

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Mayo 2008, Vol. 6, N°1, pp. 1197-1208

Solución electrolítica confinada en un capilar cilíndrico

J. E. Flores-Mena¹ , M. P. Juárez Varela² y E. Flores-Flores¹

¹Facultad de Ciencias de la Electrónica,
²Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Puebla, Pue., 72570, México.
e-mail: eflores@ece.buap.mx

recibido: 14.04.08

revisado: 22.04.08

publicado: 31.05.08

Citation of the article; J. E. Flores-Mena , M. P. Juárez Varela y E. Flores-Flores , Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2008, Vol.6, N°1, pp 1197-1208

copyright ©BUAP 2008

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Solución electrolítica confinada en un capilar cilíndrico

J. E. Flores-Mena¹ , M. P. Juárez Varela² y E. Flores-Flores¹

¹Facultad de Ciencias de la Electrónica,
²Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Puebla, Pue., 72570, México.
e-mail: eflores@ece.buap.mx

recibido: 14.04.08

revisado:22.04.08

publicado: 31.05.08

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., Vol. 6, N° 1, pp. 1197-1208

ABSTRACT

The ionic fluids unlike the neutral fluids show the screening phenomenon, this is of much importance on scales of nanometers, as occurs in biological membranes [1]. In this work we consider an electrolytic solution confined inside a cylindrical capillary made of a dielectric material where due to the presence of the electrolyte, a charge surface density is induced on its internal face. We studied the system with the theory of Poisson-Boltzmann and the equation of Navier Stokes, with first we the first we obtained the structural properties, whereas with second we studied the velocity profiles. As a previous study we considered an ionic fluid confined by a charged flat wall. We studied the screening phenomenon defining a quantity that we have called the screening factor and we showed how is the relation between the charge density and the electric potential on the electrode. For the electrolytic solution confined inside a cylindrical capillary, we presented as results the ionic density profiles, the electric potential and the velocity profiles inside the capillary. The velocity profiles are calculated in presence of a pressure gradient and an electric field along the cylinder axis. These conditions are present in an experiment of capillary electrophoresis [2].

Keywords: fluids, electrolyte, density profiles, ionic, confinement.

RESUMEN

Los fluidos iónicos a diferencia de los fluidos neutros presentan el fenómeno de apantallamiento, este fenómeno es de mucha importancia a escalas de nanómetros, como ocurre en las membranas biológicas [1]. En este trabajo consideramos una solución electrolítica confinada en el interior de un capilar cilíndrico, este es de un material dieléctrico que debido al electrolito se induce una densidad de carga superficial en su cara interna. Estudiamos el sistema con la teoría de Poisson Boltzmann y la ecuación de Navier Stokes, con la primera obtenemos las propiedades estructurales, mientras que, con la segunda estudiamos los perfiles de velocidad. Como un estudio previo consideramos un fluido iónico confinado por una pared plana cargada, estudiamos el fenómeno de apantallamiento definiendo una cantidad a la que hemos llamado el factor de apantallamiento y mostramos es la relación entre la densidad de carga y el potencial eléctrico sobre el electrodo. Para la solución electrolítica confinada en el interior del capilar cilíndrico, presentamos como resultados los perfiles de densidad iónicos, el potencial eléctrico y los perfiles de velocidad en el interior del capilar. Los perfiles de velocidad se evalúan cuando está presente un gradiente de presiones y un campo eléctrico a lo largo del cilindro. Estas condiciones están presentes en un experimento de Electroforesis Capilar [2].

Palabras Claves: fluido, electrólito, perfiles densidad, iónicos, confinamiento.

PACS: 61.20.LC,61.20.Qg,77.22.-d

Palabras clave: Nanorevolución, nanociencia, nano, nanotecnología y nano-moda.

