



***Facultad
de
Ciencias***

**Estudio de tamaño y concentración de
nanopartículas de magnetita en suspensión
acuosa**

**(Size and concentration analysis of magnetite
nanoparticles suspended in water)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autor: Pablo Martín García

Director: José María Saiz Vega

Co-Director: Juan Marcos Sanz Casado

Septiembre – 2013

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi agradecimiento tanto a Juanma como a Chema por dirigirme el proyecto y prestarme atención incluso en vacaciones. A Fernando y a Paco por su interés y hacer posible la colaboración con los ingenieros químicos. A Jenifer y a Juan por la ayuda prestada y por proporcionarme las nanopartículas. A Inmaculada y a Eugenio por el interés mostrado en los resultados. Y por último a Cristina por la inestimable ayuda con la difracción de rayos X.

Dedicatoria

A mi tía cuya sabiduría me ha hecho una mejor persona, y a mis padres cuyo apoyo incondicional ha hecho posible tal gran hazaña.

Índice

1. Introducción.....	2
• Planteamiento y objetivos	2
• Nanopartículas de magnetita	4
• Aspectos teóricos	5
- Medidas de Tamaño, PCS y difracción de Rayos X	5
- Concentración y decantación	10
2. Experimento.....	12
• Dispositivo experimental	12
- Elaboración y limpieza de muestras	13
- Montaje de concentración y decantación	15
- Montaje PCS	16
• Metodología de trabajo	18
- Montaje de concentración y decantación	18
- Montaje PCS	26
3. Resultados y Análisis.....	28
• Medidas de tamaño	28
- PCS	28
- Difracción Rayos X	32
- Análisis de los resultados	33
• Medidas de concentración	34
• Medidas de decantación	42
- Decantación natural	42
- Decantación forzada	46
4. Conclusiones	50
Trabajo futuro.....	51
Apéndice de errores.....	52
Bibliografía.....	53

1. Introducción.

1.1 Planteamiento y objetivos

El agua potable siempre ha sido un bien bastante escaso. La población de muchos países, y en especial la del tercer mundo se enfrenta constantemente a infecciones y enfermedades provocadas por el consumo de agua en mal estado.

Entre los mecanismos de potabilización cabe destacar aquellas basados en el equilibrio osmótico. Sin embargo estos procesos no son capaces de acabar con ciertos contaminantes. Este es el caso del arsénico que en la actualidad se puede considerar como una de las principales fuentes de contaminación del agua por elementos pesados. Según un trabajo realizado recientemente [1] la contaminación del agua por arsénico afecta a 137 millones de personas en más de 70 países. Por esta razón los procesos de depuración de agua cobran gran importancia y la mejora de la eficiencia es objeto de estudio por muchos investigadores, como es el caso de los ingenieros químicos del grupo de procesos avanzados de separación (en adelante, ASP) del departamento de Ingeniería química de la UC.

En el grupo ASP son expertos en procesos de separación, ultrafiltración, ósmosis, permeación, etc y conocen los métodos para manipular el arsénico remanente de los procesos de purificación y adherirlo a partículas previamente funcionalizadas. Sin embargo, este es un proceso altamente ineficiente ya que “consume” dichas partículas funcionalizadas. Es por ello que la existencia de un método de síntesis de nanopartículas magnéticas [2] ha dado lugar a una propuesta para utilizarlas como medio para eliminar el arsénico del agua.

Las nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) pueden ser funcionalizadas: se modifican sus propiedades mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. Con dicha funcionalización, las nanopartículas serían capaces de agregarse al arsénico, y gracias a que son ferromagnéticas sería posible decantarlas o separarlas del agua dinámicamente con campos magnéticos. Posteriormente se extraería el arsénico, quedando las partículas funcionalizadas listas de nuevo para su uso, cerrando así el ciclo de este proceso.

Un factor importante en dicha separación es el radio de las nanopartículas, puesto que determina la presión osmótica y su capacidad de captar más o menos arsénico al tener más o menos grupos funcionales. También la dinámica de las partículas en el fluido viene fuertemente influenciada por su tamaño. Otro aspecto importante que interesa conocer es la agregación de las partículas que, al ser magnéticas puede ser mayor de lo normal. La agregación implica reducción de la superficie disponible para captar

arsénico y a la larga hace que las partículas sean irrecuperables y que el proceso cíclico no sea viable.

En cuanto a la “decantación dinámica forzada” por un campo magnético, es un proceso que, por lo visto en la bibliografía [3] se facilita si se realiza en pequeños canales donde se aplican los campos. A partir de la microfluídica, esto es, la conducción de sustancias por tubos micrométricos puede conseguirse una separación eficiente y evitar la formación de un sedimento sólido que inutiliza las partículas funcionalizadas. El proceso dinámico reduce la agregación, al estar las partículas en continuo movimiento.

Debido a la importancia de monitorizar tamaños, concentraciones, grados de agregación o velocidades de decantación, sin afectar al proceso, los métodos ópticos pueden ser de gran ayuda. Por esta razón se propuso una colaboración con el grupo de óptica del departamento de Física Aplicada que disponía de métodos ópticos y experiencia en el estudio de partículas en suspensión. De forma paralela, el grupo ASP estudiaría otros aspectos como la eficiencia de la decantación con microfluídica a partir de la simulación, que constituye el TFG en ingeniería Química de Jenifer Gómez.

Los objetivos de este trabajo serán por tanto la determinación por métodos ópticos del tamaño de nanopartículas ferromagnéticas de magnetita en agua, su concentración y su velocidad de decantación.

Para determinar el tamaño hidrodinámico existe la técnica de PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*) que explicaremos más adelante. Se fundamenta en obtener el radio hidrodinámico a partir del análisis de la luz difundida por las partículas, las cuales debido a su movimiento, influido a su vez por su tamaño, ensanchan el espectro de la luz incidente.

Como medida de comprobación se utilizó también la técnica de difracción de rayos X, con la ayuda del departamento de CITIMAC, la cual sí permite estimar el radio real de las partículas en seco y es comúnmente utilizada por su precisión.

Es posible determinar la concentración de partículas en suspensión en un medio acuoso a partir de la transmitancia para un espesor dado, algo que se hace para un intervalo espectral dado, $T_{\lambda}(C)$. A partir de este resultado se puede obtener la evolución de la luz transmitida con el tiempo, para diferentes alturas y diferentes concentraciones iniciales, $T_{\lambda}(t, h, C_0)$. Estas medidas permiten estudiar la velocidad de decantación de estas partículas.

1.2 Nanopartículas de magnetita.

El proceso utilizado para la síntesis de las nanopartículas viene descrito en la bibliografía [2]. Según ésta, la distribución de tamaños que se obtiene, representada en la figura 1, se encuentra entre diámetros de 6 a 20 nm, con un máximo en 8 nm.

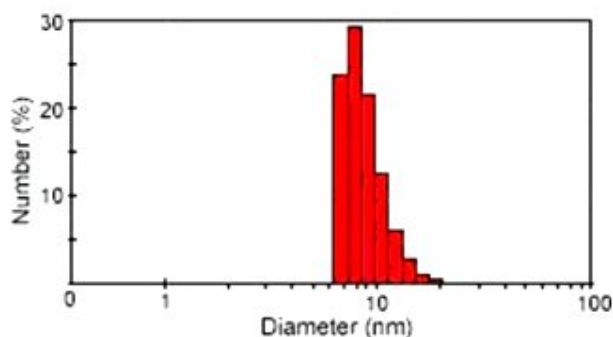


Figura 1. Distribución de tamaños de las nanopartículas de magnetita sintetizadas según la bibliografía.

En nuestro trabajo compararemos los tamaños obtenidos con los que muestra dicha figura.

Debemos recordar que si las nanopartículas son posteriormente funcionalizadas el tamaño resultante será mayor.

En función de las técnicas utilizadas para su medida, se puede obtener tamaños muy diferentes como veremos. Además tiene importancia el hecho de considerar que la partícula es esférica o no. Un parámetro que nos da idea de lo esférica que es una partícula es el factor de forma k , que para la magnetita según la propia bibliografía toma un valor $k=0.89$. Para partículas perfectamente esféricas el factor de forma $k=1$, mientras que para partículas totalmente irregulares (forma de hilo) $k=0$.

Las nanopartículas en general tienen la peculiaridad de que al ser tan pequeñas, cambian algunas propiedades respecto al mismo material macroscópico. Una de las propiedades que cambia, y que es perceptible a simple vista, es el color. La magnetita es de color grisáceo, mientras que las nanopartículas del mismo material son amarillentas, aunque como veremos el espectro de la luz transmitida sólo cambiará ligeramente con la concentración.

1.3 Aspectos Teóricos

Tanto para determinar el tamaño de las nanopartículas, como para caracterizar su concentración y velocidad de decantación, necesitamos conocer las bases teóricas en las que se fundamentan los procesos físicos a observar.

Por un lado describiremos la técnica de PCS para obtener el tamaño de partícula, y también brevemente la técnica de rayos X, que se utiliza para comprobar los resultados obtenidos con la técnica PCS. Por otro lado describiremos la técnica utilizada para caracterizar la concentración y a partir de esta la velocidad de decantación.

- 1.3.a Medidas de Tamaño, PCS y difracción de Rayos X.

- PCS

La técnica espectroscópica basada en la correlación temporal de fotones (PCS, por Photon Correlation Spectroscopy) viene muy bien descrita en la bibliografía [4] y [5] en el caso de que se quiera profundizar más en el tema. Aquí intentaremos hacer una descripción lo suficientemente detallada.

La utilización de técnicas de medidas de fluctuación temporal de difusión de luz (como la difusión Rayleigh) como técnicas espectroscópicas aparece a partir de los años 60, con la llegada de los primeros láseres. Estas técnicas son capaces de resolver ensanchamientos espectrales producidos por el fenómeno de la difusión casielástica hasta valores de 1 Hz. Con otras técnicas espectroscópicas convencionales, basadas en la medida en el dominio de la frecuencia, en el mejor de los casos alcanzan poderes resolutivos hasta 10^8 Hz.

En nuestro caso. El sistema difusor estará constituido por un gran número de nanopartículas en suspensión. La intensidad de luz difundida por el sistema fluctúa de forma característica y el ensanchamiento de su espectro se puede determinar a través de la función de autocorrelación temporal de la intensidad $g^{(2)}(\tau)$

Tenemos una fuente excitadora que genera una onda plana casi monocromática, como es el láser, de la forma

$$E_i(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} \quad (1)$$

Y suponemos que la polarización es perpendicular al plano formado por las direcciones de excitación y detección y que los campos eléctricos difundidos mantienen la polarización del haz incidente (caso en el que el medio está formado por difusores que

son independientes, esto es, no se produce *scattering* múltiple por muestras muy turbias). El campo eléctrico total difundido será entonces suma de todos los campos individuales, mantiene la polarización del haz incidente y viene dado por la expresión

$$E_d(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} f(t) \quad (2)$$

Donde $f(t)$ es una variable aleatoria que da cuenta del proceso de difusión y que por lo tanto contiene información sobre el medio difusor. $f(t)$ está generada por una gran cantidad de elementos difusores, por lo que será una variable aleatoria caótica y toda la información que contiene se puede obtener a partir del grado de coherencia temporal de primer orden $g_f^{(1)}(\tau)$ y que está relacionado con el espectro de la luz difundida a través de una transformada de Fourier. La expresión de $g_f^{(1)}(\tau)$ viene dada por

$$g_f^{(1)}(\tau) = \langle f^*(0)f(\tau) \rangle / \langle |f|^2 \rangle \quad (3)$$

La medida directa de $g_f^{(1)}(\tau)$, que requiere técnicas interferenciales no proporciona un poder resolutivo superior a 10^8 Hz, por lo que es necesario resolverlo a partir de propiedades de correlación de segundo orden. El grado de coherencia temporal de segundo orden de la luz difundida se define por

$$g^{(2)}(\tau) = \langle |E_d(0)|^2 |E_d(\tau)|^2 \rangle / \langle |E_d|^2 \rangle^2 \quad (4)$$

Al tener luz caótica, se cumple la relación de Siegert

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g_f^{(1)}(\tau)|^2 \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones (2) y (5)

$$g^{(2)}(\tau) = g_f^{(2)}(\tau) = 1 + |g_f^{(1)}(\tau)|^2 \quad (6)$$

La técnica que usaremos es la medida de la correlación de intensidad mediante una técnica de cuenta de fotones (ver figura 2). La luz a analizar se envía al fotomultiplicador, que va seguido de un amplificador discriminador que proporciona un pulso con cierta resolución que es llevado a un correlador donde es evaluado el valor estimado de $g^2(\tau)$ definido de la forma:

$$g_{\text{exp}}^{(2)}(\tau, T) = \frac{\langle n(t, T)n(t+\tau, T) \rangle}{\langle n(t, T) \rangle^2} \quad (7)$$

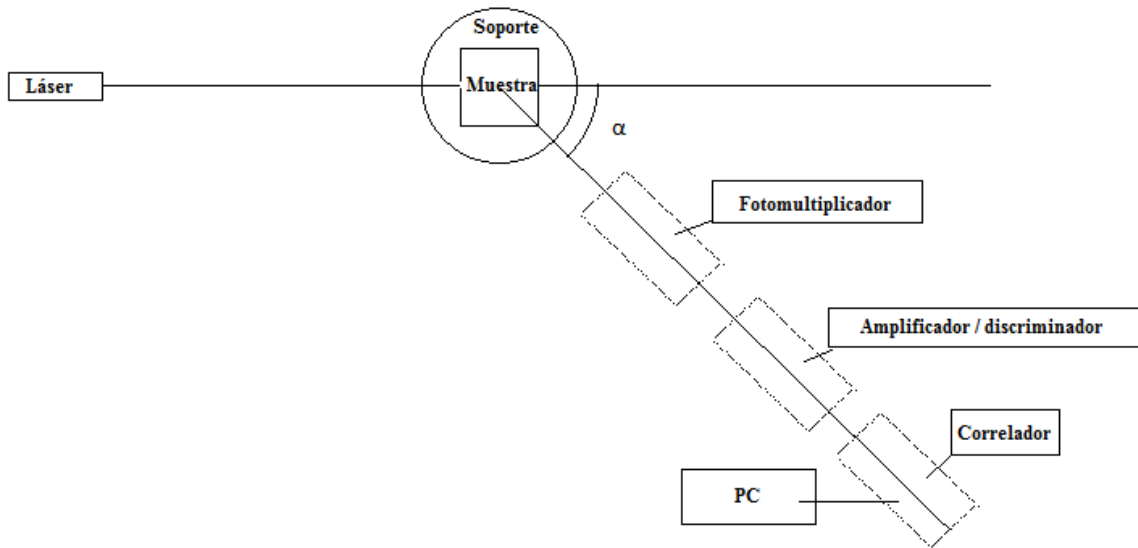


Figura 2. Esquema experimental típico para la medida de la función de coherencia temporal de segundo orden $g^{(2)}(\tau)$ basada en la cuenta de fotones.

Donde $n(t, T)$ representa el número de fotopulsos o cuentas detectadas en el intervalo $(t, t+T)$. T es el tiempo de cuenta o resolución y para que la medida sea precisa, debe ser mucho menor que el tiempo que el tiempo de coherencia τ_c a medir y a partir del cual obtendremos el tamaño de las nanopartículas.

Centrándonos en el estudio de la luz difundida por nanopartículas monodispersas en un disolvente en el que experimentan un movimiento Browniano, suponemos que iluminamos N partículas con una onda plana monocromática. Entonces la función de difusión $f(t)$ toma la forma:

$$f(t) = \sum_{j=1}^N a_j(t) e^{i\Phi_j(t)} f(t) \quad (8)$$

Donde a_j y Φ_j son la amplitud y la fase debidas a la molécula j , que son variables aleatorias y que suponemos independientes

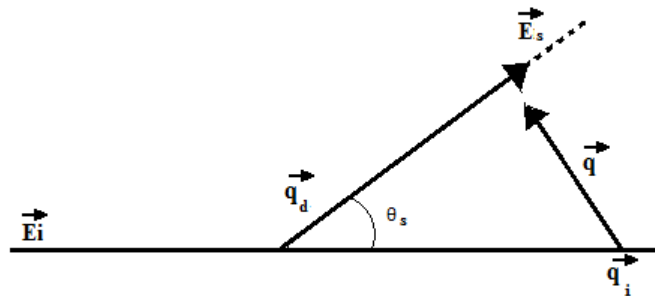


Figura 3. Esquema de la difusión cuasi-elástica producida por la luz al llegar a una nanopartícula.

Llamando q_i y q_d a los vectores de ondas de los fotones incidente y difundido por la molécula j , y r_j al vector de posición de la partícula j respecto a un origen de coordenadas, con fase nula en tal punto, (ver figura 3) se puede escribir:

$$\Phi_j(t) = (q_d - q_i) \cdot r_j = q \cdot r_j \quad (q = q_d - q_i) \quad (9)$$

Suponiendo difusión cuasi-elástica $|q_d| = |q_i|$ se llega a la expresión

$$q = 4 \cdot \pi \cdot n \cdot \sin(\alpha/2) / \lambda_0 \quad (10)$$

Donde n es el índice de refracción del disolvente y λ_0 la longitud de onda de la luz incidente y α el ángulo con el que se mide (ver figura 2).

