

“Año del Fortalecimiento de la Soberanía Nacional”



Proyecto de Investigación

Autoensamblaje de coloides magnéticos janus en presencia/ausencia de un campo magnético externo: oportunidades de aplicación en nanomedicina y en la industria alimentaria



<https://repositorio.unat.edu.pe/>

979 332 746

<https://unat.edu.pe/>



mesadepartes@unat.edu.pe

OFICINA ADMINISTRATIVA:
Jr. Bolognesi N° 416 - 418 - Pampas - Tayacaja - Huancavelica.

OFICINA DE ADMISIÓN:
Jr. Lima, esquina con el Jr. Bolognesi, Plaza Principal.
Pampas - Tayacaja - Huancavelica.

LOCAL ACADÉMICO:
Vía Rundo (300 metros al Jr. Alfonso Ugarte.
Daniel Hernández - Tayacaja - Huancavelica.



PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:

**AUTOENSAMBLAJE DE COLOIDES MAGNÉTICOS JANUS
EN PRESENCIA/AUSENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO
EXTERNO: OPORTUNIDADES DE APLICACIÓN EN
NANOMEDICINA Y EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA**

INVESTIGADOR PRINCIPAL:

Ph.D. Ronal Abel De La Cruz Araujo

(ORCID iD: 0000-0003-3551-184X)

LINEA DE INVESTIGACION:

Innovación Alimentaria

28 de diciembre del 2021

Tabla de contenidos

I.	DATOS DE IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO.....	3
1.1	Datos del Proyecto.....	3
1.2	Datos de los Investigadores	3
1.3	Resumen.....	5
II.	DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	5
2.1	Planteamiento del Problema de Investigación	5
2.2	Marco Teórico.....	9
2.3	Hipótesis y variables	11
2.4	Metodología del Proyecto	12
2.5	Aspectos Administrativos	21
2.6	Resultados preliminares y resultados esperados	22
2.7	Referencias bibliográficas.....	28
2.8	Anexos	29

I. DATOS DE IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO

1.1 Datos del Proyecto

1.1.1 Título

Autoensamblaje de coloides magnéticos Janus en presencia/ausencia de un campo magnético externo: oportunidades de aplicación en nanomedicina y en la industria alimentaria

1.1.2 Área de Investigación

Ingeniería y Tecnología (Clasificación según OCDE)

1.1.3 Línea de Investigación

Innovación alimentaria

1.1.4 Localización

El proyecto se desarrollará en el distrito de Pampas, provincia de Tayacaja, departamento de Huancavelica, Perú

1.1.5 Tipo de proyecto

El proyecto es de tipo investigación básica debido a que se propone explicar los fundamentos de los fenómenos y hechos observables relacionados a materiales nanoestructurados.

1.2 Datos de los Investigadores

(a) Investigador Principal:

Ph.D. Ronal Abel De La Cruz Araujo. Calificado como investigador Renacyt en la categoría Carlos Monge Medrano (Nivel IV, Código: P0078723). Ingeniero Mecánico graduado por la Universidad Nacional de Trujillo (UNT). Cuenta con Maestría en ciencias en Ingeniería Mecánica y Doctorado en filosofía en ingeniería Química por la Universidad de Puerto Rico-Recinto de Mayagüez (UPRM), USA. Áreas de Investigación: Materiales nanoestructurados, física coloidal, fenómenos de transporte, microfluidos, reología, fluidos multifásicos.

(b) Co-Investigador 1:

Ph.D. Obidio Elisban Rubio Mercedes. Calificado como investigador Renacyt en la categoría María Rostworowski (Nivel I, Código: P0001122). Licenciado en Matemáticas por la Universidad Nacional de Trujillo, maestría en matemáticas por la Universidad Nacional de

Ingeniería y Doctor en Ingeniería Mecánica por la Universidade Federal do Rio Grande do sul de Brazil. Actualmente es Profesor Principal de la UNT y presidente de la SPMAC. Área de investigación: Mecánica de Fluidos Computacional, Métodos numéricos en ingeniería Mecánica y modelamiento matemático de climatología atmosférica.

(c) Co-Investigador 2:

Ph.D. Ubaldo M. Córdova Figueroa. Bachiller en Ingeniería Química por la Universidad de Puerto Rico - Recinto de Mayagüez(UPRM), Puerto Rico, USA; Doctor en filosofía en Ingeniería Química por el California Institute of Technology (CalTech) en California, USA; Pionero en desarrollo de fundamentos teóricos que explican la dinámica de propulsión de nanorobots (paper: “Osmotic Propulsion: The Osmotic Motor”); Actualmente es Profesor Principal en el Departamento de Ingeniería Química de la UPRM y ocupa el cargo de Vicepresidente interino de Asuntos Académicos y de Investigación del sistema Universidad de Puerto Rico. Áreas de investigación: Mecánica de fluidos, procesos de transporte y ciencia de los coloidales, con un interés especial en problemas en la interfaz entre la mecánica del continuo y la mecánica estadística

(d) Tesista 1:

Bach. Jose Fernando Menacho Abanto. Egresado como quinto superior de Ingeniería Mecánica de la UNT. Título tentativo de su tesis: Autoensamblaje tridimensional de partículas magnéticas Janus vía simulaciones de dinámica Browniana.

(e) Tesista 2:

Estudiante Juan Pablo Rubio Briceño. Estudiante de X ciclo de Ingeniería Mecánica de la UNT. Título tentativo de su tesis: Ensamblaje de coloides magnéticos con el dipolo desplazado lateralmente en presencia de un campo magnético uniforme en un sistema tridimensional.

(f) Estudiantes de Pregrado:

Estudiante de pregrado de Ingeniería Civil de la UNAT. Para el año 2022 se planea reclutar a 2 estudiantes de pregrado uno de V y el otro de VII ciclo. Título tentativo de su investigación: Efecto de un flujo cortante simple sobre las estructuras formadas por coloides magnéticos Janus bajo un campo magnético externo.

1.3 Resumen

Los “smart materials” (materiales inteligentes)—materiales que tienen una o más propiedades que cambian de manera significativa por estímulos externos, como esfuerzo cortante, luz, humedad, campos eléctricos o magnéticos, temperatura, pH o compuestos químicos—juegan un rol crucial en las tecnologías emergentes como sensores, actuadores, músculos artificiales, nanomedicina y recientemente en la industria alimentaria. Esta propuesta busca dilucidar el comportamiento de las propiedades microestructurales y magnéticas de fluidos nanoestructurados compuestos por coloides magnéticos Janus—nuevo smart material—bajo el estímulo de un campo magnético y de flujo cortante externo; utilizando simulaciones de dinámica Browniana para examinar las influencias relativas del movimiento Browniano, interacción asimétrica dipolo-dipolo, y de la intensidad de campo magnético y de flujo cortante externo; y validando resultados con literatura experimental existente. Las simulaciones de dinámica de partículas en la escala coloidal—escala mesoscópica, entre lo molecular y lo macroscópico—son desafiantes, pero un medio pertinente para predecir la micromecánica de suspensiones coloidales y a través de esto determinar las propiedades microestructurales y magnéticas. Los resultados de esta investigación tendrán impactos en el diseño de materiales reconfigurables con estímulos externos tales como microfluidos, dispositivos antisísmicos, sensores, entrega de medicamentos, encapsulamiento y estabilización de alimentos, etc. Un impacto importante también es el fortalecimiento de la cultura investigativa en los estudiantes de pregrado de la Universidad Nacional Autónoma de Tayaaja.

Palabras Claves: smart materials, magnetic Janus particles, shifted-dipole particles, self-assembly, ferrofluids

II. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1 Planteamiento del Problema de Investigación

2.1.1 Situación Problemática

La nanotecnología—manipulación de la materia en la escala de 1nm hasta 100nm— aprovecha las propiedades especiales de la materia que ocurren bajo su escala de tamaños para realizar autoensamblajes de nanopartículas, imitando muchas veces a los autoensamblajes atómicos para formar moléculas, permitiendo así la formación de materiales con microestructura específica y que manifiestan propiedades macroscópicas dependientes de su estructura la cual puede ser ajustable con estímulos externos—smart materials. Esta área de investigación es muy activa en países industrializados y de incipiente auge en países en vías de desarrollo (como el Perú) [1]. A pesar de eso todavía la nanotecnología no es un área científica consolidada como la termodinámica