1. Introducción

Los flujos de fluido a través de canales pequeños se ha vuelto un tópico popular de investigación debido al surgimiento de tecnologías de fabricación de sistemas bioquímicos y electromecánicos, los cuales comenzaron a finales de 1980, este trabajo pretende contribuir en el estudio de este tipo de sistemas [2]. En la naturaleza las moléculas se forman a partir de cadenas de átomos y las moléculas a su vez se asocian para formar moléculas más complejas. En los estudios teóricos de partículas coloidales hoy llamadas nanomoléculas se hacen modelos para representarlas, de este modo cobran mucho interés los modelos de asociación así como los modelos que representan la separación de nanomoléculas en constituyentes más pequeños [3]. Uno de los métodos experimentales que son empleados para separar nanomoléculas es la llamada electroforesis capilar, en esta una solución acuosa compuesta de un solvente y soluto son introducidos en el interior de un capilar, el soluto está formado por las nanomoléculas que se desean separar, en sus componentes más simples, para esto se aplica en los extremos del capilar un gradiente de presión y un campo eléctrico intenso a lo largo del eje del capilar, además, en la capa interna del capilar se induce un potencial debido a la solución. El campo eléctrico intenso, $E \cong 60kV$, que actúa cambia la movilidad de las moléculas que constituyen la nanomolécula, y por este efecto los constituyentes se separan [2].

En este artículo estudiamos una solución electrolítica 1-1 en el interior de un capilar, que es un dieléctrico, los iones los consideramos como puntos con carga, la capa interna del capilar se carga por inducción dando lugar a una densidad de carga superficial de este modo la capa interna está a un potencial. La densidad de carga superficial es la responsable de la distribución de los iones a lo largo de la dirección radial, como lo muestran los perfiles de densidad y de potencial; que son encontrados empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann [4], [5]. Una parte importante en esto es la relación entre el potencial en la pared interna del capilar y la densidad de carga inducida. También, se estudia la eficiencia del apantallamiento por parte de la solución electrolítica del campo debido a la pared interna cargada. El comportamiento fuera de equilibrio de este sistema es estudiado en base a la ecuación de Navier Stokes, para esto se considera que el sistema está bajo la aplicación de un gradiente de presión y un campo eléctrico intenso, a lo largo del eje del cilindro y obtenemos los perfiles de velocidad [4].

2. Estudio de las propiedades estáticas

Las soluciones electrolíticas han sido estudiadas extensamente en el pasado, ya sea usando el formalismo de funciones de distribución, en las aproximaciones MSA y HNC, o bien empleando la teoría de Debye-Hückel. Los modelos empleados han sido diversos entre los que podemos mencionar el modelo de iones puntuales, modelo primitivo y modelo racionalizado [5], [6]. En estos trabajos se han considerado dos entornos, el primero denominado el bulto en el cual la solución electrolítica se considera lejos de las paredes que la contienen y la segunda denominada el fluido confinado en esta situación las paredes son tomadas en cuenta, en diversas geometrías. Las soluciones iónicas están

compuestas de iones positivos como negativos inmersos en un solvente de constante dieléctrica, ϵ_s , que por lo general es el agua. Los iones en la solución interactúan por medio del potencial electrostático, el cual es una interacción de alcance largo; pero también por medio de un potencial de rango corto del tipo esfera dura. Las dos interacciones gobiernan la distribución de los iones, es decir, la estructura de la solución electrolítica. Además, como los iones son móviles se presenta el fenómeno de apantallamiento, el cual consiste en que una carga cualquiera es rodeada por iones de signo contrario de manera que su influencia en función de la distancia es disminuida [7].

