

92  
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA  
DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL EN  
SISTEMAS MICROEMULSIÓN-AGUA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

ANA LIGIA MANZANO RUIZ



MÉXICO, D.F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:**

**PRESIDENTE:** Dr. JESUS GRACIA FADRIQUE.

**VOCAL:** Dra. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN.

**SECRETARIO:** Dra. CARMEN VAREA GILABERT.

**1er. SUPLENTE:** Dr. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

**2do. SUPLENTE:** Prof. AMANDO JOSE PADILLA RAMIREZ.

**LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**  
INSTITUTO DE FÍSICA. UNAM

**ASESOR:**

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Carmen Varea Gilabert.

**SUSTENTANTE:**

  
\_\_\_\_\_  
Ana Ligia Manzano Ruiz.

**Vivimos tan rápido que  
dejamos el alma atrás; creo que  
deberíamos esperarla.**

**Jorge Luis Borges**

**Dedico esta Tesis**

**A mi Mamá porque gracias a tu amor, confianza y apoyo me fué posible alcanzar esta meta.**

**A Rul por ser el guía en mi camino.**

**A Jimena, Octavio y Raúl por lo que me han enseñado y por su gran cariño.**

**A Juanjo por ser quien eres.**

## **Agradecimientos**

**A la Doctora Varea por darme una visión diferente.**

**A todos los Profesores que colaboraron con mi  
formación.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México.**

**A mis amigos Marco, Maru, Lilian, Oscarito, Mosh,  
Mik's, Misael, Bollo, Carol, Angel, Casandra, Marce,  
Marci, Pepe, Chucho.**

**A Pepe por el gran apoyo.**

# ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN.	1
<b>CAPÍTULO 1. MICROEMULSIONES</b>	
1.1 Tensoactivos.	3
1.2 Estructura y termodinámica de las microemulsiones.	6
1.2.1 Introducción.	6
1.2.2 Estructura.	7
1.2.3 Equilibrio de fases.	9
1.3 Técnicas de caracterización.	11
1.4 Aplicaciones.	15
<b>CAPÍTULO 2. DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL</b>	
2.1 Introducción.	18
2.2 Diagramas de fase, transiciones de fase y orden de transición.	18
2.3 Estados estables y metaestables.	21
2.4 Cinética de transición de fases.	24
2.5 Descomposición espinodal.	27
2.5.1 Teoría linealizada de Cahn.	35
<b>CAPÍTULO 3. MODELO MECÁNICO-ESTADÍSTICO PARA UNA MICROEMULSIÓN.</b>	
3.1 Introducción.	38
3.2 Modelo de Ginzburg-Landau.	39
3.2.1 Funcional de la energía libre.	40
3.2.2 Funciones $g(\phi)$ y $f(\phi)$ .	42

---

	<u>Índice.</u>
3.2.3 Factor de estructura.	44
3.3 Nuestro modelo.	48
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.	52
CONCLUSIONES.	68
BIBLIOGRAFÍA.	70



## INTRODUCCIÓN.

La estabilidad termodinámica de un sistema binario puede verse afectada por variaciones en algún parámetro del mismo, como son la concentración y la temperatura. Estas fluctuaciones en temperatura o composición, dependiendo de su longitud y/o amplitud de onda, pueden llevar al sistema hasta un punto de metaestabilidad o de inestabilidad, o bien puede ser que el sistema se relaje a su estado de equilibrio original; la curva que separa a los estados inestables de los metaestables se conoce como curva espinodal.

Cuando estas fluctuaciones crecen lo suficiente en amplitud de onda, ocurre el fenómeno de la descomposición espinodal y el sistema, inicialmente homogéneo, comienza a separarse en sus dos fases líquidas originales; esta separación de fases se presenta mediante la formación de dominios interconectados de cada una de las fases.

El objetivo de esta tesis es describir la evolución en el tiempo de un sistema microemulsión-agua el cual es subenfriado desde una región estable de una fase hasta una región de dos fases donde ocurre la descomposición espinodal. Como las microemulsiones presentan fases ordenadas en las que micelas esféricas o cilíndricas se empaacan, o fases lamelares con longitud de onda bien determinada, esperamos que la descomposición espinodal de estos sistemas tenga propiedades especiales. En este caso elegimos trabajar con la cinética de transición de fases de Cahn con parámetro de orden conservado a la cual se le acopló un funcional de energía libre del tipo Ginzburg-Landau generalizado con el que se logra una mejor descripción de las microemulsiones. Las ecuaciones se resolvieron numéricamente mediante simulaciones en computadora, ayudados por aplicaciones en *matlab*. Es conveniente mencionar que el estudio de estos sistemas por computadora nos permite describir el fenómeno de la descomposición espinodal de manera más detallada que cuando se hace de forma experimental, debido a que el fenómeno ocurre tan rápido que es difícil de apreciar a simple vista.

Para este fin la tesis se encuentra dividida en cuatro capítulos cuyo contenido se esboza a continuación:

En el capítulo 1 se habla de las características físicas generales de las microemulsiones, el equilibrio entre sus fases, las formas de identificarlas así como algunos de sus usos.

En el capítulo 2 se explica la descomposición espinodal y se expone la teoría termodinámica mediante la cual se describe este fenómeno.

En el capítulo 3 se expone, de manera detallada, el modelo de la energía libre para la microemulsión así como el modelo global con el que se realizaron los cálculos numéricos.

En el capítulo 4 se muestran y explican los resultados para las diferentes situaciones experimentales que fueron simuladas.

# CAPÍTULO 1

## MICROEMULSIONES

### 1.1 Tensoactivos.

Existen moléculas que poseen la característica de solubilizarse tanto en agua como en aceite, esto es, en uno de sus extremos exhiben un comportamiento hidrofílico y en el otro un comportamiento lipofílico. Tales moléculas con sus propiedades antagónicas, tienden a reunirse en la interfase con el fin de satisfacer sus naturalezas opuestas. Estas moléculas duales han sido denominadas tensoactivos.

Los tensoactivos se clasifican, de acuerdo con la carga iónica presente en la parte hidrofóbica cuando se disuelve en agua, como aniónicos, catiónicos, anfotéricos y no iónicos. Los tensoactivos aniónicos se caracterizan porque su parte hidrofóbica se encuentra negativamente cargada, en tanto que los aniónicos tienen un grupo hidrofóbico relativamente largo que está cargado positivamente y que comúnmente es edificado alrededor de un nitrógeno pentavalente. Los tensoactivos no iónicos son aquellos que no se ionizan en sistemas acuosos, su porción hidrofílica generalmente consta de grupos hidroxilo y/o éteres eslabonados. Los tensoactivos anfotéricos presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos, están principalmente constituidos por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternizado conteniendo un radical aniónico. Los tensoactivos entonces, son agentes de actividad superficial que emigran a una interfase tal como la interfase líquido-líquido de una emulsión o la interfase líquido-gas de una espuma.

La interfase es una zona de alta energía debido a que la distribución de fuerzas entre las moléculas del fluido no es homogénea como ocurre en el bulto de la solución. En la superficie, las moléculas se encuentran en desequilibrio debido al contacto con otra fase que tiene un tipo de atracción diferente entre sus moléculas, sin embargo, cuando se adiciona un tensoactivo, los monómeros se van

agregando uno junto a otro de manera ordenada en la superficie hasta equilibrar las diferencias energéticas quedando una parte de éstos solvatada en uno de los fluidos y la otra orientada o sumergida en la otra fase.

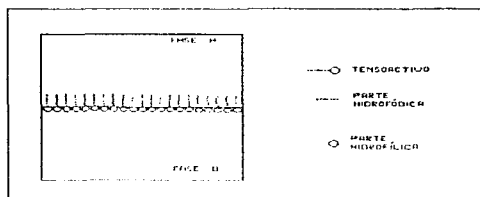
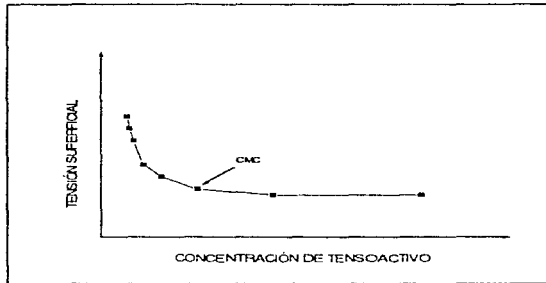


Figura 1.1. Acomodo de las moléculas de tensoactivo en la interfase de un fluido no polar (A) y otro polar (B).

Una vez saturada la interfase, la dirección energética preferencial de los tensoactivos es formar agregados moleculares en el bulto de la solución, promoviendo nuevamente un decremento energético en el sistema; este fenómeno se puede observar de diversas maneras, una de ellas se aprecia cuando al determinar la tensión superficial, ésta disminuye al incrementar la concentración de anfífilo hasta llegar a un punto donde permanece constante, este punto es conocido como concentración micelar crítica (cmc), la cual es una referencia indicativa del inicio de formación de micelas.

En el momento en que la concentración del tensoactivo sobrepasa la cmc se forman agrupaciones conocidas como micelas, estas aparecen como consecuencia de que el sistema se encuentra fuera de equilibrio, y mediante este mecanismo se estabiliza el sistema. Las micelas son grupos de moléculas de tensoactivo donde



Gráfica 1.1 Comportamiento clásico de la tensión superficial en presencia de un tensoactivo

sucede un agrupamiento de las partes de éstas, la parte hidrofílica que se encuentra en el exterior de su estructura y la parte hidrofóbica que se encuentra en el interior.



Figura 1.2 Diagrama esquemático de una micela y una micela invertida.

