 140 nm.

| Tabla 1.1. Algunos sistemas colordales típicos | | | | | | |
|--|---------------|--------------------------|-----------|--|--|--|
| Ejemplos | Clase | | Fase | | | |
| | | Dispersa | Continua | | | |
| Leche, Mayonesa | Emulsiones | Liquido | Liquido | | | |
| Cremas Farmaceuticas | | | | | | |
| Macromoléculas Coloides | Geles | Macromoleculas | Solventes | | | |
| Jaleas, pegamento | | | | | | |
| Sangre | | Corpusculos | Suero | | | |
| Músculo, membrana de la célula | | Estructuras de proteínas | | | | |
| Capilares vapores condensados | Sólido poroso | Liquido | Vapor | | | |
| | | | | | | |

Tabla 1.1: Algunos sistemas coloidales tipicos

del término "discreto" es crucial en la definición anterior, ya que esta palabra impone una restricción en el tamaño de la fase dispersa en relación con las moléculas del dispersante. Por ejemplo, si consideramos una dispersion acuosa de particulas de silicio de 25 nanómetros ($1nm = 10^{-9}m$), estas partículas de sílicio serán casi 100 veces más grandes que las moléculas de agua (que tienen un diámetro aproximado de 0.276 nm). En este caso, aunque las moléculas de agua son discretas por sí mismas, ellas son mucho mas pequeñas que las particulas de silicio, que apareceran como un continuo en relacion con las particulas de silicio. En contraste, si se añade una sal (por ejemplo NaCl) a la dispersión, los iones de sodio y cloruro, con diámetros hidratados aproximadamente 0.4-0.5 nm, será del mismo tamaño como las moleculas de agua del solvente. En este caso, los iones también aparecerán como parte de un continuo con respecto a las partículas de sílicio. Por lo tanto, con el fin de tener una coloidal sistema, el medio de suspensión o dispersado debe tener un tamaño que es aproximadamente un orden de magnitud más grande que las moléculas de disolvente. En consonancia con el alcance de la definición anterior, las partículas coloidales se definen generalmente como entidades que tienen un tamaño que va desde 1 nm a aproximadamente 10 micro - metros (1 $\mu m = 10^{-6}m$). En la Figura (1.1) se muestra una fotografia de particulas coloidales de latex de polyestileno esta fotografia se tomo con un microscopico de fuerza atomica. En la Tabla 1.1 se muestran algunas substancias que son suspensiones coloidales. Y en la Figura 1.3 se muestra el rango en tamaño de las particulas coloidales y algunos ejemplos conocidos.

Fenómenos coloidales tienen que ver con las partículas o sistemas pequeños, donde la relación



Figura 1.2: El tamaño típico de partícula oscila en el dominio coloidal

de área de superficie a volumen es muy grande. Para partículas esféricas, el área de superficie a relación de volumen varía como 6 / d, donde d es el diámetro de partícula. Naturalmente, como la partícula se hace más pequeño, el área de superficie por unidad de volumen de las partículas aumenta. Por lo tanto, en sistemas coloidales, además de las fuerzas de cuerpo estándar (fuerzas que actúan sobre el todo el volumen de un cuerpo) encontrado en objetos macroscópicos, las fuerzas de superficie se vuelven importante. Las fuerzas de superficie suelen ser engendrados por las interacciones que ocurren en las interfaces entre la fase dispersa y el medio dispersante. Estos superficie fuerzas son a menudo dominante en sistemas coloidales, que conduce a comportamientos únicos de coloidal dispersiones, que se denominan colectivamente como fenómenos coloidales. En la Figura 1.3 se muestra un analisis comparativo de las diversas fuerzas que se manifiestas en una suspension coloidal.

| TABLE 2.2. Magnitudes of the Characteristic Force: $T = 300$ K, $a = 1 \ \mu\text{m}, \mu = 10^{-3}$ Pa s, $U = 1 \times 10^{-6}$ m/s, $\rho = 10^3$ kg/m ³ , $\Delta \rho / \rho = 10^{-2}, g = 10 \text{ m/s}^2, A = 10^{-20}$ J, $\psi_s = 0.05$ V, $\epsilon = 8.85 \times 10^{-10}$ C/Vm, $\gamma = 0.1$ N/m, $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K. | | | |
|---|----------------------|----------------------|--|
| electrical force | $\epsilon \psi_s^2$ | $\sim 10^3$ | |
| Brownian force | $k_B T/a$ | ≈ 10 | |
| attractive force | A/a | ~ 1 | |
| Brownian force | $\overline{k_B T/a}$ | ~ 1 | |
| Brownian force | $k_B T/a$ | ~ 1 | |
| viscous force | μUa | ~ 1 | |
| gravitational force | $a^3g\Delta\rho$ | $\sim 10^{-1}$ | |
| viscous force | μUa | $\approx 10^{-10}$ | |
| inertial force | $\rho a^2 U^2$ | a: 10-f | |
| viscous force | μUa | $\approx 10^{-1}$ | |
| surface tension | γa | a. 10 ⁹ | |
| gravitational force | $a^3g\Delta\rho$ | $\approx 10^{\circ}$ | |

Source: Adapted from Russel et al. (1989).

Figura 1.3: Comparacion entre las diversas fuerzas características en suspensiones coloidales, a T $=300~{\rm K}$

Las particulas coloidales pueden ser estabilizadas contra la coagulacion (o floculacion) por repulsion electrostatica debido a la presencia de iones cerca de sus superficies o por efectos estericos (efecto de orientacion) originados de cadenas de polimeros que se pegan a la superficie de las particulas. Las partículas coloidales pueden ser estabilizadas por las fuerzas electrostaticas que se originan como resultado de que la superficie de las particulas se carga y la presencia de una atmosfera difusa asociada (doble capa) de contraiones. La carga superficial se puede originar de diferentes causas, por ejemplo, ionizacion de la superficie y adsorcion de grupo de surfactantes ionizados. La estabilizacion electrostatica juega un rol dominante en sistemas acuosos. Particulas estabilizadas electrostaticamente pueden ser floculadas por medio de la adicion de un electrolito y por cizallamiento. En la Figura 1.4 se muestra el efecto de adicionar un electrolito sobre la energia potencial de interaccion total de una particula coloidal. Un valor positivo de la derivada de la energia potencial de interaccion con respecto a la distancia de separacion indica una fuerza de atraccion. La Figura 1.4 muestra que incrementando la concentracion del electrolito cambia la forma de la energia potencial de interaccion conduciendo hacia una fuerza repulsiva débil y a una posible fuerza atractiva a distancias grandes de separación entre las particulas.



Figura 1.4: Variación del potencial total a diferentes concentraciones de electrolitos para la carga estabilizando partículas.

1.2. Fenómenos Electrocinéticos

Electrocinética es un término general que se asocian con el movimiento relativo entre dos fases cargadas . Fenómenos electrocinéticas se producen cuando se intenta desprenda la parte móvil de la doble capa eléctrica . Entonces , como la superficie cargada (más adjunta materiales) tiende a moverse en la dirección apropiada , los iones en la parte móvil de la doble capa eléctrica se someten a una migración neta en la dirección opuesta , llevando disolvente junto con ellos , provocando de este modo el movimiento del disolvente . Del mismo modo , una campo eléctrico se crea si la superficie cargada y la parte difusa de la capa doble están hechos para moverse uno respecto al otro [29] y [31]. Entre los muchos tipos de fenómenos que pueden ocurrir como resultado del movimiento relativo entre fases y electrolitos cargados , cuatro tipos de fenómenos electrocinéticos son más comúnmente encontrado: electroósmosis, potencial de flujo , electroforesis, y el potencial de sedimentación . Estos cuatro tipos de fenómenos electrocinéticos son descritos brevemente a

continuación:

1. Electroósmosis.

La electrosmósis representa el movimiento , debido a un campo eléctrico aplicado, de un electrolito solución en relación con una superficie cargada estacionaria (es decir, un tubo capilar o porosa los medios de comunicación). Se denomina la presión necesaria para contrarrestar el flujo electroosmótico presión electroosmótica. Un flujo de fluido electroosmótico típico en un tubo capilar se muestra en la Figura 1.5.



Figura 1.5: Flujo electroosmótico en un tubo capilar

¿Cuándo el tubo capilar está cargado negativamente, el campo eléctrico aplicado ejerce una fuerza en la dirección del cátodo en el exceso de iones de carga positiva cerca de la superficie. Los iones cargados positivamente, luego, arrastre la solución electrolítica con ellos y la causa que el fluido fluya hacia el cátodo. Tenga en cuenta que se debe imponer la experimental condición de que la diferencia de presión entre los dos extremos de los capilares ser cero para estudiar electroósmosis bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. La electroósmosis se puede emplear para drenar medios porosos y en la evaluación de la carga de la superficie de los tubos capilares o medios porosos (ver, por ejemplo, Hiemenz y Rajagopalan , 1997 ; Probstein , 2003). La presión electroosmótico entre los dos extremos del capilar se puede medir cuando no hay flujo a través del capilar bajo la influencia del campo eléctrico aplicado.

2. Potencial de flujo.

Se crea un campo eléctrico cuando se hace fluir una solución de electrolito estacionaria a lo largo de una superficie cargada mediante la aplicación de un gradiente de presión. Estos flujos son generalmente encontrado en microcanales capilares estrechos conectados a dos depósitos. ¿Cuándo las concentraciones de electrolitos en los dos depósitos son idénticos, y cuando hay ninguna corriente neta que fluye a través del sistema, el campo eléctrico de estado estacionario desarrollado entre los dos embalses que se llama el potencial de flujo. Por ejemplo, una transmisión de potencial se establece cuando una solución de electrolito se bombea a través de una carga negativa capilar como se muestra en la Figura 1.6. El campo eléctrico debido a que el flujo es de derecha a izquierda. El principio de potencial de flujo se utiliza en agua de mar desalinización. El fenómeno de transmisión de un potencial se considera como un recíproco (es decir, opuesta) del fenómeno de electroósmosis.

3. Electroforesis.

El movimiento de una superficie cargada, tal como la de una partícula coloidal, con relación a un líquido estacionario causada por un campo eléctrico aplicado se conoce como electroforesis.

Una electroforesis de una partícula típica se muestra en la Figura 1.7. Debido a la presencia del ánodo y los terminales de cátodo, un campo eléctrico, E, que se establece de izquierda a derecha. Bajo la influencia de este campo eléctrico, la carga negativa de partícula coloidal migra hacia el ánodo. La electroforesis se emplea por lo general en la medición del potencial de la superficie de una partícula cargada. Tenga en cuenta que en la electroforesis, no se aplica cualquier gradiente de presión para provocar un flujo.



Figura 1.6: Desarrollo de transmisión de potencial cuando un electrolito se bombea a través de un capilar





4. Potencial de Sedimentación.

Un campo eléctrico es creado cuando las partículas cargadas se mueven con relación a un líquido. El movimiento de las partículas pueden estar bajo campos gravitacionales o centrífugas. Este fenómeno a veces se llama el efecto Dorn o el potencial de la migración. Es el menos estudiado entre los fenómenos electrocinéticos. El potencial de sedimentación de una suspensión de sedimentación partículas coloidales cargadas bajo la influencia de un campo gravitatorio se ilustra en la Figura 1.8. En un sentido estricto, el potencial de sedimentación se define para el caso cuando el flujo de corriente es cero en tales procesos.



Figura 1.8: Electroforesis Capilar de Zona.

