



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDIO FISCOQUÍMICO ACERCA DE LA INTERACCIÓN ENTRE INTERRUPTORES MOLECULARES Y
MICELAS TUBULARES CONSTITUIDAS POR SURFACTANTES CATIÓNICOS O ZWITTERIÓNICOS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

NATALIA RINCÓN LONDOÑO

TUTOR PRINCIPAL

DR. ROLANDO C. CASTILLO CABALLERO
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. ANNA KOZINA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

DR. ROBERTO ZENIT CAMACHO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Para la persona que más amo
y que me enseñó a ir tras mis sueños: Mi madre.
Para mi familia por siempre estar a mi lado sin importar
la distancia.
Al feo por todo el apoyo moral y siempre escuchar mis quejas.*

Agradecimientos

Agradezco a la UNAM, al Instituto de Investigación en Materiales, al instituto de Física, a CONACYT por todo su apoyo y a todas las personas que compartieron su conocimiento conmigo. Ha sido una gran lección de vida.

Agradezco a mi tutor Dr. Rolando Castillo por orientarme durante todo este camino, por todo el conocimiento que me brindo y por todas las discusiones que teníamos sobre los resultados. A la Dra. Anna Kozina y Dr. Roberto Zenit, integrantes de mi comité tutor, por siempre tener la disposición de evaluar mi desempeño, por las discusiones y los consejos que siempre me dieron.

Agradezco a los compañeros del grupo de fluidos complejos del Instituto de Física por todo su apoyo y colaboración durante el desarrollo del este proyecto: M en C. Salvador Ramos Solórzano, M en C. Cristina Garza Lozano, Erick Guzmán Gómez, Dr. Antonio Tavera Vázquez, Virginia Carrasco Fadanelli, Ricky Frank López, Dra. Zenaida Briseño y un especial agradecimiento a la Dra. Atida Selmani por toda su ayuda, conocimiento brindado y amistad.

Agradezco al M en Q. Adrian Tapia Burgos por su gran ayuda en la síntesis de Azobencenos y a la Dra. Anna Kozina por permitirme realizar la síntesis en su laboratorio, además por siempre estar dispuesta a ayudarme.

Agradezco a la Dra. Beatriz Quiroz García por su labor en los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear. Agradezco a la Dra. Nuria Esturau Escofet por su guía y recomendaciones durante los experimentos de Resonancia.

Agradezco a los miembros de mi comité jurado por su disposición y evaluación: Dra. Patricia Goldstein, Dr. Raúl Esquivel, Dr. Luis Felipe del Castillo y Dr. Carlos Ignacio Mendoza.

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio fisicoquímico sobre la interacción entre micelas tubulares y diferentes derivados de azobencenos. El interruptor molecular incorporado en las micelas puede modificar la estructura de las micelas y proporcionar propiedades fotosensibles. Se estudiaron tres sistemas micelares, dos constituidos por surfactantes catiónicos y uno por surfactantes zwitteriónicos, a los cuales se les agregó un interruptor molecular. Además, se varió la concentración añadida del interruptor molecular en dos de los sistemas micelares. Se utilizaron diferentes técnicas experimentales con el fin de entender la estructura de las micelas y como fue modificada dicha estructura con la adición del interruptor molecular y la irradiación con luz UV. Todas las modificaciones estructurales se vieron reflejadas en cambios en las propiedades reológicas. Se llevó a cabo experimentos de resonancia magnética nuclear para estudiar los microambientes y las interacciones de los compuestos, lo cual ayudo a evidenciar la incorporación o no del interruptor en las micelas tubulares. Se realizaron espectros viscoelásticos junto con curvas de flujo, para obtener el comportamiento reológico de los sistemas. Todas las mediciones se llevaron a cabo antes y después de irradiar con luz UV. Se determinaron las longitudes características de las micelas tubulares gigantes antes de irradiar mediante microreología. Después de obtener los resultados se pudo observar que los sistemas no tuvieron una gran fotorespuesta debido a varias situaciones: 1) Al aumentar la concentración del interruptor molecular la longitud de contorno de las micelas disminuyó, obteniéndose micelas con baja población de azobencenos. Las longitudes características adicionales no varían significativamente con la adición de NaCl. La baja población de azobencenos no logró cambiar las propiedades reológicas de las micelas al ser irradiadas con UV. 2) En uno de los sistemas, un porcentaje del azobenceno agregado no se incorporó a la estructura micelar y la cantidad incorporada no fue suficiente para lograr una fotorespuesta. 3) Al incorporar bajas concentraciones de uno de los interruptores en un sistema micelar viscoso, el interruptor ocasionó que el sistema tuviera un comportamiento viscoelástico. Aunque los interruptores hacen parte de la estructura micelar, el sistema micelar no es fotosensible debido a los tiempos en la transición cis-trans.

Contenido

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	4
1. Introducción.....	7
2. Micelas tubulares Gigantes.....	12
2.1 Micelas.....	12
2.2 Factores que modifican la morfología y las condiciones termodinámicas.....	13
2.3 Comportamiento en bulto de las micelas tubulares.....	14
2.4 Comportamiento Maxwelliano de las micelas tubulares.....	17
2.5 Interruptores fotocromicos.....	22
3. Técnicas experimentales.....	25
3.1 Reología Mecánica.....	25
3.2 Reometría.....	26
3.3 Espectroscopía de onda difusa (DWS).....	31
3.4 Microreología.....	39
3.4.1 Obtención y evaluación de los datos experimentales.....	41
3.4.2 Determinación experimental de los valores de l^* y l_a	44
3.5 Resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN).....	45
3.5.1 Pulsos.....	52
3.5.2 2D-RMN, espectroscopia de correlación homonuclear (COSY).....	52
3.5.3 Espectroscopia de difusión (DOSY).....	53
4. Sección experimental.....	56
4.1 Materiales.....	56
4.2 Síntesis de 4-(4-trifluorometoxifenilazo)fenol y ácido 4-[4-(trifluorometoxifenilazo)fenoxi]undecanoico).....	56
4.3 Preparación de muestra.....	59
4.3.1 CTAB/NaSal/AzoCOO- sin y con sal.....	59
4.3.2 TDPS/SDS/AzoCOO-/NaCl 0.5 M.....	60
4.3.3 CTAB/NaSal/Azo-04.....	60
4.4 Irradiación con luz UV.....	60
4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	60
4.6 Espectroscopia UV-Vis.....	61
4.7 ^1H -NMR, ^1H - ^1H COSY y DOSY.....	61
4.8 Mediciones reológicas.....	61
4.9 Espectroscopia de onda difusa (DWS).....	61

5. Resultados y discusión.....	63
5.1 Sistema de CTAB/NaSal sin y con NaCl (Cz=80mM, R=0.5) variando la concentración de AzoCOO- 0, 5, 10, 15 y 20 mM.....	63
5.1.1 Isomerización trans-cis.....	63
5.1.2 Imágenes de SEM.....	64
5.1.3 ¹ H-RMN y ¹ H- ¹ H COSY.....	64
5.1.4 Reología Mecánica.....	69
5.1.5 Microreología.....	74
5.1.6 Curvas de flujo.....	82
5.2 Sistema de TDPS/SDS (Cz=46 mM, R=0.5) variando la concentración de AzoCOO- 0, 5, 10, 20 y 30 mM con 0.5 M de NaCl.....	86
5.2.1 Reología Mecánica.....	86
5.2.2 Microreología.....	90
5.2.3 Curvas de flujo.....	93
5.2.4 ¹ H-RMN y DOSY.....	95
5.3 Sistema de CTAB/NaCl (Cz=60 mM, R=0.33) con 10 mM de Azo04.....	101
5.3.1 Isomerización trans-cis-trans.....	101
5.3.2 Reología Mecánica.....	102
5.3.3 Espectroscopia UV-Vis de sistemas micelares.....	105
5.3.4 ¹ H-RMN y ¹⁹ F-RMN.....	106
6. Conclusiones y perspectivas para el futuro.....	113
7. Publicaciones.....	115
8. Referencias.....	116

1. Introducción

Actualmente se conocen sistemas auto ensamblados, algunos de los cuales están constituidos por surfactantes. Los surfactantes poseen una parte hidrofílica (cabeza iónica o no iónica) y otra hidrofóbica (cadena carbonada). Cuando la concentración de los surfactantes está por arriba de la concentración micelar crítica (CMC, siglas en inglés), se forman agregados esféricos conocidos como micelas esféricas. Una transición de micelas esféricas a cilíndricas puede ser inducida por un incremento en la concentración del surfactante, aumento de temperatura o por la adición de un co-surfactante, todo esto puede ocasionar un cambio en el empaquetamiento de los surfactantes. Las micelas pueden tener diferentes tipos de estructuras, tales como: esferas, vesículas, lamelas o tubulares gigantes las cuales pueden formar redes. La estructura puede explicarse mediante el modelo geométrico de empaquetamiento de los surfactantes (Israelachvili, 1992).

Cuando las micelas cilíndricas son muy largas y flexibles comúnmente se les llaman micelas tubulares gigantes. Estas micelas poseen una curvatura mayor en los extremos que en la parte cilíndrica. La curvatura está determinada por el empaquetamiento eficiente de los surfactantes en los agregados, lo cual da una estructura preferencial. La energía de los agregados se reduce cuando la curvatura es uniforme, principalmente por la formación de estructuras lineales, como las micelas tubulares. Sin embargo, la entropía de los sistemas introduce un grado de aleatoriedad a través de la flexibilidad de las micelas, los extremos finales de las micelas y los puntos de ramificación. Los extremos finales de la micela incrementan el número de micelas en un sistema, mientras los puntos de ramificación aumentan el número posible de configuraciones. La ganancia entrópica asociado a los extremos finales de las micelas es más importante que la de los puntos de ramificación. Cuando la energía de rompimiento de las micelas (energía necesaria para crear dos nuevos extremos finales desde una micela tubular) es alta, las micelas lineales pueden ser muy largas. Si la energía de rompimiento baja, las micelas se hacen más cortas aumentando el número de micelas y la entropía del sistema aumenta (Dan & Safran, 2006; Vogtt, et al., 2017). La

longitud de las micelas puede ser modificada con la temperatura o adicionando algún tipo de sal para modificar la fuerza iónica del medio, ya que se produce un cambio en el empaquetamiento de los surfactantes.

Los sistemas de micelas tubulares gigantes poseen propiedades reológicas muy interesantes, como lo es un comportamiento viscoelástico y altos valores de viscosidad. Las micelas tubulares han sido usadas en el campo petrolífero, en la reducción de arrastre y en la fabricación de productos para el hogar (Yang, 2002). Actualmente se han reportado sistemas de micelas tubulares con interruptores moleculares incorporados en su estructura, los cuales se conocen como micelas fotosensibles. Algunos de los interruptores usados son derivados de azobenceno y derivados cinámicos, que cambian de conformación espacial al ser expuestos a la luz UV. Las micelas tubulares fotosensibles se encuentran entre los llamados materiales inteligentes (Wang, et al., 2016; Feng, et al., 2013), ya que presentan una respuesta rápida a la luz. Esta respuesta puede cambiar las propiedades reológicas de las soluciones micelares. La luz es un estímulo no invasivo, de bajo costo y puede ser dirigida a una ubicación espacial precisa (Huang, et al., 2014).

Los compuestos de azobenceno poseen una transición trans-cis al ser irradiados con luz UV. Cuando se exponen a una fuente de luz visible o calor, la transición cis-trans es acelerada, pero en oscuridad puede ser más lenta. La velocidad de la transición cis-trans depende fuertemente de los sustituyentes de los anillos aromáticos. La transición conlleva cambios en el momento dipolar de la molécula. El isómero trans no posee momento dipolar, por el contrario, el cis-azobenceno sí. La distancia entre los dos carbonos de la posición 4 en los anillos aromáticos va desde 9 angstrom en el isómero trans a 5.5 angstrom para el isómero cis, de igual forma el ángulo cambia de $\sim 180^\circ$ a $\sim 60^\circ$, como se observa en la figura 1 (García-Amorós & Velasco, 2012; Merino & Ribagorda, 2012).

Cuando es embebido un derivado de azobenceno en un sistema de micelas, este podría adquirir propiedades fotosensibles. La isomerización del interruptor puede modificar el empaquetamiento de los surfactantes y derivar en una transición estructural de las micelas. Como consecuencia de la modificación estructural, las propiedades reológicas cambiarían y podrían ser sintonizadas acorde al tiempo de exposición a la luz. Por lo anterior, este tipo de sistemas ha despertado un gran interés en la comunidad científica ya que podrían ser usadas en varias

aplicaciones tales como: la auto-organización y desagregación de nano-transportadores, liberación controlada de medicamentos (Tomatsu, et al., 2011; Biswas, et al., 2016), motores moleculares (Yamada, et al., 2008), modificación del mojado de superficies (Hu, et al., 2016), almacenamiento en dispositivos opto-electrónicos (García-Amorós & Velasco, 2012).

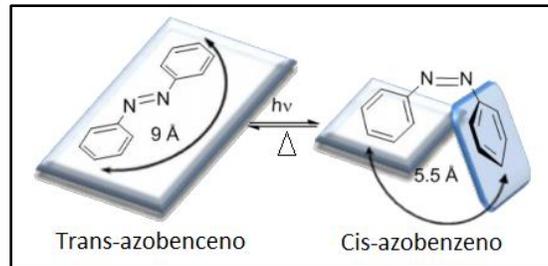


Figura 1. Transición del Azobenceno al ser expuesto a la luz UV (imagen tomada de Merino et al. (2012)).

Debido al potencial de los sistemas fotosensibles para aplicaciones futuras, se han realizado diversas investigaciones con el fin de entender cómo los interruptores moleculares modifican las estructuras micelares y cómo esto se ve reflejado en el cambio de las propiedades reológicas cuando son expuestos a la luz UV. Oh et al., (2013) y Bi et al., (2015) reportaron sistemas fotosensibles obtenidos a partir de surfactantes catiónicos y un derivado de azobenceno. Cuando fueron expuestos a luz UV, el primer sistema tuvo un cambio estructural, pasando de vesículas a micelas tubulares, mientras el otro sistema aumentó la longitud de las micelas tubulares. Como resultado de los cambios estructurales se obtuvo un aumento en la viscosidad y un comportamiento viscoelástico. Se reportó un sistema de micelas tubulares fotosensible compuesto por un surfactante catiónico, una sal hidrofóbica y un derivado de azobenceno con un grupo amonio. Este sistema mostró una disminución de la viscosidad límite (viscosidad a velocidad de deformación cuando se aproxima a cero, η_0) cuando se irradió con luz UV, debido a una disminución en la longitud de contorno de las micelas tubulares (Sakai, et al., 2005). Un comportamiento similar se observó en un sistema, el cual tenía un azobenceno con dos grupos carboxílicos (Yang & Zhao, 2016). Un sistema viscoelástico compuesto por un derivado de azobenceno con surfactantes catiónicos, al ser irradiado con UV mostró un comportamiento

viscoso (Yan, et al., 2014). Un comportamiento opuesto se observó en un sistema de surfactantes catiónicos con un azobenceno, el cual tenía en uno de sus extremos una cadena de 4 carbonos y en el otro un acetato (Takahashi, et al., 2013). Se han presentado muchos trabajos con diferentes surfactantes catiónicos y variando los sustituyentes de los azobencenos, los cuales se han enfocado en estudiar el cambio de las propiedades reológicas después de irradiar con luz UV. Un reporte de micelas tubulares constituidas por surfactantes aniónicos y derivados de azobenceno con un grupo imidazol, presentó un cambio de viscoelástico a viscoso al ser irradiado (Lu, et al., 2013).

Cuando es embebido un interruptor molecular en micelas, se espera obtener un sistema fotosensible, pero se han reportado casos en los que esto no ocurre (Pereira, et al., 2010; Tu, et al., 2019). Este proyecto se enfocó a estudiar la interacción entre interruptores moleculares y sistemas de micelas tubulares gigantes conocidos. El trabajo tiene como objetivo entender cómo los interruptores están embebidos en las micelas y si tener al interruptor embebido es condición suficiente para obtener sistemas fotosensibles o hay otros factores que pueden afectar dicho resultado. Para llevar a cabo el estudio, se obtuvieron tres sistemas, los cuales están constituidos por: 1) surfactante catiónico con una sal hidrotópica, este sistema se estudió sin y con adición de cloruro de sodio para cambiar la fuerza iónica del medio; 2) Surfactante zwitteriónico, surfactante aniónico con adición de cloruro de sodio. Al sistema (1) y (2) se le adicionó el mismo derivado de azobenceno variando la concentración. La interacción de este interruptor con los dos sistemas micelares se observará, así como el efecto de la concentración del interruptor sobre la estructura de la micela y la fotorespuesta del sistema. También al sistema (1), se le adicionó un derivado de azobenceno el cual tiene un grupo trifluormetilo en uno de sus extremos, de igual manera, se estudiará el efecto del interruptor sobre la estructura micelar y la fotorespuesta del sistema.

Las interacciones intermoleculares entre los surfactantes y los derivados de azobenceno se estudiarán mediante ^1H -RMN, ya que el desplazamiento químico puede reflejar los cambios del microambiente de los compuestos. Los espectros permitirán saber si el azobenceno fue incorporado a las micelas y si una vez incorporado presenta isomerización trans-cis al ser irradiado con luz UV. El comportamiento viscoelástico de las micelas sin y con adición de azobenceno se estudiaron mediante reología, las mediciones se realizaron antes y después de

irradiar con luz UV. Antes de irradiar, la longitud de contorno de las micelas, así como las longitudes características fueron obtenidas por microreología, con el fin de observar los cambios en las longitudes como consecuencia de la concentración de azobenceno añadida a los sistemas. Las longitudes características de las redes micelares que se midieron fueron: la longitud de enredamiento, la longitud de persistencia, el tamaño de malla y la longitud de contorno.

Todos estos experimentos permitirán entender cómo interaccionan los derivados de azobenceno y las micelas tubulares, y qué cambios causa la adición de los interruptores en la estructural micelar inicial y cómo se relacionan estos cambios en la eficiencia de la fotorespuesta del sistema.

2. Micelas tubulares gigantes

2.1 Micelas:

La parte hidrofílica de un surfactante puede ser aniónica (fosfatos, sulfatos, etc.), catiónica (amonio cuaternario), no iónica (etoxilatos) o zwitteriónica (carga negativa y positiva en su estructura) y la parte hidrofóbica está compuesta por cadenas carbonadas. Esta característica estructural hace que los surfactantes se auto-ensamblen en agregados supramoleculares en medio acuoso. El tamaño y forma de los agregados depende de la geometría de los surfactantes, concentración y de condiciones fisicoquímicas tales como la temperatura y fuerza iónica del medio. Una predicción sobre la forma de los agregados puede darse por la curvatura espontanea o el factor de empaquetamiento. El factor empaquetamiento se define como $(v/l_c)a_0$, donde v es el volumen de la cadena carbonada, l_c la longitud total y a_0 es el área por molécula en la interfase surfactante-agua (Israelachvili, 1992), esto es ilustrado en la figura 2.1.1.

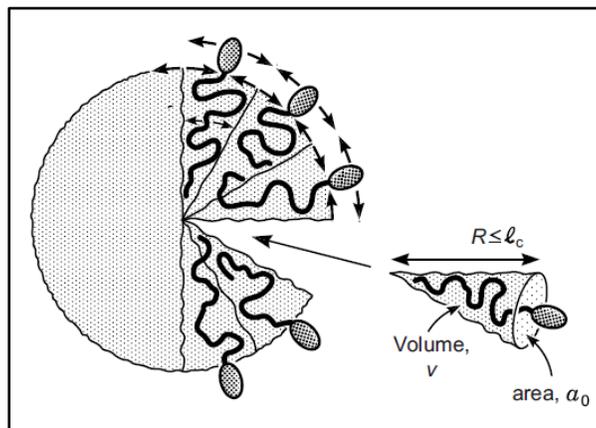


Figura 2.1.1. Parámetros del factor de empaquetamiento (tomado de Israelachvili et al. (2011)).

Dependiendo del valor del factor de empaquetamiento se puede predecir la forma de los agregados. La relación de los valores y la forma se muestran en la figura 2.1.2.

Se ha reportado que la adición de co-surfactantes, sal o sales hidrotropicas modifican el empaquetamiento del surfactante y como consecuencia la morfología o longitud de las micelas (Dreiss, 2007).

Hoy en día las micelas no solo están formadas por surfactantes convencionales, también se encuentran micelas constituidas por copolímeros de bloque, péptidos-anfifilos, complejos con ciclodextrinas, lípidos, entre otros (Dreiss, 2007).

2.2 Factores de modifican la morfología y las condiciones termodinámicas:

Cuando la concentración de surfactante está por encima de la concentración micelar critica (CMC), los surfactantes se agregan en micelas esféricas reduciendo la entropía. La curvatura interfacial se establece por la curvatura espontanea de los surfactantes, pero la entropía puede estabilizar otras estructuras o defectos. Una transición de micelas esféricas a cilíndricas puede ser inducida por un incremento de la concentración del surfactante o temperatura, ya que esto produce un cambio en el empaquetamiento.

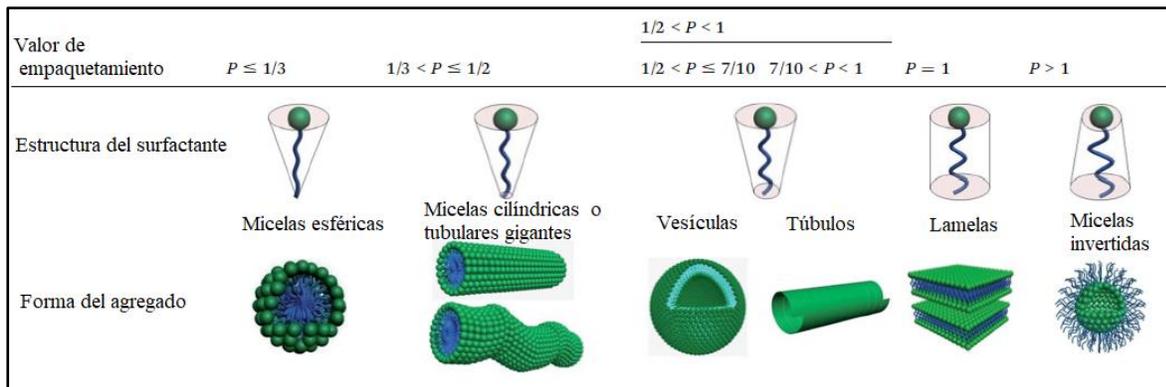


Figura 2.1.2. Forma de los agregados predicho por el factor de empaquetamiento (tomado de Song et al., (2014)).

La energía de los agregados cilíndricos es reducida por la formación de estructuras lineales muy elongadas conocidas como micelas tubulares gigantes, ya que la curvatura es uniforme en la parte

cilíndrica. Las regiones con diferente curvatura introducen dos tipos de defectos: los extremos finales de las micelas y los puntos de ramificación. Estos defectos introducen un grado de aleatoriedad a los sistemas, produciendo una penalización energética. La forma de reducir la energía del sistema es disminuir el número de extremos finales, o sea aumentar la longitud de las micelas lineales (Dan & Safran, 2006). El balance entre la energía de rompimiento (energía necesaria para formar dos nuevos extremos finales como resultado del rompimiento de la micela) y la entropía del sistema define la longitud de las micelas. Sí se reduce la energía de rompimiento, se favorece la rotura de las micelas elongadas en cilindros más cortos.

En la teoría de campo medio de Cates y Candau (1990), la longitud de contorno (L_c) está relacionada con la energía de rompimiento de las micelas (F_{sc}), dada por la siguiente ecuación:

$$L_c \sim \phi^{1/2} \exp\left(\frac{F_{sc}}{2K_b T}\right) \quad (1)$$

donde ϕ es la fracción de volumen del surfactante, K_b es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La fórmula es válida para sistemas neutros o altamente apantallados electrostáticamente. Actualmente, se ha reportado la adición de un término entrópico a F_{sc} , ya que el rompimiento conlleva una reorganización tras la formación de nuevos extremos finales de la micela. La introducción de TS_{sc} permite obtener longitudes de contorno más realistas y consistentes. Entonces, la energía libre de rompimiento se escribe como: $F_{sc} = H_{sc} - TS_{sc}$ (Vogtt, et al., 2017; Jiang, et al., 2018; Couillet, et al., 2004).

2.3 Comportamiento en bulto de las micelas tubulares.

La característica viscoelástica de las soluciones micelares surge por el entrecruzamiento entre las micelas tubulares, esto ocurre por arriba de la concentración de traslape (C^*) (Figura 2.3.1). C^* , es la concentración de surfactante (C) en la cual las micelas tubulares individuales empiezan a superponerse entre ellas. Cuando $C < C^*$ se dice que el sistema está en un régimen diluido. Si $C > C^*$ el sistema se encuentra en el régimen semi-diluido.

En el régimen diluido (ver figura 2.3.1) las micelas se comportan muy parecido a un fluido newtoniano con una viscosidad (η) independiente de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). En el

régimen semi-diluido la viscosidad limite (η_0) aumenta alrededor de 6 órdenes de magnitud en comparación con la viscosidad del solvente. Usualmente la viscosidad muestra un adelgazamiento cuando se aplica una deformación, esto se atribuye al alineamiento de las micelas tubulares en el fluido. La figura 2.3.2 A) muestra el comportamiento de adelgazamiento en un sistema de CTAB/NaSal. Por otro lado, si observamos la respuesta del esfuerzo cortante (σ) cuando se incrementa la velocidad de deformación, la curva muestra una meseta debido a la aparición de estructuras inducidas por la deformación, (Feng, et al., 2015) donde el sistema de micelas tubulares presentan una coexistencia entre como si fueran fases de no-equilibrio. La coexistencia se caracteriza por la formación de bandas en la dirección del flujo, como se muestra el recuadro de la figura 2.3.2 A).

Otra característica de una solución micelar en el régimen semi-diluido, es que al aplicar sobre el fluido una deformación sinusoidal con una amplitud pequeña y a frecuencias bajas e intermedias, se obtendrá el módulo elástico ($G'(\omega)$) y viscoso ($G''(\omega)$) como respuesta a la deformación. Una ilustración de un comportamiento viscoelástico se muestra en la figura 2.3.2 B).

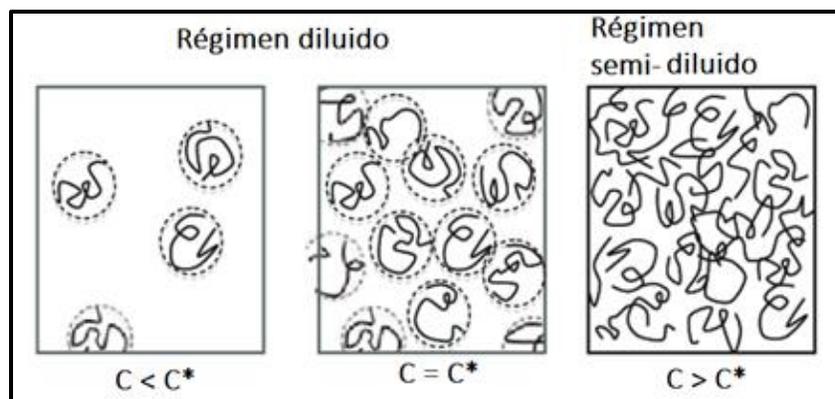


Figura 2.3.1. Evolución de un sistema micelar dependiendo de la concentración del surfactante (C), donde las micelas tubulares individuales ($C < C^*$) pasan a entrecruzarse hasta formar redes (tomada de (Chu, et al., 2010)).

El comportamiento viscoelástico de las soluciones micelares es similar al de las soluciones poliméricas, aunque se diferencian porque los primeros son sistemas dinámicos, estos se conocen

como polímeros vivientes. Cuando se aplica sobre las soluciones micelares una deformación a frecuencias bajas e intermedias, el estrés de las micelas tubulares relaja temporalmente en forma exponencial, con un tiempo característico de relajación (τ_0), lo que define a un fluido Maxwelliano ($G = G_0 e^{-t/\tau_0}$). Para tener indicio de que un sistema tiene micelas tubulares con un comportamiento Maxwelliano (un tiempo característico de relajación), se grafica $G''(\omega)$ vs $G'(\omega)$ y debe obtenerse un semicírculo como se muestra en el recuadro de la figura 2.3.2 B), esto se explicará más ampliamente en la siguiente sección.

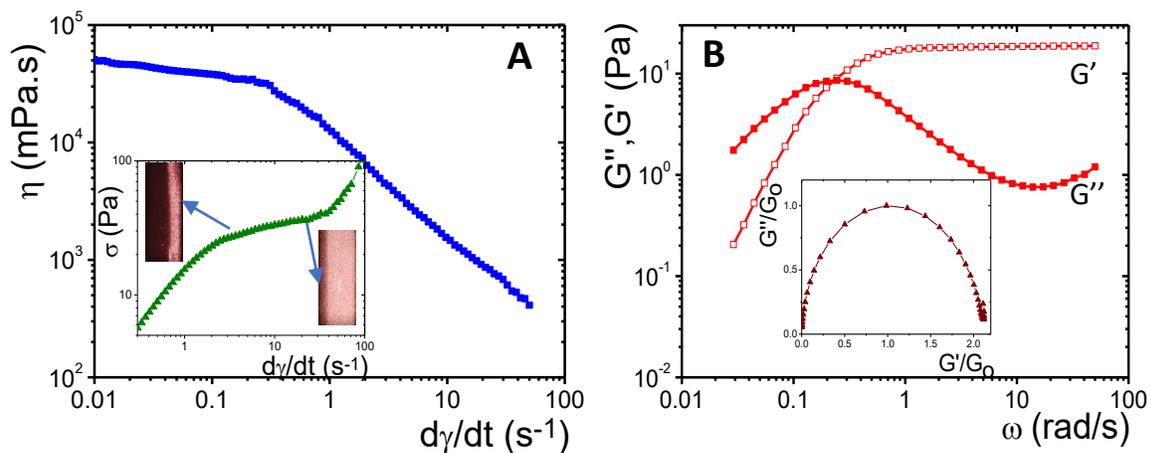


Figura 2.3.2. Micelas tubulares de CTAB/NaSal en un régimen semi-diluido, A) Viscosidad vs $\dot{\gamma}$ con un comportamiento adelgazante y el recuadro presenta una gráfica de σ vs $\dot{\gamma}$, donde la meseta del esfuerzo cortante ($\sigma = \sigma_p$) se exhibe entre dos velocidades de cizallamiento y se muestran dos imágenes donde se observa la formación de bandas en la meseta. B) Patrón típico de respuesta viscoelástica cuando el sistema es sometido a un movimiento oscilatorio y el recuadro muestra el diagrama Cole-Cole (semicírculo) con un comportamiento Maxwelliano.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que las propiedades reológicas dependen de la estructura de la malla que forman las micelas, la cual tiene longitudes características, las de mayor interés son L_c , longitud de entrecruzamiento (l_e), longitud de persistencia (l_p) y el tamaño de la malla (ξ). La figura 2.3.3 muestra L_c como la longitud total de una micela, l_e la distancia entre dos entrecruzamientos en una micela, l_p la longitud en la que la micela es rígida, ξ es el tamaño de la malla formada por las micelas. Otra longitud de menos interés es el diámetro de la micela, el cual

está asociado con la longitud de la cadena del surfactante, pero es independiente de la concentración del surfactante.

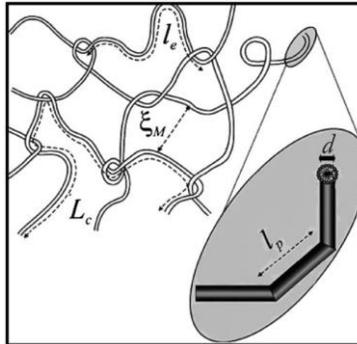


Figura 2.3.3. Representación de las longitudes características de un sistema de micelas tubulares (tomada de (Schubert, et al., 2003)).

2.4 Comportamiento Maxwelliano de las micelas tubulares.

La característica viscoelástica de las soluciones micelares surge cuando se empiezan a sobreponer las micelas para formar redes como se ha mencionado anteriormente. Estas micelas se encuentran en equilibrio dinámico donde constantemente se están rompiendo y recombinando. Si se aplica una deformación, el sistema tiende a llegar nuevamente al equilibrio en un tiempo determinado. Los trabajos pioneros que describen el comportamiento reológico de las micelas fueron realizados por Cates et al., (1987; 1990; 1992) y Hoffmann et al., (1988; 1994).

El comportamiento reológico de soluciones micelares viscoelásticas es descrito por un modelo mecánico a frecuencias bajas e intermedias, llamado modelo de Maxwell, el cual tiene una componente elástica y una componente viscosa, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}\tau_0}{\eta} + \frac{\sigma}{\eta}, \quad (2)$$

si el tiempo de relajación tiende a cero, el material se comporta como un fluido viscoso quedando la ec. (2) como $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ donde η es la viscosidad y σ es el esfuerzo. Si el tiempo de relajación tiende a ∞ , el material se comporta como un material elástico quedando la ec. (2) como $\sigma = G_0\gamma$

después de integrar, donde γ es la deformación y $G_0 = \eta/\tau_0$. Al resolver la ec. (2) para σ , obtenemos el siguiente resultado para el esfuerzo:

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t G_0 e^{-\frac{(t-t')}{\tau_0}} \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (3)$$

Escribiendo la ec. (3) con un argumento más formal, el principio de superposición de Boltzmann, el cual establece que el esfuerzo total depende de todos los esfuerzos aplicados anteriormente. El esfuerzo es linealmente proporcional a la velocidad de deformación y al módulo de relajación el cual es una función de decaimiento $G(t - t')$. Como resultado se obtiene:

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t G(t - t') \dot{\gamma}(t') dt' = \int_0^{\infty} G(s) \dot{\gamma}(t - s) ds, \quad \text{donde } s = t - t'. \quad (4)$$

Comparando la ec. (3) y (4), se obtiene el módulo de relajación:

$$G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}}. \quad (5)$$

La ecuación (5) muestra que el módulo de relajación tiene un comportamiento exponencial con un tiempo característico de relajación. Este comportamiento es típico en las micelas tubulares.

Las propiedades reológicas de un sistema viscoelástico se obtienen aplicando una deformación sinusoidal variando la frecuencia angular (ω). La deformación aplicada no destruye la estructura de la muestra, pero si produce un esfuerzo el cual relaja a un tiempo característico. El módulo complejo puede obtenerse mediante la transformada unilateral de Fourier del módulo de relajación, $G^*(\omega) = i\omega F\{G(t)\}$. El módulo complejo representa la respuesta total del sistema a una deformación sinusoidal, se define como: $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$. $G'(\omega)$ es el módulo elástico o de almacenamiento y $G''(\omega)$ es el módulo viscoso o de pérdida.

Para fluidos Maxwellianos con un tiempo característico de relajación, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ están dados por las siguientes expresiones:

$$G'(\omega) = \frac{G_0 \omega^2 \tau_0^2}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (6); \quad G''(\omega) = \frac{G_0 \omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (7)$$

donde G_0 es llamado el módulo de corte, este se obtiene del cruce entre la $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ (ver figura 2.3.2 B). En el cruce, igualando la ec. (6) y (7) se obtiene que $\tau_0 = 1/\omega_c$, donde ω_c es la frecuencia en el punto de cruce. Sustituyendo $\tau_0 = 1/\omega_c$ en la ec. (6) y (7), se obtiene que $G_0 = 2G'(\omega_c) = 2G''(\omega_c)$.

A partir de las ec. (6) y (7), resulta:

$$G''^2 + \left(G' - \frac{G_0}{2}\right)^2 = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2, \quad (8)$$

esto significa que para materiales viscoelásticos con comportamiento Maxwelliano, la gráfica $G''(\omega)$ vs $G'(\omega)$ da un semicírculo, esta se conoce como diagrama Cole-Cole (ver recuadro de figura 2.3.2 B).

El relajamiento del esfuerzo en micelas tubulares se describe por dos mecanismos: 1) reptación, donde la micela con longitud L_c reptan (se mueve como serpiente) para salir del tubo hipotético creado por micelas vecinas (ver figura 2.4.1 A). 2) Rompimiento-recombinación, donde ocurre el rompimiento de la micela de longitud L_c a una cierta altura, posteriormente las partes finales de la micela reptan para recombinarse aleatoriamente cada una con el final de una micela vecina (ver figura 2.4.1 B). Cada mecanismo de relajación toma tiempo en llevarse a cabo, el cual depende fuertemente del sistema. El tiempo de reptación (τ_r) es el tiempo que le toma a la micela tubular salir del tubo hipotético inicial y el tiempo de rompimiento-recombinación (τ_b) es el tiempo promedio que toma la cadena de longitud promedio L para dividirse y recombinarse hasta salir del tubo inicial (Cates, 1987). Cuando $\tau_b \gg \tau_r$, el mecanismo de relajación del esfuerzo será por reptación y las micelas se comportarán como un polímero polidisperso con un tiempo de relajación $\tau_0 \approx \tau_r$. En este caso, el esfuerzo cortante que depende del tiempo y de la velocidad de deformación, decae de una manera exponencial acorde a (Ezrahi, et al., 2006):

$$\sigma(t, \dot{\gamma}) \sim \sigma_0(\dot{\gamma}) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0}\right]. \quad (9)$$

Si $\tau_b \ll \tau_r$, las micelas relajarán el esfuerzo mediante el mecanismo de rompimiento-recombinación. El esfuerzo tendrá un decaimiento exponencial (ver ec. (5)) con un tiempo característico de relajación el cual está dado por: $\tau_0 \approx (\tau_b \tau_r)^{1/2}$ (Cates, 1987).

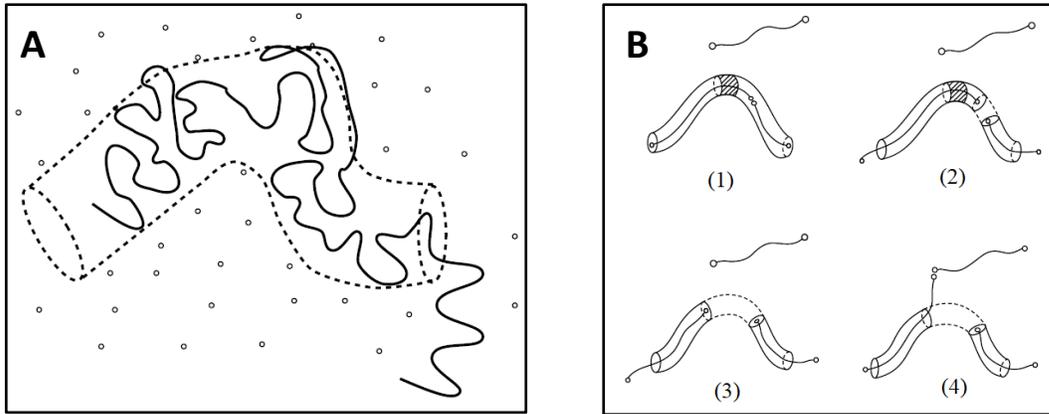


Figura 2.4.1. Representación gráfica de la relajación del esfuerzo por dos mecanismos: A) por reptación, donde las micelas reptan para salir del tubo hipotético creado por sus vecinos. B) por rompimiento-reptación, las micelas se rompen (2) y reptan (3) para recombinarse aleatoriamente con una micela vecina (4). (tomada de (Cates & Fielding, 2007)).

Turner y Cates (1991) propusieron calcular τ_b y τ_r mediante el uso del diagrama Cole-Cole. Primero se ajusta un semicírculo a los datos experimentales, tomando como guía los datos a la izquierda del máximo. Una línea tangente con una pendiente -1 es extendida desde los datos experimentales a la derecha hasta $G''(\omega)/G_0$. El corte de la recta con $G''(\omega)/G_0$ lo llamaremos G_e . Teniendo el diámetro del semicírculo ajustado (G_a) a los datos experimentales del Cole-Cole, se puede calcular G_a/G_e . Turner y Cates obtuvieron una curva G_a/G_e vs $\bar{\zeta}$, donde $\bar{\zeta} = \frac{\tau_b}{\tau_0}$ (ver figura 2.4.2). Esta curva la adquirieron calculando numéricamente $G^*(\omega)$ para varios valores de $\zeta = \frac{\tau_b}{\tau_r}$ con su correspondiente valor de $\bar{\zeta}$, finalmente graficaron los diagramas Cole-Cole para adquirir G_a/G_e para cada valor de $\bar{\zeta}$. Experimentalmente obtenido G_a/G_e se puede tener el valor de $\bar{\zeta}$ desde la figura 2.4.2 y por último se calcula τ_b y τ_r mediante $\bar{\zeta} = \frac{\tau_b}{\tau_r}$ y $\tau_0 \approx (\tau_b \tau_r)^{1/2}$.