clásica, la transferencia de calor o la mecánica de fluidos, entiéndase consolidada como el tener fundamentos matemáticos y físicos rigurosamente establecidos [2]. A pesar de que las leyes de conservación aplican en la nanotecnología, así como a todo fenómeno físico ocurriendo fuera de ella, en ésta se tiene el dilema fundamental acerca del tratamiento desde el punto de vista del continuo o desde el punto de vista de lo discreto para poder hacer su descripción. También, desde el punto de vista experimental se ha progresado mucho en la síntesis de nanopartículas con diferentes funcionalidades y geometrías, pero muy pocas técnicas han sido escalables más allá del laboratorio. La investigación en nanotecnología constantemente suministra noticias sobre descubierto de nuevos materiales inteligentes que responden a una amplia gama de estímulos externos tales como esfuerzo cortante (fluido), luz, humedad, campos eléctricos o magnéticos, temperatura, pH o compuestos químicos [3]. Debido a su capacidad de respuesta, los materiales inteligentes también son conocidos como materiales sensibles. Por ejemplo, podemos hablar de edificios que se adaptan a las condiciones atmosféricas como el viento, el calor o la lluvia, o sobre medicamentos que se liberan en el torrente sanguíneo tan pronto como se detecta una infección viral o de materiales que tienen la capacidad de cambiar de forma, incluso volviendo a su forma original, cuando se exponen a una fuente de calor. Dentro de estos materiales tenemos a los fluidos magnéticos los cuales cambian sus propiedades cuando se exponen a un campo magnético, abarcando muchas aplicaciones desde la nanomedicina hasta las tecnologías de construcción. Por ejemplo, actualmente se utilizan en amortiguadores para evitar vibraciones sísmicas en puentes o edificaciones, en el diseño de amortiguadores de vibraciones para automóviles, en hipertermia magnética y en entrega de medicamentos a través del flujo sanguíneo para tratamientos de cáncer [4]. Los fluidos magnéticos tradicionales, son suspensiones coloidales compuestas por partículas esféricas magnéticas idealizadas con un solo dominio magnético y ubicado en su centro (baricentro) [5]. Con este tipo de materiales no se ha logrado resolver satisfactoriamente el problema de la estabilización de las partículas, es decir estas pueden precipitar al agregarse por tener alta densidad. Además, estos sistemas tienen pocas variables de control de su microestructura la cual es necesario para una mayor versatilidad de este smart material. Debido a estas limitaciones, es necesario explorar el uso de nuevas partículas magnéticas para obtener fluidos magnéticos más estables y reconfigurables. Recientemente hemos publicado resultados teóricos y computacionales comparando el comportamiento de las partículas ferromagnéticas tradicionales (cuyo el dipolo magnético está en el centro) y las partículas magnéticas Janus que poseen un hemisferio magnético con su dipolo desplazado del centro [6, 7]. En ausencia de un campo magnético externo, nuestros resultados muestran que las partículas magnéticas Janus (PMJ) se aglomeran formando estructuras de pocas partículas (3-6 partículas) y se estabilizan sin permitir agregados adicionales [7]. Sin embargo, en el caso de las partículas magnéticas tradicionales los aglomerados son dependientes del tiempo y siguen incrementando su tamaño continuamente. Nuestros resultados (teóricos) también demuestran que las suspensiones de PMJ forman estructuras tipo cadena que no se

observan en suspensiones magnéticas tradicionales, cuando se encuentran bajo la aplicación de un campo magnético externo. La propiedad de las PMJ de estabilizar los aglomerados con pocas partículas ofrece la posibilidad de tener suspensiones magnéticas más estables comparadas con su contraparte tradicional. Esto se cumpliría incluso para campos magnéticos intensos. Por estas razones, los fluidos magnéticos basados en PMJ son los candidatos ideales para obtener nuevos fluidos estructurados, con el desplazamiento del dipolo magnético desde el centro de la partícula hacia la superficie, como un actuador adicional para lograr *smart materials* más versátiles que sus antecesores.

2.1.2 Formulación del Problema

¿Cuáles son las propiedades microestructurales y magnéticas de los fluidos magnéticos compuestos por partículas magnéticas Janus en presencia o ausencia de campos magnéticos y/o flujos externos?

2.1.3 Justificación

El estudio de materiales con propiedades reconfigurables constituye un eje fundamental en la nanotecnología con un amplio rango de aplicaciones tecnológicas. En particular los fluidos compuestos por partículas magnéticas con dipolo centrado (fluidos magneto reológicos) se pueden usar en el diseño de nuevos dispositivos antisísmicos, para tratamiento de cáncer, y para encapsulamiento en nanomedicina y en la industria alimentaria. Nuestro país, Perú, es un territorio con incipiente investigación científica en el área de la nanotecnología aplicada a la medicina, a la industria alimentaria, entre otras industrias. El objetivo esencial de estas aplicaciones es aprovechar las características de autoensamblaje de los materiales nanoestructurados para formar recubrimientos continuos para alargar la vida de vegetales y frutas, para encapsular en estructuras en forma de vesículas alimentos que requieren alta estabilidad, para encapsular un medicamento y transportarlo de forma segura a través del flujo sanguíneo hasta el lugar donde se necesite, etc. Dado que algunos estudios sugieren que el uso de fluidos magnéticos compuestos por PMJ son de mayor estabilidad que los fluidos magnéticos tradicionales (es decir compuestos por partículas con dipolo centrado) y además son más versátiles en morfología de agregados que forman, es necesario hacer un estudio teórico detallado de estas suspensiones de PMJ. Debido a la complejidad adicional que representa en el modelamiento de la dinámica de partículas magnéticas con dipolo desplazado de su centro (PMJ), las propiedades micromecánicas de estos fluidos están en un incipiente estudio abordado por pocos grupos de investigación en el mundo[8, 6, 7]. Desvelar la física subyacente del comportamiento de estos fluidos requiere de un enfoque teórico basado en el uso de computación de alto rendimiento con la correspondiente validación experimental. Recientemente hemos publicado resultados computacionales de sistemas modelos bidimensionales comparando el comportamiento de las partículas ferromagnéticas tradicionales (cuyo dipolo magnético está en el centro) y partículas magnéticas que poseen una cobertura magnética con dipolo desplazado del

centro. Nuestros resultados demuestran que en ausencia de un campo magnético externo, las partículas magnéticas con su dipolo desplazado del centro se aglomeran formando estructuras de pocas partículas (3-6 partículas) y se estabilizan sin permitir agregados adicionales, lo cual ofrece la oportunidad de obtener fluidos magneto-reológicos más estables comparadas con el uso de partículas tradicionales (con dipolo centrado). El siguiente paso para es estudiar estas suspensiones en un dominio tridimensional bajo el estímulo de un campo magnético y/o un flujo externos. El modelamiento de estos fluidos magnéticas (usando simulaciones de dinámica Browniana) es fundamental para elucidar cómo la microestructura de la suspensión determina sus propiedades macroscópicas. Gracias a nuestra experiencia en simulación y teoría, y a que contamos con facilidades computacionales que permiten realizar simulaciones científicas de alto rendimiento (high performance computing simulations-HPC), tenemos la posibilidad de modelar, analizar y realizar una evaluación paramétrica detallada de estos sistemas y analizar sus potenciales aplicaciones en los distintos campos ya mencionados.

2.1.4 Objetivos

Objetivo General:

Estudiar computacionalmente las propiedades magnéticas y de agregación de materiales compuestos por coloides magnéticos Janus en presencia o ausencia de campos magnéticos y/o flujos externos usando simulaciones de dinámica Browniana y validando los resultados obtenidos a través de data experimental reportada en la literatura.

Objetivos específicos:

- a) Derivar las ecuaciones diferenciales que gobiernan la dinámica de una suspensión de PMJ tomando en cuenta la contribución Browniana, la interacción entre las partículas, las interacciones hidrodinámicas, efecto de un campo magnético y/o de velocidad externo usando el enfoque de Langevin.
- b) Desarrollar un algoritmo, usando simulaciones de dinámica Browniana, que resuelva numéricamente las ecuaciones diferenciales que modelan la dinámica de la suspensión para calcular la evolución en tiempo de la posición y orientación de las partículas magnéticas en la suspensión.
- c) Analizar el efecto del desplazamiento del dipolo magnético, intensidad de las interacciones dipolo-dipolo en la dinámica tridimensional de PMJ en ausencia de un flujo o campo magnético externo. Evaluar efecto en microestructura y propiedades magnéticas.
- d) Analizar el efecto del desplazamiento del dipolo magnético, intensidad de las interacciones dipolo-dipolo, e intensidad del campo magnético externo en la dinámica bidimensional y tridimensional de PMJ. Evaluar efecto en microestructura y propiedades magnéticas.

- e) Analizar el efecto del desplazamiento del dipolo magnético, intensidad de las interacciones dipolo-dipolo, intensidad del campo magnético externo e intensidad de flujo de fluido externo en la dinámica de PMJ. Evaluar efecto en microestructura y propiedades magnéticas.
- f) Validar los resultados de las simulaciones comparándolos con resultados experimentales reportados en la literatura.
- g) Analizar el potencial uso de los resultados para realizar encapsulamiento de medicamentos o de alimentos en la industria de la medicina y de la alimentación.

2.1.5 Limitaciones

Las limitaciones del proyecto son:

- Falta de una facilidad computacional (cluster de computadoras o workstation) en UNAT para realizar proceso de “debugging” de códigos computacionales. Se realizará en computador personal propio de los investigadores, pero siempre es mejor en un cluster.
- Las simulaciones de alto requerimiento se realizaran en las facilidades computacionales de la Universidad de Puerto Rico, pero no siempre se tendrá disposición de un gran número de procesadores, debido a que esta facilidad está siendo permanentemente usada.
- No se cuenta con facilidades experimentales en alguna universidad peruana a la que pertenecen los investigadores, en su defecto, tenemos intentaremos realizar colaboración con investigadores expertos en la síntesis y caracterización de materiales magnéticos. Por ejemplo, se intentará colaborar con la Dra. Ilona Kretschmar en City University of New York, para lo cual intentaremos enviar a un tesista a CUNY a realizar mediciones experimentales.