Si se continúa aumentando la concentración de tensoactivo se formarán agregados micelares que posteriormente formarán cristales líquidos liotrópicos de forma lamelar, hexagonal o cúbica.<sup>[1]</sup>

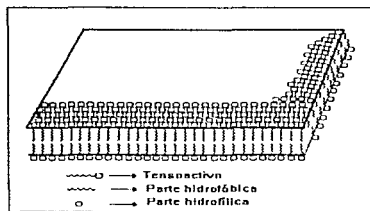


Figura 1.3 Lamela constituida por acumulación de tensoactivo.

## 1.2 Estructura y Termodinámica de las Microemulsiones.

### 1.2.1 Introducción

Desde tiempo atrás, el estudio de la microestructura y el consiguiente comportamiento de fases de las soluciones de tensoactivo y microemulsiones ha sido un tema de interés central en fisicoquímica. Las razones son diversas. Estos sistemas ofrecen modelos útiles para las membranas celulares en sistemas biológicos debido a la particular organización de sus películas interfaciales. También son importantes en la recuperación de aceite, así como en las industrias de los cosméticos y los detergentes por sus propiedades de solubilización. Otras aplicaciones, basadas en la microestructura de estos sistemas, se están desarrollando actualmente. Estas incluyen, por ejemplo, sangre artificial, catalizadores químicos y almacenaje de energía eléctrica. Finalmente, estas microemulsiones, incluso en sus versiones más simples, cuestionan a nivel conceptual, nuestro entendimiento físico de la materia condensada. Este punto debe considerarse el motivo más interesante para su estudio.

Se ha creado cierta controversia<sup>[2-4]</sup> al observar la necesidad de formular nuevos conceptos para la descripción de estos sistemas, mejor clasificados como ejemplos particulares de mezclas fluidas multicomponentes convencionales. El interés radica en el hecho de que, como ya explicamos, sus componentes, ejemplificados por agua y aceite, tienden a formar dominios con los tensoactivos, localizados en las regiones interfaciales, y porque ellos no forman una mezcla aleatoria de las especies químicas en las escalas moleculares. Las microemulsiones representan sistemas que tienden a formar dominios en el equilibrio. En la mayoría de las situaciones los glóbulos o gotas de las dispersiones líquidas se unen durante el tránsito a su estado de equilibrio, que es la separación de fases. Es precisamente la solubilización espontánea de agua en aceite, o aceite en agua, mediante las especies anfifílicas, lo que distingue a las microemulsiones de las emulsiones. Las propiedades de las microemulsiones tienden a la minimización de su energía libre, y el reto fundamental para alcanzar su entendimiento físico es la derivación de esta función a partir de modelos microscópicos con interacciones Hamiltonianas que capturan la naturaleza molecular de los solventes y el anfifilo. La expresión resultante para la energía libre debe ser capaz de generar las singulares propiedades de estos sistemas. También se han desarrollado<sup>[5-7]</sup> teorías fenomenológicas para el comportamiento termodinámico de las microemulsiones y es interesante explicar como sus parámetros relevantes se relacionan con las interacciones microscópicas.<sup>[4]</sup>

### 1.2.2 Estructura.

Se conocen tres tipos de dispersiones de aceite-agua-tensoactivo: microemulsiones, soluciones micelares y emulsiones. Las microemulsiones y las soluciones micelares son traslúcidas o transparentes y no se separan. Las emulsiones tienen apariencia blanquecina y se caracterizan por su tendencia a separarse en sus fases líquidas originales. Para diferenciar las soluciones micelares

de las microemulsiones se ha propuesto que para diámetros de partícula de hasta 100 Å se llamen soluciones micelares; si el diámetro de la partícula está en el intervalo de 100 hasta 2000 Å entonces el sistema será una microemulsión. En general en las soluciones micelares la estructura es parecida a una gotita de agua en aceite o aceite en agua con una monocapa de anfífilo rodeándolas. En las microemulsiones la estructura es más bien laberíntica con regiones de agua y aceite interconectadas. Las emulsiones nunca son realmente estables, pues la energía libre contenida en el área interfacial gotitas-fase continua tiende a destruir esta interfase y, por lo tanto, las emulsiones evolucionan por "*maduración de Ostwald*" (crecimiento de las gotas grandes a expensas de las pequeñas) y por coalescencia.

Existen microemulsiones del tipo agua en aceite así como de aceite en agua, se invierten de un tipo al otro agregando mayor cantidad de alguna de las fases o bien, cambiando el tipo de emulsificante. Si a una microemulsión del tipo agua en aceite (w/o) se le agrega agua, ésta se transforma en un gel viscoelástico. Si continuamos agregando agua al sistema, éste se invertirá en una microemulsión del tipo aceite en agua (o/w) haciéndose fluido otra vez, este proceso es reversible. Se ha determinado que la etapa de gel viscoelástico (que puede considerarse casi un sólido) está compuesta por un arreglo hexagonal de cilindros de agua adyacentes a la fase agua-aceite y una fase lamelar: capas bimoleculares hinchadas adyacentes a la fase aceite-agua. Los arreglos de la fase gel se conocen como fases cristalinas líquidas.

Como ya se explicó, un sistema agua-aceite-tensoactivo usualmente forma micelas alrededor de cierta concentración de tensioactivo (cmc). Estas micelas, dependiendo del tamaño, son esféricas o elipsoidales. Si la concentración de anfífilo aumenta, seguramente provocará la formación de micelas cilíndricas largas, y si continuamos aumentando tal concentración, se formarán lamelas. Estas fases reciben el nombre de micelar, media y ordenada, respectivamente, son capaces de solubilizar aceite en diferentes proporciones, y por lo tanto, el



diagrama de fases de tres componentes presenta una región de una fase isotrópica junto con otras dos o tres fases<sup>[9]</sup> (ver figura 1.4).

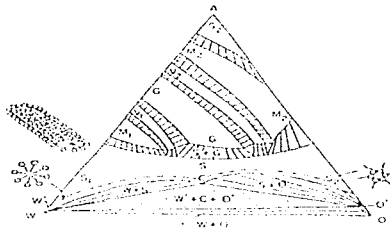


Figura 1.4 Diagrama de fases para un sistema agua-aceite-tensioactivo

En el diagrama de fases de la figura 1.4 la letra G representa fases lamelares, la V fases de cilindros empacados, la M fases de micelas empacadas y S fases isotrópicas de microemulsión.

Cuando el agua es uno de los líquidos que forman la microemulsión, la definición de aceite está sujeta a un campo más amplio de lo usual. Para propósitos de emulsificación, un aceite debe considerarse como cualquier material insoluble en agua que sea líquido en el intervalo de temperatura en que el agua lo es.<sup>[10]</sup>

### 1.2.3 Equilibrio de fases.

Si la formación espontánea de una interfase grande o pequeña fuera el único requerimiento para la formación de una microemulsión, entonces no habría una preferencia hacia la formación de una microemulsión agua-aceite sobre una aceite-agua o viceversa. Sin embargo, la entropía de mezclado de las partículas con la fase continua favorecerá la fase con el menor volumen para formar partículas dado

que a cierto valor de área interfacial, el número de partículas es inversamente proporcional al cuadrado de su volumen total y un mayor número de partículas conduce a una gran entropía de mezclado.

Además, los resultados experimentales muestran que las microemulsiones de ambos tipos pueden volverse saturadas con respecto a las partículas mucho después de que se alcanza una fracción de volumen igual a un medio (1/2). Si el líquido interno está presente en mayor cantidad, las microemulsiones forman un equilibrio con el exceso acuoso (para microemulsiones agua-aceite) o con el exceso aceitoso (para microemulsiones aceite-agua), e incluso puede ocurrir un equilibrio de tres fases agua-aceite-microemulsión.

Para entender el comportamiento de las microemulsiones se requiere de la comprensión de este equilibrio de fases. Antes de continuar, se debe considerar si las microemulsiones serán tratadas como sistemas de una o dos fases.

Una fase puede definirse como una región del espacio llena con materia de manera homogénea; pero depende de la fineza de la red utilizada para determinar cuando una solución, una suspensión coloidal o una microemulsión es homogénea o heterogénea. Este punto de vista tiene problemas con la regla de las fases. Si cambiamos arbitrariamente el número de las fases por uno, entonces la regla de las fases nos dice que también cambiamos el número de grados de libertad por uno, lo cual no es correcto.

Este problema ya es viejo y ha sido revisado por Hermans.<sup>[11]</sup> La regla de las fases puede escribirse como:

$$f = n - p + 2$$

en donde  $f$  es el número de grados de libertad,  $n$  el número de componentes y  $p$  es el número de fases del sistema. El número 2 se refiere a las variables independientes presión y temperatura. Uno puede considerar  $(n - p)$  como el número de concentraciones que pueden variarse independientemente. En suspensiones o emulsiones no sólo hay que trabajar con las concentraciones de los componentes de bajo peso molecular sino que también se debe considerar la

concentración de las partículas. En una suspensión gruesa o emulsión, esta concentración de partículas es una variable despreciable<sup>[12]</sup> pero en una microemulsión esta concentración de partículas afecta las propiedades termodinámicas del sistema por ejemplo: el potencial químico del líquido suspendido.

Existen por lo tanto dos maneras diferentes para describir una microemulsión, la primera es: una microemulsión es un sistema de una fase, con  $(n-1)$  concentraciones que son variables independientes; la segunda es : una microemulsión es un sistema de dos fases con  $(n-2)$  concentraciones independientes más una concentración de partículas que también es una variable independiente, y por esto  $(n-1)$  grados de libertad.