Por otro lado, si la relación de ambos tiempos $\zeta = \frac{\tau_b}{\tau_r} \leq 1$, esto indica que el sistema tiene un comportamiento Maxwelliano. Cuando ζ incrementa, se empieza a perder el comportamiento Maxwelliano, observándose una desviación del semicírculo en el diagrama Cole-Cole a altas frecuencias. La desviación es atribuida a procesos de relajación adicionales más rápidos que τ_b , tales como los modos de Rouse (relajación interna) o modos de respiración (fluctuaciones en la

longitud del tubo). Cuando estos modos adquieren importancia, el módulo viscoso (G'') presenta un mínimo (G''_{min}) a altas frecuencias.

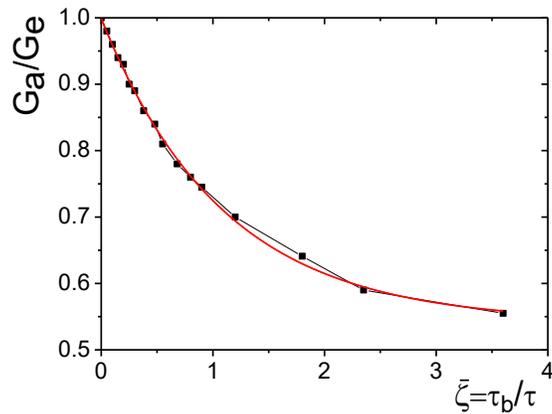


Figura 2.4.2. Grafica de G_a/G_e vs $\bar{\zeta}$, los puntos son los datos obtenidos por Turner y Cates (1991) y la línea sólida (roja) es un ajuste de los datos.

Granek y Cates (1992) observaron que G''_{min} era sensible a la relación de l_e/L_c . L_c se calcula mediante la siguiente ecuación propuesta por Granek (1994), la cual incorpora los modos de respiración y de Rouse:

$$\frac{G''_{min}}{G_0} = \left(\frac{l_e}{L_c}\right)^{0.8} \quad (10)$$

Para obtener un estimado de L_c , se debe calcular primero el tamaño de la malla (ξ), la cual se calcula directamente del valor de G_0 a frecuencias intermedias. ξ puede obtenerse en el régimen de poco entrecruzamiento mediante la siguiente expresión:

$$\xi = \left(A \frac{K_B T}{G_0}\right)^{1/3}, \quad (11)$$

donde $A=9.75$ es una corrección dada por Zou et al., (2014). La relación entre la longitud de entrecruzamiento y longitud de persistencia, $\alpha_e = l_e/l_p$, se usa para determinar si un sistema está en el régimen de poco entrecruzamiento ($\alpha_e > 2$) o alto entrecruzamiento ($\alpha_e < 1$).

La longitud de persistencia es el segmento recto que tiene la micela a la energía térmica del sistema y está relacionado con los modos de flexión (bending en inglés) a altas frecuencias mediante la expresión (Willenbacher, et al., 2007):

$$l_p = \left(\frac{K_B T}{8\omega_0 \eta} \right)^{1/3}, \quad (12)$$

donde η es la viscosidad del disolvente. A altas frecuencias, $G^*(\omega)$ exhibe un comportamiento de ley de potencia $|G^*(\omega)| \sim \omega^\nu$, con un exponente de $\nu \sim 5/9$ en el régimen de Rouse-Zimm, el cual cambia a $\nu \sim 3/4$ donde los modos de flexión dominan. La frecuencia en la cual ocurre el cambio del exponente es llamada ω_0 . ω_0 es el valor que se utiliza en la ec. (12).

Teniendo los valores de l_p y ξ , se calcula la longitud de entrecruzamiento (l_e) acorde a (Granek & Cates, 1992):

$$l_e = \frac{\xi^{5/3}}{l_p^{2/3}}, \quad (13)$$

Las longitudes características de las micelas pueden calcularse mediante el uso de las ecuaciones desde la (10) a (13).

2.5 Interruptores fotocromicos.

Los interruptores moleculares fotocromicos son moléculas que pueden ser reversiblemente interconvertidas mediante la excitación con luz, las dos formas tienen diferente longitud de onda de absorción. Estas dos formas pueden tener diferencias en las propiedades físicas, tales como, el potencial redox, intensidad de fluorescencia, constante dieléctrica, momento dipolar y forma molecular. Las principales moléculas fotocromicas son: los azobencenos, estilbenos y espiropiranos (figura 2.5.1). Estos interruptores pueden revertir al isómero inicial con temperatura o al ser irradiados con luz visible.

Los azobencenos presentan una transición de trans a cis cuando son expuestos a una fuente de luz UV entre 320-350 nm, la longitud de onda puede variar dependiendo de los sustituyentes que tengan los anillos (figura 2.5.1). El isómero trans es aproximadamente 12 kcal.mol^{-1} más estable que el isómero cis, por lo tanto, a temperatura ambiente en trans predomina más. La transición

es reversible, el isómero trans es recuperado cuando el isómero cis es expuesto a una fuente de luz visible entre 400-450 nm o aplicando calor. Las dos conversiones (trans a cis, cis a trans) realizadas por una fuente de luz ocurren en picosegundos, pero la relajación térmica de cis a trans puede durar de milisegundos a días, esto depende de los sustituyentes que tengan los anillos de benceno y del solvente donde se encuentre disuelto el compuesto (García-Amorós & Velasco, 2012).

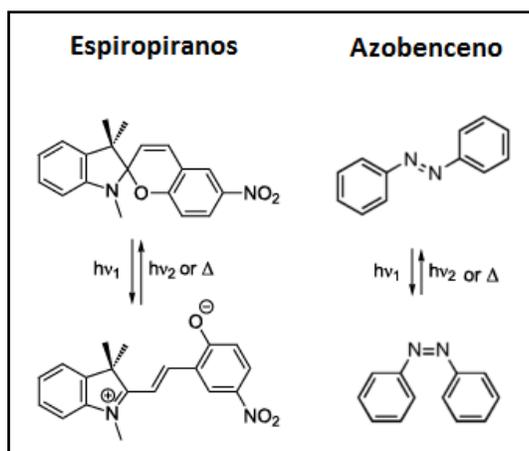


Figura 2.5.1. Foto-respuesta de compuestos fotocromáticos: espiropiranos y azobencenos (tomado de (García-Amorós & Velasco, 2012)).

El trans-azobenceno es casi plano y no tiene momento dipolar, mientras el isómero cis presenta una geometría angular y un momento dipolar. El arreglo de los anillos aromáticos se refleja en el espectro de resonancia nuclear magnética de protones (^1H RNM). Las señales del cis aparecen a frecuencias más bajas que las señales correspondientes al isómero trans, debido al efecto anisotrópico de la nube electrónica de los enlaces π del anillo aromático.

En la figura 2.5.2 se muestra un espectro de absorción antes y después de irradiar un compuesto azobenceno. El isómero trans presenta dos bandas de absorción correspondientes a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (350 nm) y $n \rightarrow \pi^*$ (440 nm) (figura 2.5.2). Cuando se irradia el trans-azobenceno, se observa que la intensidad de la banda a 350 nm disminuye y la banda a 440

nm aumenta (Merino & Ribagorda, 2012). Si el isómero cis es irradiado con luz visible, la transición foto-reversible cis a trans se favorece.

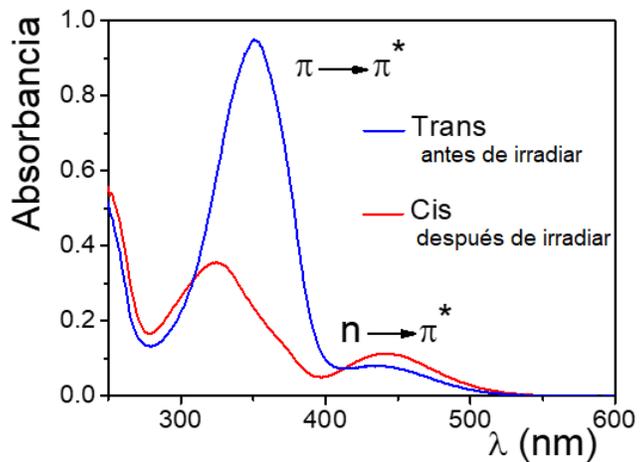


Figura 2.5.2. Representación de un espectro de absorción UV-vis de azobenceno antes y después de ser irradiado con luz UV.

3. Técnicas Experimentales

3.1 Reología Mecánica.

En el régimen lineal podemos obtener la viscoelasticidad en fluidos observando la respuesta mecánica del material al aplicar una velocidad de deformación $\dot{\gamma}(t)$. La deformación se aplica mediante un movimiento sinusoidal:

$$\gamma(t) = \gamma^o \sin(\omega t), \quad (14)$$

siendo la velocidad de la deformación:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma^o \omega \cos(\omega t). \quad (15)$$

Con este tipo de deformación, al sustituir la ec. (15) en la ec. (4) se obtiene:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^{\infty} G(s) \gamma^o \omega [\cos(\omega t) \cos(\omega s) + \sin(\omega t) \sin(\omega s)] ds \\ &= \gamma^o [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \end{aligned} \quad (16)$$

donde $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ se definen como

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds \quad (17)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \quad (18)$$

Se observa que $G'(\omega)$ (ec. 17) está en fase con la deformación, por lo tanto, representa la respuesta elástica del fluido a una deformación tipo sinusoidal y se relaciona con el almacenamiento de energía. Por esto $G'(\omega)$ se conoce como módulo de almacenamiento o elástico. Mientras que $G''(\omega)$ (ec. 18) se encuentra fuera de fase con la deformación, por esto representa la respuesta viscosa del fluido y está relacionada con la disipación de la energía. $G''(\omega)$ se conoce como el módulo de pérdida o viscoso.

La magnitud de los módulos con respecto a ω se conoce como espectro viscoelástico y se relacionan con el módulo complejo mediante la siguiente ecuación:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \quad (19)$$

Sí sustituimos la ec. (17) y (18) en (19), se tiene que:

$$G^*(\omega) = \omega \left[\int_0^{\infty} G(s) [\text{sen}(\omega s) + i \cos(\omega s)] ds \right] = \omega \int_0^{\infty} G(s) e^{i\omega s} ds \quad (20)$$

donde encontramos que el módulo complejo está relacionado con la transformada unilateral de Fourier, $\mathcal{F}\{ \}$, del módulo de relajación (Macosko, 1994; Lin, 2003)

$$G^*(\omega) = i\omega F\{G(t)\}. \quad (21)$$

De acuerdo con la teoría de respuesta lineal, la parte real e imaginaria de la función de memoria en el espacio de frecuencias están relacionadas mediante las relaciones de Kramers-Kronig, las cuales son (Boyd & Smith, 2007):

$$G'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{y G''(y)}{\omega^2 - y^2} dy \quad (22)$$

$$G''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{G'(y)}{\omega^2 - y^2} dy, \quad (23)$$

donde P denota el valor principal de las integrales.

El módulo complejo posee toda la información de relajación del esfuerzo de un material viscoelástico.

3.2 Reometría.

Un reómetro es un instrumento usado para medir el esfuerzo e historia de la deformación de un material. En esta sección se explicarán los fundamentos y desarrollos que permiten medir con un reómetro los esfuerzos y las velocidades de deformación en fluidos. Esta sección fue basada en la siguiente referencia: (Macosko, 1994).

Para determinar la relación entre la deformación y el esfuerzo dentro de un fluido, el volumen V dentro del material debe ser fijo. La cantidad de masa dentro del volumen puede cambiar debido a un flujo,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho dV \quad (24)$$

donde ρ es la densidad de masa en el volumen V . El flujo de masa que pasa por un área dS en la superficie de V es $-\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v} dS$ donde \mathbf{v} es la velocidad del flujo en el material y $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario normal hacia el exterior de la superficie dS . Aplicando el teorema de divergencia a la ec. (24), se obtiene la ecuación de continuidad de la densidad de masa en el material:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v}. \quad (25)$$

El momento asociado a un elemento de volumen V dentro del material es:

$$m\mathbf{v} = \int_V \rho \mathbf{v} dV. \quad (26)$$

El momento puede transferirse al elemento de volumen V por diferentes procesos: convección de masa a través de la superficie, fuerzas de contacto actuando sobre la superficie por los alrededores y otras fuerzas debidas a campos externos.

- Convección: la contribución al cambio del momento en V debido a flujo que atraviesa la superficie dS es $-(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v})\rho \mathbf{v} dS$.
- Contacto: El vector de tres componentes \mathbf{t}_n es el esfuerzo actuando sobre la superficie, una actuando normal a dS y las otras dos tangentes

$$\mathbf{t}_n = \hat{\mathbf{n}}\sigma_{nn} + \hat{\mathbf{m}}\sigma_{nm} + \hat{\mathbf{o}}\sigma_{no} = \hat{\mathbf{n}} \cdot \tilde{\sigma}. \quad (27)$$

La magnitud de las componentes del esfuerzo se designa con σ y dos subíndices. El primer subíndice se refiere al plano donde la fuerza actúa, el segundo da la dirección que toma la fuerza en el plano. El ultimo termino está en notación tensorial, donde $\tilde{\sigma}$ es el tensor del esfuerzo.

- Campos externos: La única contribución de los campos externos que se toma en este caso es debida a la gravedad. La fuerza por unidad de volumen debido a este campo externo es $\rho \mathbf{g}$.

El cambio del momento en un volumen V , se puede reescribir como:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV = - \int_S (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}) \rho \mathbf{v} dS + \int_S \hat{\mathbf{n}} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}} dS + \int_V \rho \mathbf{g} dV, \quad (28)$$

usando el teorema de la divergencia, se reescribe como:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \mathbf{v} + \nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}} + \rho \mathbf{g}. \quad (29)$$

Las ecuaciones (25) y (29) son las ecuaciones fundamentales de la conservación de masa y momento. Mediante estas ecuaciones, es posible encontrar la relación entre la velocidad de flujo impuesta, la velocidad de deformación y la respuesta al esfuerzo, las cuales pueden medirse con un reómetro. La velocidad en el fluido es una función de la posición y del tiempo $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. La razón con la que dos puntos dentro del fluido se alejan, separados por una distancia $\Delta \mathbf{x}$, puede calcularse mediante la función de gradiente de la velocidad, que es:

$$\Delta \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \cdot \Delta \mathbf{x} = \tilde{\mathbf{L}} \cdot \Delta \mathbf{x}, \quad (30)$$

donde $\tilde{\mathbf{L}}$ es el tensor de gradiente de velocidades. $\tilde{\mathbf{L}}$ tiene dos direcciones: la dirección de la velocidad y la dirección del gradiente. Si $\tilde{\mathbf{L}}=0$, el flujo es uniforme y no hay separación de los puntos. También, el tensor de gradiente de velocidad $\tilde{\mathbf{L}}$ está relacionado con el vector gradiente (símbolo ∇) y el vector de velocidad:

$$\tilde{\mathbf{L}} = (\nabla \mathbf{v})^T, \quad (31)$$

donde T indica la matriz transpuesta de $\nabla \mathbf{v}$ (gradiente de deformación). Ahora usando la definición del tensor de gradiente de deformación en términos de los tensores de estiramiento y rotación, se definirá el tensor de la velocidad de deformación $2\tilde{\mathbf{D}}$ (se conoce como $\dot{\gamma}$ en reología) y el tensor de vorticidad $2\tilde{\mathbf{W}}$ (Ω):

$$2\tilde{\mathbf{D}} = (\nabla \mathbf{v})^T + \nabla \mathbf{v} \quad (32)$$

$$2\tilde{\mathbf{W}} = (\nabla \mathbf{v})^T - \nabla \mathbf{v}. \quad (33)$$

De las últimas dos ecuaciones, se observa que:

$$\tilde{\mathbf{L}} = \tilde{\mathbf{D}} + \tilde{\mathbf{W}} = (\nabla \mathbf{v})^T. \quad (34)$$

El tensor $2\tilde{D}$ se relaciona con la velocidad, ya que los componentes de un fluido se separan durante el tiempo (tasa de cambio de la longitud al cuadrado), siendo este la razón de deformación. Para comprobar la relación, hay que ver la expresión de la razón de cambio de longitud al cuadrado dentro del material:

$$\frac{d|\Delta\mathbf{x}|^2}{dt} = \frac{d(\Delta\mathbf{x} \cdot \Delta\mathbf{x})}{dt} = 2\Delta\mathbf{x} \cdot \frac{d(\Delta\mathbf{x})}{dt} = \Delta\mathbf{x} \cdot 2\tilde{L} \cdot \Delta\mathbf{x}, \quad (35)$$

reescribiendo la ec. (35) usando la ec. (34),

$$\frac{d|\Delta\mathbf{x}|^2}{dt} = \Delta\mathbf{x} \cdot 2\tilde{D} \cdot \Delta\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x} \cdot 2\tilde{W} \cdot \Delta\mathbf{x}. \quad (36)$$

Debido a que $\frac{d|\Delta\mathbf{x}|^2}{dt}$ no debería de cambiar si intercambiamos puntos iniciales y finales, dicha cantidad debería ser simétrica. De las ec. (32) y (33) se observa que $2\tilde{D}$ es simétrico, pero $2\tilde{W}$ no lo es (vale 0), se tiene:

$$\frac{d|\Delta\mathbf{x}|^2}{dt} = \Delta\mathbf{x} \cdot 2\tilde{D} \cdot \Delta\mathbf{x}. \quad (37)$$

Con las ecuaciones necesarias, se puede aplicar la ecuación de conservación de momento al fluido en geometría cono-plato, para evaluar la relación entre deformación y esfuerzo.

La figura 3.2.1 muestra la geometría cono-plato. La muestra se encuentra entre un plato fijo de radio R y un cono que tiene un ángulo β con el plato. El cono gira a una velocidad angular Ω con respecto al eje de simetría del cono. Se usarán coordenadas esféricas, donde θ es el ángulo que existe entre la superficie del cono a la del plato; la velocidad del flujo V_ϕ va en dirección en la que gira el cono. Si suponemos un flujo laminar, isotérmico, estacionario, donde la velocidad del flujo esta función de r y θ , es decir $V_\phi(r, \theta)$ y β es muy pequeño. Bajo flujo, la componente del tensor de esfuerzo aplicada a una superficie normal a θ en la dirección de ϕ es el esfuerzo de corte ($\sigma_{\theta\phi}$), y la velocidad de deformación es en la misma dirección. Las condiciones límite suponen que no hay deslizamiento del fluido en las superficies, y:

$$V_\phi\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0 \quad (38)$$

$$V_\phi\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \Omega r \quad (39)$$

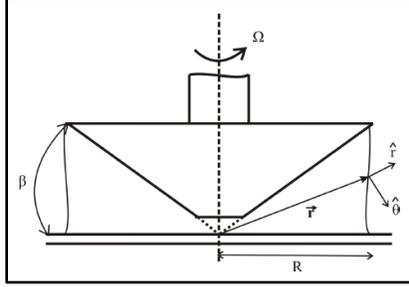


Figura 3.2.1. Ilustración de la geometría cono-plato con β exagerado.

Resolviendo la ec.(29) en coordenadas esféricas con las suposiciones anteriores y las condiciones de frontera (ec. 38 y 39), se obtiene la ecuación:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\phi}}{\partial \theta} + \frac{2}{r} \cot \theta \sigma_{\theta\phi}, \quad (40)$$

Integrando la ec. (40), se obtiene:

$$\sigma_{\theta\phi} = \frac{C}{\sin^2 \theta}, \quad (41)$$

donde C es una constante de integración independiente de θ .

Ahora, la torca \mathbf{M} ejercida sobre el plato inferior se calcula usando la expresión para la componente $\sigma_{\theta\phi}$, entonces:

$$M = \int_0^{2\pi} \int_0^R r^2 \sigma_{\theta\phi} |_{\theta=\pi/2} dr d\phi = \frac{2\pi}{3} R^3 \sigma_{\theta\phi} |_{\theta=\pi/2}. \quad (42)$$

Usando la ec. (41), la ecuación para el esfuerzo queda como:

$$\sigma_{\theta\phi} = \frac{3M}{2\pi R^3 \sin^2 \theta} \approx \frac{3M}{2\pi R^3}. \quad (43)$$

En la ec. (43) se consideró que $\sin^2(\frac{\pi}{2} - \beta) \approx 1$. Esta ecuación relaciona la torca que la muestra ejerce sobre el plato, de esta manera es como la mayoría de los reómetros miden el esfuerzo. Evaluando el tensor de gradiente de velocidad, la velocidad de deformación $2D_{\theta\phi}$ se puede calcular suponiendo que β es pequeño, aplicando las condiciones de frontera, se encuentra:

$$\dot{\gamma} = 2D_{\theta\phi} \approx \frac{1}{r} \frac{\Delta V_\phi}{\Delta \theta} = \frac{V_\phi(\frac{\pi}{2} - \beta) - V_\phi(\frac{\pi}{2})}{\beta} = \frac{\Omega}{\beta}. \quad (44)$$

Al usar geometría cono-plato la velocidad de deformación no depende de r , la muestra está bajo una velocidad de deformación constante. Para determinar la velocidad de deformación es necesario conocer la velocidad angular con la que se mueve el cono y el ángulo entre el cono y plato.

Usando la ec. (43) y (44) y un reómetro con una geometría cono-plato, se puede obtener el fuerza al medir la torca que siente la geometría y la velocidad de deformación se determina con la velocidad angular con la que se mueve la geometría. Un experimento común que se realiza para determinar las propiedades reológicas de un material es una curva de flujo, donde se va aumentando la velocidad de deformación mientras se mide el esfuerzo del material. La razón entre el esfuerzo y la velocidad de deformación se conoce como la viscosidad, $\sigma = \eta\dot{\gamma}$. Si la velocidad angular con la que se mueve la geometría varía sinusoidalmente y se registra el esfuerzo, se puede determinar el espectro viscoelástico, como indica la ec. (16).

3.3 Espectroscopía de onda difusa (DWS).

En sección 3.1 se habló sobre cómo se puede obtener la viscoelasticidad de un sistema mediante deformaciones sinusoidales, los cuales pueden llevarse a cabo con un reómetro mecánico. Hay que tener en cuenta que el intervalo de frecuencias de un reómetro mecánico es limitado (0.0001 – 500 rad/s). Sin embargo, se ha desarrollado una técnica microreológica en la cual se utilizan partículas coloidales, donde se mide el desplazamiento estocástico de estas con el fin de obtener las propiedades reológicas de los fluidos en un intervalo más amplio de frecuencia (hasta 10^6 rad/s). El movimiento de las partículas se encuentra limitado por la presencia de las microestructuras del fluido. Esta técnica utiliza dispersión dinámica de luz relacionando las fluctuaciones de la luz dispersada con el desplazamiento de las partículas embebidas en el fluido.

En un experimento de dispersión dinámica de luz, se hace incidir luz laser sobre una muestra que contenga partículas coloidales que dispersen la luz. La luz dispersada es detectada usando un fotomultiplicador y la señal es procesada con tarjetas de adquisición de datos. Para las muestras medidas en el presente trabajo, se añadieron microesferas, ya que las muestras por sí solas no dispersan la luz. Las muestras presentan una coloración amarilla debido al compuesto

azobenceno, lo que provoca que las muestras absorban luz, por lo cual hay que realizar una corrección durante el procesamiento de los resultados. Con respecto a la corrección por absorción se hablará más adelante.

Durante el recorrido de la luz por la muestra, ocurren eventos de dispersión. La dispersión se debe a la diferencia entre las constantes dieléctricas de las partículas y el disolvente. En el plano de detección, los fotones llegan con diferentes caminos ópticos después de interactuar con las partículas dispersoras embebidas en el fluido, interfiriendo constructiva o destructivamente en el plano de detección. Las interferencias con diferente fase forman el patrón de moteado (Berne & Pecora, 2000).

Si las partículas embebidas en el fluido se mueven, la intensidad de la luz dispersada cambiará con el tiempo, debido a los cambios en el camino óptico de los fotones los que contribuirán con diferente fase en el plano del detector (Chu, 1974; Berne & Pecora, 2000). Por lo anterior, los cambios en la intensidad de la luz se pueden relacionar con la dinámica de las partículas.

En el caso donde solo ocurre un evento de dispersión (conocida como dispersión dinámica de la luz, DLS), las fluctuaciones del campo eléctrico dispersado por las partículas en movimiento pueden ser caracterizadas mediante una función de autocorrelación temporal:

$$g_{(1)}(t) = \frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle}{\langle E(0)^2 \rangle}. \quad (45)$$

El campo detectado a un ángulo θ en la dirección del vector de onda \mathbf{k}_s , es una superposición de los campos dispersados por todas las partículas N dentro del volumen de dispersión,

$$E(t) = \sum_{i=0}^N E_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \quad (46)$$

donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$ y \mathbf{r}_i es la posición de la i -ésima partícula que se encuentra dentro del volumen de dispersión. Por lo tanto, la función de correlación del campo es (Weitz & Pine, 1993):

$$g_{(1)}(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)]\} \rangle}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp\{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)]\} \rangle}. \quad (47)$$

Si las partículas no interactúan, la ec. (47) quedará:

$$g_{(1)}(t) = \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle, \quad (48)$$

donde $\Delta\mathbf{r}(t) \equiv \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$. Si $\Delta\mathbf{r}(t)$ es una variable Gaussiana, entonces la ec. (48) quedara (Weitz & Pine, 1993):

$$g_{(1)}(t) = \exp[-q^2Dt] = \exp\left[-\frac{q^2\langle\Delta r^2(t)\rangle}{6}\right], \quad (49)$$

donde q es la magnitud del vector de dispersión, $q = 2k_o \sin(\theta/2)$, suponiendo dispersión elástica y D es el coeficiente de difusión de las partículas. La ec. (49) es la ecuación fundamental de la técnica de DLS.

Usando la relación de Siegert (Berne & Pecora, 2000), la función de autocorrelación del campo (ec. 45) y la función de autocorrelación de la intensidad $g_{(2)}(t)$ se pueden relacionar mediante:

$$g_{(2)}(t) = \frac{\langle I(t)I(0) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} = 1 + \beta |g_{(1)}(t)|^2, \quad (50)$$

donde β es una constante experimental determinada por los elementos ópticos de detección.

En la técnica de espectroscopía de luz difusa (DWS por sus siglas en inglés) se adicionan suficientes partículas para obtener múltiples eventos de dispersión y así garantizar que el camino libre medio de la luz (l) dentro de la muestra sea menor que la longitud de la muestra, suponiendo que la dirección de propagación de la luz es aleatoria después de viajar una distancia l^* (camino libre medio de transporte). La propagación de la luz puede describirse en términos de l realizando una corrección, definiendo a l^* como (Weitz & Pine, 1993):

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos \theta \rangle} \quad (51)$$

donde θ es el ángulo de dispersión y $\langle \dots \rangle$ indica un promedio sobre el ensamble. Para partículas pequeñas, $l \approx l^*$, la dirección de propagación de la luz se hace aleatoria con un evento de dispersión. Cuando las partículas son grandes, $l^* > l$, la dispersión se favorece en dirección a la propagación de la luz, por lo que es necesario que ocurran más eventos de dispersión para lograr una propagación aleatoria. La forma en que se calculó el valor de l^* en este estudio fue mediante el método conocido en inglés como inverse adding doubling, del cual se hablará en la próxima sección.

Para calcular la función de autocorrelación se realiza un experimento de transmisión. La luz laser incide sobre un lado de la muestra con un espesor $L \gg l^*$, donde un fotón se propaga con N eventos de dispersión, el cual emerge con una fase que depende del camino total recorrido (s). La figura 3.2.1 ilustra el fenómeno. En el caso de múltiples dispersiones, el camino total recorrido por un fotón dispersado N veces es:

$$s = \sum_{i=0}^N |r_{i+1} - r_i| = \sum_{i=0}^N \left(\frac{k_i}{|k_i|} \right) \cdot (r_{i+1} - r_i), \quad (52)$$

donde k_i es el vector de onda después de i eventos de dispersión, r_i es la posición de la i -ésima partícula, r_0 es la posición de la fuente de luz laser y r_{N+1} es la posición del detector.

Como la dispersión es considerada elástica (la energía de los fotones dispersos no cambia), los vectores de onda tienen la misma magnitud ($k_i = k_0$), entonces el cambio de fase $\phi(t)$ del fotón está dado por,

$$\phi(t) = k_0 s(t) = \sum_{i=0}^N k_i(t) \cdot [r_{i+1}(t) - r_i(t)]. \quad (53)$$

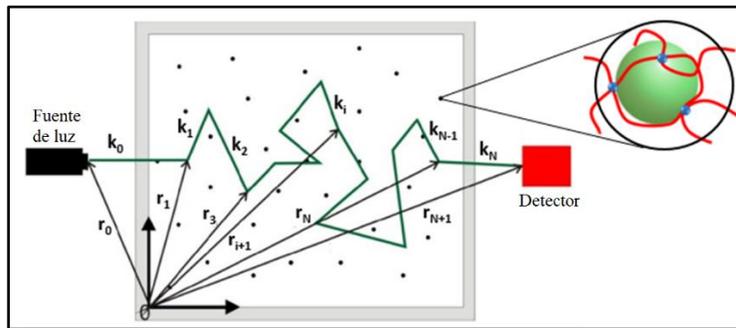


Figura 3.2.1. Ilustración del camino recorrido por un fotón con múltiples dispersiones en una muestra con partículas.

En la entrada del detector, la superposición de la luz dispersada en todas las trayectorias que atravesaron la muestra da la amplitud total del campo eléctrico disperso:

$$E(t) = \sum_P E_p e^{i\phi_p(t)}, \quad (54)$$

donde p es el índice de la trayectoria y E_p es la amplitud del campo de la trayectoria p en el detector. La ec. (54) tiene una similitud con la ec. (46), pero en DLS la suma es sobre partículas en el volumen dispersor y en DWS la suma es sobre los caminos, el cual incluye la contribución de varios eventos de dispersión. La función de autocorrelación del campo está dada por:

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \left\langle \left(\sum_p E_p e^{i\phi_p(0)} \right) \left(\sum_{p'} E_{p'}^* e^{-i\phi_{p'}(t)} \right) \right\rangle, \quad (55)$$

donde $\langle I \rangle$ es la intensidad total promedio en el detector. Para partículas independientes, los campos desde diferentes trayectorias no están correlacionados, por lo que en la ec. (55) los términos con $p \neq p'$ no contribuyen, quedando:

$$g_{(1)}(t) = \sum_p \frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle} \langle e^{i[\phi_p(0) - \phi_p(t)]} \rangle, \quad (56)$$

donde $\langle I_p \rangle \equiv \langle |E_p|^2 \rangle$ es la intensidad promedio de la trayectoria p , además se supuso la independencia de la fase y amplitud del campo E_p en el detector. Después de manipular algebraicamente el cambio de fase $\Delta\phi_p(t) = \phi_p(t) - \phi_p(0)$, tenemos que (Weitz & Pine, 1993):

$$\Delta\phi_p(t) = \sum_{i=1}^N q_i \cdot \Delta r_i(t) \quad (57)$$

donde $\Delta r_i(t) \equiv r_i(t) - r_i(0)$ y q_i es equivalente al vector de dispersión definido para una simple dispersión. Para N grandes, $\Delta\phi_p(t)$ es una variable Gaussiana y usando $\langle e^{-i\Delta\phi_p(t)} \rangle = e^{-\langle \Delta\phi_p^2(t) \rangle / 2}$, es posible evaluar el cambio de fase de la ec. (56) usando la ec. (57):

$$\langle \Delta\phi_p^2(t) \rangle = N \langle [q_i \cdot \Delta r_i(t)]^2 \rangle = \frac{1}{3} N \langle q^2 \rangle \langle \Delta r^2(t) \rangle, \quad (58)$$

donde $\langle q^2 \rangle = 2k_o^2(l/l^*)$. El camino total recorrido es $s = Nl$, entonces la ec. (58) queda:

$$\langle \Delta\phi_p^2(t) \rangle = \frac{2}{3} k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle \frac{s}{l^*} \quad (59)$$

Reemplazando la ec. (59) en ec. (56), tenemos:

$$g_{(1)}(t) = \sum_p \frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle} e^{-\frac{1}{3}k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle \frac{s}{l^*}}. \quad (60)$$

Teniendo en cuenta que el cambio de fase depende de la longitud del camino s , por lo que se puede cambiar la suma sobre las trayectorias por una suma sobre s , cambiando la fracción de intensidad del camino p , $\langle I_p \rangle / \langle I \rangle$, por la fracción de intensidad dispersada por la trayectoria de longitud s , $P(s) = \langle I_s \rangle / \langle I \rangle$. $\langle I_s \rangle$ es la contribución de la intensidad dispersada por todos los caminos que tienen una longitud de trayectoria s ,

$$g_{(1)}(t) = \int_0^\infty P(s) e^{-\frac{1}{3}k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle \frac{s}{l^*}} ds. \quad (61)$$

Si definimos una nueva variable, $p(t) \equiv \frac{k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3l^*}$, la ecuación se asemeja a una transformada de Laplace:

$$g_{(1)}(t) = \mathcal{L}\{P(s)\}(t). \quad (62)$$

El cálculo de la función de autocorrelación se reduce al cálculo de la fracción de intensidad dispersa por s ó $P(s)$. Consideremos que se hace incidir un pulso de luz que entra a la muestra, la cual es dispersada aleatoriamente antes de salir. Si colocamos un detector al lado opuesto de donde incide la luz, la luz llegará con un retraso respecto al pulso inicial debido a los eventos de dispersión que ocurrieron. Los fotones llegan al detector en un tiempo t después de que el pulso fue emitido y viajan una distancia $s=vt$, donde v es la velocidad promedio de la luz en la muestra. Por esto, el flujo de fotones $\mathbf{j}_f(\mathbf{r}_f, t = vs)$ que salen de la muestra en un punto \mathbf{r}_f hacia el detector, es proporcional a $P(s)$. La propagación de la luz se puede describir con la ecuación de difusión (Weitz & Pine, 1993),

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_1 \nabla^2 U, \quad (63)$$

donde U es la densidad de energía de la luz o número de fotones por unidad de volumen y $D_1 = vl^*/3$ es el coeficiente de difusión de la luz.

Para resolver la ec. (63), se describe el pulso incidente como fuente de luz difusa a una distancia $z_0 \approx l^*$ dentro de la muestra, entonces tenemos que la condición inicial es: $U(z, t = 0) =$

$U_o \delta(z - z_o, t)$. Además, debe cumplir las condiciones de frontera de la luz difusa, la cual requiere que para $t > 0$ el flujo neto de la luz difusa a través de la muestra sea cero. El resultado es la condición límite: $U + \frac{2}{3} l^* \hat{n} \cdot \nabla U = 0$.

De la ec. (63) y usando la condición límite, se tiene que:

$$P(s) \propto \left| \mathbf{j}_f \left(\mathbf{r}, t = \frac{s}{v} \right) \right|_{\mathbf{r}_f} = D_1 |\hat{n} \cdot \nabla U|_{\mathbf{r}_f} = \frac{vU}{2} \Big|_{\mathbf{r}_f} \quad (64)$$

Teniendo la transformada de Laplace de $P(s)$ de la ec. (64), se puede relacionar la solución ($\bar{U}(\mathbf{r}, p)$) con la ec. (62) y así obtener $g_{(1)}(t)$:

$$g_{(1)}(t) = \frac{\bar{U}(\mathbf{r}, p)}{\bar{U}(\mathbf{r}, 0)} \Big|_{\mathbf{r}_f} . \quad (65)$$

Usando la ec. (65) se puede calcular la función de autocorrelación del campo en el caso de múltiples eventos de dispersiones. Si la muestra tiene un grosor L y caras planas paralelas, con luz plana incidente y detección en transmisión, la solución de la ec. (65) es conocida y tiene la forma (Weitz & Pine, 1993):

$$g_{(1)}(t) = \frac{\frac{L/l^* + 4/3}{\alpha^* + 2/3} \left(\sinh[\alpha^* x] + \frac{2}{3} x \cosh[\alpha^* x] \right)}{\left(1 + \frac{4}{9} x^2 \right) \sinh \left[\frac{L}{l^*} x \right] + \frac{4}{3} x \cosh \left[\frac{L}{l^*} x \right]} \quad (66)$$

donde $x \equiv [k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle]^{\frac{1}{2}}$ y $\alpha^* \equiv z_o/l^*$. La ec. (66) es la ecuación principal de DWS, la cual relaciona los cambios de la intensidad dispersada con la dinámica de las partículas por medio del desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. El único parámetro libre es l^* , el cual puede calcularse experimentalmente de manera independiente, usando el formalismo experimental de Inverse Adding Doubling (IAD) del cual se hablará más adelante. Por otro lado, $z_o \sim l^*$, ya que $L \gg z_o$. El parámetro z_o puede estimarse con un experimento en geometría de retrodispersión (Scheffold, 2002).

La teoría indica que en DWS no es posible realizar mediciones en muestras que absorban o dispersen la luz, previo a incorporar las partículas, por lo que es necesario evaluar los efectos de absorción y hacer correcciones teóricas. Recientemente, Sarmiento-Gómez et al. (2014)

reportaron una técnica la cual aplicaron para corregir los efectos de absorción. Ellos realizaron una corrección a la teoría planteada anteriormente por Weitz and Pine (1993), ya que la absorción atenúa exponencialmente la luz haciendo que los caminos de longitud más largos se acorten.

Como $P(s)$ es la distribución de la longitud de los caminos en ausencia de absorción, pero en presencia de absorción sería $P(s)e^{(-s/l_a)}$, donde l_a es la longitud de absorción de la muestra; $\mu_a=1/l_a$, donde μ_a es el coeficiente de absorción. Por lo tanto, la función de autocorrelación ec. (61) quedará,

$$g_{(1)}(t) = \int_0^{\infty} P(s) e^{-\left[\frac{1}{3}k_0^2\langle\Delta r^2(t)\rangle + \frac{l^*}{l_a}\right]\frac{s}{l^*}} ds. \quad (67)$$

También es necesario realizar la corrección a la ecuación de difusión (ec. 63), la cual puede escribirse como:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_1 \nabla^2 U - \mu_a c U. \quad (68)$$

Para obtener la solución de la ec. (68) se sigue el mismo razonamiento usado anteriormente para el caso sin absorción. La ecuación para la función de autocorrelación del campo obtenida es,

$$g_{(1)}(t) = \frac{\left(1 + \frac{4}{9}\eta^2\right) \sinh\left[\frac{L}{l^*}\eta\right] + \frac{4}{3}\eta \cosh\left[\frac{L}{l^*}\eta\right] \left(\sinh[\alpha^*x_a] + \frac{2}{3}x_a \cosh[\alpha^*x_a]\right)}{\sinh[\alpha^*\eta] + \frac{2}{3}\eta \cosh[\alpha^*\eta]} \frac{\left(1 + \frac{4}{9}x_a^2\right) \sinh\left[\frac{L}{l^*}x_a\right] + \frac{4}{3}x_a \cosh\left[\frac{L}{l^*}x_a\right]}{\sinh[\alpha^*x_a] + \frac{2}{3}x_a \cosh[\alpha^*x_a]}, \quad (69)$$

donde $\eta \equiv \sqrt{3l^*/l_a}$ y $x_a \equiv \sqrt{k_0^2\langle\Delta r^2(t)\rangle + \eta^2}$. Es necesario calcular l_a con un experimento independiente. Sarmiento et al. (2014) estableció un método usando Inverse Adding Doubling (IAD), el cual fue desarrollado por Prah et al., (1993; 2017) para aplicaciones biomédicas. Las mediciones experimentales se realizan usando una esfera integradora, donde se hace incidir luz sobre la muestra con microesferas para obtener: la reflectancia y transmitancia total. Los parámetros ópticos obtenidos son el coeficiente de dispersión $\mu'_s = 1/l^*$, el coeficiente de absorción $\mu_a = 1/l_a$ y el factor de anisotropía g . El método de IAD genera una solución numérica para una ecuación de transporte radiativo a través de las mediciones experimentales de transmitancia y reflectancia, si la coincidencia no es buena el conjunto de parámetros ópticos es

modificado mediante un algoritmo de minimización hasta que se aproxime a los datos experimentales. El proceso se sigue iterativamente hasta llegar a una coincidencia con las mediciones experimentales a un nivel específico.