En el supuesto de que las nanopartículas tengan forma esférica, que tengan todas el mismo tamaño y que sean independientes entre sí, la expresión $g_1^1(\tau)$ toma la forma

$$g_f^{(1)}(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (11)$$

Donde $\Gamma = D_T q^2 \quad (12)$

D_T es el coeficiente traslacional en partículas esféricas calculable a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_T = \frac{k_B T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_h} \quad (13)$$

k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura de la disolución, η la viscosidad de esta a esa temperatura y r_h el radio hidrodinámico que queremos obtener. Teniendo en cuenta la ecuación (5) llegamos finalmente a

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + C e^{-2\Gamma\tau} \quad (14)$$

Hemos introducido en esta ecuación un factor de coherencia C puesto que solo teóricamente tendremos un factor de coherencia perfecto de valor 1. Este factor de coherencia se puede estimar con la siguiente ecuación [6]

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(2n+2)!}{[(n+1)!]^2 (n+2)!} \right]^2 \cdot (-1)^n \cdot \left(\frac{k_0 S R_{fib}}{4Z} \right)^{2s} \quad (15)$$

Siendo k_0 el número de onda ($=2\pi/\lambda$), S el radio de la superficie iluminada medida en la muestra suponiendo que sea circular, R_{fib} el radio de la fibra (que es el detector efectivo en nuestro montaje), y Z la distancia de la muestra a la fibra.

Una pre-estimación tanto del valor de C como el de Γ nos proporcionará una aproximación al intervalo correcto entre el que hacer nuestro ajuste. Como convenio,

se debe tomar las medidas desde un valor $C/2$ hasta un valor del tiempo de difusión al menos de $\tau = 3/\Gamma$.

Que con nuestro experimento se consiga un valor mayor o menor de C no influye en el cálculo del tamaño de las nanopartículas, pero obtener un valor de C poco consistente con el estimado para nuestra configuración experimental nos indicaría que el ajuste no es correcto.

Lo que si puede influir en nuestra estimación del tamaño, según la bibliografía [4] es el *scattering* múltiple (puede hacer que el tamaño estimado sea inferior al real), las posibles medidas de reflejos de la luz sin pasar por la muestra, o la presencia de fluctuaciones en la fuente de orden similar a los producidos por la muestra.

Otro factor que nos puede conducir a error es que resulte que la muestra no es monodispersa. En tal caso se obtendrán exponenciales superpuestas. Representando en escala logarítmica la curva $g^{(2)}(\tau)$ (que es exponencial) se observa una recta en el caso de ser monodispersa, y dos rectas de distinta pendiente si, por ejemplo, la muestra es bimodal con dos tamaños bien diferenciados. Posteriormente ajustando $g^{(2)}(\tau)$ en el rango de τ de diferente pendiente obtendremos los diferentes tamaños de ambas contribuciones.

- Difracción Rayos X

Finalmente comentamos brevemente el fundamento teórico de la técnica de rayos X cuyas medidas servirán como comprobación a la técnica PCS.

Para conocer el tamaño de nuestras nanopartículas vamos a recurrir [6] a la fórmula de Scherrer (ecuación 16) la cual es bastante precisa en el rango nanométrico.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

Donde D es el diámetro medio de las nanopartículas, k es el factor de forma, θ es el ángulo de Bragg, y β es el ancho a media altura (FWHM) del pico a medir después de haberle restado el ensanchamiento instrumental.

El ensanchamiento instrumental es calculable con la ecuación clásica de Caglioti

$$FWHM_{ins}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (17)$$

Donde U , V y W son los parámetros a determinar por calibración previa.

- 1.3.b Concentración y decantación.

Para medir la concentración de partículas haremos uso de un principio elemental en óptica como es la medida de la transmisión de un haz, que está condicionada por la densidad volumétrica de partículas que participan en su extinción mediante los mecanismos de absorción y difusión de luz.

Supongamos un haz colimado que incide perpendicularmente sobre una suspensión acuosa de partículas. Supongamos el haz de una cierta intensidad inicial I_{ini} . Este haz atraviesa la muestra, y pierde intensidad al hacerlo (figura 4). Cuanto más densa sea la muestra, más rápido será ese decaimiento de la intensidad.

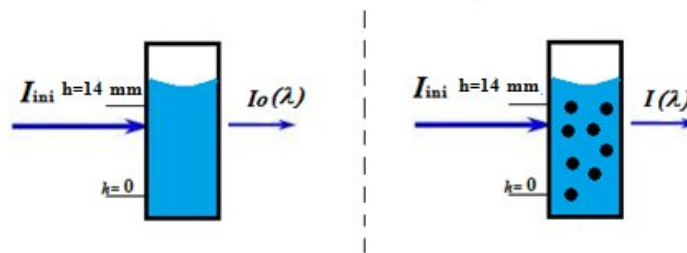


Figura 4. Proceso de transmisión en la cubeta

La ley que describe este proceso es la ley de Beer-Lambert, y para nuestra situación la podemos expresar de la siguiente manera:

$$I = I_{ini} e^{-\epsilon l} \quad (18)$$

Donde I_{ini} es la intensidad que llega a la muestra, I es la intensidad medida al atravesarla, ϵ es el coeficiente de extinción y l la longitud de muestra.

Entonces la transmitancia quedaría

$$T(C) = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma l C} \quad (19)$$

Donde T la transmitancia está definida como el cociente entre la intensidad obtenida al incluir nuestra muestra I y la intensidad inicial que detectamos solo con agua I_0 . Dicha transmitancia dependería según esta ley exponencialmente de la concentración C para una longitud de muestra l y una sección eficaz de extinción de las partículas σ que también se supondría constante.

La ley de Beer-Lambert es fácilmente deducible a partir de una ecuación diferencial ordinaria considerando que la extinción que se produce en cada sección elemental de

la muestra es proporcional al número de partículas absorbentes en ese volumen diferencial y a la energía que llega a dicha sección diferencial de muestra dz (ver figura 5)

$$dI_z = -\sigma C I_z dz \quad (20)$$

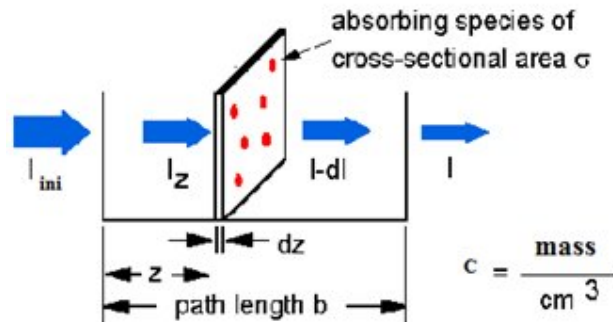


Figura 5. Planteamiento teórico de la ley de Beer-Lambert [7]

Una vez obtenidos los valores de transmitancia se representan frente a la concentración y se obtienen las denominadas curvas de extinción, las cuales comprobaremos que sean exponenciales.

Debido a la dependencia espectral $T(\lambda)$ la intensidad de luz considerada puede depender del rango del espectro óptico en el que midamos. De ahí el uso de un espectrómetro para medir las transmitancias en este experimento.

Las nanopartículas en suspensión están sujetas a movimientos brownianos que son movimientos aleatorios. Por ello es lógico pensar que los procesos de decantación de estas partículas van a ser procesos muy lentos, sobre todo en el caso de la decantación natural. En el caso de inducir la decantación el proceso se acelera muchísimo. Por ejemplo, el hecho de utilizar un imán para forzar la decantación reduce este tiempo ya que deja menor margen a los procesos aleatorios. También la reproducibilidad del experimento será mayor.

2. Experimento

2.1 -Dispositivo experimental

Planteados los objetivos del proyecto, necesitamos describir los dispositivos experimentales utilizados para alcanzarlos.

Podemos distinguir tres montajes: El de elaboración y limpieza de muestras, el que llamaremos de concentración y decantación y, por último, el de PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*). Mientras que el primer montaje destaca por el estricto protocolo de limpieza, llevado a cabo en una sala específica para la fabricación de las muestras, en los montajes PCS y de decantación toman importancia los elementos ópticos utilizados:

En ambos montajes se partió de un diseño inicial, sobre el que se realizaron mejoras incorporando elementos adicionales, de forma que el dispositivo experimental quedó como se muestra en la figura 6. Se trabajó en una sala cerrada y oscura, con el ordenador que controlaba la medida fuera de esta, lo que nos aseguraba una buena relación señal-ruido. Finalmente, los datos de los experimentos eran tratados con el software de cálculo Kaleidagraph.

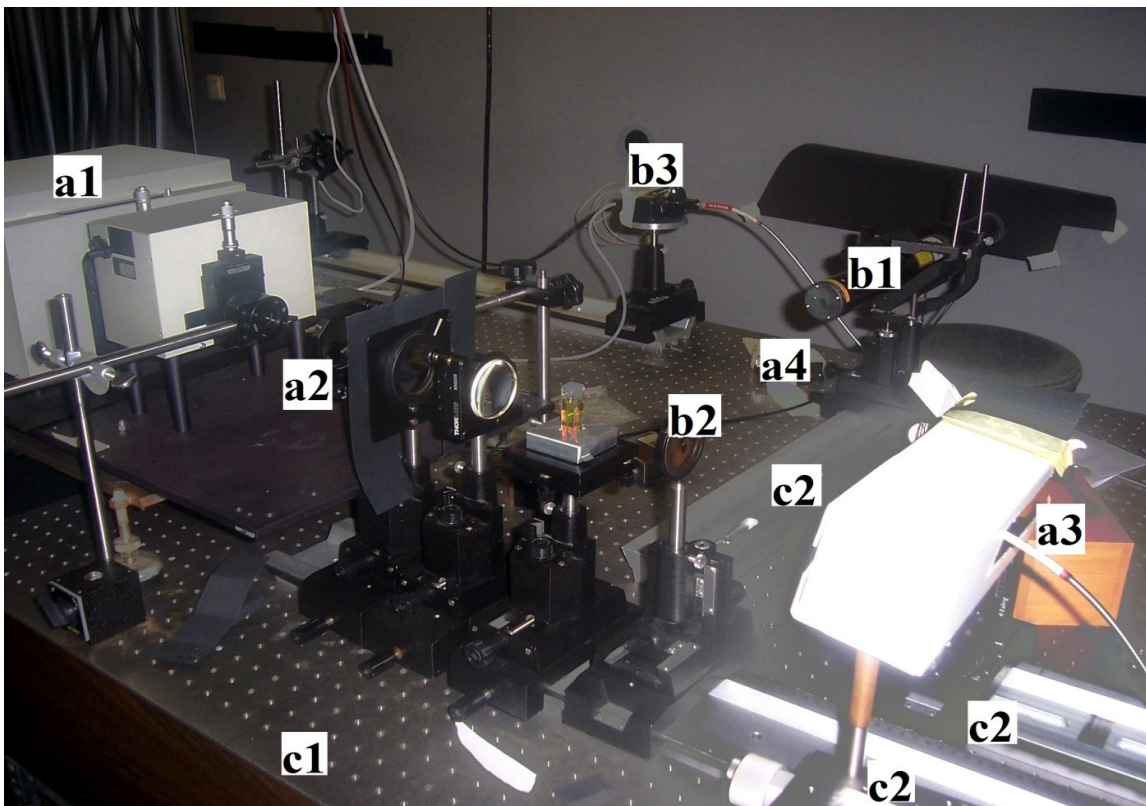


Figura 6. Disposición experimental empleada durante las medidas. (a1) lámpara Xe. (a2) lentes. (a3) fibra óptica. (b1) láser. (b2) *pinhole*. (b3) *photoncounting*. (c1) banco óptico. (c2) carriles

Seguidamente describiremos los tres apartados experimentales:

2.1.a Elaboración y limpieza de muestras:

Partículas. (ver figura 7) Las partículas utilizadas para entrenamiento y comprobación experimental antes de trabajar con las partículas de magnetita fueron microesferas de látex. Las concentraciones estudiadas se realizaban a partir de muestras obtenidas de un proveedor comercial y en cuyo envase se especificaba la concentración en unidades de masa por volumen total de muestra. A dichas muestras iniciales las llamaremos muestra madre de concentración M0 y tienen las siguientes especificaciones:

- Muestra $M_{0_{2970}} = 0.1 \text{ g/ml}$ de partículas de látex con un diámetro de 2970 nm (fabricante *Sigma*).
- Muestra $M_{0_{198}} = 0.1 \text{ g/ml}$ de partículas de látex con un diámetro de $198 \pm 4 \text{ nm}$ (fabricante *Serva*).
- Muestra $M_0 = 8.12 \text{ mg/ml}$ de partículas de Magnetita de unos 9 nm de diámetro medio (ver figura 1).



Figura 7. De izquierda a derecha. Muestras madre de las nanopartículas de magnetita, de látex 198 nm y de látex 2970 nm

Cubetas. Las muestras se realizaron en cubetas de cuarzo fundido o plástico. Las cubetas de plástico fueron usadas para realizar ensayos de fabricación y de medida, con objeto de evitar el ensuciamiento de las cubetas de cuarzo. Se disponía de dos tipos de cubetas de cuarzo: cubetas de transmisión, que no eran aptas para el PCS por tener dos de las paredes esmeriladas y que se utilizaron exclusivamente en las medidas de decantación, y cubetas de espectroscopía de fluorescencia, con todas las paredes laterales transparentes en el rango UV-VIS-NIR. Las cubetas de plástico (*Sigma-Aldrich*) tienen unas dimensiones de 1.3 cm x 1.3 cm x 4.4 cm, un camino óptico (espesor de la muestra) de 11 mm y una capacidad algo superior a 3 ml.

Mientras que las cubetas de cuarzo (*Hellma*) tienen unas dimensiones de 1.1 cm x 1.1 cm x 4.4 cm, su camino óptico es de 10 mm y su capacidad es similar a la anterior.

Pipetas. Para elaborar las muestras se hizo uso de tres pipetas automáticas *FinnPipete*, fabricadas por *ThermoScientific*, con las siguientes características:

- Capacidad de 100 μ l/ 1000 μ l $\pm$ 1 μ l.
- Capacidad de 10 μ l/ 200 μ l $\pm$ 0.2 μ l.
- Capacidad de 2 μ l/ 20 μ l $\pm$ 0.1 μ l.

Baño de ultrasonidos. Con el fin de que las partículas no se agregasen, se aplicaba un baño de ultrasonidos una vez elaboradas las muestras. Para la elaboración de las muestras se diluía la muestra madre dentro de las cubetas con agua ultrapura (específica para su uso en el laboratorio, sin impurezas). El baño de las muestras se realizaba durante dos minutos y envueltas en un recipiente estanco para evitar que se contaminasen.

Tan importante como la elaboración de las muestras es la limpieza de las cubetas. Muestras contaminadas con sustancias o partículas pueden introducir error en la determinación de la distribución de tamaños de las partículas en PCS, así como en las medidas de concentración y velocidades de decantación.

El procedimiento para limpiar las cubetas era el siguiente:

1. Arrastre mecánico con agua ultrapura.
2. Arrastre mecánico con acetona y disolvente de partículas orgánicas (solo en el caso de cubetas de cuarzo, las de plástico las disuelve).
3. Limpieza con agua ultrapura.
4. Baño durante un día en jabón capturador.
5. Limpieza con agua ultrapura.
6. Secado con bomba de vacío o con secador.

El empleo de la bomba de vacío se sustituyó por el secador debido a que se reducía el tiempo de secado con idéntico resultado.

Algunos de los elementos descritos son visibles en la figura (8)



Figura 8. De arriba abajo y de izquierda a derecha.
Acetona, jabón capturador, pipetas y cubetas empleadas

El uso de partículas de látex para el entrenamiento era justificado, pues una vez realizadas esta preparación previa fuimos capaces de comenzar el estudio de las nanopartículas de magnetita de forma más eficiente.

2.1.b Montaje de concentración y decantación:

Los elementos ópticos del montaje estaban sujetos a un carril óptico (c2, ver figura 6) por medio de monturas específicas. Algunas de ellas se fijaban al carril por tornillos y otras mediante imanes, con lo que se conseguía que estuvieran perfectamente alineadas. Los carriles iban a su vez atornillados a un banco óptico de dimensiones 2m x 1m (c1).

Fuente de luz (a1). La fuente empleada para el estudio de la velocidad de decantación a partir de la transmitancia fue una lámpara de arco de Xenon de 150 W, fabricada por *Hamamatsu*. A la salida de la lámpara la luz pasa por un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de trabajo con un margen de error del orden de los 10 nm para la configuración utilizada (figuras 11 y 12). Este sistema se basa en el control de la incidencia de la luz sobre una red de difracción. En nuestro caso nos interesaba estudiar una amplia zona del espectro, por lo que situando dicha red de difracción en el orden cero puede realizarse la medida utilizando todo el espectro característico de la lámpara de Xenon.

Lentes (a2). Un juego de dos lentes (dobletes acromáticos en el rango 400-800 nm, fabricados por *Thorlabs*) colimaba y focalizaba la luz proveniente de la lámpara a una distancia de 40.5 cm, lugar donde colocamos el soporte de la cubeta con la muestra.

Fibra óptica (a3). La luz que atravesaba la cubeta era recogida por una fibra óptica inmovilizada por una pinza y situada a una distancia de 27.5 cm del punto de focalización. La fibra tenía una longitud de 2 m y un diámetro de 400 μm , y era apta para el trabajo en la zona visible del espectro electromagnético. La fibra transportaba la luz hasta el espectrómetro.