En la Tabla 1.2 se hace un resumen de las caracteristicas importantes que están presentes en los llamados fenómenos electrocinéticos. El presente trabajo se enmarca fundamentalmente en las condiciones de electroosmósis y electroforesis, en este último aún no consideramos la inclusión de macropartículas, es decir, coloides.

| Técnica | Que se mide | Que se mueve | Que causa |
|--------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | el movimiento |
| Electroforesis | Velocidad | movimiento de | aplicando un |
| | | partículas | campo eléctrico |
| Electroósmosis | Velocidad | movimiento de líquidos | aplicando un campo |
| | | en capilares | eléctrico |
| Potencial de Flujo | Potencial | movimiento de líquidos | gradiente de |
| | | | presión |
| Potencial de | Potencial | movimiento de partículas | graved ad $g\Delta p$ |
| Sedimentación | | | |

Tabla 1.2: Fenómenos Electrocinéticos

1.3. Microfluidos

En esta sección se presentan los conceptos básicos necesarios que se emplearon en el desarrollo de este trabajo de tesis, se hace una revisión de los antecedentes, características de los microfluidos, y formalismo necesario para su estudio. En la primera subsección se habla sobre la importancia de los microflujos en las aplicaciones y su impacto en la sociedad, en la siguiente subsección argumentamos acerca de las características básicas de los microfluidos y la diferencia con los macrofluidos y finalmente revisamos de manera general las técnicas que se emplean para su estudio.

Que son los microfluidos?

La historia del campo de los Sistemas Microelectromecánicos (MEMS) es interesante. El año de 1959 es considerado el principio de la historia de las Micro y Nano Tecnologías. En diciembre de ese año un discurso visionario fue dado por Richard P. Feynman durante el Encuentro de la American Physical Society en Caltech. Este discurso fue titulado "there is plenity of room at the bottom". El inicio del discurso fue el siguiente:

Me gustaria describir un campo, en el cual poco se ha hecho, pero en el cual una cantidad enorme puede hacerse en principio. Este campo no es completamente el mismo como otros en que este no nos dirá mucho de la física fundamental sino que éste es más como física del estado sólido en el sentido de que este puede decirnos mucho del gran interés acerca del fenómeno estraño que ocurre en situaciones complejas. Más aún, un punto que es más importante es que este podría tener una enorme número de aplicaciones.

Posteriormente se refiere más concretamente a las escalas del campo por explorar, nano- y micrómetros:

Cuántas veces cuando estamos trabajando en alguna cosa frustrantemente pequeña como el reloj de pulsera de tu esposa, te dices a ti mismo, 'Si pudiera entrenar a una hormiga para hacer esto'. Lo que me gustaria sugerir es la posibilidad de entrenar una hormiga para que entrene a un ícaro para que haga el esto. Cuáles son las probabilidades de que una máquina pequeña se mueva? Ellas podrían ser o no ser útiles, pero seguramente seria divertido hacerlas.[33]

Después de este discurso en los años ochentas surge la disciplina de los llamados MEMS, pero es hasta los años noventas cuando se diversifican las aplicaciones en aplicaciones de la química, biología y ciencias biomédicas. En estas aplicaciones la sustancia que trabaja son flujos de fluidos y es así que de manera natural surge el area de Microfluidos.

Pero que debemos entender por el concepto de Micro en Microfluidos?, o los Microfluidos están determinados por el tamaño de los dispositivos o por la cantidad de fluido que este sistema

puede tomar? Para MEMS es verdad que el tamaño de los dispositivos deben estar en la escala de submilímetros. Sin embargo, la percepcion de encoger todo a escalas pequeñas es engañoso para Microfluidos. Los dispositivos Microfluidos no necesitan ser de silicio es decir fabricados con tecnología de micromaquinado de silicio. La ventaja principal de microfluidos es utilizar leyes de escaling para nuevos efectos y mejor funcionamiento. Estas ventajas son derivadas de cantidades microscópicas del fluido en un dispositivo Microfluido. Independientemente del tamaño de la instrumentación que lo rodea y el material del cual el dispositivos esta hecho, únicamente el espacio donde el fluido es procesado tiene que ser miniaturizado. La miniaturización del sistema entero, lo cual ofrece beneficios, no es un requisito de los sistemas microfluidos. La cantidad microscopica de fluido es el asunto clave en microfluidos. *El término microfluido es usado aquí no para ligar la mecánica de fluidos a una longitud particular, tal como micras, sino más bien se refiere en general a situaciones en las cuales la escala de tamaños pequeños provocan cambios en algún comportamiento del fluido de lo cual se puede obtener un beneficio.*

Los Microfluidos puden ser definidos como el estudio de flujos que son simples a complejos, monofásicos o multifásicos, los cuales circulan en microsistemas naturales o artificiales. Las dimensiones de los Microfluidos están en el rango de aproximadamente 0.1 a 300 micrómetros. Las tecnologías para fabricar sistemas en miniatura ya existian en los años 70, como son Fotolitografias, Deposición, Micromojado y Microimpresión, ver Figura 1.9.



Figura 1.9: Una microguitarra de longitud 2 micrómetros con cuerdas de 30 nanómetros de diámetro, fabricada en cornell por el grupo de H. G. Craighead. Si la guitarra pudiera ser tocada, esta produciria sonidos en el dominio de MHz,lo cual requeriría un oido particularmente agudo para oír.

Porque nos deberían importar los Microfluidos?, una cualidad es que no tienen partes móviles que se desgaste, y dentros de las aplicaciones que inciden en la calidad de vida son por mencionar los Suministradores de Medicamentos, los Microsistemas de Ánalisis total y los sistemas de Microfluidos que aparecen en la Naturaleza, ver Figuras 1.10



Figura 1.10: De izquierda a derecha, Suministradores de Medicamentos, Microsistemas de Ánalisis Total y Microfluidos en la Naturaleza

En cuanto al impacto económico el desarrollo de los Microfluidos es mas relevante que el desarrollo de los MEMS que usan partes moviles, los cuales se desgastan con el uso, ver Figura 1.11.



Figura 1.11: Ventas estimadas de componentes Microfluidos comparados con otros dispositivos MEMS.

Una ventaja muy importante en comparación con los MEMS que usan piezas mecánicas, tal como engranes, ver la Figura 1.12, es que estos sufren desgaste mientras que en los Microfluidos la sustancia que trabaja es el fluido, que desde luego no tiene algún desgaste y duran más tiempo



Figura 1.12: Un microengrane con tamaño alrededor de 100 micrómetros, grupo aleman Karisruhe.

Características de los flujos y fluidos.

- 1. Propiedades cinemáticas, velocidad lineal y angular, vorticidad, aceleración y razón de esfuerzo.
- 2. Propiedades de transporte tal como viscosidad, conductividad térmica y difusividad.
- 3. Propiedades termodinámicas tal como tensión superficial, presión de vapor y coeficiente de acomodación superficial.

Características de los Microfluidos. En los liquidos simples, el tamaño de las moléculas, distancias intermoleculares y longitud de correlación son del orden de Nanómetros. En un Microfluido del orden de un micrómetro cúbico contiene alrededor de 10^{12} átomos, un número suficientemente grande para despreciar la identidad de los átomos. Así que la hipótesis de una descripción de un medio continuo es válido. Así, que cambios hay?, los cambios son los siguientes

- 1. Efectos gravitacionales son despreciables.
- 2. Efectos de superficie como la tension superficial son considerables.
- 3. La fuerzas eléctrica es considerable en estas microestructuras.

Como consecuencia de lo anterior se tiene que en los Microfluidos el número de Reynolds es típicamente bajo. Esto es lo que podemos llamar la Regla de Número de Reynold bajo para sistemas Microfluidos, que se espresa como

$$Re \sim l^2$$
 (1.1)

donde l es una longitud característica de las dimensiones del recipiente que contiene al Microfluido.

Numero de Reynolds. Se define como

$$Re = \frac{\rho U l}{\eta} \tag{1.2}$$

 ρ es la densidad del fluido, U es alguna velocidad característica y η es la viscosidad dinámica. El significado físico del número de Reynolds es que éste es una medida de la razón entre la fuerza inercial y la fuerza viscosa. Los diferentes régimenes de comportamiento son los siguientes,

- 1. $Re \ll 1$ Los efectos viscosos dominan a los gravitacionales (Microfluidos).
- 2. $Re \approx 1$ Los efectos viscosos son comparables con los gracitacionales.
- 3. $Re \gg 1$ Los efectos gravitacionales dominan a los viscosos.

Numero Knudsen. Es un parámetro adimensional para fluidos es el número de Knudsen, K_n , el cual es definido como la razón de la longitud libre media y una longitud geométrica característica, nos dice el físicamente el grado de enrarecimiento del fluido, y se define como sigue

$$K_n = \frac{\lambda}{l} \tag{1.3}$$

los diferentes régimenes son los siguientes,

- 1. $K_n < 10^{-3}$. Ecuación de Navier-Stokes y condiciones de frontera de no-slip (U(frontera) = 0).
- 2. $10^{-3} < K_n < 10^{-1}$. Ecuación de Navier-Stokes y condiciones de Slip.
- 3. $10^{-1} < K_n < 10$. Régimen de flujo Transicional.
- 4. $K_n > 10$. Flujo molecular libre.

Numero Mach. El número de Mach M es la razón entre la velocidad característica del fluido U y la velocidad del sonido C_c y esta dado por

$$Ma = \frac{U}{C_c} \tag{1.4}$$

Existen otros números que se usan en la literatura para caracterizar un fluido, una relación entre los tres números mencionados antes es la siguiente,

$$K_n \equiv \frac{\lambda}{l} = \sqrt{\frac{\gamma \pi}{2}} \frac{M}{Re} \tag{1.5}$$

donde γ es la razón de los calores específicos.

Finalmente, mostramos en la Tabla 1.3 valores tipicos que estan presentes en los fenómenos electrocinéticos de los microfluidos,

| Parámetro | Rango del Parámetro |
|---|----------------------|
| Grosor tipico del Canal, h (μm) | $0,01 \sim 300$ |
| Concentración del electrolito, $n_0 \ (mM)$ | $10 \sim 0,001$ |
| Longitud de Debye $\kappa^{-1}(nm)$ | $1 \sim 100$ |
| Potencial Zeta, $\zeta(mV)$ | $\pm 1 \sim \pm 100$ |
| Campo Eléctrico, $E_{0z}(V/mm)$ | $1 \sim 100$ |
| Velocidad Electroosmótica, $U(mm/s)$ | < 2 |
| Número de Reynolds, <i>Re</i> | $10^{-4} \sim 1$ |

Tabla 1.3: Parámetros físicos y electroquímicos utilizados para conducir los Fenómenos Electrocinéticos.

1.4. Elementos de Electrostática

Se señaló anteriormente que la mayoría de las superficies alcanzan una carga superficial en caso de recubrimiento en una solución de electrolito. Las fuerzas electrostáticas que surgen de la carga superficial son esenciales para la estabilización de suspensiones coloidales y juegan un papel central en sistemas biológicos y procesos industriales. Con el fin de apreciar y entender mejor el papel de las superficies cargadas sumergido en una solución electrolítica donde las cargas eléctricas libres están presentes, vamos a tratar en esta seccion con la electrostática básicas. En otras palabras, nos ocuparemos de física en situaciones donde no hay corriente eléctrica.