3.4 Microreología.

En la sección anterior analizamos la posibilidad de medir $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de partículas usando dispersión dinámica de luz. Aquí, se presentará la relación del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con las propiedades reológicas del fluido en el que se encuentran embebidas las partículas.

La dinámica de las partículas embebidas está determinada por las fuerzas estocásticas del medio, las cuales dan lugar al movimiento Browniano. La ecuación de Langevin se usa ya que contiene tanto las fuerzas de fricción como las fuerzas aleatorias. El teorema de fluctuación-disipación relaciona las fuerzas antes mencionadas entre sí. Para generalizar dichas relaciones se incluye un término de memoria en la ecuación de Langevin, tomando en cuenta la viscoelasticidad del medio en el que está embebida la partícula coloidal. Entonces, en esta sección se resolverá la ecuación de Langevin con una función de memoria dependiente del tiempo y se determinará la relación del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ con el espectro viscoelástico de fluidos complejos (Mason et al., (1997; 2000)).

Si se tiene una partícula esférica en un fluido viscoelástico, el movimiento de la partícula puede describirse mediante la ecuación de Langevin. Se debe tomar en cuenta que el medio en el que se encuentra la partícula embebida almacena energía, por lo que la resistencia hidrodinámica es dependiente del tiempo. Esta dependencia afecta la dinámica de la partícula a través de una fuerza con la forma $\int_0^t \zeta(t-t') \mathbf{v}(t') dt'$, se tiene la ecuación de Langevin generalizada como:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{f}_R(t) + \int_0^t \zeta(t-t') \mathbf{v}(t') dt', \quad (70)$$

donde m es la masa de la partícula, $\mathbf{v}(t)$ es la velocidad, $\zeta(t-t')$ es la resistencia hidrodinámica, este término incluye el almacenamiento de energía debido a la elasticidad del fluido. $\mathbf{f}_R(t)$ son las fuerzas aleatorias sobre las partículas, las cuales causan lo que se conoce como movimiento Browniano. Estas fuerzas consisten en dos contribuciones, del fluido y de las interacciones con otras estructuras en el medio. Para resolver la ec. (70) se aplica la transformada unilateral de

Fourier a ambos lados y teniendo $\zeta(t) = 0$ para $t < 0$, por lo que si $t = t'$ entonces $\zeta(t - t') = \zeta(0)$ y para $t' > t$ se tiene que $\zeta(t - t') = 0$, se obtiene que:

$$\mathbf{v}^*(\omega) = \frac{\mathbf{f}_R^*(\omega) + m\mathbf{v}(0)}{\zeta^*(\omega) + i\omega m}. \quad (71)$$

Para obtener la función de autocorrelación de la velocidad, se multiplica la ec. (71) por $\mathbf{v}(0)$,

$$\langle \mathbf{v}^*(\omega) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{\langle \mathbf{f}_R^*(\omega) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle + m\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\zeta^*(\omega) + i\omega m}. \quad (72)$$

El primer término del numerador es cero debido a que no hay correlación entre fuerzas y velocidad. El término $i\omega m$ es la inercia de la partícula, que en el caso de las partículas coloidales de latex del orden de micras no es importante sino a partir de frecuencias mayores a 10^6 rad/s. Esta frecuencia coincide con la frecuencia límite accesible para la técnica microreológica, por lo que el término $i\omega m$ puede despreciarse. Usando el término de equipartición, $m\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = 3k_B T$, la ec. (72) puede reducirse:

$$\zeta^*(\omega) = \frac{3k_B T}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}^*(\omega) \rangle}. \quad (73)$$

Para $\omega > 0$ y usando la identidad $F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} = \left[\frac{2}{(i\omega)^2} \right] F\{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle\}$, la ec. (73) se reescribe:

$$\zeta^*(\omega) = \frac{6k_B T}{(i\omega)^2} F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}. \quad (74)$$

La suposición fundamental de la ecuación de Stokes-Einstein es que la resistencia hidrodinámica toma la misma forma para todas las frecuencias, por lo que $\zeta^*(\omega) = 6\pi\eta^*(\omega)a$, con a como el radio de la partícula. Con $G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$, se llega que

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi i a F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}}. \quad (75)$$

La ec. (75) relaciona la transformación unilateral de Fourier del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas embebidas con el módulo complejo del fluido macroscópico, siendo la base de la técnica microreológica.

3.4.1 Obtención y evaluación de los datos experimentales.

El arreglo experimental de DWS usando en las mediciones para obtener la función de autocorrelación se muestra en la figura 3.4.1.1. El DWS es un instrumento desarrollado por nuestro grupo de trabajo, que fue ensamblado por el grupo de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la UNAM. En la medición se utilizan celdas de vidrio óptico donde se deposita la muestra con microesferas. La longitud de camino de las celdas es de 1, 2.5, 4 ó 5 mm, dependiendo de la muestra, la fracción de llenado de las partículas agregada y la absorción de la muestra. La fuente de luz debe ser coherente (single frequency) para tener un patrón de moteado en el detector. Se utilizó un láser de ion argón que produce un haz de longitud de onda de 514.5 nm.

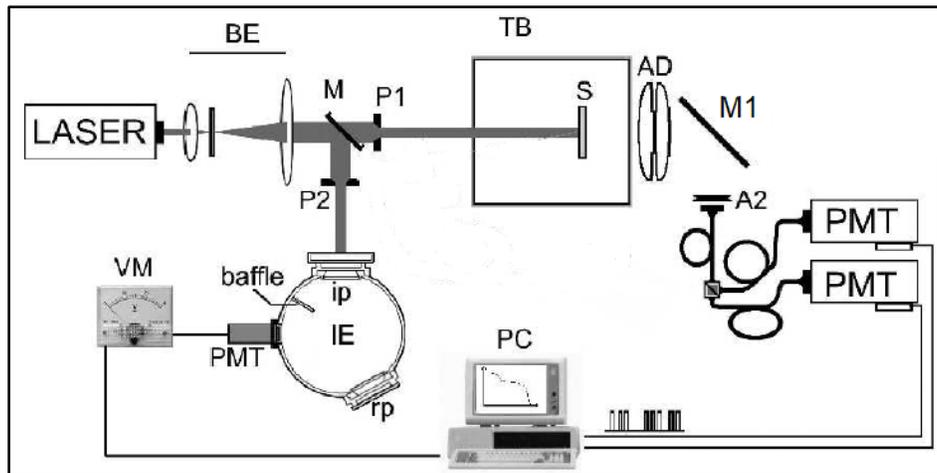


Figura 3.4.1.1. Arreglo experimental de DWS. Filtro (BE), espejo (M, M1), obturador (P1), muestra (s), baño térmico (TB), doblete acromático (AD), analizador (A2), fotomultiplicador (PMT), esfera integradora (IE).

El haz después de salir del laser pasa por un filtro para eliminar la estructura interna y expandir el haz (BE). Después pasa por un obturador (P1), para eliminar las partes externas del haz gaussiano y aproximar la incidencia con onda plana. La muestra (s) se pone en baño térmico (TB) para controlar la temperatura. La luz dispersada pasa por un doblete acromática (AD) y con un espejo (M1) se desvía el haz de luz hacia una fibra óptica, que se divide y cada canal es detectado con un fotomultiplicador (PMT). Después la señal se convierte a pulsos TTL y la función de

autocorrelación es procesada con una tarjeta correladora en modo correlación cruzada entre ambos canales. La luz múltiplemente dispersada es despolarizada debido al gran número de eventos de dispersión. Si se detecta directamente la función de autocorrelación, el contraste se reduce a la mitad debido a que los estados de polarización son independientes. Para evitar eso, se coloca un analizador a la entrada del detector (A2).

A partir del experimento obtenemos la función de autocorrelación de la intensidad $g_{(2)}(t)$ y usando la relación de Siegert (ec. 50) se obtiene la función de autocorrelación del campo $g_{(1)}(t)$. Esta función relaciona el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas mediante la ec. (69), la cual tiene en cuenta la absorción de la muestra, ya que las muestras son de color amarillo debido al compuestos de azobenceno adicionado a la disolución de micelas tubulares. A la ec. (69) hay que introducir los valores medidos experimentalmente de l^* y l_a , de estos experimentos se hablará en la siguiente sección. Al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ obtenido, se realiza un ajuste propuesto por Bellour et al., (2002). La ecuación propuesta es la siguiente:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-\left(\frac{D_o}{\delta^2}\right)^\mu t} \right)^{1/\mu} \left(1 + \frac{D_m}{\delta^2} t \right), \quad (76)$$

donde D_o es la difusión local a tiempos cortos, por lo tanto $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_o t$. El tamaño de la caja $6\delta^2$, es la amplitud del movimiento de la partícula donde se mide la distancia promedio a la cual las partículas son atrapadas momentáneamente antes de que la red se relaje para permitir continuar con su desplazamiento. Esto ocurre a tiempos intermedios donde $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ permanece casi constantes, además puede ser relacionado con el módulo elástico G_o ($6\delta^2 = k_B T / \pi a G_o$). A tiempos largos, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se comporta nuevamente como una función lineal del tiempo ($\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_m t$) donde D_m es determinado por la viscosidad a tiempos largos, $D_m = k_B T / \pi a \eta_m$. La dinámica de las partículas exhibe un amplio espectro de tiempos de relajación en el inicio de la meseta por lo que es necesario incluir un parámetro μ . La grafica 3.4.1.2 muestra la inversión de la función de autocorrelación de la intensidad experimental al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ y la curva de ajuste del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$.

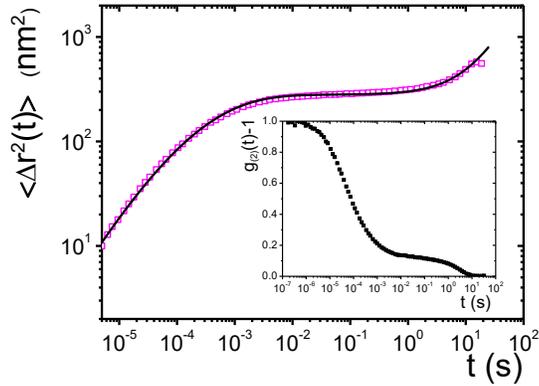


Figura 3.4.1.2. Inversión de la función de autocorrelación de la intensidad que se presenta en el recuadro al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. La línea sólida es la curva que se ajusta a los datos experimentales del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ mediante la ec. (76).

Teniendo la curva de ajuste de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, mediante la ecuación generalizada Stokes-Einstein se obtiene el módulo complejo (figura 3.4.1.3 B), el módulo viscoso y el módulo elástico (figura 3.4.1.3 A).

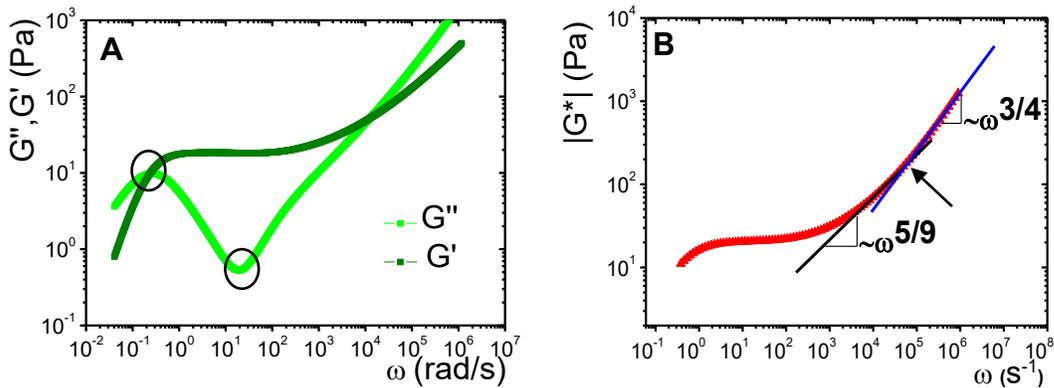


Figura 3.4.1.3. A. Espectro viscoelástico y B. Magnitud del del módulo complejo.

De la figura 3.4.1.3 A se obtiene G_c y G''_{\min} (encerrados en círculos), los cuales son valores necesarios para calcular las longitudes características de las micelas tubulares. Otro valor usado es ω_0 . A altas frecuencias, tiempos más cortos que los tiempos de rompimiento, el proceso de relajación Maxwelliano del estrés está fundamentalmente congelado, entonces las micelas

tubulares se comportan como cadenas de polimeros semiflexibles. $|G^*| \sim \omega^\nu$ exhibe un comportamiento de ley de potencia, con un exponente $\nu \sim 5/9$ en el régimen de Rouse-Zimm, el cual cambia a $\nu \sim 3/4$, donde dominan los modos internos de flexión de los segmentos de Kuhn. Este cambio ocurre a la frecuencia ω_0 , la cual es señalada en la figura 3.4.1.3 B mediante una flecha.

Teniendo los valores de ω_0 , G_c y G''_{min} , y utilizando las ec. (10-13) podemos calcular l_e , l_p , L_C y ξ . Estas longitudes ayudarán a entender el comportamiento macroscópico de los sistemas estudiados en este proyecto.

3.4.2 Determinación experimental de los valores de l^* y l_a .

Para determinar los valores de l^* y l_a , en el instrumento de DWS se coloca un espejo (M) para desviar el haz de luz hacia la esfera integradora (IE) (ver figura 3.4.1.1). Se deben obtener dos valores: reflectancia y transmitancia. Estos parámetros se introducen en el método IAD. Después de generar una solución numérica con el método IAD, son obtenidos los valores de l^* , l_a y el factor anisotrópico g (Prahl, et al., 1993; Galvan-Miyoshi & Castillo, 2008; Sarmiento-Gómez, et al., 2014). Estas mediciones se realizan antes de las mediciones de DWS para cada muestra ya con las microesferas embebidas.

Para medir la reflectancia (M_R) y transmitancia (M_T) de la luz sobre y a través de la muestra respectivamente, es necesario considerar las siguientes ecuaciones:

$$M_R \equiv r_{std} \frac{R(r_s^{direct}, r_s) - R(0,0)}{R(r_{std}, r_{std}) - R(0,0)} \quad (77)$$

$$M_T \equiv \frac{T(t_s^{direct}, r_s) - T_0}{T(0,0) - T_0}, \quad (78)$$

donde r_{std} es el valor de la reflectancia de las paredes de la esfera, $R(r_{std}, r_{std})$ es la reflectancia para la muestra estándar (se usó el mismo valor de r_{std}), $R(r_s^{direct}, r_s)$ es la reflectancia para la muestra, $R(0,0)$ es la medida de la intensidad de la luz sin muestra y de la luz que sale de la esfera, $T(0,0)$ es la intensidad de la luz cuando la luz incide dentro de la esfera sin muestra, $T(t_s^{direct}, r_s)$ es la transmisión a través de la muestra y T_0 es la intensidad de la luz con la entrada

bloqueada. Para tener una mejor claridad la figura 3.4.2.1 muestra una representación de las mediciones para cada término.

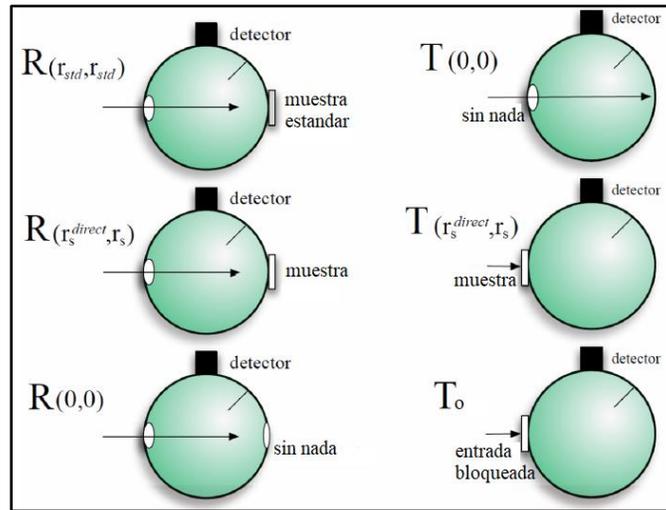


Figura 3.4.2.1. Representación de la medición de los términos para calcular M_R y M_T (obtenida de la tesis doctoral realizada por (Tavera-Vázquez, 2019)).

Para obtener los valores de I_a y I^* , la muestra debe tener embebidas las partículas coloidales. La fracción de llenado de las partículas debe asegurar por un lado que $I_a/I^* \geq 30$ y por otro $9 \leq L/I^* \leq 25$ (Sarmiento-Gómez, et al., 2014). El primer valor se refiere a si la cantidad de agente al que se le atribuye la absorción es demasiado o no, ya que los caminos de la luz pueden atenuarse provocando pocos eventos de dispersión. El segundo término se refiere al número de eventos de dispersión. Si el valor de L/I^* es pequeño (menor a 9), la difusión de la luz es poca y si L/I^* es grande (mayor 25) aumenta la posibilidad de que las partículas interactúen entre sí.

3.5 Resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) (Keeler J. (2002)).

El espín (I) es una propiedad física de carácter cuántico que poseen los núcleos de los átomos. Desde una visión clásica, los núcleos se comportan como pequeños imanes a los cuales se les asocia un momento angular. El momento angular de espín (I) origina un momento magnético μ , que se puede expresar como: $\mu = \gamma I$, donde γ es la relación giromagnética ($\gamma = \frac{q}{2m}$). La figura

3.5.1 ilustra clásicamente como se genera el momento angular de espín, el cual está dado por: $\mathbf{I} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, donde \mathbf{p} es el momento y \mathbf{r} es el radio.

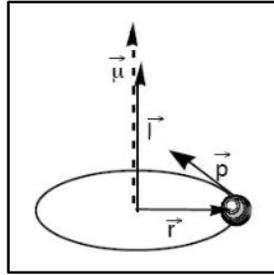


Figura 3.5.1. Momento angular y magnético generado por la rotación de una partícula alrededor de un punto (imagen clásica).

En ausencia de un campo magnético externo, las diferentes orientaciones del momento magnético son energéticamente equivalentes. Cuando el espín interactúa con un campo magnético externo B_0 , esto ocasiona que las diferentes orientaciones (estados) del momento magnético adquieran energías diferentes. Las orientaciones permitidas están caracterizadas por el número cuántico m , donde el valor de m va desde $-l$ a l pasando por cero. En el caso del ^1H , $l=1/2$, $m=-1/2$ y $+1/2$. La diferencia de energía entre los estados es (Keeler, 2002):

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0. \quad (79)$$

Bajo un campo magnético externo, el momento magnético nuclear no alineado con el campo, presenta una torca dada por: $\mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$. Esta torca produce un movimiento de precesión el cual se denomina precesión de Larmor. La frecuencia de precesión se llama frecuencia de Larmor, con un valor: $\omega_0 = 2\pi\nu_L = \gamma B_0$ (figura 3.5.2) (Keeler, 2002).

La transición de estado del espín está dada por la diferencia de energía entre los estados (ec. 79) y la energía que se necesita para dicha transición ($E=h\nu_L$), entonces la frecuencia (radiofrecuencia) necesaria para la transición es:

$$\nu_L = \frac{\gamma \hbar B_0}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}. \quad (80)$$

Esta frecuencia coincide con la frecuencia de Larmor.

En una muestra, la suma de todos los momentos magnéticos genera un vector de magnetización orientado en dirección al campo magnético externo B_0 . La diferencia de población de los espines entre ambos estados contribuye al vector de magnetización (M_0).

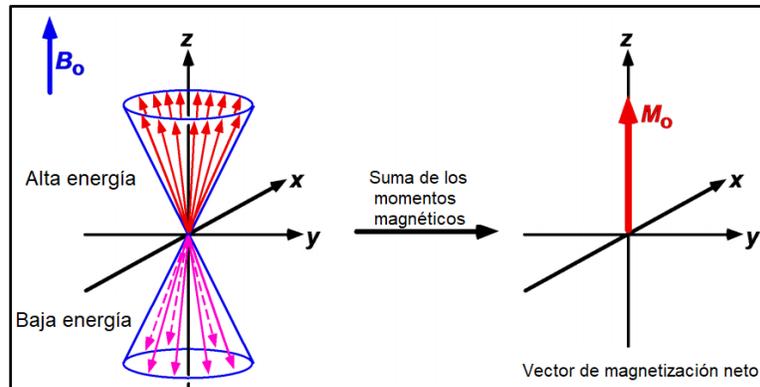


Figura 3.5.2. Precesión de los espines bajo un campo magnético externo alrededor del eje z y la resultante del vector de magnetización.

La técnica de RMN consiste en mover el vector de magnetización (M_0) hacia el plano xy mediante la aplicación de un campo magnético rotatorio por un tiempo finito, utilizando una bobina la cual se ubica en el eje x. Posteriormente el campo magnético inducido por la bobina se detiene, con el fin de medir la relajación del vector de magnetización hasta el eje z con una bobina de detección ubicada en el eje y. La representación de la organización de las bobinas se muestra en la figura 3.5.3.

El vector de magnetización inicialmente está orientado con el eje z (M_0) en la dirección de B_0 , por lo cual no tiene magnetización transversal (M_t) o componente en el plano xy. Para desplazar M_0 se hace pasar una corriente alterna por la bobina de entrada (figura 3.5.3), la corriente oscila a una frecuencia por un determinado tiempo t, se coloca la frecuencia de Larmor la cual está en la región de radiofrecuencia. La bobina genera un campo magnético transversal B_1 , produciendo que el vector de magnetización gire en el plano xy a la frecuencia de Larmor (ω_0) (figura 3.5.4 A).

El campo B_1 generado por la bobina modifica a B_0 y como consecuencia la frecuencia de Larmor es modificada (Ω), por tanto hay que redefinir el campo magnético (se conoce como campo reducido): $\Delta B = \Omega / \gamma$, donde Ω es la diferencia entre la frecuencia de precesión y la frecuencia a la

cual gira B_1 ($\Omega = \omega - \omega_0$). La figura 3.5.4 A ilustra la precesión del momento magnético y el nuevo campo B_1 .

El campo ΔB y B_1 generan un campo efectivo B_{eff} como se representa en la figura 3.5.4 B. Los momentos magnéticos de los espines precesan alrededor de B_{eff} , entonces $\omega_{eff} = \gamma B_{eff}$. Hay que tener en cuenta, si B_1 gira a la frecuencia de Larmor alrededor del campo reducido (ΔB), entonces $\Omega = 0$ y $\Delta B = 0$. Como ΔB es cero, el B_{eff} cae al plano xy , por lo cual el B_{eff} es igual al B_1 . En este momento entra en resonancia el sistema ya que los momentos magnéticos de los espines precesan a la frecuencia de Larmor alrededor del B_{eff} y el B_{eff} gira alrededor del eje z a la frecuencia de Larmor.

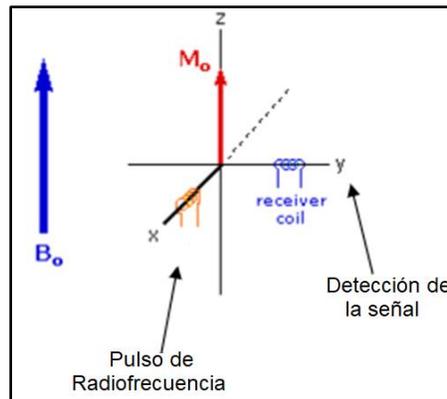


Figura 3.5.3. Ilustración de la organización de las bobinas en un equipo de RMN con un campo de magnetización externo B_0 . Bobina de entrada, genera el campo magnético transversal B_1 en el eje x y la bobina detectora de la señal.

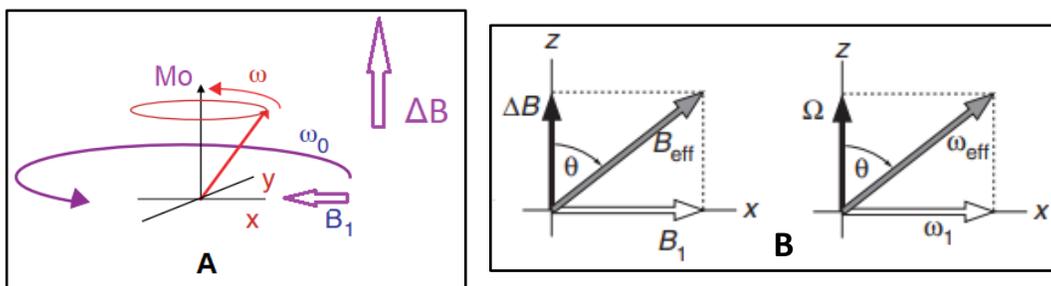


Figura 3.5.4. A) Ilustración del campo B_1 aplicado perpendicular a B_0 el cual gira a una frecuencia ω_0 .
B) Representación del B_{eff} y ω_{eff} generado por el campo ΔB y B_1 .

Idealmente B_1 precesa a la misma frecuencia de Larmor, pero los momentos magnéticos de los espines precesan a diferente frecuencia debido a los alrededores químicos de cada núcleo, la variación en la frecuencia de precesión es tomada en cuenta aplicando un pulso de radiofrecuencia ancho, con el fin de cubrir varias frecuencias.

Los pulsos de radiofrecuencia son representados como una señal sinusoidal, mediante la siguiente ecuación: $f(t) = \cos(\omega_0 t)$. Para comprender el contenido de frecuencias del pulso se realiza la transformada de Fourier, obteniéndose:

$$f(\omega) = t \frac{\sin((\omega_0 - \omega) t/2)}{(\omega_0 - \omega) t/2}. \quad (81)$$

En la figura 3.5.5 se observa una representación gráfica de como el ancho del pulso depende del tiempo de aplicación. Un pulso de tiempo corto tiene una amplia banda de frecuencias, mientras que un pulso de larga duración tiene una estrecha banda de frecuencias.

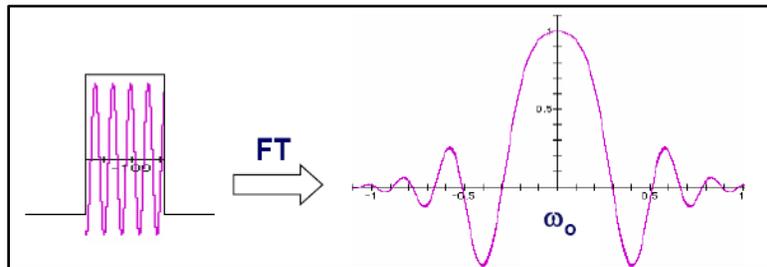


Figura 3.5.5. Representación del ancho de un pulso (contenido de frecuencias) con respecto al tiempo del pulso (ver ec. (81)).

Cuando se finaliza el pulso de radiofrecuencia el vector de magnetización tiende a volver a su posición de equilibrio (eje z) en un proceso conocido como relajación. La magnetización transversal relajara a lo largo del tiempo provocando que M_t decaiga a cero (retoma M_0 el eje z). La detección de la relajación de M_t se realiza mediante una bobina que se encuentra alineada con el eje y (figura 3.5.3), donde la oscilación del vector M_t genera una corriente en la bobina la cual da la señal. La gráfica del decaimiento del vector transversal en función del tiempo se conoce como FID (caída libre de inducción), si a la FID se le aplica la transformada de Fourier se obtiene

el espectro de resonancia en función de la frecuencia (figura 3.5.6 A). La figura 3.5.6 A, solo muestra la transformada de Fourier para una frecuencia, hay que tener en cuenta que la suma de todas las frecuencias da el espectro de resonancia. La señal FID, decaerá progresivamente después de cesar el pulso de radiofrecuencia hasta que se pierde la magnetización transversal, este proceso se llama relajación transversal o espín-espín (T_2). T_2 depende de que cada protón ve al campo magnético externo (B_0) distinto debido al entorno químico y así cada espín precesa con una frecuencia de Larmor ligeramente distinta. También se conoce la relajación longitudinal o espín-red (T_1). T_1 mide el tiempo que tardan los espines en reemitir la energía de la radiofrecuencia absorbida y recuperarse M_0 en el eje z. El proceso de relajación depende de la movilidad de las moléculas, por lo que en líquidos viscosos T_1 suele ser grande, pero puede disminuir cuando se incrementa la temperatura, la cual aumenta la movilidad del sistema. El proceso de relajación ocurre en un tiempo determinado, este tiempo depende de la movilidad de las moléculas y determina el ancho de las señales del espectro como se observa en la figura 3.5.6 B. Si la relajación es rápida la banda será ancha.

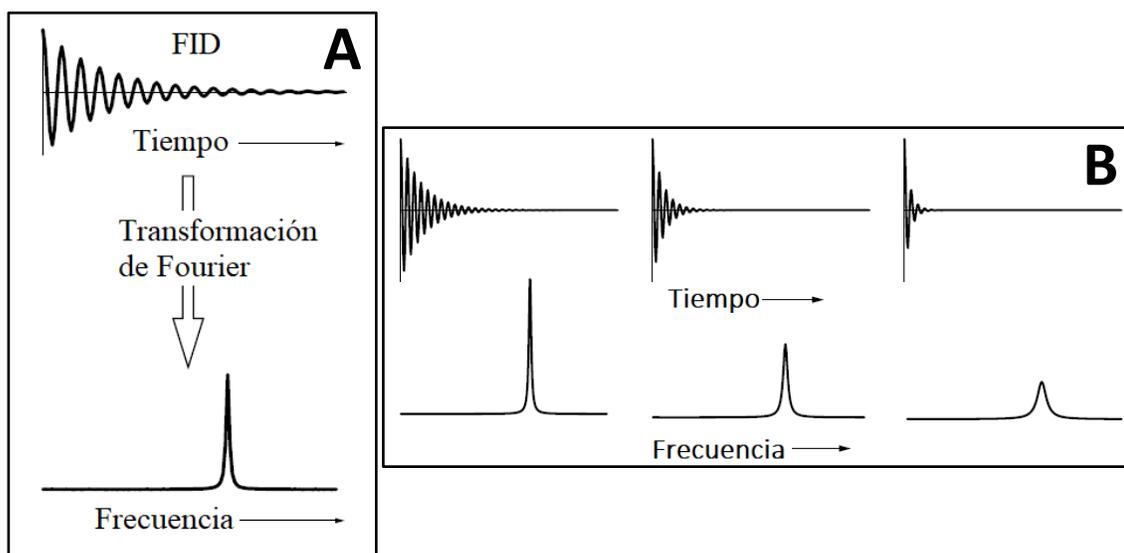


Figura 3.5.6. A) Transformación de Fourier de la función de tiempo (FID) a una función de frecuencia, solo para una frecuencia. La suma de todas las frecuencias presentes en una muestra dará el espectro de resonancia. B) Ilustra como la rapidez del decaimiento de FID afecta el ancho de la banda en el espectro.

La relajación de la magnetización tiene un decaimiento exponencial con un tiempo característico T_2 , las señales de x-y detectadas pueden escribirse como:

$$M_x(t) = M_t \cos(\omega_d t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (82)$$

$$M_y(t) = M_t \sin(\omega_d t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (83)$$

donde M_t es el valor inicial del vector de magnetización transversal, $M_x(t)$ y $M_y(t)$ son función del tiempo. La señal surge del vector de magnetización girando a una frecuencia ω_d .

Las componentes del vector de magnetización (ec. (82 y 83)), son combinadas para obtener una señal compleja en el dominio del tiempo,

$$M(t) = M_x(t) + iM_y(t) = M_t e^{i\omega_d t} e^{-\frac{t}{T_2}}. \quad (84)$$

La transformada de Fourier de la ec. (84) también es una función compleja,

$$M(\omega) = FT[M(t)] = M_t [A(\omega) + iD(\omega)] \quad (85)$$

donde $A(\omega)$ y $D(\omega)$ son la forma lineal de absorción y dispersión Lorentziana,

$$A(\omega) = \frac{T_2}{(\omega - \omega_d)^2 T_2^2 + 1} \quad y \quad D(\omega) = \frac{(\omega - \omega_d) T_2^2}{(\omega - \omega_d)^2 T_2^2 + 1}. \quad (86)$$

Estas formas de líneas se muestran en la figura 3.5.7. En los espectros es común ver la forma de línea para la absorción, la cual corresponde a la parte real de $M(\omega)$. Hay que tener en cuenta que solo se está obteniendo la transformada de Fourier para una frecuencia. El espectro de resonancia ya es la suma de todas las frecuencias (ω_d).

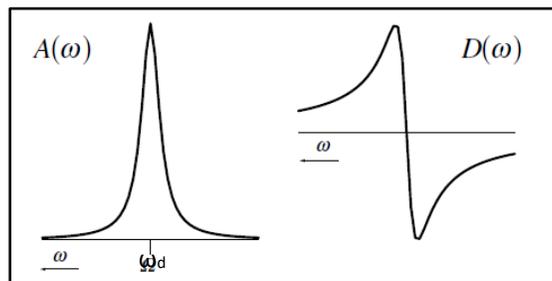


Figura 3.5.7. Formas lineales de la absorción (parte real, $A(\omega)$) y la dispersión Lorentziana (Parte imaginaria $D(\omega)$) para una frecuencia.

3.5.1. Pulsos.

Hay que recordar que el campo B_1 generado por la bobina rota alrededor el eje del campo B_0 a una frecuencia determinada ω_1 , además B_1 desplaza a M_0 del eje z obteniéndose un campo efectivo B_{eff} . El desplazamiento de M_0 dará posteriormente la relajación cuando sece B_1 . El ángulo θ formado entre ΔB y B_{eff} (ver figura 3.5.4 B) es que tanto M_0 se desplazó del eje z y depende de la potencia del campo B_1 . La potencia de B_1 depende del tiempo en que se mantenga el campo ($f(t) = \cos(\omega_0 t)$), ya que a mayor tiempo (t) el periodo de la función coseno es más corto. Entonces, el ángulo θ va a depender de B_1 y el t, en resonancia se define como: $\theta = \gamma B_1 t$.

Cuando se habla en resonancia magnética sobre pulsos de 90° y 180° , se refieren al tiempo en que se aplica B_1 lo cual modifica a θ o cuanto se desplaza M_0 del eje z.

A parte de los pulsos de 90° y 180° , se usan secuencias de pulsos que son combinaciones de pulsos, además tiempos de relación (τ) entre pulso y pulso. Un ejemplo de una secuencia de pulso es la llamada secuencia eco espín, en la cual se aplica un pulso de 90° para llevar la magnetización al plano xy. Posteriormente después de un tiempo de relajación (τ) se aplica un conjunto de pulsos de 180° el cual orienta los espines desfasados, un segundo tiempo de relajación ocurre antes de realizar la detección. La secuencia elimina la evolución de los desplazamientos químicos y/o los acoplamientos heteronucleares.

3.5.2 2D-RMN, espectroscopia de correlación homonuclear (COSY) (Keeler, 2002).

Mediante esta técnica se pueden obtener los acoplamientos entre los protones hasta tres enlaces. El acoplamiento es la interacción que pueden tener los espines entre sí, pero solo ocurre entre espines vecinos. Por esta razón nos ayuda a saber que protones se encuentran acoplados.

En los experimentos de COSY se realiza una secuencia de pulsos variando el tiempo entre pulso y pulso (τ_1) y el tiempo de detección de la relajación (τ_2).

Este proceso se repite varias veces variando τ_1 , con el fin de ver la evolución de τ_2 , pero de igual forma se varia τ_2 para un tiempo τ_1 constante hasta obtener finalmente una matriz de correlación

de la señal FID a la cual se le realiza la transformada de Fourier, obteniendo así la gráfica de COSY. La figura 3.5.2.1 es una ilustración de un grafica COSY, donde en el eje X y Y se muestra en espectro 1D. Las señales fuera de la diagonal (línea punteada) indican el acoplamiento de los dos espines en la diagonal.

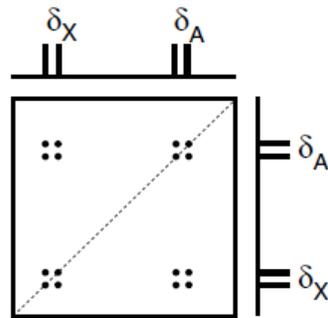


Figura 3.5.2.1. Ilustración de un espectro 2D-COSY. En el eje X y Y se muestran los espectros en 1D. Las señales de la diagonal (línea punteada) corresponden a las contribuciones de la magnetización que no cambian durante las secuencias. Mientras los picos que se encuentran por arriba o por debajo de la diagonal son originados por los núcleos que están acoplados y ocasionan transferencia de magnetización.

3.5.3 Espectroscopia de difusión (DOSY) (Claridge, 2009; Esturau-Escofet, 2011).

Mediante el uso de esta técnica es posible determinar el coeficiente de difusión de moléculas. Para un objeto con forma esférica de radio r_s , el cual se mueve en un líquido con viscosidad η , la ley de Stokes predice que el coeficiente de fricción hidrodinámico es:

$$f = 6\pi\eta r_s. \quad (87)$$

Relacionando la ecuación de Langevin para una partícula browniana y el coeficiente de fricción de una esfera, mediante la ecuación de Stokes-Einstein, puede obtenerse el coeficiente de difusión,

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r_s}. \quad (88)$$

En RMN el coeficiente de difusión se puede obtener aplicando un gradiente de campo magnético. La muestra puede ser visualizada como una columna con capas finas a lo largo del eje z. Para

generar el gradiente se aplica corriente a dos bobinas, las cuales están paralelas pero perpendicular al eje z. El nuevo campo $B_{(z)}$ varía linealmente a lo largo del eje z y puede ser descrito mediante la siguiente ecuación:

$$B_{(z)} = B_0 + zG_z, \quad (89)$$

donde z es la posición en el eje z y G_z es la potencia del gradiente. Bajo estas condiciones, los momentos magnéticos precesarán a distinta frecuencia dependiendo de la posición en la muestra, entonces la precesión de Larmor estará determinada por: $\omega_z = \gamma_I z G_z$.

Durante el experimento se aplican dos gradientes, uno donde se desfasa el vector de magnetización y otro para recuperar la coherencia de la fase perdida debido al primer gradiente. Para que la fase recupere la coherencia total, las moléculas no deben moverse a lo largo del eje z durante el tiempo entre los gradientes (figura 3.5.3.1). Si las moléculas se mueven es inevitable observar cambios en la intensidad de la señal debido a que el gradiente de recuperación de la fase no recobra la totalidad de la magnetización en su fase inicial.

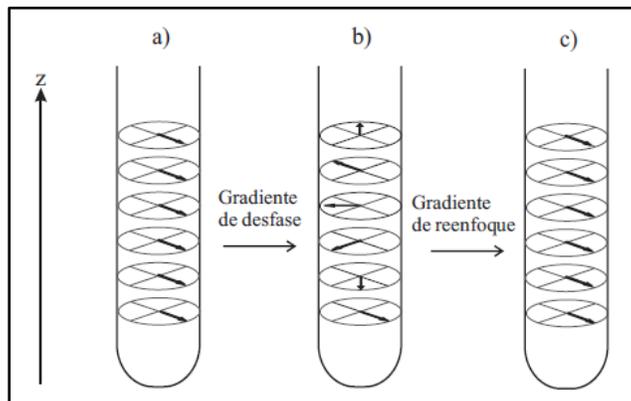


Figura 3.5.3.1. Ilustración de la fase de los vectores de magnetización cuando se aplica un gradiente. A) Los vectores están alineados antes de aplicar el gradiente de desfase. B) Después de aplicar el gradiente los vectores adquieren una fase dependiendo de z. C) Los vectores se alinean nuevamente después del gradiente de recuperación de fase (imagen tomada de (Esturau-Escofet, 2011)).

