

00521  
154

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTOS DE MOJADO  
SOBRE UNA PARTICULA ESFERICA  
SUMERGIDA EN UNA EMULSION.**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:  
LEONARDO DE SILVA MUÑOZ**



**FACULTAD DE QUÍMICA**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**MÉXICO, D.F.**

**2003**

**A**



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.

**Jurado asignado**

<b>Presidente:</b>	Teresa G. Unda Carbott
<b>Vocal:</b>	Jesús Gracia Fadrique
<b>Secretario:</b>	Carmen Varea Gilabert
<b>1º suplente:</b>	Bertha Lilia Ameneyro Flores
<b>2º suplente:</b>	Maria Guadalupe Lemus Barajas

**Sitio donde se desarrollo el tema: Instituto de Física. UNAM**



---

**Dra. Carmen Varea Gilabert**  
**Asesor**



---

**Leonardo De Silva Muñoz**  
**Sustentante**

Indice	Pag.
	1
Introducción	2
I Tensoactivos	
I.1 Tensión superficial e interfacial.	4
I.2 Tensoactivos.	5
II Emulsiones	
II.1 Emulsiones.	8
II.1.1 Estabilidad de las emulsiones.	8
II.1.2 Estructuras de las microemulsiones.	9
II.1.3 Interfases flexibles.	11
III Mojado	
III.1 Mojado total y mojado parcial.	13
III.2 Mojado sobre una superficie plana.	14
III.3 Mojado sobre una superficie esférica.	16
III.4 Teoría de funcionales de la densidad.	18
IV El Modelo	
IV.1 Descripción del modelo.	22
V Resultados	30
Conclusiones	38
Bibliografía	39
Apéndice	40

## Introducción

El fenómeno de mojado ha sido estudiado ampliamente en sistemas simples<sup>5</sup>. Este estudio se basa en el concepto de tensión superficial, que representa la energía libre en exceso por formar una intercara plana. Diversos modelos, dentro de la mecánica estadística, han proporcionado información sobre sus propiedades y su relación con parámetros microscópicos de los sistemas bajo estudio. Éste trabajo se suma a lo que en los últimos años se ha realizado en el estudio del mojado sobre interfaces esféricas y del posible efecto de términos en la energía libre, que en el contexto del estudio de microemulsiones, ha sido conceptualizado como una extensión de la energía de libre de superficie que, además de términos de tensión superficial, incluye términos de curvatura.

En lo cotidiano, por mojar se entiende el cubrir con agua una superficie sólida que alguna vez estuvo seca o cubierta de aire; pero el mojado no se limita al sistema sólido-agua-aire. Éste se puede presentar en cualquier sistema de tres o más fases: sólido-líquido-gas, sólido-líquido-líquido, líquido-líquido-gas, etc. En estos sistemas puede ocurrir lo que se conoce como transiciones de mojado, que son la sustitución de una fase (aire, por ejemplo) por otra (agua) en el contacto con una tercera (algún sólido). Estas transiciones ocurren a una temperatura, llamada temperatura de mojado sobre la línea de equilibrio de tres fases.

En el fenómeno de mojado interviene una propiedad de las áreas de contacto entre las fases llamada tensión interfacial. Esta tensión hace a las interfaces comportarse como membranas que requieren de cierto trabajo para ser atravesadas o deformadas. En un sistema de tres fases puede darse el caso en que las tres fases se encuentren en contacto, aunque tan solo por una línea, en donde el efecto de las tres tensiones interfaciales se mantiene en equilibrio. Según la magnitud de cada una de las tensiones interfaciales, se tiene un cierto grado de mojado que se describe como mojado parcial o mojado total.

El agitar vigorosamente una mezcla de agua y aceite provoca que la interfase agua-aceite se rompa, formando miles de gotas y glóbulos, aumentando el área de contacto entre las fases. Gracias a la tensión interfacial el sistema se encuentra en un estado de mayor energía y poco a poco se desplazará a su estado inicial deshaciéndose de intercara, mediante la coalescencia de

las gotas o a la transferencia de material de las gotas pequeñas a las grandes. Al agregar a la mezcla una sustancia que disminuya la tensión interfacial, se puede llevar al sistema disperso a un estado de equilibrio. A estas sustancias se les conoce como tensoactivos y permiten la formación de emulsiones y microemulsiones. Las microemulsiones son fases estables en las que el agua y el aceite aparecen mezclados ya que por las propiedades anfífilas del tensoactivo se forma una intercara de éste entre las regiones ricas en agua y las regiones ricas en aceite.

Algunas microemulsiones son micelares formando pequeños glóbulos de agua en aceite o de aceite en agua, otras son hexagonales con cilindros empacados de agua en aceite o aceite en agua, otras son cúbicas bicontinuas, etc. Esta multitud de geometrías se atribuye a las propiedades elásticas de la intercara formada y es de esperar que la energía libre de superficie del sistema dependa de la curvatura de ésta.

El objetivo de este trabajo es el estudio del mojado de una esfera sólida sumergida en una mezcla modelo de agua-aceite-tensoactivo usando la teoría de funcionales de la densidad proponiendo un término Laplaciano en el funcional de la densidad de la energía libre de Helmholtz y un término gradiente en el potencial de contacto entre la esfera y la fase que moja. Se empieza, en el capítulo I, con la descripción de conceptos usados en los estudios de mojado, como son la tensión superficial y los tensoactivos. En el capítulo II, se habla de lo que son las emulsiones, de que están hechas y como se forman. En el capítulo III se define mojado y se muestra la deducción de algunas ecuaciones fruto de los primeros estudios sobre el tema en sistemas simples. También se dedica una sección a la teoría de funcionales aplicada al mojado de una esfera sólida. En el capítulo IV se describe el problema y se presenta el modelo que se utilizó para estudiarlo. En el capítulo V se presentan mediante gráficas los resultados obtenidos, y en la última sección, las conclusiones.

## Capítulo I. Tensoactivos

### 1.1 Tensión superficial e interfacial.

Si se coloca con cuidado un alfiler en la superficie del agua contenida en un recipiente, el alfiler puede flotar en lugar de hundirse. Si se le ve con cuidado, se puede apreciar que la superficie del agua se deforma un poco alrededor del alfiler. Si ahora lo sumergimos un poco, el alfiler se irá directamente al fondo del recipiente. Este fenómeno es posible gracias a la tensión superficial. Esta provoca que la superficie del agua se comporte como una membrana y, para poder atravesarla, se requiere de cierto trabajo. En un líquido, mientras mayor sea su tensión superficial, más trabajo se requerirá para atravesar o romper su interfase. De no existir esta tensión, las moléculas de dos fases diferentes atravesarían la interfase que las separa sin trabajo. Es decir, simplemente se mezclarían. La tensión superficial también provoca a aumentar el tamaño de una interfase. Por ejemplo, la presión de una burbuja de aire sumergida en agua, compite con la tensión de la interfase. Es ésta tensión, junto con la presión hidrostática, la que mantiene el tamaño de la burbuja.

La tensión superficial es la consecuencia de una asimetría en las fuerzas de atracción entre las moléculas de un líquido cuando éstas se encuentran en su superficie. Una molécula en el bulfo del líquido es atraída en todas direcciones con la misma fuerza, por estar totalmente rodeada por otras moléculas. En la superficie del líquido no ocurre esto. Las moléculas de la otra fase no atraen con la misma fuerza a las moléculas del líquido. Esto genera una fuerza resultante dirigida hacia el bulfo del líquido que actúa sobre las moléculas de la superficie, dando como resultado una tensión interfacial. Se le llama tensión superficial cuando una de las fases es gas e interfacial cuando ambas fases son líquidas o cuando una de ella es sólida.



Fig 1-11 Fuerzas actuando sobre moléculas en el bulfo y en la superficie del fluido.

Existen ciertas sustancias que suelen acumularse en las interfases y provocan una disminución en la tensión superficial. Estas sustancias se llaman tensoactivos.

### 1.2 Tensoactivos.

Un tensoactivo es una molécula constituida por una parte soluble en agua y otra soluble en aceite. Es su forma más simple, tienen una “cola” formada por una cadena hidrocarbonada y una “cabeza” polar o iónica. La cadena hidrocarbonada es soluble en aceite y se le conoce como parte lipofílica o hidrofóbica. La parte iónica o polar es soluble en agua y se le conoce como parte hidrofílica o lipofóbica.

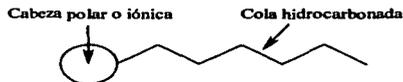


Fig 1-2 Partes de una molécula de tensoactivo simple.

Los tensoactivos se clasifican según la naturaleza de su parte hidrofílica y pueden ser aniónicos, catiónicos, anfotéricos y no iónicos. Los aniónicos se caracterizan por tener una carga negativa en su parte hidrofílica mientras que los catiónicos por tener una carga positiva. Los anfotéricos se caracterizan por tener grupos aniónicos y catiónicos y los no iónicos por no tener carga en su parte hidrofílica sino grupos polares como alcoholes o éteres.

Los tensoactivos tienen la propiedad de adsorberse en la interfase del líquido en el que están disueltos. Esta puede ser la superficie del líquido (interfase líquido-gas) o en la interfase líquido-líquido de una mezcla de agua y aceite. Esto se debe a que la parte del tensoactivo que no se disuelve en el líquido que lo contiene, es empujada fuera de él. Esto también ocasiona que las moléculas de tensoactivo que se encuentran en la superficie del líquido se orienten con su parte insoluble hacia fuera y su parte soluble hacia adentro. Así, en agua, los tensoactivos se acumulan en la superficie orientando las “colas” hacia afuera del agua y las “cabezas” hacia su interior.

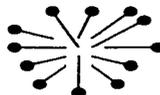


*Fig 1-3 Moléculas de tensoactivo en una interfase.*

Si a un recipiente con agua se le agrega tensoactivo gradualmente, la estructura de la solución va cambiando al igual que sus propiedades. Primero, como se ha mencionado, las moléculas de tensoactivo se acumulan en la superficie. Una vez saturada la superficie, comienzan a formarse agregados moleculares en el bulto de la solución llamados micelas. Esta concentración, a la que se comienzan a formar las micelas se le llama concentración micelar crítica (CMC). Las moléculas de estos agregados se orientan con su parte hidrofílica hacia fuera y la hidrofóbica hacia adentro. En caso de estar disueltas en aceite, se orientan con su parte hidrofóbica hacia fuera y la hidrofílica hacia adentro.