2.1 Doble capa, con geometría plana

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

$$\rho_\alpha(x) = \rho_o e^{-e_\alpha \Psi(x)/K_B T} \quad (1)$$

donde e_α es la carga de los iones de especie α , K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y ρ_o es la densidad estequiométrica. El potencial eléctrico $\Psi(x)$ se encuentra de resolver la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 \Psi(x) = -\frac{4\pi C(x)}{\epsilon_s} \quad (2)$$

donde $C(x) = \sum_\alpha z_\alpha e_\alpha \rho_\alpha(x)$ es la densidad de carga total de la solución. Sustituyendo ésta en la expresión (2) y resolviendo con las condiciones de frontera, $\Psi(0) = \Psi_0$ y $d\Psi/dx = 0$ cuando $x \rightarrow \infty$, se obtiene la siguiente forma para el potencial

$$\Psi(x) = \frac{2K_B T}{Ze} \ln \left(\frac{1 + \gamma e^{-\kappa_D x}}{1 - \gamma e^{-\kappa_D x}} \right) \quad (3)$$

donde

$$\gamma = \tanh \left(\frac{Ze\Psi_0}{4K_B T} \right) \quad (4)$$

y

$$\kappa_D = \sqrt{\frac{8\pi\rho_0 e^2}{k_B T \epsilon_s}} \quad (5)$$

siendo κ_D^{-1} la longitud de apantallamiento de Debye [4]. Cuando la concentración es muy pequeña, molaridades $M \leq 0.01M$, las expresiones (1) y (3) para la distribución de iones y el potencial eléctrico pueden ser linealizados y se obtiene las siguientes expresiones:

$$\rho_\alpha(x)/\rho_0 = e^{(-e_\alpha \Psi / K_B T)} \simeq 1 + \frac{e_\alpha \Psi}{K_B T} \quad (6)$$

y

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-\kappa_D x} \quad (7)$$

Los resultados obtenidos de las ecuaciones (1) y (3) los denominamos como Gouy Chapmann Exactos (GCE), mientras que, la versión linealizada de los anteriores resultados expresiones (6) y (7) los denominamos Gouy Chapmann Linealizados (GCL). En la figura 1, se muestran ambas aproximaciones donde se han tomado los siguientes parámetros, $T = 298K$, $\epsilon_s = 78.5$ y una molaridad de 0.1M (M son moles por litro)

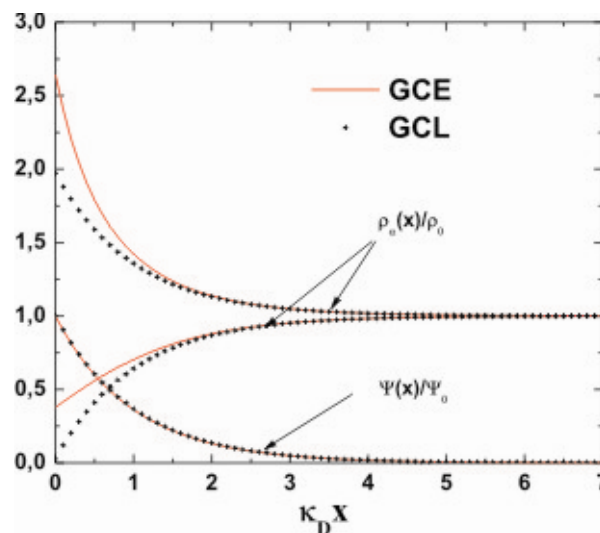


Fig.1. Perfiles de densidad y potencial en las aproximaciones GCE y GCL, cerca de un electrodo plano.

2.2 Electrodo plano, relación entre σ_0 y Ψ_0

Un primer camino para estudiar el fenómeno de apantallamiento es por medio de la relación entre, σ_0 y Ψ_0 , esto debido a que el potencial al que está la superficie limitadora Ψ_0 , induce una densidad de carga en la solución la cual es justo la densidad de carga de la superficie limitadora. De esta manera es claro que un potencial eléctrico grande Ψ_0 ,

implica una densidad de carga σ_0 mayor, esto debido al apantallamiento de la solución electrolítica. La relación entre la densidad de carga superficial sobre la pared y el potencial en el mismo se determina de la condición de electroneutralidad local [8], definida como sigue:

$$\sigma_0 = - \int_{\delta}^{\infty} C(x) dx \quad (8)$$

donde δ es la región de exclusión para los iones cerca del electrodo, que es del orden de la mitad del diámetro de los iones. Sustituyendo las expresiones linealizadas (6) y (7) en la expresión (8), se obtiene

$$\sigma_0 = \frac{\kappa \epsilon_s}{4\pi} \Psi_0. \quad (9)$$

En la figura 2 se muestran el comportamiento de la variación de la densidad de carga en función del potencial, calculados por medio de las expresiones (8) y (9).