Antes de la aplicación del primer gradiente los vectores de magnetización se encuentran alineados (figura 3.5.3.1 a). Cuando se aplica el gradiente de desfase, los vectores de

magnetización de cada plano adquieren una velocidad de precesión diferente por lo que tienen una fase diferente con respecto a la posición en z (figura 3.5.3.1 b). Después de un tiempo se aplica el segundo gradiente (figura 3.5.3.1 c), donde la recuperación de la fase del vector de magnetización solo ocurre cuando las moléculas permanecen en la misma ubicación física. Si la molécula se difunde, el campo de magnetización local experimentado durante el segundo gradiente no coincidirá exactamente con el del primer gradiente y solo se podrá recuperar la fase parcialmente. Por lo tanto, la señal detectada se atenuará en una cantidad dependiendo de cuando se haya movido la molécula durante el periodo de tiempo entre los dos gradientes Δ . Para determinar el valor de D experimentalmente, se adquieren una serie de espectros de ^1H -RMN usando una secuencia llamada eco-espín, donde se aumenta progresivamente la fuerza de los gradientes y se analiza la atenuación de la intensidad de las señales. La relación que hay entre la intensidad de la señal (I_G) y la fuerza del gradiente (G_z) está dada por la expresión Stejskal-Tanner:

$$I_G = I_o e^{-\frac{2\tau}{T_2}} e^{-(\gamma\delta G)^2 D(\Delta - \frac{\delta}{3})}, \quad (90)$$

donde I_o es la intensidad de la señal sin gradiente, τ es el tiempo entre pulso y pulso, δ es el tiempo de aplicación de cada gradiente, Δ es el tiempo entre los gradientes. En el caso donde 2τ es constante, se obtiene:

$$I_G = I_o e^{-(\gamma\delta G)^2 D(\Delta - \frac{\delta}{3})}. \quad (91)$$

Después de obtener los espectros de ^1H variando la fuerza del gradiente, se observa como decae la intensidad de las diferentes señales. El valor de D es calculado graficando $\ln(I_G/I_o)$ vs B ($B=(\gamma\delta G)^2(\Delta - \frac{\delta}{3})$), esto da una línea recta cuya pendiente es -D. El resultado es un mapa 2D, en el eje x se muestra el espectro de RMN y en el eje y el valor del coeficiente de difusión (D). El mapa 2D se obtiene automáticamente usando el software Mestre-NOVA (<https://mestrelab.com/download/mnova/>).

4. Procedimiento experimental

4.1 Materiales.

Los compuestos utilizados para la preparación de los sistemas se enlistan a continuación: Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB) (adquirido en Fluka Suiza), Ácido 4-(fenilazo) benzoico (AzoCOOH) (TCI, Tokio), salicilato de Sodio (NaSal), 3-(N,N-dimethylmyristylammonio) propanesulfonate (TDPS), Hidróxido de Sodio (NaOH) y Cloruro de sodio (NaCl) (Sigma-Aldrich Canadá), Dodecilsulfato de sodio (SDS) (MerK Alemania) y 4-(4-trifluorometoxifenilazo)fenol el cual fue sintetizado en el curso de esta tesis. El agua ultrapura desionizada (nanopure) se usó en la preparación de muestras.

4.2 Síntesis del 4-(4-trifluorometoxifenilazo)fenol y del ácido 4-[4-(trifluorometoxifenilazo)fenoxi]undecanoico).

La síntesis se realizó en el laboratorio de la Dra. Anna Kozina y con la ayuda del M. en C. Adrian Tapia Burgos. Los compuestos sintetizados fueron los siguientes: 4-(4-trifluorometoxifenilazo)fenol y ácido 4-[4-(trifluorometoxifenilazo)fenoxi]undecanoico) (Lim, et al., 2006) (Klajn, et al., 2007). A continuación, se muestran los pasos seguidos para la obtención de los compuestos:

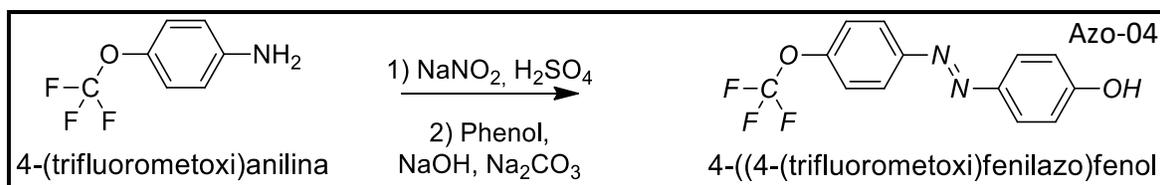


Figura 4.2.1. Síntesis del Compuesto Azo-04 (ver texto).

Se mezclan 6 mL de H₂O y 6 mL de [H₂SO₄] en un matraz bola, se adicionó 2.5 mL de anilina lentamente. Se calentó de 80-90°C con agitación hasta alcanzar un color casi transparente, la disolución obtenida se nombró solución 1. En un vaso de precipitado se pesaron 1.75 g de Na₂NO₃

y 10 mL de H₂O, se nombró solución 2. La solución 2 se adicionó lentamente a la solución 1 en baño de hielo, esta mezcla se nombró solución 3.

En un matraz bola de dos bocas se pesaron: 0.75 g NaOH, 11.5 g Na₂CO₃, 67.5 mL H₂O y 1.88 g fenol y se agitó en baño de hielo, la solución 3 se adicionó con jeringa muy lentamente. Después de la adición se dejó con agitación por 24 h. El precipitado se filtró y se secó en vacío. El precipitado amarillo obtenido se purificó por cromatografía de columna con un diluyente 9:1 hexano-acetato de etilo. Se obtuvo el compuesto Azo-04. En la figura 4.2.2 se muestra el espectro de ¹H-RMN en cloroformo deuterado, con los picos asignados al compuesto. El pico a 7.25 es debido al disolvente.

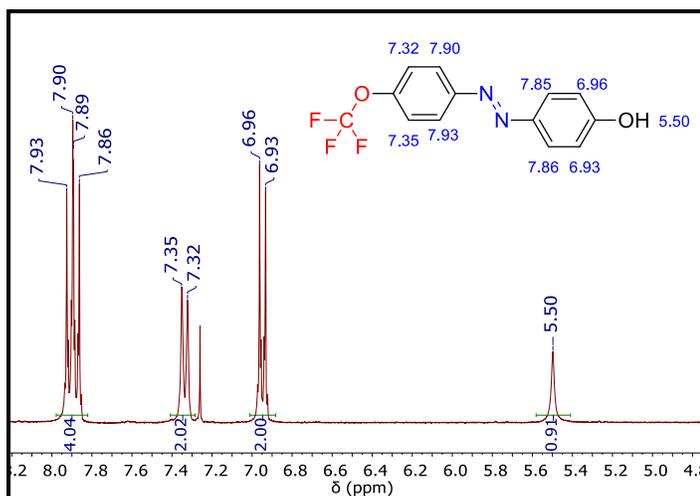


Figura 4.2.2. Espectro ¹H-RMN del Azo 04 en cloroformo. La señal a 7.25 ppm corresponde al disolvente.

Para la síntesis del ácido 4-[4-(trifluorometoxifenilazo)fenoxi]undecanoico) se necesitó metil 11-bromoundecanoato (figura 4.2.3), el cual se obtuvo pesando en un matraz bola 10 g del ácido 11-bromoundecanoico, 100 mL de MeOH y 0.5 mL [H₂SO₄]. Posteriormente se puso en refluxo por 48 h con agitación a 72°C. Pasado el tiempo se adicionó una solución sobresaturada de Na₂CO₃ y se extrajo con CH₂Cl₂, finalmente se secó con Na₂SO₄ la solución que se extrajo. Se filtró la solución que contenía Na₂SO₄ y se usó un rotavapor hasta obtener un líquido de color amarillo marrón, se nombró solución 4.

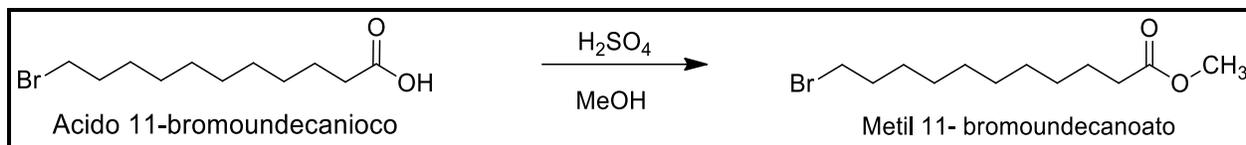


Figura 4.2.3. Síntesis de metil 11-bromoundecanoato.

En un matraz bola se pesaron 2 g de Azo-04, 2.5 g de K_2CO_3 , 0.2 g de KBr, 0.2 g 18-Crown-6-eter y 100 mL de DMF; se agitó a $100^\circ C$ por 20 min. Posteriormente se adicionó 2 mL de solución 4 y se dejó en reflujo por 48 h. Pasado el tiempo de reacción se agregó agua para precipitar el compuesto, se filtró el precipitado. El precipitado se disolvió en CH_2Cl_2 y se adicionó Na_2SO_4 para secar, se filtró para retirar el Na_2SO_4 y el filtrado se puso en un rotavapor para extraer el disolvente. Se obtuvo el Azo-19 (figura 4.2.4).

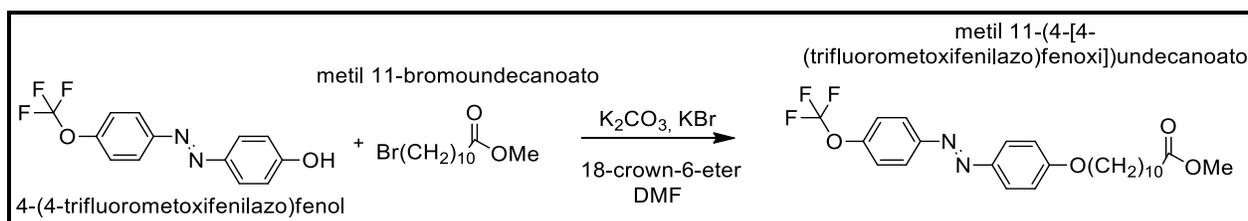


Figura 4.2.4. Síntesis de metil 11-(4-[4-(trifluorometoxifenilazo)fenoxi])undecanoato (Azo-19).

Finalmente, en un matraz bola se pesaron 3 g de Azo-19, 5.5 g KOH y 100 mL etanol. Se dejó en reflujo la solución por 5 días con agitación y calentamiento entre $78-80^\circ C$. Después de transcurrido el tiempo se puso el matraz bola en baño de hielo, el precipitado se filtró y se secó en vacío por 24 h. Se obtuvo el Azo-22 (figura 4.2.5), al cual se le realizó un espectro de 1H -RMN en metanol deuterado (figura 4.2.6). En la figura 4.2.6 se encuentran asignados los picos para el compuesto. Los picos a 3.31 y 4.72 son del disolvente.

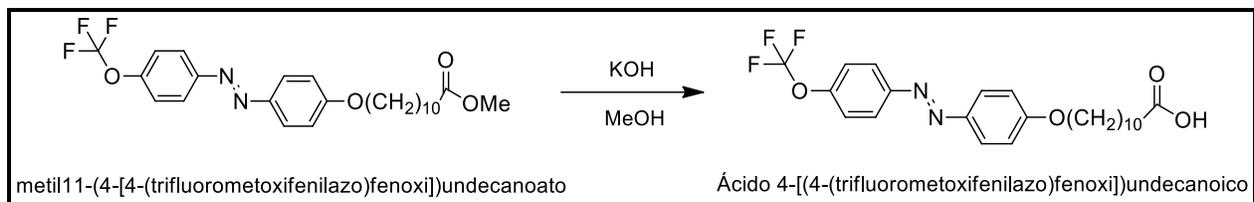


Figura 4.2.5. Síntesis de ácido 4-[(4-(trifluorometoxifenilazo)fenoxi]undecanoico (Azo-22).

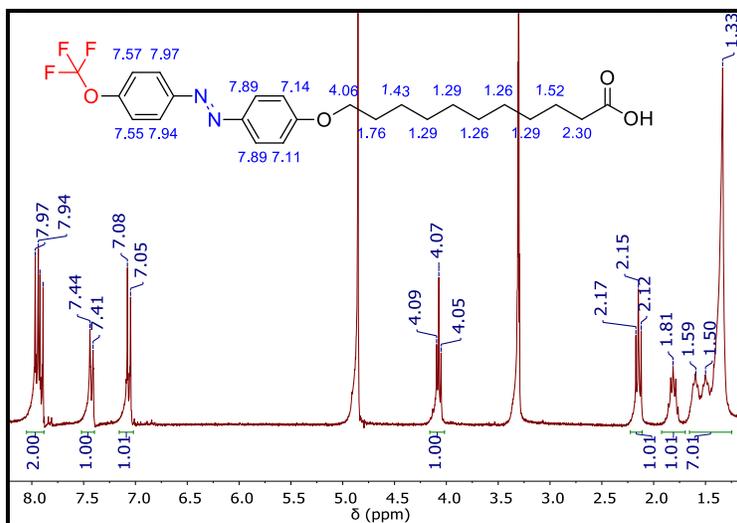


Figura 4.2.6. ^1H -RMN del Azo-22 en metanol deuterado. Las señales del disolvente se observan en 3.31 ppm y 4.72 ppm.

4.3 Preparación de las muestras.

Durante este proyecto se estudiaron tres sistemas: 1) CTAB/NaSal/AzoCOO⁻ sin y con NaCl, 2) TDPS/SDS/AzoCOO⁻/NaCl y 3) CTAB/NaSal/Azo-04. Las concentraciones de cada compuesto se indicarán más adelante. Para tener una muestra de referencia durante el estudio, se preparó cada sistema en ausencia del Azobenceno con el fin de observar si la adición del compuesto fotosensible modificaba la estructura inicial de la red micelar. A continuación, se indicará el procedimiento realizado en la preparación de cada sistema.

4.3.1 CTAB/NaSal/AzoCOO⁻ sin y con sal. Se disolvió una cantidad de AzoCOOH en agua a pH= 12 para obtener concentraciones de (C_{Azo}) 0, 5, 10, 15 y 20 mM. El pH fue regulado con NaOH 0,5 M. Después de obtener una disolución homogénea, de color naranja, se adicionó una cantidad de

CTAB y NaSal con una relación molar de $R=[\text{NaSal}]/[\text{CTAB}]= 0,5$ donde $[\text{CTAB}]= 80 \text{ mM}$. Se dejó la solución de CTAB/NaSal con AzoCOO⁻ en agitación a 40°C durante 24 h. La muestra se dejó relajar por 48 h. Una segunda serie de muestras fueron preparadas con las mismas concentraciones, pero a estas se les adicionó NaCl para obtener una concentración de 0.1 M.

4.3.2 TDPS/SDS/AzoCOO⁻/NaCl 0.5 M. Se disolvió una cantidad de AzoCOOH en agua a pH= 12 para obtener concentraciones de C_{AZO} 0, 5, 10, 20 y 30 mM. El pH fue regulado con NaOH 0,5 M. Después de obtener una solución homogénea y de color naranja, se adicionó una cantidad de TDPS y SDS en una relación molar de $R=[\text{SDS}]/[\text{TDPS}]= 0,55$ donde $[\text{TDPS}]= 46 \text{ mM}$. Por último, se agregó una cantidad de NaCl para alcanzar una concentración de 0.5 M. Se dejó en agitación la muestra a 40°C durante 48 h. La muestra se dejó relajar por 72 h.

4.3.3. CTAB/NaSal/Azo-04. Se agregó una cantidad de Azo-04 en agua a una concentración de 10 mM, se agitó el Azo-04 en agua hasta dispersar el compuesto. Se adicionó a la disolución anterior una cantidad de CTAB y NaSal en una relación molar de $R=[\text{NaSal}]/[\text{CTAB}]= 0,3$ donde $[\text{CTAB}]= 60 \text{ mM}$, pero primero se agregó el CTAB y se agitó hasta obtener una disolución de color naranja. Por último, el NaSal fue añadido. Se dejó agitando la muestra por 24 h a 40 °C y en reposo por 72 h a temperatura ambiente.

4.4 Irradiación con luz UV. Las muestras fueron irradiadas con una fuente de Luz LED a una longitud de onda centrada en 365 nm con 31 mW (LUI365A, Thorlabs, USA) por 1 h antes de las mediciones reológicas y durante toda la medición. La muestra se irradió con la fuente UV en oscuridad. La distancia entre la muestra y la fuente UV fue aproximada de 10 cm.

4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM). Las muestras fueron depositadas en una rejilla cubierta de colodión y carbón a una concentración cerca a C^* e inmediatamente se añade una gota de ácido fosfotungstico (1.5 % p/v). Se dejaron secar a temperatura ambiente y se cubrieron con carbón. Las muestras se observaron a bajos voltajes de aceleración de electrones en un microscopio JSM-7800F JEOL Ltd. (Japón), el cual está equipado con detectores para electrones secundarios y retrodispersos. Además, tiene un modo de microscopio electrónico de

transmisión de barrido (STEM) donde se detectan los electores del haz que atraviesan la muestra. El instrumento posee una trampa de nitrógeno líquido para evitar el sobrecalentamiento de la muestra.

4.6 Espectroscopia UV-Vis. Las muestras fueron diluidas y medidas antes y después de irradiar con luz UV usando un espectrofotómetro Evolution 300 Thermo Scientific (USA).

4.7 $^1\text{H-NMR}$, $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ y DOSY . Los espectros fueron adquiridos en un espectrofotómetro Bruker AVANCE III 500 MHz (USA), equipado con una sonda BBFO de 5 mm con gradiente en el eje z a diferentes temperaturas. Las muestras se prepararon en D_2O (99.9 %, Sigma-Aldrich, USA) y NaOD para elevar el pH=12 de las muestras. Las mediciones se realizaron usando una secuencia de pulsos Bruker normalizada. Los resultados fueron referidos a la señal del agua a cada temperatura.

4.8 Mediciones reológicas. Las mediciones fueron realizadas en un reómetro MCR-702 TwinDrive (Anton Para, Austria). Las curvas de flujo y los espectros viscoelásticos fueron realizados con geometría cono-plato de 40 mm de diámetro y un ángulo de 2° . El control de temperatura fue $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Se usó una trampa de disolvente con una ventana de cuarzo para evitar la evaporación del agua y mantener la muestra irradiada durante la medición. Los espectros viscoelásticos se obtuvieron en el régimen lineal.

4.9 Espectroscopía de onda difusa (DWS). Para realizar las mediciones, fue necesario añadir partículas coloidales a las muestras. Las partículas coloidales utilizadas fueron de poliestireno de 800 nm adquiridas en Bangs Laboratories, Inc. Debido a que las partículas coloidales vienen suspendidas en agua (10.17% p/v), al preparar las muestras hay que tener en cuenta la cantidad de agua que se adicionará con las partículas y así obtener las concentraciones deseadas. Por este motivo las muestras se prepararon en menos cantidad de agua, después se adicionaron las partículas coloidales y se obtuvieron las muestras a las concentraciones deseadas con microesferas. La fracción en peso de las partículas adicionadas fue de 0.035. Se dejan

agitando las muestras con microesferas por 8 días a 40°C para garantizar la difusión de las microesferas por toda la muestra y en reposo durante 3 días. Un día antes de la medición, las muestras se trasvasan en celdas de cuarzo rectangulares con un espesor de 2.5 mm. Se usó un láser de 514 nm. La medición de la función de autocorrelación se llevó a cabo durante 2 a 3 h, dependiendo de la muestra.

5. Resultados y discusión

En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio fisicoquímico para los tres sistemas obtenidos. Se mencionarán uno por uno con sus respectivas conclusiones.

5.1 Sistema de CTAB/NaSal sin y con NaCl (Cz=80mM, R=0.5) variando la concentración de AzoCOO- 0, 5, 10, 15 y 20 mM.

A las micelas de CTAB/NaSal, las cuales han sido muy estudiadas (Amin, et al., 2001; Das, et al., 2012; Zhang, et al., 2018), se les adicionó moléculas fotosensibles a diferentes concentraciones: 0, 5, 10, 15 y 20 mM. El objetivo del estudio de estos sistemas es entender los cambios en las longitudes características de la estructura micelar a medida que se adiciona azobenceno a las disoluciones de CTAB/NaSal y cómo los cambios estructurales tienen efecto en la fotorespuesta del sistema al ser irradiado con luz UV. Por otro lado, también se estudió el efecto de la NaCl (0.1M) en los sistemas anteriores. Se usaron varias técnicas experimentales la cuales se irán mostrando durante el escrito.

5.1.1 Isomerización trans-cis: Se obtuvo el espectro UV (figura 5.1.1.1) para identificar la longitud de onda a la cual se produce la transición trans-cis. El AzoCOO- tiene dos bandas de adsorción, una a 325 nm producida por la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y la segunda a 420 nm corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$. La muestra fue irradiada con UV durante 270 s donde se observó una disminución en la banda de 325 nm y un aumento en la banda de 420 nm, lo cual es característico de la transición trans-cis. Posteriormente la muestra es irradiada con luz blanca durante 360 s, ocasionando la regresión del isómero cis a trans, observándose el aumento en la banda a 325 nm como se muestra en la figura 5.1.1.1. Se realizó un segundo ciclo obteniéndose los mismos resultados. Los resultados de los espectros muestran que el azobenceno disuelto en agua presenta transición trans-cis y cis-trans, esto es importante ya que los sistemas se preparan en agua. La transición trans-cis de la molécula de AzoCOO- está representada en la figura 5.1.1.1. La transición ha sido reportada por Y. Bi et al (2015) y H. Oh et al (2013).

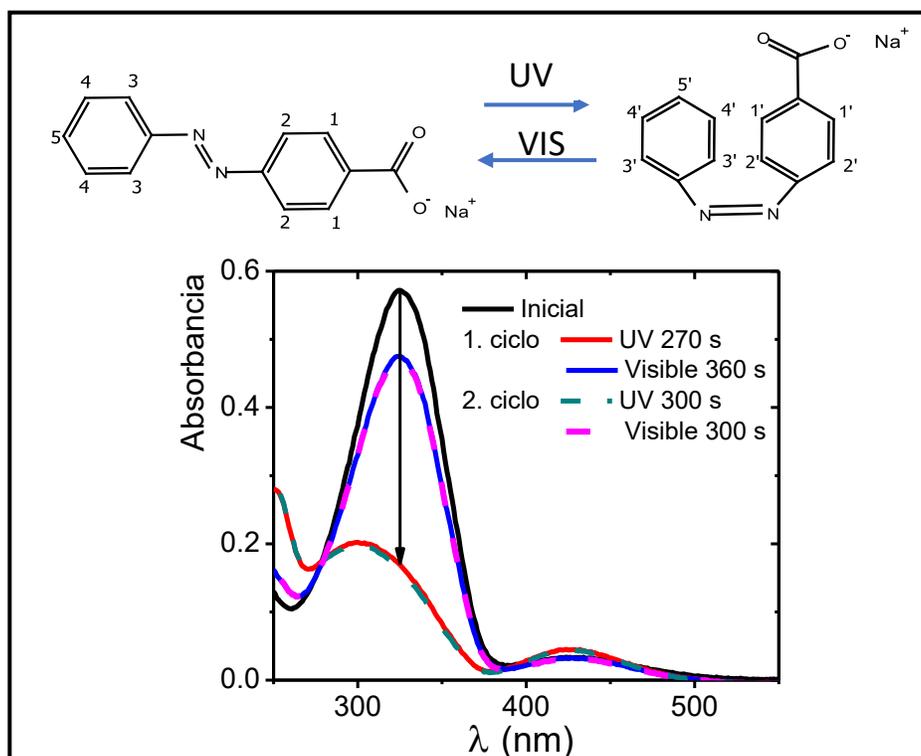


Figura 5.1.1.1. En la parte superior se ilustra la isomerización trans-cis de la molecula AzoCOO⁻ con sus respectivos hidrógenos numerados. En la parte inferior, espectros UV de AzoCOO⁻ [3×10^{-4} M] en agua a pH 12 evidenciando la transición trans-cis-trans, dos ciclos de irradiación fueron usados con tiempos de irradiación diferentes.

5.1.2 Imágenes de SEM: Las micelas tubulares de CTAB/NaSal han sido reportadas (Shikata & Hirata, 1987) (Shikata & Hirata, 1989) (Lin, et al., 1994) (Das, et al., 2012). Se realizaron imágenes de SEM para observar la forma de las estructuras micelares obtenidas después de la adición del AzoCOO⁻. Las muestras fueron preparadas el mismo día con una concentración de [CTAB]= 4 mM, R=0.5 y 10 mM AzoCOO⁻, fueron teñidas con ácido fosfotungstico 1.5% y recubiertas con carbono.

Las imágenes de SEM (figura 5.1.2.1) muestran la presencia de un enmallado el cual conserva las estructuras tubulares del sistema de CTAB/NaSal. La figura 5.1.2.1 C es una imagen con una amplificación de x200.000 (barra de 100 nm) donde podemos observar que las estructuras tubulares están compuestas por estructuras tubulares más delgadas que se encuentran entrecruzadas entre sí formando el túbulo, dando una apariencia de una estructura tubular con

poros. Esta estructura concuerda con la estructura esperada para las micelas tubulares del sistema de CTAB/NaSal. Por otro lado, la figura 5.1.2.1 D muestra la aparición de birrefringencia cuando se deforma en corte la muestra con una espátula. Estas imágenes concuerdan con el comportamiento de las micelas tubulares. Más adelante se obtendrá el diagrama Cole-Cole, el cual da indicio a tener micelas tubulares con un comportamiento Maxwelliano.

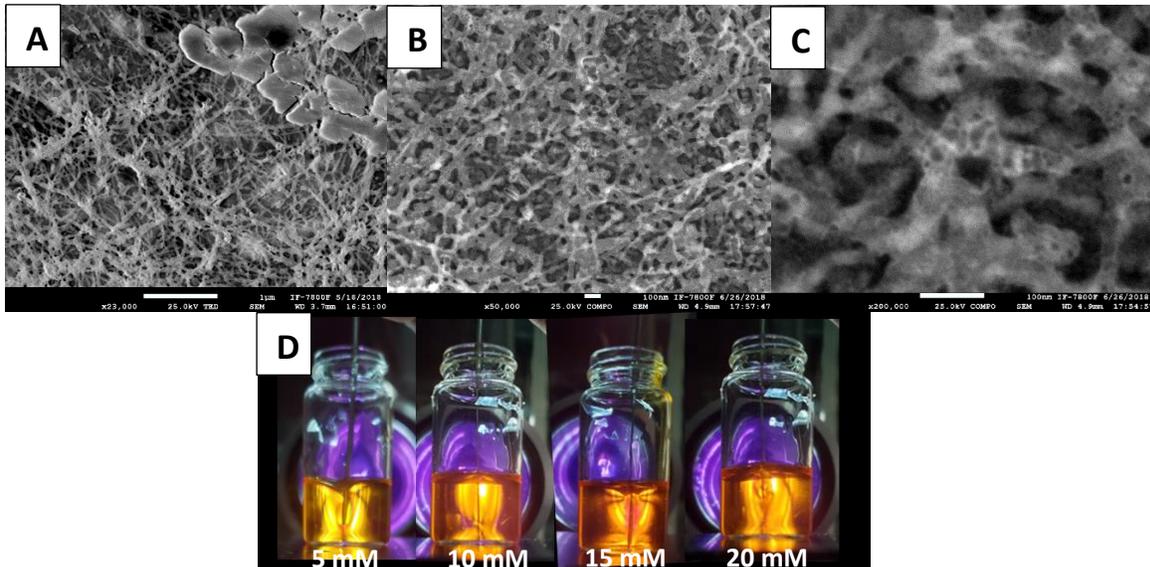


Figura 5.1.2.1. Imágenes SEM-in-STEM de CTAB/NaSal/AzoCOO- 10mM a 25k v. A) x23.000 (barra de 1 μ m), B) x50.000 (barra de 1 nm), C) x200.000 (barra de 1 nm) y D) Solución micelar entre polarizadores cruzados aplicando una deformación de corte mediante una espátula sumergida dentro del sistema a 5,10,15 y 20 mM de AzoCOO-.

Después de observar la estructura tubular esperada, se procedió a determinar si el AzoCOO- fue incorporado en la micela. Se han reportado estudios donde utilizan la técnica de ^1H -RMN para observar los ambientes electrónicos de moléculas de interés, a partir de los desplazamientos químicos de las señales en el espectro de resonancia. En el caso de las micelas se han realizado experimentos para observar si una molécula agregada a una micela es incorporada (Takahashi, et al., 2013) y como se estructura dependiendo de varios factores: pH, concentración, etc (Sabatino, et al., 2010) (Zhao, et al., 2017). Por tal motivo, se determinaron los espectros de ^1H RMN de los

sistemas de micelas tubulares con diferentes concentraciones de AzoCOO⁻, así como después de ser irradiada con UV.

5.1.3 ¹H-RMN y ¹H-¹H COSY: Los espectros de ¹H-RMN para los compuestos puros de AzoCOO⁻ (10 mM) y NaSal (20 mM) se muestran en la figura 5.1.3.1 A y F respectivamente. Se identificaron las señales de cada molécula para posteriormente ser comparadas con los espectros de las micelas. Los protones están numerados en las figuras de las moléculas (fig. 5.1.1.1 y el recuadro figura 5.1.3.1) y en los espectros se muestra el número del protón al que corresponde la señal. En el espectro del AzoCOO⁻ se identificaron señales del isómero trans como del cis a 30°C, estas señales ya han sido reportados por H. Oh et al (2013) e Y. Bi et al (2015), también se identificaron las señales del NaSal claramente (Shikata, et al., 1988).

El espectro que muestra la figura 5.1.3.1 B es de CTAB/NaSal (Cz=80 mM, R=0.5), donde se observan e identifican las señales correspondientes a los protones S2, S3, S4 a desplazamientos químicos más bajos que el NaSal puro, por lo tanto, estos protones se encuentran más protegidos y evidencian que el NaSal está dentro de la micela entre las colas hidrofóbicas del CTAB (menor densidad electrónica). De igual forma se comporta el protón S1, pero presenta un menor desplazamiento químico debido a que este se encuentra más hacia la superficie de la micela donde mala distribución de carga (más desprotegido el H o ambiente más polarizados) en comparación con los demás protones. Todo esto indica que el NaSal se encuentra embebido en la micela.

En la misma figura 5.1.3.1 se muestran los espectros de las micelas a diferente concentración de AzoCOO⁻ añadido: 10, 15 y 20 mM, que corresponden a los espectros C, D y E respectivamente (Cz=80 mM, R=0.5). Se puede observar que a medida que la concentración de AzoCOO⁻ aumenta las señales de NaSal se mueven a menores valores de desplazamiento químico en comparación con el sistema CTAB/NaSal, esto puede indicar que el NaSal va penetrando un poco más la micela. Por otro lado, los espectros de CTAB/NaSal/AzoCOO⁻ solo muestran algunas señales (muy poco intensas) correspondientes a los protones del AzoCOO⁻, tanto trans como cis. Estas señales no se pudieron asignar, por lo cual se realizaron unos experimentos adicionales.

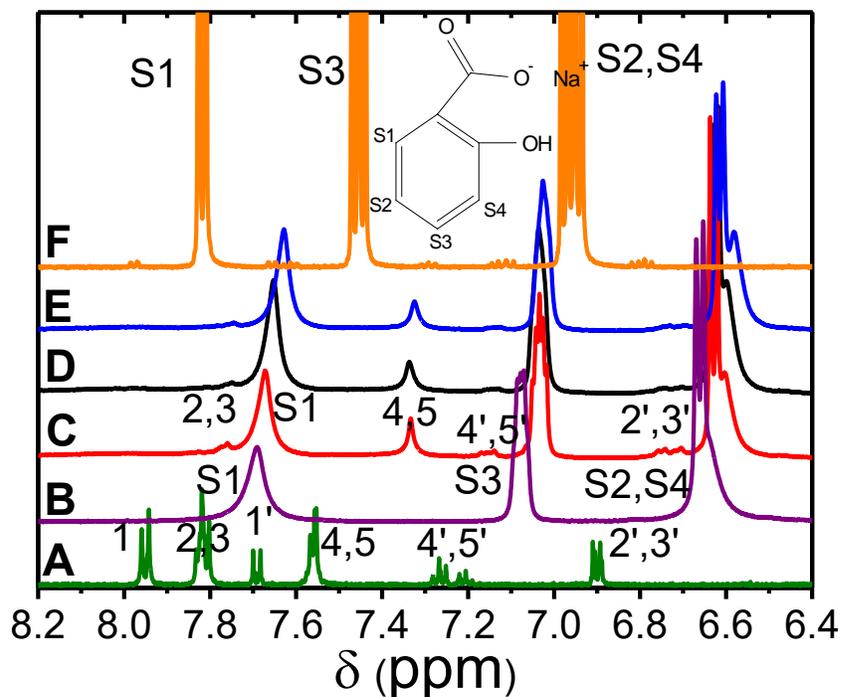


Figura 5.1.3.1 Espectros de ^1H -NMR a 30°C en D_2O y NaOD ($\text{pH}=12$). A) AzoCOO^- , B) CTAB- NaSal ; CTAB- NaSal-AzoCOO^- : C) $C_{\text{Azo}} = 10 \text{ mM}$, D) $C_{\text{Azo}} = 15 \text{ mM}$, E) $C_{\text{Azo}} = 20 \text{ mM}$; F) NaSal .

Se obtuvieron espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas: 25 , 30 , 50 , 60 y 80°C (figura 5.1.3.2 A) para el sistema con una $C_{\text{Azo}} = 15 \text{ mM}$. Cuando se aumenta la temperatura son evidentes algunas señales que no se observaban en el espectro a baja temperatura (30°C), esto se debe a un aumento en la movilidad de los espines lo cual favorece un aumento en el tiempo en que permanecen excitados, mostrando así la señal en el espectro.

A 80°C se evidencian señales más finas correspondientes al trans-AzoCOO^- pero no al isómero cis , lo que indica que a esa temperatura se favorece el isómero trans . Las señales de NaSal son más finas y se observan las señales dobles y triples. Después se procedió a realizar un espectro en dos dimensiones (COSY) a 80°C el cual muestra el acoplamiento a tres enlaces (acoplamiento vecinal) ayudando en la asignación de las señales. En la figura 5.1.3.2 B) se observa el acoplamiento (formando un cuadro) entre el H1 (8.0 ppm) y H2 (7.7 ppm) los cuales se encuentran unidos al mismo benceno el cual tiene el grupo carboxilato. Los H3 (7.8 ppm), H4 (7.4 ppm) están acoplados (otro cuadro formado) pero para el H5 (7.3 ppm) no se observó el acoplamiento debido a la

resolución del espectro, estos protones corresponden a los protones del otro benceno (ver estructura en figura 5.1.1.1). En la figura 5.1.3.2 A) se muestran las señales asignadas a los protones del trans-AzoCOO⁻. Como las señales no presentan desplazamiento con la temperatura, estas señales pueden ser asignadas al espectro a 30°C (figura 5.1.3.1 C). En la figura 5.1.3.1 C) se muestran asignadas las señales correspondientes a los protones del isómero trans y cis. Se observa que las señales correspondientes a H4, H5 se corrieron hacia desplazamientos químicos menores (menos densidad electrónica) en comparación con la referencia de puro AzoCOO⁻, lo que nos indica que se encuentra dentro de la micela entre las colas de los surfactantes. La señal correspondiente a H2 y H3 se movió hacia desplazamientos químicos menores, no tanto como las señales para los protones H4 y H5, lo que estaría indicando que los protones se encuentran más hacia la superficie de la micela (mayor densidad electrónica). De igual forma ocurre para las señales correspondientes al isómero cis.

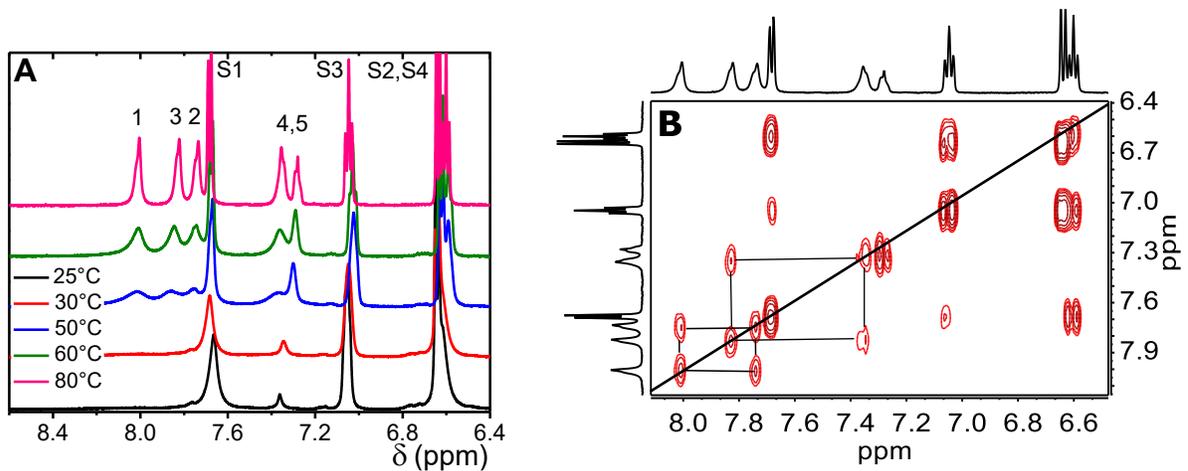


Figura 5.1.3.2. Espectro de CTAB-NaSal-AzoCOO⁻ en agua deuterada ($C_{Azo}=15$ mM, pH=12): A) Espectro ¹H RMN a diferentes temperaturas, B) Espectro ¹H-¹H COSY a 80°C, en el eje X y Y se muestran los espectros en 1D. Las señales sobre la diagonal (línea sólida) corresponden a las contribuciones de la magnetización que no cambian durante las secuencias de pulsos. Mientras los picos que se encuentran por arriba o por debajo de la diagonal son originados por los núcleos que están acoplados (cuadros).

En la figura 5.1.3.3 se muestran los espectros del sistema con una C_{AZO} 15 mM antes y después de la irradiación UV durante 1 h. La transición trans-cis después de irradiar fue evidente con el aumento de la intensidad de las señales correspondientes al isómero cis, en la figura 5.1.3.3 estas

señales se encuentran encerradas en cuadros. Por otra parte, en el espectro de la muestra irradiada se observa un incremento de las señales del isómero trans, una posibilidad es que se haya producido un cambio en las longitudes características de las micelas ocasionado por la irradiación. Todas las señales muestran un leve corrimiento hacia desplazamientos químicos bajos después de irradiada la muestra.

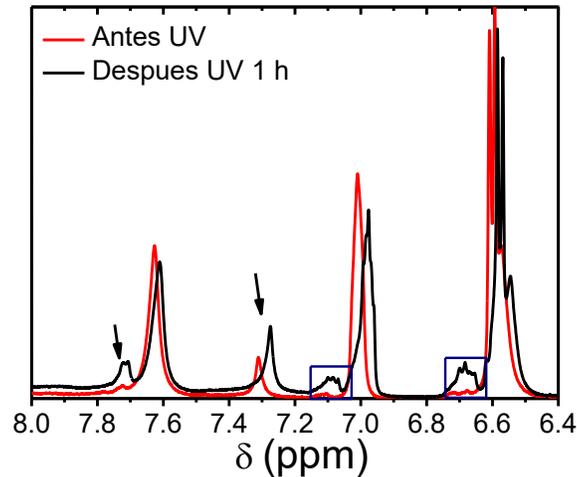


Figura 5.1.3.3. Espectro ^1H -MNR de CTAB-Nasal-AzoCOO- a $C_{\text{Azo}} = 15 \text{ mM}$ (30°C , $\text{pH}=12$) antes y después de irradiar con UV durante 1 h. Señales cis son encerradas en cuadros y las señales trans son indicadas con flechas.

5.1.4 Reología Mecánica: Las figuras 5.1.4.1 A y B muestran los espectros viscoelásticos a 30°C para las micelas de CTAB/NaSal con 0, 5, 10, 15 y 20 mM de AzoCOO- sin NaCl antes y después de irradiar la muestra con luz UV durante 1 h, respectivamente. Las figuras 5.1.4.2 A y B presenta las mismas muestras, pero estas contienen 0.1 M NaCl. Todos los sistemas tienen un comportamiento viscoelástico, además se observa un corrimiento del cruce a frecuencias más altas cuando se incrementa la concentración de AzoCOO-. Cuando se irradian, el cruce de los espectros presenta un leve corrimiento pero siguen teniendo un comportamiento viscoelástico. El cruce ($G'(\omega)=G''(\omega)$) para todas las muestras se encuentran entre: $\omega_c \sim 0.031\text{-}5.56 \text{ s}^{-1}$ y $G_c \sim 8.5\text{-}28.5$.