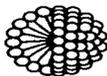
En aceite



En agua

*Fig 1-4 Micelas en aceite y en agua.*

La forma de estas micelas puede variar según la estructura molecular del tensoactivo, su concentración, la temperatura y la presencia de otros componentes en la solución. Estas formas pueden ser esféricas, ovaladas, en forma de disco, cilíndricas o en forma de láminas.



Esférica



Cilíndrica

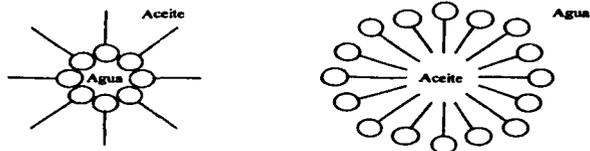


En forma de lámina

*Fig 1-5 Diferentes tipos de micelas.*

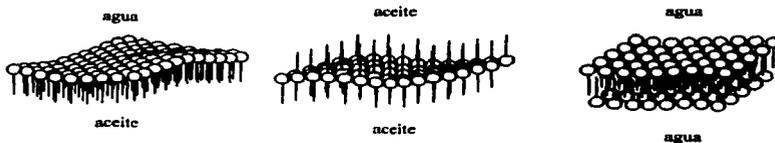
**TESIS CON  
FOLIA DE ORIGEN**

La naturaleza anfifílica de los tensoactivos permite formar mezclas estables de agua-aceite-tensoactivo. Esto ocurre al introducirse la fase dispersa dentro micelas de tensoactivo permitiendo así que de manera indirecta, la fase dispersa se mantenga disuelta en la fase continua. Así se forman las emulsiones.



*Fig 1-6 Micelas en una mezcla Agua-Aceite-Tensoactivo con exceso de aceite y exceso de agua.*

Otro fenómeno producido por los tensoactivos, para el caso de las estructuras en forma de lámina, es la formación de membranas flexibles que separan regiones de agua o de aceite.



*Fig 1-7 Estructuras de moléculas de tensoactivos en forma de lámina formando membranas flexibles separando regiones de agua y/o aceite.*

Los tensoactivos son utilizados como ingrediente activo en los detergentes y como componente esencial en la formación de emulsiones y dispersiones estables.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo II. Emulsiones

### II.1 Emulsiones.

Una emulsión es una mezcla dispersa de dos fases líquidas, una formada por agua y otra por un aceite. Son de color opaco y se caracterizan por tener una fase continua y una fase dispersa. Si la fase dispersa es la del agua, entonces es una emulsión agua en aceite (W/O) y si fuera el caso contrario, la emulsión sería de aceite en agua (O/W). La fase del aceite o fase orgánica, puede estar formada por cualquier sustancia líquida que sea inmisible con el agua. La fase del agua puede estar formada por agua pura o por una solución acuosa inmisible con el aceite.

Dos líquidos puros inmiscibles entre sí, no pueden formar una emulsión. Una mezcla dispersa de estas dos sustancias puras sería totalmente inestable y se separaría en dos fases. Es necesario un tercer componente que establezca la mezcla para formar la emulsión. Por ejemplo, en un recipiente con agua y aceite, podríamos observar dos fases: la del agua en la parte inferior y la del aceite en la parte superior. Si agitáramos el recipiente, las dos fases se romperían en glóbulos y formarían una mezcla dispersa que, al dejarla reposar, se separaría no mucho tiempo después. Los tensoactivos son sustancias que pueden llegar a estabilizar una mezcla de agua y aceite y lograr que transcurra mucho tiempo antes de que se separen o estabilizarla de forma tal que nunca lo hagan.

#### II.1.1 Estabilidad de las emulsiones.

Cuando una fase continua se rompe, el área interfacial de ésta aumenta. El aumentar el tamaño de la interfase requiere, gracias a la tensión interfacial, de trabajo. Mientras más pequeñas queramos las gotas de la fase dispersa, más trabajo tendremos que suministrar. Esto quiere decir que el proceso de emulsificación, mientras exista tensión interfacial, es un proceso no espontáneo. Es decir, que no se produce por sí solo a menos que se le suministre energía o trabajo al sistema. Este trabajo suministrado implica un aumento en la energía libre del sistema, lo que nos lleva a que un sistema no emulsificado es un estado de menor energía que uno emulsificado. Por lo tanto, una emulsión estable es, en realidad, un sistema metaestable.

Así como podemos tener emulsiones metaestables, podemos tener emulsiones inestables. Las últimas son emulsiones que eventualmente se separarán. El tiempo que tarde en ocurrir depende de factores como la viscosidad de las fases y el tamaño de las gotas de la fase dispersa y puede ser desde algunas horas hasta meses enteros. A lo largo del proceso de separación, pueden presentarse simultánea o secuencialmente una serie de etapas que se resumen en la siguiente figura.

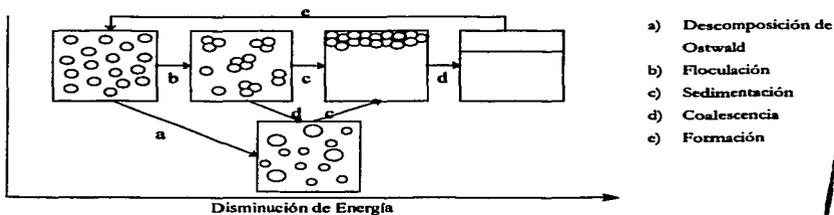


Fig II-1 Etapas de descomposición de una emulsión.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El esquema anterior es el comportamiento general de las emulsiones, sin embargo no es universal. Puede haber casos en los que el estado de menor energía no es el de las fases separadas. En las microemulsiones, por ejemplo, el estado de menor energía es el estado disperso.

El termino "Microemulsión" es usado de distintas formas por los autores, pero en general se entiende como una emulsión termodinámicamente estable.

### II.1.2 Estructuras de las microemulsiones.

Las mezclas de dos o más fases inmiscibles con tensoactivos pueden formar emulsiones con distintos tipos de estructuras.

- a) **Micelares.** Están formadas por micelas que encapsulan a una de las fases y le permiten mantenerse dispersa. Pueden ser esféricas, ovaladas, cilíndricas, etc..

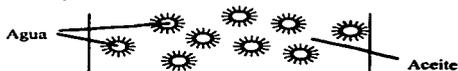


Fig II-2 Emulsión agua-en-aceite formada por estructuras micelares.

b) Lamelares.

Se caracterizan por constituirse de estructuras de tensoactivos en forma de lámina que separan a las fases inmiscibles. Se les conoce también como cristales líquidos.

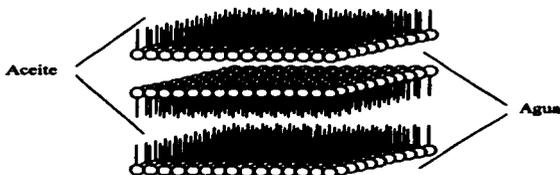


Fig II-3 Emulsión de agua y aceite formada por estructuras lamelares.



c) Vesículas.

Las vesículas están constituidas por una bicapa de tensoactivos que separan una región de fluido de una fase continua formada por el mismo fluido. Dentro de la bicapa puede contenerse otro fluido inmiscible.



Fig II-4 Vesícula de agua con aceite.

d) Fases bicontinuas.

En estas estructuras, existe una capa de tensoactivo que separa a dos fases continuas e inmiscibles que se encuentran entrelazadas. Se asemejan a la estructura de esponja marina.

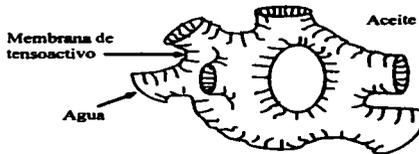


Fig II-5 Estructura bicontinua de una emulsión de agua y aceite.

### II.1.3 Interfaces Flexibles.

Arriba se ha mencionado que en una mezcla de agua-acetate y tensoactivo se pueden formar membranas que separan una fase de la otra. Estas láminas son flexibles y su comportamiento puede ser descrito desde un punto de vista en el que se considere su energía libre de deformación.

Las deformaciones que puede sufrir una membrana son el cambio de área (expansión o compresión de la membrana) y el cambio de curvatura. Por lo general la energía necesaria para cambiar el área de una membrana es mucho más grande que la energía requerida para modificar su curvatura, por lo que para describir el comportamiento de una de estas interfaces es suficiente con considerar únicamente la energía libre de curvatura.

Sean

$$H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2)$$

y

$$K = \kappa_1 \kappa_2$$

donde: H es la curvatura promedio

K es la Curvatura Gaussiana

$\kappa_1$  y  $\kappa_2$  son los radios de curvatura

La energía libre de curvatura se puede definir como:

$$f_c = 2k(H - c_0)^2 + \bar{k}K$$

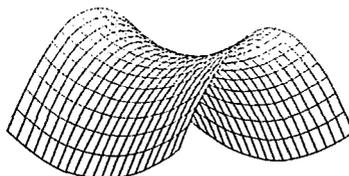
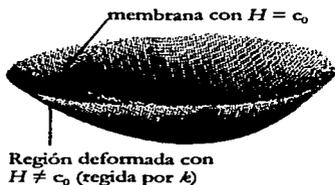
donde:  $f_c$  es la energía libre de curvatura por unidad de área

k es el módulo de curvatura

$c_0$  es la curvatura espontánea

$\bar{k}$  es el módulo de "saddle-splay"

Esta forma de la energía de curvatura fue usada por Helfrich<sup>3</sup> e indica que la curvatura promedio que minimiza la energía libre de curvatura es igual a  $c_0$ , que es la curvatura espontánea de la membrana. El costo energético de alejar a  $H$  de  $c_0$  es el módulo de curvatura  $k$ . El parámetro  $\bar{k}$  mide el costo energético de las deformaciones de tipo silla.

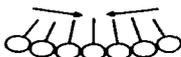


Silla de montar (deformación regida por  $\bar{k}$ )

Fig II-6. La cantidad de energía necesaria para una deformación que aleje a  $H$  del valor  $c_0$  depende de  $k$ . Para deformaciones de tipo silla de montar la energía depende del valor de  $\bar{k}$ .

La curvatura espontánea nos dice que existe una tendencia de la membrana a doblarse hacia el aceite o hacia el agua. Ésta depende de las interacciones entre las cabezas y entre las colas de los tensoactivos. Se espera que las fuerzas de interacción más importantes sean las que se dan entre las cadenas y que por lo tanto  $k$  y  $\bar{k}$  dependen poco de las fuerzas de interacción entre las cabezas.