Espectrómetro (a4). Permite tomar medidas en un rango óptico entre 200 y 1100 nm con una resolución de 2048 pixeles en dicho rango, lo que equivale a decir que la resolución espectral era 0.3 nm. A través de un cable USB-CBL-1 hacíamos llegar a la tarjeta de toma de datos del ordenador la señal recibida, y el programa de control del fabricante nos permitía fijar las características de medida (tiempos de exposición, número de instantes de medida, intervalo entre medidas, etc.). Para evitar la saturación en los valores de intensidad del espectrómetro (12 bits) se situó un diafragma de apertura regulando los valores máximos de intensidad detectados. El espectrómetro mide una intensidad arbitraria, apta para medidas relativas (no absolutas) y que podríamos definir como el número de fotocuentas (fotones por segundo y línea espectral) que recibe el detector.

El programa tenía la opción de hacer medidas automáticas (*recording* de las medidas), esto es, era posible programar la toma de medidas periódicas durante un tiempo determinado, opción muy importante a la hora de hacer medidas de larga duración, como podía ser la decantación natural de las partículas.

2.1.c Montaje PCS:

La forma de fijación de elementos y carriles (c2) al banco óptico (c1) es semejante a la indicada en el montaje de decantación. De hecho, se aprovechó la configuración geométrica necesaria para este montaje (ver figura 9), con una fuente de luz láser situada en ángulo recto con respecto a la muestra y el sistema de detección, para añadir los elementos necesarios sin modificar la configuración inicial del montaje de decantación. De este modo, la salida de la fibra óptica se podía conectar tanto al espectrómetro como al dispositivo de cuenta de fotones, pudiendo pasar de medir en un montaje a otro en una rápida maniobra.

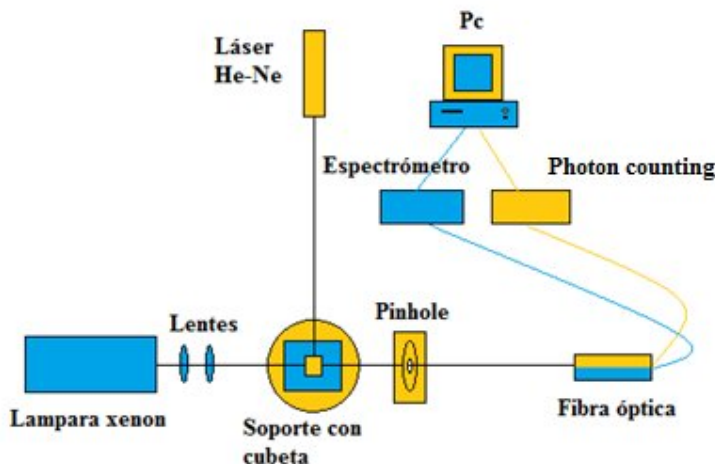


Figura 9. Esquema del dispositivo experimental de ambos experimentos. En azul el montaje de decantación, en naranja el montaje PCS. Los elementos utilizados en ambos experimentos están coloreados en ambos colores.

Láser (b1). Hemos utilizado un láser de clase 3b de Helio-Neon (He:Ne) fabricado por *Melles Griot*. La longitud de onda de emisión es 543.5 nm, dando lugar a una radiación de color verde característico. La luz emergente es no polarizada y tiene una potencia de salida de 5 mW. El láser es la fuente de luz ideal para este experimento debido a su alta coherencia, tanto espacial como temporal, y a su pequeña divergencia, que nos permite evitar iluminar un área demasiado extensa de muestra sin necesidad de introducir elementos ópticos adicionales.

Pinhole (b2). El *pinhole* es un diafragma de alta precisión, con un diámetro de 1 mm, y ocupa un lugar entre la muestra y la fibra. La colocación exacta de éste exige un compromiso entre la coherencia, que vendrá determinada por el factor C (ecuación 15), y la cantidad de luz detectada, que debe ser suficiente como para tener una buena relación entre la señal de la muestra y el ruido de fondo. Su colocación y alineamiento afectarán, por tanto, a la medida correcta de los tamaños de partícula. Aproximar más el *pinhole* al detector se traduce en un mayor ángulo subtendido, y por lo tanto, más cantidad de luz, pero también en una menor coherencia (al observar un mayor volumen de muestra).

Fibra óptica (a3). La misma que en el experimento de decantación, pero esta vez transporta la luz a un sistema contador de fotones o *photon counting*.

Photon counting (b3). Cabezal contador de fotones *HAMAMATSU (PhotonCounting Head H8259)*, el cual tiene una respuesta espectral comprendida entre 300 y 650 nm que lo hace idóneo para la longitud de onda láser usada.

El *photon counting* consiste básicamente en el sistema receptor, una cavidad fotomultiplicadora y un amplificador, que por cada fotón que el sistema detecta envía

un pulso. Este pulso llega a una placa de cuenta que procesa la señal a través de un software de control.

Placa de cuenta. *Hamamatsu M9003 countingboard*. Está diseñada para ser insertada en la ranura PCI del ordenador. Puede realizar medidas simultáneas de dos canales con tiempo de adquisición de datos mínimo de 200 ns.

Software de control. U9451 FCS, de *Hamamatsu*, con el que la placa base puede ser utilizada como un correlador capaz de adquirir y analizar los datos PCS y obtener así la función de correlación de segundo orden $g^{(2)}(\tau)$.

Las características más importantes a destacar de este programa son:

- 1- Permite una resolución temporal de 200 ns.
- 2- Permite hacer una medida promediando un total de 100 medidas individuales.
- 3- Calcula automáticamente $g^{(2)}(\tau)$ a partir de la media de las medidas individuales.

La técnica de PCS es más eficiente a 90º, como se puede ver a partir de las ecuaciones (10) y (12), por lo que este experimento toma una disposición en L de tal forma que la fibra esta en uno de los extremos y el láser, apuntando a la cubeta, en el otro.

2.2-Metodología de trabajo.

Antes de pasar a los resultados de las medidas de las partículas de magnetita, se hizo un importante trabajo con las muestras de látex MO_{2970} y MO_{198} , con el fin de asimilar y perfeccionar lo que sería el cuerpo de nuestro trabajo.

En el proceso de elaboración y limpieza de muestras no ha habido grandes cambios al ser algo sistemático. Pasamos, pues, a explicar la puesta a punto de los experimentos:

2.2.a Montaje de concentración y decantación:

En primer lugar se comprobó que el espectrómetro estuviera en buenas condiciones para llevar a cabo las medidas. Para ello se tomaron medidas tanto en ausencia de iluminación (oscuridad del laboratorio) como con iluminación, comprobando que la relación señal-ruido no iba a suponer un problema para la medida en transmisión (ver figura 10).

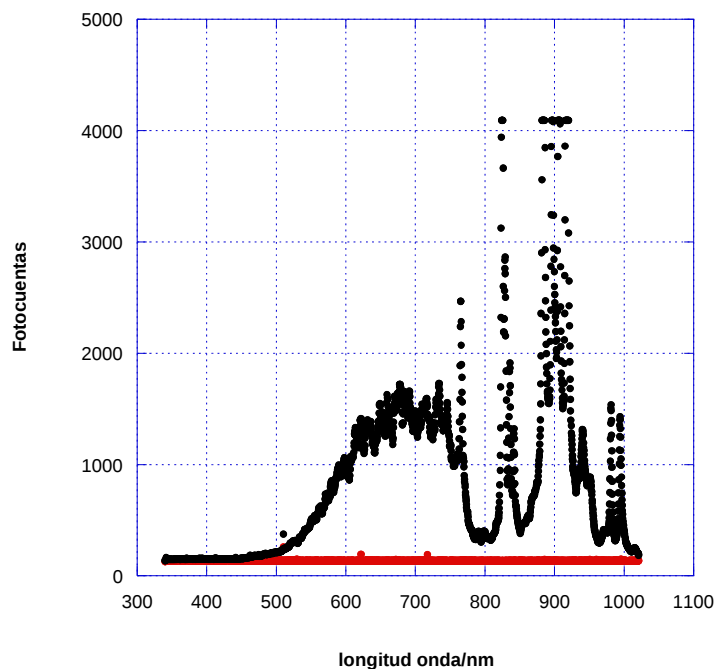


Figura 10. En negro, señal recibida de una de las muestras medidas, en rojo, el fondo medido con el laboratorio a oscuras.

Las medidas tomadas con el monocromador de la lámpara en 500 y 600 nm (ver figura 11 y 12) y con un filtro estándar de 550 nm (ver figura 13) nos aseguraban un buen funcionamiento del espectrómetro.

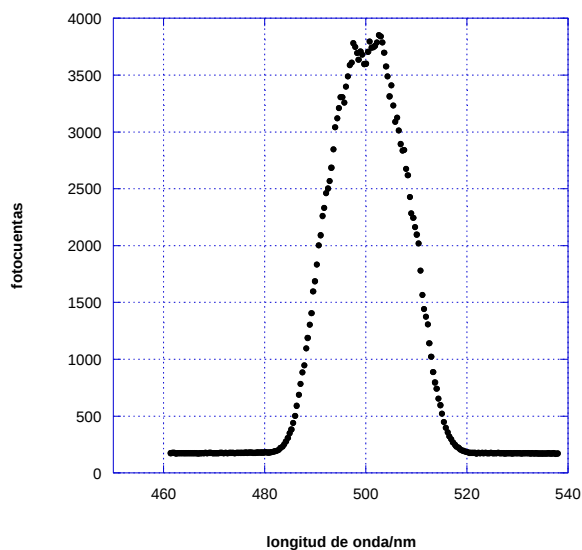


Figura 11. Selección con el monocromador una longitud de onda de 500 nm

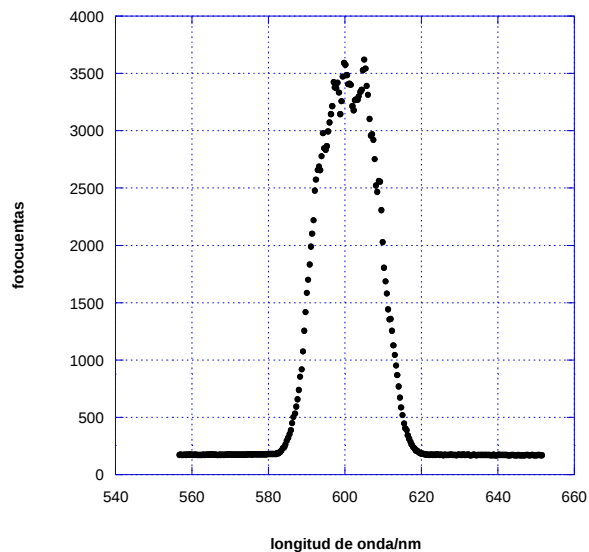


Figura 12. Selección con el monocromador una longitud de onda de 600 nm.

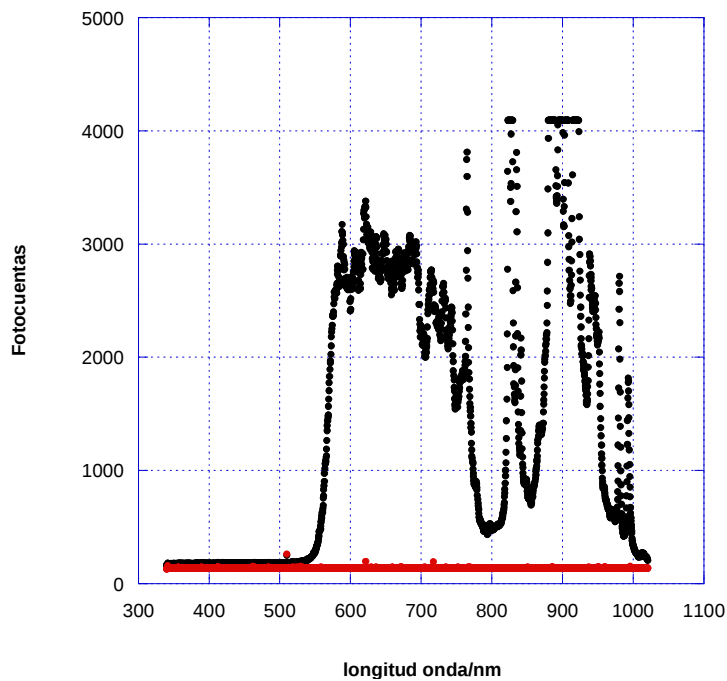


Figura 13. Espectro de lámpara de xenon utilizando un filtro estándar de 550 nm. Por debajo de esa longitud de onda se puede ver que la intensidad detectada decrece hasta el nivel del fondo de laboratorio, en rojo.

Se observó un error del espectro para medidas consecutivas en las mismas condiciones. Para reducirlo se hizo la media de 3 medidas siempre que fue posible. No obstante, en medidas de larga duración en las que había que usar el *recording* no era posible promediar por limitaciones del programa.

Aun así, se diferenciaba una zona de trabajo donde la dispersión era menor. A partir de la toma de dos medidas consecutivas del espectro del agua vimos cuál era la mejor zona de trabajo (550-650 nm) y estimamos los valores de error sistemático del aparato (ver figura 14). Este error varía no solo dependiendo de la cantidad de luz recibida sino también del tiempo de adquisición. Un tiempo de adquisición muy bajo, aún con mucha cantidad de luz, suponía mucho error, por lo que fue necesario obtener un protocolo que representara un compromiso.

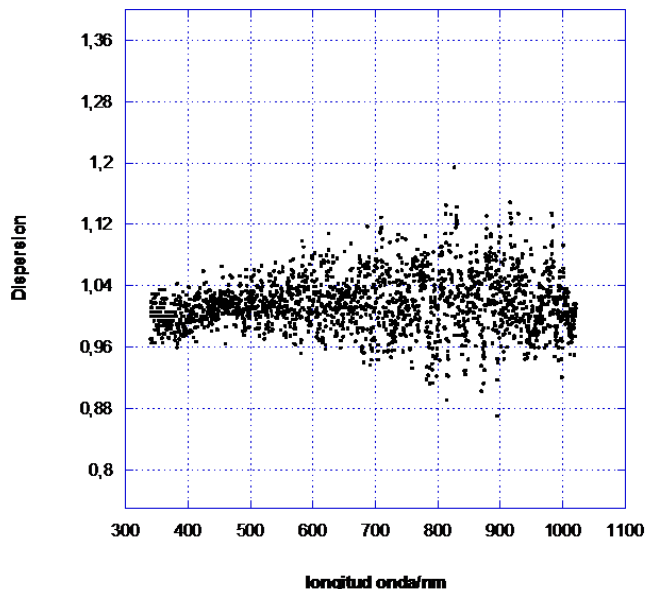


Figura 14. Cociente de ambas medidas que da cuenta de la dispersión en todo el espectro. Se ha escogido una zona de trabajo de 550-650 nm donde la dispersión es menor.

Dentro de la zona de trabajo elegida (550-650 nm), la intensidad total del fondo era 13800 fotocuentas, dato importante ya que deberemos restárselo a todas nuestras medidas para obtener los valores de transmitancia.

Además se hizo un estudio del tiempo de estabilización del espectro de la lámpara (figura 15). Se vio que ésta iba aumentando su intensidad poco a poco en un primer periodo (transitorio), hasta que pasado 70 segundos el espectro se estabilizaba en un segundo periodo (estacionario).

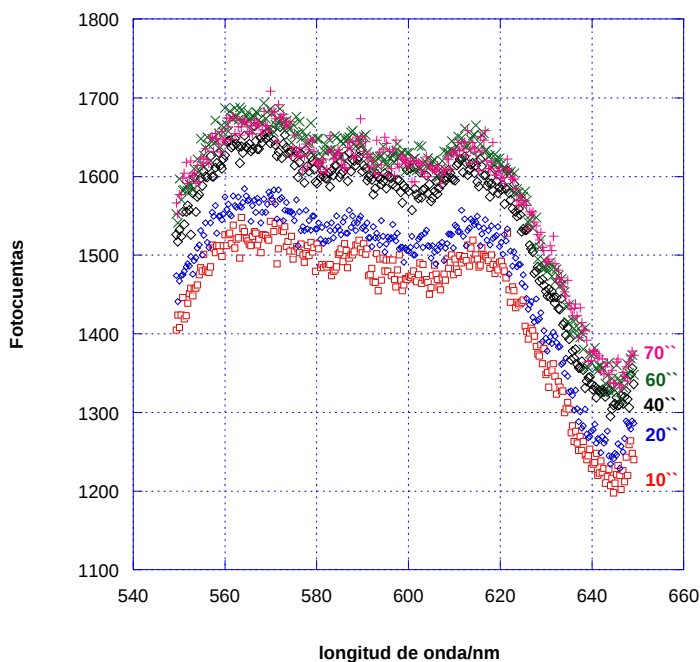


Figura 15. Evolución del espectro de la lámpara en la zona de trabajo. Se puede observar que el espectro va subiendo de intensidad hasta alcanza su nivel estacionario en torno a los 60 - 70 segundos (verde y rosa respectivamente)

Para realizar las medidas, y sobre todo en las de decantación natural se necesitaría tener en funcionamiento la lámpara durante largos periodos de tiempo. Es por esto que fue necesario observar cómo variaba la intensidad de la lámpara durante varias horas y comprobar si dicha variación supondría una fuente importante de error. El cambio de intensidad se determinó en torno al 1% (ver figura 16).