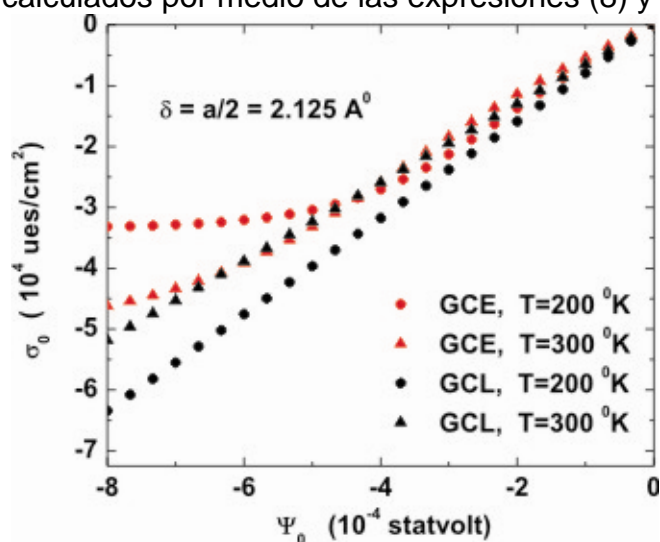


Fig.2. Variación de la densidad de carga superficial en función del Potencial eléctrico en el electrodo, $\delta = a/2$.

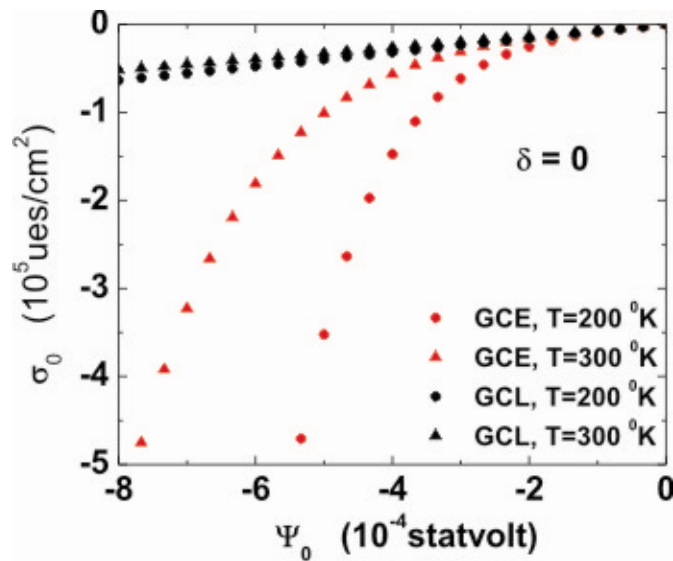


Fig.3. Variación de la densidad de carga superficial en función del potencial eléctrico, $\delta = 0$.

Nótese que los resultados obtenidos por la expresión exacta (8), muestra un efecto de saturación lo cual es físicamente aceptable, mientras que, la relación lineal (9) muestra que el electrodo puede aceptar carga sobre su superficie de manera ilimitada. En la figura 3, se muestra el mismo comportamiento pero sin región de exclusión para los iones de la solución.