Atracción entre cadenas



Repulsión entre cadenas



Fig II-7 Las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas de una membrana formada por tensoactivos son las que determinan la forma de la membrana.

TESIS CON  
CARTA DE ORIGEN

## Capítulo III. Mojado

### III.1 Mojado total y mojado parcial.

Cuando en un sistema existen tres fases en equilibrio como en el caso de la superficie de un vidrio en presencia de agua y su vapor, podemos formar tres tipos de interfases. El vidrio en contacto con el vapor, el vidrio en contacto con el agua y el agua en contacto con su vapor. Si colocamos una gota de agua en la superficie del vidrio ésta puede esparcirse sobre el vidrio o quedarse en forma de gota formando un ángulo de contacto con la superficie del vidrio. En el primer caso decimos que el agua moja a vidrio y en el segundo decimos que se encuentra en un estado de mojado parcial.

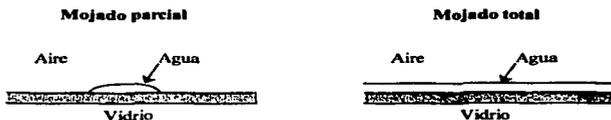


Fig III-1 Mojado total y mojado parcial.

En un mojado parcial, la superficie de la gota de la fase que moja forma un ángulo con la superficie del sólido que se está mojando. A este ángulo se le llama ángulo de contacto y nos puede decir que tanto moja ese líquido a la superficie sólida. Cuando el ángulo es igual a  $180^\circ$ , la gota no moja al sólido. Cuando el ángulo es igual a cero, lo moja completamente.



Fig III-2 Ángulo de contacto según el grado de mojado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.2 Mojado sobre una superficie plana.

Cuando una superficie plana es mojada parcialmente por un fluido, existe una línea en la que las tres fases participantes se encuentran. Las tensiones de las tres interfaces intersectan de manera perpendicular sobre esta línea.



Fig III-3 Tensiones interfaciales actuando sobre la línea de tres fases.

En el equilibrio, la fuerza neta actuando sobre la línea de tres fases desaparece. Haciendo un balance de fuerzas, obtenemos lo que se conoce como ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (\text{III-1})$$

donde se puede ver claramente que:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad \text{para un mojado parcial } (\theta > 0) \quad (\text{III-2})$$

y

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad \text{para un mojado total } (\theta = 0) \quad (\text{III-3})$$

A la ecuación III-3 se le conoce como la regla de Antonow.

A continuación se analiza el caso de una superficie plana totalmente mojada.

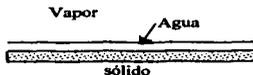


Fig III-4 Superficie plana totalmente mojada por agua.

La energía libre de Helmholtz correspondiente a una superficie plana totalmente mojada es la siguiente:

$$F = \gamma_s A_s + \gamma_{lv} A_{lv} + \sum \mu_i n_i \quad (\text{III-4})$$

donde:  $\gamma_{lv}$  es la tensión de la interfase líquido-vapor

$\gamma_s$  es la tensión de la interfase sólido-líquido

$A_{lv}$  es el área de la interfase líquido-vapor

$A_s$  es el área del sólido

$\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$

$n_i$  es el número de moles del componente  $i$

Aquí nos será más útil expresar la energía libre del sistema en términos del gran potencial canónico  $\Omega$ :

$$\Omega = F - \sum \mu_i n_i$$

sustituyendo  $F$  y sabiendo que  $A_s = A_{lv}$ ,

$$\Omega = (\gamma_s + \gamma_{lv}) A_{lv} \quad (\text{III-5})$$

Una vez que a la superficie sólida es mojada totalmente, el área interfacial líquido-vapor se vuelve constante sin importar el grosor de la película, por lo que el aumento de espesor de la capa no contribuye en el cambio en la energía libre del sistema. Es decir, no se necesita trabajo para cambiar el espesor de la capa que moja a la superficie plana, éste puede ser infinito.

### III.3 Mojado sobre una superficie esférica.

Supongamos una esfera sólida de radio  $R_s$  mojada por una capa de agua de espesor  $l$ .

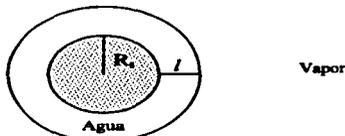


Fig III-5 Esfera sólida de radio  $R_s$  envuelta por una capa de agua sumergida en vapor de agua.

Haciendo un balance de energía, sin considerar los efectos de la gravedad, la energía libre de Helmholtz del sistema es:

$$F = \gamma_{sl}A_s - P_l V_l + \gamma_{lv}A_{lv} - P_v V_v + \sum \mu_i n_i \quad (\text{III-6})$$

donde:  $P_l$  es la presión en el líquido

$P_v$  es la presión fuera de la esfera de líquido

$V_v$  es el volumen del vapor

$V_l$  es el volumen del líquido

$\gamma_{lv}$  es la tensión de la interfase líquido-vapor y es función de  $T$ ,  $P$  y  $R_s$

$\gamma_{sl}$  es la tensión de la interfase sólido-líquido y es función de  $T$ ,  $P$  y  $R_s$

$A_{lv}$  es el área de la interfase líquido-vapor

$A_s$  es el área de la esfera sólida

$\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$

$n_i$  es el número de moles del componente  $i$

La forma del gran potencial queda:

$$\Omega_m = \gamma_{sl}A_s - P_l V_l + \gamma_{lv}A_{lv} - P_v V_v \quad (\text{III-7})$$

donde el subíndice  $m$  de  $\Omega_m$  indica que se habla del caso en el que la esfera sólida esta mojada.

En la ecuación anterior podemos ver que para una geometría esférica, el espesor de la capa que moja al sólido sí contribuye a la energía libre del sistema.

Para la esfera seca, el potencial sería:

$$\Omega_s = \gamma_{sv}A_s - P_v V_{vs} \quad (\text{III-8})$$

donde:  $V_{vs}$  es el volumen del vapor cuando la esfera esta seca

$\gamma_{sv}$  es la tensión interfacial entre el vapor y la esfera sólida y es función de T, P y  $R_s$

El cambio necesario en el gran potencial canónico para que la esfera se moje es:

$$\Delta\Omega = \Omega_m - \Omega_s = \gamma_{sl}A_s - P_l V_l + \gamma_{lv}A_{lv} - P_v V_v - (\gamma_{sv}A_s - P_v V_{vs}) \quad (\text{III-9})$$

Expresando los volúmenes y las áreas en términos de R, la ecuación III-9 queda:

$$\Delta\Omega = \gamma_{sl}(4\pi R_s^2) - P_l \left( \frac{4}{3} \pi (R_s^3 - R_i^3) \right) + \gamma_{lv}(4\pi R_i^2) - P_v \left( \frac{4}{3} \pi (L^3 - R_i^3) \right) - \gamma_{sv}(4\pi R_s^2) + P_v \left( \frac{4}{3} \pi (L^3 - R_s^3) \right)$$

donde:  $R_s$  es el radio de la esfera

$R_i$  es el radio de la interfase ( $R_i = r + R_s$ )

L es el tamaño del sistema

Simplificando lo anterior:

$$\Delta\Omega = 4\pi \left[ \frac{1}{3} (P_l - P_v) (R_s^3 - R_i^3) + \gamma_{lv} R_i^2 + \gamma_{sl} R_s^2 - \gamma_{sv} R_s^2 \right] \quad (\text{III-10})$$

Si la presión dentro del núcleo fuera igual a la presión fuera, el término cúbico de la ecuación (III-10) desaparece y quedarían únicamente las contribuciones de las tensiones interfaciales.

$$\Delta\Omega = \gamma_{lv} R_i^2 + \gamma_{sl} R_s^2 - \gamma_{sv} R_s^2 \quad (\text{III-11})$$

Cuando  $\Delta\Omega$  es igual a cero la energía libre de la esfera sólida seca es igual a la energía libre de la esfera mojada, es decir, tenemos una transición de mojado. En esta situación podemos escribir la ecuación anterior como sigue:

$$\gamma_{lv} \left( \frac{R_l}{R_s} \right)^2 + \gamma_{sl} - \gamma_{sv} = 0$$

sustituyendo  $R_i = l + R_s$ ,

$$\gamma_{lv} \left( 1 + \frac{2l}{R_s} + \left( \frac{l}{R_s} \right)^2 \right) + \gamma_{sl} - \gamma_{sv} = 0 \quad (\text{III-12})$$

Para que la ecuación III-12 se cumpla, el valor de  $l$  debe ser finito y para recuperar la ecuación III-3, se debe cumplir que  $l/R_s$  tienda a cero mientras  $R_s$  tienda a infinito.

#### III.4 Teoría de funcionales de la densidad.

La teoría de funcionales de la densidad, utiliza una forma de la energía libre, según la fenomenología de Landau<sup>4</sup>, en la que la densidad de energía libre  $f$  se expresa como una expansión en términos de un parámetro de orden  $\phi$ .

$$f = a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2 + a_3\phi^3 + \dots + b_1(\nabla\phi)^2 + c_1(\nabla^2\phi)^2 + \dots$$

El parámetro de orden  $\phi$  es una función de las propiedades del sistema que, ante un cambio de estado de éste, se ve notablemente afectado. Por ejemplo, cuando el agua líquida se evapora,

existe un cambio de estado que se hace notar por la diferencia de los valores de la densidad del agua en los estados final e inicial. En este sistema, un parámetro de orden podría ser la densidad.

El gran potencial canónico se calcula como sigue:

$$\Omega = \int \omega(\phi) dV$$

donde

$$\omega(\phi) = f - \mu\phi$$

Para conocer los estados estables de un sistema, el gran potencial canónico  $\Omega$  se minimiza con respecto al parámetro de orden  $\phi$ . La función  $\omega(\phi)$ , que describe los estados homogéneos del sistema, tiene por lo menos un mínimo en un valor  $\phi = \phi_{eq}$ , que corresponde al estado de equilibrio. Cuando  $\omega(\phi)$  tiene dos mínimos a la misma altura, tenemos entonces un equilibrio de fases. En este caso, la ecuación diferencial resultante de la minimización de  $\Omega$  presenta varias soluciones. Una de ellas, considerando simetría plana y en ausencia de paredes, proporciona el perfil del parámetro de orden entre las dos fases.