A falta de ver como influía en la medida el error de la concentración en las muestras, la variación de la intensidad de luz y la dispersión detectada al comparar medidas consecutivas dentro de la región del espectro seleccionada eran nuestra principal fuente de error, permitiéndonos establecer a priori, un error del orden o inferior al 1% (ver apéndice de errores).

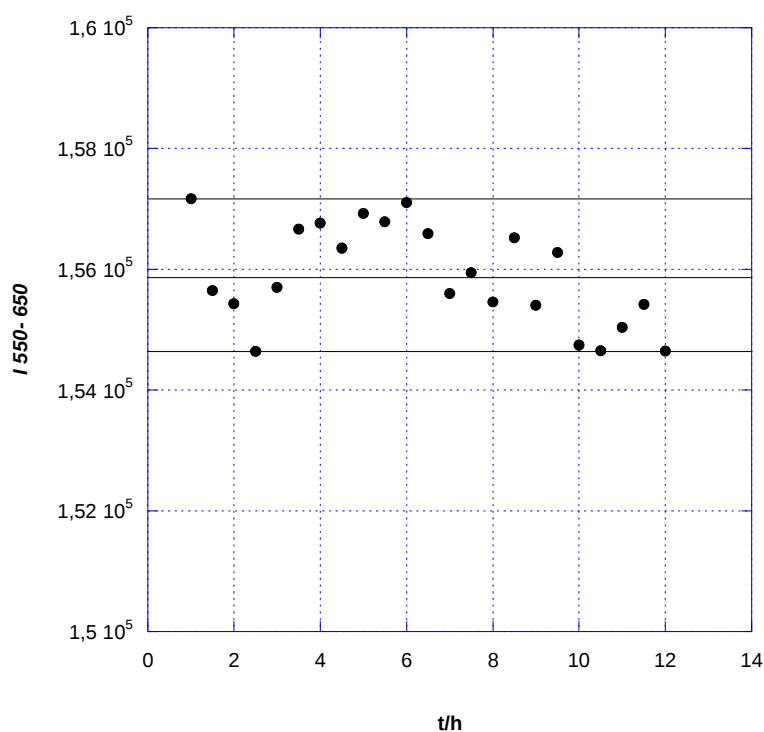


Figura 16. Medidas de intensidad de la lámpara en el rango 550-650 durante 12 horas para determinar cómo fluctuaba la intensidad de la lámpara. La dispersión no sobrepasa el 1%.

Nos aseguramos también de que el espectro obtenido iba a ser el mismo en todas las zonas de la cubeta. Para ello, usando en este caso cubetas de plástico con agua ultrapura, enfocamos con el haz de luz sobre la pared de estas y fuimos tomando medidas, moviéndolas tanto horizontalmente como verticalmente. Pudimos comprobar que no había diferencias, sino pequeñas variaciones dentro del error establecido.

Dado que aumentar el tiempo de captura con el fin de tener menos error implicaba saturar los valores de intensidad, fue necesario incluir un diafragma de apertura en el montaje (hasta ese momento no utilizado) para limitar la cantidad de luz que recibía el sistema de detección. Finalmente se fijó un tiempo de adquisición de 200 ms, habiendo colocado la fibra a una distancia de 27.5 cm con respecto al punto de focalización de la muestra. De esta manera la intensidad máxima detectada en la zona a estudiar era inferior al máximo permitido sin saturación.

Finalmente, nos percatamos de que el rango del desplazamiento vertical de la cubeta era limitado, por el hecho de que llegaba luz al soporte o al menisco de líquido y se reflejaba o difractaba cambiando la intensidad detectada. Además, por este mismo motivo, las cubetas debían llenarse uniformemente y hasta una altura suficiente como para hacer posible la medida en su parte superior. El hecho de introducir un diafragma de apertura ayudó a que el *spot* de focalización fuera suficientemente pequeño como para que el rango de movilidad de la cubeta en el eje vertical fuera de 10mm (ver figura 4).

Para comprobar si la decantación natural (variación de la transmisión espectral, $T_\lambda(t, h, C_0)$, en función del tiempo, t , de la altura en la cubeta, h y de la concentración inicial de partículas, C_0) era observable se elaboraron muestras de látex de MO_{198} . Eran muestras de concentración S_n , donde $n=0,1,...,7$. S_0 representa concentración 0 de partículas, es decir, agua ultrapura sin partículas. Mientras que S_n representa la concentración:

$$S_n = n \times MO_{190} / 3500 = n \times 2.857 \times 10^{-2} \text{ mg/ml}$$

Como resultado no se apreciaba decantación con S_1 y S_2 en un intervalo de 15 minutos. Tampoco se observaba diferencia de espectro en diferentes alturas. Según la bibliografía [8] el hecho de tener una muestra más concentrada favorecería los agregados y, por lo tanto, aceleraría el proceso de decantación. Así pues, con la concentración S_7 se midió durante aún más tiempo (30 minutos) sin apreciar ninguna diferencia. Por lo tanto, era legítimo suponer que la transmitancia de las muestras no cambiaba ni con el tiempo, ni con la altura, al menos en los tiempos inferiores a 30 minutos. Es decir, el resultado de la medida fue $T_\lambda(C_0) = T_\lambda(t, h, C_0)$. Como se mostrará en la sección de resultados, esta consideración será igualmente válida para las nanopartículas de magnetita en periodos breves de tiempo.

Se decidió entonces hacer medidas de larga duración (11 horas) a partir de una muestra de látex MO_{2970} muy concentrada (muestra que llamaremos B);

$$B = MO_{2970} / 3500 = 2.857 \times 10^{-2} \text{ mg/ml}$$

Estas partículas de mayor tamaño (por lo tanto más pesadas) se veían menos influenciadas por movimientos brownianos. Era lógico pensar que al verse menos afectadas por movimientos aleatorios, decantarían más rápido (ver figura 17). Obteníamos así nuestra primera figura de decantación natural midiendo en el intervalo 550-650 nm a una altura $h = 10$ mm (intermedia) en la cubeta.

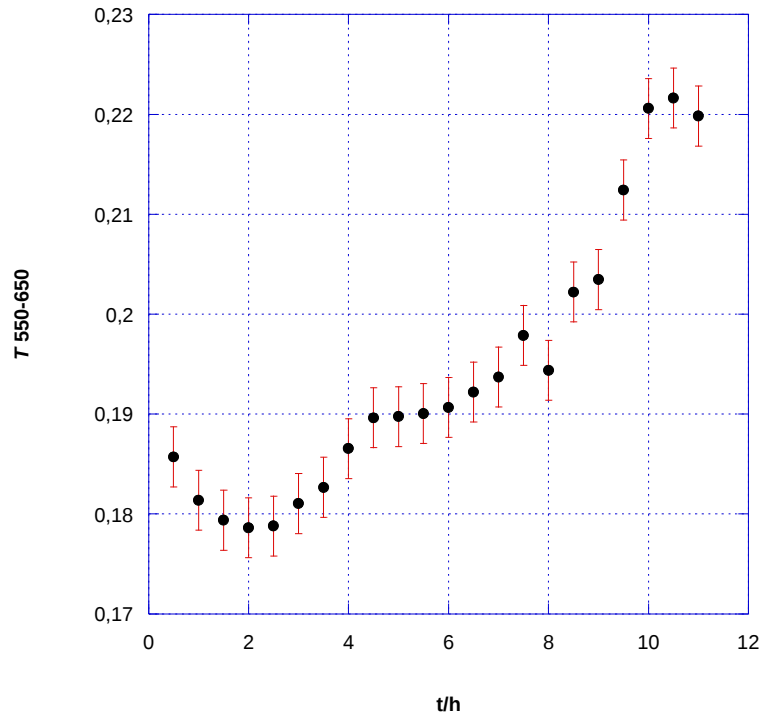


Figura 17. Transmitancia con el tiempo de la muestra B en un intervalo 550-650 nm y a altura $h = 10$ mm. El error es del 1%.

Vemos que inicialmente no solo no disminuye la concentración de partículas (no aumenta la transmitancia de la muestra) si no que aumenta (disminuye la transmitancia). Lo que parece indicar que las partículas concentradas en capas superiores decantan más rápidamente que las de la capa media, aumentándose momentáneamente el número de partículas. Cabe la posibilidad de que las partículas agregadas en la superficie del fluido hayan empezado a decantarse como un bloque, pasando por la altura media y produciendo una disminución de la transmitancia. Este mismo fenómeno lo observaremos para las nanopartículas de magnetita en medidas de larga duración.

Con la muestra S hicimos la primera curva de extinción (figura 18) representando la transmitancia T_λ en el rango 550-650 nm en función de la concentración relativa.

$$\text{Concentración relativa} = \frac{S_n}{S_7} \quad n = 0, 1, \dots, 7$$

Esta curva, pese a ser significativa, no era precisa ya que se nos presentó el problema de que el recubriendo de plástico que usábamos para hermetizar las cubetas no era perfecto y permitía pérdida de la muestra. Esto hacía que, al ir añadiendo más partículas, la concentración fuera mayor que la calculada (por pérdida de líquido). Además, el cambio de pipeta introducía un error que era mayor cuanto mayor cantidad de muestra madre añadíamos. Para evitar esto se escogió el camino más largo pero más seguro: hacer una única concentración para cada cubeta. Solucionábamos los dos problemas, por un lado la pérdida de líquido en la muestra no afectaría a la muestra siguiente, ya que no usábamos la misma cubeta y, por otro, la pipeta se usaba una única vez por concentración.

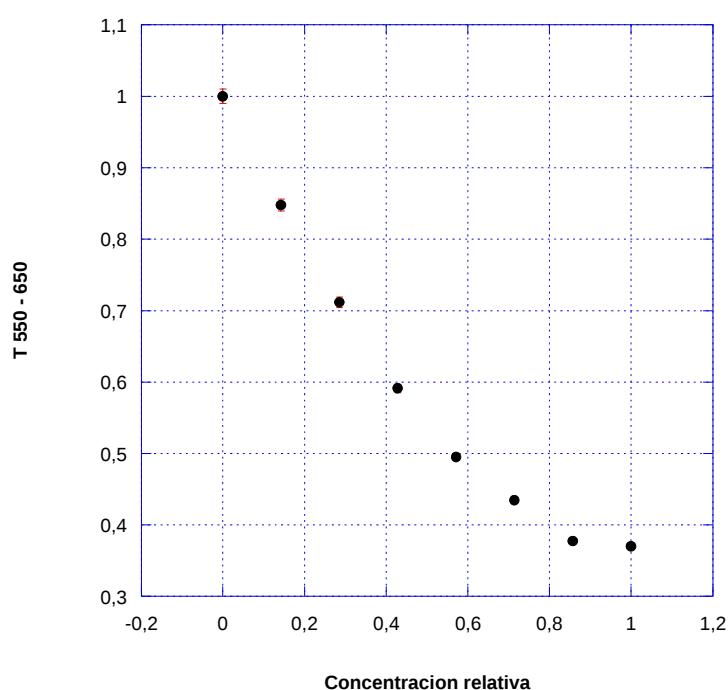


Figura 18. Transmitancia según la concentración relativa a S_7 . Se observa un decaimiento exponencial frustrado por el error debido a la variación en la concentración de la muestra.

En el hipotético caso de que las partículas utilizadas en las figuras 17 y 18 hubieran sido las mismas, conocer la transmitancia hubiera implicado conocer la concentración de partículas a la altura medidas ($h = 10$ mm) con el tiempo. Como veremos, este será el procedimiento con las nanopartículas de magnetita.

2.2.b PCS:

En primer lugar se hizo el alineamiento de tal forma que se aprovechara el dispositivo experimental del montaje de decantación, como se muestra en la figura 9.

Debíamos hacer coincidir el *spot* del láser con el *spot* de la lámpara. En el experimento de la transmitancia no importaba tanto si la fibra estaba perfectamente alineada, puesto que la luz transmitida de la lámpara se extendía ampliamente, y, en caso de falta de luz, podíamos aumentar el tiempo de captura. No ocurría así con el experimento PCS, ya que al hacer pasar la luz por un *pinhole* un mal alineamiento impediría la medida.

Una vez nos aseguramos de que el láser estuviera perfectamente horizontal sobre la mesa con un nivel, con un divisor de haz (*beamsplitter*) nos asegurábamos que todos los elementos estuvieran perfectamente alineados. Colocando nivelado el divisor de haz en el soporte para cubetas y gracias a los reflejos remanentes del láser que se producían dentro de éste nos asegurábamos de:

- 1- La horizontalidad del soporte de cubetas.
- 2- El alineamiento con el montaje de decantación.
- 3- El alineamiento del *pinhole* en toda la extensión del carril al incidir sobre el orificio un reflejo del láser.

Por último se alineó la fibra: con el láser encendido y conectada la fibra al *photon counting*, se seleccionó la opción de *counting monitor* del programa *U9451 FCS*, que permitía ver el número de cuentas en tiempo real. Se iba desplazando entonces la fibra de forma vertical hasta alcanzar la posición donde las cuentas eran máximas. Posteriormente se hacía lo mismo horizontalmente. Y por último se comprobaba que verticalmente también mantenía el máximo de detección.

Al igual que con la lámpara se planteó el problema de la estabilización del láser: el láser se va calentando poco a poco cambiando la intensidad de luz emitida hasta que pasado unos 30 minutos alcanza finalmente el equilibrio [9].

Se tomaron medidas del ruido de fondo, viendo que era unos tres órdenes de magnitud inferior a la señal con luz (0.026 kilocuentas de fondo frente a unas 20 -60 kilocuentas de señal).

Inicialmente no se obtenían buenas medidas aun cambiando la configuración del experimento, midiendo desde más cerca para tener más luz, con diferentes concentraciones, añadiendo un diafragma a la salida del láser,... En definitiva, intentando aumentar el factor de coherencia C (ecuación 15). Se descartó la

posibilidad de estar midiendo posibles reflejos de luz que habrían sobrestimado el valor del radio, ya que el apantallamiento exterior de la fibra era suficiente (ver figura 6).

El *Scattering múltiple* también fue descartado, ya que, aun haciendo muestra muy diluidas, las medidas no dejaban de tener mucha dispersión. Finalmente se comprobó que los datos tan dispersos eran debido a la poca cantidad de luz de que disponíamos: debíamos buscar un compromiso entre tener un valor de C aceptable y una cantidad de luz lo suficientemente alta. Esto se logró con la descripción experimental de la figura 19, que es la que se usó durante el resto del trabajo en ambos experimentos.

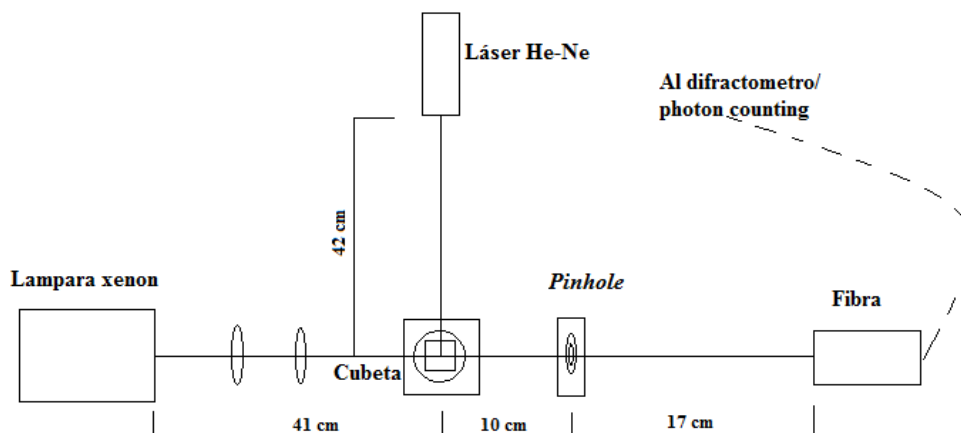


Figura 19. Disposición experimental empleada durante las medidas.

Como hemos visto en las ecuaciones 12 y 13, el radio hidrodinámico depende de la temperatura. El *spot* del láser produce un aumento leve de la temperatura en la zona en la que incide, por lo que estamos introduciendo un error sistemático inevitable, pero despreciable.

Se observó el curioso fenómeno de que tener una mayor concentración no implicaba en todos los casos tener más señal. Esto era debido a que la luz del láser ya incidía en todas las partículas posibles y, como la muestra era más turbia dejaba salir menos luz en la dirección de observación.

3. Resultados y análisis.

Mostraremos primeramente las medidas de tamaño obtenidas con la técnica PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*), incluyendo las medidas con la técnica de rayos X como comprobación a la anterior. Acto seguido mostraremos las medidas de concentración, y apoyándonos en estas, las de decantación que se dividirán en dos grupos: decantación natural y decantación forzada.

3.1 Medidas de tamaño de nanopartículas de magnetita

-3.1.a PCS:

Una vez encontramos la disposición experimental descrita en el capítulo anterior (ver figuras 7 y 19) empezamos a tomar medidas del tamaño de las nanopartículas (muestra A: nanopartículas de magnetita en agua)

En la figura 20 se muestran los valores experimentales de $g^{(2)}(\tau)$ para una concentración de 10.826×10^{-2} mg/ml. Los primeros ajustes a una exponencial, $g^{(2)}$, efectuados sobre la curva completa, produjeron resultados inconsistentes, ya que el valor de C resultaba >1 . Este problema parecía estar relacionado con fluctuaciones rápidas (posiblemente de la fuente). Por este motivo se propuso un rango de ajuste relacionado con el tiempo de fluctuación de nuestra señal. Este rango lo definimos entre τ_1 con $g^{(2)}(\tau_1) = C/2$ y $\tau_2 = 3 \tau$. Este segundo límite es habitual por convenio [10].