El punto de vista de que las microemulsiones son sistemas de una fase es la elección más obvia, especialmente cuando se considera el equilibrio con otras fases, pero al calcular las propiedades de la microemulsión a partir de su composición es preferible la consideración de dos fases.<sup>[13]</sup>

### 1.3 Técnicas de Caracterización.

Es importante reconocer las microemulsiones, así como entender su funcionamiento para modificarlas a nuestra conveniencia. Entre las mediciones físicas útiles para identificar microemulsiones y sus propiedades están la dispersión clásica y dinámica de luz, la sedimentación, la centrifugación, la reología, la conductividad eléctrica, la resonancia magnética nuclear (NMR), mediciones de viscosidad y tensión interfacial, diagramas de fases, dispersión de ángulo pequeño de rayos X, etc. A continuación se da una breve descripción de algunos de estos métodos.

### A. Dispersión clásica de luz.

La propiedad más obvia de los sistemas de agregados muy pequeños es la forma en que dispersan la luz. En dispersiones acuosas este fenómeno se conoce como efecto Tyndall.

La luz es dispersada por las moléculas o sus componentes. Las partículas que son grandes en comparación con la longitud de onda de la luz blanca ( $5600 \text{ \AA}$ ) reflejan y refractan la luz de forma regular y por esto se ven de color blanco, en tanto que las partículas que son pequeñas, comparadas con tal longitud de onda, dispersan la luz en todas direcciones. Esta luz se dispersa de manera esférica y cada partícula la transforma en un frente de onda nuevo. Cuando las partículas de una microemulsión son menores que  $1/4$  de  $\lambda$  ( $1400 \text{ \AA}$ ) en diámetro, la luz blanca al pasar a través de la dispersión se hace translúcida u opalescente. Dependiendo del índice de refracción relativo del agua y el aceite, las microemulsiones son transparentes a simple vista cuando sus partículas son de  $100 \text{ \AA}$  de diámetro. De acuerdo con esto, la apariencia de la luz dispersada puede utilizarse para identificar microemulsiones y para medir, de manera preliminar, el tamaño de sus partículas.

El tipo y grado de dispersión de luz también depende de la distribución de tamaño de partícula. Cuando la distribución de tamaño de partícula es muy amplia, como en un sistema heterodisperso, la dispersión de luz debida a unas pocas partículas de gran tamaño puede enmascarar la dispersión de luz debida a muchas partículas de menor tamaño. Esto último es interesante debido a que por la forma en que están hechas las microemulsiones, conforme disminuye el tamaño de partícula promedio la distribución se hace más uniforme. Cuando el tamaño de partícula promedio es tan pequeño como  $400 \text{ \AA}$  la distribución es uniforme.

### B. Reología.

Un método simple para reconocer un sistema no esférico o agregados anisotrópicos es observar su comportamiento reológico. Cuando los agregados

dispersos no son esféricos éstos ofrecen mayor resistencia a fluir que sus contrapartes esféricas y esto puede detectarse por un súbito y marcado aumento en la viscosidad de la dispersión. En el caso de las microemulsiones, la formación de la fase gel viscoelástico coincide con la formación de agregados no esféricos.

En el caso de la inversión de las microemulsiones, cuando los agregados esféricos comienzan a transformarse en cilindros o lamelas, las nuevas formas tienden a obstruir el flujo de agregados en el medio dispersante. Por lo tanto, la dispersión fluirá mientras se le aplique un esfuerzo, y al relajarlo regresará a su forma original.

El comportamiento reológico nos indica en qué momento el sistema deja de ser una microemulsión para convertirse en un cristal líquido, sin embargo, reológicamente es imposible decir en donde acaban los cilindros y comienzan las lamelas.

### C. Sedimentación.

La velocidad de sedimentación es una medida de la estabilidad de las emulsiones y por esta razón nos sirve para distinguir una emulsión de una microemulsión. Normalmente si una suspensión se rompe se reconoce como una emulsión, esto es debido a que las microemulsiones tienen mayor estabilidad que las emulsiones.

### D. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

En general las mediciones de RMN se utilizan para resolver cuestiones teóricas con respecto al estado o posición de las moléculas en una microemulsión. Por ejemplo, el ancho de la línea del espectro de RMN de los protones en las moléculas puede ser una manifestación de la libertad de las moléculas al movimiento térmico, el ensanchamiento de esta línea indica una gran restricción al movimiento.<sup>[10]</sup>

#### E. Diagrama de Fases.

Los diagramas de fases son una herramienta indispensable en el estudio de las microemulsiones. Los extremos de las regiones de una fase pueden encontrarse por simple observación de mezclas de composición conocida.

#### F. Dispersión Dinámica de Luz o Espectroscopía Fotónica de Correlación.

La dispersión de luz se ha utilizado para determinar coeficientes de difusión (y por lo tanto el radio hidrodinámico de las partículas) y su dependencia de la concentración.<sup>[14]</sup>

#### G. Tensión Interfacial.

Las mediciones de tensión interfacial son necesarias debido a que las tensiones interfaciales bajas son características de las microemulsiones, además son útiles para determinar el área por molécula de tensoactivo y a partir de ésta el radio de las gotas.

#### H. Dispersión de Ángulo Pequeño de Rayos X (SAXS).

Este tipo de dispersión ha sido utilizada por Schulman et al.<sup>[15,16]</sup> para obtener información acerca del tamaño y forma de las partículas. La dispersión de ángulo pequeño de neutrones (SANS) permite separar la información que se obtiene acerca del centro de las gotas y la capa de tensoactivo, mediante deutерación selectiva del agua, aceite o tensoactivo.

#### I. Viscosidad.

Mediante el uso de la ecuación de Einstein para la viscosidad relativa, obtenemos un aproximado del volumen hidrodinámico total de las partículas. Generalmente, la reología y la birefringencia son útiles para determinar la hidrodinámica y otras interacciones y desviaciones de la forma esférica.

## J. Conductividad Eléctrica.

La conductividad eléctrica es uno de los métodos clásicos para distinguir entre emulsiones o/w y w/o. En el campo de las microemulsiones la situación es más complicada, dado que los sistemas w/o que no están muy diluidos pueden mostrar una alta conductividad como señal del intercambio de iones entre partículas o el conocido como "comportamiento percolativo", como un paso para alcanzar una fase bicontinua de tensoactivo.<sup>[13]</sup>

## 1.4 Aplicaciones.

Las aplicaciones de las microemulsiones han aumentado debido a que se forman de manera espontánea, son termodinámicamente estables, y por lo tanto maduran difícilmente. Sus aplicaciones pueden basarse en las bajas tensiones interfaciales, en la posibilidad de preparar mezclas prácticamente homogéneas de sustancias solubles en agua y solubles en aceite y también, en el tamaño de partícula casi uniforme como el que se observa en la mayoría de las microemulsiones.

El uso más espectacular de las microemulsiones fue encontrado por Bansal y Shah<sup>[17]</sup>, en la recuperación de aceite ternario. En esta aplicación es esencial contar con una tensión interfacial baja. Esto permite que el aceite residual en el depósito sea empujado a través de la estructura capilar del mismo sin ser detenido por la caída de presión en una interfase curva agua-aceite con una tensión interfacial normal, como se muestra en la figura 1.4. Este método aún está en desarrollo, pero su enorme potencial en términos económicos, probablemente explica una buena parte del gran interés sobre las microemulsiones durante los últimos diez años.

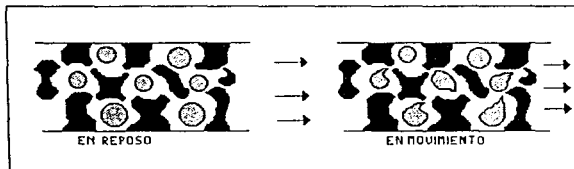


Figura 1.4 Gotas de aceite estancadas en un depósito poroso.

Entre otras aplicaciones<sup>[13]</sup>, se les utiliza como aceites de recorte (microemulsiones o/w) para proporcionar enfriamiento y lubricación en un fluido; también se utilizan en los fluidos para lavar en seco (microemulsiones w/o) en los que deben disolverse contaminantes solubles e insolubles en agua.

Se utilizan como "aceites autoemulsificables"<sup>[18]</sup> en aerosoles para agricultura y horticultura, posiblemente no son microemulsiones en la última etapa de dilución o/w pero generalmente son microemulsiones w/o en la etapa concentrada.

Probablemente el primer uso comercial de las microemulsiones fue como cera de carnauba pulidora de pisos, en los años 30 Prince<sup>[10]</sup> lo preparó como una microemulsión w/o a alta temperatura, la cual se invierte en una microemulsión traslúcida de tipo o/w. La atracción de tal pulidor de piel y pisos es que se aplica fácilmente (baja viscosidad) y se seca con gran brillo sin necesidad de pulir. Muchos cosméticos y formulaciones farmacéuticas son microemulsiones.

La capacidad de poner en contacto reactivos solubles al agua y al aceite en una gran interfase ofrece la posibilidad de acelerar las reacciones heterogéneas, por ejemplo con lípidos y enzimas solubles al agua.<sup>[19]</sup>

Una aplicación totalmente diferente se encuentra en ciencia básica, donde la monodispersidad es importante.<sup>[20,21]</sup> Las gotas en esta emulsión monodispersa



deben considerarse como enormes moléculas y el comportamiento macroscópico de microemulsiones concentradas puede usarse para probar las teorías de esferas de fluido blandas o sólidas, donde debido al tamaño de las partículas la dispersión y difracción de luz visible reemplaza las técnicas de rayos X utilizadas para moléculas pequeñas.<sup>[13]</sup>

## **CAPÍTULO 2**

### **DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL.**

#### **2.1 Introducción.**

Antes de hablar de la descomposición espinodal es necesario conocer la termodinámica de los estados de equilibrio, así como las variaciones de algún parámetro (temperatura, concentración, por ejemplo) que puedan terminar con la estabilidad del sistema. Es importante saber que la evolución de los sistemas ante estas perturbaciones puede comportarse de manera distinta, de acuerdo con el estado inicial (metaestable, inestable o estable) y con el tamaño de la fluctuación; si éstas son lo suficientemente grandes, entonces ocurren cambios bruscos en las propiedades del sistema y por lo tanto, sucede una transición de fase.