En 1987, R. Holyst y A. Poniewierski publicaron un trabajo en el que se estudiaba el mojado sobre una superficie esférica utilizando la teoría de funcionales de la densidad<sup>12</sup>. Consideraron la parte de la superficie del gran potencial canónico como un funcional del perfil de la densidad  $\rho(r)$ .

$$\Omega_s\{\rho\} = 4\pi \int_0^R \left[ \Delta\omega(\rho) + \frac{1}{2} L \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr + 4\pi R^2 \Phi(\rho_s) \quad (\text{III-13})$$

con

$$\Delta\omega(\rho) = \omega(\rho) - \omega(\rho_s)$$

$$\omega(\rho) = f(\rho) - \mu\rho$$

$$\Phi(\rho_s) = -h_1\rho_s + \frac{1}{2} a_1\rho_s^2 \quad (\text{III-14})$$

donde:  $R$  es el radio de la esfera sólida.

$f$  es la densidad de la energía libre de Helmholtz local.

$\mu$  es el potencial químico.

$\rho_b$  es la densidad cuando  $r = \infty$ .

$L$  es una constante relacionada con la tensión interfacial.

$\Phi(\rho_s)$  es la contribución a la energía de la superficie debido a la interacción entre el fluido y la esfera.

$\rho_s$  es la densidad cuando  $r = R$ .

$b_1$  y  $a_1$  son parámetros constantes relacionadas con la tensión superficial.

Para la función  $\Delta\omega(\rho)$  proponen la forma:

$$\Delta\omega(\rho) = \begin{cases} \frac{1}{2} L\lambda_v^2 (\rho - \rho_v)^2 & \text{para } \rho < \rho_m \\ \frac{1}{2} L\lambda_l^2 (\rho - \rho_l)^2 & \text{para } \rho > \rho_m \end{cases} \quad (\text{III-15})$$

que son dos parábolas que se cruzan en la densidad  $\rho_m$  y donde  $\lambda_v$  y  $\lambda_l$  son coeficientes que dependen de la compresibilidad del vapor y del líquido respectivamente.

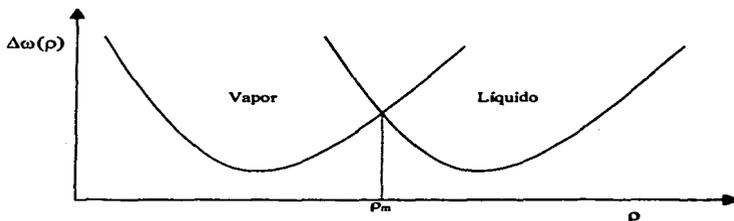


Fig III-6 Gráfico de la contribución local a la densidad de la energía libre de Helmholtz contra la densidad del sistema.

La anterior proposición para la forma de  $\Delta\omega(\rho)$  es una buena aproximación cuando se está lejos del punto crítico de la mezcla. La ventaja de utilizar esta forma es que la ecuación diferencial, resultante de la minimización de  $\Omega$  con respecto a  $\rho$ , se vuelve lineal y fácil de resolver. Su solución general es una combinación lineal de términos de la forma  $\exp(\pm\lambda_{1,r}r)/r$ .

Como resultado de su trabajo, comprobaron que para un radio del sólido  $R$ , el espesor de la capa que lo moja no es infinita, además, encontraron que la variación del espesor de la capa de mojado con respecto a la variación del radio de la esfera sólida era de manera logarítmica. Es decir:

$$r_c \propto \ln(R)$$

De manera gráfica:

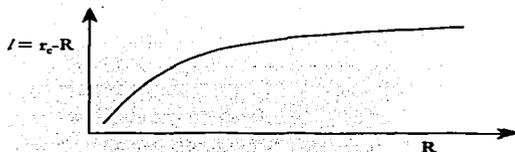


Fig III-7 Gráfica del espesor de la película de mojado contra el radio de la esfera sólida.

## Capítulo IV. El Modelo

### IV.1 Descripción del modelo.

En 2000 C. Varea y A. Robledo<sup>20</sup> estudiaron el comportamiento de una mezcla modelo de agua-acetate-tensioactivo cuyo comportamiento energético lo aproximaban a una forma de tres parábolas parecido a la ecuación III-15. La ecuación que propusieron para la densidad de la energía libre local es la siguiente:

$$f(\phi) = \begin{cases} \frac{\lambda_w}{2} (\phi - \phi_w^0)^2, & \text{para } \phi < \phi_1 \\ \frac{1}{2} (\lambda_m \phi^2 + f_0), & \text{para } \phi_1 < \phi < \phi_2 \\ \frac{\lambda_o}{2} (\phi - \phi_o^0)^2, & \text{para } \phi > \phi_2 \end{cases} \quad (\text{IV-1})$$

donde:  $\lambda_w$ ,  $\lambda_m$ ,  $\lambda_o$  y  $f_0$  son constantes que dependen de las propiedades de cada fase.

$\phi$  es un parámetro de orden que se ve directamente afectado por la transición de fase.

$\phi_w^0$  es el valor del parámetro  $\phi$  en el bulto de la fase acuosa.

$\phi_o^0$  es el valor del parámetro  $\phi$  en el bulto de la fase orgánica.

Con las propiedades del sistema que utilizaron, la gráfica de  $f$  contra  $\phi$  tiene la siguiente forma:

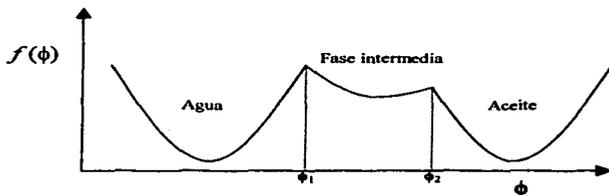


Fig IV-1 Gráfica de la densidad de energía libre de Helmholtz local contra el parámetro  $\phi$  del modelo de una mezcla agua-acetate-tensioactivo.

La gráfica anterior presenta tres mínimos, dos de ellos tienen la misma energía libre, lo que significa que se encuentran en equilibrio. Uno de estos dos mínimos corresponde a la fase del agua y el otro a la del aceite. Esto nos dice que el estado estable del sistema es uno en el que el agua y el aceite se encuentran separados. El mínimo que se encuentra entre el agua y el aceite corresponde al de una fase intermedia que, por su valor energético, es una fase metaestable.

El perfil de la densidad de una esfera de agua sumergida en aceite tiene la siguiente forma:

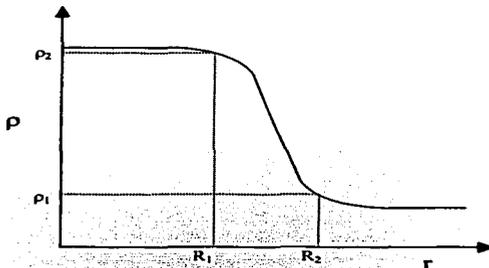


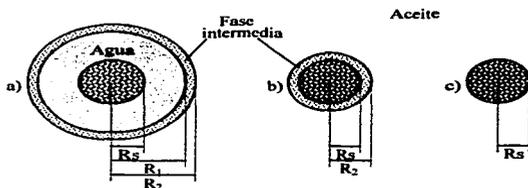
Fig IV-2 Perfil de la densidad de una esfera de agua sumergida en aceite. Las densidades  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades en las que cruzan las parábolas de la figura IV-1.

Una interfase no es tan fácil de definir dado a que el cambio en la densidad al pasar de una fase a otra no es instantáneo. Existe una región en la que hay un gradiente importante de la densidad a la que se le puede considerar como una tercera fase<sup>1,2</sup>. Esta es la fase intermedia que se propone en la forma de  $f$  (ecuación IV-1).

Si agregáramos a la mezcla anterior partículas sólidas y esféricas, estas adsorberán a alguna de las tres fases. Las partículas se mojarán de aceite, de agua o de la fase intermedia según las propiedades que éstas tengan. Una de estas esferas sólidas mojada por alguna de las fases se asemeja a una micela esférica. Podemos pensar que si agregamos suficientes partículas sólidas a la mezcla, se inducirá la formación de micelas que permitan a la fase adsorbida permanecer dispersa dando como resultado una emulsión estable.

Estudiar el comportamiento de todas las partículas sumergidas en la mezcla es una tarea muy compleja. Podemos simplificar el problema estudiando únicamente una de ellas a expensas de ignorar el efecto que pudieran tener la presencia de las fuerzas de interacción del resto de las partículas.

En este trabajo se estudia el caso en el que el agua es la fase adsorbida en la esfera sólida formando una emulsión agua en aceite y se compara la energía de éste estado con la del caso en el que la fase intermedia sea la fase adsorbida y con la de otro en el que la partícula este sumergida en aceite sin ninguna otra fase adsorbida en ella.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig IV-3 a) Esfera sólida mojada por agua y sumergida en aceite. b) Esfera sólida mojada por la fase intermedia y sumergida en aceite. c) Esfera sólida mojada por aceite.

El parámetro de orden  $\phi$  es el que nos permite diferenciar una fase de otra. Su dependencia con  $r$  nos genera perfiles distintos para cada uno de los casos de la figura IV-3 que son muy parecidos a lo que sería un perfil de densidad como el de la figura IV-2.

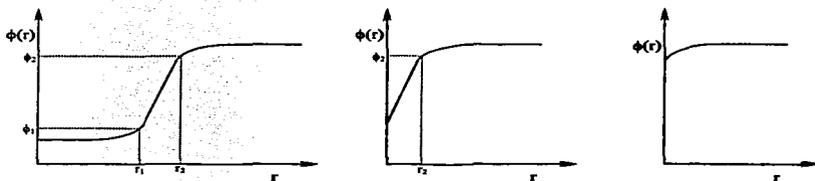


Fig IV-3 a) Esfera sólida mojada por agua y sumergida en aceite. b) Esfera sólida mojada por la fase intermedia y sumergida en aceite. c) Esfera sólida mojada por aceite.

Para la energía libre, se utilizará la siguiente forma:

$$F = f(\phi) + \frac{\Lambda(\phi)}{2} (\nabla\phi)^2 - \frac{B}{4} (\nabla^2\phi)^2 \quad (IV-2)$$

con

$$\Lambda = \begin{cases} \Lambda_w > 0, & \text{para } \phi < \phi_1 \\ \Lambda_m < 0, & \text{para } \phi_1 < \phi < \phi_2 \\ \Lambda_o > 0, & \text{para } \phi_2 < \phi \end{cases} \quad (IV-3)$$

donde:  $f$  es la contribución local a la densidad de la energía libre de Helmholtz y su forma será la de la ecuación IV-1.