Uno puede afirmar que existen cuatro principios fundamentales de la electrostática. El primer principio es el de la conservación de la carga. Simplemente dice que la carga total en un cuerpo aislado no cambia. En otras palabras, para un cuerpo aislado, $\sum Q_i = constante$, donde Q_i es la i-ésima carga contenida en el cuerpo. La segunda ley es que la carga esta çuantizada". Esto significa que la carga total en un cuerpo es un múltiplo entero de una carga fundamental. Aquí, la magnitud de la carga de un electrón es $(1, 602 \times 10^{-19} \text{ culombios es la primera carga fundamental, a menudo$ denotado por el símbolo e. En consecuencia, la carga de un cuerpo cargado es Ne donde N es unnúmero entero y e es la carga fundamental. El tercer principio es la ley de Coulomb que describe $la fuerza entre dos cargas puntuales. Considere dos cargas puntuales estacionarias de magnitud <math>Q_1$ y Q_2 en el espacio libre separadas por un distancia d como se muestra en la Figura (1.13). La Ley de Coulomb expresa que la fuerza entre estas dos cargas, F, está dada por,



Figura 1.13: Dos cargas puntuales separadas una distancia R

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \tag{1.6}$$

La fuerza tiene unidades en (N), la carga en coulombios (C) y la distancia de separación en (m). Donde ϵ_0 es la permitividad del espacio libre. El significado de la ecuación (1.6) es que la fuerza es proporcional al producto de las cargas y es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia de separación entre las cargas. Como la fuerza es un vector, la ecuación (1.6), que representa la fuerza mutua entre las dos cargas necesita más aclaración. En consecuencia, la ley de Coulomb puede escribirse formalmente en forma vectorial como,

$$\mathbf{F_{12}} = \frac{Q_1 Q_2 \mathbf{R_{12}}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R_{12}}|^3} \tag{1.7}$$

Aquí \mathbf{F}_{12} es la fuerza ejercida por la carga Q_1 sobre la carga Q_2 , o de forma análoga, la fuerza sentida por la carga Q_2 debido a la carga Q_1 . La fuerza actúa a lo largo de una línea recta que une las dos cargas puntuales. Esta dirección es representada por la dirección del vector \mathbf{R}_{12} , que a menudo se denomina como la separación (o desplazamiento) vector de cargas Q_1 a Q_2 . Los vectores de posición de las dos cargas Q_1 y Q_2 se dan como \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , respectivamente, ver Figura 1.14. El vector \mathbf{R}_{12} esta relacionado con los vectores de posición como,

$$\mathbf{R_{12}} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1,$$
 (1.8)

y su magnitud proporciona la distancia lineal entre las dos cargas, $|R_{12}| = R$.

El cuarto principio de la electrostática es la de superposición. Se establece que la fuerza entre dos cargas no se ve afectada por la presencia de otras cargas. Es decir, la ley de Coulomb entre dos cargas puntuales no se ve afectada por la presencia de cualquier otra carga. Esta ley puede sonar trivial, pero constituye la piedra angular de la electrostática. El uso de principio de superposición no se limita a la electrostática es también aplicable a la mecánica de Newton. Estos cuatro principios se resumen en la famosa Ley de Gauss.

Ley de Gauss: se refiere al flujo de fuerza del campo eléctrico a través de una superficie cerrada a la carga. En otras palabras nos dice que el flujo de las lineas de campo es igual a la carga encerrada en dicho volumen.



Figura 1.14: Posición y desplazamiento de vectores para dos cargas puntuales

$$\int_{s} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{s} = \int_{v} \rho_{f} dv, \tag{1.9}$$

donde $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \ge d\mathbf{s} = \hat{n}d\mathbf{s} \ge \mathbf{D}$ el campo de desplazamiento, ϵ la permitividad, \mathbf{E} el campo eléctrico y ρ_f la densidad volumetrica de carga libre. La ecuación (1.9) en forma diferencial se escribe

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f, \tag{1.10}$$

entonces como el campo electrostático no depende del tiempo es conservativo, entonces es derivable de una función potencial. Se tiene $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon(-\nabla \psi)$, sustituyendo esto en la ecuación (1.10) tenemos la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_f}{\epsilon}.\tag{1.11}$$

La ecuacion de Poisson se resuelve con las siguientes condiciones de frontera

$$(\epsilon_2 \mathbf{E_2} - \epsilon_1 \mathbf{E_1}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma, \tag{1.12}$$

$$(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \times \hat{\mathbf{n}} = 0. \tag{1.13}$$

1.5. Teoría de Debye-Hückel

Esta teoría conjuntamente con la de Gouy-Chapman, tienen la restricción de ser aplicables a soluciones electrolíticas muy diluidas. La primera de estas teorías es la de Debye-Hückel [27], la cual considera el problema de una solución iónica en el bulto, se toma en cuenta únicamente la interacción ión-ión y la interacción de un ión con el solvente es a través de la constante dieléctrica del solvente.

En esta teoría se introduce el llamado Modelo Primitivo Restringido, que consiste en representar a los iones con esferas duras de diametro *a* con un carga puntual colocada en el centro de la esfera dura, llamado Modelo Primitivo de Debye-Hückel. En la Figura 1.15 se muestra el modelo primitivo, en tres sistemas una que representa una solucion electrolitica donde las fronteras están lejos, una particula coloidal esférica inmersa en una solución electrolitica y una solucion electrolitica confinada por una pared cargada.

En éste modelo se escoge un ión central considerandolo inmóvil, en torno a éste se distribuyen los demás. El carácter de esta distribución está condicionada en primer lugar por la forma en que disminuye con r el potencial del ión central y, en segundo por el movimiento térmico de los iones.

Debido al movimiento térmico de los iones en la nube iónica las cargas discontinuas de los iones parece difusa. Por lo que, se puede modelar como una atmósfera de carga difusa de valor absoluto a la carga del ión central.

La carga total de la atmófera iónica debido a la electroneutralidad debe ser igual en valor absoluto a la carga del ión central y de signo contrario.

Se A la energía libre de Helmholtz del sistema cargado y se
a A_0 la energía libre de Helmholtz del sistema sin carga
. U_N energía potencial del sistema cargado

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{q_i q_j}{\varepsilon \mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' U^{ED} r_{ij}, \qquad (1.14)$$

 U_N^0 es precisamente el segundo término, la comilla en el símbolo de sumatoria significa que ha de sumarse sobre todos los i y j excepto i = j. De esto tenemos

$$\exp\left[-\beta(A - A_0)\right] = \frac{Z_N}{Z_N^0}.$$
(1.15)

Definimos ahora la cantidad:

$$\psi_j(\vec{r_j}) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{\varepsilon \mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid},$$
(1.16)

que es el potencial actuando sobre el j-ésimo ion y cuyo centro está localizado en $\vec{r_j}$. Este potencial es debido a todos los otros iones en la solución.

Su promedio en el ensamble canónico lo denotamos por $\langle \psi_j \rangle$, derivando la energía libre A de (1.15) con respecto a q_j y de (1.16) se tiene

$$\left[\frac{\partial A}{\partial q_j}\right]_{V,T} = \sum_j \langle \psi_j \rangle, \qquad (1.17)$$

Para $V \ge T$ constantes

$$dA = \sum_{j} \left[\frac{\partial A}{\partial q_j} \right]_{V,T} dq_j = \sum_{j} \langle \psi_j \rangle dq_j.$$
(1.18)

Así pues, el problema que da resuelto si calculamos $\langle \psi_j \rangle$. Precisamente la teoría de Debye-Hückel fundamentalmente trata de calcular este potencial.

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{\varepsilon \mid \vec{r} - \vec{r_i} \mid}.$$
(1.19)

Promediando canónicamente $\psi_j(\vec{r})$ manteniendo a la partícula 1 fija en $\vec{r_1}$

$$\langle \psi(\vec{r}, \vec{r_1}) \rangle = \frac{\int v... \int \psi(\vec{r}) \exp{-\beta U_N d\tilde{r_2}...d\tilde{r_{2N}}}}{\int v... \int \exp{-\beta U_N d\tilde{r_2}...d\tilde{r_{2N}}}},$$
(1.20)

éste es el potencial promedio en \vec{r} , debido a todos los iones (incluso el ión 1) pero el promedio se toma manteniendo al ión 1 fijo en $\vec{r_1}$.

Ahora definimos la cantidad:

$$\langle \psi_1(\vec{r}) \rangle \equiv \langle \psi(\vec{r}, \vec{r_1}) \rangle - \frac{q_1}{\varepsilon \mid \vec{r} - \vec{r_1} \mid}, \qquad (1.21)$$

como el promedio en \vec{r} debido a todos los iones excepto el ión 1. De la definición de $\langle \psi_j \rangle$ y de (1.21) tenemos:

$$\langle \psi_1 \rangle \equiv \langle \psi(\vec{r_1}) \rangle, \tag{1.22}$$

esto vale para un sistema que sea isotrópico, es decir cualquier lugar donde este $\vec{r_1}$ es equivalente (lejos de la pared del recipiente).

Así pues encontremos $\langle \psi(\vec{r}, \vec{r_1}) \rangle$, como éste satisface la Ecuación de Poisson, podemos elegir $\vec{r_1} = 0$ ó alternativamente suponer que $\langle \psi(\vec{r}, \vec{r_1}) \rangle$ y $\langle \rho(\vec{r}, \vec{r_1}) \rangle$ dependen únicamente de $|\vec{r} - \vec{r_i}|$, con lo cual la (1.22) se escribe como

$$\nabla^2 \langle \psi(r) \rangle = \left(\frac{-4\pi}{\varepsilon}\right) \langle \rho(r) \rangle. \tag{1.23}$$

Si la concentración local de iones tipo s
 localizados alrededor de \vec{r} es $\rho_s(r)$ y la carga de estos iones
es $q_{s'}$ entonces

$$\langle \rho(r) \rangle = \sum_{s} \rho_s(r) q_s. \tag{1.24}$$

Las concentraciones locales ρ_s se relacionan con las del bulto ρ_s mediante

$$\rho_s(r) = \rho_s \exp^{-\beta W_s(r)},\tag{1.25}$$

 con

$$\beta^{-1} = k_B T, \tag{1.26}$$

donde $W_s(r)$ es el trabajo que es preciso realizar contra las fuerzas eléctricas promediadas y otras para provocar la variación de la concentración $\rho_s(r)$ en comparación con ρ_s .

Si ahora substituimos (1.24) en (1.23), usando (1.26), tenemos

$$\nabla^2 \langle \psi(r) \rangle = \left(-\frac{4\pi}{\varepsilon} \right) \sum_s \rho_s q_s \exp^{-\beta W_s(r)} .$$
 (1.27)

Hasta aquí la teoría de Debye-Hückel es exacta, es en este punto donde Debye-Hückel introducen su primera aproximación.

PRIMERA APROXIMACIÓN DE DEBYE-HÜCKEL:

Debye-Hückel viendo que la ecuación (1.27) no es lineal y cuya solución no es posible, se avocaron a linealizarla, para ello introducen dos aproximaciones. La primera de ellas consiste en considerar que el trabajo $W_s(r)$ que es preciso realizar contra las fuerzas eléctricas promediadas y otras es unicamente hecho contra las fuerzas eléctricas (Coulumbianas).

$$W_s(r) \approx q_s \langle \psi(r) \rangle.$$
 (1.28)

Suponiendo que todos los iones tiene radio a/2. Sustituyendo (1.28) en (1.27) obtenemos para r > a la famosa ecuación de Poisson – Boltzmann

$$\nabla^2 \langle \psi(r) \rangle = \left(-\frac{4\pi}{\varepsilon} \right) \sum_s \left(\rho_s q_s \exp^{-\beta q_s \langle \psi(r) \rangle} \right)$$
(1.29)

Esta ecuación puede ser resuelta numéricamente. Sin embargo, ésta poseé una inconsistencia lógica a saber por un lado supone la validez de la ley de superposición de los potenciales en la ecuación en la ecuación de Poisson, ecuación (1.23). Por otro lado, la ecuación Poisson-Boltzmann (1.29) implica una relación no lineal entre la densidad y el potencial, siendo que una relación lineal densidad de carga-potencial es consistente con la ley de superposición de potenciales, la cual establece que el potencial electrostático en un punto, debido a las cargas individuales. Esta es pues una inconsistencia lógica básica la cual se revela en las predicciones que salen de ella al resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann.

SEGUNDA APROXIMACIÓN DE DEBYE-HÜCKEL:

Del argumento de lógica anterior es pues consistente suponer la segunda aproximación la cual consiste en linealizar el término del lado derecho de (1.29). La exponencial se desarrolla en serie y se toman solamente los dos primeros términos de la serie. Haciendo esto en la ecuación de Poisson-Boltzmann se obtiene la famosa *Ecuación Lineal* de *Poisson-Boltzmann*:

$$\nabla^2 \langle \psi(r) \rangle = \kappa^2 \langle \psi(r) \rangle, \tag{1.30}$$

 \cos

$$\kappa^2 = \left(-\frac{4\pi\beta}{\varepsilon}\right) \sum_s q_s^2 \rho_s,\tag{1.31}$$

donde se ha usado la condición de electroneutralidad $\sum_s \rho_s q_s = 0$. El hecho de tomar solo los dos primeros términos es idóneo a condición de que la solución sea bastante diluida pues solo así $q_s \langle \psi(r) \rangle \ll k_B T$.