#### **2.2 Diagrama de fases, transiciones de fase y orden de transición.**

En una transición de fase siempre se presentan modificaciones drásticas de propiedades tales como la densidad, la magnetización, la capacidad calorífica, la susceptibilidad magnética, la compresibilidad o la conductividad eléctrica entre otras. De esta manera al modificar los parámetros externos de un sistema, acercándonos a su punto de transición, se obliga al mismo a desplazarse buscando alcanzar su estado de equilibrio a través de los diferentes estados accesibles al sistema; algunos ejemplos de tales transiciones de fase son la condensación, la cristalización y la segregación que ocurren en sistemas macroscópicos. Otra situación surge cuando un magneto o un ferromagneto se demagnetiza mediante el aumento de temperatura. Las dos fases que se producen, es decir la ferromagnética

y la paramagnética, son totalmente distintas y por lo tanto se ha producido una transición de fase.

Para tener una idea clara de la disposición de las transiciones de fase para un sistema bajo diferentes parámetros externos, se suele utilizar una gráfica en la que se delimitan zonas de estabilidad, líneas de equilibrio de fases, puntos críticos, etc. en el espacio de esos parámetros externos. Esto se denomina como diagrama de fases (ver Fig. 2.1).

Como se ve en la figura 2.1, las líneas sólidas normalmente representan transiciones de fase, a lo largo de las cuales coexisten dos fases en las que las densidades termodinámicas (como la densidad o la magnetización) pueden no tener valores idénticos. Además estas densidades no son funciones continuas de los parámetros externos asociados al cruzar una de las líneas de coexistencia, en este caso hablamos de transiciones de primer orden.

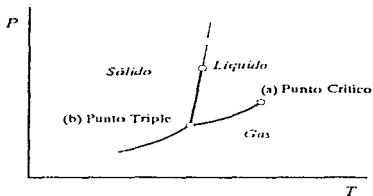


Fig. 2.1 Diagrama de fases característico. En el espacio de los campos termodinámicos  $P$  y  $T$ , para un sistema que presenta transiciones de fase de primer orden (líneas sólidas) y orden superior (líneas punteadas). Se indican las regiones de estabilidad de cada fase.

Además, en los diagramas de fase se tienen otros puntos extraordinarios por ejemplo en los que coexistan más de dos fases, como el punto triple (b) de la figura 2.1 donde coexisten las fases sólido líquido y gas. Otro punto especial es el

punto crítico (a) que marca el término de la línea de equilibrio de dos fases. Ahí no es posible establecer distinción alguna entre fases. En sistemas complejos pueden existir puntos multicríticos, regiones de coexistencia de fases y líneas de coexistencia de fases siguiendo la regla de Gibbs. Cabe mencionar que el esquema de clasificación es completamente general y que todo sistema se puede representar con él.

En la figura 2.1 utilizamos líneas punteadas para indicar transiciones de fases de mayor orden, es decir, a través de las cuales todas las densidades termodinámicas varían continuamente. Ahí no existen fases en coexistencia pero sí hay divergencias en las susceptibilidades que son las derivadas de las densidades termodinámicas con respecto a los parámetros externos. Es usual llamar a estos parámetros externos, como la temperatura, el campo magnético, etc., campos termodinámicos.

Así cuando cambiamos las variables intensivas independientes como  $P$ ,  $T$ , de un sistema, nosotros podemos alcanzar valores de estas variables en donde puede ocurrir un cambio de fase. En tales puntos los potenciales químicos de las fases deben ser iguales para que estos estados puedan coexistir.

La energía libre de Gibbs es el potencial termodinámico que se encuentra fuertemente relacionado al potencial químico, por lo tanto en una transición de fase la energía libre de Gibbs de cada una de las fases debe tener el mismo valor, y sus derivadas con respecto a la densidad deben ser iguales. Sin embargo esta restricción no se aplica en las otras primeras derivadas parciales de la energía libre, por ejemplo  $V \sim -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}$  y  $S \sim -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ . El comportamiento de estas derivadas se usa para clasificar las transiciones de fase. Si las derivadas anteriores son discontinuas en el punto de transición (esto es, si la variable extensiva  $V$  y la

entropía tienen diferentes valores en las dos fases), entonces la transición es llamada de primer orden. Si las derivadas anteriores son continuas en la transición pero los términos derivativos de orden mayor son discontinuos, entonces la transición de fase es continua y el orden de la transición lo dará el término derivativo en el cual se haga discontinuo.

### 2.3 Estados estables y metaestables.

Un sistema se encuentra en un estado de equilibrio, desde el punto de vista termodinámico, cuando su energía libre (considerando a la energía libre como un potencial termodinámico) es mínima. Para hablar de una transición en un contexto termodinámico, será conveniente enfocarnos en un sistema con un potencial termodinámico con dos mínimos locales que representan los dos posibles estados estables accesibles al sistema y que se encuentran separados por una región intermedia inestable. Lo cual está definido por los requerimientos de equilibrio y estabilidad acostumbrados  $dS = 0$  y  $d^2S < 0$ , en un conjunto microcanónico.

De esta manera si el potencial termodinámico tuviera la forma que se muestra en la figura 2.2, el mínimo absoluto corresponderá al estado estable, mientras que el otro mínimo será el correspondiente a un estado metaestable.

En sistemas reales existen fluctuaciones sobre las variables extensivas que ocurren de manera continua y espontánea, y es a través de éstas que el sistema explora los diferentes estados accesibles al mismo. De lo anterior, una de tales fluctuaciones puede ser lo suficientemente grande que puede llevar al sistema por arriba del máximo inestable y encontrar el mínimo local secundario. Aunque su estancia es efímera, dado que cualquier otra fluctuación regresará al sistema a su estado inicial estable, si el mínimo secundario se encuentra bastante alejado del

mínimo absoluto y con una barrera intermedia bastante alta y en el cual las fluctuaciones a otro estado sean mínimas, el sistema puede quedar confinado en dicho punto al cual se le conoce como estado metaestable, llegando a resultar en un estado efectivo de equilibrio. Cabe mencionar que en algún momento puede existir una fluctuación que lleve al sistema a descubrir su verdadero estado de equilibrio.

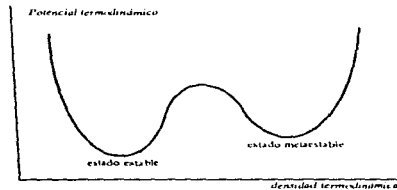


Figura 2.2. Estados de equilibrio.

Un ejemplo en el que se se pueden observar experimentalmente estos estados metaestables es el de las curvas de magnetización contra campo magnético en ferromagnetos con histéresis. En estos materiales la magnetización se puede describir por dos curvas, una demagnetizando desde campos magnéticos grandes positivos y otra en sentido contrario. En la figura 2.3 se muestra una curva de histéresis típica en la que se observan magnetizaciones positivas para campos magnéticos negativos, estos estados son metaestables.

Además, si se utiliza un potencial termodinámico en función de una densidad, podemos observar que existe una temperatura en la cual se da el cambio de estabilidad de ambos mínimos, es decir, una temperatura de transición en la cual ambos estados son igualmente accesibles al sistema y que corresponde al

punto de equilibrio en el cual las fases implicadas se encuentran en coexistencia (figura 2.4).<sup>[22]</sup>

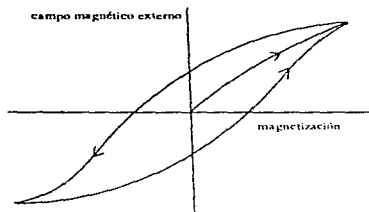


Figura 2.3. Histéresis magnética. Las histéresis magnéticas son un ejemplo en el que se encuentran estados metaestables al variar el campo magnético externo.

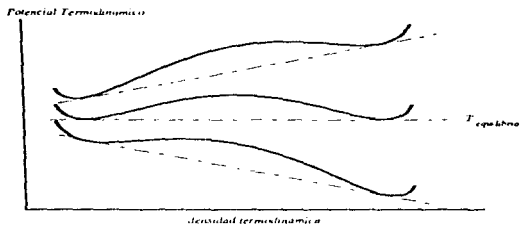


Figura 2.4 Diferentes estados de equilibrio al variar la temperatura.

## 2.4 Cinética de transición de fases.

La separación de fases y el crecimiento de dominios en sistemas de no-equilibrio son fenómenos muy comunes en la naturaleza. Así en la mayoría de los materiales macroscópicos que se encuentran en la cercanía del equilibrio, el proceso de relajación de las perturbaciones termodinámicas está descrito precisamente por ecuaciones cinéticas lineales fenomenológicas por ejemplo, cuando existe un gradiente de concentración, la relajación del sistema está descrita por la ecuación de Fick: si el sistema sufre una perturbación mediante un gradiente de presión, la rapidez de relajación está determinada por la ecuación de Navier-Stokes y si dicha perturbación es debida a una diferencia de temperatura, usaremos la ecuación de Fourier.

Una característica de estos sistemas es su estabilidad frente a una perturbación cualquiera y de esta forma tales sistemas no tienen otra elección más que relajarse al estado de equilibrio y entonces las ecuaciones de transporte mencionadas, describen la rapidez de relajación.