$B$ ,  $\Lambda_w$ ,  $\Lambda_m$  y  $\Lambda_o$  son constantes

El término Laplaciano que se adiciona al funcional de la energía libre ha demostrado ser útil para la descripción de sistemas anfífilicos en los que pueden formarse micelas<sup>20</sup>.

El potencial gran canónico sería entonces:

$$\Omega = \int \left[ \omega(\phi) - \omega(\phi_s) + \frac{\Lambda(\phi)}{2} (\nabla\phi)^2 - \frac{B}{4} (\nabla^2\phi)^2 \right] dV + \int \Phi(\phi_s) dA \quad (IV-4)$$

con

$$\Phi(\phi_s) = \mu_s \phi_s + \omega_s \phi_s^2 + g_s (\nabla\phi_s)^2 \quad (IV-5)$$

$$\omega(\phi) = f(\phi) - \mu\phi$$

donde:  $\phi = \phi(r)$  es el perfil del parámetro de orden.

$\phi_s$  es el valor del parámetro  $\phi$  en la superficie de la esfera sólida ( $r = R_s$ ).

$\phi_o$  es el valor del parámetro  $\phi$  en el bulto ( $r = \infty$ ).

$\mu$  es el potencial químico

$\Phi(\phi_s)$  es el potencial de contacto que es la contribución al potencial  $\Omega$  de la interacción entre el sólido y el agua.

$\mu_s$ ,  $\omega_s$  y  $g_s$  son constantes que dependen de las propiedades de la partícula sólida.

**FALTA  
PAGINA**

**26**

$$\frac{\delta \Omega(\phi)}{\delta \phi(r)} = 0 \quad (\text{IV-8})$$

La variación de  $\Omega$  con respecto a la variación de  $\phi$ , es la *derivada funcional* de  $\Omega$  con respecto a  $\phi$ . Aplicándola a la ecuación IV-4 y sustituyendo en IV-8, se obtiene la ecuación de Euler-Lagrange\*:

$$\frac{df}{d\phi} - \mu - \frac{1}{2} \frac{dA(\phi)}{d\phi} (\nabla\phi)^2 - A(\phi)\nabla^2\phi - \frac{B}{2} \nabla^4\phi = 0 \quad (\text{IV-9})$$

con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\begin{aligned} \mu_s + 2\omega_s\phi_s - A(\phi_s)\nabla\phi_s - \frac{B}{2}\nabla^3\phi_s &= 0 \\ 2g_s\nabla\phi_s + \frac{B}{2}\nabla^3\phi_s &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV-10})$$

y

$$\begin{aligned} B\left(\frac{d^3}{dr^3}(\phi_w(R_1)) - \frac{d^3}{dr^3}(\phi_m(R_1))\right) + (A_w - A_m)\frac{d\phi(R_1)}{dr} &= 0 \\ B\left(\frac{d^3}{dr^3}(\phi_m(R_2)) - \frac{d^3}{dr^3}(\phi_o(R_2))\right) + (A_m - A_o)\frac{d\phi(R_2)}{dr} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IV-11})$$

Por la forma de la ecuación diferencial IV-9, se sabe que la solución para la parte homogénea debe tener la siguiente forma:

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^n C_i \frac{1}{r} e^{k_i r}$$

que es la combinación lineal de las soluciones dadas por las raíces de la ecuación característica:

$$\lambda_j - A_j k_j^2 - \frac{B}{2} k_j^4 = 0 \quad \text{con } j = w, m, o$$

La solución particular es:

$$\phi_p = \phi_j^0 + \frac{\mu}{\lambda_j}$$

Los valores de  $\lambda_j$ ,  $A_j$  y  $B$  que se utilizaron en este estudio son:

\* Ver apéndice

$$\lambda = \begin{cases} 8.0 & \text{para la fase acuosa (w)} \\ 2 & \text{para la fase intermedia (m)} \\ 8.0 & \text{para la fase orgánica (o)} \end{cases}$$

$$A = \begin{cases} 4.6 & \text{para la fase acuosa (w)} \\ -4.5 & \text{para la fase intermedia (m)} \\ 4.6 & \text{para la fase orgánica (o)} \end{cases}$$

$$B = -2$$

Con los cuales se obtuvieron soluciones con las siguientes formas:

$$\phi_w(r) = C_1 \frac{e^{k_{w1}r}}{r} + C_2 \frac{e^{k_{w2}r}}{r} + C_3 \frac{e^{-k_{w1}r}}{r} + C_4 \frac{e^{-k_{w2}r}}{r} + C_5 \quad \text{para } R_1 < r < R_2$$

$$\phi_m(r) = C_6 \text{sen}(k_{m1}r) + C_7 \text{sen}(k_{m2}r) + C_8 \text{cos}(k_{m1}r) + C_9 \text{cos}(k_{m2}r) + C_{10} \quad \text{para } R_1 < r < R_2$$

$$\phi_o(r) = C_{11} \frac{e^{-k_{o1}r}}{r} + C_{12} \frac{e^{-k_{o2}r}}{r} + C_{13} \quad \text{para } r > R_2$$

$C_5$ ,  $C_{10}$  y  $C_{13}$  son constantes que toman en cuenta a los términos independientes de la ecuación de Euler-Lagrange. El resto de las constantes son desconocidas incluyendo los valores de  $R_1$  y  $R_2$ . Para calcularlas, se puede construir un sistema de ecuaciones usando las condiciones a la frontera (ecuaciones IV-10 y IV-11) y las siguientes relaciones adicionales:

Criterio de  $\phi_1$  y  $\phi_2$

$$\phi_w(R_1) = \phi_1$$

$$\phi_m(R_1) = \phi_1$$

$$\phi_m(R_2) = \phi_2$$

$$\phi_o(R_2) = \phi_2$$

Criterio de primeras derivadas

$$\frac{d\phi_w(R_1)}{dr} = \frac{d\phi_m(R_1)}{dr}$$

$$\frac{d\phi_m(R_2)}{dr} = \frac{d\phi_a(R_2)}{dr}$$

Criterio de segundas derivadas

$$\frac{d^2\phi_w(R_1)}{dr^2} = \frac{d^2\phi_m(R_1)}{dr^2}$$

$$\frac{d^2\phi_m(R_2)}{dr^2} = \frac{d^2\phi_a(R_2)}{dr^2}$$

El sistema de ecuaciones es no lineal gracias a las incógnitas  $R_1$  y  $R_2$ . Para resolverlo hace una suposición para los valores de  $R_1$  y  $R_2$  utilizando las ecuaciones IV-11 como funciones error con lo cual el sistema se vuelve lineal y permite calcular las constantes  $C_i$ . Si el perfil  $\phi(r)$  no cumple con las condiciones de las ecuaciones IV-11, la suposición de  $R_1$  y  $R_2$  es incorrecta. Debemos suponer otros valores para  $R_1$  y  $R_2$  hasta que las condiciones se cumplan. Una vez que tenemos el perfil solución, podemos calcular el valor del potencial  $\Omega$ .

Cada caso de la figura IV-3, tiene un valor de  $\Omega$  diferente. El sistema cuyo valor de  $\Omega$  sea menor será el sistema estable.

Variando las constantes  $R_1$ ,  $\mu_*$ ,  $\omega_*$  y  $g_*$ , podemos obtener diagramas de fases en los que se observe qué fases pueden presentarse según las propiedades de las partículas, así como también un diagrama de  $R_1$  contra  $R_2$  para comprobar que, al igual que en el caso de agua-vapor, /no es infinito para valores de  $R_2$  finitos.

## Capítulo V. Resultados

### 1 La gráfica $f(\phi)$ contra $\phi$ .

Las constantes que le dan a  $f(\phi)$  el comportamiento de la figura IV-1 son:  $\lambda_w = 4$ ;  $\lambda_m = 1$ ;  $\lambda_o = 4$ ;  $f_o = 1.48$ ;  $\phi_w^o = -2$ ;  $\phi_o^o = 1$ . Con los cuales podemos calcular el valor de  $\phi$  en las intersecciones de las parábolas. De las cuatro intersecciones que hay, sólo nos interesan dos, para el caso de la ecuación IV-6, nos interesa la intersección con  $\phi$  más grande y, en la ecuación IV-7, la intersección con  $\phi$  más chica.

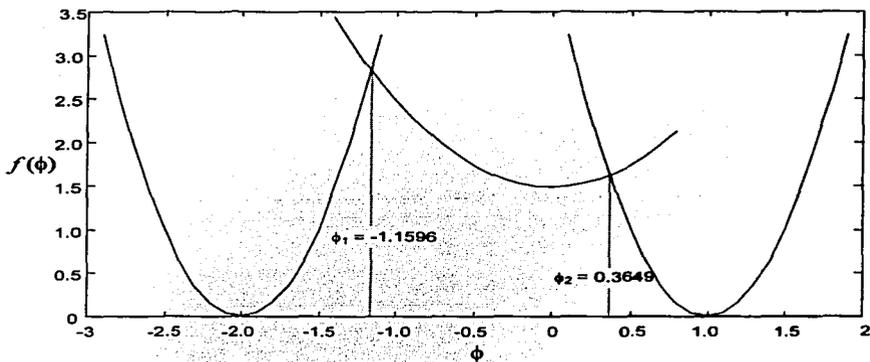


Fig. V-1 Gráfica de la contribución local a la densidad de la energía libre de Helmholtz- $f$  contra el parámetro de orden  $\phi$ .

## 2 El perfil $\phi(r)$ .

Una vez que hemos calculado  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , podemos comenzar el proceso iterativo para encontrar  $R_1$ ,  $R_2$  y el perfil  $\phi(r)$ . Para cada variación de los valores  $\mu_s$ ,  $\omega_s$  y  $g_s$ , tendremos un perfil diferente. Los valores de  $\phi_1$  y  $\phi_2$  no varían dado a que la forma de  $f$  no la modificamos. Los que cambian son los valores de  $R_1$  y  $R_2$ .