2.3 Electrodo plano, factor de apantallamiento A(b)

En esta sección definimos lo que llamamos el factor de apantallamiento, que definimos como la razón entre la densidad parcial de carga superficial inducida en la solución hasta cierta distancia $b \text{ k}_D^{-1}$ y la densidad de carga total superficial sobre el electrodo, esta cantidad es función de el parámetro b . Con éste factor nos damos cuenta a que distancia del electrodo la carga sobre éste ha sido apantallada. El factor de apantallamiento se define como

$$A(b) = \frac{\sigma_0(b)}{\sigma_0} = -\frac{1}{\sigma_0} \int_{\delta}^b C(x) dx \quad (10)$$

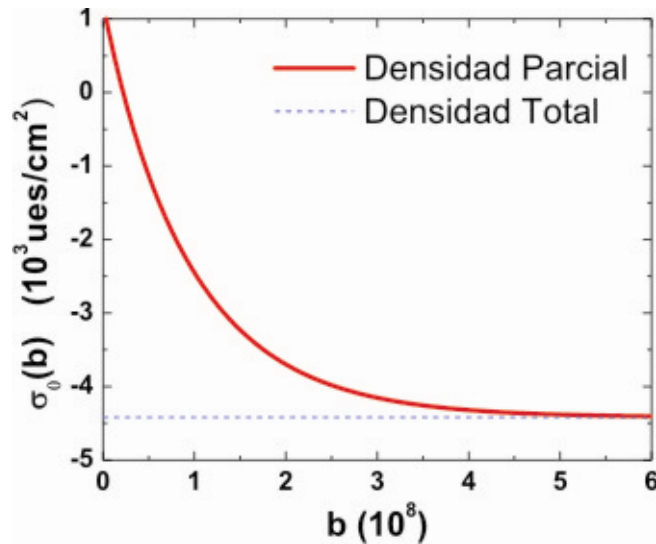


Fig.4. Parámetro de apantallamiento para un electrodo plano.

La figura 4 muestra el comportamiento del parámetro de apantallamiento en función de b , ésta distancia tan grande a la que se consigue el apantallamiento se debe a que tenemos un electrodo infinito, pero para un sistema con geometría finita como una esfera o cilindro esperamos que ésta distancia sea más pequeña.

2.4 Capilar cilíndrico, teoría de Debye-Hückel

Ahora consideramos el problema de la distribución de los iones de una solución electrolítica confinados dentro de un cilindro de radio R y extensión infinita en el eje z , nos basamos en la teoría de Debye-Hückel. Siguiendo el procedimiento de Debye-Hückel, delineado en la primera subsección, tomando en cuenta la hipótesis de linealización resolvemos la ecuación de Poisson-Boltzmann con las condiciones de frontera $\Psi(0) \neq 0$ y $\Psi(R) = \Psi_0$, obtenemos

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa R)}. \quad (11)$$

En este caso la distribución de los iones está dada por la siguiente expresión,

$$\rho_\alpha(x) = \rho_o \left(1 - \frac{e_\alpha \Psi(r)}{k_B T} \right). \quad (12)$$

En la Figura 5, se han graficado los perfiles de potencial y densidad para una solución electrolítica 1-1, obsérvese que el potencial en el eje del cilindro es cero, y el decaimiento de los perfiles de densidad decae más lentamente.

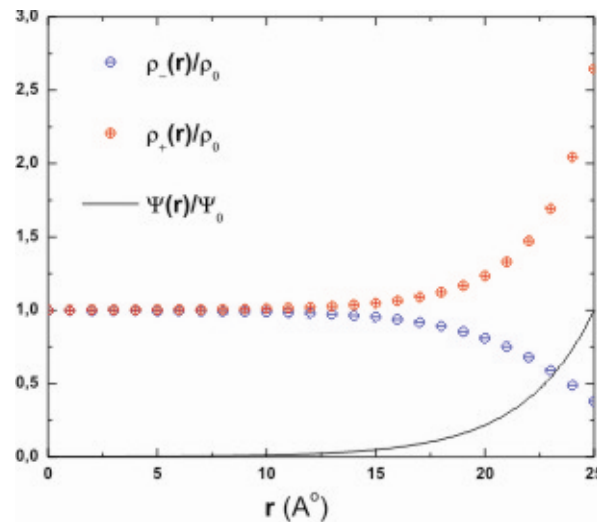


Fig.5. Perfiles de densidad y potencial en el interior de un capilar cilíndrico, en la teoría de Debye-Hückel.