Las figuras 5.1.4.1 C y 5.1.4.2 C muestran los espectros viscoelásticos normalizados sin y con sal antes y después de irradiar, respectivamente. Los espectros se superponen cuando son normalizados, el punto de cruce y el $G'(\omega)$ después del cruce tienen el mismo valor, pero se observa una diferencia a frecuencias altas donde se encuentra el mínimo de G'' que se conoce como G''_{\min} . En la literatura, G''_{\min} está relacionado con la longitud de contorno (L_c) de las micelas mediante la expresión $G''_{\min}/G_0=(l_e/L_c)^{0.8}$ (Granek, 1994). G''_{\min} incrementa a medida que incrementa la concentración de AzoCOO-, por lo tanto, la relación de $(l_e/L_c)^{0.8}$ decrece, dando un indicio de una posible disminución en la longitud de contorno. Para los sistemas irradiados, G''_{\min} presenta cambio en comparación con el sistema antes de irradiar, G''_{\min} puede aumentar o disminuir, pero no presenta una tendencia con respecto a la concentración de AzoCOO-.

A partir de los espectros viscoelásticos se obtuvieron los diagramas Cole-Cole (G'' Vs G'), los cuales dan indicio de que el sistema tiene un comportamiento Maxwelliano a frecuencias bajas e intermedia, si el diagrama cole-cole da un semicírculo. El comportamiento Maxwelliano, a su vez, da indicio de que son micelas tubulares y tienen un tiempo de relajación característico [$G(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$] a tiempos largos e intermedios (Granek & Cates, 1992).

Las figuras 5.1.4.1 D y 5.1.4.2 D muestran los diagramas Cole-Cole para los sistemas antes de irradiar sin y con sal respectivamente. En general la muestra sin AzoCOO- y sin sal presenta un comportamiento Maxwelliano, pero la muestra con sal exhibe un mejoramiento en el semicírculo. Además, se observó que al adicionar AzoCOO- el comportamiento maxwelliano mejora en ambos casos.

Las figuras 5.1.4.1 E, F y 5.1.4.2 E, F muestran los diagramas Cole-Cole antes y después de irradiar para los sistemas con $C_{Azo} = 5, 10$ mM y $C_{Azo} = 15$ y 20 mM sin y con sal respectivamente. Los resultados no presentan grandes cambios entre las muestras antes y después de irradiar, pero el sistema con 10 mM de AzoCOO- sin sal es la excepción. En la gráfica 5.1.4.1 E se puede observar que la muestra irradiada presenta una menor desviación del semicírculo. En las muestras con sal, la muestra con 20 mM de AzoCOO- es la que más presentó cambio, aumentando la desviación del semicírculo al ser irradiada (Fig. 5.1.4.2 F). Todas las muestras después de ser irradiadas siguen mostrando el semicírculo, lo que es indicio, que no dejan de ser micelas tubulares.

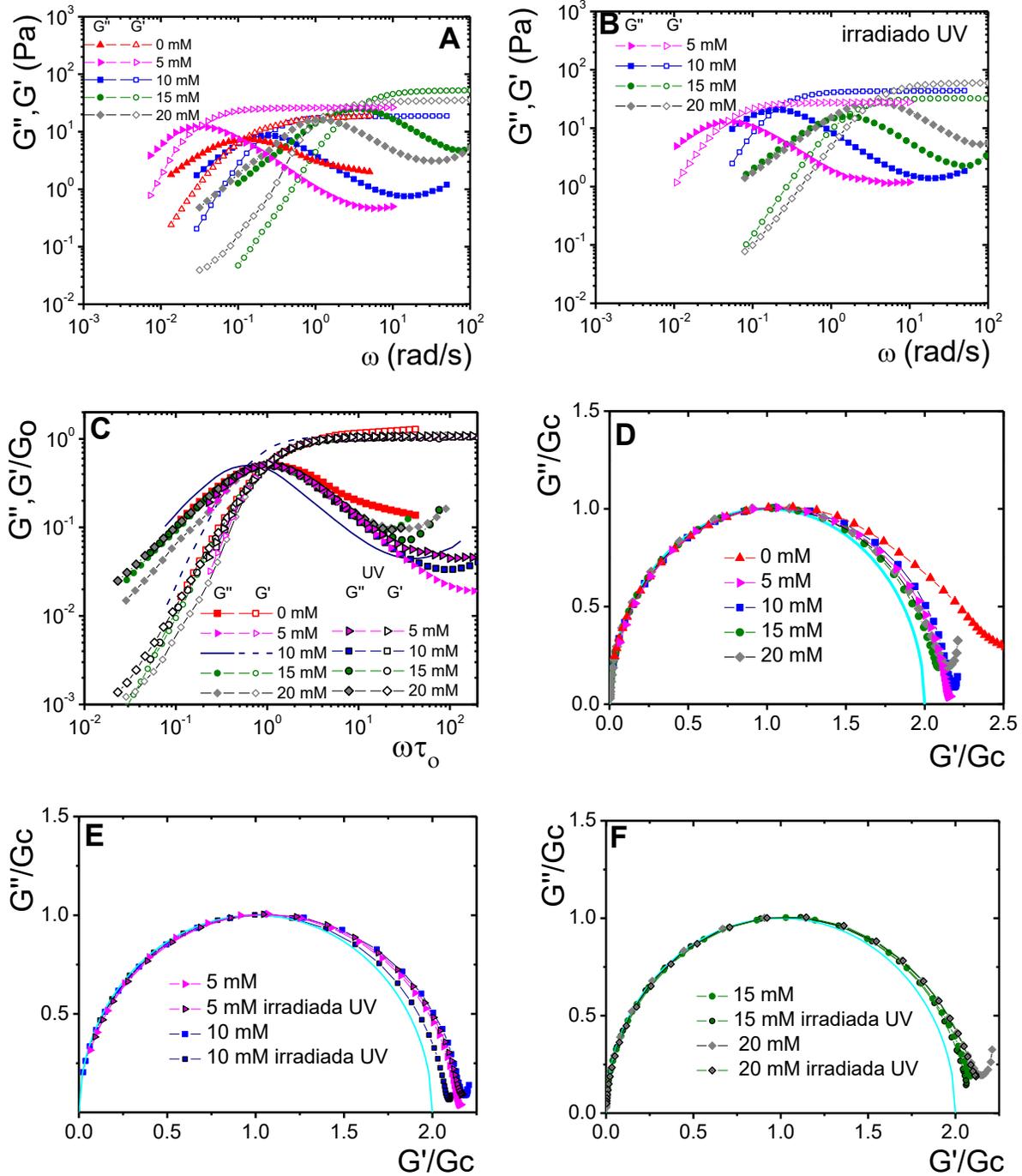


Figura 5.1.4.1. Espectros viscoelásticos CTAB-NaSal-AzoCOO- a C_{Azo} = 0, 5, 10, 15 y 20 mM sin NaCl a 30°C (pH=12): A) antes y B) después de irradiar por 1 h; C) espectros viscoelásticos normalizados antes y después de irradiar; D) gráficas Cole-Cole; E) gráficas Cole-Cole de las muestras con C_{Azo} = 5 y 10 mM antes y después de irradiar con UV por 1 h y F) gráficas Cole-Cole de las muestras con C_{Azo} = 15 y 20 mM antes y después de irradiar con UV por 1 h.

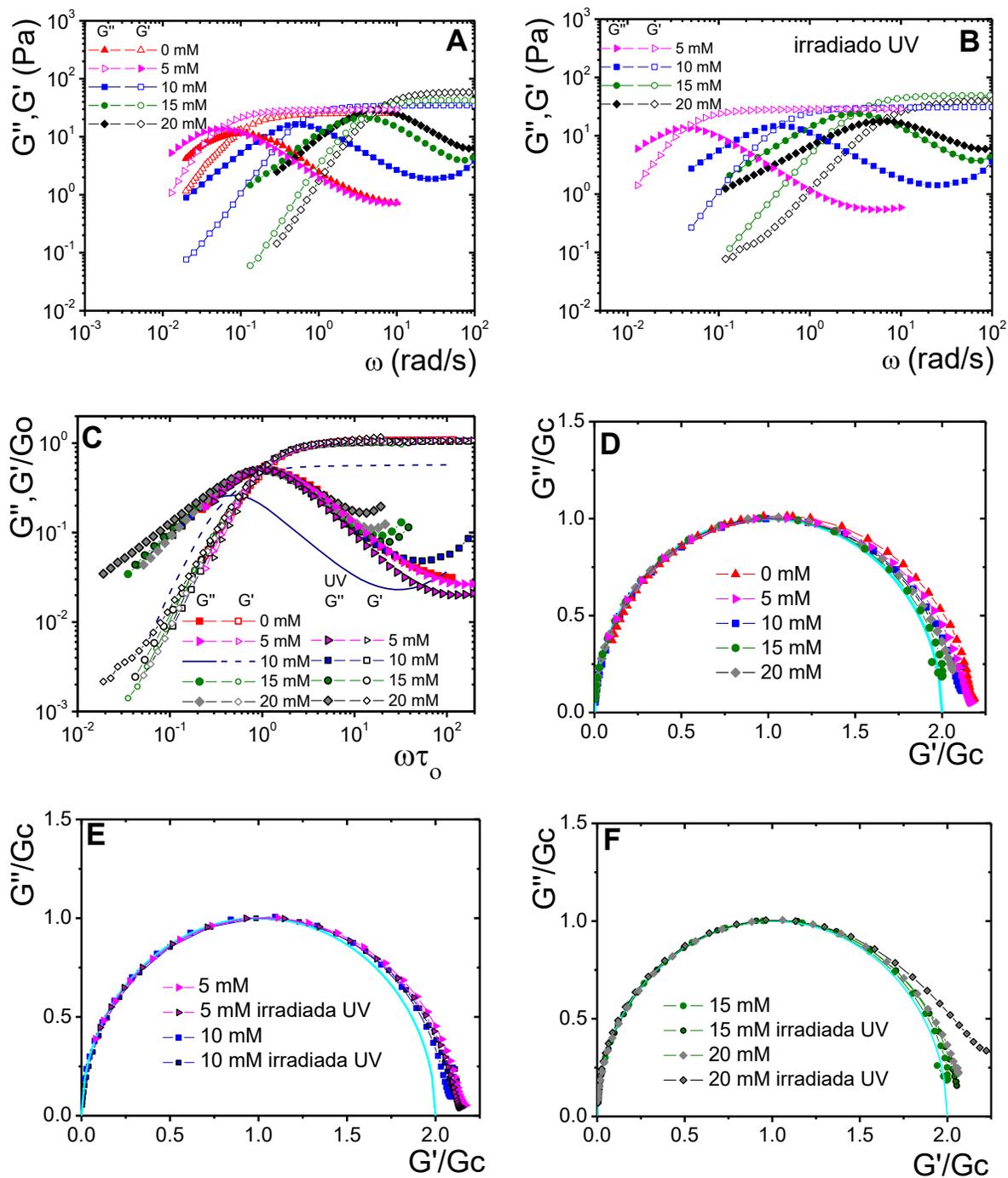


Figura 5.1.4.2. Espectros viscoelásticos CTAB-NaSal-AzoCOO- a C_{Azo} = 0, 5, 10, 15 y 20 mM con NaCl a 30°C (pH=12): A) antes y B) después de irradiar por 1 h; C) espectros viscoelásticos normalizados antes y después de irradiar; D) gráficas Cole-Cole; E) gráficas Cole-Cole de las muestras con C_{Azo} = 5 y 10 mM antes y después de irradiar con UV por 1 h y F) gráficas Cole-Cole de las muestras con C_{Azo} = 15 y 20 mM antes y después de irradiar con UV por 1 h.

Hasta el momento se puede concluir que al adicionar AzoCOO⁻ a las micelas de CTAB/NaSal el comportamiento Maxwelliano mejora. Cuando las muestras son irradiadas muestran leves cambios en las propiedades viscoelásticas que puede deberse a un cambio en las longitudes características de la micela, sin dejar de ser micelas tubulares. Este mismo comportamiento fue reportado por M. Pereira et al (2010), ellos usaron un compuesto fotosensible (2,4,4'-trihidroxichalcone) a 1 mM el cual insertaron en una micela de CTAB/HSal (100 mM y variando la concentración de HSal 20, 25, 30 mM) y no obtuvieron cambios dramáticos en los espectros viscoelásticos al irradiar los sistemas. Estos autores concluyeron que las micelas tubulares no tuvieron una transición a esferas o vesículas pero si una reducción en la longitud de las micelas. Por otro lado, H. Sakai et al (2005) reportaron un sistema CTAB/NaSal/AZTMA (4-butilazobenceno-4'-(oxietil)-bromuro de trimetilamonio) (50mM/50mM/10mM), donde la molécula fotosensible inicialmente se encuentra en su isómero trans dentro de las micelas tubulares, después de la irradiación la transición trans-cis es evidente, ocasionando la formación de pequeños agregados, lo cual se observa en un decrecimiento en la viscosidad de 4 órdenes. También H. Oh et al (2013) reportaron una vesícula fotosensible formada de AzoCOO⁻ y EHAC (20 mM/40mM respectivamente), ellos obtuvieron que al irradiar con luz UV el sistema había una transición estructural a micelas tubulares, observando un aumento en la viscosidad y un comportamiento viscoelástico; todo lo atribuyeron al cambio en el factor de empaquetamiento producido por el isómero cis.

Por otro lado, los fluidos que presentan un comportamiento Maxwelliano tienen un tiempo característico de relajación (τ_0). La relajación puede llevarse a cabo por dos mecanismos: reptación (τ_r) y rompimiento-recombinación (τ_b) (Cates, 1987). El tiempo de relajación para sistemas donde $\tau_r \gg \tau_b$, $\tau_0 = (\tau_r \tau_b)^{\frac{1}{2}}$. Por otro lado, la relación de $\zeta = \frac{\tau_b}{\tau_r} < 1$ nos da un indicio de que tan bien los sistemas siguen el modelo maxwelliano.

Se obtuvo el tiempo de relajación característicos τ_0 para las muestras antes y después de irradiar (figura 5.1.4.3 A). τ_0 se calculó del cruce entre G'' con G' ($\tau_0 = \frac{1}{\omega}$, $G'' = G'$). En la figura 5.1.4.3 A se muestran los tiempos de relajación de las muestras variando la concentración de AzoCOO⁻. Los resultados muestran un incremento inicial en τ_0 al agregar el AzoCOO⁻ (5mM), posteriormente,

el tiempo de relajación presenta una gran disminución. Los sistemas irradiados tienen el mismo comportamiento que los sistemas sin irradiar. Sin embargo, se observó cambio en τ_0 entre las muestras con 5 mM de AzoCOO⁻ antes y después de ser irradiadas, posiblemente este cambio se pueda atribuir a una variación en las longitudes características de las micelas las cuales son más evidentes en la primera adición de AzoCOO⁻. Por otra parte, se obtuvieron τ_r y τ_b mediante lo propuesto por Turner y Cates (1991), como se mencionó en la sección 2.4. Los resultados mostraron que $\zeta < 1$ (figura 5.1.4.3 B), por lo tanto $\tau_r > \tau_b$, esto indica que el mecanismo de relajación de los sistemas es mediante rompimiento-recombinación. En la figura 5.1.4.3 B se puede observar que a medida que aumenta la concentración de AzoCOO⁻ disminuye ζ . La disminución de ζ indica que los sistemas siguen un comportamiento Maxwelliano, entre más pequeño el valor de ζ , se dice que el sistema es mejor Maxwelliano. Sin irradiar, las muestras con NaCl tienen valores más pequeños para ζ . Cuando las muestras se irradian los valores de ζ para cada C_{AZO} no muestran demasiado diferencia entre los sistemas sin y con NaCl.

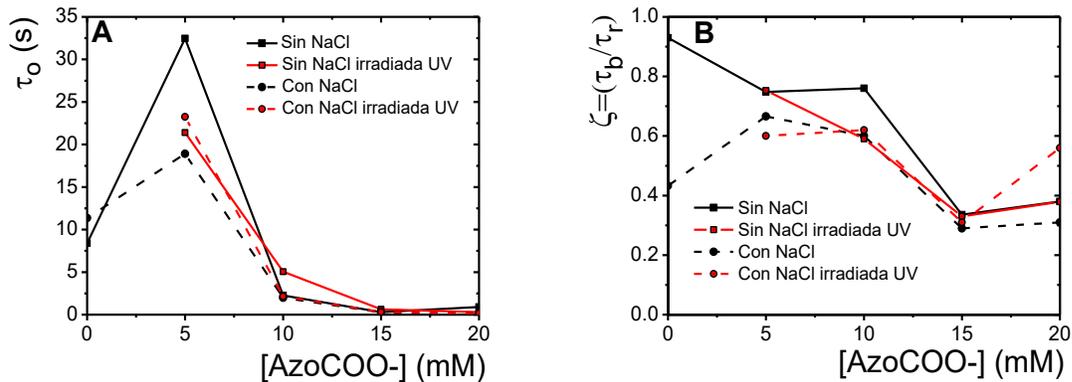


Figura 5.1.4.3. Sistemas de CTAB/NaSal variando C_{Azo} = 0, 5, 10, 15 y 20 mM a 30°C (pH=12) sin y con NaCl antes y después de irradiar con UV: A) Tiempo de relajación vs C_{Azo} y B) ζ vs C_{Azo} .

5.1.5 Microreología: Mediante la técnica de dispersión de luz se obtuvieron los espectros viscoelásticos y posteriormente las longitudes características de la red formada por las micelas, tales como la longitud de contorno (L_c), longitud de persistencia (l_p), longitud de enredamiento (l_e) y tamaño de malla (ξ). En los experimentos se usaron partículas de 800 nm de poliestireno funcionalizadas (-NH₂), ya que al usar partículas sin funcionalizar (-SO₃) los sistemas con C_{Azo} = 15

y 20 mM sin y con NaCl formaban dos fases. Posiblemente las partículas sin funcionalizar en medio básico (pH 12) se cargan e interactúan con el sistema, ocasionando la formación de dos fases. Los experimentos solo se realizaron para las muestras antes de irradiar debido a que el láser usado fue de 514 nm, a esa longitud de onda la muestra absorbe luz, lo cual podría ocasionar un regreso a su forma trans. La muestra con $C_{Azo}=20$ mM no se logro medir DWS debido a que la relación I_0/I^* es menor de 30, lo que indica que los caminos de la luz se atenúan mucho debido a la absorción.

Mediante la colección de la luz dispersada durante un periodo de tiempo (2-3 horas), se obtuvo la función de autocorrelación de la intensidad, $g^{(2)}(\tau)$. La función está relacionada con la función de correlación del campo eléctrico $g^{(1)}(\tau)$ mediante la relación de Siegert $g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2$, donde β es un factor instrumental. A partir de las funciones de autocorrelación se obtiene el desplazamiento cuadrático medio de las partículas (MSD) mediante la ec. (69). La curva del MSD se ajusta usando el modelo propuesto por Bellour et al. (2002), el cual se muestra en la ec. (76). Después de tener el ajuste de los MDS, los componentes de $G^*(\omega)$ se obtienen mediante la ecuación de Mason y Weitz, ec. (75).

Las figuras 5.1.5.1 A y B presentan los MSD experimentales para las muestras sin y con NaCl con sus respectivos ajustes, respectivamente. Los ajustes se realizaron mediante el modelo de Bellour (2002), como se describió anteriormente, dejando δ , D_m , D_o y α como parámetros libres. En las figuras se observan tres regiones. a cortos tiempos, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ es casi una función lineal del tiempo, entonces $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_o t$, donde D_o es el coeficiente de difusión local. A tiempos intermedios, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ permanece casi constante, donde acorde al modelo el movimiento de las partículas Brownianas está en una posición en promedio estacionaria, a tiempos más cortos que el tiempo de relajación del estrés característico (τ). El tamaño de la caja, $6\delta^2$, mide la distancia promedio en la cual las partículas son atrapadas momentáneamente antes de la relajación de la red para permitir después a las partículas continuar el desplazamiento y esto se relaciona con el módulo elástico G_o ($6\delta^2 = k_B T / [\pi r_o G_o]$). A tiempos largos, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ es nuevamente una función lineal del tiempo, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_m t$, donde D_m es determinado por la viscosidad de la solución a largos tiempos η_m , $D_m = k_B T / 6\pi r_o \eta_m$. La dinámica de las microesferas exhibe un amplio espectro de

tiempos de relajación al inicio de la meseta, por lo que se incluye un parámetro α como se muestra en la ec. (76).

Se observan diferencias entre los MSD, lo que nos indica posiblemente que las longitudes características de las micelas cambian con respecto a la concentración de AzoCOO⁻. A cortos tiempo la difusión de las microesferas se espera sea cercana al valor en agua, para las muestras el valor de D_0 estuvo muy cerca $6.93 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ a 30°C . El promedio del tamaño de la caja disminuye cuando se incrementa la C_{AZO} ($120 \text{ nm}^2 - 50 \text{ nm}^2$). El valor promedio de α fue aproximadamente de 0.3. Valores pequeños de α se relacionan con un mayor espectro de tiempo de relajación ($\alpha=1$ indica relajación monoexponencial).

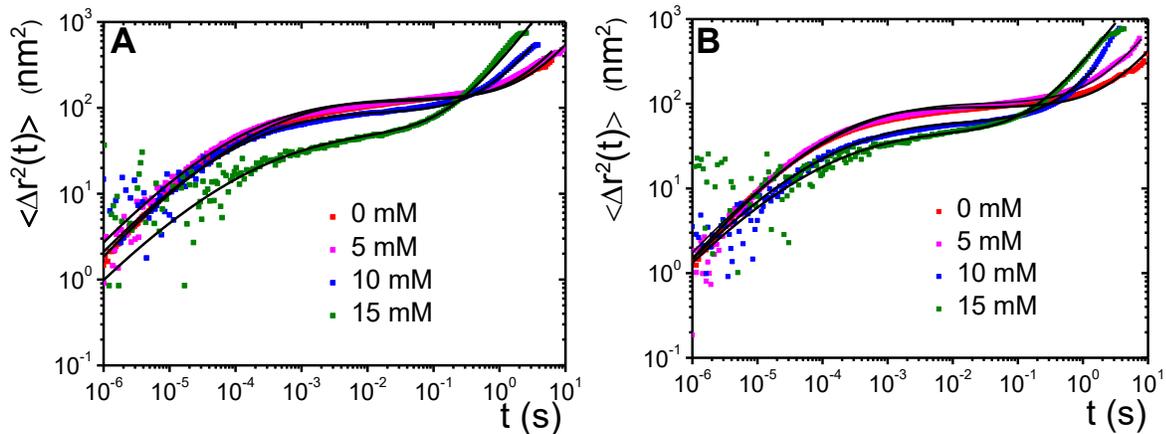


Figura 5.1.5.1. A) y B) Desplazamiento cuadrático medio vs tiempo con los ajustes de Bellour et al. (2002) para los sistemas de CTAB/NaSal ($[\text{CTAB}] = 80\text{mM}$, $R=0.5$) con 0, 5, 10 y 15 mM AzoCOO⁻ sin y con NaCl respectivamente a 30°C ($\text{pH}=12$).

Posteriormente se obtuvieron los espectros viscoelásticos. Las figuras 5.1.5.2 y 5.1.5.3 muestran los espectros viscoelásticos de los sistemas CTAB/NaSal con AzoCOO⁻ a 0, 5, 10 y 15 mM sin y con NaCl respectivamente. Los espectros viscoelásticos obtenidos por DWS son comparados con los espectros viscoelásticos obtenidos mediante un reómetro. Se observan diferencias entre los espectros obtenidos por las dos técnicas, los espectros obtenidos por DWS se desplazan a frecuencias más altas. Algunos factores que se han mencionado en la literatura son: posible

adsorción del surfactante en la superficie de las partículas, también los iones libres no incorporados en la micela pueden modificar en movimiento browniano de las partículas (Oelschlaeger, et al., 2009). Por otro lado, Sarmiento-Gomez et al., (2010) realizaron una serie de experimentos comparando los tiempos característicos de relajación obtenidos por DWS y con un reómetro. Ellos observaron que a medida que los tiempos de relajación eran más cortos había una mayor diferencia entre los tiempos obtenidos por las dos técnicas, pero no explicaron la causa de la diferencia. Este puede ser un problema muy complejo ya que hay muchos factores que pueden afectar los resultados hasta la forma de preparación de la muestra.

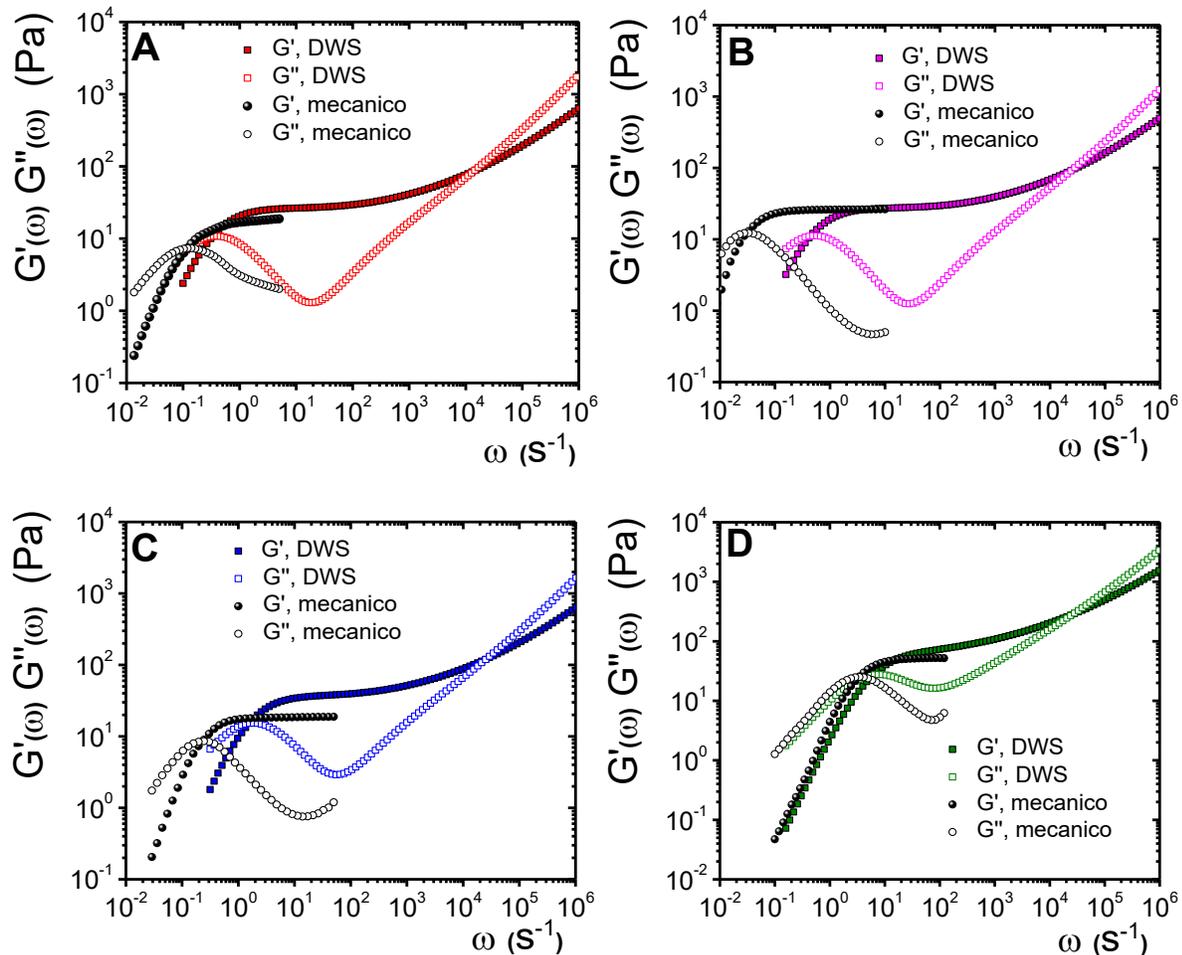


Figura 5.1.5.2. A, B, C y D) Espectros viscoelásticos obtenidos por DWS de los sistemas CTAB/NaSal ([CTAB]= 80 mM, R=0.5) con 0, 5, 10 y 15 mM de AzoCOO- sin NaCl a 30 °C (pH=12) con sus respectivos espectros mecánicos.

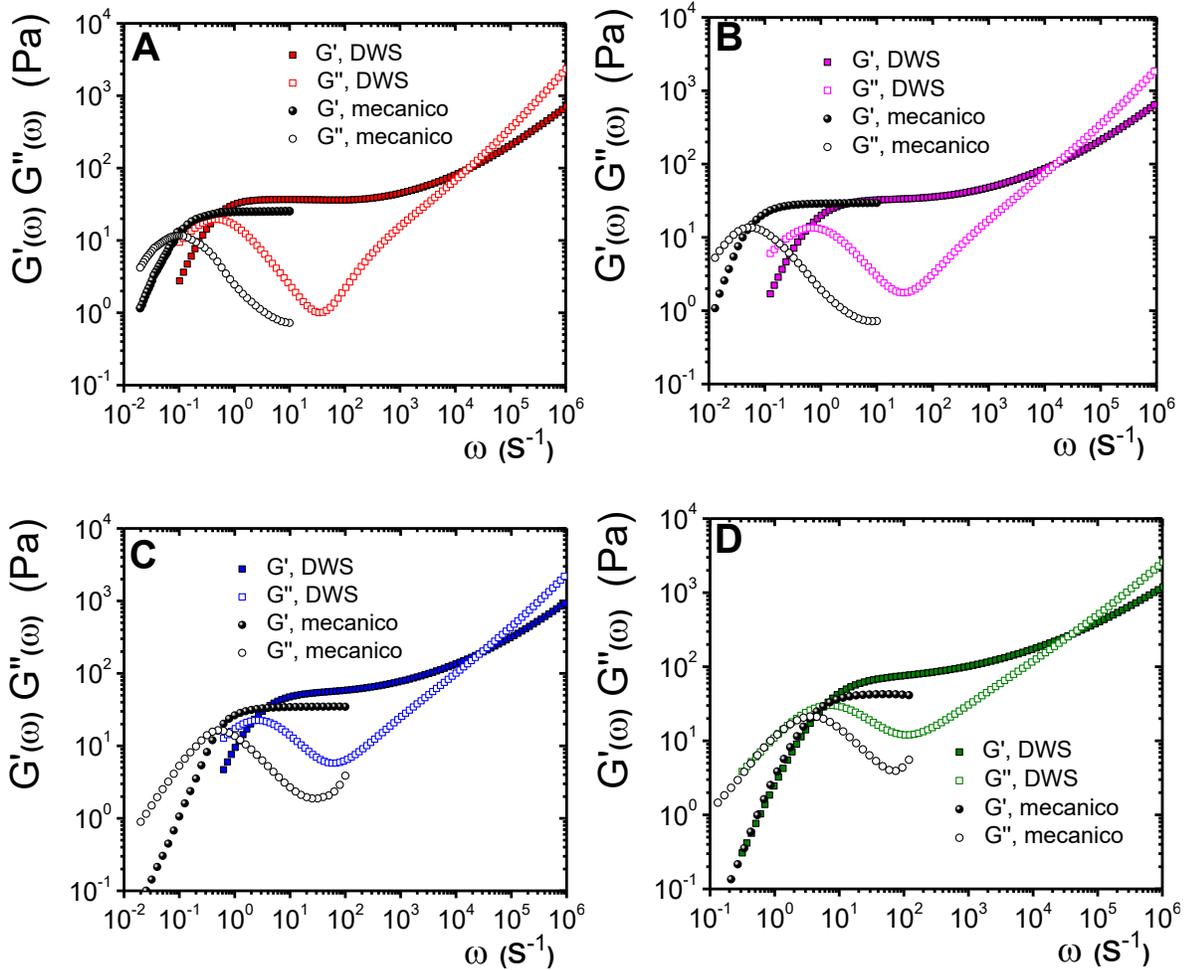


Figura 5.1.5.3. A, B, C y D) Espectros viscoelásticos obtenidos por DWS de los sistemas CTAB/NaSal ([CTAB]= 80 mM, R=0.5) con 0, 5, 10 y 15 mM de AzoCOO- con NaCl a 30 °C (pH=12) con sus respectivos espectros mecánicos.

A partir de los espectros viscoelásticos se obtienen los valores de G''_{\min} (el mínimo de $G''(\omega)$) y $G_0=2G_c$ donde G_c es el valor cuando $G'(\omega)=G''(\omega)$. Otra gráfica obtenida de DWS es $|G^*|$ vs ω , las cuales se muestran en las figuras 5.1.5.4 A y B. A altas frecuencias, el esfuerzo relaja mediante procesos intramicelares: primero es dominado por los modos de Rouse-Zimm y luego por los modos de relajación interna de los segmentos individuales de Kuhn. $|G^*(\omega)|$ exhibe un comportamiento de ley de potencia, $|G^*| \sim \omega^\nu$, donde ν cambia de $\nu \sim 5/9$ en el régimen de Rouse-Zimm a $\nu \sim 3/4$ donde los modos internos de flexión dominan los segmentos de Kuhn. El cambio de pendiente ocurre a una frecuencia crítica $\omega_0 = kT/8\eta_s l_p^3$ (η_s es la viscosidad de la solución),

correspondiente al tiempo más corto de relajación en el espectro de Rouse-Zimm. Obtenido el valor de ω_0 , es posible calcular l_p y las demás longitudes características con ayuda de los otros valores, G_0 y G''_{\min} .

La figura 5.1.5.4 A y B muestra el cambio de pendiente para las muestras sin y con NaCl; de estas graficas se obtuvo el valor de ω_0 .

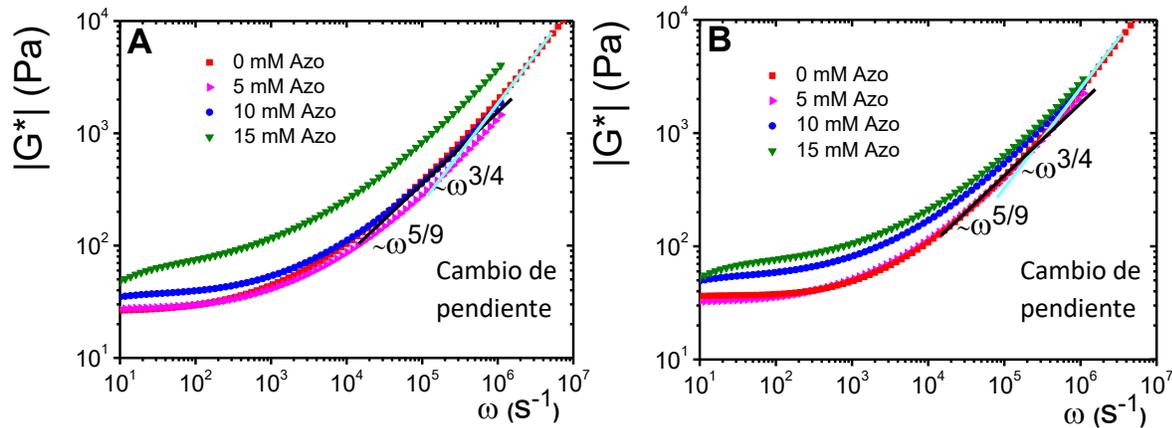


Figura 5.1.5.4. A, B) Graficas de $|G^*|$ Vs ω para los sistemas CTAB/NaSal ($[CTAB]= 80$ mM, $R=0.5$) con 0, 5, 10 y 15 mM de AzoCOO⁻ sin y con NaCl a 30 °C respectivamente. Se muestra el cambio de pendiente de

$$|G^*| \sim \omega^v, v \sim 5/9 \text{ a } v \sim 3/4.$$

La figura 5.1.5.5 A muestra la longitud de contorno (L_c) para las micelas de CTAB/NaSal variando la $C_{Azo} = 0, 5, 10, 15$ mM sin y con NaCl. Las micelas sin AzoCOO⁻ con NaCl son más largas en comparación a las micelas sin NaCl. Las micelas con NaCl presentan un decaimiento exponencial de la longitud de contorno en función de la concentración y las micelas sin NaCl tienen un comportamiento de decaimiento lineal. Cuando la concentración de AzoCOO⁻ aumenta, L_c decrece en los dos casos. La longitud de contorno de las micelas de los sistemas sin NaCl se encuentra entre 1.4-12 μm y en los sistemas con NaCl L_c varía desde 1.9-25 μm , estos valores están dentro del orden de otros sistemas micelares reportados, como se muestran en la tabla 1. Los valores de las longitudes características reportados por otros autores fueron calculados con las fórmulas reportadas en este trabajo.

Posiblemente la incorporación de AzoCOO⁻ en las micelas ocasiona una disminución en la energía de los extremos finales de las micelas y como consecuencia se produce una disminución en la longitud de contorno. Mitrinova et al., (2018) y Jiang et al., (2018) reportaron cómo la energía libre de rompimiento es modificada por la adición de NaCl o un co-surfactante en un sistema de SLE1/CAPB.

Por otro lado, los valores de ξ , l_p y l_e se muestran en la figura 5.1.5.5 B. En esta gráfica es posible observar que la variación de la concentración de AzoCOO⁻, no afecta demasiado los valores de las longitudes antes mencionadas. Los valores de ξ para los sistemas se encuentran entre 88-124 nm, l_p están entre 12.6-33.6 nm y l_e va desde 246 a 369 nm. Para todos los sistemas $\alpha_e > 2$ (Zou & Larson, 2014), lo que indica que los sistemas se encuentran en el régimen de poco entrecruzamiento. Todos los valores se reportan en la tabla 1.

El decrecimiento de L_c con el aumento de C_{AZO} llevó a concluir que las micelas solo pueden aceptar cierta cantidad de AzoCOO⁻ en su estructura antes de romperse. Entonces, el número de AzoCOO⁻ por micelas posiblemente se mantenga, aunque se adicione más compuesto fotosensible. Como el sistema no permite aumentar el número de AzoCOO⁻ por micela, esta cantidad puede ser poca para obtener un sistema fotosensible, por este motivo las micelas no tienen gran efecto foto-reológico.

Las diferencias obtenidas en los espectros viscoelásticos, los tiempos de relajación y los diagramas Cole-Cole entre las muestras solo variando la concentración de AzoCOO⁻, están posiblemente ligadas con la variación en la longitud de contorno de la micela.

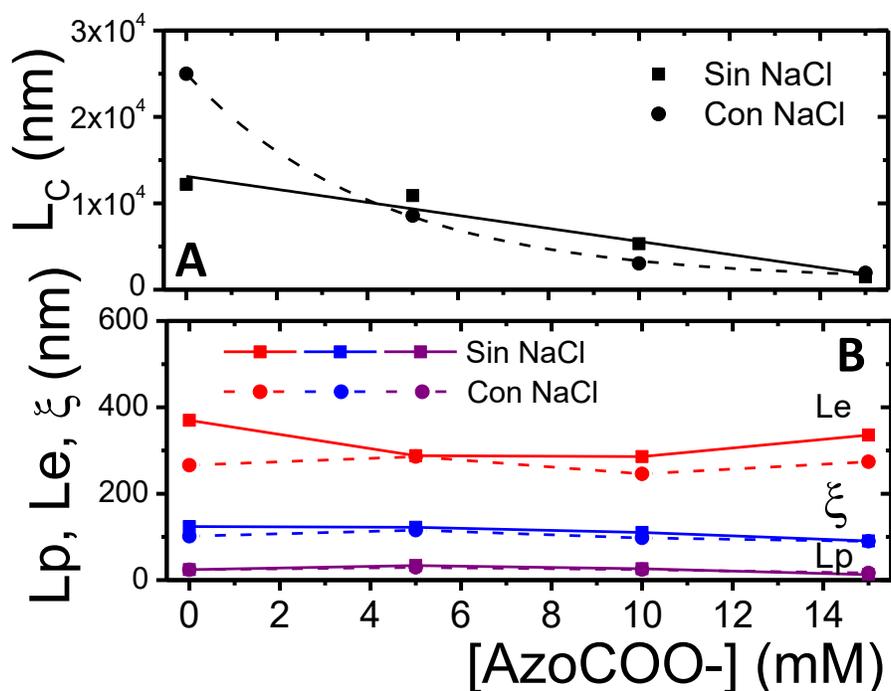


Figura 5.1.5.5. A) Longitud de contorno (L_c), B) Longitud de persistencia (l_p), Longitud de enredamiento (l_e) y tamaño de malla (ξ) para los sistemas de CTAB/NaSal ([CTAB]=80 mM, R=0.5) con 0, 5, 10 y 15 mM de AzoCOO⁻ sin y con NaCl a 30°C (pH=12).

Tabla 1. Longitudes características reportadas en sistemas de micelas tubulares.