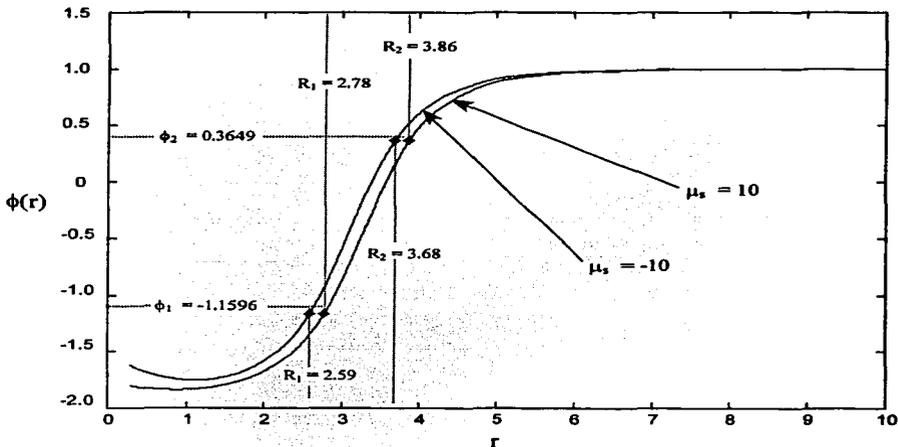


Fig. V-2 Perfiles del parámetro  $\phi(r)$  contra el radio para dos valores distintos de  $\mu_s$ .

### 3 Diagrama de fases

Con el perfil solución  $\Phi(r)$  podemos calcular  $\Omega$  para cada uno de los casos supuestos en la figura IV-3. El que menor valor de  $\Omega$  tenga será el estado estable. Al variar las propiedades de la partícula  $R_p$ ,  $\mu_s$ ,  $\omega_s$  y  $g_s$ , el valor de  $\Omega$  también cambia, por lo que podemos encontrar transiciones de mojado que separan zonas en las que alguno de los tres estados es el estable.

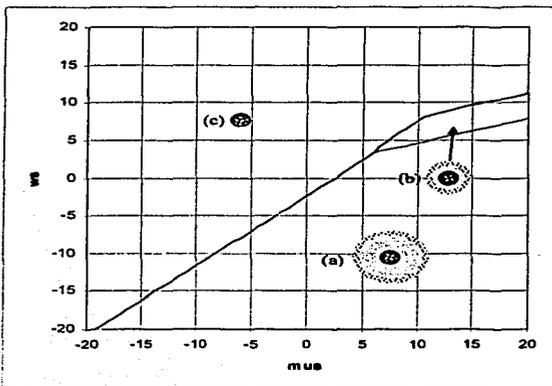


Fig. IV-3 Diagrama de fases en función de  $\mu$ ,  $\omega$ ,  $a$ ,  $R_p = 0.5$  y  $g_s = 6$ . a) Zona de partícula mojada de agua y sumergida en aceite.  $2.1 < l_w < 4$ . b) Zona de partícula mojada por una capa delgada de agua y sumergida en aceite.  $0.4 < l_w < 1.5$ . c) Zona de partícula mojada de aceite.

En la gráfica de la figura IV.3 podemos ver que existen cuatro zonas. La zona (a) corresponde al estado en el que el agua moja a la partícula. En este estado el sólido se encuentra envuelto por una capa de agua relativamente gruesa y luego por otra capa delgada de la fase intermedia. Más allá de estas capas se encuentra el aceite en el que esta sumergida la partícula. El espesor de la capa de agua en esta zona tiene un rango de 2.1 a 4. La zona (b) corresponde a un estado parecido al de la zona (a) excepto por el espesor de la capa de agua que en este caso es mucho más pequeño. En esta zona el rango del espesor es  $0.4 < l_w < 1.5$ . La zona (c) corresponde al estado en el que el aceite es la fase que moja a la partícula y la única que la envuelve.

Los estados de las zonas (a) y (b) se asemejan al de una emulsión de micelas esféricas. Este hecho nos indica que a pesar de que la mezcla inicial no es capaz de formar una emulsión, al agregar las partículas sólidas se puede inducir la formación de micelas creando así una emulsión estable.

Los perfiles  $\phi(r)$  para partículas en las zonas (a) y (b) tienen en general la siguiente forma.

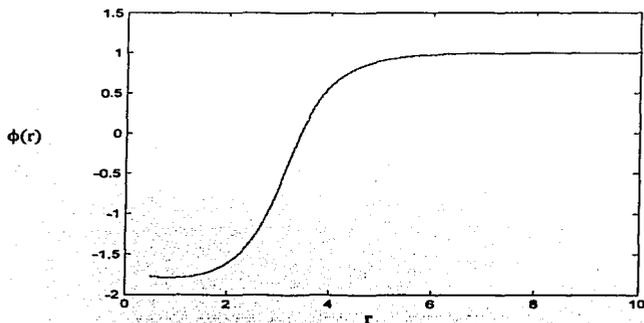


Fig. V-5 Perfil  $\phi(r)$  de la partícula mojada de agua y sumergida en aceite (zona a),  $w_s = 6$ ,  $m_{us} = 10$ ,  $g_r = 6$ ,  $R_D = 0.5$ .

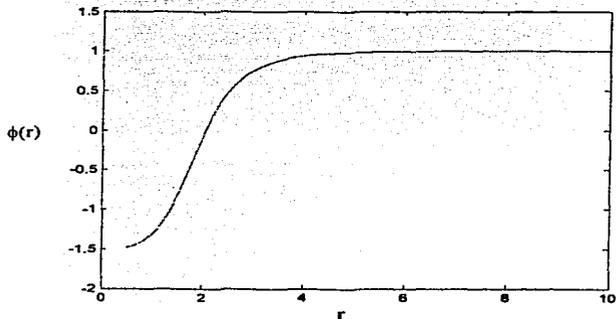


Fig. V-5 Perfil  $\phi(r)$  de la partícula mojada de agua y sumergida en aceite (zona b),  $w_s = 6$ ,  $m_{us} = 10$ ,  $g_r = 6$ ,  $R_D = 0.5$ .

En la zona (c) las partículas están sumergidas en aceite sin ninguna otra fase a su alrededor. Es posible que una partícula de éstas sea capaz de desestabilizar completamente a una microemulsión induciendo así su destrucción.

El perfil  $\phi(r)$  para una partícula en esta zona tiene en general la siguiente forma.

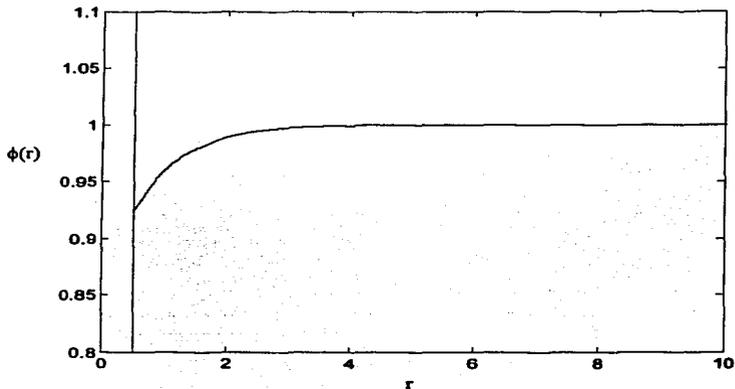


Fig.V-5 Perfil aceite  $w_s = 5$ ,  $mms = -5$ ,  $g_s = 6$ ,  $R_p = 0.5$

### 3 La variación de $L_w$

Otro comportamiento del sistema que podemos explorar es la variación del espesor de la capa de agua que moja a la esfera en función del tamaño de ésta. En los siguientes diagramas podemos ver este comportamiento.

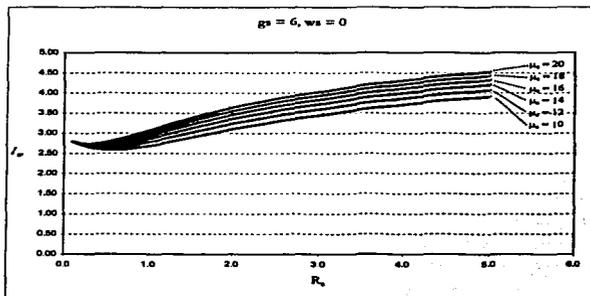


Fig.V-4 Gráfica del espesor de la capa de agua que moja al sólido ( $L_w$ ) contra el radio del sólido esférico a diferentes valores de  $\mu_s$  y a  $\omega_s = 0$  y  $g_s = 6$ .

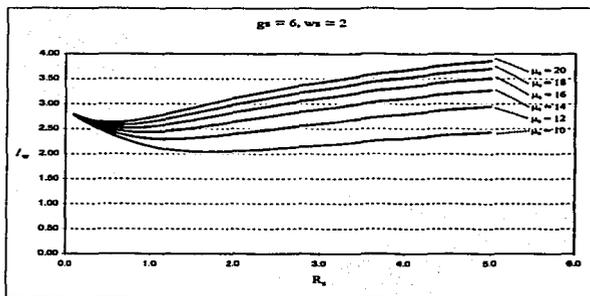


Fig.V-5 Gráfica del espesor de la capa de agua que moja al sólido ( $L_w$ ) contra el radio del sólido esférico a diferentes valores de  $\mu_s$  y a  $\omega_s = 2$  y  $g_s = 6$ .

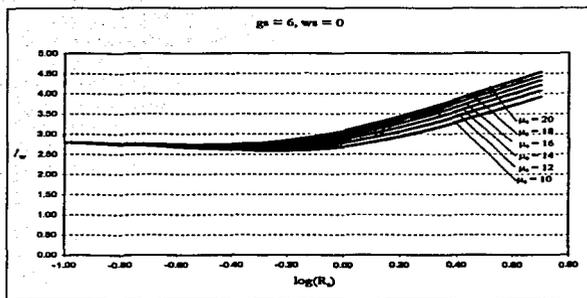


Fig. V-5 Gráfica del espesor de la capa de agua que moja al sólido ( $l_w$ ) contra el logaritmo del radio del sólido esférico a diferentes valores de  $\mu$ , y a  $\omega = 0$  y  $g_s = 6$ .

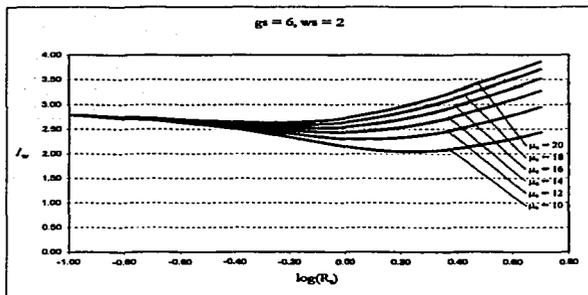


Fig. V-6 Gráfica del espesor de la capa de agua que moja al sólido ( $l_w$ ) contra el logaritmo del radio del sólido esférico a diferentes valores de  $\mu$ , y a  $\omega = 2$  y  $g_s = 6$ .