Lo anterior es cierto siempre y cuando el sistema no se encuentre en las cercanías de algún punto de inestabilidad, debido a que en tales lugares los resultados pueden diferir de manera sorprendente ya que es posible que existan pequeñas perturbaciones que pueden llevar al sistema a descubrir estados que no son descritos por las ecuaciones lineales de transporte. Tales observaciones pueden entenderse mejor a través de un estudio de la relajación de las perturbaciones en los estados estables y metaestables, por ejemplo, en una solución binaria (ver figura 2.5).

Supongamos que tenemos al sistema en un punto entre la curva de consolución y la espinodal, en la region de metaestabilidad (en donde sabemos que con el tiempo el sistema evolucionará y se separará en dos fases distribuidas inhomogéneamente en el espacio) y además le agregamos una perturbación local de concentración y lo dejamos evolucionar libremente. Si la perturbación es



pequeña, el sistema se relajará hacia el estado uniforme inicial (sin perturbación) con la rapidez descrita por la ecuación de difusión. Sin embargo, si dicha perturbación es suficientemente grande, la fase que se encuentra en exceso dentro de la zona de perturbación comenzará a crecer hasta alcanzar un punto en el que las dos fases estables se encuentren espacialmente separadas. La situación anterior se conoce como fenómeno de nucleación.

Para este ejemplo hay dos tipos de comportamiento que no pueden ser explicados por las ecuaciones cinéticas lineales. El primer punto se refiere al incremento del valor de la concentración más allá de su estado uniforme y el segundo al hecho de la inestabilidad de la solución de la ecuación cinética, es decir, que con un pequeño cambio en la magnitud de la perturbación se tengan dos soluciones distintas. Por lo tanto, la posibilidad de que un pequeño cambio en la condición inicial de la solución pueda afectar drásticamente el carácter de la solución es conocido como un efecto no lineal.

Si ahora llevamos al sistema a un punto cualquiera debajo de la curva espinodal (región termodinámicamente inestable) la concentración crece en algunas partes del espacio y decrece en otras. En este caso también observaremos el mismo fenómeno de incrementos en la concentración en puntos donde ya se encuentra en exceso, pero contrariamente al caso anterior, la solución de las ecuaciones cinéticas apropiadas arroja soluciones estables sin importar la magnitud de la perturbación, dado que las perturbaciones no pueden relajarse al estado inicial, el cuál como estado inestable deberá evolucionar hacia la separación de fases. Esta situación es denominada como descomposición espinodal.

Ahora bien, aunque es posible observar comportamientos diferentes en los casos mencionados, éstos se encuentran estrechamente asociados. De esta forma, si se manipulan adecuadamente las condiciones externas ( $P, T$ ) se puede llevar continuamente al sistema de un régimen en el cual las perturbaciones pueden ser descritas por una ecuación difusional hacia otro en donde puede ocurrir el

fenómeno de nucleación y finalmente a uno en donde ocurra la descomposición espinodal.

Algunos ejemplos de situaciones en donde se pueden presentar los fenómenos anteriores son muy variados, entre ellos están los superconductores, biopolímeros, sistemas binarios, condensación en sistemas de un componente, gelación de polímeros, adsorbatos en superficies sólidas, aleaciones binarias, vidrios de spin, líquidos binarios que sufren cristalización, etc.

El conocimiento actual de las cinéticas de nucleación y descomposición espinodal se debe al trabajo de Hillert <sup>[23]</sup>, Hilliard-Cahn <sup>[24]</sup> y Cahn <sup>[25]</sup>. Su aproximación fenomenológica al estudio de las relajaciones no uniformes de perturbaciones termodinámicas que ocurren cerca o en estados metaestables o inestables consiste de una ecuación de difusión que contiene un término que permite ver los efectos de los gradientes de composición como la fuerza de cambio. Este término, proporcional al gradiente cuadrado de la composición, es el primero de una expansión que representa el incremento de la energía libre debido a la introducción de una inhomogeneidad en la composición.

Además de esto la no linealidad exhibida por la ecuación de rapidez muestra como el sistema puede ser alejado del estado inicial permitiendo la formación de una nueva fase. En el caso de la nucleación, al ser el estado inicial metaestable, el gradiente describirá el crecimiento en extensión de la fluctuación inducida sobre la concentración. En el caso de la descomposición espinodal el crecimiento de fluctuaciones en la composición se obtiene haciendo una selección periódica.

Por otra parte, Metiu, Kitahara y Ross <sup>[26]</sup>, derivaron una ecuación de rapidez para la evolución más probable de una fluctuación que ocurra en el sistema, ésta obedece a una ecuación general Markoviana. En general la descripción temporal de la evolución de los sistemas bajo estudio se realiza en términos de un parámetro de orden que puede ser conservado o no conservado. De acuerdo con esto, la ecuación derivada por Metiu, Kitahara y Ross (MKR) se

reduce bajo las restricciones adecuadas de conservación a la ecuación de Cahn<sup>[27]</sup> (en el caso de parámetros de orden conservados) y a la de Ginzburg y Landau<sup>[28]</sup> (en el caso de parámetros de orden no conservados).

El empleo de la ecuación derivada por MKR permite el estudio unificado de la evolución del fenómeno de difusión, nucleación, descomposición espinodal y el de condensación-evaporación. El tipo de proceso que se observe dependerá exclusivamente de la elección del estado inicial.

La principal limitante de esta teoría es que su elemento esencial, el funcional de la energía libre, típicamente disponible en su aproximación de gradiente cuadrado, es adecuado únicamente para situaciones muy cercanas al estado uniforme.<sup>[22]</sup>

## 2.5 Descomposición espinodal.

Como ya se explicó, las transiciones de primer orden involucran fenómenos tales como la nucleación, descomposición espinodal y el crecimiento y unificación en etapas tardías. En la típica situación que se considera, un sistema es rápidamente enfriado desde una fase en equilibrio térmico hasta una fase en estado de no equilibrio dentro de su curva de coexistencia. Tal sistema enfriado evoluciona gradualmente del estado de no equilibrio a un estado de equilibrio termodinámico que consiste de dos fases en coexistencia. Esto lo hace mediante el desarrollo temporal de fluctuaciones espaciales que llevan al sistema inicialmente homogéneo a través de una secuencia de estados altamente no homogéneos los cuales están lejos del equilibrio. Esta evolución dinámica es altamente no lineal. Por esto, el problema de formación de patrones en sistemas que alcanzan el equilibrio espontáneamente provee un ejemplo fascinante de fenómenos no lineales fuera del equilibrio.

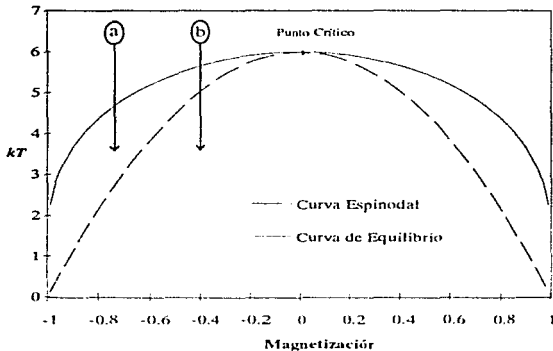


Figura 2.5. Se muestran esquemáticamente las curvas de coexistencia (línea sólida) y la espínodal clásica (línea punteada) para un sistema binario. También se observan enfriamientos dentro de la zona metaestable (a) e inestable (b).

Debe observarse que la evolución dinámica alcanza el equilibrio termodinámico, el caso que se estudia difiere de otros fenómenos no lineales en los que está involucrada la formación de patrones. Por ejemplo, en problemas como la estabilidad de Rayleigh-Benard y el flujo Couette, donde también se involucran estructuras ordenadas pero el estado final es de no equilibrio. Aquí la formación de patrones es una consecuencia de que las condiciones de frontera son de no equilibrio.

En este caso, dado que el estado final se encuentra en equilibrio termodinámico, sus propiedades son bien conocidas desde el principio. Además, para el fenómeno que se estudia, existe un funcional de la energía libre bien definido, lo que provee la fuerza motriz para la evolución dinámica.<sup>1291</sup>

En la teoría clásica de las transiciones de fase de primer orden se distinguen dos tipos diferentes de inestabilidades que caracterizan las etapas tempranas de la separación de fases en tales sistemas. La primera es una inestabilidad contra fluctuaciones de tamaño finito localizadas (tipo partícula) que conducen a la descomposición inicial de un estado metaestable. La segunda es una inestabilidad contra fluctuaciones no localizadas de amplitud infinitesimal (longitud de onda grande) que llevan a la descomposición inicial de un estado inestable. Esta última inestabilidad se refiere a la que ya conocemos como descomposición espinodal. En la figura 2.5 se observa una clara distinción entre los estados metaestables e inestables, lo cual está marcado por la curva espinodal, que en la teoría clásica es la localización de puntos dentro de la curva de coexistencia para los que una susceptibilidad apropiada (como la susceptibilidad en concentración  $(\partial c/\partial \mu)_T$  para fluidos binarios o la susceptibilidad térmica para fluidos simples) diverge. Como se muestra en la figura 2.6, la teoría clásica predice un colapso de van der Waals en la región de dos fases fuera del equilibrio. En esta figura los estados metaestables son aquellos para los que la susceptibilidad apropiada es positiva, mientras que los estados inestables son aquellos para los que tal susceptibilidad es negativa. La curva espinodal separa estos dos estados. Esta distinción fue propuesta originalmente por Gibbs.<sup>[30]</sup>

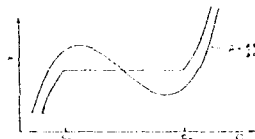


Figura 2.6. Se muestra el potencial químico  $\mu$  en función de la concentración  $c$  para  $T < T_c$ , de acuerdo a lo predicho por la teoría de campo medio. La línea horizontal indica el potencial químico de equilibrio, en tanto que el ciclo de van der Waals indica las regiones de estabilidad y metaestabilidad. Los puntos espinodales clásicos son aquellos puntos dentro del ciclo para los que  $(\partial\mu/\partial c)_1=0$ .