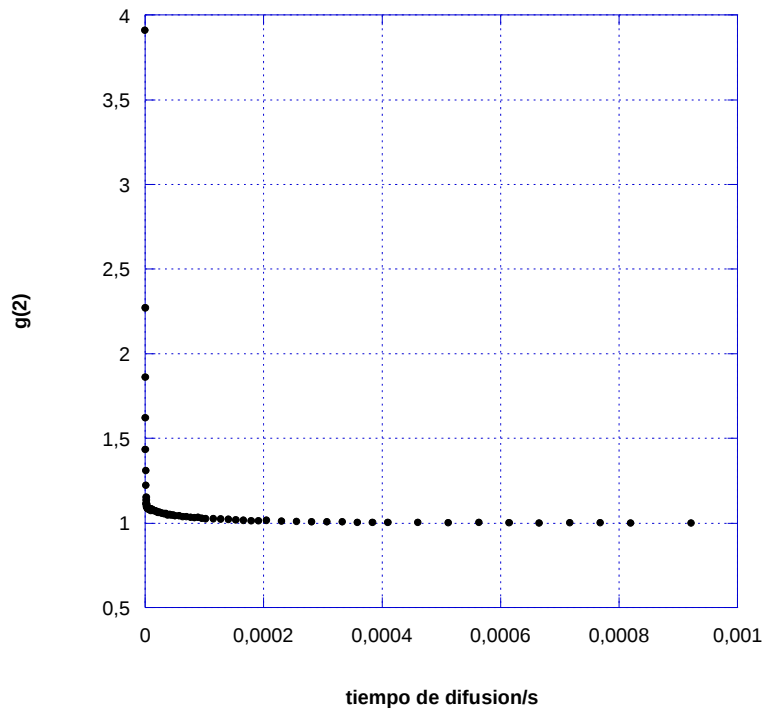


Figura 20. Función de auto correlación $g^{(2)}$ para la muestra A. Los puntos por encima del valor 2 no serían posibles en una situación ideal.

Comprobábamos que en se obtenía un buen ajuste de la ecuación (14).

Dado que el radio estimado de las nanopartículas es 4.5 nm, el tiempo de difusión τ correspondiente, para una fuente láser de 543.5 nm es:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} = \frac{\lambda_0^2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_h}{\left(\left(4 \cdot \pi \cdot n \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right)^2 \cdot k_B T \right)} = \frac{(543 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot 10^{-3} \cdot r_h}{\left(\left(4 \cdot \pi \cdot 1.33 \cdot \sin\left(\frac{90}{2}\right) \right)^2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \right)};$$

con $r_h = 1.0055 \cdot 10^{-4} \cdot \tau$ (21)

Con esta última relación podemos obtener rápidamente una estimación para τ , y con la determinación experimental de se obtiene a su vez, el valor de r_h .

El valor de τ estimado es $\tau = 4.97 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, luego debemos acotar hasta $3\tau = 1.491 \cdot 10^{-4} \text{ s}$.

Esta estimación se hace a partir del radio en el proceso de fabricación, r , que no tiene por qué ser igual al radio hidrodinámico r_h , utilizado en la expresión anterior.

De acuerdo con la expresión 15, C puede obtenerse a partir de las condiciones experimentales, que son las siguientes:

- Distancia fibra-muestra $Z = 270$ mm (ver figura 7)
- Diámetro del haz láser (aproximación) $\varphi_{\text{laser}} = 0.5$ mm
- Diámetro *pinhole* $\varphi_{\text{pinhole}} = 1$ mm
- Distancia fibra-*pinhole* $Z_0 = 170$ mm
- Radio de la superficie iluminada $S = 0.54$ mm
- Diámetro fibra $R_{\text{fib}} = 0.4$ mm
- Longitud de onda del láser $\lambda_0 = 543.5$ nm
- Número de onda del láser $k_0 = 11.571 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$

Donde S y k_0 se obtienen de las siguientes expresiones respectivamente:

$$S = \sqrt{\frac{\varphi_{\text{laser}} \cdot \varphi_{\text{pinhole}} \cdot Z_0}{Z_0 \cdot \pi}} \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$$

A partir de estos valores se obtiene un valor aproximado de $C = 0.0878$. Este valor debe ser consistente con los proporcionados en los sucesivos ajustes.

La figura 21 muestra un ajuste para la muestra A, con una señal de 51 kilocuentas/s, y la tabla 2 muestra los valores de r_h y C para un conjunto de medidas obtenidas

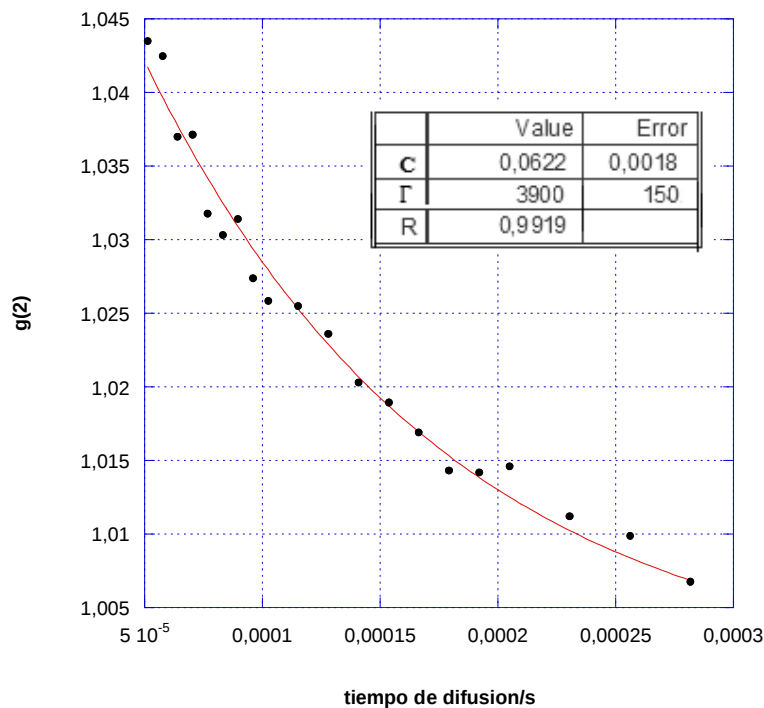


Figura 21. Figura 20 acotada en la región interés.

Nº medida	R_h/nm	C
1	25.68	0.062
2	27.30	0.062
3	26.38	0.061
4	27.72	0.062
5	27.42	0.062
6	27.86	0.061
7	27.34	0.063
8	28.42	0.061
Media	27.4	
Dispersión	0.9	

Tabla 2. Resultados obtenidos para el radio hidrodinámico a partir de la ecuación 21 de las nanopartículas de magnetita.

Es interesante comentar que, en el caso de tratarse de muestras monodispersas, el ajuste en el intervalo medido de la figura 21 debería ser lineal, del tipo $\ln(g^{(2)}(\tau) - 1) = \ln C - 2\Gamma\tau$, tal y como se aprecia en la figura 22.

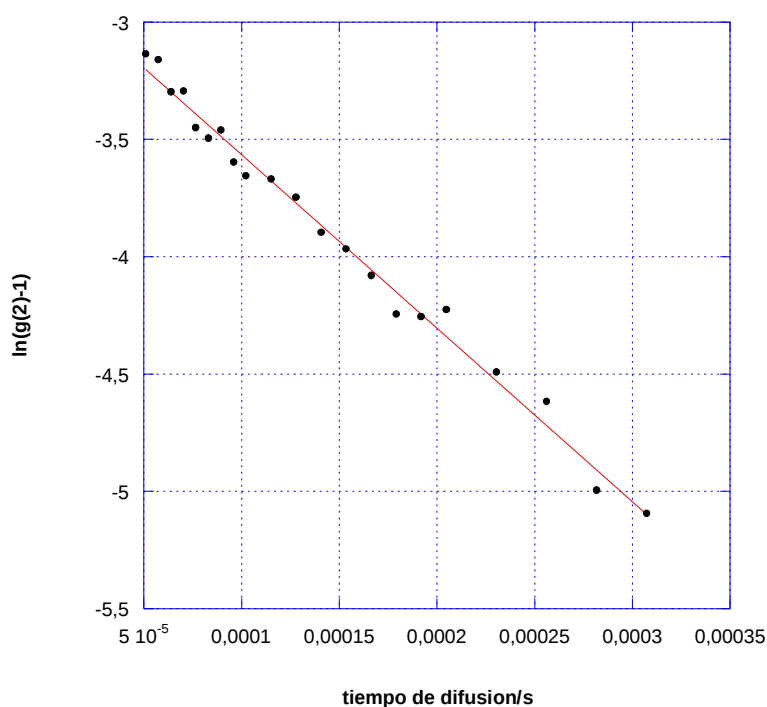


Figura 22. Comprobación de monodispersidad de las nanopartículas de magnetita.

-3.1.b Difracción de Rayos x

La técnica de rayos X nos proporcionaría una segunda medida del tamaño de nuestras partículas.

Con un difractómetro de rayos X *Bruker D8 Advance* que disponía de una emisión de 15.418 nm correspondiente a la línea k_{α} del cobre se midió una muestra en seco de las nanopartículas de magnetita.

La configuración de las rendijas utilizadas para la medida fue 1-1-0.2-1 [11]. Se utilizó el LaB_6 para hacer una calibración previa y sacar así los parámetros instrumentales según la ecuación 17, obteniéndose; $U = 6.5083 \times 10^{-3}$, $V = -1.9195 \times 10^{-3}$ y $W = 4.3932 \times 10^{-3}$

Midiendo cada punto durante 5 segundos y con un incremento de 0.02° y repitiendo el diagrama 3 veces para hacer media y disminuir el error, se obtuvo la siguiente figura:

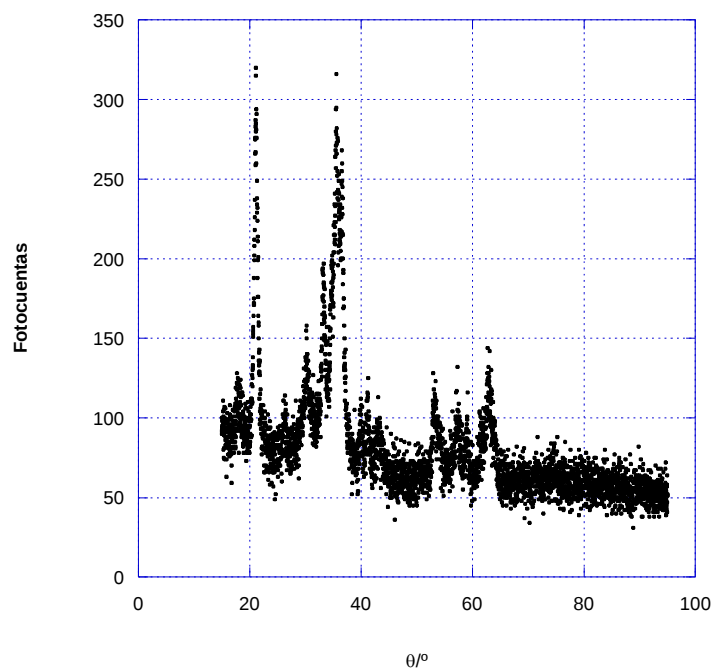


Figura 23. Diagrama de las nanopartículas de magnetita.

Nos centramos en el primer pico que aparte de ser el más intenso su bajo ángulo nos evita mayor error por la señal $k_{\alpha 2}$. En dicho pico, situado en 21.1423° , el error instrumental es $FWHM_{ins} = 0.068^\circ$ (figura 24).

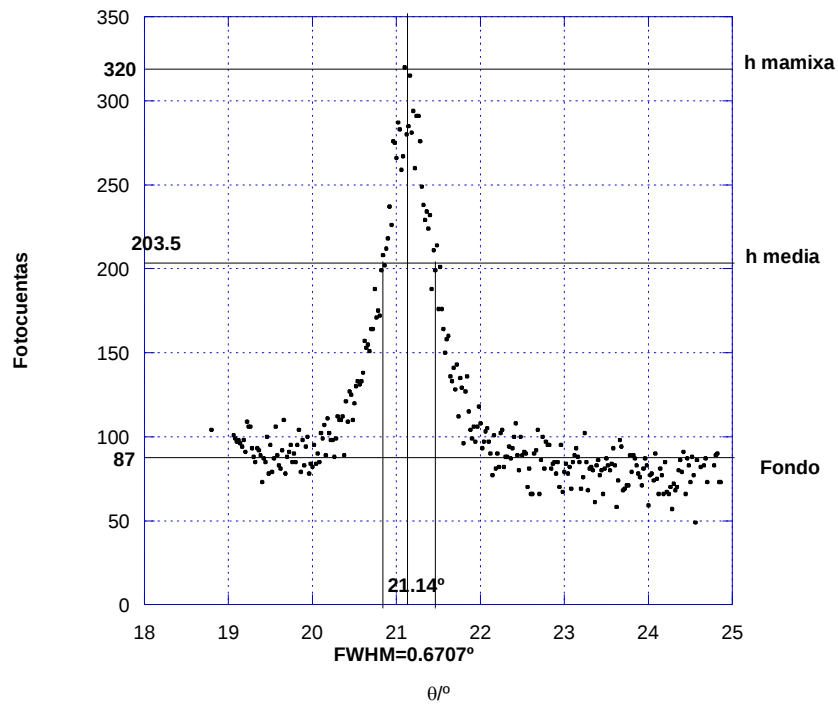


Figura 24. Pico más intenso del histograma en la figura 23.

Se tomó un valor $\text{FWHM} = 0.6707^\circ - 0.068^\circ = 0.6027^\circ = 0.01052 \text{ rad} = \beta$

Finalmente el diámetro medio $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0.89 \times 1.5418 \text{ \AA}}{0.01052 \times \cos 21.14} = 13.98 \text{ nm}$

-3.1.c Análisis de resultados

Los resultados anteriores nos demuestran que con la técnica PCS en las condiciones de nuestro experimento se sobreestima el valor del tamaño. Buscando las posibles causas se encontró en la bibliografía la influencia del factor de forma k [12] con el radio hidrodinámico r_h a partir del término de autocorrelación de Rayleigh para una esfera:

$$k = \left[\frac{3}{q \cdot r} \cdot (\sin(q \cdot r) - x \cdot \cos(q \cdot r)) \right]^2 \quad (22)$$

Donde q viene definido en la ecuación (10). Y el radio r es calculable a partir del radio hidrodinámico [13] r_h con la siguiente expresión:

$$r = \sqrt{5/3} \rho \cdot r_h = 1.007 r_h \quad (23)$$

Donde ρ es la llamada relación de Burchard y toma un valor de 0.78 para partículas esféricas de densidad constante.

Esta relación nos permite estimar el factor de forma de nuestras nanopartículas y ver si nuestros resultados con la técnica PCS, son consistentes con la bibliografía.

Teniendo en cuenta el dato bibliográfico del factor de forma, $k=0.89$

$$k = 0.89 \rightarrow r = 30 \text{ nm}; r_h = 29.79$$

Se obtiene un valor de radio hidrodinámico muy similar al obtenido, lo que da fiabilidad a nuestros resultados.

Esta diferencia entre el radio geométrico y el hidrodinámico se ha dado ya en otros trabajos [14] donde se obtienen para nanopartículas de alúmina con diámetros del orden de 50 nm tamaños mucho mayores, de unos 200 nm de diámetro. En ese trabajo se muestra cómo esta sobreestimación de r_h depende también del medio en el que están suspendidas.

3.2 Medidas de Concentración:

La elaboración de muestras de distintas concentraciones de nanopartículas de magnetita ha seguido el mismo patrón que el realizado para las de látex MO₁₉₀ (muestras S₀₋₇). A las nuevas muestras las designaremos, continuando con la nomenclatura del apartado anterior, con la letra 'A' siendo A₀ agua ultrapura y:

$$A_n = n \times 10/3000. M_0 = n \times 2.7066 \cdot 10^{-2} \text{ mg/ml} \quad n=1,2,\dots,15$$

Lo primero que hicimos fue la medida de la transmitancia con relación a la concentración relativa a A₁₅ de nanopartículas de magnetita, como ya hicimos con las de látex anteriormente (figura 18):

$$\text{Concentración relativa} = \frac{A_n}{A_{15}} \quad n = 0,1, \dots, 15$$

Como ya vimos para las partículas de látex, y como comprobaremos más adelante, el tiempo transcurrido entre fabricación de la muestra y la medida de esta no es suficiente como para que tenga lugar decantación natural. El resultado se muestra en la figura 25.