Para la región $0 < r \le a$, $\langle \psi(r) \rangle$ satisface la ecuación de Laplace

$$\nabla_2 \langle \psi(r) \rangle = 0 \quad \text{para } r \le a.$$
 (1.32)

Las ecuaciones (1.31) y (1.32) se resuelven simultáneamente con ayuda de las condiciones de frontera para $\langle \psi(r) \rangle$:

- 1. Debe anularse en el infinito.
- 2. Ser continuo al atravesar la superficie en r = a, y
- 3. Que su derivada sea continua en r = a.

Resolviendo se obtiene:

$$\langle \psi(r) \rangle = U(r) = \begin{cases} \frac{q_1}{\varepsilon r} - \frac{q_1 \kappa}{\varepsilon (1+\kappa a)}, & \text{para } r < a \\ \frac{q_1 \exp^{-\kappa (r-a)}}{\varepsilon r (1+\kappa a)}, & \text{para } r > a \end{cases}.$$
(1.33)

De las ecuaciones (1.22) y (1.23), recordando que $\langle \psi(\vec{r}, \vec{r_1}) \rangle = \langle \psi_1(r) \rangle$, tenemos

$$\langle \psi_1 \rangle = \langle \psi_1(r) \rangle = \langle \psi(r) \rangle - \frac{q_1}{\varepsilon r}.$$
 (1.34)

Como $\langle \psi_1 \rangle$ es el potencial promedio actuando sobre el ión central 1 (interacción ión-ión), entonces $\langle \psi(r) \rangle$ debe escogerse para 0 < r < a. Así

$$\langle \psi_j \rangle = -\frac{q_j \kappa}{\varepsilon \left(1 + \kappa a\right)}.\tag{1.35}$$

Este es el potencial con el cual interactúan el ion central y la atmosfera iónica (interacción ion-ion), es decir, el potencial que siente el ion j-ésimo que está en r = 0 debido a la atmósfera iónica. El resultado (1.33) para r > a está de acuerdo con la electroneutralidad pues la densidad de carga asociada a este potencial $\langle \rho(r) \rangle$ satisface

$$\int_{a}^{\infty} \langle \rho(r) \rangle 4\pi r^2 dr = -q_j, \qquad (1.36)$$

que al sumarse con la carga del ión central q_j garantiza la electroneutralidad. En nuestro trabajo de tesis empleamos la formulación que se basa en la ecuación de Poisson Boltzmann debido a que

como se ha visto en la teoria de Debye Hückel, es fácil tomar en cuanta las condiciones de frontera, no asi en la formulación de funciones de distribución



Figura 1.15: Modelos de fluidos cargados: a)Fluido cargado en el Bulto, b)Un macroion sumergido dentro de un fluido cargado y c)Un electrodo dentro de un fluido cargado.

1.6. Leyes de Conservación de la Hidrodinámica.

La electroforesis como ya se mencionó es el movimiento o migración de iones o solutos y solvente bajo la influencia de un campo eléctrico intenso y un gradiente de presión. Así, la separación por electroforesis depende de la diferencia en la rapidez de migración (velocidad de migración) de iones o solutos. La velocidad de migración depende de los coeficientes hidrodinámicos como veremos en esta subsección y partiremos de las leyes de conservación.

La hidrodinámica es una descripción de la materia que es válida solamente a escalas de longitud y tiempo más grandes que la longitudes y tiempos característicos a niveles moleculares, de esta manera la materia es considerada como un continuo sin estructura. La condiciones anteriores donde es válida la Hidrodinámica se espresan como sigue [24],

$$kl_c \ll 1 \qquad \omega \tau_c \ll 1, \tag{1.37}$$

donde $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda, l_c es la longitud de trayectoria libre media de las moleculas, $\omega = 2\pi/T$ la frecuencia angular de la onda (T el periodo de la onda) y τ_c es el tiempo de colision medio entre moleculas que componen en este caso el líquido.

En este trabajo de tesis nos interesa estudiar los perfiles de velocidad el marco teórico para este objetivo se basa en las ecuaciones de conservación de la hidrodinámica, a saber, la conservación de la masa , del momento lineal y de la energía. En particular, este trabajo tesis se considera principalmente la conservación del momento lineal, que como veremos es la llamada ecuación de Navier-Stokes. Para una fluido de una componente molecular la densidad local asociada con la variable de conservación es la densidad de masa $\rho(\mathbf{r}, t)$, densidad de energia $E(\mathbf{r}, t)$ y densidad de momentum $\rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$. Las leyes para la densidad local tienen la forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \tag{1.38}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot [\rho \mathbf{v} \mathbf{v} - \boldsymbol{\sigma}] = \mathbf{f}$$
(1.39)

$$m\frac{\partial}{\partial t}E + \nabla \cdot [E\mathbf{v} - \boldsymbol{\sigma}\mathbf{v} + \mathbf{q}] = \mathbf{f} \cdot \mathbf{v}$$
(1.40)

donde \mathbf{q} es el vector flujo de calor y \mathbf{f} representa las fuerzas externas actuando sobre el volumen de control. La energía total E está dada por

$$E = \rho(e + \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2) \tag{1.41}$$

e es la energía específica interna, σ es el tensor de esfuerzo que viene dado por,

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \tag{1.42}$$

p es la presión, I es el tensor unitario, τ es el tensor de esfuerzo viscoso que está definido como

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu}[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] + \boldsymbol{\zeta}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I}$$
(1.43)

en esta μ es el coeficiente de fricción de corte, ζ es el coeficiente de fricción de bulto.

El presente trabajo de tesis se basa fundamentalmente en la ecuación de Navier-Stokes, conservación del momento lineal (1.39). Esta forma no es muy conocida, una forma más conocida es la forma siguiente

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + (\frac{\eta}{3} + \zeta) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{f}$$
(1.44)

donde la derivada material esta definida como sigue,

$$\rho \frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \tag{1.45}$$

En el estudio que hacemos consideramos un líquido que fluye a través de un microcapilar o microcanal, y como se ha discutido se distinguen de los gases en que estos son compresibles, mientras que los líquidos son incompresibles está condición se expresa por medio de la relación

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \tag{1.46}$$

Además, la ecuación de conservación del momento dada por la ecuación (1.44) es válida para un fluido constituido por un tipo de moléculas, no obstante de que nuestro fluido líquido está compuesto de iones positivos y negativos y agua podemos usar aún la ecuación de Navier-Stokes (1.44), solo debemos hacer los siguientes cambios

$$\rho = \sum_{\gamma=1}^{c} \rho_{\gamma} \tag{1.47}$$

$$\mathbf{v} = \sum_{\gamma=1}^{c} \frac{\rho_{\gamma} \mathbf{v}_{\gamma}}{\rho} \tag{1.48}$$

estas son la densidad total y la velocidad del centro de masas de la "partícula de fluido". De esta manera ahora no hablamos de un tipo específico de molécula, en su lugar se habla de "partícula de fluido"que es un elemento de volumen pequeño en comparación al volúmen de todo el fluido pero grande que comprende muchas moléculas.

Flujo de un líquido: estacionario

Por la simetría del sistema se deduce que la velocidad está en la dirección del eje z

$$\mathbf{v}(\mathbf{r},t) = v_z(r,t)\mathbf{e}_z.\tag{1.49}$$

Tomando en cuenta la ecuación (1.49) el segundo término del lado izquierdo de la expresión (1.44) se anula, entonces la ecuación de Navier-Stokes se escribe:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nabla P(\mathbf{r},t) + \eta \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r},t) + \mathbf{F}_{ext}.$$
(1.50)

Asumiendo una condición estacionaria del fluido, que es la situacion que nos interesa en este trabjo de tesis, la velocidad no depende del tiempo. Y usando un sistema de coordenadas cilíndricas y por la simetría del sistema tenemos que la expresión de Navier-Stokes se escribe de la siguiente manera en las componentes z y r:

$$0 = -\frac{\partial P_z}{\partial z} + \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \rho_f E_{0z}, \qquad (1.51)$$

у

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial r} + \rho_f E_p(r), \qquad (1.52)$$

donde E_p es el campo debido a la pared. La ecuación (1.54) expresa un balance entre la presión del líquido y la presión electrostática, esta condición es conocida como el teorema de contacto. Definimos

$$\frac{\partial P_z}{\partial z} = P_{0_z}(z, t), \tag{1.53}$$

por lo que la ecuación (1.51) nos queda como

$$0 = -P_{0_z}(z) + \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \rho_f E_{0z}$$
(1.54)

Esta expresión es la que resolvemos para encontrar los perfiles de velocidad en un capilar con las condiciones de electroforesis capilar.

20

у

1.7. Aproximaciones por Diferencias Finitas

Una de las tecnicas numericas para resolver ecuaciones diferencial no lineales, como la ecuacion de Poisson-Boltzmann, es el método de diferencias finitas, éste consiste en discretizar el dominio de las variables independientes y sustituir la funcion y sus derivadas por expresiones discretizadas. Para obtener las expresiones discretizadas de la funcion y sus derivadas, el método de diferencias finitas, se basa en el desarrollo de Taylor, que para una variable, nos dice que toda función f(x) se puede desarrollar por un polinomio alrededor de cierto valor a,

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots$$
(1.55)

Para una función de varias variables se tiene

$$f(x) = f(\vec{a}) + \sum_{i=1}^{m} \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{a})(x_i - a_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial^2 f(\vec{a})}{\partial x_i \partial x_j}(x_i - a_i)(x_j - a_j) + \dots$$
(1.56)

donde $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3, ..., x_m)$ y $\vec{a} = (a_1, a_2, a_3, ..., a_m)$, como se ha mencionado el método de diferencias finitas, consiste en discretizar las variables y sus derivadas. Así la manera de hacer la discretización de las derivadas no es única, pero una de las más usadas la llamada Aproximación Diferencial Central, haciendo en (1.55) hacemos: $x \to x + h$ $a \to x$

$$\Rightarrow f(x+h) = f(x) + \frac{f'(x)}{1!}h + \frac{f''(x)}{2!}h^2 + \dots$$
(1.57)

Sí ahora en (1.55) hacemos: $x \to x - h$ $a \to x$ se tiene,

$$\Rightarrow f(x+h) = f(x) + \frac{f'(x)}{1!} - h + \frac{f''(x)}{2!}h^2 + \dots,$$
(1.58)

restando a la primera la segunda, se obtiene

$$\Rightarrow f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h},\tag{1.59}$$

pero si ahora sumamos las dos expresiones tenemos

$$\Rightarrow f''(x) = \frac{f(x+h) + f(x-h) - 2f(x)}{h^2}.$$
(1.60)

De manera similar se obtienen las siguientes relaciones:

Aproximación en diferencias hacia adelante

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \Rightarrow$$
(1.61)

$$f''(x) = \frac{f(x+2h) - 2f(x+h) + f(x)}{h^2}$$
(1.62)

Aproximación en diferencias hacia atrás

$$f'(x) = \frac{f(x) - f(x - h)}{h} \Rightarrow$$
(1.63)

$$f''(x) = \frac{f(x) - 2f(x-h) + f(x-2h)}{h^2}$$
(1.64)

Aproximación en diferencias no simétricas

$$f'(x) = \frac{-3f(x) + 4f(x+h) - f(x+2h)}{2h} \Rightarrow$$
(1.65)

$$f''(x) = \frac{f(x-2h) - 4f(x-h) + 3f(x)}{2h}$$
(1.66)

Las diferentes Aproximaciones descritas en esta seccion las usamos para desarrollar un algoritmo para resolver la ecuacion de Poisson-Boltzmann, el programa desarrollado lo realizamos en el software *Mathematica*.