3. Propiedades fuera del equilibrio

En esta sección estudiamos los perfiles de velocidad en base a la teoría de Navier-Stokes [4], y tomamos en cuenta los resultados obtenidos en la última subsección para este sistema. Como mencionamos se supone un campo eléctrico intenso \mathbf{E} y un gradiente de presiones (∇P), a lo largo del eje del cilindro.

3.1. Capilar cilíndrico, Navier-Stokes

Vamos ahora a considerar la situación fuera de equilibrio de un fluido que llena una cavidad cilíndrica cuando se aplica un gradiente de potencial eléctrico ($\nabla\psi$) y está sometido a un gradiente de presión axial, o sea, paralelamente al eje de simetría de la cavidad. Con estas condiciones

$$\nabla\psi = -\mathbf{E} = -E\mathbf{e}_z \quad (13)$$

y

$$\nabla P = \frac{dP}{dz}\mathbf{e}_z, \quad (14)$$

donde \mathbf{e}_z es un vector unitario que apunta en el sentido positivo de la coordenada z . Consecuentemente, esperamos que las líneas de corriente del fluido también sean axiales, o sea

$$\mathbf{v} = v_z(r)\mathbf{e}_z, \quad (15)$$

con $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_\theta = \mathbf{0}$. La ecuación de movimiento de un fluido viscoso isotrópico, en la aproximación lineal para los efectos viscosos y con coeficientes de viscosidades (η y ϵ) constantes, es

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + (\epsilon + \eta/3) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}). \quad (16)$$

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

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \mathbf{F} \quad (17)$$

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

Tomando además en consideración las siguientes condiciones: Que sea un fluido incompresible ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$), en régimen estacionario ($\partial \mathbf{v} / \partial t = 0$) y debido a la simetría cilíndrica $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = 0$ [4], con esto en cuenta resulta lo siguiente,

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) = \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dz} - \frac{F_z}{\eta}. \quad (18)$$

Usando $-dP/dz = P_z$ siendo P_z el gradiente de presión aplicado uniformemente a lo largo del cilindro y F_z la fuerza resultante de la acción del campo eléctrico aplicado, E_z , sobre la distribución de cargas $\rho(\mathbf{r})$ y rescribiendo la ecuación (18) y usando (12) resulta,

$$\frac{d^2 v_z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv_z}{dr} = -\frac{P_z}{\eta} + \frac{E_z \epsilon \kappa^2 \phi_0}{\eta} \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa R)}. \quad (19)$$

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

$$v_z(a) = \left(\frac{dv_z}{dr} \right)_{r=0} = 0, \quad (20)$$

se obtiene como solución

$$v_z(r) = \frac{P_z}{4\eta} (a^2 - r^2) - \frac{E_z \epsilon \phi_0}{\eta} \left[1 - \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa R)} \right]. \quad (21)$$

Se observa que v_z es la suma de dos términos, que varían proporcionalmente al gradiente de presión y al campo eléctrico aplicado a lo largo del cilindro.

En la Figura 6, se han graficado los perfiles de velocidad para diferentes valores del gradiente de presiones. Cuando $P_z = 0$ y $ka \gg 1$ el perfil de velocidades es constante en prácticamente todos los puntos de la columna, excepto en los puntos extremadamente próximos a la pared.