De las figuras anteriores, podemos encontrar varios fenómenos interesantes: a) Para radios muy pequeños, el espesor de la capa de mojado es el mismo sin importar los valores de  $\mu$ , y  $\omega$ ; b) El espesor de la capa tiene un mínimo y es afectado considerablemente por el valor de  $\omega$ , y de manera menos importante por  $\mu$ ; c) Al aumentar el tamaño de la esfera sólida el espesor de

la capa de mojado atraviesa un mínimo y comienza a aumentar de manera proporcional al logaritmo del radio de la esfera. Este mínimo sugiere la existencia de contribuciones de la curvatura espontánea a la formación de micelas. d) El comportamiento logarítmico mencionado se favorece conforme aumenta  $\mu$ , y disminuye  $\omega_s$ .

## Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar, para una mezcla de agua, aceite y tensoactivo capaz de formar una microemulsión metaestable, lo siguiente:

- Si a la mezcla se le agregan partículas sólidas esféricas con ciertas propiedades, éstas pueden ser mojadas por agua o por aceite.
- Las partículas pueden favorecer la formación de una emulsión agua-en aceite de micelas esféricas estable.
- Si aumentamos el tamaño de una esfera mojada de agua y sumergida en aceite, el espesor de la capa de agua aumenta de manera logarítmica para esferas muy grandes.
- El mojado de la esfera por agua es favorecido por valores del parámetro  $\omega$ , negativos y por valores de  $\mu$ , grandes y positivos.
- La variación del espesor de la capa de mojado para radios de partícula pequeños, sugiere la existencia de contribuciones de la curvatura espontánea para la formación de micelas.

## Bibliografía

1. Bakker G., "Kapillarität und Oberflächenspannung", *Hanbuch der Experimentalphysik*, vol. 6, cap. 10, Akad. Verlags., Leipzig (1928).
2. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, vol 36, No. 397 (1940).
3. Helfrich W., *Z. Naturforsch.* **28c**, 693 (1973).
4. Leon M. Prince, "Microemulsions. Theory and Practice", Academic Press Inc., 1977.
5. J.W.Cahn, *J. Chem. Phys.* vol.66, pag. 3667 (1977).
6. Maurice Bourrel and Robert S. Schechter, "Microemulsions and Related Systems", *Surfactant Science Series*, Vol 30.
7. White Robert M. & Geballe Theodore H., "Long Range Order in Solids", *Solid State Physics*, suplement 15, Academic Press, Inc., 1979.
8. Landau L. D. & Lifschitz E.M., "Statistische Physik", Academic, Berlin, 1979.
9. Th. F. Tadros, "Surfactants", Academic Press Inc 1984.
10. Herbert B. Callen, "Thermodynamics and introduction to thermostatics", 2<sup>o</sup>ed. Wiley 1985.
11. Robledo A., "Statistical Mechanical models for miscelar solutions and Microemulsions", Instituto de Física UNAM, 1987.
12. Holyst R. & Poniewierski A., "Wetting on Spherical Surface", *Physical Review B*, vol. 36, no. 10, 1<sup>o</sup> de Octubre, 1987.
13. Gefland Martín P. & Lipowsky Reinhard, "Wetting on Cylinders and Spheres". *Physical Review B*, vol. 36, no. 16, diciembre 1987.
14. Milton J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley and sons, 1989.
15. Safran Samuel A., "Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes", Addison-Wesley, The Advanced Book Program, 1994.
16. Debenedetti Pablo G., "Metastable Liquids: Concepts and Principles", 1<sup>o</sup>ed. Princeton 1996.
17. Bieker T. & Dietrich S., "Wetting of Curved Surfaces", *Fachbereich Physik, Bergische Universität, Gesamthochschule Wuppertal*, julio 1997.
18. Manzano R. Ana Ligia, "Descomposición Espinodal en Sistemas Microemulsión-Agua.", tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, 1997.
19. Padilla M. Kira, "Teoría de Funcionales de la Densidad para la Nucleación Gas-Líquido sobre una partícula de Aerosol.", tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, 1999.
20. Varea C. & Robledo A., "Fluctuations and Instabilities of Model Amphiphile Interfaces",

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

**Apéndice I. Ecuación de Euler-Lagrange a partir de la derivada funcional del gran potencial del conjunto canónico.**

La forma del gran potencial propuesto en el capítulo III es la siguiente:

$$\Omega(\phi) = \int \left[ \omega(\phi) - \omega(\phi_0) + \frac{A(\phi)}{2} (\nabla\phi)^2 - \frac{B}{4} (\nabla^2\phi)^2 \right] dV + \int \Phi(\phi_s) dS \quad (\text{AI-1})$$

Cuando el sistema es estable, nos encontramos en un mínimo de  $\Omega(\phi)$ , por lo tanto:

$$\delta\Omega = \Omega(\phi + \delta\phi) - \Omega(\phi) = 0,$$

donde  $\delta\phi$  es un cambio muy pequeño de la función  $\phi$ .

Dada la forma de  $\delta\Omega$ , debemos arreglarla para que quede como sigue:

$$\delta\Omega = \int G_1(\phi) \delta\phi dV + \int G_2(\phi) \delta\phi dS = 0 \quad (\text{AI-2})$$

donde

$$G_i(\phi) = \frac{\delta\Omega_i}{\delta\phi} = 0$$

Para simplificar la deducción de la forma de AI-2, la haremos por partes.

a) La integral de volumen:

Sea

$$\Omega_1(\phi) = \int [\omega(\phi) - \omega(\phi_0)] dV$$

$$\Omega_1(\phi) = \int [f(\phi) - \mu\phi - f(\phi_0) + \mu\phi_0] dV$$

y

$$\Omega_1(\phi + \delta\phi) = \int [\omega(\phi + \delta\phi) - \omega(\phi_0)] dV$$

$$\Omega_1(\phi + \delta\phi) = \int [f(\phi + \delta\phi) - \mu\phi - \mu\delta\phi - f(\phi_0) + \mu\phi_0] dV$$

entonces,

$$\delta\Omega_1 = \int \left[ \left( \frac{f(\phi + \delta\phi) - f(\phi)}{\delta\phi} \right) \delta\phi - \mu \delta\phi \right] dV$$
$$\delta\Omega_1 = \int \left( \frac{df}{d\phi} - \mu \right) \delta\phi dV \quad (\text{AI-3})$$

Sea

$$\Omega_2(\phi) = \int \frac{A(\phi)}{2} (\nabla\phi)^2 dV$$

y

$$\Omega_2(\phi + \delta\phi) = \int \frac{A(\phi + \delta\phi)}{2} (\nabla(\phi + \delta\phi))^2 dV$$
$$\Omega_2(\phi + \delta\phi) = \int \frac{A(\phi + \delta\phi)}{2} ((\nabla\phi)^2 + 2\nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi + (\nabla\delta\phi)^2) dV$$

Haciendo una expansión de  $A(\phi + \delta\phi)$  y despreciando  $(\nabla\delta\phi)^2$ , podemos escribir

$$A(\phi + \delta\phi) \approx A(\phi) + \frac{dA(\phi)}{d\phi} \delta\phi$$
$$\Omega_2(\phi + \delta\phi) = \int \frac{1}{2} \left( A(\phi) + \frac{dA(\phi)}{d\phi} \delta\phi \right) ((\nabla\phi)^2 + 2\nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi) dV$$

con

$$\left( \frac{dA(\phi)}{d\phi} \delta\phi \right) (2\nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi) \approx 0$$

entonces,

$$\delta\Omega_2 = \int \left[ A(\phi) \nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi + \frac{1}{2} \frac{dA(\phi)}{d\phi} \delta\phi (\nabla\phi)^2 \right] dV \quad (\text{AI-4})$$

Con un poco de álgebra, podemos escribir la expresión AI-4 como

$$A(\phi) \nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi = \nabla \cdot (A(\phi) \nabla\phi \delta\phi) - \nabla \cdot (A(\phi) \nabla\phi) \delta\phi$$

con

$$\nabla \cdot (A(\phi) \nabla \phi) \delta \phi = \left( A(\phi) \nabla^2 \phi + \frac{dA(\phi)}{d\phi} (\nabla \phi)^2 \right) \delta \phi$$

La expresión A-4 queda:

$$\delta \Omega_2 = \int \left[ \nabla \cdot (A(\phi) \nabla \phi \delta \phi) - A(\phi) \nabla^2 \phi \delta \phi - \frac{1}{2} \frac{dA(\phi)}{d\phi} (\nabla \phi)^2 \delta \phi \right] dV \quad (\text{AI-5})$$

Sea

$$\Omega_3(\phi) = \int -\frac{B}{4} (\nabla^2 \phi)^2 dV$$

y

$$\Omega_3(\phi + \delta \phi) = \int -\frac{B}{4} (\nabla^2(\phi + \delta \phi))^2 dV$$

$$\Omega_3(\phi + \delta \phi) = \int -\frac{B}{4} [(\nabla^2 \phi)^2 + 2\nabla^2 \phi \nabla^2 \delta \phi + (\nabla^2 \delta \phi)^2] dV$$

entonces, despreciando  $(\nabla^2 \delta \phi)^2$ ,

$$\delta \Omega_3 = \int -\frac{B}{2} \nabla^2 \phi \nabla^2 \delta \phi dV \quad (\text{AI-6})$$

Como,

$$(\nabla^2 \phi \nabla^2 \delta \phi) = \nabla \cdot (\nabla^2 \phi \nabla \delta \phi) - \nabla(\nabla^2 \phi) \cdot \nabla \delta \phi$$

y

$$\nabla(\nabla^2 \phi) \cdot \nabla \delta \phi = \nabla \cdot (\nabla(\nabla^2 \phi) \delta \phi) - (\nabla^4 \phi) \delta \phi$$

entonces:

$$\delta \Omega_3 = \int -\frac{B}{2} [\nabla \cdot (\nabla^2 \phi \nabla \delta \phi) - \nabla \cdot (\nabla(\nabla^2 \phi) \delta \phi) + (\nabla^4 \phi) \delta \phi] dV \quad (\text{AI-7})$$