Capítulo 2

Fluidos Iónicos Confinados.

Una vez que hemos revisado los principales resultados que son utilizados para el desarrollo de este trabajo de tesis, en este capítulo se presenta el estudio de una solución electrolítica acuosa confinada. La solución electrolítica induce un potencial eléctrico en la superficie del contenedor que confina a la solucion; como consecuencia de esto se induce una densidad de carga superficial. En este capitulo revisamos el confinamiento de la solucion electrolitica en dos casos. El primero consiste en una pared plana cargada que confina a la solucion electrolitica acuosa 1-1, este sistema fue estudiado primero por Gouy-Chapmann, aqui revisamos este sistema. El segundo sistema consiste en dos paredes paralelas planas cargadas que confinan una solucion electrolitica, en este caso se estudia como se modifica la fuerza entre las paredes cargadas cuando una solucion electrolitica esta en el espacio entre ellas. Ambos sistemas son analizados por medio de la ecuación de Poisson-Boltzmann y se encuentra el potencial electrico. Este capítulo se estructura de la siguiente manera: a) En la primera parte de este capítulo el análisis de un electrodo plano cargado, es decir, se calculan los perfiles de densidad y potencial eléctrico donde aparece elconcepto de doble capa. En la segunda parte se revisa el problema de los dos electrodos planos cargados obteniendo de esto la fuerza entre ellos, este estudio se realiza para de manera aproximada visualizar la fuerza entre dos particulas coloidales muy cercanas.

2.1. Electrodo Plano Cargado

El presente trabajo de tesis trata acerca de lo que sucede a un fluido cargado, en este caso lo que le sucede a una solucion electrolitica acuosa confinada en el interior de un microcapilar. Por lo que, esta primera parte tiene el objetivo de entender lo que sucede a un fluido cargado limitado por paredes cargadas, el sistema mas simple de confinamiento fue estudiado por Gouy-Chapmann, que consiste en una pared cargada plana infinita que limita una solucion electrolitica acuosa. El problema consiste en conocida la densidad de carga en la superficie del electrodo cargado o el potencial electrico en esta pared, se busca como es el potencial electrico y como se distribuyen los iones cerca de la pared cargada. Para esto se resuelve la ecuacion de Poisson-Boltzmann en tres aproximaciones, y se hace un analisis comparativo. Ademas, por medio de la ley de Gauss se estudia la relacion entre la densidad de carga superficial y el potencial electrico en la superficie.

2.1.1. Perfiles de Densidad y Potencial Eléctrico

Hemos visto en el capitulo 1 en la teoria de Debye-Hückel el concepto de ion central donde una region esferica de exclusion divide el espacio, dentro de dicha region solo esta el ion central y fuera esta el resto de los iones de la solucion, se observa que los iones de signo contrario se aglutina en mayor proporcion alrededor del ion central, mientras que iones del mismo signo son



Figura 2.1: La Doble Capa Electrica. (a) De acuerdo con el modelo de Helmholtz , (b) La Doble Capa Difusa resultante del movimiento térmico.

encontrados en menor cantidad, pero al alejarnos mas alla de una longitud caracteristica conocida como longitud de Debye ambas concentraciones son iguales. Este comportamiento es debido a que los iones tieden acomodarse de manera que tratan la apantallar el efecto del ion central. Es de esperarse que una situacion similar debe ocurrir en el caso de una pared plana cargada, los iones de la solucion trataran de apantallar el campo electrico debido a la superficie cargada. En este fenomeno de apantallamiento entra en juego otro factor, la agitacion térmica, esto puede verse en la Figura 2.1.

El problema de como se distribuyen los iones de una solución electrolítica cerca de una pared cargada fue primero considerado por Gouy-Chapmann. Esta teoría se basa en las siguientes hipótesis: a) Los iones son considerados como partículas puntuales, b) la constante dieléctrica del liquido es independiente de la posición y es constante, c) la superficie de separación es considerada perfectamente plana, de extensión infinita y uniformemente cargada, d) el único trabajo para traer un ion cerca del electrodo desde un lugar donde el potencial es cero hasta un lugar donde el potencial es ψ , es el trabajo eléctrico $Ze\psi$. e) El electrolíto es simétrico del tipo z - z y f) La distribución de iones sigue la distribución de Boltzmann. En base a la hipótesis f) la distribución de los iones cerca de la pared se distribuyen como sigue

$$n_i = n_{i\infty} exp\left(-\frac{z_i e\psi}{k_B T}\right),\tag{2.1}$$

donde $n_{i\infty}$ es el número concentración de iones en el estado neutro $\psi = 0$ y n_i es la concentración número de iones de la especie iónica i-ésima en el estado donde el potencial eléctrico es ψ . La valencia iónica z_i puede ser positiva o negativa dependiendo de si es un cation o un anion, respectivamente. Como un ejemplo, para el caso de la sal NACl₂, z para el ion sodio es +2 y es -1 para el ion de cloro. Ademas, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

En la Teoría Gouy Chapman, el potencial eléctrico se encuentra de resolver la ecuación de Poisson,

$$\epsilon \nabla^2 \psi = -\rho_f, \tag{2.2}$$

donde ρ_f es la densidad de carga total de la solución. La cual esta dada por la expresión siguiente

$$\rho_f = \sum_{i=1}^N z_i e n_i. \tag{2.3}$$

Sustituyendo ésta en la expresión de Poisson (2.2) se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\sum_{i=1}^N z_i e n_{i\infty} exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right)$$
(2.4)

A) Gouy Chapman Exacta (GC), aqui consideramos la ecuación Poisson-Boltzmann para el caso de un electrolíto simétrico $z_+ = -z_- = z$. En este caso particular la ecuación Poisson-Boltzmann se escribe de la siguiente manera

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} = 2zen_\infty \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \tag{2.5}$$

donde $n_{+\infty} = n_{-\infty} = n_{\infty}$ es la llamada densidad estequiométrica de la solución electrolítica donde $\psi = 0$ (en el bulto). La anterior ecuación de Poisson-Boltzmann (2.5) se resuelve con las siguientes condiciones de frontera:

$$\psi(x=0) = \psi_s; \quad y \ \psi(x \to \infty) \to 0$$
 (2.6)

y usando la relacion $d^2\psi/dx^2 = (1/2)d/d\psi(d\psi/dx)^2$ se obtiene el potencial electrico dado por,

$$\Psi = 2 \ln \left[\frac{1 + \exp\left(-\kappa x\right) \tanh \Psi_s/4}{1 - \exp\left(-\kappa x\right) \tanh \Psi_s/4} \right]$$
(2.7)

donde Ψ es el potencial eléctrico sin dimensiones definido por la expresión

$$\Psi = \frac{ze\psi}{k_B T}.$$
(2.8)

Mientras que, la longitud de Debye está dada por

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 z^2 n_\infty}\right)^{1/2} \tag{2.9}$$

La longitud de Debye, es una medida de el grosor de la doble capa eléctrica y es una propiedad de la solución electrolítica. Debe notarse que este parámetro contiene los parámetros de la solución, y no depende de las características de la superficie cargada. Aunque esta longitud tiene el significado del grosor de la doble capa, el grosor real de la doble capa se extiende mas allá de la longitud de Debye.

B) Gouy Chapman Aproximada (GCA), en esta consideramos que el potencial es pequeño de manera que, $\Psi_s \ll 1$ y electrolítro simétrico z - z, la ecuación (2.7) se simplifica a

$$\Psi = 2\ln\left[\frac{1+0.25\Psi_s exp(-\kappa x)}{1-0.25\Psi_s exp(-\kappa x)}\right]$$
(2.10)

C) Debye Hünkel Linealizada (DHL), además de las consideraciones dichas en el primer párrafo de esta sección, se asume que para potenciales en la superficie $\psi_s \ll 0.025 V$, se puede considerar la siguiente aproximación de *linealización*

$$\sinh\left(\frac{ze\psi}{k_BT}\right) \approx \frac{ze\psi}{k_BT}$$
 cuando $\frac{ze\psi}{k_BT} \ll 1$ (2.11)

Con lo cual la ecuación de Poisson-Boltzman (2.5) para una solución z-z, se obtiene la ecuación de Poisson Boltzmann Linealizada,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2e^2 z^2 n_\infty}{\epsilon k_B T} \psi = \kappa^2 \psi \tag{2.12}$$

Cuya solución con las condiciones de frontera (2.6), se obtiene el potencial eléctrico dado por

$$\psi = \psi_s exp\left(-\kappa x\right). \tag{2.13}$$

En la Figura 2.2 donde se muestran los perfiles de densidad cerca de un electrodo plano car-



Figura 2.2: Se muestran los perfiles de densidad cerca de un electrodo plano cargado para diferentes molaridades, los circulo vacios rojos corresponden a la teoría GCA, los circulos vacios negros a la teoría DHL y la linea continua azul a la teoría GC

gado en funcion de la distancia perpendicular, se puede notar que para molaridades pequeñas el apantallamiento se realiza a distancias mayores.

2.1.2. Potencial vs Densidad de Carga

En esta subsección buscamos la relación entre el Potencial en la superficie y la densidad de carga superficial, para una solucion electrolitica confinada por una pared plana cargada. Para esto hay dos caminos para llegar a esta relación, el primero consiste en considerar las condiciones de frontera y el segundo se basa en considerar la condición de electroneutralidad local. En esta sección consideramos la segunda opción que se puede establecer por medio de la siguiente expresión

$$-q_s = \int_0^\infty \rho_f dx,\tag{2.14}$$

donde q_s es la densidad de carga en la superficie plana y ρ_f se refiere a la carga de los iones libres que hay en la solución electrolítica, que es la carga que apantalla las carga en la superficie plana.

Partiendo de la ecuación de Poisson, para este sistema, la cual se expresa como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\rho_f. \tag{2.15}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.14) y realizando la primera integral, obtenemos la siguiente expresión,

$$q_s = -\epsilon \left[\frac{d\psi}{dx}\right]_{x=0}.$$
(2.16)

Esta expresión es justamente una condición de frontera, en la superficie de la pared plana. Empleando la expresión (2.7) en la ecuación (2.16) para el potencial electrostático, despúes de derivar evaluamos en la superficie plana, x = 0, se obtiene fácilmente la relación

$$q_s = 2 \left[2\epsilon k_B T n_\infty \right]^{1/2} \sinh(\Psi_s/2) \,, \tag{2.17}$$

Si en la expresión anterior hacemos la consideración de potencial superficial pequeño, $\Psi_s \ll 1,$ obtenemos la expresión

$$q_s = \epsilon k \psi_s. \tag{2.18}$$

Las expresiones (2.17) y (2.18) son relaciones entre la densidad de carga superficial y el potencial electrico en la pared plana. En la Figura 2.3 se muestra el comportamiento del potencial electrico y la densidad de carga en la superficie, para varias molaridades, se puede observar que para densidades de carga en la superficie pequeñas las dos aproximaciones coinciden. Sin embargo, para densidades de carga grandes sobre la pared el potencial alcanza al parecer un valor de saturacion.



Figura 2.3: En esta figura mostramos el comportamiento del potencial ψ_s en función de la densidad de carga superficial q_s , para un electrodo plano cargado. Los valores representados por los circulo vacíos azules son obtenidos de la expresión (2.18), mientras que, los valores en las curvas azules continuas son obtenidos de la ecuación (2.17). Para una temperatura de 298 K, y molaridades 0.1, 0.01 y 0.001, de arriba hacia abajo.

2.2. Fuerza entre dos electrodos planos cargados

Cuando dos superficie cargadas (o dos partículas coloidales) cada una rodeada por una doble capa difusa, se aproximan una a la otra, sus respectivas dobles capas empiezan a traslaparse. Como resultado, las distribuciones de iones y potencial alrededor de una partícula dada, cuando es llevada a la proximidad de una segunda partícula, no son mas simétricas. Esto provoca esfuerzo asimétrico de origen eléctrico sobre la superficie de la partícula y, como resultado, la partícula experimenta una fuerza. La evaluación de la fuerza puede hacerse a partir de la solución de la expresión Poisson Boltzmann para el potencial electrico. Por simplicidad, primero consideraremos la fuerza por unidad de área entre dos superficies planas cargadas conteniendo una solucion electrolitica acuosa, ver Figura 2.4.