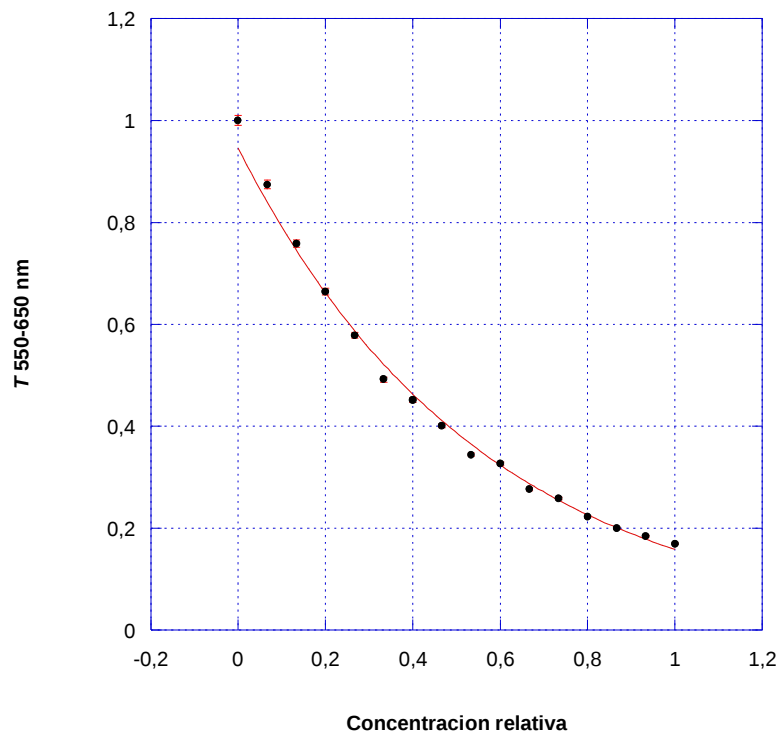


Figura 25. Transmitancia según la concentración relativa a A_{15} . Se observa un mejorable ajuste exponencial. El error experimental es del 1% (ver apéndice de errores).

El ajuste exponencial realizado para la figura 25 de la forma de la ecuación (1) (ley de Beer-Lambert $y = m_1 e^{-m_2 x}$) nos aporta un valor $m_1 = 0.946$, $m_2 = 1.787$ ($R=0.99784$).

Se obtiene una desviación para el valor de la ordenada en el origen (m_1) y todo parece indicar que los valores para concentraciones relativas próximas a 1 son más altos de lo que debieran, obligando a la ordenada en el origen a ser menor. Para comprobarlo, tomamos los ajustes obtenidos para los 5 primeros datos, los 6 primeros datos, los 7 primeros y así sucesivamente. De este modo veremos donde deja de ser válido el ajuste exponencial (tabla 2).

Se observa que el ajuste a una exponencial va siendo cada vez peor cuantos más puntos se tienen, y, como se puede ver en la figura 26, la validez de la ley Beer-Lambert disminuye del mismo modo pudiendo considerarla válida para los cinco primeros valores de la concentración (primer punto de la figura 26).

Nº de puntos	m_1	m_2	R
5	1.0000	2.0547	0.99995
6	1.0047	2.1077	0.99969
7	0.99701	2.0383	0.99937
8	0.99053	1.9894	0.99914
9	0.98979	1.9846	0.99929
10	0.97798	1.917	0.99853
11	0.97605	1.9072	0.99865
12	0.96736	1.867	0.99829
13	0.96440	1.8545	0.99833
14	0.96071	1.8401	0.99832
15	0.95403	1.816	0.99814
16	0.94550	1.7871	0.99784

Tabla 2. Coeficientes m_1 , m_2 y R de los ajustes exponenciales para diferente cantidad de puntos.

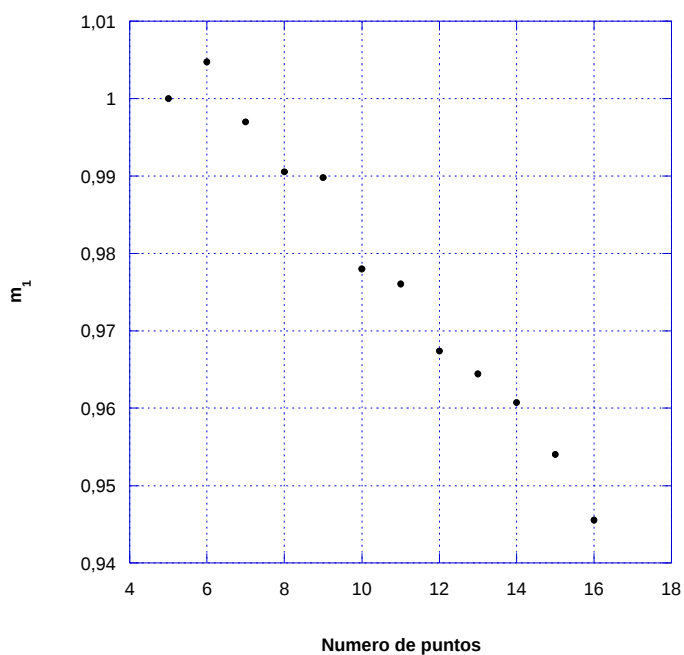


Figura 26. Validez a la ley de Beer-Lambert. Cuanto más se aleja del valor 1, menos válida

Representando el ajuste de los valores que siguen la ley de Beer-Lambert en comparación con los datos experimentales, se observa que éstos decaen más lentamente que una exponencial. La figura 27 representa, por tanto, el grado de cumplimiento de la ley de Beer-Lambert en nuestro experimento.

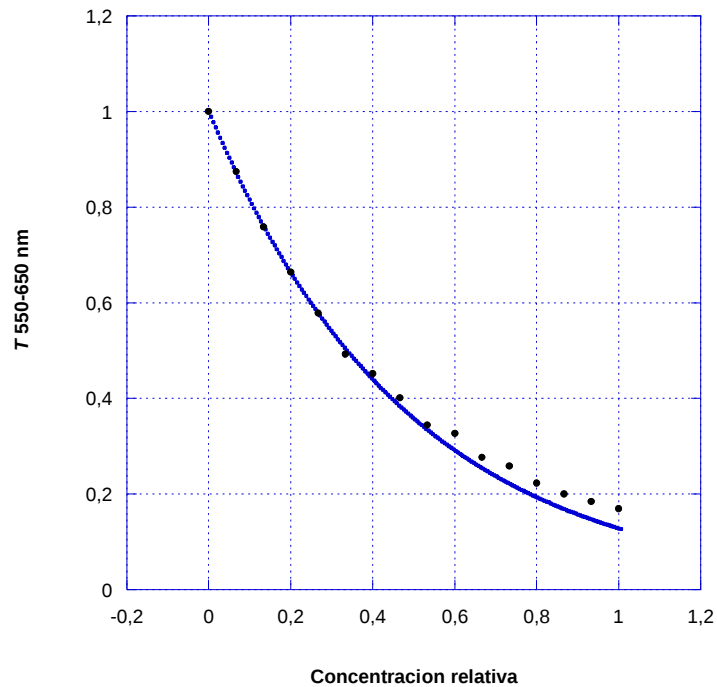


Figura 27. Ajuste a la ley exponencial de Beer-Lambert de los cinco primeros puntos en azul, en comparación con los datos experimentales en negro.

Pero ¿qué produce esta desviación que hace que las muestras “no sean tan opacas” como debieran? ¿Hay algún fenómeno físico que pueda explicarla? La respuesta es sí: La ecuación de Beer-Lambert toma la aproximación de que la sección eficaz σ es constante para todas las concentraciones (ver ecuación 19). Sin embargo, para concentraciones altas se rompe esta aproximación.

Considerando la visión simplista de que las partículas de la primera capa de fluido producen una sombra que llega a la segunda, entonces la sección eficaz de las partículas de esta segunda capa será menor que la primera y así consecutivamente para las siguientes capas. Esta sección eficaz, que va disminuyendo capa a capa según pasa la luz a través de la muestra, se traduce en una sección eficaz menor, en promedio, de lo que correspondería si siguiese la ley de Beer-Lambert (exacta en medios muy diluidos).

Se plantearon entonces dos posibles modelos y se ajustó a los datos, para ver cuál de los dos daría mejores resultados.

Para ambas aproximaciones, se supuso que la sección eficaz σ se veía influenciada por un término que la hacía disminuir más cuanto mayor era la concentración.

$$\sigma(c) = \sigma_{ini} - f(c) \quad (24)$$

Donde σ_{ini} es la sección eficaz supuesta en la ley de Beer-Lambert.

- La primera aproximación, y más simple, es suponer que esta función $f(c)$ es lineal con la concentración, es decir $f(c) = a \cdot c$ siendo a constante. Llevando esto a la ecuación (19) nos queda la siguiente expresión.

$$T(C) = e^{-(\sigma_{ini}-a.C).l.C} = e^{-(C.l.\sigma_{ini}-a.l.C^2)} \quad (25)$$

Realizando un ajuste del tipo $y = m_1 e^{-m_2 x + m_3 x^2}$ a la figura 25 obtenemos

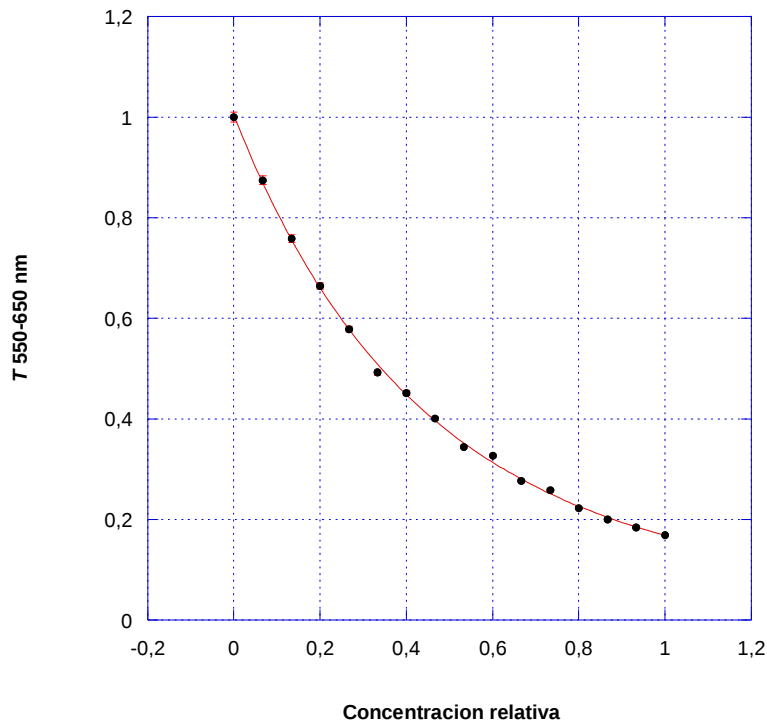


Figura 28. Ajuste según la ecuación 25 de los datos obtenidos de la muestra A en la figura 25.

Obtenemos los siguientes valores

	Value	Error
m1	1,004	0,006
m2	2,17	0,04
m3	0,38	0,06
R	0,99966	

Evidentemente este ajuste es mucho mejor al anterior.

-La segunda aproximación era suponer $f(c)$ una función que crecía exponencialmente. Esta consideración se basaba en el mismo comportamiento

exponencial que sigue la extinción de la luz. Se supuso $f(c) = e^{bc}$ con b constante. Llevándolo a la ecuación (19) obtenemos:

$$T(C) = e^{-(\sigma_{ini} - a \cdot e^{bc}) \cdot l \cdot C} \quad (26)$$

Realizando un ajuste del tipo $y = m_1 e^{-(m_2 - e^{m_3 x}) \cdot x}$ (forzando $a=1 \text{ cm}^2$ para preservar las dimensiones de sección eficaz) a la figura 29 obtenemos:

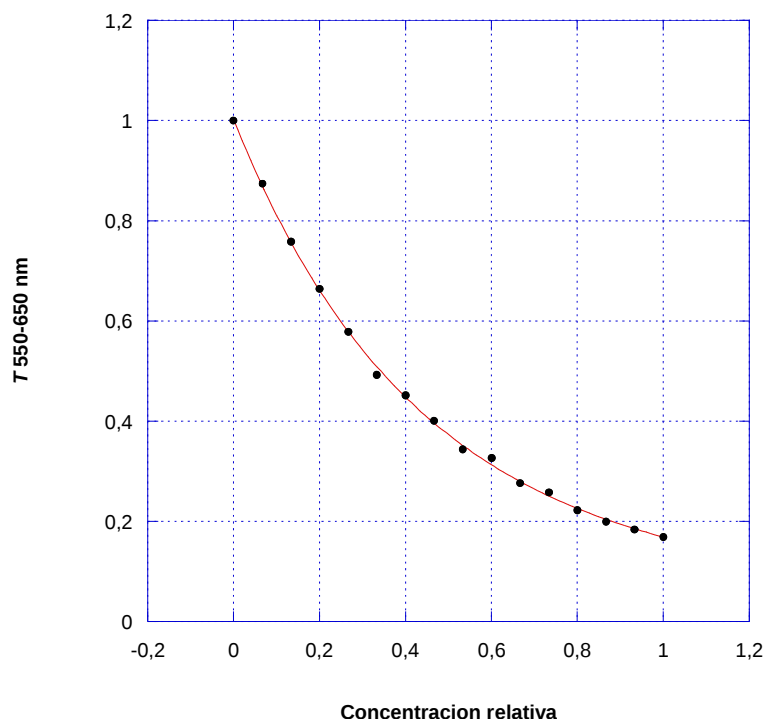


Figura 29. Ajuste según la ecuación 26 de los datos obtenidos de la muestra A en la figura 25.

El ajuste es ligeramente mejor que el anterior, ya que se determinan algunas constantes con menor error.

	Value	Error
m1	1,003	0,006
m2	3,15	0,04
m3	0,31	0,04
R	0,99966	

Observamos que en ambos casos el valor 1 entra dentro del intervalo de error de la ordenada en el origen m_1 .

Tanto la ecuación 25 como la 26 tienden a infinito, pero la condición de contorno que le imponemos al trabajar con concentraciones relativas (dividiendo entre la máxima concentración), nos asegura un buen ajuste en la zona de trabajo.

Podemos determinar la transmisión para las nanopartículas de magnetita con la concentración inicial C_0 con la siguiente expresión:

$$T(C_0) = 1.004 \cdot e^{-(2.17 \cdot C - 0.38 \cdot C^2)} \quad (27)$$

Donde l es el espesor lineal de muestra en cm y $C_0 = C_{\text{inicial}} / 2.7066 \cdot 10^{-2} \text{ mg/ml}$

Finalmente, y por completar nuestro estudio de la transmisión vamos a estudiar brevemente el espectro de transmisión. Visualmente en el laboratorio se observa que muestras más diluidas son más amarillentas que las más concentradas, que tornan a un color más rojizo y luego más grisáceo.

Para comprobar que la muestra es rojiza comparamos el espectro del agua con la muestra A_7 , de una concentración media dentro de las usadas (figura 30).

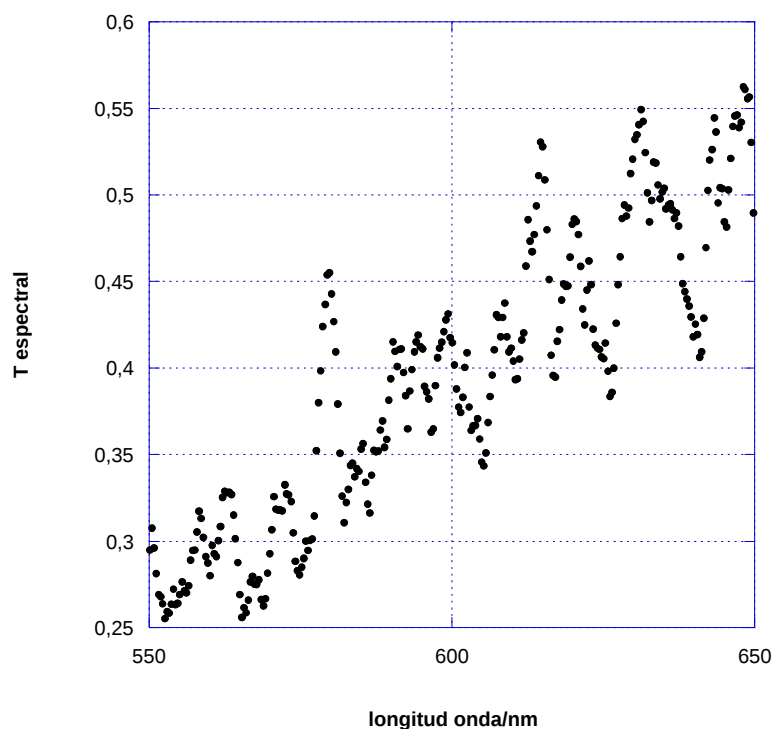


Figura 30. Relación del espectro de A_7 entre el de A_0 .

Se puede apreciar como la absorción es mayor en la zona de verdes y amarillentas que en la de rojos, lo que justifica el color de la muestra.

Para comprobarlo experimentalmente se han dividido nuestros datos en dos regiones espectrales: por un lado se ha estudiado lo que ocurre de 550 a 600 nm, y por otro, de 600 a 650 nm. En caso de que la diferencia de color fuera real, se esperaría un comportamiento diferente de ambas zonas (ver figura 31).