Sistemas	T (°C)	L_c (μ m)	l_p (nm)	l_e (nm)	ξ (nm)	α_e	Reference
CTAB/NaSal, R = 0.4	22	27.82	45	171.4	100.4	3.8	(Galvan-Miyoshi, et al., 2008) #
CPyCl/NaSal R = 0.5 - 5	20-40		26-29				(Oelschlaeger, et al., 2009)
CTAB (con iones de Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻)			25-41	71.5 - 86.3	50-64		(Oelschlaeger, et al., 2010) #
TDPS/SDS, R=0.5 [NaCl]=0.5M	20-30	7.2 - 28	30.5 - 31.1	328 - 463	126.8 - 157.3	10.7 - 14.9	(Sarmiento-Gomez, et al., 2010) #
CPyCl/NaSal R = 0.6	20-40		31-34				(Willenbacher, et al., 2007)
Presente trabajo Sin NaCl	30	1.4-12	12. 6- 33.6	285 -369	90.5 -124	8 - 26	
Presente trabajo Con NaCl = 0.1M	30	1.9-25	16.3 - 29.6	246-286	88 - 115	9.6 - 16.7	

Los datos originales fueron modificados usando las fórmulas dadas en este trabajo.

5.1.6 Curvas de flujo: La figura 5.1.6.1 A presenta la viscosidad en función de la velocidad de deformación para los sistemas antes y después de irradiar. Las micelas empiezan a alinearse entre sí disminuyendo la fricción cuando se aplica una velocidad de deformación. El valor de la viscosidad está muy ligada a los entrecruzamientos que tenga la red micelar. La viscosidad es constante formando una meseta a baja velocidad de deformación y nos da un indicio del valor de la viscosidad cuando tiende a cero la velocidad. Se observa que la meseta disminuye al incrementar la concentración de AzoCOO⁻. Aunque el sistema con 5 mM de AzoCOO⁻ tiene mayor viscosidad en comparación al sistema sin AzoCOO⁻. Este aumento se debe a que la longitud de entrecruzamiento es menor, por lo tanto las micelas tienen mayor número de enredamientos por unidad de micela. El aumento en los enredamientos ocasiona que sea más difícil su alineamiento y así hay un aumento en la viscosidad en comparación con el sistema sin AzoCOO⁻, el cual tiene una longitud de entrecruzamiento mayor. La disminución de la viscosidad para el resto de los sistemas se debe a la disminución de la longitud de contorno de las micelas. El mismo comportamiento es observado para las muestras con NaCl (figura 5.1.6.2 A). Las muestras irradiadas sin y con NaCl no muestran gran respuesta fotosensible y ninguna tendencia en comparación con él mismo sin irradiar, en algunos casos aumentan o disminuyen el valor de la meseta de la viscosidad. Por otro lado, todos los sistemas antes y después de la irradiación presentan un adelgazamiento, esto es una disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación.

También se realizaron curvas de esfuerzo cortante contra velocidad de deformación para todas las muestras antes y después de la irradiación, los resultados fueron normalizados y se observan en las figuras 5.1.6.1 B y 5.1.6.2 B, sin y con NaCl respectivamente. En las curvas de flujo se observa una discontinuidad de la pendiente a bajas velocidades de deformación, la cual es relacionada con una transición de un estado homogéneo a un no-homogéneo. La pendiente está relacionada con la viscosidad del sistema. La discontinuidad empieza en un valor crítico de la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}_1$ y es seguido por una meseta donde el esfuerzo es constante. Hay que tener en cuenta que no se puede establecer un estado estable en la meseta, ya que es posible una coexistencia de fases, isotrópica y cuasi-nemática, inducida por la velocidad de deformación. En la figura 5.1.6.1 B se muestran unas imágenes obtenidas en la meseta. Estas imágenes

presentan la formación de dos bandas, una oscura (isotrópica) y otra clara (cuasi-nemática), donde la banda clara es la fase que dispersa la luz revelando fluctuaciones en la constante dieléctrica debido a un cambio en el parámetro de orden ocasionado por el movimiento de las micelas que se orientan en dirección a la velocidad de formación aplicada. La fase que dispersa la luz va creciendo con el aumento de la velocidad de deformación. Este fenómeno es conocido como formación de bandas, las cuales han sido reportadas en sistemas de micelas tubulares gigantes (Berret, 2006). Además, si $\dot{\gamma}_1$ empieza en el número de Weissenberg ($Wi = \dot{\gamma}\tau_0 = 1$), esto es un indicativo de formación de bandas en sistemas de micelas tubulares.

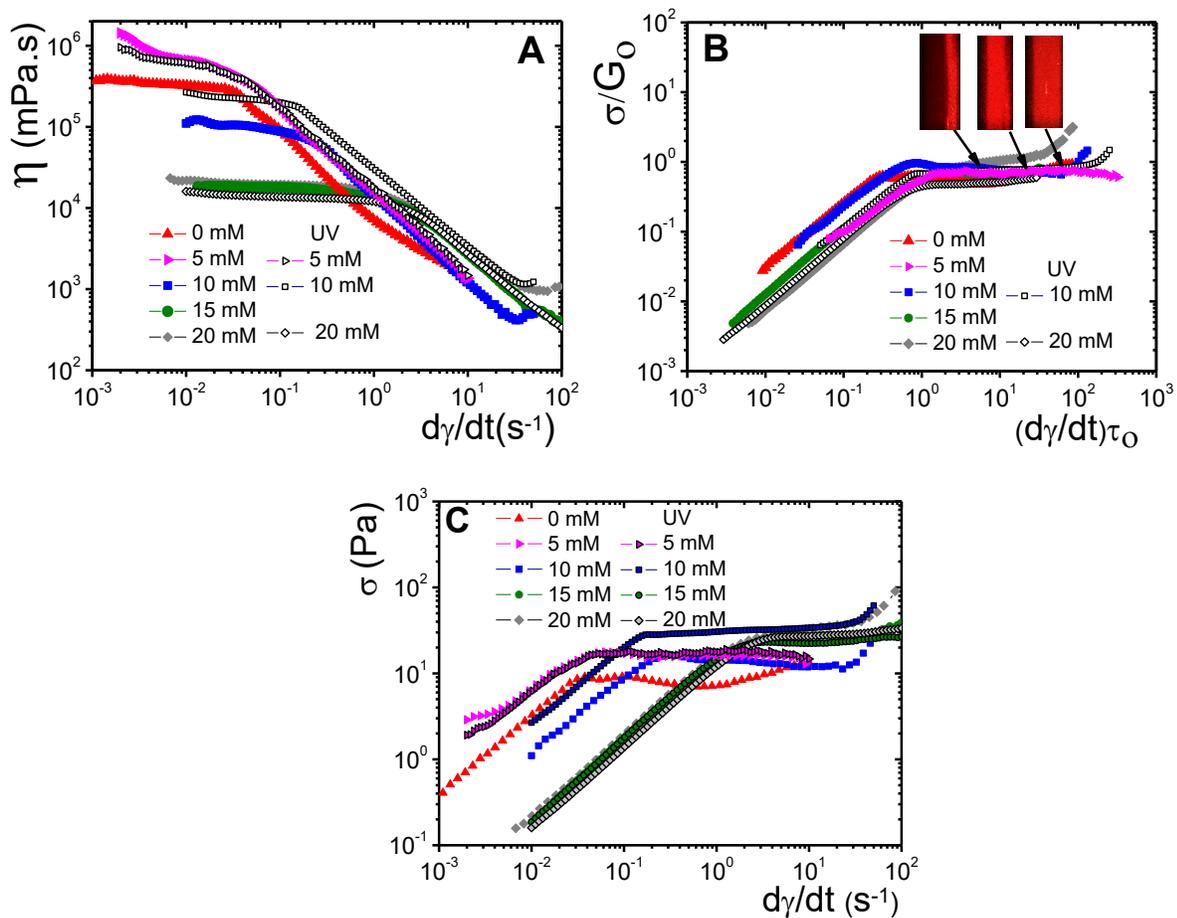


Figura 5.1.6.1. Micelas de CTAB/NaSal ([CTAB]=80 mM, R=0.5) con C_{Azo} = 0, 5, 10, 15 y 20 mM sin NaCl a 30°C (pH=12) antes y después de irradiar con UV durante 1 h: A) Viscosidad vs velocidad de deformación, B) esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación normalizada y C) esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación.

En la figura 5.1.6.1 C se muestra el esfuerzo cortante contra la velocidad de deformación para los sistemas sin NaCl. Se observa un acortamiento en la meseta cuando se incrementa la concentración de AzoCOO- pero al ser irradiadas incrementa la longitud de la meseta. Lo contrario se muestra para los sistemas con NaCl (figura 5.1.6.2 C), la longitud de la meseta incrementa a media que aumenta la concentración de AzoCOO-.

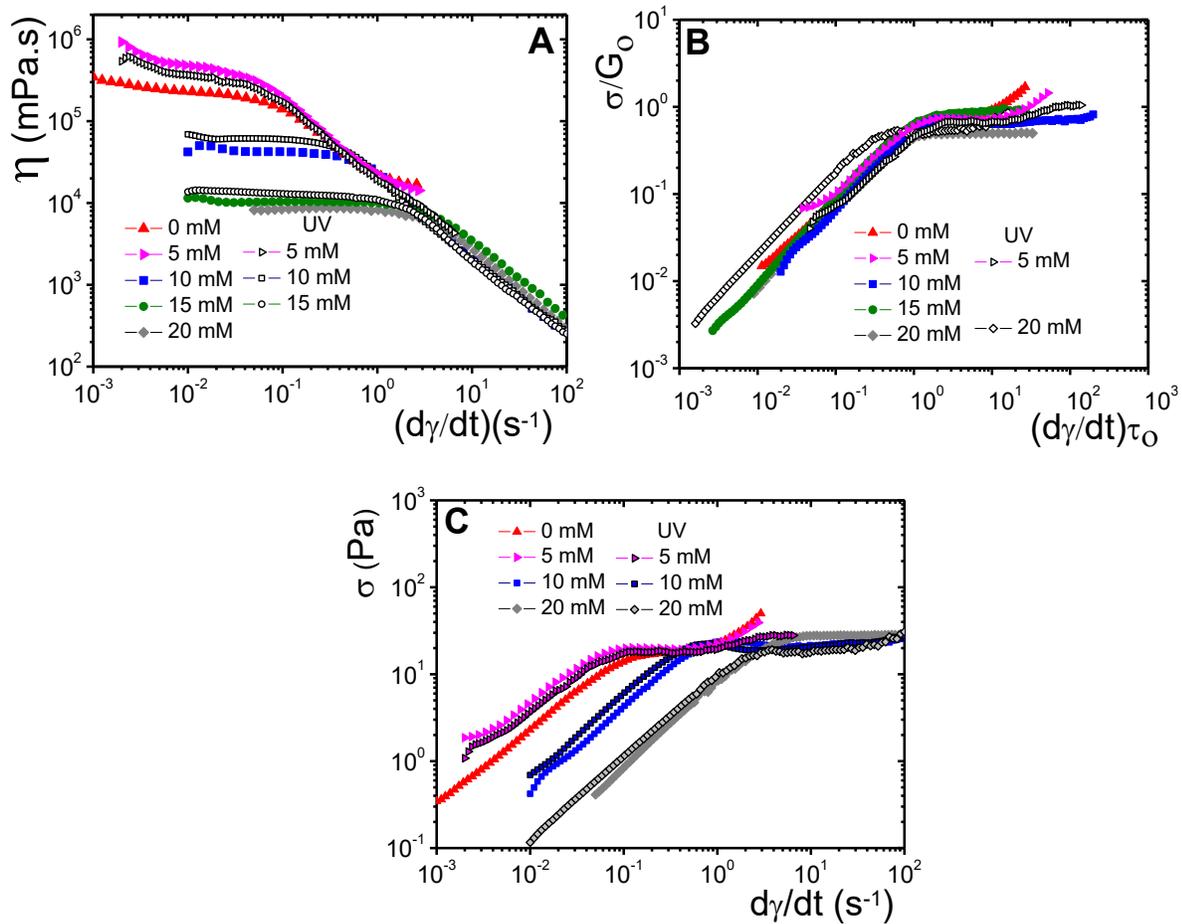


Figura 5.1.6.2. Micelas de CTAB/NaSal ([CTAB]=80 mM, R=0.5) con C_{Azo} = 0, 5, 10, 15 y 20 mM con NaCl a 30°C (pH=12) antes y después de irradiar con UV durante 1 h: A) Viscosidad vs velocidad de deformación, B) esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación normalizada y C) esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación.

Conclusiones para este sistema.

Mediante los resultados de ^1H -RMN se logró establecer que el AzoCOO⁻ se incorporó radialmente al interior de la micela de CTAB/NaSal. Con los resultados de dispersión de luz se obtuvo la microreología de los sistemas y las longitudes características de la red micelar. Cuando se incrementa la concentración de AzoCOO⁻ la longitud de contorno disminuyó, pero las demás longitudes características no cambian significativamente. Al agregar NaCl al sistema sin AzoCOO⁻, se observó un incremento en la longitud de contorno, pero no hay cambio significativo en l_p , l_e y ξ . La adición de AzoCOO⁻ mejora el comportamiento Maxwelliano (desaparecen otros modos de relajación) y la viscoelasticidad de los sistemas se mantiene. La viscosidad disminuye a medida que se incrementa la concentración de AzoCOO⁻ debido a la disminución en la longitud de contorno y a la disminución en el número de enredamientos por micela.

Por otro lado, la respuesta de los sistemas a la irradiación UV fue limitada sin importar la concentración de AzoCOO⁻ añadida a las micelas. La baja fotorespuesta puede relacionarse con la disminución de la longitud de contorno, ya que se observó que cada vez que se realizaba un aumento en la C_{azo} añadida, las micelas se acortaban, lo cual indica que por micela solo es posible incorporar una cierta cantidad de AzoCOO⁻, pasada esta cantidad la micela se rompe. Por lo tanto, la cantidad de moléculas de AzoCOO⁻ por micela no son las suficientes para lograr un cambio drástico en las propiedades reológicas de los sistemas.

Para lograr obtener un mayor efecto foto-reológico o hasta una transición de micelas tubulares a esféricas al ser irradiada, habría que incrementar el contenido de Azobenceno por micela, pero con el sistema propuesto no fue posible, se tendría que encontrar un sistema que acepte un mayor número de Azobencenos por micela. Para investigaciones futura se podría probar con una molécula fotosensible de mayor tamaño u obtener un sistema donde la molécula fotosensible sea uno de los constituyentes principales de la micela.

5.2 Sistema de TDPS/SDS ($C_z=46$ mM, $R=0.5$) variando la concentración de AzoCOO⁻ 0, 5, 10, 20 y 30 mM con 0.5 M de NaCl.

A este sistema de micelas tubulares se le adicionó la misma molécula interruptora que al sistema de CTAB/NaSal. Se partió de un sistema de micelas tubulares ya estudiado, TDPS/SDS/NaCl (Lopez-Diaz & Castillo, 2010) (Sarmiento-Gomez, et al., 2010). Se añadió la molécula fotosensible con la que se venía trabajando, AzoCOO⁻, a diferentes concentraciones (C_{Azo}): 0, 5, 10, 20 y 30 mM. Hay que tener en cuenta que el sistema micelar de CTAB/NaSal estaba constituido por un surfactante catiónico, pero en este sistema (TDPS/SDS) se usa un surfactante zwitteriónico. El objetivo de este estudio es entender cuál es el comportamiento del AzoCOO⁻ en este nuevo sistema y comparar con el sistema anterior.

La transición trans-cis del compuesto AzoCOO⁻ mediante espectroscopia UV, se mostró en la sección 5.1.1 figura 5.1.1.1. El compuesto fotosensible pudo añadirse al sistema micelar hasta una concentración de 30 mM, obteniéndose una muestra transparente con coloración amarilla.

5.2.1 Reología Mecánica: Los espectros viscoelásticos se presentan en las figuras 5.2.1.1 A y B para los sistemas de TDPS/SDS ($C_z=46$ mM, $R=0.5$) variando C_{Azo} a 0, 5, 10, 20 y 30 mM, antes y después de irradiar con UV durante 1 h respectivamente. La irradiación con UV se mantuvo durante la medición. En los espectros sin irradiar se muestra el sistema con $C_{Azo}=0$ mM de AzoCOO⁻, el cual es usado como referencia. El cruce de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, cuando se incrementa la concentración de AzoCOO⁻, se mueve a frecuencias más bajas respecto a la referencia, pero para el sistema con C_{Azo} 30 mM se mueve a frecuencias más altas y no presenta G''_{min} en este intervalo de frecuencias. Los valores de cruce varían entre, $3.89 < G_c < 7.54$ Pa y $0.015 < \omega_c < 0.085$ s⁻¹. Cuando las muestras son irradiadas, los espectros no muestran grandes cambios, los sistemas siguen teniendo un comportamiento viscoelástico (figura 5.2.1.1 B).

La figura 5.2.1.1 C presenta los espectros viscoelásticos normalizados sin irradiar. Los espectros para las muestras con C_{Azo} 5, 10 y 20 mM tienen el mismo valor de G_c y G''_{min} , por lo cual se les llamara primer grupo. Las muestras con 0 y 30 mM de AzoCOO⁻ tienen el mismo valor de G_c que las anteriores, pero no es evidente un G''_{min} ; a estas se les llamara segundo grupo. La relación de l_e/L_c permanece constante para el primer grupo si se tiene en cuenta que $G''_{min}/G_o=l_e^{0.8}/L_c^{0.8}$, lo

contrario sucede con el segundo grupo donde la relación de l_e/L_c es diferente para los sistemas con 0 y 30 mM AzoCOO⁻.

El recuadro de la figura 5.2.1.1 muestra los espectros viscoelásticos normalizados del sistema con 5 mM y 10 mM de AzoCOO⁻ antes y después de irradiar. Al irradiar, los dos sistemas presentan un leve aumento en G''_{min} . Esto puede indicar una leve modificación en la relación l_e/L_c , pero los sistemas siguen teniendo un comportamiento viscoelástico después de irradiados.

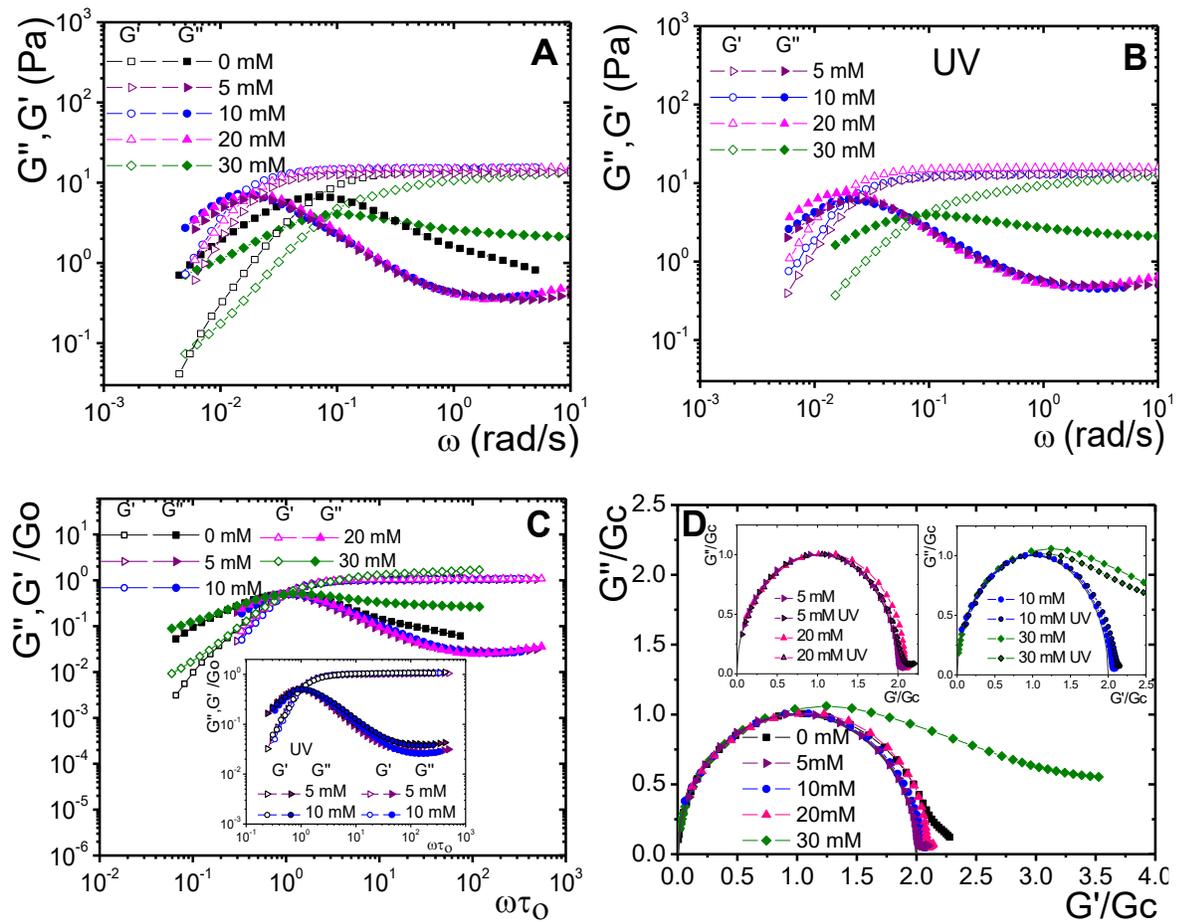


Figura 5.2.1.1. Espectros viscoelásticos de TDPS/SDS/0.5 M NaCl variando C_{Azo} : 0, 5, 10, 20 y 30 mM a 25°C (pH 12): A) antes de irradiar, B) después de irradiar con luz UV durante 1 h, C) espectros viscoelásticos normalizados, recuadros en C) espectros viscoelásticos normalizados antes y después de irradiar con UV para las concentraciones 5 mM y 10 mM de AzoCOO⁻. D) Gráficas cole-cole y los recuadros en D) muestran los Cole-Cole para los sistemas antes y después de ser irradiados C_{Azo} 5-10 mM y C_{Azo} 20-30 mM de AzoCOO⁻.

Los diagramas Cole-Cole se muestran en la figura 5.2.1.1 D para las muestras sin irradiar. Aquí, la muestra sin AzoCOO⁻ sigue un comportamiento maxwelliano a bajas e intermedias frecuencias, pero cuando se adiciona AzoCOO⁻ de 5 a 20 mM el comportamiento mejora (menos desviación del semicírculo). Para el sistema con 30 mM AzoCOO⁻ hay una desviación del semicírculo a frecuencia intermedias, posiblemente esto se deba a un cambio en la relación de l_e/L_c con respecto a la referencia. Por otro lado, los recuadros de la figura 5.2.1.1 D muestran los diagramas Cole-Cole de los sistemas antes y después de irradiar. Estos resultados muestran una leve desviación del semicírculo a frecuencias intermedias al ser irradiados, pero siguen teniendo el mismo comportamiento maxwelliano que las muestras sin irradiar. Entre las muestras, el sistema que más cambio presentó en el semicírculo al ser irradiada fue la muestra que contiene 30 mM de AzoCOO⁻.

Con los resultados antes mencionados se puede concluir que al añadir el AzoCOO⁻ a las micelas tubulares, el comportamiento viscoelástico se mantiene y mejoran el comportamiento Maxwelliano de las micelas con excepción del sistema con mayor concentración de AzoCOO⁻. Cuando los sistemas son irradiados presentan una respuesta fotosensible limitada. Más adelante se presentará a qué se debe esta respuesta limitada.

A partir del cruce de los espectros viscoelásticos obtuvimos los tiempos de relajación, además con los diagramas Cole-Cole se calcularon los tiempos de rompimiento-recombinación (τ_b) y reptación (τ_r) (Turner & Cates, 1991). La forma de calcular τ_b y τ_r se mencionó en la sección 2.4. La relación $\tau_b/\tau_r = \zeta$, si es menor a 1, indica que tan bien sigue el comportamiento Maxwelliano. La gráfica 5.2.1.2 A presenta los tiempos de relajación para las muestras variando la concentración de AzoCOO⁻ antes y después de irradiar. Se observa que al adicionar hasta 10 mM de AzoCOO⁻, el tiempo característico de relajación aumenta para las muestras sin irradiar. Al seguir aumento C_{AZO} , τ_0 decae. El valor de τ_0 es similar para la muestra con 0 y 30 mM de AzoCOO⁻, que son el segundo grupo. Cuando se irradian las muestras, τ_0 aumenta hasta 20 mM de AzoCOO⁻ y para 30 mM decae. Los valores de τ_0 para 5 y 10 mM AzoCOO⁻ disminuyen en comparación con los sistemas sin irradiar, pero el valor para las muestras con 20 y 30 mM de AzoCOO⁻ irradiadas no muestran cambio en el valor de τ_0 en comparación con sus mismas sin irradiar.

τ_b y τ_r vs $[\text{AzoCOO}^-]$ son observadas en la figura 5.2.1.2 B antes y después de irradiar. Para la muestra con 30 mM de AzoCOO^- no fue posible calcular estos tiempos porque el semicírculo en la gráfica Cole-Cole no presenta intercepción con el eje x debido a que presenta otros modos de relajación. Los tiempos aumentan para 5 y 10 mM de AzoCOO^- y posteriormente decaen, en las muestras sin irradiar. Al irradiar las muestras hay un cambio en la tendencia, los tiempos aumentan al aumentar la concentración de AzoCOO^- . Observando el recuadro en la figura 5.2.1.2 A, la cual muestra ζ vs $[\text{AzoCOO}^-]$, podemos evidenciar que los sistemas antes y después de irradiar siguen teniendo un comportamiento Maxwelliano ($\zeta < 1$) para las concentraciones de 5 a 20 mM, pero la muestra con 30 mM pierde el comportamiento a frecuencias intermedias (ver figura 5.2.1.1 D). La muestra con 20 mM de AzoCOO^- cuando es irradiada mejora su comportamiento Maxwelliano, ya que se observa una disminución en el valor de ζ . Todos estos resultados pueden indicar un cambio en las longitudes características de las micelas de los sistemas, pero es evidente que siguen teniendo un comportamiento Maxwelliano al ser irradiadas.

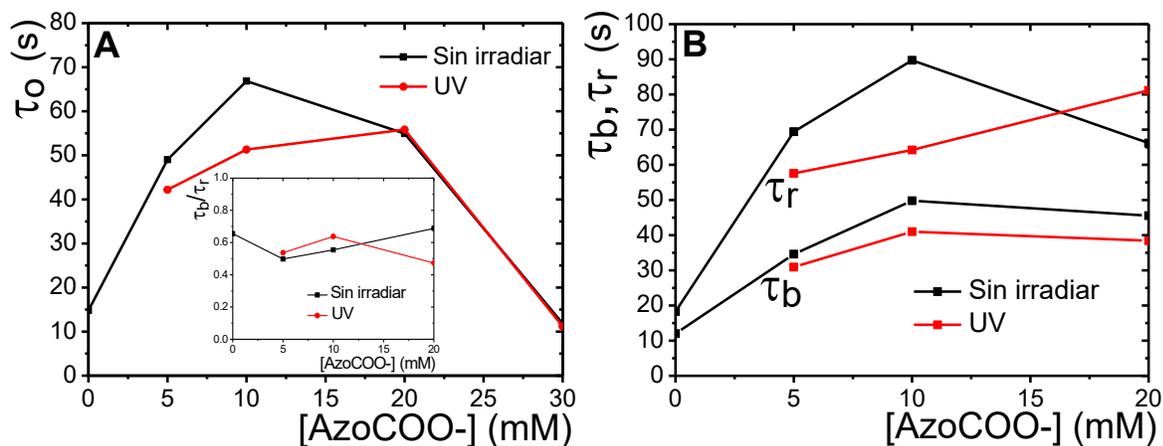


Figura 5.2.1.2. TDPS/SDS/NaCl 0.5 M variando C_{Azo} 0, 5, 10, 20 y 30 mM a 25°C (pH=12), antes y después de irradiar: A) Tiempo de relajación vs $[\text{AzoCOO}^-]$, el recuadro es la relación de τ_b/τ_r vs $[\text{AzoCOO}^-]$; B) τ_b y τ_r vs $[\text{AzoCOO}^-]$.

5.2.2 Microreología: Para determinar las longitudes características de la red micelar se usó la técnica de dispersión múltiple de la luz, conocida como dispersión de onda difusa (DWS). Para estas muestras se usaron partículas de poliestireno sin funcionalizar ($-\text{SO}_3$) de 800 nm a una fracción de llenado de 0.035. Debido a que las muestras sin partículas tienen un color amarillo, absorbiendo en la región de UV-Vis, fue necesario realizar una corrección a las funciones de autocorrelación obtenidas por DWS de la longitud de absorción (Sarmiento-Gómez, et al., 2014). La Longitud de absorción se calculó mediante IAD. Las mediciones solo se obtuvieron para las muestras con 0, 5 y 10 mM de AzoCOO⁻, ya que para las muestras con mayor concentración de AzoCOO⁻ no fue posible realizar las mediciones debido a que absorbían mucha luz y la luz transmitida era muy poca para obtener la función de autocorrelación, muy similar a lo que pasó con la muestra de CTAB/NaSal, donde la relación I_0/I^* es menor de 30.

El desplazamiento cuadrático medio (DMS) se obtuvo de la inversión de la función de autocorrelación. La figura 5.2.2.1 A muestra los DMS para las muestras con 0, 5 y 10 mM de AzoCOO⁻ con sus respectivos ajustes usando el modelo de Bellour (Bellour, et al., 2002). El modelo de Bellour deja D_0 , D_m , δ y α como parámetros libres (ver ecuación (76)). D_0 es igual para todas las muestras, el valor fue de $6.12 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ que es el valor de difusión de las partículas en agua a 25°C. El tamaño de la caja para la muestra sin AzoCOO⁻ fue de 230 nm², este valor fue reportado por Sarmiento-Gomez et al., (2010). Para las muestras con 5 y 10 mM de AzoCOO⁻, el tamaño de la caja fue de 330 y 120 nm² respectivamente. El valor de D_m esta entre de 10 a 27 nm²/s el cual se relaciona con la difusión de las partículas a tiempos largos y depende de la viscosidad de la solución. La dinámica de las microesferas exhibe un amplio espectro de tiempos de relajación al inicio de la meseta por lo que se incluye α , que para estos sistemas fue aproximadamente de 0.25.

A partir del ajuste de DMS y con la ecuación (75) se obtuvieron los espectros viscoelásticos, que se muestran en las figuras 5.2.2.1 B (0mM AzoCOO⁻), C (5 mM AzoCOO⁻) y el recuadro de C (10 mM AzoCOO⁻). Los espectros obtenidos se compararon con los espectros viscoelásticos adquiridos con el reómetro. Como se puede observar hay diferencia entre los espectros viscoelásticos medidos por las dos técnicas. Esta diferencia también fue vista con el sistema de CTAB/NaSal/AzoCOO⁻, donde se mencionaron algunos factores que pueden afectar los

resultados, entre estos: posible adsorción del surfactante en la superficie de las partículas, también los iones libres no incorporados en la micela pueden modificar en movimiento browniano de las partículas (Oelschlaeger, et al., 2009).

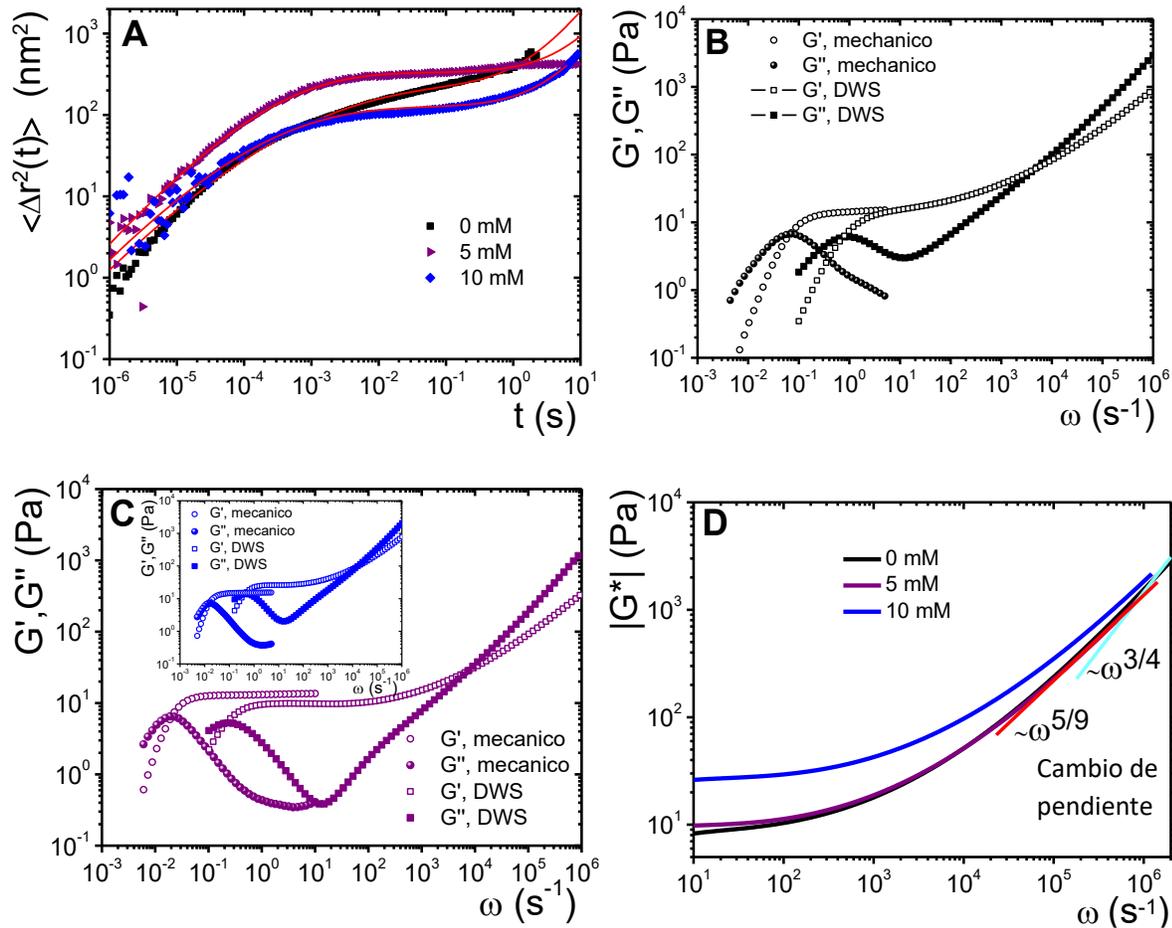


Figura 5.2.2.1. A) Desplazamiento cuadrático medio con sus respectivos ajustes de Bellour para los sistemas de TDPS/SDS/NaCl 0.5 M ([TDPS] = 46 mM, R=0.5) con 0, 5 y 10 mM de AzO a 25°C y pH 12. Espectros viscoelásticos mecánicos y obtenidos por DWS para TDPS/SDS/NaCl 0.5 M a 25°C variando C_{AZO} : B) 0 mM, C) 5 mM y su recuadro 10 mM. D) $|G^*|$ vs ω para el sistema de TDPS/SDS/NaCl 0.5 M con C_{AZO} : 0, 5 y 10 mM; se muestra el cambio de pendiente de $|G^*| \sim \omega^v$, $v \sim 5/9$ a $v \sim 3/4$.

Otra gráfica que se obtiene de los experimentos es $|G^*|$ vs ω (Fig. 5.2.2.1 D). Esta gráfica tiene un comportamiento de ley de potencia ($|G^*| \sim \omega^v$), donde a altas frecuencia ocurre un cambio de

pendiente de $\nu \sim 5/9$ a $3/4$ donde aparecen los modos de relajación internos de flexión, esta frecuencia se conoce como ω_0 . ω_0 está relacionado con la I_p mediante la ec. (12). Para cada concentración, con ω_0 obtenido de la grafica $|G^*|$ vs ω y obteniendo G_0 y G''_{min} desde los espectros viscoelásticos, se calcularon las longitudes características (L_c , I_p , l_e , ξ) que se muestran en la figura 5.2.2.2 A y B.

Como se puede observar en la figura 5.2.2.2 A, las micelas presentan un aumento de L_c con la adición de 5 mM de AzoCOO- pero disminuye cuando C_{AZO} es 10 mM. La L_c de las micelas con C_{AZO} 10 mM son del mismo orden que la L_c para las micelas sin AzoCOO-. Por otro lado, l_e disminuye con el aumento de C_{AZO} (figura 4.2.2.2 B), mientras I_p y ξ no varían demasiado con la concentración de AzoCOO-.

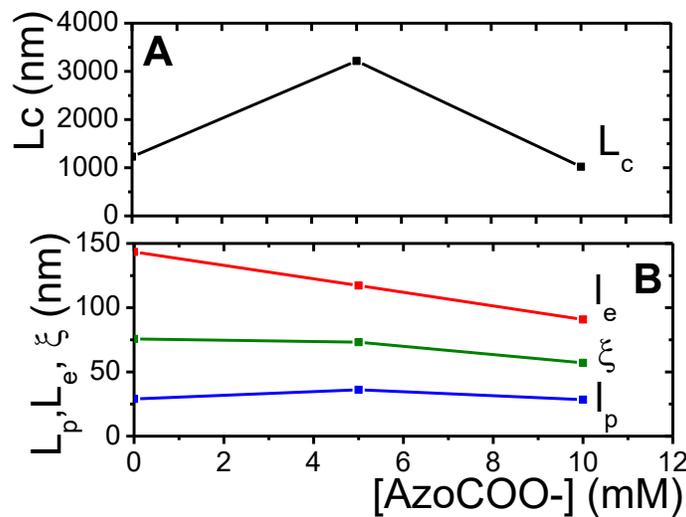


Figura 5.2.2.2. Longitudes características de la micela para los sistemas con C_{Azo} = 0, 5 y 10 mM ([TDPS]=46 mM, R=0.5, pH=12, 25°C): A) L_c y B) l_e , I_p y ξ .

Si recordamos que para los sistemas con 5 y 10 mM de AzoCOO- G''_{min} disminuyó con respecto a la referencia (muestra sin AzoCOO-), esto se relaciona con L_c y l_e mediante la relación $G''_{min}/G_0 = (l_e/L_c)^{0.8}$. Cuando L_c incrementa G''_{min} disminuye con respecto a la referencia, lo que es observado en el sistema con 5 mM de AzoCOO-. Aunque para el sistema con 10 mM, L_c se mantiene del orden de la referencia, pero en esta ocasión l_e disminuye lo que ocasiona que G''_{min} disminuya. Bi,

et al. (2015) reportaron un sistema micelar fotosensible compuesto por bromuro de 1-hexadecil-3-metilimidazilio y el mismo compuesto azobenceno usado en este trabajo, ellos al irradiar el sistema con luz UV obtuvieron un incremento en L_c y τ_o , así como una disminución en G''_{min} . Esto es similar a lo que se reporta para el sistema de TDPS/SDS/NaCl, pero los efectos fueron ocasionados con la adición de AzoCOO- y no con irradiación.

5.2.3 Curvas de flujo: Se realizaron curvas de flujo para las muestras antes y después de irradiar con luz UV donde se obtuvo la viscosidad y el esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación, como se muestra en la figura 5.2.3.1 A y B respectivamente. Se observa en la figura 5.2.3.1 A que los sistemas antes y después de la irradiación presentan un adelgazamiento, lo cual es debido a que las micelas se alinean por la velocidad de deformación aplicada. Los sistemas con C_{Azo} 5, 10 y 20 muestran un aumento en la viscosidad con respecto al sistema sin AzoCOO-, esto es producto del aumento en L_c o una disminución en l_e de las micelas. Aumentó la viscosidad del sistema con 5 mM de AzoCOO- debido al aumento de L_c , por el contrario, para el sistema con 10 mM AzoCOO- disminuyó L_c pero a su vez disminuyó l_e , lo cual produjo que no disminuyera la viscosidad de este sistema. Aunque el sistema con 30 mM de AzoCOO- presenta una viscosidad similar al sistema sin AzoCOO-, posiblemente sea debido a una disminución en L_c , ya que es posible que el sistema siga una tendencia de disminución de L_c con el aumento de C_{AZO} , como se observó para el sistema con 10 mM AzoCOO-. Al irradiar con luz UV durante 1 h las muestras presentaron en algunos casos una leve disminución de la viscosidad, como fue la muestra con 5 y 30 mM de AzoCOO-. Esta irradiación posiblemente ocasionó cambios en las longitudes características de las micelas, pero no una transición estructural.