Figura 2.4: Traslape de dos dobles capas planas

En principio, debe establecerse que ningún sistema real conforma la imagen de dos planos paralelos infinitos interactuando. Esta geometría es una aproximación altamente simplificada de la interacción de dos particulas coloidales esfericas, muy cercanas. Las partículas coloidales son cuerpos con curvatura (por ejemplo esferas) suspendidas en un volumen grande de solución electrolítica. Las fuerzas en que estamos interesados son causadas por el traslape de las dobles capas eléctricas cuando las dos partículas coloidales se aproximan una a otra. Típicamente, la brecha o espacio entre las partículas a la cual traslape entre dobles capas se vuelve perceptible son del orden de nanómetros. Por otra parte, el radio de curvatura de las partículas coloidales son frecuentemente del orden de micrómetros. Consecuentemente la brecha a la cual estas fuerzas se vuelven medíbles son despreciables comparadas con el radio de las partículas interactuantes. En estos casos, es frecuentemente posible completamente ignorar la curvatura de las partículas, y tratar a estas como superficies infinitas planas. Como una consecuencia de esta aproximación, sin embargo, através del subsecuente análisis, sera minantenido en la mente que aunque estamos considerando la interacción entre dos superficies planas infinitas, las superficies actualmente pertenecen a cuerpos finitos suspendidos en una baño grande de solución electrolítica. Así, la solución electrolítica atrapada entre estas superficies planas esta conectada a un deposito de electrolíto electroneutral, en el cual, a una distancia suficiente grande de las superficies cargadas, la concentración de iones toma su valor en el bulto, y el potencial eléctrico se vuelve cero.

La fuerza entre las dos superficies planas infinitas, se encuentra de resolver simultánea-

mente la ecuación de Poisson Boltzmann y la de Navier- Stokes, empleando las siguientes dos consideraciones:

- 1. La ecuación de Poisson-boltzmann se linealiza,
- 2. La ecuación de Navier Stokes se considera en el caso de estacionario, fluido incomprensible y flujo cero.

La ecuacion de Poisson-Boltzmann linealiza para el sistema en consideracion se escribe como,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi,\tag{2.19}$$

Mientras que, la ecuacion de Navier-Stokes para un liquido incompresible y estacionario, en una dimension, se escribe como

$$\frac{dp}{dx} = \rho_f E_x \tag{2.20}$$

Conjugando las expresiones (2.19) y (2.20), se encuentra la expresion para la fuerza por unidad de área en cualquier punto dentro de la región entre las superficies planas, esta dada por,

$$\frac{F_p}{A_p} = p - \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 \tag{2.21}$$

Resolviendo la ecuación Poisson Boltzmann Linealizada con las condiciones de frontera siguientes

$$\psi(h/2) = \psi_a \qquad \psi(-h/2) = \psi_b \tag{2.22}$$

se obtiene el Potencial eléctrico dados por

$$\psi = A_1 \cosh kx + B_1 \sinh kx \tag{2.23}$$

donde

$$A_{1} = \frac{\psi_{a} + \psi_{b}}{2\cosh(\kappa h/2)} \quad y \quad B_{1} = \frac{\psi_{a} + \psi_{b}}{2\sinh(\kappa h/2)}$$
(2.24)

Por otra parte, se puede obtener de la ecuación de Navier-Stokes (2.20) una expresión para la presión, se obtiene

$$p = k_B T \sum_{i} n_{i\infty} \left[exp\left(\frac{z_i e\psi}{k_B T}\right) - 1 \right]$$
(2.25)

Ahora sustituyendo las ecuaciones (2.25) y (2.23) en la ecuacion (2.21), se llega a la expression para la fuerza entre las dos paredes cargadas,

$$\frac{F_p}{A_p} = \frac{\epsilon k^2}{2} \left[\frac{2\psi_a \psi_b \cosh\left(\kappa h\right) - \psi_a^2 - \psi_b^2}{\sinh^2\left(\kappa h\right)} \right]$$
(2.26)

donde h es la distancia entre las dos superficies planas infinitas, integrando esta se obtiene la energia potencial de interacción.

En la Figura 2.5 se muestra el comportamiento de la fuerza entre las superficies cargadas como funcion de la distancia h de separcion, expresion (2.26), para una T = 298K, con dos condiciones de frontera siendo estas mencionadas anteriormente ψ_a y ψ_b para la primera linea descrita por circulos ambos valores fueron de 1.5, para la definida con linea y triangulos fue igual para ambas de 1.0, la descrita por estrellas fue para valor de 0.5, ahora para la de linea y circulos se dio un valor de 1.0 para ψ_a y 1.5 para ψ_b , la que describe con linea y cuadros se le dio valor de 0.5 a ψ_a y 1.0 a ψ_b y finalmente la descrita por pentagonos fue con valor de 0.5 para ψ_a y 1.5 para ψ_b . De los resultados obtenidos para la fuerza entre las dos superficies planas podemos notar que para cierta concentración del electrolito y a cierta distancia la fuerza entre las placas inicialmente de repulsión se vuelve de atracción, a lo cual llamamos el fenomeno de inversión de carga.



Figura 2.5: Fuerza entre dos electrodos planos cargados, muestra el caso de inversión de carga

Capítulo 3

Microflujo Confinado en un Cilindro

En este capitulo presentamos el estudio del sistema el cual que consiste en introducir una solucion electrolitica en el interior de un microcapilar, la pared del contendor adquiere una carga superficial y entonces el campo electrico de esta pared y la agitación termica determinan como se distribuyen los iones de la solucion en el interior. Esta distribucion se determina de resolver la ecuacion de Poisson-Boltzmann. Posteriormente se aplica un gradiente de presion en los extremos y un campo electrico uniforme a lo largo del eje del capilar, la velocidad de una particula de fluido se determina de resolver la ecuación de Navier-Stokes. Aqui presentamos el resultado principal de este trabajo de tesis el cual consiste en resolver la ecuacion de Poisson-Boltzmann no lineal por medio del metodo de diferencias finitas. Una vez calculado el potencial electrico podemos obtener los perfiles de densidad, posteriormente se resuelve la ecuacion de Navier-Stokes en el caso estacionario con lo cual se obtienen los perfiles de velocidad. Se hace un analisis comparativo entre los resultados de la solucion linealizada y la no lineal. El capitulo lohemos dividido de la siguiente manera, en la seccion 1 resolvemos la ecuación de Poisson-Boltzmann, por dos metodos lienalizado y por diferencias finitas, con lo cual se obtiene el potencial electrico. En la sección 2, se hace un analisis comparativo de los perfiles de potencial electrico de los resultados obtenidos por los dos metodos de solucion. En la seccion 3, se presentan los perfiles de densidad, de como se distribuyen los iones en el iterior del capilar. Posteriormente, en la sección 4, se presenta como se relaciona la densidad de carga superficial y el potencial electrico en la pared interna del capilar. Finalmente, en la seccion 5 se muestran los resultados de los perfiles de velocidad.

3.1. Ecuación Poisson-Boltzmann Microcapilar

En esta seccion se considera la solución electrolítica acuosa, confinada en el interior de un capilar. Resolvemos la ecuacion de Poisson-Boltzmann por dos metodos, en la primera subseccion resolvemos la ecuacion PB considerando un potencial en la superficie del capilar pequeño en comparacion con la agitacion termica. En la subseccion resolvemos la ecuacion PB por el metodo de diferencias finitas, obtenemos el potencial electrico, este resultado constituye el resultado principal de este trabajo de tesis.

El sistema que estudiamos se muestra en la Figura 3.1, este consiste en una solución electrolítica introducida en el microcapilar la cual induce un potencial eléctrico en la superficie lateral interna del capilar; como consecuencia de esto se induce una densidad de carga superficial. Adicionalmente, se somete la solución a un campo eléctrico muy intenso y un gradiente de presión a lo largo del eje del cilindro, conlo que se obtiene un microflujo. Las condiciones que se muestran son las que aparecen en el fenomeno de electroforesis capilar, que es una tecnica que es ampliamente usada para separar particulas coloidales.



Figura 3.1: Solucion electrolitica confinada en un Microcapilar, bajo la accion de una densidad de carga en la superficie del contenedor, un gradiente de presion y un campo electrico uniforme a lo largo del cilindro

Para el estudio del sistema de la Figura 3.1 suponemos las siguientes consideracion, empleadas primero por Gouy-Chapmann: a) Los iones son considerados como partículas puntuales, b) la constante dieléctrica del líquido es independiente de la posición y es constante, c) el electrolito es simétrico del tipo z-z y d) La distribucion de iones sigue la distribución de Boltzmann, con estas consideraciones se obtiene la llamada ecuacion Poisson-Boltzmann para el Microcapilar,

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi(r)}{dr}\right) = \frac{2zen_{\infty}}{\epsilon}\operatorname{senh}(ze\beta\psi),\tag{3.1}$$

la cual se puede escribir en cantidades sin dimensiones, como sigue

$$\frac{1}{\chi}\frac{d}{d\chi}\left(\chi\frac{d\Psi(\chi)}{d\chi}\right) = \alpha\operatorname{senh}(\Psi(\chi)),\tag{3.2}$$

donde $\alpha = \kappa^2 R^2$, el potencial electrico sin dimensiones esta definido como, $\Psi = ze\beta\psi$, y $\chi = r/R$ la coordenada radial sin dimensiones tiene el dominio, $0 \le \chi \le 1$.

3.1.1. Poisson-Boltzmann Lineal

En esta subseccion encontramos las solucion de la expresion (3.1) al linealizar la ecuacion PB. Para esto suponemos que $Ze\psi/k_BTl1$ por lo que de la expresion (3.1) obtenemos,

$$\operatorname{senh}\left(\frac{Ze\psi}{k_BT}\right) \approx \frac{Ze\psi}{k_BT}.$$
(3.3)

Los valores que usamos en los calculos numeros son $\psi = 25mV$ y T = 298K con lo que se cumple que $\frac{e\psi}{k_BT}l1$, de forma que la aproximación de arriba es aplicable para valores menores. En este caso la ecuación (3.1) se simplifica obteniendo la forma

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = \kappa^2\psi. \tag{3.4}$$

La solución de la ecuación (3.4) debe ser finita en el centro del capilar, luego entonces obtenemos

$$\psi(r) = BI_0(\kappa r),\tag{3.5}$$

donde I_0 es la función de Bessel modificada de primera especie de orden cero. Considerando la siguiente condicion de frontera:

$$\psi(R) = \psi_s,\tag{3.6}$$

con esta se determina la constante B por lo que la solucion linealizada de la ecuacion PB esta dada por

$$\Psi(r) = \Psi_s \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa R)}.$$
(3.7)

Notemos que en el centro del capilar, r = 0, el potencial tiene el valor más bajo y conforme r crece, el potencial aumenta, y en la pared interna del capilar, r = R el potencial alcanza el valor Ψ_s .