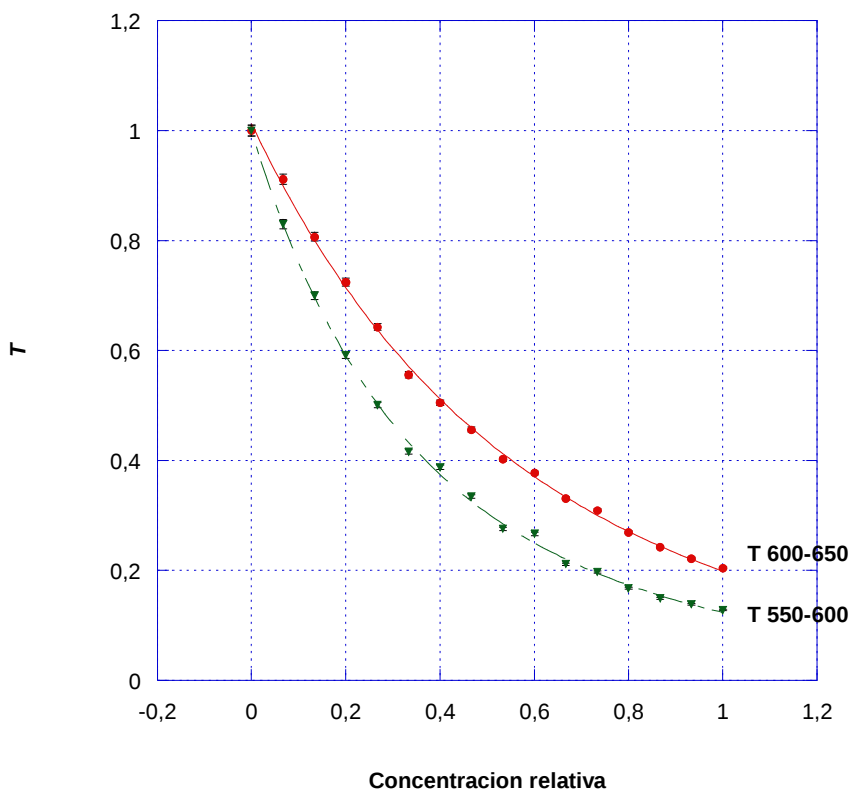


Figura 31. Variación de la transmitancia con la concentración de la muestra A relativa a A_{15} dependiendo de la zona espectral. En verde la zona espectral 550-650. En rojo, la zona espectral 600-650. El error es del 1%.

Haciendo un ajuste del tipo $y = m_1 e^{-(m_2 - e^{m_3 x}) \cdot x}$ (ecuación 26) para ambas curvas obtenemos los siguientes valores:

550-650:

	Value	Error
m1	0,993	0,008
m2	3,66	0,06
m3	0,48	0,05
R	0,99937	

600-650:

	Value	Error
m1	1,013	0,007
m2	2,77	0,04
m3	0,14	0,05
R	0,99951	

Se ve que la zona de los verdes (550-600 nm) decae más rápidamente que la de los rojos (600-650 nm) por lo que se confirma lo que se apreció visualmente: el color de la muestra adquiere un tono más rojizo según va aumentando la concentración de nanopartículas.

Habiendo realizado nuestro estudio de la transmitancia con la concentración, podemos conocer exactamente cómo evoluciona con el tiempo la concentración a una altura con respecto a la concentración inicial, esto es, $C(t, h, C_0)$.

3.3 Medidas de Decantación

-3.3.a Decantación natural

El proceso de decantación de las nanopartículas era muy lento. Visualmente se observaba que se empezaba a apreciar decantación en torno al día de haber hecho la muestra, y que en torno a los tres días las muestras menos diluidas se decantaban casi completamente. Así pues, se hicieron medidas de la decantación para diferentes concentraciones durante periodos de tres días. Esto fue posible gracias a la opción *recording* del programa de control del espectrómetro.

Empezando de menos a más concentración, vemos el comportamiento de A_2 , A_7 y A_{12} en 70 horas a altura $h=10$ mm (figura 17).

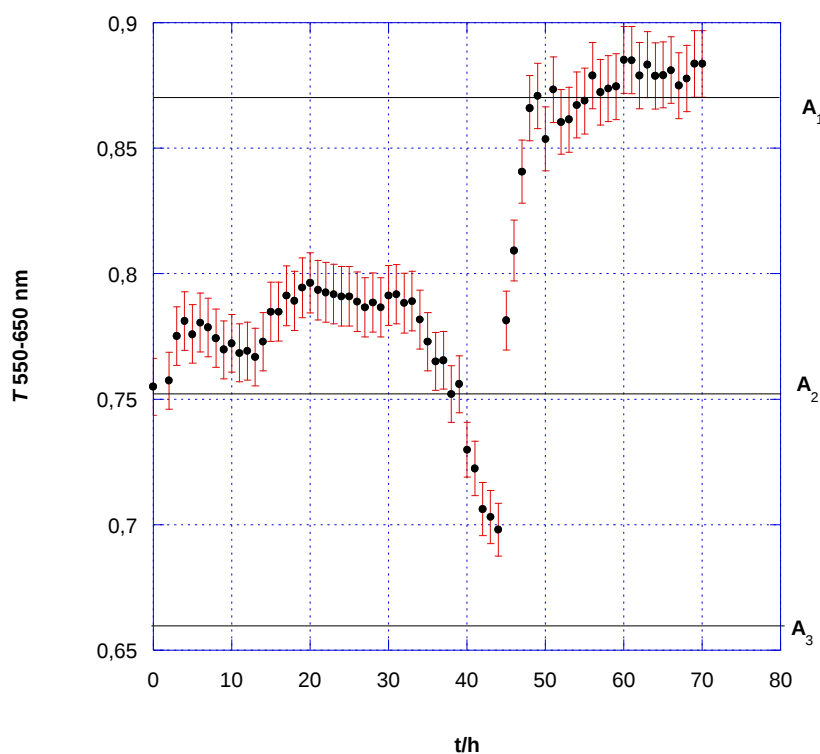


Figura 32. Decantación natural de la muestra A_2 durante 70 horas. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

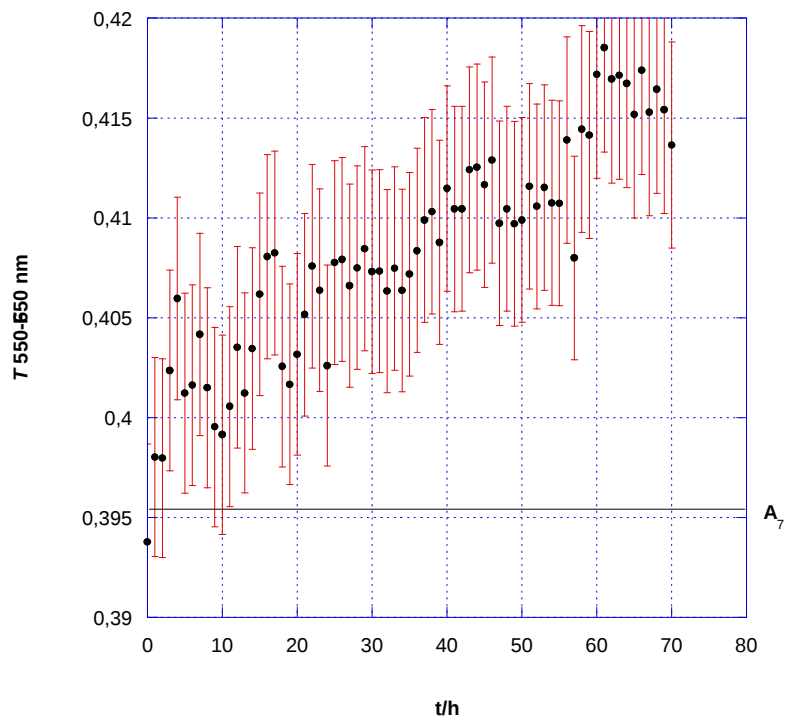


Figura 33. Decantación natural de la muestra A_7 durante 70 horas. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

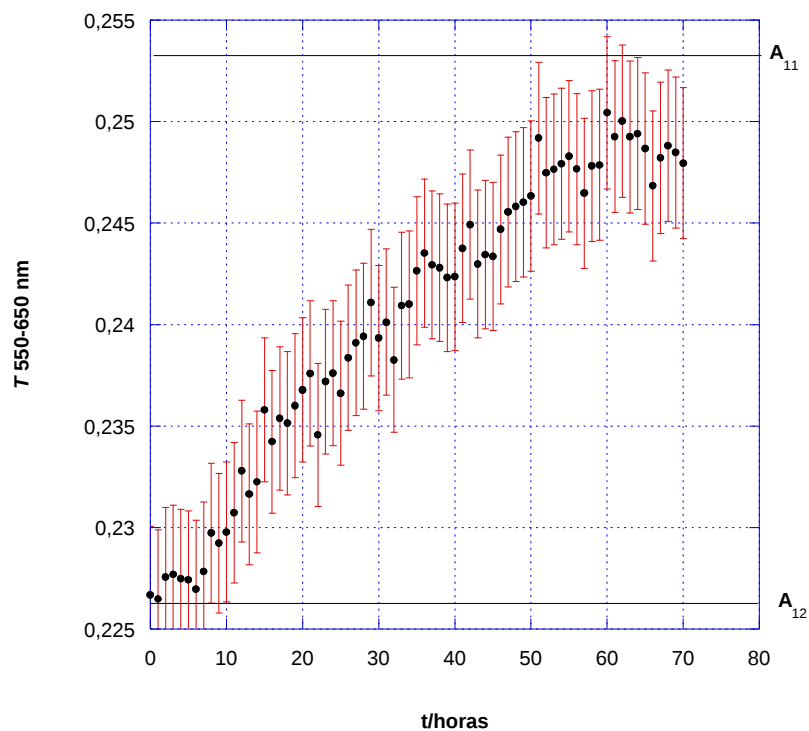


Figura 34. Decantación natural de la muestra A_{12} durante 70 horas. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

Se aprecia poco cambio en la transmitancia en periodos inferiores a 1 hora. Por otro lado, la muestra A_2 es la que más diferencia de transmitancia sufre, con un primer periodo en el que parece constante a un segundo periodo en el que la transmitancia aumenta ($t > 50$ horas).

La acusada disminución y posterior aumento de la transmitancia podría ser debido, como vimos en la muestra de látex, al paso de la muestra localizada en superficie por esa altura. Tras esto la concentración de partículas disminuye paulatinamente y la transmitancia aumenta.

Las muestras A_7 y A_{12} , quizá debido a la alta concentración, no presentan el proceso de la muestra A_2 para tiempos inferiores a 50 horas, sino que directamente sufren un aumento paulatino, pero muy lento, de la transmitancia.

Se espera una decantación mucho más rápida y, por tanto, un mayor cambio en la transmitancia, al forzar el proceso con un imán.

-3.3.b Decantación forzada

Gracias a la utilización de un imán de neodimio-hierro-boro de gran intensidad lográbamos decantaciones relativamente rápidas. Tenía forma cilíndrica y dimensiones 1 cm de diámetro y 4 mm de alto. Le colocamos pegado a la cubeta justo en la base.

Las medidas se realizaron durante 2 horas cada 2 minutos. Midiendo diferentes concentraciones y diferentes alturas fuimos capaces de ajustar el comportamiento a una ley empírica de la forma:

$$T(t) = m_1 + m_2(t)^{m_3} \text{ si } T < 1 \quad (28)$$

Este ajuste solo tiene validez para imanes que generen campos de la misma geometría que el considerado (ver figura 35) y con la misma disposición. Comúnmente son los más utilizados.

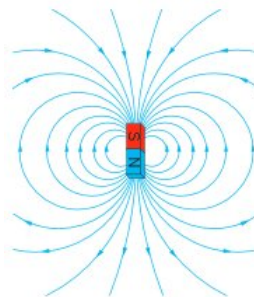


Figura 35. Líneas de campo magnético producido por el imán utilizado. [15]

Con las concentraciones A_2 , A_7 y A_{12} en la altura $h=10$ mm de la cubeta se obtuvieron las siguientes figuras con sus respectivos ajustes de la ecuación (28):

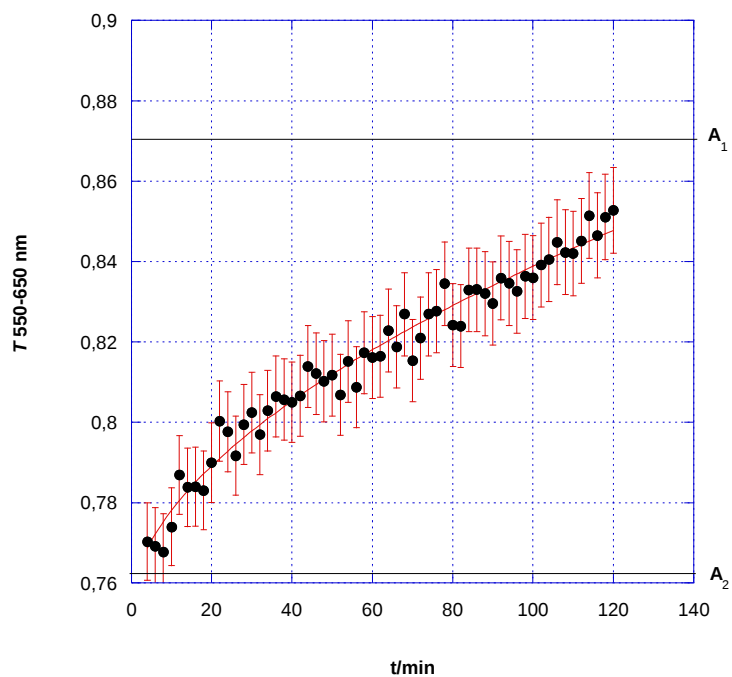


Figura 36. Decantación forzada de la muestra A_2 durante 2 horas a $h=10$ mm. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

	Value	Error
m1	0,754	0,006
m2	0,007	0,002
m3	0,55	0,06
R	0,98514	

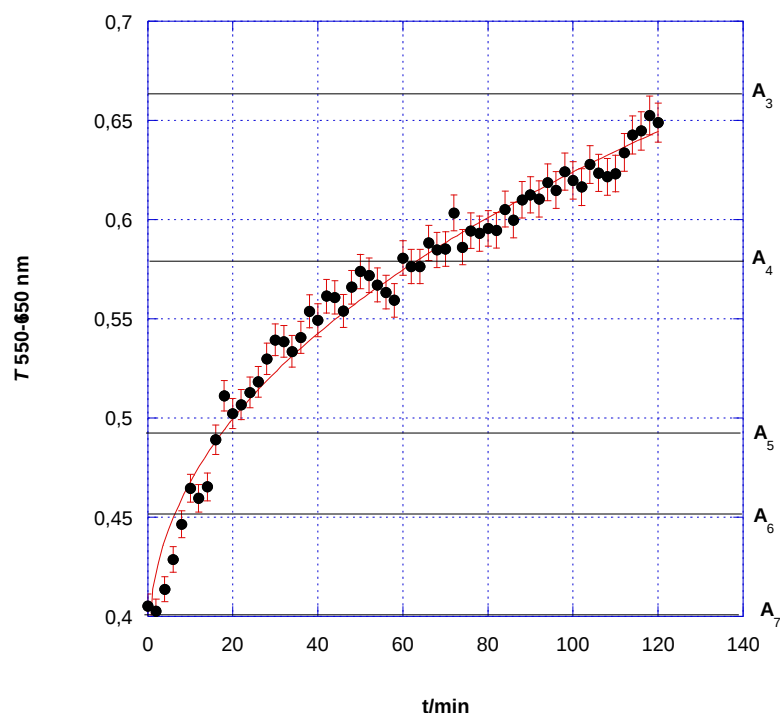


Figura 37. Decantación forzada de la muestra A_7 durante 2 horas a $h=10\text{mm}$. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

	Value	Error
m1	0,379	0,009
m2	0,032	0,005
m3	0,44	0,03
R	0,98732	

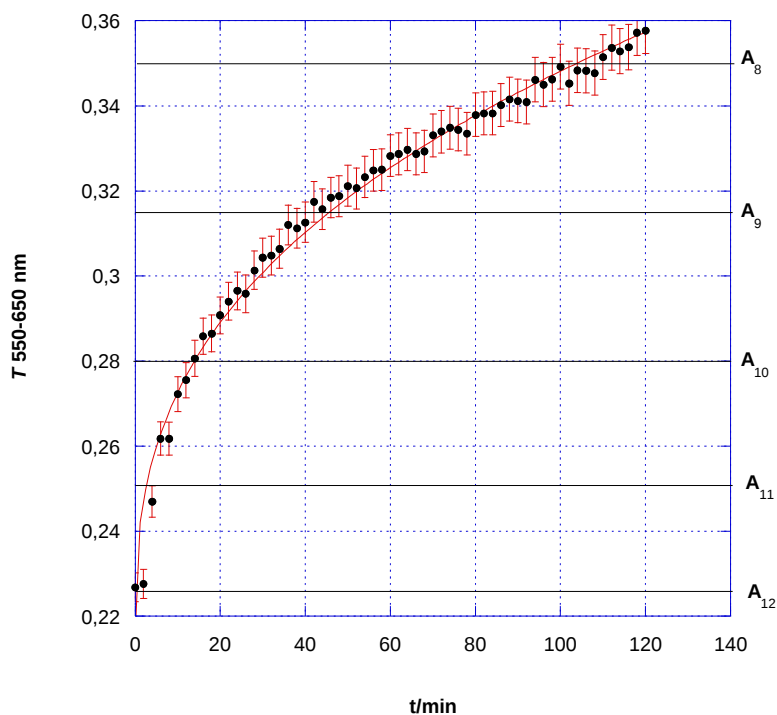


Figura 38. Decantación forzada de la muestra A_{12} durante 2 horas a $h=10\text{mm}$. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

	Value	Error
m1	0,216	0,004
m2	0,024	0,002
m3	0,370	0,016
R	0,99231	

Para este último caso de concentración A_{12} , se tomó una medida a la altura $h = 0$ mm para ver su comportamiento (figura 39). No se hizo con el resto de concentraciones ya que, como veremos posteriormente, no era necesario: la dinámica observada (ecuación 28) en las muestras sometidas a decantación forzada no variaba con la altura, dentro de nuestro rango de medida.