La figura 5.2.3.1 B muestra el esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación normalizada para las muestras antes y después de irradiadas. Se observa una meseta la cual empieza en el número de Weissenberg ($Wi = \dot{\gamma}\tau_o = 1$) para los sistemas antes y después de la irradiación, esto es un indicio de formación de bandas bajo deformación en sistemas de micelas tubulares. Se tomaron imágenes en la meseta donde es posible observar la formación de dos bandas, una oscura (isotrópica) y otra clara (para-nemática), donde la banda clara es la fase que dispersa la luz debido al cambio en el parámetro de orden ocasionado por el movimiento de las

micelas que se orientan en dirección a la velocidad de formación aplicada. La meseta tiene una mayor longitud en los sistemas con 5, 10 y 20 de AzoCOO⁻.

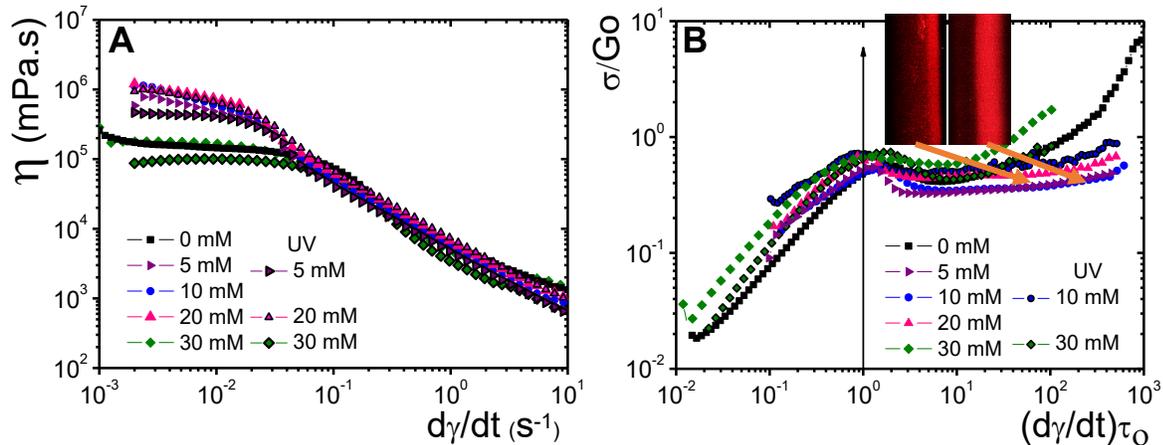


Figura 5.2.3.1. TDPS/SDS/NaCl 0.5 M ([TDPS] = 46 mM, R=0.5) con 0, 5, 10, 20 y 30 mM de AzoCOO⁻ a 25°C (pH=12), antes y después de irradiar: A) Viscosidad vs velocidad de deformación y B) esfuerzo cortante vs velocidad de deformación normalizada y las imágenes muestran la formación de bandas para la muestra con 10 mM AzoCOO⁻ sin irradiar.

Por otro lado, el inicio de la meseta no es totalmente plano, hay un engrosamiento en el esfuerzo relacionado con un exceso de esfuerzo. El exceso de esfuerzo se debe a que el sistema no alcanza a relajarse durante el tiempo de aplicación de la velocidad de deformación (Paloma & Pashkovski, 2006).

Hasta el momento se ha observado que la adición de AzoCOO⁻ hasta 20 mM mejora el comportamiento Maxwelliano, aumenta el tiempo de relajación, l_e disminuye haciendo que las micelas tengan más entrecruzamientos por micela, L_c aumentó para 5 mM pero disminuye para 10 mM, las viscosidades aumentaron debido a la disminución de l_e . Pero la muestra con 30 mM de AzoCOO⁻ se comporta un poco diferente, deja de tener un comportamiento Maxwelliano a frecuencias intermedias, su viscosidad y tiempo de relajación disminuye, en este caso posiblemente las micelas se están haciendo muy cortas. Podemos concluir que el AzoCOO⁻ está

modificando las longitudes características inicial de la micela haciendo que tenga propiedades reológicas un poco diferentes sin dejar de ser micelas tubulares.

La fotosensibilidad de las micelas se ha visto un poco limitada, pero ¿a qué se debe esto?. Para entender por qué no se ha obtenido una fotorespuesta, se realizaron experimentos de ^1H -RMN con el fin de ver si las moléculas fotosensibles estaban siendo incorporadas a la estructura micelar.

5.2.4 ^1H -RMN y DOSY: Se procedió a realizar ^1H -RMN del compuesto fotosensible en agua deuterada a $\text{pH}=12$, así como de los sistemas micelares con 10 y 30 mM de AzoCOO-, dichos espectros se muestran en la figura 5.2.4.1.

El espectro correspondiente al AzoCOO- puro (figura 5.2.4.1 A) presenta la asignación de las señales (Shi, et al., 2013). Los protones para AzoCOO- están marcados en la estructura que se muestra en la misma figura, tanto para el isómero trans como para el cis. Este espectro se tomará como referencia para los espectros de las micelas tubulares. Los espectros para los sistemas con 10 y 30 mM AzoCOO- se muestran en la figura 5.2.4.1 B y C respectivamente. Los dos espectros son similares, presentan las mismas señales; las señales para el sistema que contiene 30 mM de AzoCOO- son más intensas y un poco más desplazadas hacia frecuencias bajas. Las señales que se identificaron corresponden al isómero cis. Por otro lado, se observan unas bandas muy anchas y poco intensas entre los desplazamientos químicos de ~ 8.1 - 7.9 ppm y ~ 7.5 - 7.3 ppm, por lo cual se decidió realizar espectros a 40°C para tratar de definir estas señales, ya que aumentando la temperatura se aumenta la movilidad de las moléculas.

La figura 5.2.4.2 A y B presenta los espectros de los sistemas con 10 y 30 Mm de AzoCOO- a 25°C y 40°C , respectivamente. El aumento de la temperatura permite que se hagan evidentes otras señales en los dos sistemas, estas señales corresponden al isómero trans.

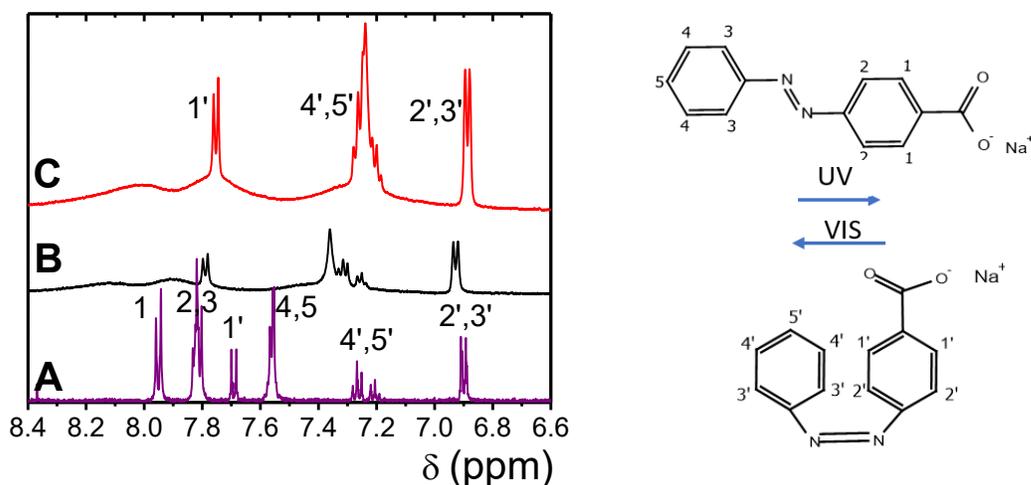


Figura 5.2.4.1. Espectros de ^1H -RMN en D_2O y NaOD a 25°C , $\text{pH}=12$: A) AzoCOO^- 10 mM, B) TDPS/SDS/NaCl 0.5M/ AzoCOO^- 10 mM, C) TDPS/SDS/NaCl 0.5M/ AzoCOO^- 30 mM ($[\text{TDPS}] = 46$ mM, $R=0.5$).

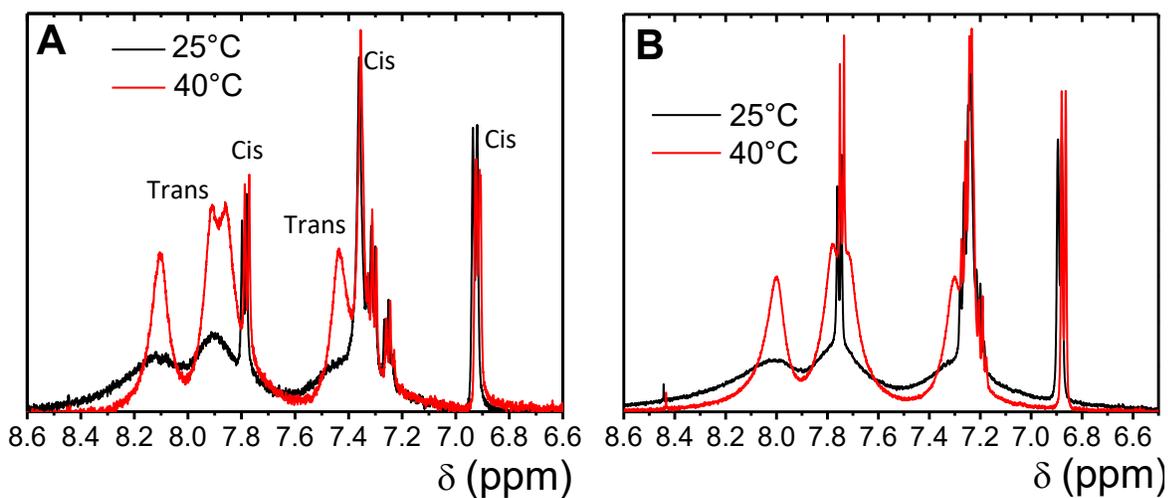


Figura 5.2.4.2. Espectros de ^1H -RMN en D_2O - NaOD a $\text{pH}=12$ de TDPS/SDS/NaCl 0.5M ($C_z=46$ mM, $R=0.5$) a 25 y 40°C : A) AzoCOO^- 10 mM, B) AzoCOO^- 30 mM.

Las señales del isómero cis y trans tienen formas diferentes (finas y anchas respectivamente), posiblemente debido a que sus ambientes químicos son distintos y por ende su relajación también. Esta diferencia puede deberse a que uno de los isómeros está afuera de la micela mientras el otro se introdujo en la micela. Para corroborar lo dicho anteriormente, se procedió a

realizar una prueba de NMR DOSY (espectroscopia de difusión ordenada) con lo cual se puede obtener los valores de difusión de cada uno de los isómeros. Estas mediciones fueron realizadas observando la atenuación de las señales en ^1H NMR durante un experimento aplicando gradiente de campo pulsado. Los cambios en las intensidades se describen en la ecuación (91) (Cherifi, et al., 2016).

En la figura 5.2.4.3 A se presenta los resultados de DOSY para el sistema con 10 mM de AzoCOO- a 40°C , donde se observan valores diferentes del coeficiente de difusión entre el isómero trans y cis. El valor para el isómero trans y cis es $(8.35 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s})$ y $(5.96 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})$ respectivamente, más de un orden de magnitud de diferencia entre los isómeros. El isómero trans tiene un coeficiente de difusión menor en comparación con el valor para el isómero cis. Esto indica que el isómero trans posiblemente está incorporado a la micela y el isómero cis se encontraría fuera de la micela. A partir del coeficiente de difusión obtenido y mediante la ec. (88), se realizó una estimación de la viscosidad del medio usando el tamaño de la molécula de Azobenceno en su forma trans (9 \AA) como en su forma cis (5.5 \AA), el cual ya ha sido reportado (Merino & Ribagorda, 2012). Se obtuvo que la viscosidad del medio para el isómero cis es un orden de magnitud menor en comparación al isómero trans. Este resultado puede ayudar a entender que el compuesto cis no fue incorporado a la micela. Un caso similar fue reportado por S. R. Chaudhari et al (2012). Ellos querían ver si era posible medir el coeficiente de difusión del ácido fumárico y maleico, los cuales tienen la misma masa molecular pero diferente organización espacial. Estos compuestos se mezclaron con micelas de SDS. Obtuvieron un menor coeficiente de difusión para el ácido fumárico ($6.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), ya que este se asoció con las micelas de SDS y para el ácido maleico fue de $8.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Para tener un estimado del porcentaje del isómero cis, se calculó el área bajo la curva para la muestra a 40°C , obteniéndose un 44%. Este sería el porcentaje de cis, el cual estaría fuera de la micela. Hay que tener en cuenta que el resultado del área puede variar debido a que las señales del isómero trans dependen de la temperatura.

Por otro lado, cuando el sistema es irradiado con UV se puede observar en la figura 5.2.4.3 B que los picos correspondientes al isómero cis en el sistema con 10 mM de AzoCOO- incrementan, pero las bandas anchas de trans no muestran modificación debido que a 25°C los picos no están

definidos. Estos resultados nos indican que, al irradiar el sistema, la transición trans a cis del AzoCOO⁻ se está produciendo, pero posiblemente al mismo tiempo el isómero cis es desplazado fuera de la micela, lo que ayuda a entender por qué las micelas no tienen fotosensibilidad: 1) una parte del compuesto se ubica fuera de la estructura micelar en su isómero cis inicialmente, 2) al ser irradiado una parte del isómero trans pasa a cis, saliendo de la micela.

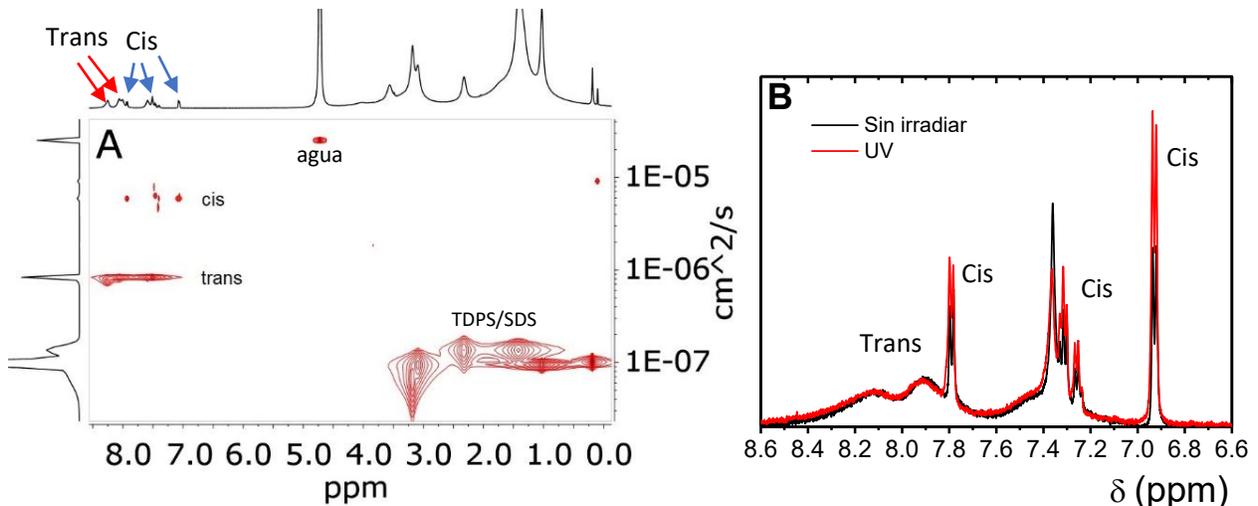


Figura 5.2.4.3. A) Espectroscopia de orden difusional (NMR DOSY, sus siglas en ingles), TDPS/SDS/NaCl 0.5M/AzoCOO⁻ 10 mM a 40°C; en el eje x se muestra el espectro de ¹H RMN y en el eje y el valor del coeficiente de difusión para las moléculas. Los picos correspondientes al isómero cis tienen un valor de difusión diferente que los picos del isómero trans. B) Espectro de ¹H-RMN para TDPS/SDS/NaCl 0.5M/AzoCOO⁻ 10 mM a 25°C antes y después de irradiar con luz UV durante 1 h. Ambos experimentos con [TDPS] = 46 mM, R=0.5 y pH=12.

Inicialmente la solución de AzoCOO⁻ puro en agua deuterada presenta picos de ambos isómeros y la figura 5.2.4.1 A) muestra un equilibrio entre los isómeros trans y cis. El porcentaje de trans y cis inicialmente es: 75% y 25% respectivamente (estos valores fueron obtenidos a partir de las integrales de los picos para cada isómero). Por el contrario, en el sistema micelar hay casi un 50% del compuesto AzoCOO⁻ en su forma cis. Estos resultados son para los sistemas sin irradiar. El isómero cis es energéticamente mayor que el isómero trans. Esto lleva a pensar que de alguna

forma esa energía que necesita el isómero cis está siendo suministrada por el sistema, ya que posiblemente le costaría más energía incorporar al isómero cis en la micela.

Conclusión para el sistema:

De los resultados obtenidos se puede concluir del sistema, que al añadir AzoCOO⁻ las micelas cambian sus propiedades reológicas, mejorando el comportamiento Maxwelliano ($C_{Azo} = 5, 10$ y 20 mM). Este mismo comportamiento fue observado en las micelas de CTAB/NaSal cuando se incorporó el AzoCOO⁻. Por el contrario, para el sistema con 30 mM de AzoCOO⁻ el comportamiento Maxwelliano se perdió a frecuencias intermedias. Con la primera adición de AzoCOO⁻ (5 mM) se logró un incremento en la longitud de la micela llegando al doble de tamaño de la muestra referencia, pero para la siguiente adición (10 mM AzoCOO⁻) la micela disminuyó su longitud llegando casi a la longitud de la referencia. Para los demás sistemas no fue posible calcular la longitud, pero si se sigue una tendencia puede que los demás sistemas tengan longitudes micelares menores (posiblemente entre $800-200$ nm). Las muestras de 5 a 20 mM de AzoCOO⁻ presentaron un aumento en la viscosidad ya que presentaron un decrecimiento en la longitud de entrecruzamiento (5 y 10 mM). De igual forma para estos sistemas la meseta en la curva de esfuerzo fue más larga que para la referencia y la muestra con 30 mM AzoCOO⁻

La solución micelar de TDPS/SDS/NaCl 0.5 M aceptó hasta 30 mM de AzoCOO⁻, un poco más que el sistema de CTAB/NaSal (20 mM AzoCOO⁻). El sistema de CTAB/NaSal incorporó en su estructura la cantidad de AzoCOO⁻ añadida, pero hubo una penalización en la longitud de las micelas, mientras el sistema TDPS/SDS/NaCl solo incorporó un porcentaje del AzoCOO⁻ añadido, dejando una parte en el medio acuoso. El porcentaje fuera de la micela estaba en el isómero cis. El isómero cis presenta momento dipolar, lo que permite que interaccione más fácilmente con el medio acuoso, pero también hay que tener en cuenta que esto conlleva una penalización energética. Debido a que el porcentaje de AzoCOO⁻ incorporado a la estructura de la micela no es suficiente, al ser irradiado el sistema con UV no hay un cambio en el empaquetamiento de los surfactantes y por tanto no se obtuvo una gran fotorespuesta. La fotorespuesta limitada para el sistema de CTAB/NaSal/AzoCOO⁻ fue por un decrecimiento en la longitud de contorno ocasionada por el incremento de AzoCOO⁻ añadido, obteniendo micelas con un número limitado de moléculas de

AzoCOO-, las cuales no son suficientes para lograr un cambio en el empaquetamiento de los surfactantes.

La figura 5.2.4.4 muestra un modelo planteado sobre la posible estructura del sistema micelar después de la adición del AzoCOO-. El modelo muestra que solo una parte de los azobencenos son incorporados a la micela, mientras el resto de los azobencenos permanecen en el medio en su isómero cis. La cantidad de azobenceno incorporada fue suficiente para obtener cambios en las propiedades reológicas del sistema inicial, pero no la adecuada para obtener una gran fotorespuesta.

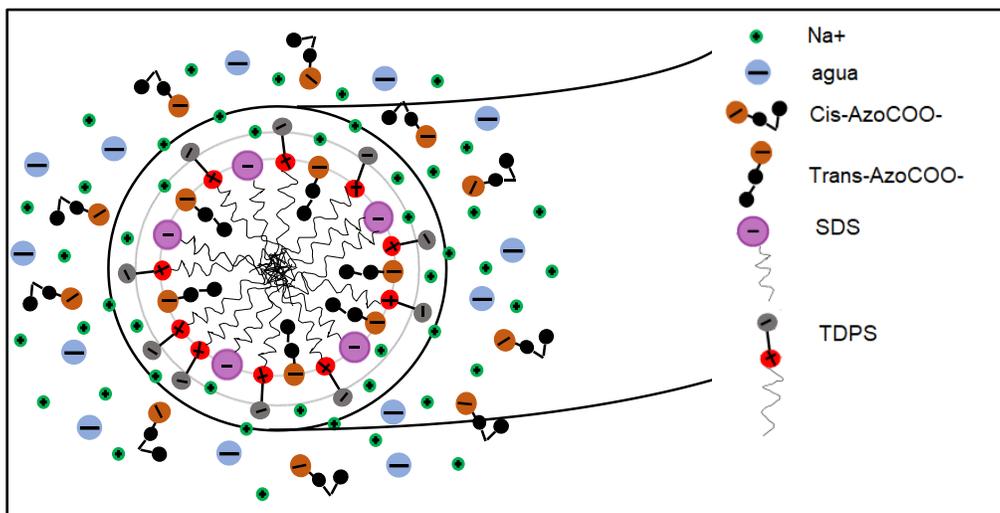


Figura 5.2.4.4. Ilustración de un corte transversal del modelo propuesto para la estructura micelar obtenida después de adicionar el AzoCOO-.

Podemos observar para los dos sistemas que se han estudiado hasta el momento, que el comportamiento del AzoCOO- depende mucho del sistema con el que interaccione. No es posible predecir el comportamiento de los Azobencenos, ni tampoco como interaccionan con las micelas.

5.3 Sistema de CTAB/NaCl (Cz=60 mM, R=0.33) con 10 mM de Azo04.

Para la obtención del nuevo sistema, se partió desde el sistema micelar utilizado en el primer estudio, CTAB/NaSal, pero a R=0.33 con Cz= 60 mM. A esta relación molar las micelas no tienen un comportamiento viscoelástico y menos Maxwelliano, ya que hay una mezcla entre micelas cilíndricas cortas y micelas esféricas (Shikata & Kotaka, 1991; Lin, et al., 1994; Vasudevan, et al., 2008). Se adicionó 10 mM de Azo-04 (su síntesis se menciona en la sección 4.2). Se obtuvo una muestra transparente, muy poco fluida y de color amarillo.

5.3.1 Isomerización trans-cis-trans: Se procedió a realizar un espectro UV-Vis al Azo-04. El Azo-04 se disolvió en cloroformo ya que en agua su solubilidad es baja. En la figura 5.3.1.1 A y B muestran los espectros UV-Vis para el Azo-04 en cloroformo y en agua, respectivamente. Se observa que el Azo-04 en cloroformo presenta transición trans a cis y de cis a trans. En la figura 5.3.1.1 C se ilustra la transición del compuesto. Se realizaron dos ciclos: primero se irradió con UV por 30 s, posteriormente con Vis por 1 min y se repitieron las irradiaciones aumentando el tiempo de exposición de la muestra a la luz UV (60 s). El espectro para la muestra sin irradiación presenta dos picos, uno a 350 nm y el otro a 440 nm. Sobre irradiación UV, la transición trans-cis produce un decrecimiento en la intensidad del pico a 350 nm y un incremento de la señal a 440 nm. Sobre irradiación Vis, el proceso de reversibilidad ocurre, aunque observamos que la intensidad de la banda a 350 nm no regresa en su totalidad a la intensidad inicial.

El espectro de Azo-04 en agua (figura 5.3.1.1 B) muestra una banda a 340 nm. Al irradiar con luz UV, no se observa ningún cambio en el espectro. Se aumentó el tiempo de irradiación, pero de nuevo se veía como el espectro inicial. Este fenómeno se debe a que en Azo-04 tiene un sustituyente O-H el cual interacciona con el agua mediante puentes de hidrógeno. Esta interacción favorece la distribución electrónica formando una hidrazona (simple enlace N-N) y ocasiona una rápida isomerización reversible en el rango de los ms, sin necesidad de irradiación Vis (García-Amorós & Velasco, 2012). Por lo anterior, no es posible en el tiempo de resolución del espectroscopio obtener el espectro de la transición trans-cis, se necesita una técnica de fotólisis de destello láser.

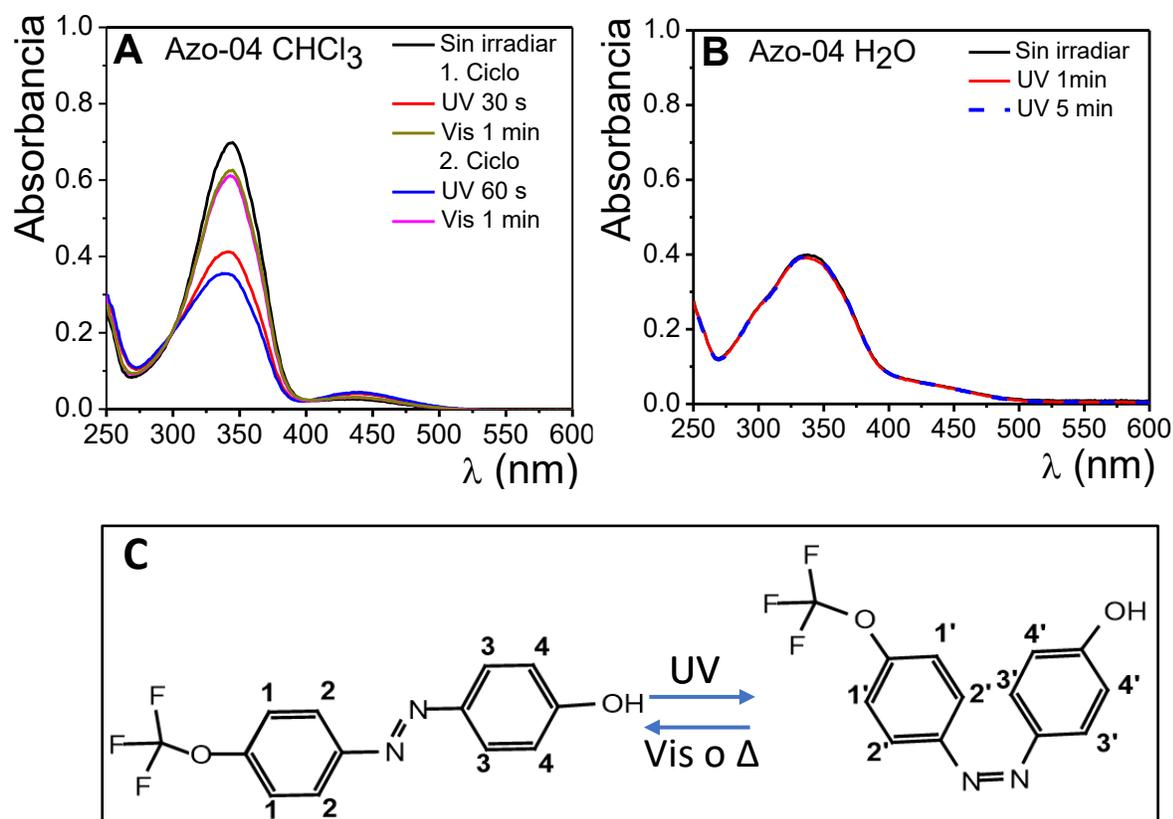


Figura 5.3.1.1. Espectro UV del compuesto Azo-04 en diferentes solventes: A) cloroformo, dos ciclos de irradiación UV-Vis con diferente tiempo de exposición; B) agua. C) Ilustración de la transición trans-cis bajo irradiación UV para el Azo-04.

5.3.2 Reología Mecánica: El sistema micelar inicial de CTAB/NaSal con un $R=0.33$ tiene un comportamiento viscoso, el cual se muestra en la figura 5.3.2.1 A, donde se presentan los espectros viscoelásticos para el sistema sin y con Azo-04 10 mM. Cuando se adicionó 10 mM de Azo-04 al sistema inicial, se observó que el sistema obtuvo un comportamiento viscoelástico y el cruce entre G' y G'' ocurrió a frecuencias muy bajas (0.0015 s^{-1}), además presentó un comportamiento Maxwelliano característicos de micelas tubulares (figura 5.3.2.1 D a 25°C). Este resultado evidencia que la estructura del sistema inicial está siendo modificada fuertemente por la adición de Azo-04. No es claro si el Azo-04 está siendo incorporado a la micela similar a un co-surfactante o se encuentra en la superficie de la micela, obteniéndose así una superficie un poco hidrofóbica lo cual ayuda a formar una posible estructura parecida a un cristal líquido con fase hexagonal para disminuir el contacto del Azo-04 con el agua. Se realizó una medición viscoelástica

de la muestra inicial a la cual se le adicionó 10 mM de NaSal con el fin de reemplazar la cantidad de Azo-04 y observar si se lograba alcanzar un comportamiento viscoelástico parecido al sistema con Azo-04, esto nos podría indicar que el Azo-04 posiblemente se está incorporando en la micela similar a un co-surfactante. El resultado fue que el cruce entre G'' y G' dio diez ordenes de magnitud menos que en el caso del sistema con Azo-04.

Para apoyar la conjetura dicha anteriormente se citan los siguientes estudios: se han reportado sistemas de hidrogeles conformados por surfactantes y derivados de azobenceno. Wang y Hao (2013) reportaron un hidrogel formado por el surfactante C_n TAB ($n= 14, 16$ y 18) con 4-4' azobenceno dicarboxilato de disodio, con una estructura hexagonal. Cuando se aumentó la temperatura ellos observaron una transición de gel a sol-gel y bajo irradiación UV la estructura pasa de micelas tubulares a esféricas. Li et al. (2011) reportaron el anterior sistema solo con CTAB, donde obtuvieron los mismos resultados. También se ha reportado un sistema de tipo surfactante compuestos de polipropileno con terminación amino con un azobenceno con una cadena hidrofóbica, el cual forma un hidrogel que responde a varios estímulos externos, tales como: pH, luz UV y temperatura (Yang, et al., 2014). Wang et al. (2017) realizaron un estudio sobre un hidrogel compuesto por moléculas de ciclodextrina, las cuales hospedaron un derivado de azobenceno. Este sistema presentó una estructura laminar estabilizada por puentes de hidrógeno entre el agua y la terminación del carboxilato del azobenceno incorporado en la ciclodextrina. Cuando se incrementó la temperatura a 60°C la viscosidad del sistema decreció y no cambió con la velocidad de deformación, lo que indicó que el sistema ya no formaba agregados.

El sistema con 10 mM de Azo-04 presentó un comportamiento viscoelástico con un cruce a muy bajas frecuencias, lo que indica que el sistema tiene una componente elástica dominante. En la figura 5.3.2.1 B se muestra la viscosidad para la muestra sin y con 10 mM de Azo-04. Se observa que la viscosidad aumenta tres órdenes de magnitud cuando es añadido el Azo-04. Por otro lado, la muestra que contiene Azo-04 presentó adelgazamiento cuando la velocidad de deformación aumenta, un comportamiento común en sistemas micelares debido al alineamiento parcial de estas con respecto al flujo. Para la muestra sin Azo-04, el adelgazamiento se observa a altas razones de corte y es poco evidente.

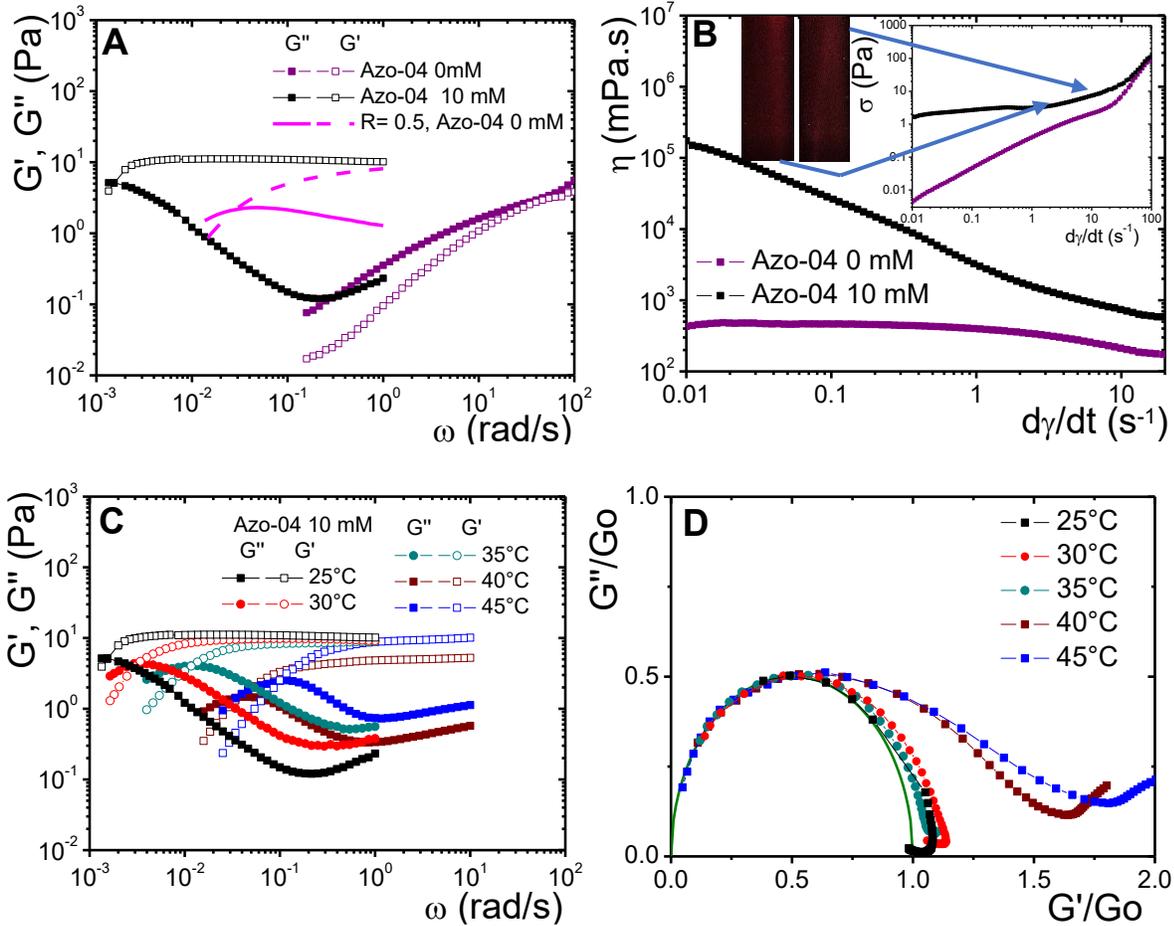


Figura 5.3.2.1. Espectro viscoelástico del sistema CTAB/NaSal ($R=0.33$, $[CTAB]=60$ mM): A) 0 mM de Azo-04, 10 mM de Azo-04 y $R=0.5$ ($[CTAB]=60$ mM) a 25°C . B) viscosidad vs velocidad de deformación para el sistema sin y con Azo-04 presentados en A). Recuadro en B) esfuerzo vs velocidad de deformación para el sistema con 0 mM y 10 mM de Azo-04 y las imágenes muestran la formación de bandas. C) Espectro viscoelástico para el del sistema CTAB/NaSal ($R=0.33$, $[CTAB]=60$ mM) con 10mM Azo-04 variando la temperatura. D) Gráficas cole-cole correspondientes a los espectros presentes en C).

El recuadro de la figura 5.3.2.1 B muestra el esfuerzo vs la velocidad de deformación para la muestra sin y con Azo-04. En la muestra sin Azo-04 se observa que el esfuerzo aumenta linealmente con la velocidad de deformación, por el contrario, para la muestra con Azo-04 el esfuerzo es casi constante durante un intervalo de velocidad de deformación, este comportamiento puede ser por la formación de bandas bajo deformación. Se tomaron imágenes donde el esfuerzo es constante para observar posible formación de bandas inducidas por la

velocidad de deformación. La formación de bandas, una oscura y otra un poco más clara, se deben a la aparición de una fase isotrópica y otra para-nemática la cual dispersa la luz debido al cambio en el parámetro de orden. En las imágenes de la figura 5.3.2.1 B) se observa una formación de bandas, pero no es muy evidente, posiblemente se deba a que el parámetro de orden de la fase para-nemática es similar al de la fase isotrópica.

Posteriormente se realizaron espectros viscoelásticos variando la temperatura desde 25°C a 45°C para la muestra con 10 mM Azo-04. Los resultados se muestran en la figura 5.3.2.1 C. Podemos observar que cuando se aumenta la temperatura el cruce de G'' y G' se mueve hacia frecuencias más altas (0.0015 s^{-1} - 0.1 s^{-1}), pero sigue teniendo un comportamiento viscoelástico. Debido a que el cruce se mueve a frecuencias altas, el tiempo de relajación disminuye, pasando de 667 s a 10 s. También se obtuvo que al aumentar la temperatura el comportamiento Maxwelliano se va perdiendo a frecuencia intermedia, como se muestra en la figura 5.3.2.1 D. Los cambios viscoelásticos que ocasiona el aumento de la temperatura posiblemente están relacionados con cambios en las longitudes características de la red micelar.

5.3.3 Espectroscopia UV-Vis de sistemas micelares: El sistema tiene un compuesto Azo-04 el cual es una molécula fotosensible, por este motivo se procedió a irradiar con luz UV para ver si se tenía alguna respuesta al estímulo. La figura 5.3.3.1 muestra los espectros de absorción de dos sistemas antes y después de irradiar: CTAB/Azo-04 y CTAB/NaSal/Azo-04. Hay que tener en cuenta que el disolvente de los sistemas es agua y la transición de trans-cis no fue visible para el compuesto de Azo-04 en agua, como se explicó anteriormente. La transición del compuesto Azo-04 podría verse debido a que está interaccionando con las moléculas de la micela y un poco más aislada del agua.

Uno de los sistemas está constituido por CTAB/Azo-04, el CTAB ayuda a solubilizar el Azo-04 obteniéndose una muestra transparente. El espectro de CTAB/Azo-04 mostró dos bandas las cuales se reportan en la figura 5.3.1.1 A para el Azo-04 disuelto en cloroformo. Al ser irradiado el sistema de CTAB/Azo-04, el espectro no presentó ningún cambio debido a que la transición cis-trans es muy rápida y no fue afectada por la interacción con el CTAB. De igual forma, el otro sistema CTAB/NaSal/Azo-04 presentó las dos bandas y una tercera a 300 nm debida al NaSal. Cuando se irradió tampoco presentó modificación el espectro, sin importar las interacciones que tenga el sistema, la transición sigue siendo muy rápida como para verla en el espectro UV. Muy

posiblemente el sistema con Azo-04 sí tenga respuesta al ser irradiada con luz UV, pero no es visible a los métodos utilizados en este estudio.

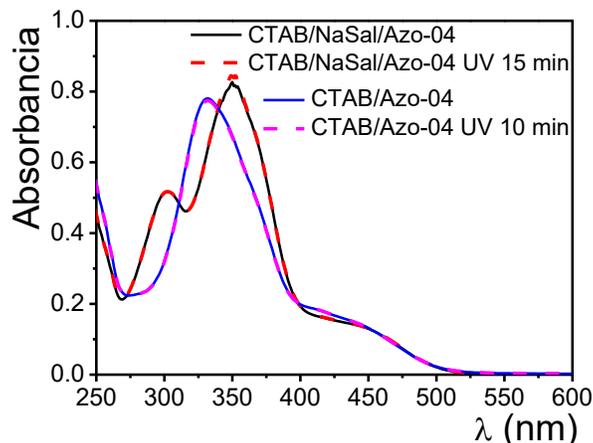


Figura 5.3.3. Espectros de absorbancia de los siguientes sistemas antes y después de irradiar durante un determinado tiempo: CTAB/NaSal/Azo-04 0.041 mM ([CTAB]= 0.24 mM, R=0.33) y CTAB/Azo-04 0.017 mM ([CTAB]= 0.1 mM).

5.3.4 ^1H -RMN y ^{19}F -RMN: Una pregunta que se tiene hasta el momento es sobre el papel de Azo-04 en la organización estructural, la cual es importante debido a los cambios en las propiedades reológicas que se obtuvieron al añadir este compuesto al sistema de CTAB/NaSal. Para tratar de entender un poco la posible organización estructural se realizaron espectros de ^1H -RMN.