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Antecedentes del Problema

Las nanopartículas (coloides) son de interés en el campo de la ciencia y de la tecnología debido a la facilidad con la que la microestructura se puede controlar con actuadores externos tales como campo magnético, de temperaturas, de concentraciones, etc. En particular las nanopartículas con naturaleza magnética han encontrado innumerables aplicaciones en tecnologías progresivas como la fotónica, movimiento controlado, entrega de medicamentos, tratamientos del cáncer, entre otras. Para poder diseñar sistemas de coloides magnéticos que puedan controlarse fácilmente, explotando sus propiedades reológicas y mecánicas, primero debemos comprender su microestructura y propiedades magnéticas cambiantes con el tiempo en función de la naturaleza de los coloides. Un modelo clásico de coloide magnético es el de una esfera dura con momento dipolar magnético permanente ubicado en su centro. Este modelo se ha estudiado extensamente y sus propiedades de

equilibrio se comprenden bastante bien. En los últimos años se ha implementado variaciones al modelo tradicional, una de esas variaciones es la deposición de una delgada capa de material magnético sobre una parte de la superficie de una partícula no magnética. Los estudios han demostrado que la partícula así sintetizada se comporta como una partícula magnética con dipolo desplazamiento lateralmente respecto al centro de las partículas, comúnmente llamado partícula magnética Janus. Los sistemas compuestos por estas partículas han mostrado características únicas de agregación muy prometedoras para usar en el diseño de nuevos materiales reconfigurables. Las investigaciones acerca de partículas magnéticas Janus se han centrado principalmente en evaluar el efecto del desplazamiento del dipolo magnético en la formación de interesantes estructuras en equilibrio tales como cadenas simples y anillos cada vez más compactos a medida que el dipolo se desplaza hacia la superficie de la partícula. [8] Recientemente los estudios han comenzado a profundizar en los aspectos dinámicos de estos sistemas en los cuales se estudia el proceso de nucleación y crecimiento y las propiedades de agregación en tiempo [7]. Pero aún falta un estudio tridimensional sistemático, en equilibrio y en no equilibrio, de estos sistemas y evaluar las características necesarias para usarlos como materiales reconfigurables, es decir la evaluación de sus propiedades bajo estímulos externos tales como un flujo de fluido o un campo magnético o ambos (flujo y campo). En este proyecto se propone estudiar la microestructura (dinámica de agregación, estadística de agregados, orden posicional y orientacional, nucleación y crecimiento) y propiedades magnéticas (magnetización, tiempo de relajación Browniana y susceptibilidad magnética) de suspensiones compuestas por coloides magnéticos Janus en presencia o ausencia de campos o flujos externos.

2.2.2 Bases Teóricas o marco conceptual

Se conoce como física coloidal al área de la física que aborda el estudio de materiales cuyas mínimas unidades dinámicas (partículas coloidales) están en la mesoescala—entre el rango de tamaños molecular (aprox. 0.1nm) y macroscópico (aprox. 10 μ m). Es decir, las partículas son suficientemente pequeñas para sentir el movimiento Browniano pero suficientemente grandes para que las moléculas del fluido portador se describan como un continuo, es decir un tamaño justo. Debido a que ésta “física” trata con partículas sólidas o fluidas (tamaño entre 1nm-10 μ m), a menudo llamados coloides, sumergidas en fluidos; ocurre los siguientes fenómenos: (1) Las múltiples colisiones de las moléculas del fluido con las partículas tienen efecto neutro a escalas mayores; por el contrario, a escalas menores se tiene que trabajar detallando cada una de estas colisiones; mientras que a la escala coloidal estas colisiones son estudiadas usando el teorema de fluctuación-disipación—el cual nos permite sin entrar al detalle de las millones y millones de colisiones que ocurren tener una descripción estadística promedio de estas colisiones—con la metodología llamada dinámica Browniana—movimiento totalmente aleatorio pero predecible a largos tiempos y para muchas partículas. Por lo tanto, a las moléculas que conforman el fluido, donde están sumergidas

las partículas, se considera como un medio continuo que contribuye con una fuerza y un torque de naturaleza Browniana. (2) El flujo de fluido alrededor de los coloides en general ocurre a muy bajo número de Reynolds y cualquier perturbación en esta escala se disipa muy muy rápido por lo que las ecuaciones de Navier-Stokes se reducen a las ecuaciones de Stokes, es decir, la dependencia del tiempo y los términos inerciales son despreciables. Estas últimas ecuaciones son lineales y homogéneas y que se pueden resolver con relativa facilidad para obtener el perfil de velocidades y el perfil de presiones alrededor de los coloides para luego calcular la fuerza y el torque hidrodinámico debido a la interacción fluido-coloides. (3) El efecto gravitatorio es despreciable a esta escala. Las partículas, a pesar de tener más densidad que el fluido no precipitan porque la fuerza gravitatoria por depender del volumen (longitud característica a la potencia tres) resulta muy pequeña y fácilmente contrarrestada por la fuerza Browniana. Por lo tanto, las partículas se quedan sumergidas en el fluido.” [9]

2.3 Hipótesis y variables

2.3.1 Formulación de la hipótesis

Con el empleo de los fundamentos de mecánica de fluidos a bajo número de Reynolds, leyes de la mecánica de cuerpos rígidas no vinculados, fundamentos de electromagnetismo y fundamentos del movimiento Browniano es posible realizar un estudio teórico y computacional para evaluar las propiedades microestructurales y magnéticas de fluidos nanoestructurados compuestos por partículas magnéticas Janus y sometidas a un campo y/o flujo externo.

2.3.2 Variables, definición conceptual y operacional

Variables Independientes:

Grado de desplazamiento del dipolo desde el centro de las partículas (s)

Intensidad de interacción dipolo-dipolo (λ)

Intensidad de efecto de campo externo (α)

Intensidad del efecto de un fluido externo (P_e)

Variables Dependientes:

Promedio de partículas por agregado (N_{pi})

Promedio de longitud característica de los agregados (L)

Radio de giro promedio (R_g)

Promedio de orden orientacional ($\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j$)

Magnetización estacionaria (M_z)

Tiempo característico de relajación Browniana (τ_D)

Susceptibilidad magnética (χ_i)

2.4 Metodología del Proyecto

2.4.1 Diseño metodológico

La metodología teórica y de simulación consiste en: establecer las ecuaciones que gobiernan la dinámica de las partículas coloidales sumergidas en un medio líquido, expuestas a un campo magnético uniforme y a un flujo cortante simple. Se realizarán simulaciones de dinámica Browniana con condiciones de borde periódicas para evaluar la evolución en el tiempo de la posición y la orientación de las partículas. Las fuerzas/torques relevantes a considerar (que afectan a cada partícula) incluyen la de interacción magnética entre las partículas, repulsión estérica, fuerza Browniana, fuerza hidrodinámica y la de campo externo. La fuerza gravitatoria a la escala coloidal es despreciable respecto a las otras fuerzas por eso no se considera. Tampoco se considerará la interacción de las partículas con las paredes, debido a que la mayor cantidad de ellas permanecen en el interior de la suspensión. Las condiciones de borde periódicas permiten simular sistemas de “infinita” cantidad de partículas, simulando así las condiciones de trabajo de la suspensión halladas en las aplicaciones. Haciendo uso de las técnicas computacionales avanzadas se realizará un estudio sistemático del comportamiento de las suspensiones magnéticas de PMJ, en equilibrio y fuera de equilibrio, de la microestructura (tamaño, morfología de agregados, etc.), propiedades magnéticas (magnetización, susceptibilidad magnética, etc.) para diferentes valores de desplazamiento del dipolo magnético e intensidades de campo magnético y flujo externo. A continuación, detallamos el sistema modelo, el método de simulación y los parámetros a cuantificar.

Sistema modelo

El sistema modelo presenta partículas magnéticas Janus coloidales con dipolo magnético desplazado lateralmente, que son modeladas como esferas rígidas idénticas, sumergidas en un fluido tridimensional Newtoniano con una temperatura constante. La Figura 1 muestra el sistema modelo donde \mathbf{m}_i y \mathbf{m}_j representan los momentos dipolares de las partículas genéricas i y j respectivamente. El sistema se encuentra interactuando con un campo magnético externo \mathbf{H} . El valor S es la distancia del momento dipolar respecto del centro de la esfera, y a es el radio de la esfera, luego denotamos como s la relación entre la distancia del momento dipolar y el radio de la partícula, como $s = S/a$ donde toma el valor de 0 cuando el dipolo está en el centro, y 1 en el caso ideal que esté en su superficie. Se puede ver un sistema de referencia inercial o fijo, representado por la terna (x, y, z) y un sistema de referencia móvil que está ubicado sobre cada partícula denotado como (x', y', z') , Además, se muestra la separación de los dipolos magnéticos (\mathbf{r}_{dij}) para las partículas genéricas i y j , también se muestra la separación del centro de masa (\mathbf{r}_{kl}) que las

partículas genéricas k y l . Al iniciar la simulación las partículas se encuentran en posiciones y orientaciones aleatorias en un volumen de simulación que presenta condiciones de borde periódicas. La concentración volumétrica para este caso es de 0.01. Por el costo computacional y para acelerar el proceso de nucleación y crecimiento no se consideran las interacciones hidrodinámicas.