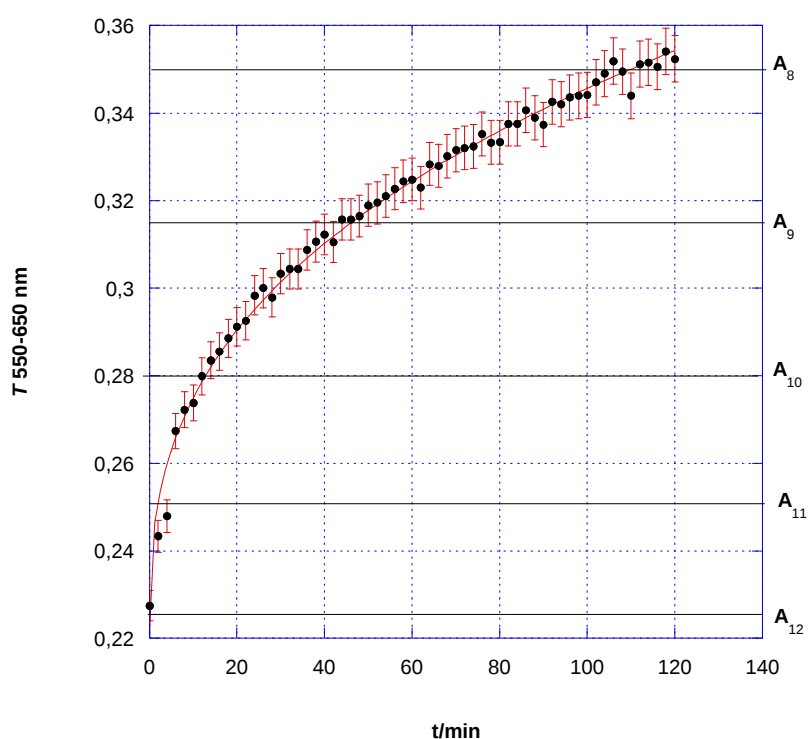


Figura 39. Decantación forzada de la muestra A_{12} durante 2 horas a $h=0$ mm. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. El error es del 1%.

	Value	Error
m1	0,222	0,002
m2	0,0225	0,0016
m3	0,369	0,012
R	0,99604	

Con el fin de ver si este ajuste era válido se realizó una medida hasta que la muestra hubiera decantado totalmente. Se trabajó con la muestra A_7 a altura $h=10$ mm. De este modo también se comprobó si el proceso era repetible.

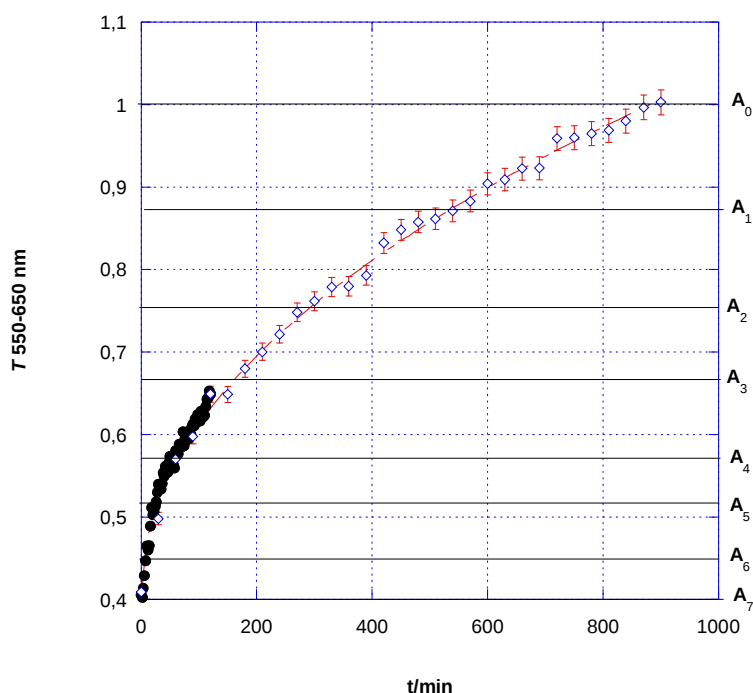


Figura 40. Decantación forzada de la muestra A_7 durante 12 horas a $h=10$ mm. Las líneas horizontales marcan la transmitancia para las diferentes concentraciones obtenidas en la figura 29. Los puntos en negro son los correspondientes a la figura 37. El error es del 1%.

Haciendo un ajuste con la ecuación 28 hasta donde alcanza el valor de transmitancia 1 se obtienen los siguientes valores para las constantes

	Value	Error
m1	0,402	0,008
m2	0,023	0,002
m3	0,480	0,013
R	0,99843	

La figura se comporta siguiendo los puntos ya obtenidos para la decantación de A_7 , además de obtenerse un buen ajuste a la ecuación 28.

Con los datos obtenidos, podemos analizar el comportamiento de todos los ajustes teóricos.

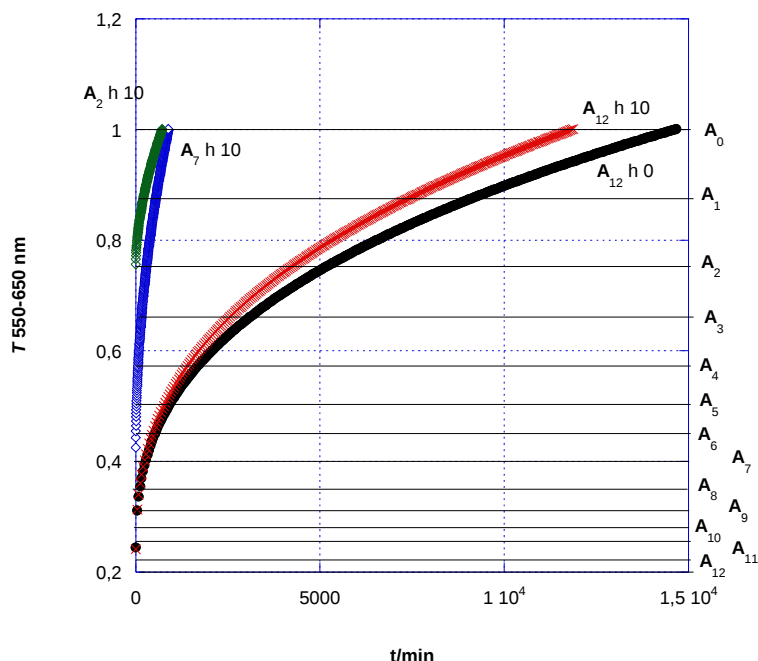


Figura 41. Ajustes teóricos obtenidos de: en verde, la figura 36; en azul, la figura 40; en rojo la figura 38 y en negro la figura 39.

En la figura 41 se observa, como es lógico, que para mayores concentraciones el tiempo de decantación es mayor. Por otro lado se observa que el tiempo necesario para decantar la concentración A_{12} es mayor cuanto menor altura, que concuerda con lo esperado.

Hay que indicar que un pequeño error en el coeficiente m_3 produce grandes variaciones en el ajuste. Se podría pensar, por lo tanto, que el tiempo de decantación de A_{12} está sobrestimado, sin embargo a la vista de su decantación natural (en tres días no ha cambiado apenas su transmitancia) el resultado obtenido es verosímil.

Por último, comparando la decantación natural con la forzada, notamos que la decantación se produce entre unas 20 veces y 1200 veces más rápido, de forma que, en primera aproximación, en procesos con decantación forzada podemos desestimar la decantación por procesos naturales.

Comentar que gracias a nuestro ajuste el comportamiento de la decantación forzada se muestra unívoco, esto es, el comportamiento es único para cada concentración y para cada altura. Haciendo un calibrado previo, con la medida experimental de la transmitancia de una muestra para dos instantes diferentes, somos capaces de saber la concentración inicial, el tiempo que lleva decantando, y el tiempo en el que se decanta totalmente.

Conclusiones

Para la realización de este trabajo se han puesto a punto dos montajes experimentales:

- Un dispositivo de medida de la luz difundida por partículas en suspensión, de forma que se pueda realizar una estimación de tamaños mediante la técnica de PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*). Se ha aplicado esta técnica a suspensiones de nanopartículas de magnetita. La gran diferencia de tamaños entre el radio real r y el hidrodinámico r_h concuerda con los resultados ya obtenidos en la bibliografía para partículas tan pequeñas como las nanopartículas de magnetita empleadas. Gracias a su medida en seco con la técnica de difracción de rayos X, podemos asegurar que el grupo ASP está fabricando nanopartículas ligeramente más grandes que las obtenidas en la bibliografía.

- Un sistema de medida de transmitancia de luz a través de una suspensión acuosa de nanopartículas, con sensibilidad espectral. A simple vista se aprecia que la muestra de nanopartículas de magnetita, que inicialmente tiene un color rojizo, se enrojece más con el aumento de concentración, por lo que el estudio espectral, que en principio es una complicación, resulta indicado. Mediante este segundo montaje se pudo determinar la concentración de partículas de magnetita a partir de la Transmitancia. Se obtuvo una expresión analítica para esta dependencia $T(C)$ basada en la Ley de Beer-Lambert, con una corrección que actúa para altas concentraciones (ecuación 26).

$$T(C) = e^{-(\sigma_{ini} - a.C).l.C}$$

El conocimiento de la dependencia $T(C)$ ha permitido estudiar concentraciones en distintos puntos de una muestra y en distintos instantes de tiempo, por lo que estas medidas han supuesto una herramienta para la medida, por métodos ópticos, de los procesos de decantación de partículas. Por supuesto, para nanopartículas de magnetita el movimiento Browniano asegura largos procesos de decantación natural incluso para su alta densidad ($\rho=5.2 \text{ g/cm}^3$). (Se observa que para partículas micrométricas de látex el tiempo de decantación era menor ya que, a pesar de tener una densidad similar a la del agua, el movimiento browniano las afectaba menos debido a su gran masa por partícula).

Del estudio de la decantación, con las ecuaciones 27 y 28, podemos sugerir una ecuación de descripción del proceso de la forma

$$T(C_0, t, h) \Rightarrow T(C_0, t) = 1.003 e^{-(3.15 - e^{0.31 \cdot C_0}) \cdot l \cdot C_0} + c \cdot (t)^d \quad (29)$$

con $0 < c < 1$ y $0 \leq T \leq 1$

Donde l es el espesor lineal de muestra en cm y $C_0 = C_{\text{inicial}} / 2.7066 \cdot 10^{-2}$ mg/ml

Dicha ecuación sería únicamente válida para la distribución de campo utilizada. Sin embargo, es de esperar que utilizando geometrías de campos como las mostradas en la figura 35 se obtengan dependencias con C , h y t similares a la anterior

Como se suponía, la utilización de imanes asegura una decantación mucho más rápida (podemos estimar tiempos dos órdenes de magnitud menor), lo que resulta favorable para la finalidad que se persigue (un proceso eficiente y dinámico de purificación de agua mediante el arrastre de las nanopartículas magnéticas)

Trabajo futuro

En primer lugar, la monitorización del tamaño de nanopartículas de magnetita a través de una técnica no invasiva como es el PCS permitiría determinar la eficiencia de adsorción del arsénico una vez hayan sido funcionalizadas. También ayudará a usar un tamaño óptimo de los tubos o canales usados por microfluídica.

En segundo lugar, sería muy interesante estudiar las posibilidades que ofrece la corrección a la ley de Beer-Lambert, además de mejorar la estimación de la concentración para valores altos.

El estudio de la decantación natural puede servir para estimar el tiempo de decantación para partículas de tamaño tan pequeño como las estudiadas, algo que es importante para saber a priori, si la decantación natural ha de ser tenida en cuenta o no en un determinado proceso.

Por último, el estudio de la decantación forzada servirá como preámbulo para el estudio con otras geometrías de campo magnético que aceleren aun más el proceso de decantación, y puede ser de utilidad para el diseño de los primeros prototipos.

Apéndice. Calculo de error.

- Error producido por la variación de intensidad de la lámpara:

Hemos determinado la dispersión, según la figura 16 en el 1%. Esto no es error experimental que se obtiene al medir con el espectrómetro donde la intensidad siempre se mantiene constante pero el error de este hace tener esa dispersión; el error del espectrómetro según la figura 14 es despreciable para la determinación del valor de la intensidad por el gran número de puntos considerados en el rango 550-650 (unos 330) con una pequeña dispersión del 2%.

La dispersión es directamente un error instrumental de la lámpara. La intensidad va cambiando en ese rango de valores.

Pero si hacemos la medida en un corto periodo de tiempo de unos 10 segundos, que era posible cuando no se ha usado el *recording*, y suponemos que la intensidad de la lámpara no ha variado, podemos reducir dicho error ζ según la fórmula:

$$\zeta = t_{n-1}(0.95) \cdot \delta = 2.95 \times 0.028 = 0.008 = 0.8\%$$

Donde $t_{n-1}(0.95)$ es el valor de la *t* de *student* con un intervalo de confianza del 95% (= 2.95) y δ es la desviación estándar (con una dispersión del 1% y 3 medidas, $\delta = 0.028$).

- Error producido por el instrumental de las pipetas.

Utilizando el ajuste correspondiente a la ecuación 27 por ser el más preciso, comprobaremos el error que se inducía por el error instrumental de las pipetas y le compararemos con el que ya teníamos de la lámpara.

Observando la figura 29, y escogiendo la zona cercana a A_1 (el segundo punto), donde tenemos mayor diferencia de transmitancia para un mismo incremento de concentración obtenemos, en el caso hipotético y menos favorable de que hayamos hecho una muestra A_{error}

$$A_{error} = \frac{9.8}{3001} M_0 = 2.6516 \times 10^{-2} \text{ mg/ml}$$

Que en concentración relativa respecto a A_{15} :

$$C_{rel} = \frac{A_{error}}{A_{15}} = 0.06533$$

Sustituyendo en la ecuación de ajuste con los valores de las constantes obtenidos en la figura 29, obtenemos una transmitancia que restándosela al valor de T para A_1 nos dará el error Δ .

$$\begin{aligned}\Delta &= T(0.06533) - T(0.0666) \\ &= 1.003 e^{-(3.15 - e^{0.31 \times 0.06533})0.06533} - 1.003 e^{-(3.15 - e^{0.31 \times 0.0666})0.0666} \\ &= 0.8711 - 0.8683 = 0.0028\end{aligned}$$

Lo cual supone el 0.3% de la transmitancia en dicha posición. Así pues, podemos elevar nuestro error del 0.8 % en el que estaba al 1.1 % para el caso de haber tomado 3 medidas para cada punto (para medidas de concentración), y un 1.3 % de error en el caso de no haberlo hecho (con el *recording* para medidas de decantación)

En ambos casos debemos redondear el error. Por lo que finalmente lo fijamos al al 1%

Bibliografía.

- [1] Arsenic in drinking water a global threat to health. annual meeting of the Royal Geographical Society 2007
- [2] Jing Sun, Shaobing Zhou et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles. Wiley InterScience 2006
- [3] Magnetic nanoparticle migration in microfluidic two-phase flow Liqun Wu, Yong Zhang, Moorthi Palaniapan, and Partha Roy JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 123909. 2009
- [4] Walther Tscharnuter. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing In Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000.
- [5] C. P Valdés et al. Observación y estudio del movimiento browniano utilizando la dispersión de luz láser. Revista colombiana de física, vol . 35, NO.1. 2003
- [6] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co., 1969, p 251-254
- [7] <http://life.nthu.edu.tw/~labcjw/BioPhyChem/Spectroscopy/pics/beersla2.gif>
- [8] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth-Heinemann, 1998.

- [9] J. M. Sanz. Polarimetría de sistemas difusores con microestructuras de difusión múltiple. Tesis doctoral UC.
- [10] Tomás Pérez Castañeda. Estudio de las propiedades hidrodinámicas de partículas esféricas en disolución Trabajo fin de carrera UC. 2008
- [11] Jesús Igea Romera. Caracterización de los materiales de construcción del Mudéjar aragonés. Diseño de nuevos morteros para su aplicación en restauración. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza. 2011
- [12] Andrea Vaccaro Light Scattering: Fundamentals. LS instruments. Modern Light Scattering Technologies. Fribourg. 2011
- [13] Ekaterina R. Gasilova. Colloidal Aggregates of Pd Nanoparticles Supported by Larch Arabinogalactan. The Journal of Physical Chemistry. Pag 2135-2141. 2013
- [14] C. De la Cruz, L. G. Fernández y M. P. Sánchez. Síntesis de nanopartículas híbridas de γ -alúmica y polimetilmetacrilato. Departamento de química, Universidad Nacional del Comahue. 2010
- [15] <http://platea.pntic.mec.es/~jmarti2/2Fisica/8-electromagnetismo.pdf>