El espectro del Azo-04 en cloroformo se muestra en la figura 5.3.4.1, las señales están asignadas y corresponden a los protones numerados en la figura a la derecha. El espectro del compuesto Azo-04 ya fue reportado por Lim et al., (2006). Las señales solo corresponden al isómero trans. En la figura 5.3.4.1 se encuentra el espectro para la muestra de CTAB/Azo-04, este solo presenta las señales correspondientes al Azo-04 ya que las señales de CTAB sale a bajos desplazamientos químicos (1-2 ppm). Podemos observar que las señales para los protones 1, 2 y 3 del Azo-04 se movieron a desplazamientos químicos más bajos y el protón 4 se movió a desplazamientos químicos más altos (ambientes más electronegativos) en comparación con el Azo-04 en cloroformo. Estos resultados nos podrían indicar la formación de alguna estructura al mezclar el

CTAB/Azo-04. Además, podemos observar que las señales para los protones 2 y 3 se dividieron (CTAB/Azo-04), este mismo fenómeno fue reportado por Wang et al., (2017) para un hidrogel compuesto de ciclodextrina y un derivado de azobenceno, ellos atribuyeron esta división de la señal a la variación ambiental de los protones debido a la inclusión del azobenceno en la ciclodextrina. Los protones 2 y 3 nos muestran que el Azo-04 se está asociando al CTAB, posiblemente formando micelas esféricas.

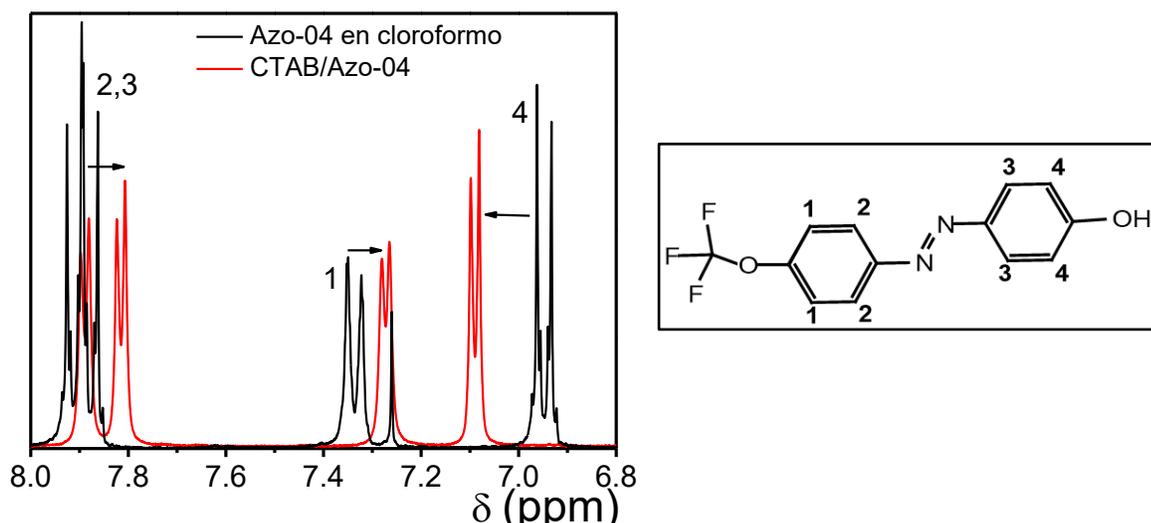


Figura 5.3.4.1. Espectro de ^1H -RMN a 25°C del Azo-04 (10 mM) en cloroformo deuterado y CTAB (60 mM)/Azo-04 (10 mM) en agua deuterado. La señal simple a 7.28 ppm corresponde al cloroformo.

Siguiendo el mismo camino, la figura 5.3.4.2 muestra los espectros de ^1H -RMN en agua deuterada para CTAB/NaSal, CTAB/Azo-04 y CTAB/NaSal/Azo-04. Los espectros para la muestra de CTAB/NaSal/Azo-04 se realizaron variando la temperatura (25-60°C). Las señales para el NaSal fueron asignadas en el espectro (A), los protones corresponden al NaSal están numerados en la estructura que se encuentra en la misma figura 5.3.4.2. El espectro (B) es el mismo mostrado anteriormente en la figura 5.3.4.1 donde se asignan las señales del Azo-04, este espectro se agregó para comparar las señales de Azo-04 con las de la muestra CTAB/NaSal/Azo-04. Los espectros (C), (D), (E) y (F) corresponden al sistema CTAB/NaSal/Azo-04 a 25, 30, 50 y 60 °C, respectivamente. En (C) las señales no son perceptibles debido a la poca intensidad ocasionada

por la poca movilidad de las moléculas las cuales se encuentran como atrapadas y por la alta viscosidad del sistema. Cuando se aumenta la temperatura del sistema, se puede observar que ya en 30°C, solo con 5°C de diferencia, empiezan a definirse las señales de NaSal. A 50°C (E), las señales de Azo-04 aparecen y a 60°C (F) se definen un poco más. En el espectro (F) se asignaron las señales correspondientes a los protones del Azo-04 y NaSal. Las señales de los protones de Azo-04 en (F) se movieron a desplazamientos químicos más bajos (ambientes menos electronegativos) en comparación a las señales de Azo-04 en el sistema CTAB/Azo-04 (B), esto puede ocurrir porque el ambiente de los Azo-04 es más hidrofóbico. Las señales de los protones del NaSal en (F) no presentaron desplazamiento químico comparándolas con la muestra CTAB/NaSal (A). Esto indica que el Azo-04 cambió de ambiente en presencia del NaSal y el Azo-04 no presenta la misma organización en la muestra CTAB/Azo-04 que en CTAB/NaSal/Azo-04.

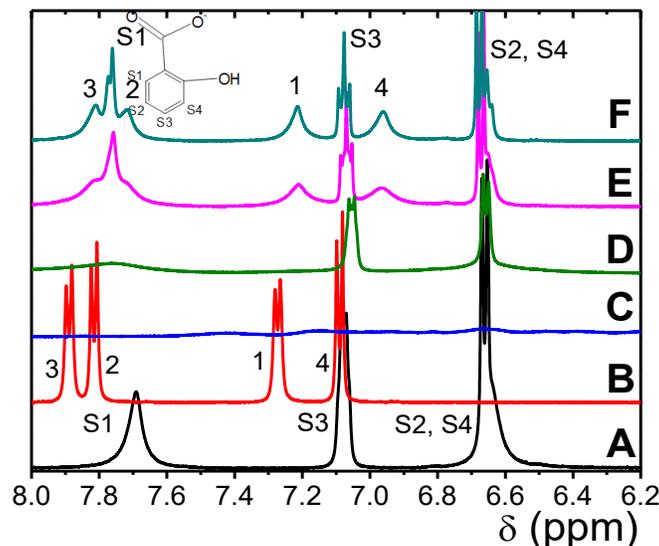


Figura 5.3.4.2. Espectro ^1H -RMN en agua deuterada: A) CTAB 60 mM/NaSal 20mM, B) CTAB 60mM/Azo-04 10mM, CTAB/NaSal/Azo-04 10mM ($[\text{CTAB}]=60\text{mM}$, $R=0.33$): C) 25°C, D) 30°C, E) 50°C y F) 60°C.

Como las señales del espectro (C) no se pueden observar y el cambio de 25 a 30°C fue muy notorio, además a altos desplazamientos (10-11 ppm) presentó dos señales, se decidió realizar espectros de ^1H -RMN variando la temperatura de 25 a 30°C. Los resultados se muestran en la figura 5.3.4.3 A.

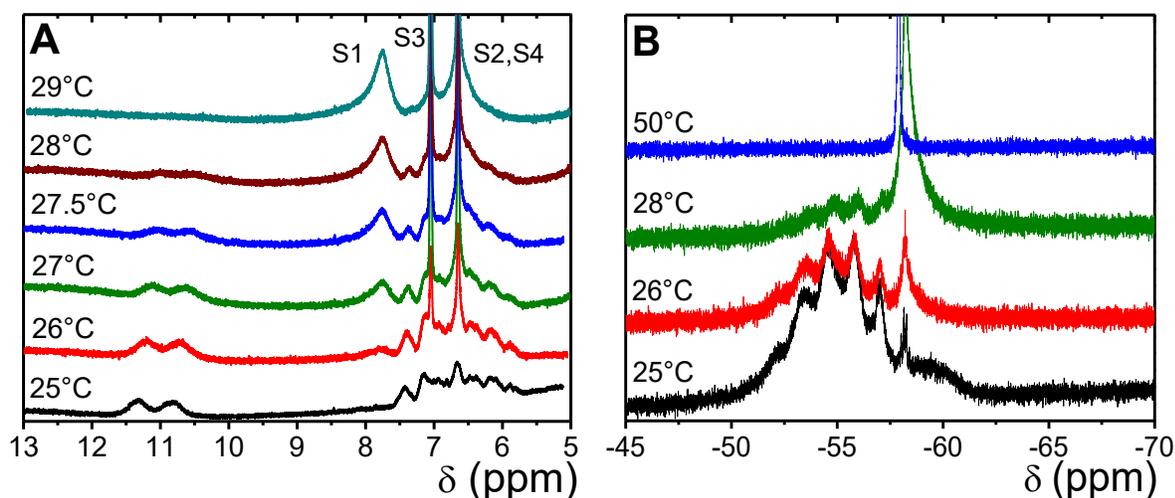


Figura 5.3.4.3. CTAB/NaSal/Azo-04 10 mM ([CTAB]=60 mM, R=0.33): A) espectros de ^1H -RMN variando la temperatura desde 25 a 29°C, B) espectros de ^{19}F -RMN variando la temperatura de 25 a 50°C.

Es muy notorio que a 25°C el espectro de CTAB/NaSal/Azo-04 presenta dos señales entre 10-12 ppm. Estas señales pueden ser atribuidas a puentes de hidrógeno, ya que la molécula de Azo-04 tiene un OH el cual puede interaccionar con el grupo carboxílico del NaSal.

Sabemos que para la formación del puente de hidrógeno se debe tener un donador y un aceptor, esto incluye moléculas con moderada electronegatividad. Recientemente se han realizado estudios en interacciones que involucran halógenos, ya que poseen una alta electronegatividad, como el flúor (Panini & Chopra, 2015). Debido a la diferencia en electronegatividades entre C-F, este enlace está altamente polarizado y puede actuar como un aceptor en el enlace de hidrógeno o participar en otras interacciones no-covalentes. Cuando están presentes átomos de O ó N, estos actuarán como aceptores. Se ha reportado interacciones C-F...H-C en diferentes estructuras cristalinas donde el enlace es $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$. Sin embargo, la interacción entre C-F...H-C tiene la habilidad para direccionar la estructura (Panini & Chopra, 2015). Lo anterior nos indicaría que no hay formación de puente de hidrógeno entre C-F_3 del Azo-04 y CH_3 del CTAB, pero esta interacción si puede estar ayudando a direccionar el puente de hidrógeno.

Siguiendo con los espectros de la figura 5.3.4.3 A, es evidente que a medida que se aumenta la temperatura las señales asignadas al puente de hidrogeno van desapareciendo y las señales de los protones del NaSal van apareciendo. A 29°C las señales atribuidas al puente de hidrogeno no

son observadas, posiblemente debido al rompimiento de la interacción. A la vez aumentan las señales de NaSal ya que al romperse la interacción estas moléculas quedan más libre y pueden tener más movimiento.

Se realizaron espectros de ^{19}F -RMN para la muestra de CTAB/NaSal/Azo-04 variando la temperatura, los resultados se presentan en la figura 5.3.4.3 B. Podemos observar que a 25 y 26°C hay una señal con varios picos, pero cuando se llega a 28°C hay unos picos que disminuyen la intensidad y uno aumenta bastante, la señal que aumenta es la señal correspondiente al enlace C-F. A 50°C solo aparece la señal C-F, la cual se observa como un pico simple y muy definido. Estos resultados indican que a 25°C el Azo-04 no tiene casi movilidad y está interaccionando con otros átomos cercanos ocasionando desdoblamiento de las señales, pero cuando se aumenta a 28°C la molécula presenta más movilidad y las interacciones con otras moléculas se van perdiendo.

Todos los resultados de RMN ayudan a obtener una idea de la organización del sistema de CTAB/NaSal/Azo-04 y el posible papel que está jugando el Azo-04 para que el sistema presentara un comportamiento de viscoelástico. Wang et al., (2013) reportaron un hidrogel compuesto por surfactantes y derivados de azobencenos, la estructura del hidrogel tiene un arreglo hexagonal de micelas cilíndricas. A partir de este estudio y con los resultados obtenidos se pensó en que posiblemente la estructura del sistema CTAB/NaSal/Azo-04 podría ser como un cristal líquido con fase hexagonal de corto alcance. Hay que tener en cuenta que el sistema no tiene actividad óptica, presenta birrefringencia cuando se aplica una cizalla. Por esto se cree que el sistema podría tener una estructura hexagonal pero de corto alcance.

La figura 5.3.4.4 muestra la ilustración del modelo propuesto para la estructura micelar que se está formando después de adicionar el Azo-04 al sistema inicial.

Con los resultados obtenidos se puede hacer una especulación de la posible estructura del sistema, pero para verificar la estructura obtenida es necesario realizar posteriormente mediciones en SAXS y WAXS.

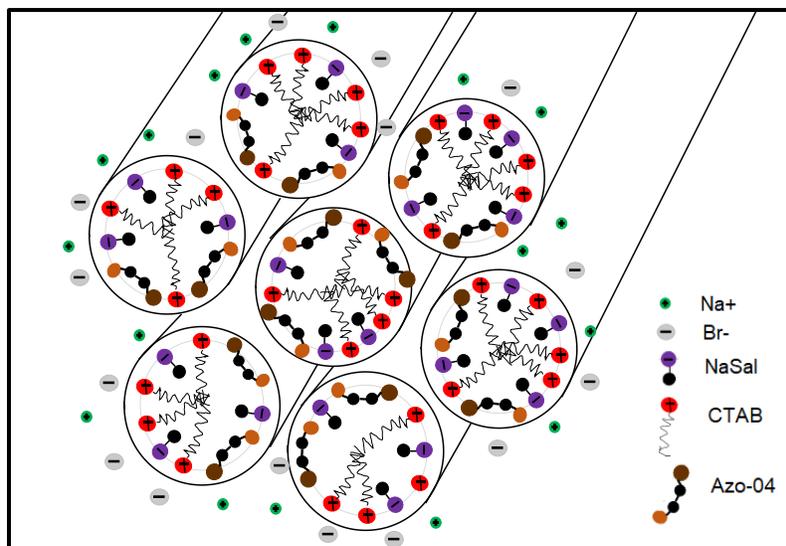


Figura 5.3.4.4. Ilustración de un corte transversal del modelo propuesto para la estructura micelar obtenida después de adicionar el Azo-04.

Los resultados nos dieron un indicio de tener micelas tubulares ya que el diagrama Cole-Cole mostró un semicírculo a 25°C, además posiblemente se estén organizando como un cristal líquido con fase hexagonal lo que estaría ocasionando la alta viscoelasticidad del sistema. Esto se podría verificar realizando una medición de SAXS, pero para este proyecto no fue posible hacer la medición. El Azo-04 estaría situándose en la superficie de la micela (figura 5.3.4.4). Sabemos que el azobenceno es hidrofóbico, lo que conllevaría a que las micelas se junten para tratar de tener un ambiente más hidrofóbico. Los espectros de RMN mostraron que todos los protones del Azo-04 se encontraron en ambientes menos electronegativos (ambientes más hidrofóbicos), fue evidente la formación de un puente de hidrógeno entre el OH(Azo-04)-COO-(NaSal) y las moléculas de flúor mostraron interacciones posiblemente con los CH₃(CTAB). Todo esto hizo que el sistema fuera muy inmóvil. La inmovilidad de las moléculas se pueden observar en el espectro de RMN, las señales no fueron definidas observándose una banda ancha. A medida que se aumentaba la temperatura: 1) el puente de hidrógeno se va rompiendo, esto permite que el NaSal adquiera más movilidad, por lo cual empiezan a aparecer las señales de los protones del NaSal; 2) las interacciones del flúor se pierden obteniendo una simple señal, la cual se atribuye al C-F. Todo esto ocurre alrededor de los 29°C. Lo que ocasiona la temperatura es una leve separación

entre los túbulos debido al rompimiento de las interacciones, ocasionando un cambio en las propiedades reológicas y una pérdida del comportamiento Maxwelliano a frecuencias intermedias.

En conclusión, el Azo-04 está modificando fuertemente la estructura del sistema CTAB/NaSal, mediante las interacciones presentes en las micelas. Se podría ver como si fuera una molécula “entrecruzada”.

6. Conclusiones y perspectivas para el futuro

Durante el desarrollo del proyecto se realizó un estudio fisicoquímico riguroso sobre la interacción de los derivados de azobencenos con los sistemas micelares, para esto se propusieron tres sistemas: CTAB/NaSal/AzoCOO⁻, TDPS/SDS/AzoCOO⁻ y CTAB/NaSal/Azo-04. Todos los azobencenos produjeron cambios en las redes micelares iniciales, pero ningún sistema tuvo una gran fotorespuesta. Los dos primeros sistemas micelares están conformados por diferentes surfactantes, un catiónico y el otro zwitteriónico, pero contienen el mismo azobenceno, el cual interaccionó diferente en los dos sistemas. El primer sistema mostró un decaimiento en la longitud de las micelas al incrementar la concentración de AzoCOO⁻, ocasionando que la cantidad de azobencenos por micela fuera limitado, por lo que se encontró una poca fotorespuesta debido a que la cantidad de azobenceno no era suficiente para lograr un cambio en el empaquetamiento de los surfactantes en la micela. En el segundo caso el sistema micelar solo incorporó cerca del 50% del azobenceno adicionado a la estructura micelar inicial, el porcentaje restante del AzoCOO⁻ permaneció fuera de la micela en su forma cis. Además, la fotorespuesta del sistema fue afectada ya que el porcentaje integrado de azobenceno a la estructura, al ser irradiado, cierta cantidad sale de la micela en su forma cis, lo que ocasionó que la micela no lograra un cambio en el empaquetamiento cuando fue irradiada. Por último, la adición de Azo-04 al tercer sistema micelar CTAB/NaSal cambió la estructura de las micelas, pasando de una mezcla la cual se sospecha es de micelas esféricas y cilindros cortos, a micelas tubulares con posible fase líquido cristalino hexagonal. Se cree que se obtuvieron micelas tubulares debido a las propiedades viscoelásticas que se observaron en la reología y al semicírculo del diagrama Cole-Cole, pero esta especulación puede ser confirmada realizando mediciones de SAXS y DWS. Este gran cambio estructural es atribuido a la incorporación del compuesto Azo-04 a la estructura micelas inicial, así como también a las interacciones entre los compuestos.

Con este estudio se pudo observar que no es sencillo predecir el comportamiento de los sistemas al añadir moléculas fotoactivas, como tampoco mantener las mismas longitudes características

de las redes micelares iniciales. La incorporación puede conllevar cambios en las longitudes características de la red micelar significativamente. Los sistemas que se estudiaron no presentaron grandes propiedades fotosensibles al incorporarse en su totalidad o parcialmente el cromóforo, el cual forma parte de la estructura micelar. Hay otros factores que afectan la fotorespuesta de los sistemas micelares, en este caso la concentración de azobencenos por micela, la organización del cromóforo dentro de la micela y los cambio en la longitud de contorno de las micelas.

Las perspectivas para continuar un estudio en esta dirección serian: 1) estudiar un sistema que acepte una cantidad considerable de azobenceno en su estructura micelar para obtener un cambio considerable en el empaquetamiento de los surfactantes ocasionado por la isomerización del cromóforo y así obtener una respuesta fotosensible al irradiar el sistema con luz UV. 2) Realizar un estudio donde el compuesto azobenceno sea realmente el componente principal de la estructura micelar.

Siguiendo en esta línea de investigación, un primer estudio para realizar seria tratar de obtener un sistema de micelas tubulares con el Azo-22, que como vimos en la tesis se llevó a cabo la síntesis de este azobenceno. Azo-22 tiene una cadena carbonada de 10 carbonos lo que provocaría que posiblemente se incorpore en la micela como un co-surfactante. Este nuevo compuesto es más largo que los utilizados durante los estudios que se han presentado aquí, por lo que se esperaría que al ser irradiado el sistema lograra un cambio más drástico en el empaquetamiento de los surfactantes y en las propiedades reológicas, obteniéndose así una fotorespuesta. Este nuevo estudio nos podrá ayudar a entender un poco más la interacción de surfactantes con azobencenos, con el fin de obtener sistemas fotosensibles con posibles aplicaciones.

Un área de investigación que me interesa seguir es la de materiales inteligentes, materiales que respondes a estímulos externos. Se han reportado trabajos en el área de medicina con hidrogeles y micelas poliméricas a los cuales les incorporan compuestos fotosensibles y magnéticos. Esto con el fin de obtener medios para encapsular y transportar medicamentos para ser liberados en lugares específicos. Los sistemas inteligentes han tenido gran auge en los últimos años por sus aplicaciones.

7. Publicaciones

Structural Changes in Wormlike Micelles on the Incorporation of Small Photoswitchable Molecules

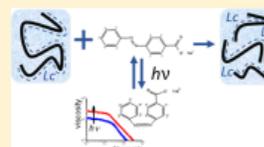
Natalia Rincón-Londoño,[†] Antonio Tavera-Vázquez,^{†,§} Cristina Garza,[†] Nuria Esturau-Escofet,[‡] Anna Kozina,[‡] and Rolando Castillo^{*,†,§}

[†]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, P.O. Box 20-364, 01000 Mexico City, Mexico

[‡]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, P.O. Box 70-213, 04510 Mexico City, Mexico

 Supporting Information

ABSTRACT: Chromophores susceptible to light-induced trans–cis isomerization embedded in cylindrical micelles can modify micelles and their light-responsive performance. A small chromophore (4-(phenylazo)benzoate ion) is embedded in cylindrical micelles made of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium salicylate (NaSal) in water. The microstructure is examined by scanning electron microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance (NMR). Rheological behavior and the length scales of the micellar network are determined by rheology and microrheology. The chromophore substantially modifies the micelles even without UV irradiation. The larger is the chromophore concentration, the smaller is the micellar length. Additional length scales of the micellar network do not substantially vary even when NaCl is added. Chromophore incorporation also modifies the rheology of the micellar solution, although gradient shear banding is preserved. Viscosity decreases as the chromophore concentration increases, and viscoelastic spectra are modified, but when they are correctly rescaled, they can be superimposed. The addition of the chromophore makes the fluids more Maxwellian, particularly when NaCl is also added. When the chromophore is incorporated into the micelles, there is a response after UV irradiation, although it does not produce a significant rheological change.



Artículos en proceso:

1. Assessment of light absorption and scattering in diffusive-wave-spectroscopy microrheology for complex fluids. Antonio Tavera-Vázquez, Natalia Rincón-Londoño and Rolando Castillo.
2. Selective incorporation of one of the isomers of azobenzene in worm-like micelles. Natalia Rincón-Londoño, Nuria Esturau-Escofet, Anna Kozina, and Rolando Castillo.

8. Referencias

- Amin, S., Kermis, T. W., Van Zanten, R. M., Dees, S. J. & Van Zanten, J. H., 2001. Concentration fluctuations in CTAB/NaSal solutions. *Langmuir*, Volume 17, pp. 8055-8061.
- Bellour, M., Skouri, M., Munch, J.-P. & Hébraud, P., 2002. Brownian motion of particles embedded in a solution of giant micelles. *European physical Journal E*, Volumen 8, número 4, pp. 431-436.
- Berne, B. J. & Pecora, R., 2000. *Dynamic light scattering*. New York: Dover.
- Berret, J. F., 2006. Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transition. En: Weiss, R.G., ed. *Molecular Gels*. Springer Link, pp. 667-720.
- Biswas, S., Kumari, P., Lakhani, P. & Ghosh, B., 2016. Recent advances in polymeric micelles for anti-cancer drug delivery. *European Journal of pharmaceutical Science*, Volumen 83, pp. 184-202.
- Bi, Y., Wei, H., Hu, Q., Xu, W., Gong, Y. & Yu, L., 2015. Wormlike micelles with photoresponsive viscoelastic behavior formed by surface active ionic liquid/azobenzene derivative mixed solution. *Langmuir*, Volume 31, pp. 3789-3798.
- Boyd, R. H. & Smith, G. D., 2007. *Polymer dynamics and relaxation*. New York: United States of America .
- Cates, M., 1987. Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, Volumen 20, pp. 2289-2296.
- Cates, M. E. & Candau, S. J., 1990. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal Physics: Condensed Matter*, Volumen 2, pp. 6869-6892.
- Cates, M. & Fielding, S., 2007. *Giant micelles properties and applications*. s.l.:Taylor & Francis Group.
- Chandhari, S. & Suryaprakash, N., 2012. Diffusion ordered spectroscopy for resolution of double bonded cis, trans-isomers. *Journal of molecular structure*, Volumen 1017, pp. 106-108.
- Cherifi, N., Khoukh, A., Benaboura, A. & Billon, L., 2016. Diffusion-ordered spectroscopy NMR DOSY: an all-in-one tool to simultaneously follow side reactions, livingness and molar masses of polymethylmethacrylate by nitroxide mediated polymerization. *Polymer Chemistry*, Volumen 7, pp. 5249-5257.
- Chu, B., 1974. *Laser light scattering: basic principles and practice*. New York: Academic press inc.
- Chu, Z., Dreiss, C. A. & Feng, Y., 2013. Light-responsive wormlike micelles. *Chemical society reviews*, Volumen 42, pp. 7174-7203.
- Chu, Z., Feng, Y., Su, X. & Han, Y., 2010. Wormlike micelles and solution properties of a C22-Tailed amidosulfobetaine surfactant. *Langmuir*, Volumen 26, número 11, pp. 7783-7791.
- Claridge, T. D., 2009. Diffusion NMR spectroscopy. En: *High-resolution NMR techniques in organic chemistry*. s.l.:Elsevier, pp. 303-334.
- Couillet, I., Hughes, T., Maitland, G., Candau, F. & Candau, S. J., 2004. Growth and scission energy of wormlike icelles formed by a cationic surfactant with long unsaturated tails. *Langmuir*, Volumen 20, pp. 9541-9550.

- Dan, N. & Safran, S. A., 2006. Junctions and end-caps in self-assembled non-ionic cylindrical micelles. *Advances in colloid and interface science*, Volumen 123, pp. 323-331.
- Das, N., Cao, H., Kaiser, H., Warren, G.T., Gladden, J.R. & Sokol, P.E., 2012. Shape and size of highly concentrated micelles in CTAB/NaSal solutions by small angle neutron scattering (SANS). *Langmuir*, Volume 28, pp. 11962-11968.
- Dreiss, C. A., 2007. Wormlike micelles: where do we stand? recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft matter*, Volumen 3, pp. 956-970.
- Esturau-Escofet, N., 2011. *Medidas de coeficiente de difusión por RMN, metodología, aspectos experimentales y fundamentos*, Barcelona: Tesis doctoral.
- Ezrahi, S., Tuval, E. & Aserin, A., 2006. Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Advances in colloid and interface science*, Volumen 128, pp. 77-102.
- Feng, Y., Chu, Z. & Dreiss, C. A., 2015. Basic Properties of Wormlike Micelles. En: *Smart Wormlike Micelles*. s.l.:SpringerBriefs in Molecular.
- Galvan-Miyoshi, J. & Castillo, R., 2008. Absolute values of transport mean free path of light in non-absorbing media using transmission and reflectance measurements. *Revista mexicana de física*, Volumen 54, número 3, pp. 257-264.
- Galvan-Miyoshi, J., Delgado, J. & Castillo, R., 2008. Diffusing Wave Spectroscopy in Maxwellian Fluids. *European Physical Journal E*, Volume 26, pp. 369-377.
- García-Amorós, J. & Velasco, D., 2012. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, pp. 1033-1017.
- Granek, R., 1994. Dip in $G''(\omega)$ of polymer melts and semidilute solutions. *Langmuir*, Volumen 10, pp. 1627-1629.
- Granek, R. & Cates, M., 1992. Stress relaxation in living polymers: Results from a poisson renewal model. *Journal of chemical Physics*, Volumen 96, pp. 4758-4767.
- Hoffman, H., 1994. Viscoelastic Surfactant Solutions. En: *Structure and flow in surfactant solutions*. Washington: ACS Symposium Series, pp. 2-31.
- Huang, Y., Dong, R., Zhu, X. & Yan, D., 2014. Photo-responsive polymeric micelles. *Soft matter*, pp. 6121-6138.
- Hu, Y., Zou, W., Julita, V., Ramanathan, R., Tabor, R. F., Nixon-Luke, R., Bryant, G., Bansal, V. & Wilkinson, B., 2016. Photomodulation of bacterial growth and biofilm formation using carbohydrate-based surfactants. *Chemical Science*, Volume 7, pp. 6628-6634.
- Israelachvili, J. N., 1992. *Intermolecular and surface force*. London: 2nd edn.
- Jiang, H., Vogtt, K., Thomas, J.B., Beaucage, G. & Mulderig, A., 2018. Enthalpy and entropy of scission in wormlike micelles. *Langmuir*, Volumen 34, pp. 13956-13964.
- Keeler, J., 2002. *Understanding NMR spectroscopy*. University of Cambridge, Department of chemistry : s.n.
- Klajn, R., Bishop, K. & Grzybowski, B., 2007. Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures. *PNAS*, pp. 10305-10309.
- Lim, H., Han, J.T., Kwak, D., Jin, M. & Cho, K., 2006. Photoreversibly Switchable Superhydrophobic Surface with Erasable and Rewritable Pattern. *Journal American Chemical Society*, pp. 14458-14459.

Lin, Y. H., 2003. *Polymer Viscoelasticity: basics, molecular theories and experiments*. London: World Scientific Publishing Co.

Lin, Z., Cai, J., Scriven, L. & Davis, H., 1994. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. *Journal of physical chemistry*, Volumen 98, pp. 5984-5993.

Li, X., Yang, Y., Qin, Y. & Dong, J., 2011. Vesicles and nanofibers with krafft transition from cationic surfactant-divalent azobenzene dye salt-free complex. *Journal of dispersion science and technology*, Volumen 32, número 4, pp. 465-469.

Lopez-Diaz, D. & Castillo, R., 2010. The wormlike micellar solution made of a Zwitterionic surfactant (TDPS), an anionic surfactant (SDS), and brine in the semidilute regime. *Journal of physical chemistry B*, Volumen 114, pp. 8917-8925.

Lu, Y., Zhou, T., Fan, Q., Dong, J. & Li, X., 2013. Light-responsive viscoelastic fluids based on anionic wormlike micelles. *Journal of colloid and interface Science*, Volume 412, pp. 107-111.

Macosko, C. W., 1994. *Rheology: principles, measurements, and applications*. New York: Wiley-VCH, inc.

Mason, T. G., 2000. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation. *Rheologica Acta*, Volume 39, pp. 371-378.

Mason, T. G., Gang, H. & Weitz, D. A., 1997. Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *Journal optical society of america*, Volumen 14, pp. 139-149.

Mason, T. G. & Weitz, D. A., 1995. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical review letters*, Volumen 74, pp. 1250-1253.

Merino, E. & Ribagorda, M., 2012. Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, Volumen 8, pp. 1071-1090.

Mitrinova, Z., Tcholakova, S. & Denkov, N., 2018. Control of surfactant solution rheology using medium-chain cosurfactants. *Colloids and surfaces A*, Volumen 537, pp. 173-184.

Oelschlaeger, C., Schopferer, M., Scheffold, F. & Willenbacher, N., 2009. Linear-to-branched micelles transition: A rheometry and diffusing wave spectroscopy (DWS) study. *Langmuir*, Volume 25, pp. 716-723.

Oelschlaeger, C., Suwita, P. & Willenbacher, N., 2010. Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles. *Langmuir*, Volumen 26, número 10, pp. 7045-7053.

Oh, H., Ketner, A. M., Heymann, R., Kesselman, E., Danino, D., Falvey, D.E. & Raghavan, S.R., 2013. A simple route to fluids with photo-switchable viscosities based on a reversible transition between vesicle and wormlike micelles. *Soft Matter*, Volume 9, pp. 5025-5033.

Pimienta, P. & Pashkovski, E.E., 2006. Rheology of viscoelastic mixed surfactant solutions: effect of scission on nonlinear flow and rheochaos. *Langmuir*, Volumen 22, pp. 3980-3987.

Panini, P. & Chopra, D., 2015. Understanding of noncovalent interactions involving organic fluorine. En: *Hydrogen bonded supramolecular structures*. Berlin: Springer, p. 37.

Pereira, M., Leal, C., Parola, A. & Scheven, U., 2010. Reversible photorheology in solutions of cetyltrimethylammonium bromide, salicylic acid, and trans-2,4,4'-trihydroxychalcone. *Langmuir*, Volumen 26, número 22, pp. 16715-16721.

Prahl, S. A., 2017. *Inverse Adding Doubling*. [En línea] Available at: <http://omlc.ogi.edu/software/iad/index.html>

Prahl, S. A., Van Gemert, M. J. & Welch, A. J., 1993. Determining the optical properties of turbid media by using the adding-doubling method. *Applied optics*, Volumen 32, número 4, pp. 559-568.

Rehage, H. & Hoffmann, H., 1988. Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems. *Journal of Physical Chemistry*, pp. 4712-4719.

Sabatino, P., Szczygiel, A., Sinnaeve, D., Hakimhashemi, M., Saveyn, H., Martin, J.C. & Van der Meeren, P., 2010. NMR study of the influence of pH on phenol sorption in cationic CTAB micellar solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, Volumen 370, pp. 42-48.

Sakai, H., Orihara, Y., Kodashima, H., Matsumura, A., Ohkubo, T., Tsuchiya, K. & Abe, M., 2005. Photoinduced reversible change of fluid viscosity. *Journal of the american chemical society*, Volume 127, pp. 13454-13455.

Sarmiento-Gomez, E., Lopez-Diaz, D. & Castillo, R., 2010. Microrheology and characteristic lengths in wormlike micelles made of a Zwitterionic surfactant and SDS in brine. *Journal Physical Chemistry*, Volumen 114, pp. 12193-12202.

Sarmiento-Gómez, E., Morales-Cruzado, B. & Castillo., R., 2014. Absorption effects in diffusing wave spectroscopy. *Aplied optics*, Volumen 53, número 21, pp. 4675-4682.

Scheffold, F., 2002. Particle sizing with diffusing wave spectroscopy. *Journal dispersion science and technology*, Volumen 23, pp. 591-599.

Schubert, B. A., Kaler, E. W. & Wagner, N. J., 2003. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir*, Volumen 19, pp. 4079-4089.

Shi, H., Ge, W., Oh, H., Pattison, S. M., Huggins, T. & Talmon, Y., 2013. Photoreversible micellar solution as a smart drag-reducing fluid for use in district heating/cooling systems. *Langmuir*, Volume 29, pp. 102-109.

Shikata, T. & Hirata, H., 1987. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions. *Langmuir*, Volumen 3, pp. 1081-1086.

Shikata, T. & Hirata, H., 1989. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 3. viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-salicylic acid solutions. *Langmuir*, Volume 5, pp. 398-405.

Shikata, T., Hirata, H. & Kotaka, T., 1988. Micelles formation of detergent molecules in aqueous media. 2. Role of free salicylate ions on viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate solutions. *Langmuir*, Volumen 4, pp. 354-359.

Shikata, T. & Kotaka, T., 1991. Entanglement network of thread-like micelles of a cationic detergent. *Journal of non-crystalline solids*, pp. 831-835.

Song, S., Song, A. & Hao, J., 2014. Self-assembled structures of amphiphiles regulated via implanting external stimuli. *RSC Advances*, Volumen 4, pp. 41864-41875.

Takahashi, Y., Yamamoto, Y., Hata, S. & Kondo, Y., 2013. Unusual viscoelasticity behaviour in aqueous solutions containing a photoresponsive amphiphile. *Journal of colloid and interface science*, Volumen 407, pp. 370-374.

Tavera-Vázquez, A., 2019. *Thread-like morphologies in complex fluids: a rheological, microrheological and structural study*. UNAM: tesis doctoral.

Tomatsu, I., Peng, K. & Kros, A., 2011. Photoresponsive hydrogels for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, Volumen 63, pp. 1257-1266.

Turner, M. & Cates, M., 1991. Linear viscoelasticity of living polymers: a quantitative probe of chemical relaxation times. *Langmuir*, Volumen 7, pp. 1590-1594.

Tu, Y., Chen, Q., Shang, Y., Teng, H. & Liu, H., 2019. Photoresponsive behavior of wormlike micelles constructed by Gemini surfactant 12-3-12. 2Br- and different cinnamate derivatives. *Langmuir*, Volume 35, número 13, pp. 4634-4645.

Vasudevan, M., Shen, A., Khomami, B. & Sureshkumar, R., 2008. Self-similar shear thickening behavior in CTAB/surfactant solutions. *Journal of Rheology*, Volumen 52, pp. 527-550.

Vogtt, K., Jiang, H., Beaucage, G. & Weaver, M., 2017. Free energy of scission for sodium laureth-1-sulfate wormlike micelles. *Langmuir*, Volumen 33, pp. 1872-1880.

Wang, A., Shi, W., Huang, J. & Yan, Y., 2016. Adaptive soft molecular self-assemblies. *Soft matter*, Volumen 12, pp. 337-357.

Wang, D. & Hao, J., 2013. Multiple-stimulus-responsive hydrogels of cationic surfactants and azoic salt mixtures. *Colloid and polymer science*, Volumen 291, pp. 2935-2946.

Wang, J., Li, Q., Yi, S. & Chen, X., 2017. Visible-light/temperature dual-responsive hydrogel constructed by a-cyclodextrin and an azobenzene linked surfactant. *Soft matter*, Volumen 13, pp. 6490-6498.

Weitz, D. A. & Pine, D. J., 1993. *Dynamic light scattering: the method and some applications. Chapter 16: Diffusing wave spectroscopy*. New York: Oxford university press.

Willenbacher, N., Oelschlaeger, C., Schopferer, P., Fischer, P., Cardinaux, F. & Schefflod, F., 2007. Broad bandwidth optical and mechanical rheometry of wormlike micelle solutions. *Physical Review Letters*, Volume 99, p. 068302.

Yager, K. & Barrett, C., 2006. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of photochemistry and photobiology*, pp. 250-261.

Yamada, M., Kondo, M., Mamiya, J., Yu, Y., Kinoshita, M., Barrett, C. J. & Ikeda, T., 2008. Photomobile polymer materials: towards light-driven plastic motors. *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 47, pp. 4986-4988.

Yang, D. & Zhao, J., 2016. A light-responsive organofluid based on reverse worm-like micelles formed from an equi-charged, mixed, anionic gemini surfactant with an azobenzene spacer and a cationic conventional surfactant. *Soft Matter*, Volumen 12, pp. 4044-4051.

Yang, J., 2002. Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Current Opinion Colloid and Interface Science*, Volumen 7, pp. 276-281.

Yang, R., Peng, S., Wan, W. & Hughes, T., 2014. Azobenzene based multistimuli responsive supramolecular hydrogels. *Journal of materials chemistry C*, Volumen 2, pp. 9122-9131.

Yan, H., Long, Y., Song, K., Tung, C. & Zheng, L., 2014. Photo-induced transformation from wormlike to spherical micelles based on pyrrolidinium ionic liquids. *Soft Matter*, Volume 10, pp. 115-121.

Zhang, J., Zhang, Y., Li, J., Wang, P., Sun, X. & Yan, Y., 2018. Effect of organic salt on the self-assembly of ammonium gemini surfactant: an experiment and simulation study. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, Volume 548, pp. 198-205.

Zhao, M., Gao, M., Dai, C., Zou, C., Yang, Z., Wu, X., Liu, Y., Wu, Y., Fang, S. & Lv, W., 2017. Investigation of novel triple-responsive wormlike micelles. *Langmuir*, Volume 33, pp. 4319-4327.

Zou, W. & Larson, R. G., 2014. A mesoscopic simulation method for predicting the rheology of semidilute wormlike micellar solutions. *Journal of rheology*, Volumen 58, pp. 681-721.