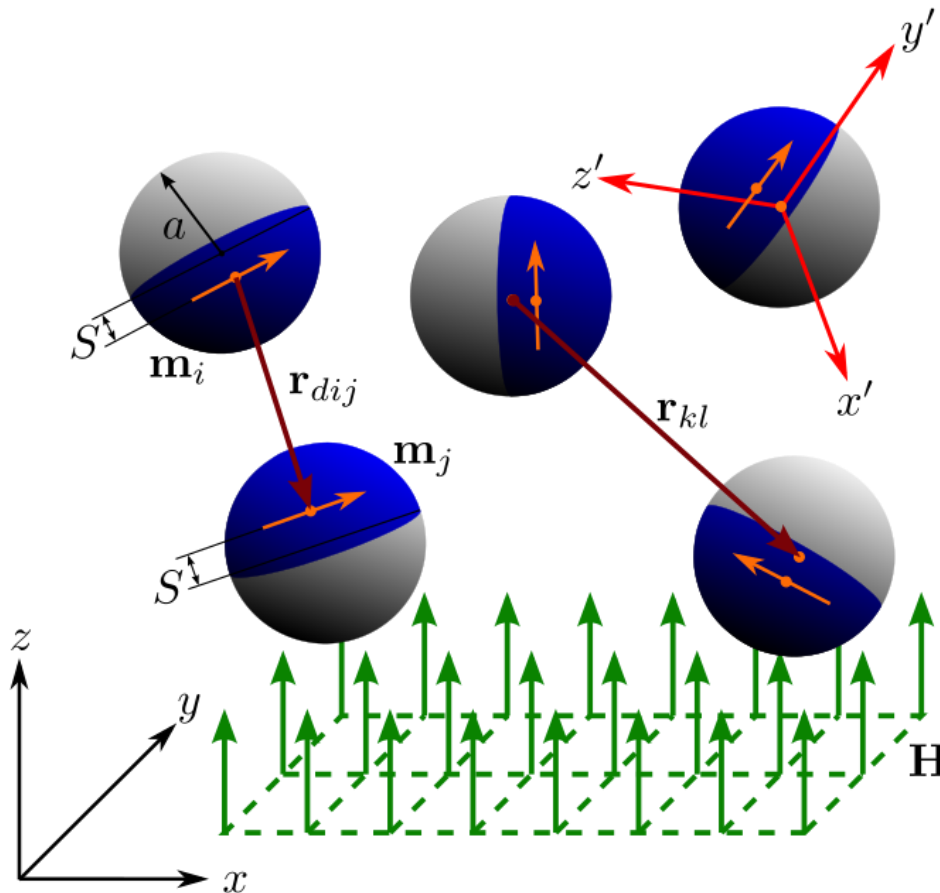


Figura 1. Sistema modelo. Se presenta las partículas esféricas coloidales Janus donde la región azul presenta el dipolo magnético (\mathbf{m}_i o \mathbf{m}_j) desplazado lateralmente una distancia S del centro de la partícula, el sistema de partículas esta interactuado con un campo magnético \mathbf{H} . Se evalúa el movimiento considerando una referencia en cada partícula y una referencia inercial o fija.

Método de simulación

Se simulará usando dinámica Browniana, y se considerará tres tipos de interacciones: interacción de arrastre hidrodinámico por estar en un fluido newtoniano, interacciones por el movimiento browniano debido a la escala nanométrica de las partículas en el fluido como resultado de las fluctuaciones térmicas del fluido, y finalmente, debido a los diferentes potenciales de interacción, que es entre los dipolos de las partículas y el campo magnético externo, además del potencial de volumen exclusivo que evita que las partículas se traslapen y cumplan con ser esferas rígidas. Para ahorrar el costo computacional, no se consideran interacciones hidrodinámicas.

Las ecuaciones que se usa son las de la Segunda Ley de Newton para balance de fuerza (1) y torques (2).

$$m\mathbf{a}_{G,i} = \sum \mathbf{F}_i \quad (1)$$

Donde $\mathbf{a}_{G,i}$, es la aceleración del centro de masa de la partícula i .

$$I\boldsymbol{\alpha}_i = \sum \mathbf{T}_i \quad (2)$$

Donde $\boldsymbol{\alpha}_i$, es la aceleración angular de la partícula i , e I es el momento de inercia de la partícula i .

Donde la fuerza resultante se debe a los tres tipos de interacciones, como la fuerza hidrodinámica de arrastre, la fuerza Browniana y la fuerza debido al potencial de interacción magnético y WCA (Weeks-Chandler-Andersen) para evitar que haya traslape de partículas como se muestra en la ecuación (3).

$$\sum \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^D + \mathbf{F}_i^B + \mathbf{F}_i^P \quad (3)$$

Y para el torque se debe a los tres tipos de interacciones, como el torque hidrodinámico o de arrastre, el torque Browniano y la fuerza debido al potencial de interacción magnético entre partículas y el campo magnético externo, como se muestra en la ecuación (4).

$$\sum \mathbf{T}_i = \mathbf{T}_i^D + \mathbf{T}_i^B + \mathbf{T}_i^P \quad (4)$$

Los potenciales de interacción entre partículas evaluados en este trabajo son tres como se muestra en la ecuación (6), donde el primero es el potencial de interacción dipolo-dipolo que se muestra en la ecuación (7) para dos partículas i y j , y el segundo es el potencial debido al campo magnético externo que se muestra en la ecuación (9) y el tercero es el potencial WCA (Weeks-Chandler-Andersen) el que se muestra en la ecuación (10) que evita que las partículas se traslapen, para cumplir con la consideración que las partículas son rígidas y no se deforman. Para una partícula genérica i , se tiene:

$$\mathbf{F}_i^P = -\nabla\Phi_i \quad (5)$$

$$\nabla\Phi_i = \phi_{DD}(ij) + \phi_{DH} + \phi_{WCA} \quad (6)$$

$$\phi_{DD,i}(ij) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} - \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{dji}^3} \right] \quad (7)$$

$$r_{dji} = |\mathbf{r}_{dij}|, \quad r_{ji} = |\mathbf{r}_{ij}| \quad (8)$$

$$\phi_{H,i} = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} \quad (9)$$

El potencial WCA se expresa como:¹⁸

$$\phi_{WCA} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{2a}{r_{ji}} \right)^{12} - \left(\frac{2a}{r_{ji}} \right)^6 \right] & ; \text{ si } r_{ji} \leq 2^{\frac{1}{6}} \cdot 2a \\ 0 & ; \text{ si } r_{ji} > 2^{\frac{1}{6}} \cdot 2a \end{cases} \quad (10)$$

Donde a es el radio de la partícula.

De la ecuación (1), por estar en la escala coloidal y el tiempo característico es pequeño al analizar en estos fenómenos de agregación y crecimiento, tenemos que:

$$m\mathbf{a}_{G,i} \rightarrow 0 \quad (11)$$

Luego, la ecuación (1) nos queda como:

$$\mathbf{F}_i^D + \mathbf{F}_i^B + \mathbf{F}_i^P = 0 \quad (12)$$

Donde en la ecuación (12) se tiene que el valor de \mathbf{F}^P , viene dado por los términos de la ecuación (13).

$$\mathbf{F}_i^P = \mathbf{F}_i^{DD} + \mathbf{F}_i^H + \mathbf{F}_i^{WCA} \quad (13)$$

Donde \mathbf{F}_i^{DD} es la fuerza de la interacción de los dipolos, \mathbf{F}_i^{DH} es la fuerza de interacción de las partículas con el campo magnético externo, y \mathbf{F}_i^{WCA} es la fuerza debido al potencial WCA. Cada término se obtiene aplicando el gradiente a esas funciones potenciales escalares.

Para la fuerza de la interacción de los dipolos en la partícula i debido a la presencia de cada partícula j , es:

$$\mathbf{F}_i^{DD} = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij}^{DD} \quad (14)$$

Al desarrollar el gradiente, sabiendo que:

$$\nabla \left(\frac{1}{r^n} \right) = -\frac{n}{r^{n+2}} \mathbf{r} \quad (15)$$

Se a \mathbf{V}_1 un vector genérico, se tiene que:

$$\nabla(\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{V}_1 \quad (16)$$

Resultando como:

$$\mathbf{F}_{ij}^{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[-15(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{dji}^7} + 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} (\mathbf{m}_j) \right. \\ \left. + 3 \frac{(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} (\mathbf{m}_i) + 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \frac{\mathbf{r}_{dij}}{r_{dji}^5} \right] \quad (17)$$

De igual forma, tenemos para la fuerza del campo magnético externo sobre el dipolo magnético, sobre la partícula i .

$$\mathbf{F}_i^H = -\nabla\phi_{DH} \quad (18)$$

Donde la fuerza queda expresada como, porque el momento no varía con la posición:

$$\mathbf{F}_i^H = 0 \quad (19)$$

Luego, obtenemos la fuerza WCA en la partícula i para evitar el traslape con la partícula j :

$$\mathbf{F}_i^{WCA} = -\nabla\phi_{WCA} \quad (20)$$

Al operar, nos queda:

$$\mathbf{F}_i^{WCA} = \left[(2a)^{12} \left(\frac{48\varepsilon}{r_{ji}^{14}} \right) \mathbf{r}_{ij} - (2a)^6 \left(\frac{24\varepsilon}{r_{ji}^8} \right) \mathbf{r}_{ij} \right] \quad (21)$$