3.1.2. Solución por Diferencias Finitas

En esta subseccion resolvemos la ecuacion PB por medio del metodo de Diferencias Finitas, para lo cual nos basamos en la ecuacion sin dimensiones ecuacion (3.2), la cual se escribe como sigue

$$\frac{d^2\Psi}{d\chi^2} + \frac{1}{\chi}\frac{d\Psi}{d\chi} = \alpha \sinh\Psi.$$
(3.8)

La ecuación de Poisson Boltzmann es un problema cuya solución esta sujeta a condiciones de frontera, que de manera general se pueden escribir como

$$A\Psi + B\frac{\partial\Psi}{\partial\chi} = C \tag{3.9}$$

estas se cumplen en la frontera o en el centro del microcapilar,

- si B = 0, condiciones de Dirichlet
- si A = 0, condiciones de Newmann
- si C = 0, condiciones de Robin

El metodo de diferencias finitas se puede implementar en los tres tipos de condiciones de frontera anteriores. En nuestro caso la ecuación (3.8), la resolvemos con las siguientes condiciones de frontera

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \chi}|_{\chi=0} = 0 \quad \mathbf{y} \quad \Psi|_{\chi=1} = ze\beta\psi_s. \tag{3.10}$$

Discretizamos las ecuaciones (3.8) y (3.10), para lo cual empleamos las aproximaciones en diferencias finitas del capitulo 1, expresiones (1.59) y (1.60) en (3.8), se tiene

$$\chi \to \chi(m) \quad , \quad \Psi \to \Psi(m) \quad , \quad h = \frac{\chi(m+1) - \chi(m-1)}{2},$$
 (3.11)

con esta notacion la ecuacion de PB $\left(3.8\right)$ y las condiciones de frontera quedan de las siguiente forma

$$Eq(m) \rightarrow 4\chi(m)[\Psi(m+1) + \Psi(m-1) - 2\Psi(m)] + [\chi(m+1) - \chi(m-1)]$$

$$\times [\Psi(m+1) - \Psi(m-1)] = \alpha\chi(m)[\chi(m+1) - \chi(m-1)]^2 \operatorname{senh}[\Psi(m)]$$
(3.12)

$$Eq(1) \rightarrow \frac{-3\Psi(1) + 4\Psi(2) - \Psi(3)}{\chi(3) - \chi(1)} = 0$$
(3.13)

$$Eq(M) \rightarrow \Psi(M) = ze\beta\psi_s$$
 (3.14)

la ecuacion Eq(m) (3.12) es valida para $\forall m \text{ con } m = 2, 3, 4..M - 1$ excepto m = 1 y m = M. Mientras que, las ecuaciones (3.13) y (3.14) son las condiciones de frontera discretizadas.

Método de Relajación. Las ecuaciones (3.12), (3.13) y (3.14) se resuelven simultaneamente para determinar $\Psi(1), \Psi(2), \Psi(3), ...\Psi(M-1)$. Este metodo es posible pero requiere mucho tiempo de computadora y laconvergencia es lenta. Por esta razon hemos implementado el metodo de relajacion para que la convergencia se obtenga en un menor tiempo. Este método consiste en dar una solución inicial $\Psi_0(1), \Psi_0(2), \Psi_0(3), ..., \Psi_0(M)$ y se propone uno encontrar una nueva solución $\Psi_1(1), \Psi_1(2), \Psi_1(3), ..., \Psi_1(M)$, de manera que la solucion actual este relacionada con la solucion inicial como sigue

$$\Psi_1(i) = \Psi_0(i) + \Delta_0 \Psi(i). \tag{3.15}$$

De esta manera el problema se traduce en encontrar $\Delta_0 \Psi(i)$, por lo que se requieren ecuaciones para encontar $\Delta_k \Psi(i)$ para la k-esima iteracion. Estas ecuaciones se obtienen del desarrollo de Taylor para varias variables ecuacion (1.56).

Formulación de las Ecuaciones para $\Delta_k \Psi(i)$:

Puede verse que las expresiones (3.12), (3.13) y (3.14) son ecuaciones, Eq(m), que son funciones de tres variables. Aplicando el desarrollo de Taylor (1.56) para la ecuación (3.12) a orden lineal, tenemos

$$Eq(\Psi_{m+1} + \Delta \Psi_{m+1}; \Psi_m + \Delta \Psi_m; \Psi_{m-1} + \Delta \Psi_{m-1}) = Eq(\Psi_{m+1}, \Psi_m, \Psi_{m-1}) + \frac{\partial Eq}{\partial \Psi_{m+1}}$$
$$\cdot \Delta \Psi_{m+1} + \frac{\partial Eq}{\partial \Psi_m} \cdot \Delta \Psi_m + \frac{\partial Eq}{\partial \Psi_{m-1}}$$
$$\cdot \Delta \Psi_{m-1}$$
(3.16)

En la ecuación (3.16) se observa que cuando la solucion previa y la actual son casi iguales en el sentido de satisfacen la cuota impuesta siguiente, $\Delta_k \Psi(i) < 10^{-6}$, cuota superior impuesta. Se obtiene $Eq(\Psi_{m+1} + \Delta \Psi_{m+1}; \Psi_m + \Delta \Psi_m; \Psi_{m-1} + \Delta \Psi_{m-1}) \rightarrow 0$. Así que, las ecuaciones para las $\Delta \Psi_m$ a orden lineal, incluyendo las condiciones de frontera, son,

$$Eqq(m) \rightarrow 0 = Eq(\Psi_{m+1}, \Psi_m, \Psi_{m-1}) + \frac{\partial Eq}{\partial \Psi_{m+1}} \cdot \Delta \Psi_{m+1} + \frac{\partial Eq}{\partial \Psi_m} \cdot \Delta \Psi_m + \frac{\partial Eq}{\partial \Psi_{m-1}} \cdot \Delta \Psi_{m-1}$$

$$(3.17)$$

$$Eqq(1) \rightarrow 0 = Eq(1) + \frac{\partial Eq(1)}{\partial \Psi(1)} \cdot \Delta \Psi(1) + \frac{\partial Eq(1)}{\partial \Psi(2)} \cdot \Delta \Psi(2) + \frac{\partial Eq(1)}{\partial \Psi(1)} \cdot \Delta \Psi(3)$$
(3.18)

$$Eqq(M) \rightarrow 0 = Eq(M) + \frac{\partial Eq(M)}{\partial \Psi(M)} \cdot \Delta \Psi(M) + \frac{\partial Eq(M)}{\partial \Psi(M-1)} \cdot \Delta \Psi(M-1) + \frac{\partial Eq(M)}{\partial \Psi(M-2)} \cdot \Delta \Psi(M-2)$$
(3.19)

este conjunto de ecuaciones (3.17), (3.18) y (3.19) son resueltas en cada iteración para $\Delta \Psi_m$, hasta que la solucion se relaja a la solucion buscada. Este algoritmo fue implementado en el software *Mathematica*.

3.2. Perfiles de Potencial

En esta seccion analizamos los resultados obtenidos de resolver la ecuación PB, en el caso lineal ecuación (3.7) y en el caso no lineal solucion numerica obtenida por el metodo de diferencias finitas expresiones (3.15), (3.17), (3.18) y (3.19). En ambas aproximaciones se emplean los siguientes valores típicos de una solución electrolítica, T = 298K y $\epsilon_s = 78,5$ y variando la molaridad de 0,1M, 0,01M y 0,001M, obtenemos la Figura (3.2). En ésta podemos observar que el potencial decrece al alejarnos de la pared cargada del microcapilar y se observa que en el centro del capilar la pendiente del potencial es cero. Podemos observar tambien que ambas aproximaciones coinciden lo cual pensamos se debe a las molaridades pequeñas que estamos considerando, pero al aumentar las molaridades se espera que ya no se tenga esta coincidencia. Ademas, se observa el fenomeno de apantallamiento, como puede verse para la molaridad 0,1M el campo electrico de la pared cargada del capilar ha decrecido considerablemente debido a que se cuenta con muchos iones que se encargan de apantallar dicho campo, en cambio para la molaridad de 0,001 se observa que no ha disminuido el campo electrico.



Figura 3.2: El Potencial Eléctrico en el interior del cilindro, en función de la distancia r. Para diferentes molaridades caso lineal y no lineal

3.3. Perfiles de Densidad.

En la Figura (3.3) presentamos los perfiles de densidad calculados por medio de PB Lineal y el metodo de diferencias finitas. Otorgándole a nuestra solución electrolítica los valores típicos,



Figura 3.3: se muestran los perfiles de densidad pero para el capilar, en la aproximación DHL y el caso con MDF, para iones positivos y negativos con $m=0.001, 0.01 \ge 0.1$.

 $T = 298^{\circ}K$ y $\epsilon_s = 78,5$. variando la molaridad de a)0.1 M, b)0.0.01M y c)0.001M. Para el caso no lineal hemos empleado la expresion para los perfiles de densidad,

$$\frac{n_i}{n_\infty} = exp\left(-\frac{z_i e\psi}{k_B T}\right),\tag{3.20}$$

y para ser consistentes para el caso lineal hemos usado para los perfiles de densidad la expresion siguiente,

$$\frac{n_i}{n_\infty} = (1 - \frac{z_i e\psi}{k_B T}),\tag{3.21}$$

En la Figura 3.3 se puede notar que hay una gran diferencia en el comportamiento de los pefiles de densidad, aun cuando en la Figura 3.2 se observa que el potencial electrico en ambas aproximaciones son casi iguales. Esta diferencia en los perfiles de densidad se debe a la manera distinta que que han sido evaluados por medio de las expresiones (3.20) y (3.21).

3.4. Potencial vs Densidad de Carga

En esta seccion hacemos un analisis semejante como aquel de la subseccion 2.1.2, de como se relaciona el potencial electrico ψ_s y la densidad de carga en la superficie del microcapilar, q_s . Para esto de la condicion de electroleutralidad local expresion (2.14), para el caso lineal, obtenemos que

$$q_s = \frac{\varepsilon \kappa I_1(\kappa R)}{I_0(\kappa R)} \psi_s. \tag{3.22}$$

Podemos notar que la densidad de carga superficial varía directamente con el potencial ψ_s . En la Figura 3.4 se muestra los resultados de graficar la ecuación (3.22), como puede notarse conforme aumenta la densidad de carga colocada sobre la capa interna del microcapilar el potencial aumenta, y no muestra un comportamiento de saturación como aquel encontrado en la subseccion2.1.2. Para el caso no lineal creemos si se observara este fenomeno de saturación.



Figura 3.4: Variacion del potencial electrico contra la carga carga en la superficie interna del Microcapilar, para diferentes molaridades y T = 298K, R = 50A y $\epsilon_s = 78,5$.

3.5. Perfiles de Velocidad

Ahora para el caso de los perfiles de velocidad se tiene un fluido que llena una cavidad cilíndrica cuando se aplica un gradiente de potencial eléctrico y está sometido a un gradiente de presión axial, o sea, paralelamente al eje de simetría de la cavidad. Con estas condiciones

$$\nabla \psi = -E = -Ee_z \tag{3.23}$$

у

$$\nabla P = \frac{dP}{dz} e_z \tag{3.24}$$

donde e_z es un vector unitario que apunta en el sentido positivo de la coordenada . Consecuentemente, esperamos que las líneas de corriente del fluido también sean axiales, o sea

$$V = v_z(r)e_z. \tag{3.25}$$

La ecuación de movimiento de un fluido viscoso isotrópico, en la aproximación lineal para los efectos viscosos y con coeficientes de viscosidades $(h y \epsilon)$ constantes, es

$$\rho \left[\frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla) V \right] = -\nabla P + \eta \nabla^2 V + (\epsilon + \eta/3) \nabla (\nabla \cdot V) \,. \tag{3.26}$$

Si el fluido puede ser considerado incompresible entonces $\nabla \cdot v = 0$. Adicionandose además el término de fuerza por unidad de volumen de fuerza (F) debido a la acción del campo E sobre la distribución de cargas $\rho(r)$ resulta

$$\rho \left[\frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla) V \right] = -\nabla P + \eta \nabla^2 V - F \tag{3.27}$$

que es la ecuación de Navier-Stokes con un término de fuerza externa.