En su tratamiento clásico del equilibrio heterogéneo, Gibbs<sup>[31]</sup> derivó una condición necesaria para la estabilidad o metaestabilidad de una fase fluida, es decir, que el potencial químico de un componente debe incrementarse con un aumento en la densidad del componente. Para dos componentes esto se reduce a :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 .$$

Si esta condición no se cumple, la solución es inestable con respecto a cambios en la concentración continua. El límite de metaestabilidad, que está donde

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0$$

se conoce como curva espinodal.

En la región metaestable de un diagrama de fases que, como ya sabemos, se encuentra entre la curva espinodal y el límite de la fase, se requiere de una fluctuación finita para volver inestable la solución. Esta fluctuación se conoce como núcleo, y el trabajo de formación de tal núcleo es una medida de la metaestabilidad de la fase. Los cálculos teóricos de este trabajo de formación muestran que se aproxima a cero cuando nos acercamos a la curva espinodal.<sup>[32]</sup>

Si se quiere estudiar la separación de fases en la región inestable, deben escogerse cuidadosamente aquellos sistemas en los que es posible obtener una solución homogénea a través de la región metaestable sin una separación de fases considerable. Por lo tanto, debe elegirse un sistema en el que la separación de fases sea lenta comparada con el tiempo que toma cambiar la temperatura de la mezcla. La velocidad de la separación de fases está involucrada, entre otras cosas, con el coeficiente de difusión, que es pequeño para sólidos y para líquidos viscosos, como son las soluciones que forman vidrios. La velocidad de cambio en la temperatura para metales y muestras delgadas es alta. Las soluciones de sólidos metálicos pueden ser enfriadas de manera adecuada dentro de la región inestable sin ninguna dificultad, frecuentemente en muestras grandes. La teoría de separación de fases de soluciones de sólidos cúbicos <sup>[27]</sup> predice que la

inestabilidad resulta en modulaciones en la composición en ciertas direcciones cristalográficas, tal dirección es dictada por la anisotropía elástica, y que la amplitud de la modulación cambia con el tiempo, y por lo menos inicialmente, la longitud de onda (espacio entre picos en las modulaciones) permanece constante. Para un intervalo de composiciones que dará fracciones de volumen aproximadamente iguales, las dos fases forman una red interconectada alineada con la dirección cristalográfica. Estos tipos de separación de fases se han observado<sup>[33,34]</sup> y difieren de lo que se esperaría en nucleación y crecimiento.

Para soluciones isotrópicas de sólidos o de fluidos la teoría predice modulaciones en composición similares. Debido a que las limitaciones existentes no dependen de la dirección cristalográfica, se ha vuelto digno de atención examinar los aspectos geométricos de la morfología de la fase resultante. En particular, es interesante la conectividad entre las dos fases.<sup>[25]</sup>

Es importante examinar la diferencia esencial entre la descomposición espinodal y la nucleación y crecimiento. En el último mecanismo la nueva fase comienza en regiones pequeñas, el núcleo, el cual procede a crecer en extensión. En cualquier momento la estructura es claramente de dos fases, y, excepto por las regiones interfaciales, las composiciones son las correspondientes a cada una de las fases.

En el mecanismo espinodal la composición varía, con respecto al promedio gradualmente en ambas direcciones. En las primeras etapas, al menos todo el intervalo de composición entre los extremos de la misma existe dentro de la muestra, y con el tiempo, la extensión en composición se incrementa, por lo tanto, el crecimiento no es en extensión sino en amplitud. Este tipo de crecimiento es termodinámicamente imposible excepto en la región inestable. Solo en aquella región dicho cambio puede conducir a un decremento en la energía libre. Esto no solo implica que la fluctuación ocurrirá sino que una vez presente no desaparecerá espontáneamente. Además, la observación de estas fluctuaciones implica que la curva espinodal ha sido cruzada. Mientras se observe tal cambio en la composición

continua en ambas direcciones con respecto al promedio se tiene una prueba de que se ha cruzado la curva espinodal, la distribución peculiar de fases con su alto grado de conectividad es también un buen indicador de que el mecanismo espinodal está involucrado.

Para la nucleación y crecimiento, el número de partículas depende de la velocidad de nucleación, que es una función muy sensible de la composición, la temperatura y el número y tipo de las no homogeneidades de la segunda fase. En el mecanismo espinodal, el catalizador de nucleación juega un papel importante solamente dentro de una longitud de onda, y después solo como perturbaciones. Si una partícula de la segunda fase ha nucleado y comienza a crecer mientras la muestra pasa a través de la región metaestable, ésta dejará de crecer en la forma normal pero se convertirá en un centro de donde se esperará que se extienda una modulación de la composición.<sup>(23)</sup> La partícula se transforma en un paquete de onda. En muestras policristalinas, la morfología espinodal se extiende sin cambiar hacia los límites granulares, que deberán ser catalizadores de nucleación. Debido a que el número de partículas depende de la longitud de onda y de la fracción volumen y como estas no son muy sensibles a cambios pequeños en composición o temperatura, la estructura resultante del mecanismo espinodal deberá ser totalmente reproducible.

En modelos de soluciones simples, la región encerrada por la curva espinodal es la mayoría de la región de dos fases. La figura 2.5 muestra ésta para una solución regular. Debido a que existe metaestabilidad con respecto a fluctuaciones pequeñas en la longitud de onda, los modelos de soluciones que asumen implícitamente largos intervalos de homogeneidad, pueden utilizarse para dichos estimados de la región inestable.

En los diagramas de fases de la forma mostrada en la figura 2.5 (que tienen una temperatura de consolución) es más común encontrar la curva espinodal. Sin embargo es posible tener una curva espinodal en sistemas que no tienen temperatura de consolución en el diagrama de fases. En muchos de estos sistemas



es posible observar experimentalmente el equilibrio entre dos fases metaestables relacionadas, esto se forma a partir del mecanismo espinodal y determina la porción metaestable del diagrama de fases. Por ejemplo, en algunos sistemas formadores de vidrios, la separación de fases líquidas ocurre alrededor de la temperatura de cristalización (por ejemplo  $\text{SiO}_2$  con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$  o  $\text{SrO}$ )<sup>[35]</sup>; en otros la separación de fases líquidas ocurre solo metaestablemente por debajo de la temperatura de equilibrio de cristalización ( $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2$ )<sup>[36-38]</sup>. Dichos diagramas metaestables de fases tienen una temperatura superior de consolución que debe ser detectable. A la fecha se sabe poco de sistemas metaestables, excepto que a altas temperaturas existe una región de una fase y que a bajas temperaturas ocurre una separación de fases. Esta información sugiere que en estos sistemas existe una temperatura superior de consolución.

Existen también sistemas que exhiben la curva espinodal en los cuales no sería posible observar un equilibrio metaestable entre las fases involucradas, porque cada fase nuclea y crece desde uno de los dos extremos de composición de la estructura espinodal. En estos sistemas el mecanismo espinodal se puede observar como una reacción de aglomeración precediendo la formación de nuevas fases y es probable que la forma geométrica de las nuevas fases estará determinada por la geometría de la reacción espinodal de aglomeración.

En resumen, la teoría de la descomposición espinodal predice una estructura de dos fases, como la encontrada en sistemas vítreos. Mientras tales morfologías son fuertes indicadores de que la separación de fases ocurre por mecanismo espinodal, no son prueba de que el mecanismo espinodal ha ocurrido. Establecer que la composición de las fases cambia continuamente durante la separación de las mismas será una prueba directa.<sup>[39]</sup>

La descomposición espinodal ha sido estudiada por Mallamace<sup>[39]</sup> en soluciones micelares y microemulsiones. Los dos sistemas que él estudió muestran, en cierto intervalo de concentración de anfífilo, un punto crítico líquido-líquido. La separación de fases se inicia por un rápido (menor de 0.1 segundo)

incremento de temperatura desde una temperatura 0.02 K por debajo de la temperatura crítica  $T_c$  hasta una temperatura  $T_f$  cercana a  $T_c$  ( $T_f - T_c = -0.05$  K). En este experimento Mallamaci midió las intensidades de dispersión para diversas diferencias de temperatura ( $\Delta T = T_f - T_c$  en el intervalo de 0.02 a 0.5 K).

Sus resultados se resumen a continuación: (I) La separación de fases en las microemulsiones ocurre a través de la formación de dominios bicontinuos irregulares. (II) En microemulsiones, la capa fluida de tensoactivo en la estructura bicontinua causa ondulaciones en las interfaces que conducen al ensanchamiento del pico principal del factor de estructura. (III) La descomposición espinodal en soluciones micelares con baja concentración de anfifilo es dominada por el crecimiento de microestructuras bicontinuas. (IV) En los sistemas donde la descomposición espinodal es dominada por estructuras micelares se observa un congelamiento en la evolución temporal de la separación de fases. (V) Se observa que ambos sistemas muestran un comportamiento universal en las etapas temprana e intermedia de la descomposición espinodal, mientras que la etapa terminal es fuertemente dependiente de las propiedades físicas del sistema. (VI) En los experimentos de dispersión de luz, la descomposición espinodal se ve como un anillo de luz dispersada justamente después del enfriamiento.