La fuerza debido al arrastre hidrodinámico está definida para la partícula i que tiene forma esférica, es:

$$\mathbf{F}_i^D = -6\pi\eta a \mathbf{V}_i \quad (22)$$

La fuerza debido al efecto Browniano¹⁹ sobre cada partícula, se expresa como:

$$\langle \mathbf{F}^B \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{F}^B(0), \mathbf{F}^B(t) \rangle = 2k_B T \delta(t) 6\pi\eta a \quad (23)$$

Para la ecuación (2), se analiza de forma análoga, en donde el término:

$$I\alpha_i \rightarrow 0 \quad (24)$$

Luego, la ecuación (4) queda como:

$$\mathbf{T}_i^D + \mathbf{T}_i^B + \mathbf{T}_i^P = 0 \quad (25)$$

De igual forma que en el caso anterior, se calculará las expresiones para cada uno de estos términos, donde:

$$\mathbf{T}_i^P = \mathbf{T}_i^{F_i^{DD}} + \mathbf{T}_i^{DD} + \mathbf{T}_i^H \quad (26)$$

Donde $\mathbf{T}_i^{F_i^{DD}}$ es el torque debido a la fuerza que se produce al trasladar la fuerza de interacción dipolo-dipolo (ubicada en el centro del dipolo de la partícula) al centro geométrico de la partícula, \mathbf{T}_i^{DD} es el torque magnético debido a la interacción entre dos partículas, y \mathbf{T}_i^H es el torque debido a la interacción con el campo magnético externo.

La expresión del torque debido a la fuerza que se produce al trasladar la fuerza de interacción dipolo-dipolo en la partícula i debido a la partícula j , es:

$$\mathbf{T}_i^{F_i^{DD}} = \mathbf{S} \times \mathbf{F}_i^{DD} \quad (27)$$

Luego:

$$\mathbf{T}_i^{F_i^{DD}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[-15(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji}^7} + 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} (\mathbf{S} \times \mathbf{m}_j) \right. \\ \left. + 3 \frac{(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} (\mathbf{S} \times \mathbf{m}_i) + 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji}^5} \right] \quad (28)$$

La expresión para el torque magnético debido a la interacción entre de la partícula i en presencia de la partícula j , es:

$$\mathbf{T}_i^{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} - \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ji}^3} \right] \quad (29)$$

El torque debido al campo magnético externo uniforme sobre una partícula i , se expresa como:

$$\mathbf{T}_i^H = \mathbf{m}_i \times \mathbf{H} \quad (30)$$

El torque debido al arrastre hidrodinámico sobre cada partícula se expresa como:

$$\mathbf{T}_i^D = -8\pi\eta\alpha^3\boldsymbol{\omega}_i \quad (31)$$

El torque debido a la interacción Browniana¹⁹ sobre cada partícula, se expresa como:

$$\langle \mathbf{T}^B \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{T}^B(0), \mathbf{T}^B(t) \rangle = 2k_B T \delta(t) 8\pi\eta\alpha^3 \quad (32)$$

Estas ecuaciones nos permitirán modelar y realizar las simulaciones.

Tenemos las siguientes ecuaciones para la partícula i en presencia de las demás partículas, tanto de la fuerza en la ecuación (33) y la ecuación de torques (36):

$$-6\pi\eta\alpha\mathbf{V}_i + 2k_B T \delta(t) 6\pi\eta\alpha \\ + \sum_{j=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} \left[-15(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{dji}^7} \right. \\ \left. + 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} (\mathbf{m}_j) + 3 \frac{(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} (\mathbf{m}_i) \right. \\ \left. + 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \frac{\mathbf{r}_{dij}}{r_{dji}^5} \right] + (2a)^{12} \left(\frac{48\varepsilon}{r_{ji}^{14}} \right) \mathbf{r}_{ij} \\ - (2a)^6 \left(\frac{24\varepsilon}{r_{ji}^8} \right) \mathbf{r}_{ij} = 0 \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
& -8\pi\eta a^3 \boldsymbol{\omega}_i + 2k_B T \delta(t) 8\pi\eta a^3 \\
& + \frac{\mu_0}{4\pi} \left[-15(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji}^7} \right. \\
& + 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} (\mathbf{S} \times \mathbf{m}_j) + 3 \frac{(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} (\mathbf{S} \times \mathbf{m}_i) \\
& \left. + 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji}^5} \right] \\
& + \frac{\mu_0}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} - \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ji}^3} \right] + \mathbf{m}_i \times \mathbf{H} = \mathbf{0}
\end{aligned} \tag{34}$$

Ahora, al escalando las fuerzas y los torques, tenemos:

Los parámetros para nuestra simulación son:

Tiempo es escalado con el tiempo característico de difusión:

$$t \sim \tau_D \tag{35}$$

La fuerza es escalada con la fuerza Browniana:

$$F \sim k_B T/a \tag{36}$$

EL torque es escalado con el torque Browniano:

$$T \sim k_B T \tag{37}$$

Queda el

$$\begin{aligned}
& -\frac{6\pi\eta a^2 \mathbf{V}_i}{k_B T} + 2\delta(t) 6\pi\eta a^2 \\
& + \sum_{j=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi k_B T} \left[-15(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij}) \frac{\tilde{\mathbf{r}}_{ij}}{r_{dji}^7} \right. \\
& + 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} (\mathbf{m}_j) + 3 \frac{(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{dij})}{r_{dji}^5} (\mathbf{m}_i) \\
& \left. + 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \frac{\mathbf{r}_{dij}}{r_{dji}^5} \right] + \frac{(2a)^{12} (48\varepsilon)}{k_B T (r_{ji}^{14})} \mathbf{r}_{ij} - \frac{(2a)^6 (24\varepsilon)}{k_B T (r_{ji}^8)} \mathbf{r}_{ij} \\
& = 0
\end{aligned} \tag{38}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{8\pi\eta a^3 \boldsymbol{\omega}_i}{k_B T} + 2\delta(t)8\pi\eta a^3 \\
& + \frac{\mu_0 a}{4\pi k_B T} \left[-15(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \frac{\mathbf{s} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji}^7} \right. \\
& + 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} (\mathbf{s} \times \mathbf{m}_j) + 3 \frac{(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} (\mathbf{s} \times \mathbf{m}_i) \\
& \left. + 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \frac{\mathbf{s} \times \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji}^5} \right] \\
& + \frac{\mu_0}{4\pi k_B T} \left[3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ji}^5} - \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ji}^3} \right] + \frac{\mathbf{m}_i \times \mathbf{H}}{k_B T} = 0
\end{aligned} \tag{39}$$

Parámetros usados en las simulaciones

En el proceso de simulación se tendrán las siguientes consideraciones:

Número de partículas: Las partículas que se consideran para evitar que el tamaño del sistema intervenga en la formación de las estructuras $N = 250$

Concentración volumétrica: que se refiere al volumen de las partículas sobre el volumen de la caja de simulación. Se toma el valor de $\phi = 0.01$

Paso temporal: El paso temporal que se considera para evitar que haya desplazamientos no físicos es de $\Delta t = 10^{-4}$.

α : Relación entre torque del campo magnético del campo magnético externo y el torque de Browniano de simulación.

$$\alpha = \frac{\mu_0 m n \mathbf{H}}{kT} \tag{40}$$

O también, al considerar el torque Browniano se puede escribir como:

$$\alpha = \frac{\tau_H}{\tau_B} \tag{41}$$

Donde τ_H es el torque debido al campo externo, y τ_B es el torque Browniano.

Constante de acoplamiento dipolar: Representa la intensidad del valor de la interacción magnética de las partículas, se toma un valor de:

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi a^3 kT} \tag{42}$$

Desplazamiento dipolar (s): El valor que se tiene y se evaluará una vez fijado el valor de α , son:

$$s = \frac{S}{a} \tag{43}$$

Donde a es el radio de la partícula y S es la distancia del centro de la partícula al dipolo magnético.

Los valores que se simularán son: $\alpha = 1 - 100$. Se considera un valor de: $\lambda = 45$. Donde trabajos anteriores muestran la formación de estructuras útiles. Los valores para: $s = 0.1 - 0.5$ El tiempo final para la simulación, se considera es: $t/\tau_D = 1000$, donde se muestra una saturación en las estructuras. Las condiciones de borde de la simulación son periódicas.