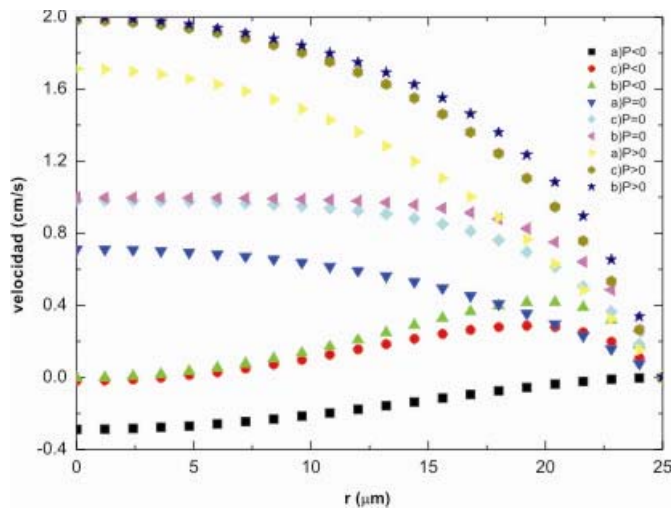


Fig.6. Perfiles de velocidad en el interior de un capilar cilíndrico, para diferentes temperaturas y gradientes de presión.

Esta velocidad constante en casi todos los puntos de la sección transversal de la columna de líquido, es igual a la velocidad en el centro de la columna (v_{eo}) llamada "velocidad electrosmótica" y que está dada por:

$$v_{eo} \equiv v_z(0) \ll \frac{E_z \epsilon \phi_0}{\eta} \quad (22)$$

4. Conclusiones

Hemos revisado la teoría de Debye-Hückel para el electrodo plano, y hemos propuesto dos formas de estudiar desde otro punto de vista el fenómeno de apantallamiento, por medio de la relación entre σ_0 , Ψ_0 y el factor de apantallamiento $A(b)$. Los perfiles de densidad y de potencial, dentro del capilar muestra un decaimiento diferente al exponencial. En el caso del apantallamiento en el cilindro decae como una función de Bessel de orden cero. Y finalmente, hemos calculado los perfiles de velocidad, con esta información se puede obtener la velocidad electrosmótica.

AGRADECIMIENTOS Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto VIEP-BUAP 3/I/ING/05

References

- [1] Ozin, G. A., Manners, I., Fournier-Bidoz, S., Arsenault, A.: *Adv. Mater.* 17, 3011-3018 (2005)
- [2] Feynman, R. P.: *Engineering and Science* 23, 22-36 (1960)
- [3] Feynman, R. P.: *There's Plenty of Room at the Bottom: an Invitation to Enter a New World of Physics*. <http://www.zyvex.com/nanotech/Feynman.html>
<http://crnano.org/whatis.htm> (accessed November 2006).
- [4] <http://e-drexler.com/p/idx04/00/0404drexlerBioCV.html> (accessed March 2007).
- [5] Joachim, C.: *Nature Materials* 4, 107-109 (2005)
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology> (accessed March 2007).
- [7] Kubik, T.; Bogunia-Kubik, K.; Sugisaka, M.: *Curr Pharm Biotechnol.* 6, 17-33 (2005)
- [8] Cavalcanti, A.; Freitas, R.A.: *IEEE Trans Nanobioscience* 4, 133-140 (2005)
- [9] Shetty, R.C.: *Med Hypotheses* 65, 998-999 (2005)
- [10] Curtis, A.S.: *IEEE Trans Nanobioscience* 4, 201-202 (2005)
- [11] Ghalanbor, Z.; Marashi, S.A.; Ranjbar, B.; *Med Hypotheses* 65, 198-199 (2005)
- [12] Cavalcanti, A.; Shirinzadeh, B.; Freitas, R.A.; Kretly, L.C.; *Recent Patents on Nanotechnology* 1, 1-10 (2007)
- [13] Miller, G.: *Introduction to nanotechnology and nanotechnology development, Briefing Sheet*. May 2006. Friends of the Earth Australia and Friends of the Earth United States.
www.foe.org/camps/comm/nanotech/IntroductiontonanotechnologyMay2006.pdf