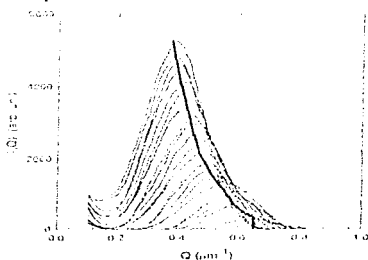


Figura 2.7. Evolución en el tiempo de la intensidad de dispersión después del enfriamiento.<sup>[29]</sup>

En la etapa temprana el radio del anillo permanece constante mientras que la intensidad del mismo crece con el tiempo. Después de esto, el número de onda de la fluctuación dominante disminuye y la descomposición entra en la etapa intermedia.

La evolución en el tiempo en las etapas temprana e intermedia de las funciones de dispersión determinadas para la microemulsión se muestra en la figura 2.7.

Existen teorías termodinámicas, como es la de Cahn, y teorías estadísticas para explicar el fenómeno de la descomposición espinodal. En esta tesis se eligió la teoría de Cahn para describir a la descomposición espinodal porque nuestro parámetro de orden se conserva; a continuación se expone un resumen de esta teoría.

### 2.5.1 Teoría linealizada de Cahn.

Se considera una solución inhomogénea cuya composición en cualquier punto difiere ligeramente de la composición promedio, y con gradientes de composición pequeños. Su energía libre está dada por :

$$F\{\phi\} = \int d\mathcal{F} \left\{ \frac{1}{2} K |\nabla \phi|^2 + f(\phi) \right\}. \quad (2.1)$$

La ecuación de continuidad es:

$$\frac{\partial \phi(\mathcal{F})}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \phi(\mathcal{F})}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ -K \nabla^2 \phi + \frac{df}{d\phi} \right]. \quad (2.3)$$

Cahn linealizó esta ecuación alrededor de la concentración promedio  $\phi_0$  para obtener

$$\frac{\partial u(\mathcal{F})}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ -K \nabla^2 + \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)_{\phi_0} \right] u(\mathcal{F}), \quad (2.4)$$

en donde

$$u(\bar{r}) = \phi(\bar{r}) - \phi_0. \quad (2.5)$$

Para tiempos muy cortos después del enfriamiento uno esperaría que tal linealización sea válida dado que las fluctuaciones en concentración deben ser pequeñas. Es importante resaltar que si se consideran fluctuaciones de longitud de onda grande para las que uno pueda hacer  $KV^2 = 0$ , entonces se recupera la ecuación de difusión, pero con una constante de difusión

$$D = M \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)_{\phi_0}. \quad (2.6)$$

Esta constante de difusión es negativa dentro de la región espinodal clásica.

La transformada de Fourier de la ecuación linealizada da como resultado:

$$\frac{\partial \hat{u}(k)}{\partial t} = -\omega(k) \hat{u}(k), \quad (2.7)$$

en donde  $\hat{u}(k)$  es la transformada de Fourier de  $u(\bar{r})$  y

$$\omega(k) = MKk^2 \left( k^2 + K^{-1} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)_{\phi_0} \right). \quad (2.8)$$

Debido a esto es que dentro de la región espinodal clásica, donde  $(\partial^2 f / \partial \phi^2)_{\phi_0} < 0$ ,  $\omega(k)$  es negativa para  $k < k_p$ , donde

$$k_p^2 = -K \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)_{\phi_0}. \quad (2.9)$$

Es por esta razón que las fluctuaciones de longitud de onda grande crecerán exponencialmente con el tiempo.

Una cantidad de interés experimental es el factor de estructura  $\hat{S}(k, t) = \langle |\hat{u}(k)|^2 \rangle$ . Como es conocido, este factor de estructura es proporcional a la intensidad de dispersión de ángulo pequeño difusa. La predicción de Cahn es la siguiente:

$$\hat{S}(k, t) = \hat{S}(k, 0) \exp[-2\omega(k)t]. \quad (2.10)$$

A esto se debe que en las primeras etapas de la descomposición espinodal se produzca un crecimiento exponencial en la intensidad de dispersión para  $k < k_p$ , con un pico (independiente del tiempo) en un número de onda  $k_m = k_p / (2)^{1/2}$ . Cahn interpreta este  $k_m$  como el número de onda que caracteriza el precipitado fino y uniformemente disperso observado en los estudios de descomposición espinodal.<sup>[29]</sup>

## CAPÍTULO 3

# MODELO MECÁNICO-ESTADÍSTICO PARA UNA MICROEMULSIÓN.

### 3.1 Introducción.

Como se ha explicado, la investigación de las propiedades de las mezclas agua-aceite-tensoactivo tiene una larga historia, esto se debe principalmente, a sus múltiples utilidades en la vida diaria. En la escala macroscópica la propiedad más llamativa de estos sistemas es el acomodo de las moléculas de tensoactivo en una gran variedad de complicadas estructuras<sup>[40-42]</sup>, las cuales pueden considerarse como monocapas de tensoactivo entre regiones ricas en agua y regiones ricas en aceite, o bien, como bicapas de tensoactivo con agua o aceite de ambos lados que llenan el espacio tridimensional en diferentes formas. La fase lamelar, por ejemplo, es un simple arreglo unidimensional de capas de tensoactivo mientras que la microemulsión es un arreglo casi aleatorio de monocapas. Existe mucho interés en estos sistemas, debido a que el entendimiento de la mecánica estadística de superficies por auto excluyentes<sup>[43,44]</sup> también es importante en otras áreas de la ciencia, por ejemplo en Biología, en el comportamiento de las membranas celulares<sup>[43-45]</sup>.

Tanto experimentalmente como en forma teórica, la comprensión de los sistemas agua-aceite-tensoactivo ha tenido un progreso considerable durante los últimos años. En la parte teórica se ha investigado acerca de diversos modelos de campo medio<sup>[41, 46-47]</sup>, cuya principal ventaja es que son solubles y existen muchos modelos mecánico-estadísticos para la descripción de microemulsiones. Se ha demostrado<sup>[46-48]</sup> que muchos de los resultados obtenidos con la aproximación de campo medio cambian muy poco cuando se incluye el efecto de las fluctuaciones.

Las mezclas agua-aceite-tensoactivo son sistemas que viven en un espacio continuo y la densidad de distribución de las fases desordenadas es continua, en

promedio. Sin embargo, en nuestro trabajo numérico utilizamos modelos en malla que son una aproximación de las estructuras reales.

Una aproximación teórica complementaria para las mezclas agua-aceite-tensoactivo son los modelos fenomenológicos interfaciales de las microemulsiones [41,49-54]. En este caso se supone que existe una monocapa completa e incompresible en la interfase microscópica del agua y el aceite. Las monocapas son consideradas matemáticamente como superficies infinitamente delgadas, y toda su física está integrada en su energía elástica, que esta dada por el Hamiltoniano de Helfrich [55]

$$H = \int dS \left[ \sigma + \lambda H + 2\kappa H^2 + \bar{\kappa} K \right], \quad (3.1)$$

en donde  $dS$  denota el elemento de superficie,  $H = 1/2 (1/R_1 + 1/R_2)$  es la curvatura principal y  $K = 1/R_1 R_2$  es la curvatura Gaussiana, ambas en función del radio local principal de curvatura  $R_1$  y  $R_2$ . El primer término de la ecuación es la tensión superficial, que frecuentemente se considera despreciable. El segundo término describe la curvatura espontánea  $H_0 = -\lambda / 4\kappa$ . Los módulos elásticos  $\kappa$  y  $\bar{\kappa}$  determinan la rigidez de curvatura de la monocapa. Recientemente, ha habido varios intentos para derivar un Hamiltoniano tipo Helfrich de una energía libre tipo Landau [56]. Los resultados indican que mientras que la tensión interfacial es una cantidad que depende de fuerzas de muy corto alcance, los módulos elásticos dependen de momentos de orden 4 de la interacción entre las partículas del sistema.

### 3.2 Modelo de Ginzburg-Landau.

El objetivo del presente trabajo es encontrar la evolución temporal hacia los estados con menor energía libre para un sistema binario microemulsión-agua. Para ello se utilizó un funcional de energía libre del tipo Ginzburg-Landau [57] generalizado; para ver la evolución en el tiempo del sistema, este funcional de

energía libre se acopló a la cinética de transición de fases de Cahn explicada en el capítulo 2. También se calculó el factor de estructura para cada patrón.

Se utilizó la teoría fenomenológica de Landau porque ella describe la evolución de tres fases, Winsor I, III y II, observada en microemulsiones de formulación óptima, <sup>[58, 60]</sup> si la energía libre se desarrolla hasta sexto orden en el parámetro de orden. En un intento por explicar el comportamiento de la fase microemulsión y la microestructura consistentemente, se han incluido términos de gradiente y laplaciano a la teoría de Landau.

La energía libre fenomenológica de Landau se obtiene a partir del desarrollo <sup>[61]</sup> en potencias de un parámetro de orden de la densidad de energía libre  $f$ ,

$$F = \int f(\psi, \nabla\psi, \Delta\psi) d^3r. \quad (3.2)$$

En donde:

$$f = a_0 + a_1\psi + a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 + a_5\psi^5 + a_6\psi^6 + \dots + c_1(\nabla\psi)^2 + c_2(\Delta\psi)^2 + \dots, \quad (3.3)$$

y el orden en el cual se trunca esta serie depende del problema y de la exactitud de la descripción deseada.