Propiedades microestructurales

Para cuantificar las estructuras formadas por las partículas, se evalúa el tamaño promedio de cluster y el factor de nucleación y crecimiento. Se define a los clústeres como un conjunto de partículas que pueden ser de dos a más, para las cuales la distancia más corta entre sus centros evaluados dos a dos es menor al producto del diámetro de la partícula y el valor del rango de interacción β como se muestra en la ecuación (44), que se toma un valor de 1.2.

$$r_{ij} < \beta \cdot 2a \quad (44)$$

El tamaño promedio de clústeres se expresa en la ecuación (45), que determina el tamaño de cluster para un determinado instante de tiempo, y para esta propiedad se usa el número de partículas en cada cluster, $N_{c,p}$:

$$\langle N_c \rangle = \left\langle \frac{\sum_{p=1}^{N_c} (N_{c,p})^2}{\sum_{p=1}^{N_c} N_{c,p}} \right\rangle \quad (45)$$

El factor de nucleación y crecimiento se expresa en la ecuación (46), donde N_p es el numero de partículas del sistema, N_s el número de singlets (partículas unitarias en el sistema), y N_c el número de clústeres (formados por las partículas del sistema en función del tiempo), incluyendo al número de partículas solas como “clústeres unitarios”. Este factor nos muestra el proceso dinámico de la evolución del sistema a través del tiempo, para identificar cómo es la agregación y tener un mejor conocimiento de la dinámica del sistema de partículas.

$$n_c = \frac{N_c - N_s}{N_p} \quad (46)$$

2.4.2 Diseño muestral

Se realizará un estudio numérico de independencia de tamaño de sistema (número de partículas) y de tamaño de paso temporal. Esto nos permitirá determinar los valores mínimos de número de partículas a simular de tal manera que a valores mayores los resultados son independientes del tamaño del sistema, además se determinará el tamaño máximo de paso temporal de tal manera que a valores más pequeños los resultados son independientes del paso temporal. Mal elegido estos valores se tendría resultados artificiales y no físicamente consistentes (por ejemplo, traslape de partículas, divergencia de los resultados, propiedades promedio cambiantes con el número de partículas). Luego se realizará simulaciones con variaciones sistemáticas de las variables independientes (~ 650 simulaciones independientes). Y debido a que el sistema es intrínsecamente probabilístico realizaremos alrededor de 10 repeticiones para cada simulación (en total 6500 simulaciones de producción). Como se puede ver, del universo infinito de simulaciones posibles debido a los infinitos valores de las variables independientes las cuales son reales, se estudiará una muestra de 6500 simulaciones, las cuales si serán posibles de ejecutar en el servidor de computación de alto rendimiento que pertenecen al grupo del prof. Córdova co-investigador de la UPRM.

2.4.3 Técnicas de recolección de datos

La data primaria de las simulaciones de guardarán en formato de fácil manejo (ASCII) y buena seguridad, con nombres intuitivos y en una jerarquía “smart” de folders y subfolders para fácil acceso en cualquier momento. Todo archivo de datos de simulación tendrá un encabezado donde se indiquen las variables a las que corresponden cada una de las columnas.

2.4.4 Técnicas estadísticas para el procesamiento de datos

Se realizará diagrama de frecuencias y se representará con líneas para observar el comportamiento en tiempo. Además, se representará cada dato con su respectiva barrar de error. Esto nos permitirá contribuir con la reproducibilidad de los resultados, aspecto importante de toda investigación computacional o experimental.

2.4.5 Aspectos éticos y regulatorios

Se realizará la investigación basándonos en una conducta responsable de investigación establecida por CONCYTEC en el código nacional de integridad científica. Dentro de otros aspectos se trabajará con honestidad científica, es decir, estamos dispuesto a evitar el engaño cuando se presenta la oportunidad en todos los aspectos de la investigación. Buscaremos la verdad aún en contra de las propias creencias o ideologías. Evitaremos toda acción que represente una mala conducta científica.

2.5 Aspectos Administrativos

2.5.1 Cronograma

El proyecto tendrá una duración de 24 meses. Durante los primeros 6 meses se implementará los algoritmos de dinámica Browniana y durante los siguientes meses se realizará simulaciones y análisis teóricos y se diseminará los resultados a través de conferencias nacionales o internacionales y a través de publicaciones científicas internacionales.

2.5.2 Presupuesto

El presente proyecto NO es financiado actualmente. Pero en base a proyectos equivalentes donde el PI es coinvestigador el orden de presupuesto del proyecto sería el siguiente: Aporte monetario de alguna fuente de financiamiento (PROCIENCIA, CANON o FOCAM): S/ 500,000.00 (para gastos en recursos humanos, equipos, materiales, viajes, entre otros) Aporte no monetario: UNAT: 22,000.00; UNT: 36,000.00; UPRM: 68,400.00; Total:S/ 626,400.00 (M:S/ 500,000.00 y NM: S/126,400.00).

2.5.3 Fuentes de financiamiento

Con la experiencia de haber sometido 2 proyectos como coinvestigador a la convocatoria de concursos de proyectos de investigación básica 2021 a FONDECYT, nos proponemos a reforzar esta propuesta para someter a la convocatoria de enero 2022 del concurso de proyectos de investigación básica de PROCIENCIA. También podremos someter este proyecto a un concurso interno de proyectos de investigación básica que sea llevado a cabo por la UNAT.

2.6 Resultados preliminares y resultados esperados

2.6.1 Resultados preliminares

Sin campo magnético externo:

La Fig. 2 muestra las estructuras formadas por la agregación de los diferentes clústeres, cuando en el sistema diluido se encuentran 250 partículas para una concentración volumétrica del 1% y para distintos valores del desplazamiento del dipolo. Entre las estructuras que se forman se destacan algunas que son características de determinados desplazamientos como, por ejemplo: cadenas, anillos, vesículas, micelas y doblets. En la Fig. 2a, donde $s = 0.10$, predomina notablemente las estructuras en forma de cadenas largas, las que se encuentran entre sí y forman dos clusters. En la Fig. 2b, donde $s = 0.15$, disminuyen las estructuras alargadas en forma de cadenas sin desaparecer totalmente, a la vez, aparecen agregados en forma de anillos en menor cantidad, se observa también, que las estructuras en forma de cadenas alargadas tienen a agruparse entre sí formando clústeres con un gran número de partículas. En la Fig. 2c, donde $s = 0.20$, se observa la formación de agregados vesiculares formadas por anillos, estas se caracterizan por tener forma de “cascaron” con el centro vacío, también se observan agregados

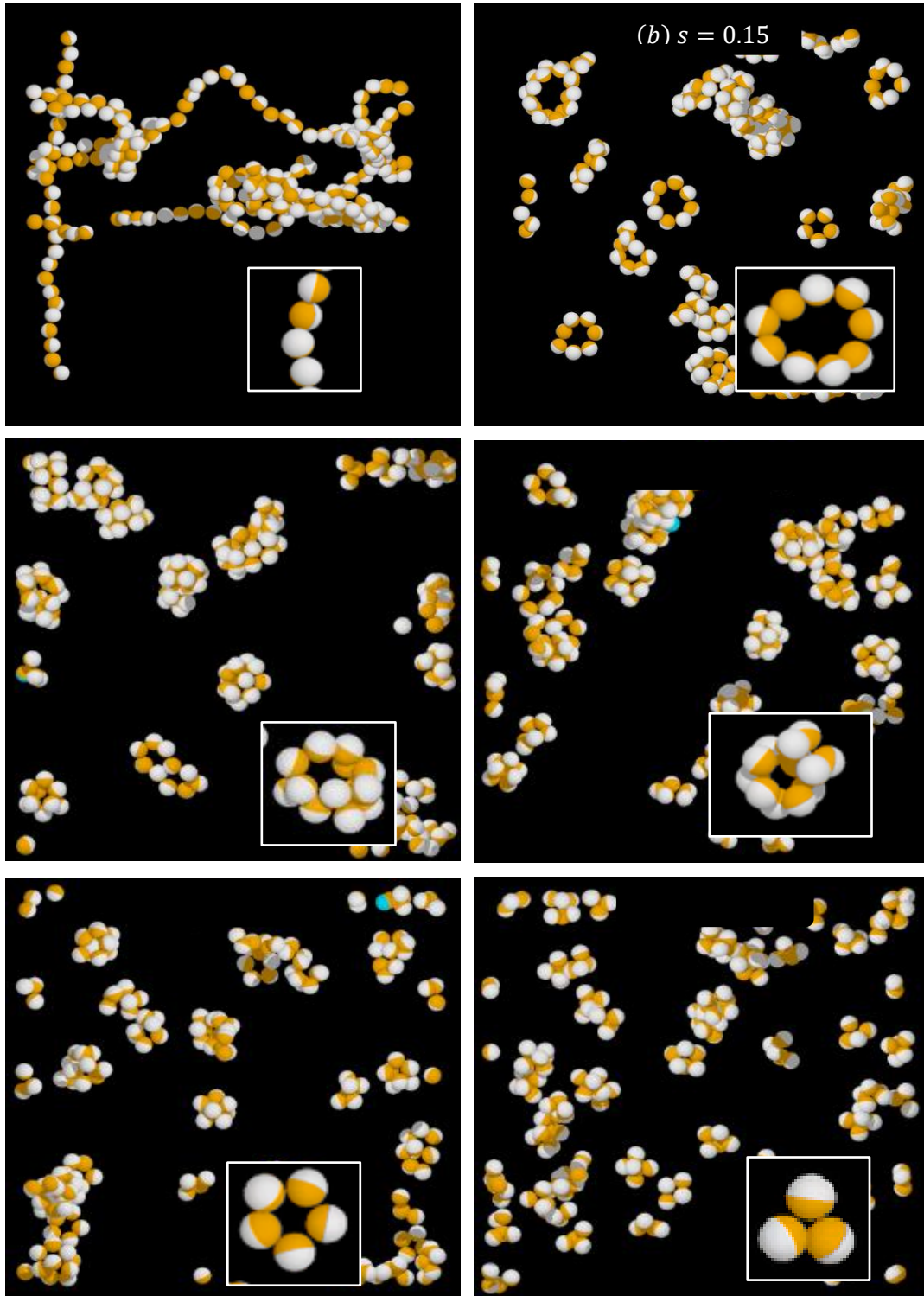


Figura 2: Imágenes de simulación generadas del sistema diluido de partículas magnéticas para diferentes valores de desplazamiento dipolar s . a) $s = 0.10$, b) $s = 0.15$, c) $s = 0.20$, d) $s = 0.25$, e) $s = 0.30$ y f) $s = 0.40$. Para un sistema diluido de 250 partículas y una concentración volumétrica del 1%.