La parte de la integral de volumen queda como sigue:

$$\delta\Omega_1 + \delta\Omega_2 + \delta\Omega_3 = \iiint \left( \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} - \mu \right) \delta\phi + \nabla \cdot (A(\phi) \nabla \phi \delta\phi) - \left( A(\phi) \nabla^2 \phi + \frac{1}{2} \frac{dA(\phi)}{d\phi} (\nabla \phi)^2 \right) \delta\phi - \frac{B}{2} [\nabla \cdot (\nabla^2 \phi \nabla \delta\phi) - \nabla \cdot (\nabla (\nabla^2 \phi) \delta\phi) + (\nabla^4 \phi) \delta\phi] \right) dV \quad (\text{AI-8})$$

Ya hemos reexpresado todos los términos de la integral de volumen de manera que nos permita factorizar el diferencial  $\delta\phi$  en algunos de ellos. Pero aun quedan los términos en los que se aplica una divergencia al gradiente de  $\delta\phi$  o a un vector multiplicado por  $\delta\phi$  que necesitan de un mayor tratamiento. Mediante el teorema de Gauss podemos integrar estos términos e introducirlos a una integral de superficie.

$$\iiint \nabla \cdot F dV = \iint F \cdot dS$$

entonces, por Gauss:

$$\delta\Omega_{11} = \iint \left( \nabla \cdot (A(\phi) \nabla \phi \delta\phi) - \frac{B}{2} [\nabla \cdot (\nabla^2 \phi \nabla \delta\phi) - \nabla \cdot (\nabla (\nabla^2 \phi) \delta\phi)] \right) dV = \iint \left( A(\phi_s) \nabla \phi_s \delta\phi_s - \frac{B}{2} [\nabla^2 \phi_s \nabla \delta\phi_s - \nabla (\nabla^2 \phi_s) \delta\phi_s] \right) \cdot dS$$

b) Para la integral de superficie.

Sea

$$\Omega_{12}(\phi_s) = \int \Phi(\phi_s) dS$$

con

$$\int \Phi(\phi_s) dS = \int [\mu_s \phi_s + \omega_s \phi_s^2 + g_s (\nabla \phi_s)^2] dS$$

y

$$\Omega_{12}(\phi_s + \delta\phi_s) = \int \Phi(\phi_s + \delta\phi_s) dS$$

con

$$\int \Phi(\phi_s + \delta\phi_s) dS = \int [\mu_s \phi_s + \mu_s \delta\phi_s + \omega_s (\phi_s^2 + 2\phi_s \delta\phi_s + \delta\phi_s^2) + g_s (\nabla \phi_s + \nabla \delta\phi_s)^2] dS$$

entonces, despreciando  $\delta\phi_1^2$  y  $\nabla\delta\phi_1^2$ ,

$$\delta\Omega_{12} = \int (\mu_1 \delta\phi_1 + 2\omega_1 \phi_1 \delta\phi_1 + 2g_1 \nabla\phi_1 \cdot \nabla\delta\phi_1) dS \quad (\text{AI-9})$$

Con el tratamiento anterior, la forma del cambio diferencial del gran potencial queda como sigue:

$$\delta\Omega = \int \left( \frac{\partial f}{\partial \phi} - \mu - A(\phi) \nabla^2 \phi - \frac{1}{2} \frac{dA(\phi)}{d\phi} (\nabla\phi)^2 - \frac{B}{2} (\nabla^4 \phi) \right) \delta\phi dV + \int (\mu_1 + 2\omega_1 \phi_1) \delta\phi_1 dS + \int \left( A(\phi_1) \nabla\phi_1 + \frac{B}{2} \nabla(\nabla^2 \phi_1) \right) \delta\phi_1 \cdot dS + \int 2g_1 \nabla\phi_1 \cdot \nabla\delta\phi_1 dS - \int \frac{B}{2} \nabla^2 \phi_1 \cdot \nabla\delta\phi_1 \cdot dS = 0$$

De esta expresión obtenemos la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} - \mu - A(\phi) \nabla^2 \phi - \frac{1}{2} \frac{dA(\phi)}{d\phi} (\nabla\phi)^2 - \frac{B}{2} (\nabla^4 \phi) = 0 \quad (\text{AI-10})$$

Con sus condiciones a la frontera cuando  $r = R_s$

$$\int (\mu_1 + 2\omega_1 \phi_1) \delta\phi_1 dS + \int \left( A(\phi_1) \nabla\phi_1 + \frac{B}{2} \nabla(\nabla^2 \phi_1) \right) \delta\phi_1 \cdot dS = 0$$

$$\mu_1 + 2\omega_1 \phi_1 - A(\phi_1) \nabla\phi_1 - \frac{B}{2} \nabla(\nabla^2 \phi_1) = 0 \quad (\text{AI-11})$$

y

$$\int 2g_1 \nabla\phi_1 \cdot \nabla\delta\phi_1 dS - \int \frac{B}{2} \nabla^2 \phi_1 \cdot \nabla\delta\phi_1 \cdot dS = 0$$

$$2g_1 \nabla\phi_1 + \frac{B}{2} \nabla^2 \phi_1 = 0 \quad (\text{AI-12})$$

La derivada de  $A(\phi)$  con respecto a  $\phi$  cuando  $r = R_1$  o cuando  $r = R_2$  es infinita porque  $A(\phi)$  es discontinua en esos dos puntos.

Sea

$$H(z - z_0) = \begin{cases} 0 & \text{para } z < z_0 \\ 1 & \text{para } z > z_0 \end{cases}$$

entonces

$$\frac{dH(z - z_0)}{dz} = \delta(z - z_0)$$

A la función  $H(z - z_0)$  se le conoce como la función de Hevyside y a su derivada como la delta de Dirac y las podemos emplear para tratar a la función  $A(\phi)$ :

Sean

$$H_1(\phi - \phi_1) = \begin{cases} 0 & \text{para } \phi < \phi_1 \\ 1 & \text{para } \phi_1 < \phi < \phi_2 \end{cases}$$
$$H_2(\phi - \phi_2) = \begin{cases} 0 & \text{para } \phi_1 < \phi < \phi_2 \\ 1 & \text{para } \phi > \phi_2 \end{cases}$$

entonces

$$A(\phi) = (A_m - A_w)H_1(\phi - \phi_1) + (A_o - A_m)H_2(\phi - \phi_2) + A_w$$

y

$$\frac{dA(\phi)}{d\phi} = (A_m - A_w)\delta_1(\phi - \phi_1) + (A_o - A_m)\delta_2(\phi - \phi_2) \quad (\text{AI-13})$$

La derivada de  $A(\phi)$  con respecto a  $\phi$  es cero para toda  $\phi$  excepto  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , por lo que  $\delta_1$  existe sólo cuando  $\phi = \phi_1$  y  $\delta_2$  cuando  $\phi = \phi_2$ .

Sustituyendo la derivada de  $A(\phi)$  con respecto a  $\phi$  en la ecuación de Euler-Lagrange, tenemos, para  $\phi = \phi_1$ :

$$2\lambda_w(\phi - \phi_w^0) - \mu - A_w \nabla^2 \phi - \frac{B}{2}(\nabla^4 \phi) = \frac{1}{2}(A_m - A_w)(\nabla \phi)^2 \delta_1(\phi - \phi_1) \quad (\text{AI-14})$$

Para que la igualdad se cumpla, necesitamos una delta de Dirac del lado izquierdo de la ecuación. El único lugar de donde puede provenir es de la derivada de mayor grado que se le

aplica a  $\phi$ , esto es la cuarta derivada de  $\phi$  con respecto a  $r$ . Esto significa que la tercera derivada de  $\phi$  con respecto a  $r$  es discontinua.

Por definición:

$$f(\phi) = \int_{R_1-\epsilon}^{R_1+\epsilon} \delta(\phi - \phi_1) d\phi = 1$$

Al aplicar la misma integral a la ecuación AI-14 tenemos:

$$\int_{R_1-\epsilon}^{R_1+\epsilon} \left[ 2\lambda_w(\phi - \phi_w^0) - \mu - A_w \nabla^2 \phi - \frac{B}{2} (\nabla^4 \phi) \right] dr = \int_{R_1-\epsilon}^{R_1+\epsilon} \frac{1}{2} (A_m - A_w) (\nabla \phi)^2 \delta_1(\phi - \phi_1) dr$$

Al evaluar la integral del lado izquierdo, el único término que no se elimina es el de la tercera derivada de  $\phi$  con respecto a  $r$ .

$$\int_{R_1-\epsilon}^{R_1+\epsilon} \left[ 2\lambda_w(\phi - \phi_w^0) - \mu - A_w \nabla^2 \phi - \frac{B}{2} (\nabla^4 \phi) \right] dr = -\frac{B}{2} \left[ \left( \frac{d^3 \phi}{dr^3} \right)_{R_1+\epsilon} - \left( \frac{d^3 \phi}{dr^3} \right)_{R_1-\epsilon} \right]$$

Del lado derecho hacemos un cambio de variable para que la integral quede en términos de  $f$  y que la delta pueda ser igualada a uno.

$$\frac{1}{2} (A_m - A_w) \int_{R_1-\epsilon}^{R_1+\epsilon} \left( \frac{d\phi}{dr} \right)^2 \delta_1(\phi - \phi_1) dr = \frac{1}{2} (A_m - A_w) \int_{R_1-\epsilon}^{R_1+\epsilon} \left( \frac{d\phi}{dr} \right) \delta_1(\phi - \phi_1) d\phi = \frac{1}{2} (A_m - A_w) \left( \frac{d\phi}{dr} \right)_{R_1}$$

Finalmente obtenemos nuestra condición a la frontera cuando  $r = R_1$ :

$$B \left( \frac{d^3}{dr^3} (\phi_w(R_1)) - \frac{d^3}{dr^3} (\phi_m(R_1)) \right) + (A_w - A_m) \frac{d\phi(R_1)}{dr} = 0 \quad (\text{AI-15})$$

Siguiendo el mismo procedimiento para  $r = R_2$ , obtenemos la otra condición de las ecuaciones III-11.

$$B \left( \frac{d^3}{dr^3} (\phi_m(R_2)) - \frac{d^3}{dr^3} (\phi_o(R_2)) \right) + (A_m - A_o) \frac{d\phi(R_2)}{dr} = 0 \quad (\text{AI-16})$$