Tomando además en consideración las siguientes condiciones: Que sea un fluido incomprensible $\nabla \cdot v = 0$, en régimen estacionario $\partial v / \partial t = 0$ y debido a la simetría cilíndrica $(v \cdot \nabla) v = 0$, con esto en cuenta resulta lo siguiente,

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dv_z}{dr}\right) = \frac{1}{\eta}\frac{dP}{dz} - \frac{F_z}{\eta}.$$
(3.28)

Usando $-dP/dz = P_z$ siendo P_z el gradiente de presión aplicado uniformemente a lo largo del cilindro y F_z la fuerza resultante de la acción del campo eléctrico aplicado, E_z , sobre la distribución de cargas $\rho(r)$ y rescribiendo la ecuación (2.40) resulta,

$$\frac{d^2v_z}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dv_z}{dr} = -\frac{P_z}{\eta} + \frac{E_z\epsilon\kappa^2\phi_0}{\eta}\frac{I_0\left(\kappa r\right)}{I_0\left(\kappa R\right)}.$$
(3.29)

de la condición de que P y v_z deben ser finitos en todos los puntos y suponiendo que,

$$v_z(a) = \left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r=0} = 0 \tag{3.30}$$

se obtiene como solución

$$v_z(r) = \frac{P_z}{4\eta} \left(a^2 - r^2\right) - \frac{E_z \epsilon \kappa^2 \phi_0}{\eta} \left[1 - \frac{I_0\left(\kappa r\right)}{I_0\left(\kappa R\right)}\right]$$
(3.31)

Los perfiles de velocidad que se muestran en la figura (3.5) nos reportan que la velocidad aumenta en el centro del capilar y cuando la presión es mayor.De los resultados obtenidos para el caso lineal y no lineal donde utilizamos el metodo de diferencias finitas.



Figura 3.5: Perfiles de velocidad caso lineal y no lineal se graficaron para tres casos $p_z < 0,\, p_z = 0$ y $p_z > 0$ con m= 0.001, 0.01, 0.1

Conclusiones

El objetivo general de este trabajo de tesis es el estudio de los perfiles de densidad, del potencial eléctrico y velocidad de un fluido iónico confinado en un cilindro. El estudio de este sistema se hizo en base a dos teorías fundamentalmente: La teoría de Debye-Hückel y la de Navier-Stokes. El sistema en estudio está estrechamente relacionado con el fenómeno de electroforesis capilar, ya que en este sistema se considera una solución iónica confinada en el interior de un capilar y que se expone a un gradiente de presión y un campo intenso a lo largo del eje del capilar.

Como sistemas simples de confinamiento estudiamos dos sistemas: Una solucion electrolitica confinada por una pared plana cargada y una solucion electrolitica confinada por dos paredes cargadas planas. Para el primer sistema en base a la formulacion de Poisson-Boltzmann obtuvimos tres metodos de aproximacion, una basada en la teoria de Gouy-Chapmann (GC), en Debye-Hückel (DHL) y una mas en Gouy-Chapmann lineal (GCA). Hicimos un analisis comparativo en cuanto a los perfiles de potencial y de densidad, encontramos que los resultados de GC y GCA coinciden, mientras que los de DHL discrepan con las dos anteriores. En cuanto al estudio de las dos placas cargadas encontramos que para una cierta concentraciones de iones y a cierta distancia la fuerza entre las placas que al principio era de repulsión se vuelve de atraccón.

Hemos revisado las teorías de Gouy-Chapman y Debye-Hückel para fluidos iónicos bajo el confinamiento del electrodo plano, dos planos cargados y el microcapilar. Los perfiles de densidad y de potencial, dependen fuertemente de la geometría, así dentro del capilar muestra un decaimiento diferente al exponencial (como ocurre cerca del electrodo plano). En el caso del apantallamiento en el cilindro decae como una función de Bessel de orden cero. El fenómeno de inversión de carga, que significa que para cierta concentración del electrolito y a cierta distancia la fuerza entre las placas inicialmente de repulsión se vuelve de atracción. Y finalmente utilizando el método de Diferencias Finitas, hemos calculado los perfiles de velocidad, con esta información se puede obtener la velocidad electrosmótica.

En el análisis electrostatico de la distribución de iones en el interior del microcapilar se resolvió la ecuación de Poisson-Boltzmann, por medio de dos estrategia o métodos, la primera consistio en linealizar la ecuación de PB y la segunda de aplicar el método de diferencias finitas, con lo que obtuvimos los perfiles potencial. Se encontro que para la molaridades de 0.1, 0.01 y 0.001, ambos métodos nos dan resultados casi iguales. En relación a los perfiles de densidad observamos una gran diferencia debido a la manera en que se obtienen los valores numéricos.

En los perfiles de densidad obtuvimos que en la vecindad de la superficie del contenedor, la concentración de iones negativos se incrementa considerablemente en relación a su concentración de bulto, mientras que en caso de los iones positivos ocurre lo contrario, su concentración local es menor que su concentración en el bulto, esto es, debido a la aplicación de un campo eléctrico positivo. Sin embargo, al acercarnos al centro del contenedor, las concentraciones de ambas especies iónicas adquieren sus valores de bulto, por el fenómeno de apantallamiento, por lo que a mayores concentraciones el fenómeno es más eficiente.

Hemos resuelto la ecuación de Navier-Stokes considerando un gradiente de presión y un campo eléctrico en la dirección del eje del cilindro, condiciones que se encuentran en el fenómeno de electroforesis capilar. De resolver la ecuación de Navier-Stokes, bajo la condición de flujo laminar, los perfiles de velocidad son encontrados tomando en cuenta la densidad de iones encontradas en el enfoque de Debye-Hückel. Estos perfiles se encuentran en tres situaciones del gradiente de presión, cuando $P_z > 0, P_z = 0$ y $P_z < 0$. El primer caso, cuando la presión va aumentando conforme aumenta la posición z a lo largo del cilindro, la velocidad del fluido en el centro y en la pared interna es cero, mientras que en una distancia cercana a la pared la velocidad es máxima. En el segundo caso, cuando la presión es constante a lo largo del cilindro, la velocidad del fluido es uniforme en casi todas las distancias radiales, excepto en la pared donde la velocidad es cero.

Finalmente, en el tercer caso, cuando la presión va disminuyendo conforme aumenta la posición a lo largo del cilindro la velocidad es muy grande en el centro y va disminuyendo en las cercanías de la pared del cilindro.

Bibliografía

- J. P. Hansen and I. R. McDonald, *The theory of Simple Liquids*, Academic Press, London 2nd. Ed. 1990.
- [2] Ph. A. Martin, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 1075 (1988).
- [3] D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, (Harper and Row, New York, 1976).
- [4] J. A. Barker and D.Henderson, What is a Liquid?, Rev. Mod. Phys., 48, No.4 (1976).
- [5] D. Henderson, J.Barojas and L. Blum, Aspects of the Statistical Mechanics of simple fluids and Electrolytes, proceeding of the Second Escuela Mexicana de Física Estadística (1985).
- [6] J. E. Flores-Mena,
- [7] R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, (Chappaqua, New York, 2000).
- [8] Viovy Jean-Louis, Electrophoresis of DNA and other polyelectrolytes: Physical mechanisms, Rev. Mod. Phys., 72, No.3 (2000).
- [9] Morteza G. Khaledi, *High-Performance Capillary Electrophoresis*, John Wiley and Sons, (New York, 2nd.Ed. 1998)
- [10] Levy Ulanovsky, Guy Drouin and Walter Gilbert, DNA Trapping Electrophoresis, Letters to Nature, 343, (1990).
- [11] P. W. Debye, E. Hunkel, Phys. Z., 24, 185(1923); N. Bjerrum, Kgl. Dan. Vudensk Selsk Matfys. Medd., 7,1(1926).
- [12] R.M.Mazo, J. Chem. Phys., Vol. 78, No.5, 1 March 1983.
- [13] Huang Kerson, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, (New York, 2nd.Ed. 1987)
- [14] J. E. Flores-Mena, Funciones de distribución para fluidos cargados, tesis de Maestría. UAP. (1992).
- [15] Tarso Benigno Ledur Kist, *Eletroforese Capilar de Zona*, (Porto Alegre, Brasil, 1993).
- [16] K. Hiroike, Progr. Theor. Phys. 24, 317 (1960).
- [17] J. D. Jackson, *Clasical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, (New York, 2nd. Ed. 1975).
- [18] H. Mori, Progr. Theor. Phys., 33, 423 (1965).
- [19] F. H. Stillinger Jr. and R. Lovett, J. Chem. Phys., 48, 3858 (1968).
- [20] J. L. Carrillo, Teoría de Debye-Hückel en el formalismo de funciones de distribución, tesis de Lic. UAP. (1976).

- [21] J. N. Herrera, Funciones de distribución radial para electrolítos fuertes, tesis de Maestría. UAP. (1986).
- [22] J. E. Flores-Mena, M. A. Rodríguez and J. L. Carrillo, Phys. Lett. A, 236, 563 (1997).
- [23] M. P. Juárez Varela, Fluido Iónico Confinado en un Cilindro., Tesis de licenciatura, BUAP. (2006).
- [24] J. P. Hansen and I. R. McDonald, The theory of Simple Liquids, Academic Press, London 2nd. Ed. 1990.
- [25] Ph. A. Martin, Rev. Mod. Phys., 60, 1075 (1988).
- [26] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (Harper and Row, New York, 1976).
- [27] J. A. Barker and D.Henderson, What is a Liquid?, Rev. Mod. Phys., 48, No.4 (1976).
- [28] D. Henderson, J.Barojas and L. Blum, Aspects of the Statistical Mechanics of simple fluids and Electrolytes, proceeding of the Second Escuela Mexicana de Física Estadística (1985).
- [29] Shaw, 1980.
- [30] Popoca Rodríguez Xochilt Estudio teórico de un Microflujo: Confinado en un Cilindro, 2014.
- [31] Hiemenz y Rajagopalan, 1997.
- [32] Walbridge , 1987.
- [33] Tabeling Patrick, Introduction to Microfluidics Oxford University Press, 2005
- [34] George Karniadakis, Ali Beskok, Narayan Aluru Microfluws and Nanoflows. Fundamentals and Simulation., Springer Science Business media, Inc., 13, (2005).
- [35] Nam-Trung Nguyen, Steven T. Wereley fundamentals of microfluidics, (2003)
- [36] J. E. Flores-Mena,
- [37] R. Weinberger, Practical Capillary Electrophoresis, (Chappaqua, New York, 2000).
- [38] Viovy Jean-Louis, Electrophoresis of DNA and other polyelectrolytes: Physical mechanisms, Rev. Mod. Phys., 72, No.3 (2000).
- [39] Morteza G. Khaledi, High-Performance Capillary Electrophoresis, John Wiley and Sons, (New York, 2nd.Ed. 1998)
- [40] Levy Ulanovsky, Guy Drouin and Walter Gilbert, DNA Trapping Electrophoresis, Letters to Nature, 343, (1990).
- [41] P. W. Debye, E. Hunkel, Phys. Z., 24, 185(1923); N. Bjerrum, Kgl. Dan. Vudensk Selsk Matfys. Medd., 7,1(1926).
- [42] R.M.Mazo, J. Chem. Phys., Vol. 78, No.5, 1 March 1983.
- [43] Huang Kerson, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, (New York, 2nd.Ed. 1987)
- [44] J. E. Flores-Mena, Funciones de distribución para fluidos cargados, tesis de Maestría. UAP. (1992).
- [45] Tarso Benigno Ledur Kist, Eletroforese Capilar de Zona, (Porto Alegre, Brasil, 1993).
- [46] K. Hiroike, Progr. Theor. Phys. 24, 317 (1960).

- [47] J. D. Jackson, Clasical Electrodynamics, John Wiley and Sons, (New York, 2nd. Ed. 1975).
- [48] H. Mori, Progr. Theor. Phys., 33, 423 (1965).
- [49] F. H. Stillinger Jr. and R. Lovett, J. Chem. Phys., 48, 3858 (1968).
- [50] J. L. Carrillo, Teoría de Debye-Hückel en el formalismo de funciones de distribución, tesis de Lic. UAP. (1976).
- [51] J. N. Herrera, Funciones de distribución radial para electrolítos fuertes, tesis de Maestría. UAP. (1986).
- [52] J. E. Flores-Mena, M. A. Rodríguez and J. L. Carrillo, Phys. Lett. A , 236, 563 (1997).