esferoidales compactos y micelas formadas por estas estructuras. En la Fig. 2d, donde $s = 0.25$, las estructuras se muestran más compactas, se observan vesículas, y micelas compactas formadas por la agregación de estas estructuras. En la Fig. 2e, donde $s = 0.30$, se observan agregados esferoidales compactos, algunos anillos y micelas formadas por las estructuras mencionadas anteriormente. En la Fig. 2f, donde $s = 0.40$, solo se observan micelas (agregados de pocas partículas), además de agregados de un par de partículas, los cuales se agrupan entre si formando estructuras no definidas. Respecto a trabajos anteriores, Yener y Klap [13] y Vega-Bellido *et al.* [11] reportan cadenas largas y rectas cuando el dipolo se encuentra centrado; sin embargo, [11] también analizo el sistema para $s = 0.10$ obteniendo cadenas largas no rectas, es decir, cadenas formando curvas, las cuales al permitirles el movimiento traslacional en una nueva dimensión Fig. 2a tienden a agruparse y formar estructuras cruzadas entre sí. Según Vega, para $s = 0.20$ en su sistema quasi-bidimensional se encontraron solo anillos, esto difiere notablemente de la Fig. 2b; sin embargo, la explicación radica en que, al ser un sistema tridimensional, los anillos formados se agregan formando agregados en forma de vesículas y micelas en otros casos.

Con campo magnético externo:

En la Figura 3, se representa las imágenes para varios valores de desplazamiento dipolar, s , una interacción magnética de dipolos, λ , de 45, una intensidad del campo magnético, α , desde 1 hasta 100 y una concentración, ϕ , igual a 0.01. Donde se observa las partículas Janus que tienen el dipolo magnético desplazado ubicado en la sección azul, y el campo magnético vertical, generando las diversas estructuras, las imágenes hacen referencia al sistema para un tiempo $t/\tau_D = 1000$.

En la Figura 3a se representa las condiciones de $s = 0.1$ y para un valor pequeño del campo magnético ($\alpha = 1$). Donde se puede ver la formación de estructuras tipo gel o polímeros, como estructuras en forma de cadenas sin una orientación determinada, las cadenas pueden ser de una sola partícula o doble. Estas estructuras se atribuyen a que no hay una predominancia entre el campo magnético externo sobre las interacciones por el movimiento Browniano que tenga un valor considerable, y por esto las cadenas que se forman no están orientadas en una dirección preferencial. Como el sistema es tridimensional, hay más libertad en la formación de estructuras, pudiendo girar. Además, debido al valor del desplazamiento dipolar, las estructuras son inicialmente de una sola cadena, que posteriormente se pueden agregar como dobles cadenas.

En la Figura 3b se tiene el valor de $s = 0.1$, y se intensifica el valor del campo magnético a un valor mediano, ($\alpha = 20$). Se puede ver que las partículas forman cadenas con orientación al campo magnético, estas se agregan a otras formando dobles cadenas, pero no son rígidas. Debido a que el

campo magnético es más intenso, hay una orientación de las cadenas que se forman. Al igual que en el caso anterior, debido al valor del desplazamiento dipolar, las estructuras son inicialmente de una sola cadena. Éstas, posteriormente se pueden agregar como dobles cadenas o alambres (*wires*) con los dipolos en el centro de ellos. Las cadenas dobles que se forman pueden rotar y formar cadenas más gruesas de hasta tres partículas en su sección transversal, porque el sistema es tridimensional.

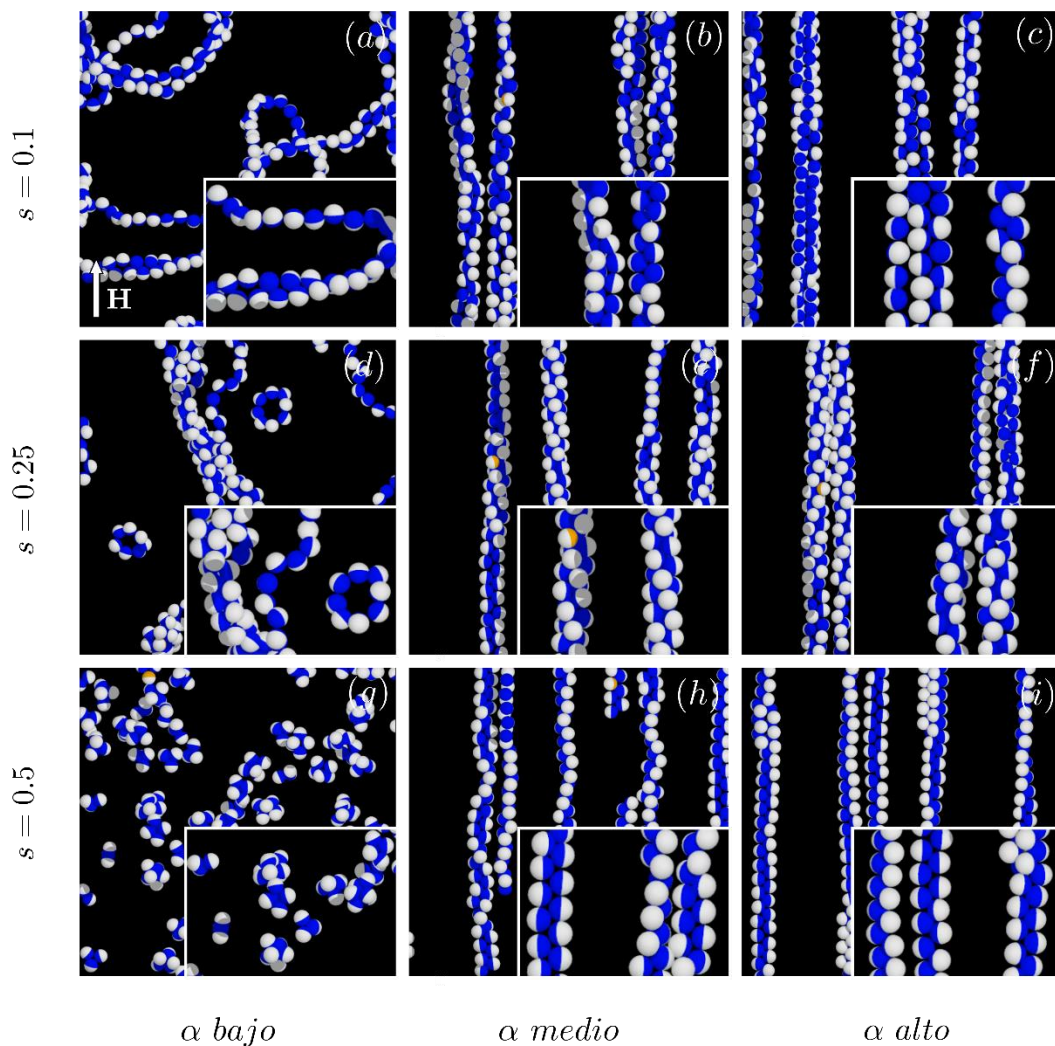


Figura 3. Representación de la simulación para valores de s de 0.1, 0.25 y 0.5 y valores de α altos (50 y 100), medios (10 y 20) y bajos (1,3 y 5). Las imágenes representan las posiciones de las partículas para un tiempo $t/\tau_D = 1000$. Los dipolos magnéticos están aplicados en la zona de color azul de las partículas y el campo magnético para todas las imágenes está en dirección vertical que se muestra en (a).

En la Figura 3c, ($\alpha = 50$). Se puede ver que las partículas forman cadenas con orientación al campo magnético, estas se agregan a otras formando dobles cadenas, estas son rígidas. Debido a que el campo magnético es muy intenso, hay una orientación de las cadenas que se forman. Como en el caso anterior, debido al valor del desplazamiento dipolar, las estructuras son inicialmente de una sola cadena, que posteriormente se pueden agregar como dobles o cadenas con los dipolos en el centro de ellas. Las cadenas dobles que se forman pueden rotar, porque el sistema es tridimensional, pero por la intensidad del campo ya estas ya no se agrupan con otras, como se observa en el caso anterior.

En la Figura 3d se representa las condiciones de $s = 0.25$ y para un valor pequeño del campo magnético ($\alpha = 3$). En estas condiciones las estructuras que se observan son anillos y también formación de cadenas y alambres. Estas estructuras se atribuyen al mayor desplazamiento del dipolo, el cual provoca que las cadenas se rompan y formen los anillos. Por otro lado, las cadenas que no se rompen se juntan con otras para la formación de los alambres en los cuales el dipolo se encuentra en la parte central. Como no hay una predominancia entre el campo magnético externo sobre las interacciones por el movimiento Browniano, y las cadenas que se forman no están orientadas en una dirección preferencial que sea representativa. Como el sistema es tridimensional, hay más libertad en la formación de estructuras, pudiendo girar, y debido al valor del desplazamiento dipolar, y las cadenas que se pueden formar se agregan como alambres o anillos.

En la Figura 3e se tiene el valor de $s = 0.25$, y se intensifica el valor del campo magnético a un valor mediano, ($\alpha = 10$). Se puede ver que las partículas forman cadenas con orientación al campo magnético, estas se agregan a otras formando dobles cadenas que están orientadas en dirección del campo magnético. Debido al valor del desplazamiento dipolar, las estructuras son inicialmente se forman son dobles cadenas, que posteriormente se pueden agregar como alambres con los dipolos en el centro de ellas. Las cadenas dobles que se forman pueden rotar como se muestra y si debido a la orientación del campo y la interacción con los dipolos formar alambres.

En la Figura 3f se tiene el valor de $s = 0.25$, y se intensifica el valor del campo magnético a un valor alto, ($\alpha = 50$). Se puede ver que las partículas forman cadenas dobles con orientación al campo magnético, estas se agregan a otras formando alambres que tienen forma helicoidal de tres cadenas unitarias. Como en el caso anterior, debido al valor del desplazamiento dipolar, las estructuras son inicialmente son dobles cadenas, que posteriormente se pueden agregar como alambres con los dipolos en el centro de ellas. Las cadenas dobles que se forman pueden rotar porque el sistema es tridimensional, y por el valor elevado del campo magnético las estructuras de alambres son más estables.

En la Figura 3g se representa las condiciones de $s = 0.5$ y para un valor pequeño del campo magnético ($\alpha = 5$). Donde se puede ver la formación de estructuras micelares de tres, cuatro, cinco

y seis partículas. Estas estructuras se atribuyen a baja predominancia entre el campo magnético externo sobre las interacciones por el movimiento Browniano, además, debido al valor que toma el desplazamiento dipolar, se encuentran estructuras compactas y estables. Como el sistema es tridimensional, hay más libertad en la formación de estructuras, pudiendo agregar como estructuras tetraédricas o como partículas inscritas en una circunferencia con los dipolos en el centro de la estructura.

En la Figura 3h se tiene el valor de $s = 0.5$, y se intensifica el valor del campo magnético a un valor mediano, ($\alpha = 20$). Se puede ver que las partículas forman dobles cadenas con orientación al campo magnético. Debido al valor del desplazamiento dipolar, las estructuras son dobles cadenas y no se forman alambres como es los casos anteriores y como el valor del campo es mediano las estructuras compactas ya no se obtienen debido al valor que toma. Además, estas estructuras tienden a girar por estar en un sistema tridimensional.

En la Figura 3i se tiene el valor de $s = 0.5$, y se intensifica el valor del campo magnético a un valor alto, ($\alpha = 100$). Se puede ver que las partículas forman cadenas en zigzag con orientación al campo magnético, estas cadenas rotan, pero en menor proporción de las condiciones anteriores, y hay una tendencia a la superposición de estas cadenas. Las cadenas en zigzag que se forman pueden rotar porque el sistema es tridimensional, y las estructuras son más estables debido a que el campo es elevado.

2.6.2 Resultados esperados

- Basados en los resultados preliminares mostrados, consideramos que un estudio con más cantidad de partículas y más valores de desplazamiento dipolar podrían agregarse cadenas en forma de anillo de distintos tamaños en estructuras llamadas vesículas mucho mejor definidas, las cuales son candidatos ideales para encapsular y transportar medicamentos y/o estabilizar alimentos que se requiera que permanezcan en suspensión.
- Un estudio cuantitativo de las estructuras que se formen en los sistemas nos permitirán entender el proceso de nucleación y crecimiento en ausencia/presencia de campo externo.
- Se espera que la competencia entre campo magnético y flujo de fluido externos nos permitirán determinar los rangos de parámetros en los que la agregación es favorecida y los rangos en los que no. Se espera que a valores muy grandes de gradiente de velocidad de flujo externo todos los agregados se disuelvan formando fases tipo gas en donde las partículas presentan posiciones y orientaciones aleatorias.

- Se espera que el tiempo característico para romper los agregados desde una condición de equilibrio sin campo y alinearlos con un campo externo aplicado, sea más grande que el tiempo característico de formar los agregados de equilibrio una vez apagado el campo. Esto debido a que las partículas en cadenas alargadas necesitan mayor tiempo para difundirse y encontrarse para formar estructuras compactas. Esta característica puede ser muy útil para determinar las condiciones de uso del sistema como un smart material.

2.7 Referencias bibliográficas

- [1] Anisa Mnyusiwalla, Abdallah S Daar, and Peter A Singer. ‘mind the gap’: science and ethics in nanotechnology. *Nanotechnology*, 14(3):R9, 2003.
- [2] C Harshitha and Sayani Bhattacharyya. A brief review on nanotechnology as a challenging field in pharmaceuticals and their regulatory approval. *Journal of Critical Reviews*, 7(9):963–968, 2020.
- [3] Zhizhou Zhang, Kahraman G Demir, and Grace X Gu. Developments in 4d-printing: a review on current smart materials, technologies, and applications. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 10(3):205–224, 2019.
- [4] James Sathya Kumar, P Sam Paul, Girish Raghunathan, and Divin George Alex. A review of challenges and solutions in the preparation and use of magnetorheological fluids. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 14(1):1–18, 2019.
- [5] Vanessa Fernandes Cardoso, Ant´onio Francesko, Clarisse Ribeiro, Manuel Bañobre López, Pedro Martins, and Senentxu Lanceros-Mendez. Advances in magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Advanced healthcare materials*, 7(5):1700845, 2018.
- [6] Arzu Bahar Yener. Self-assembly and self-organization of magnetic Janus-like colloids in three dimensions. 2017.
- [7] Gabriel I. Vega-Bellido, Ronal A DeLaCruz-Araujo, Ilona Kretschmar, and Ubaldo M C´ordova-Figueroa. Self-assembly of magnetic colloids with shifted dipoles. *Soft Matter*, 15(20):4078–4086, 2019.
- [8] Ekaterina V. Novak, Elena S. Pyanzina, and Sofia S Kantorovich. Behaviour of magnetic janus-like colloids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(23):234102, 2015.
- [9] Ronal A. De la Cruz Araujo. Caracterizaci´on de microestructuras formadas por coloides autopropulsados y superparamagn´eticos bajo un campo magn´etico externo: din´amica browniana y an´alisis de escala. 2018.
- [10] J.K.G. Dhont. An introduction to dynamics of colloids. Elsevier, 1996
- [11] J. A. Victoria-Camacho, R. A. DeLaCruz-Araujo, I. Kretschmar, & U. M. C´ordova-Figueroa. Self-assembly of magnetic colloids with radially shifted dipoles. *Soft matter*, 16(10), 2460-2472. 2020
- [12] E. V. Novak, E. S. Pyanzina, & S. S. Kantorovich. Behaviour of magnetic Janus-like colloids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(23), 234102. 2015
- [13] A. B. Yener, & S. H. Klapp. Self-assembly of three-dimensional ensembles of magnetic particles with laterally shifted dipoles. *Soft Matter*, 12(7), 2066-2075. 2016

2.8 Anexos

2.8.1 Instalaciones computacionales en grupo de investigación del Dr. Ubaldo M. Córdova-Figueroa

The UPRM Chemical Engineering Department cluster (Boltzmann) has 324 processors available for computations submitted through a batch queue. It includes a head node (Intel dual core duo Xeon 2.00 GHz processors with 16 GB RAM and 3.5 TB HDD), five Sandy Bridge nodes (Intel Xeon 2.00GHZ and 32GB RAM), four compute nodes (Intel dual core duo Xeon 2.00 GHz processors with 2-4 GB RAM and 80 GB HDD) with nine compute nodes (Intel quad core quad Xeon 2.40 GHz processors with 6 GB RAM and 80-160 GB HDD) and sixteen compute nodes (Intel quad core duo Xeon 2.00-2.83 GHz 2-16GB RAM and 80-1000GB HDD). The cluster is protected by full battery backup. The Research group members of Dr. Cordova-Figueroa has also access to a network of computers using HTCondor, a specialized workload management system for compute intensive jobs. Like other full-featured batch systems, HTCondor provides a job queueing mechanism, scheduling policy, priority scheme, resource monitoring, and resource management. UPRM Instance consist of a head node with 2 x Intel(R) Xeon(R) CPU E3120 @ 3.16GHz, 8GB of RAM and 320GB HDD. This head node is able to communicate with various desktop computer nodes across campus that uses Ubuntu or Microsoft Windows as operating systems. Also, the head node communicates with Nanobio Condor Instance at UPR-Rio Piedras to share node resources. - Another computational source that Dr. Cordova's Group has access to is called Boqueron, which is the main scientific computation cluster at the HPCf(high Performance Computer Facility) at University of Puerto Rico. It provides over 2240 compute cores, and 200 terabytes of high-performance storage served over a QDR Infiniband and 10G Ethernet backbone. Jobs are managed by the Slurm Workload Manager, and they may run in distributed or shared-memory parallelism or using hybrid parallelism