### 3.2.1 Funcional de la energía libre.

Nuestro análisis se basa en el funcional para la energía libre <sup>[48]</sup>

$$F[\phi(r)] = \int dV \left[ c(\nabla^2\phi)^2 + g(\phi)(\nabla\phi)^2 + f(\phi) - \mu\phi \right], \quad (3.4)$$

con un parámetro de orden escalar,  $\phi(r)$ , que es proporcional a la diferencia local de las concentraciones de agua y de aceite. Este funcional no contiene explícitamente los grados de libertad del tensoactivo, como es la concentración del mismo. Se considera que estos grados de libertad ya han sido integrados con anterioridad <sup>[62]</sup>. La presencia del tensoactivo se manifiesta en la forma especial de



las funciones  $f$  y  $g$ . El término  $(\nabla \phi)^2$  da cuenta de las interacciones con primeros vecinos, mientras que el término  $(\nabla^2 \phi)^2$  se refiere a las interacciones con vecinos más lejanos;  $\mu$  es el potencial químico. La coexistencia de tres fases, una rica en aceite con  $\phi = \phi_o$ , otra rica en agua con  $\phi = \phi_w$  y una microemulsión con  $\phi = \phi_m$ , todas ellas homogéneas, implica que la densidad de la energía libre  $f$  debe tener tres mínimos locales. Se define a la diferencia del potencial químico  $\mu$  entre el agua y el aceite tal que  $\mu = 0$  en la coexistencia agua-aceite; por lo tanto,  $f(\phi_o) = f(\phi_w)$ . El valor del mínimo de la microemulsión,  $f(\phi_m)$ , obviamente depende de la cantidad de tensoactivo presente:  $f(\phi_m)$  es pequeño para concentraciones altas de tensoactivo y es grande para concentraciones bajas del mismo.

El perfil del parámetro de orden que minimiza el funcional de energía libre (3.4), está determinado por la ecuación de Euler-Lagrange<sup>1571</sup>

$$2c\Lambda^2 \phi^2 - 2g(\phi)\Lambda\phi - g'(\phi)(\nabla\phi)^2 + f'(\phi) - \mu = 0 \quad (3.5)$$

en donde:

$$g' = \frac{dg}{d\phi} \quad f' = \frac{df}{d\phi}$$

Con este modelo es posible construir un diagrama de fases, con la ayuda de las variables  $f_0$ ,  $g_0$ ,  $c$ ,  $g_2$  y  $\phi_m$ <sup>1571</sup>. Si escogemos el plano  $[f_0, g_0]$  y mantenemos fijas  $c$ ,  $g_2$  y  $\phi_m$  en este diagrama es posible ver la coexistencia de tres fases: microemulsión, agua-aceite y lamelar, así como la línea de desorden donde las fluctuaciones que se generan al sacar al sistema de equilibrio no sólo decaen sino que lo hacen oscilando con una longitud de onda bien determinada. También es posible ver la línea de Lifshitz en donde empiezan a aparecer estados estacionarios metaestables o inestables que son extremos de la energía libre.

### 3.2.2 Funciones $g(\phi)$ y $f(\phi)$ .

En un desarrollo<sup>[57]</sup> de  $f$  y  $g$  en potencias del parámetro de orden se debe obtener

$$f(\phi) = \sum_{n=2}^6 a_n \phi^n \quad (3.6)$$

$$g(\phi) = \sum_{n=2}^6 g_n \phi^n. \quad (3.7)$$

Aquí es necesario que  $a_n > 0$  y que  $g_n > 0$  para que exista una estabilidad termodinámica. Los otros coeficientes  $a_2, \dots, a_6$  son seleccionados de tal forma que produzcan una función  $f(\phi)$  con tres mínimos, como se discutió anteriormente. En el caso de simetría agua-aceite, los coeficientes de las potencias impares de  $\phi$  en (3.6) y (3.7) desaparecen idénticamente.<sup>[57]</sup>

En este caso trabajamos con la función  $g$  de la forma:

$$g(\phi) = g_0 + g_2 \phi^2. \quad (3.8)$$

El modelo para  $f$  es conocido como *modelo  $\phi^6$*  y su forma particular es<sup>[57]</sup>

$$f(\phi) = (\phi - \phi_b)^2 (\phi + \phi_b)^2 (\phi^2 + f_0) \quad (3.9)$$

con  $\phi_b = I$  y  $c=I$ . En este caso las concentraciones de agua y aceite son iguales y están normalizadas a 1. El valor  $c=I$  solo fija la escala de distancias.

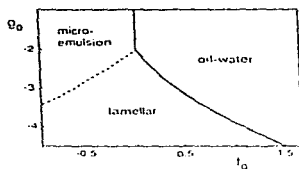


Figura 3.1 Diagrama de fases para el modelo  $\phi^6$ . Con  $c=1$ , y  $g_2 = 4\sqrt{1+f_0} - g_0 + 0.1$ . La línea discontinua indica una transición de segundo orden. La línea punteada es la aproximación (3.13) para la transición lamelar  $\rightarrow$  agua-acetate; es esencialmente indistinguible de la línea de transición real<sup>(57)</sup>.

Podemos obtener un muy buen estimado de la línea de transición de la coexistencia agua-acetate hacia la fase lamelar, si aproximamos el perfil de la interfase agua-acetate a

$$\phi(z) = \phi_0 \tanh\left(\frac{z}{\xi}\right) \quad (3.10)$$

e identificando la transición con la línea donde la tensión interfacial se anula. Una minimización del funcional de energía libre con respecto a  $\xi$  produce

$$\xi^{-4} + \frac{5g_0 + g_2}{12} \xi^{-2} - \frac{1 + 5f_0}{12} = 0. \quad (3.11)$$

La condición de que la tensión interfacial se anule produce otra ecuación para  $\xi$  :

$$\xi^{-4} + \frac{5g_0 + g_2}{4} \xi^{-2} - \frac{1 + 5f_0}{4} = 0. \quad (3.12)$$

Estas dos ecuaciones combinadas dan como resultado

$$1 + 5f_0 = \left[ \frac{5g_0 + g_2}{4} \right]^2 \quad (3.13)$$

que es una aproximación simple para la localización de la coexistencia de las fases lamelar-agua-acetite<sup>[57]</sup>(Ver figura 3.1).

### 3.2.3 Factor de estructura.

La estructura general de  $g$  se puede deducir de las propiedades del factor de estructura medido con experimentos de dispersión de luz en las tres fases homogéneas. Estos experimentos muestran que existe un pico pronunciado en la intensidad de dispersión cuando el vector de onda  $q$  es diferente de cero en la microemulsión y sólo existe un pico en  $q = 0$  en las fases rica en agua y rica en aceite.

La expresión matemática del factor de estructura se construye a partir de las siguientes funciones. Primero se define a la densidad de las partículas en el punto  $\mathbf{r}$  como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.14)$$

con la transformada de Fourier dada por

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{k}} &= \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \rho_{\mathbf{k}} &= \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (3.15)$$

La densidad promedio de las partículas en  $\mathbf{r}$ ,

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{N}{Z_N} \int \dots \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

reduce a la densidad  $\rho$  para un sistema uniforme a un número promedio.

Ahora definimos la función de correlación de equilibrio densidad-densidad  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  como

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{N} \left( \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle \right) \quad (3.17)$$

En un sistema uniforme  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  depende solamente de la separación relativa  $\mathbf{r}$ , por lo tanto la ecuación 3.17 puede integrarse sobre  $\mathbf{r}'$  para dar una función independiente de la elección del origen:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}+\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' - \rho \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} \int \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} - \mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}' - \rho + \frac{1}{N} \sum_{i,j} \int \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} \int \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}, -\mathbf{r}') \rangle + \delta(\mathbf{r}) - \rho \\ &= \rho \quad g^{(2)}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) - \rho \\ &= \rho \quad h^{(2)}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

(3.18)

Para obtener este resultado es necesario utilizar la definición

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3.19)$$

y también es necesario introducir la función de correlación de pares,  $h^{(2)}(\mathbf{r})$ , dada por

$$h^{(2)}(\mathbf{r}) = g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1. \quad (3.20)$$

De aquí en adelante el superíndice (2) será eliminado. Es evidente, por la ecuación 3.20 y por el comportamiento asintótico de  $g(\mathbf{r})$ , que  $h(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  cuando  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ ; en otras palabras, las posiciones de las partículas distantes no están correlacionadas.

La función de autocorrelación de los componentes de Fourier de la densidad de la partícula se conoce como *factor de estructura*,  $S(\mathbf{k})$ :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.21)$$

El factor de estructura puede expresarse como la transformada de Fourier de la función de correlación de pares. De las ecuaciones 3.15 y 3.21 encontramos que

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle \int \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \frac{N(N-1)}{V^2} \iint \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Contrariamente,  $g(\mathbf{r})$  puede expresarse como la transformada de Fourier de  $S(\mathbf{k})$

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(\mathbf{k}) - 1] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}. \quad (3.23)$$

Para sistemas isotrópicos  $g(\mathbf{r}) = g(r)$ , la función de distribución radial, y  $S(\mathbf{k}) = S(k)$ . Esta función corresponde experimentalmente a la dispersión de radiación hacia adelante.

El factor de estructura puede medirse directamente con experimentos de radiación elástica, en particular por dispersión de rayos X. Una típica longitud de onda de los rayos X es  $1 \text{ \AA}$  y la correspondiente energía por fotón es igual a  $h\nu = hc/\lambda = 10^4 \text{ eV}$ . Esta energía es muy grande comparada con las energías típicas por partícula en un líquido, que son del orden de unos cuantos  $k_B T$ , aproximadamente  $10^1 \text{ eV}$ . Por lo tanto, las colisiones con las partículas en el líquido casi no alteran la energía de los fotones y la dispersión puede tratarse como si fuera elástica<sup>[64]</sup>.

$S(q)$ , es una función que nos da información acerca del tamaño promedio y de la forma de los dominios de agua y aceite. Se ha demostrado<sup>[64]</sup> que el espectro de la dispersión exhibe un sólo pico definido, cuya posición varía con la concentración de anfifilo y con la relación agua-aceite. La amplitud de la

dispersión es mayor cuando los valores de concentración del agua y el aceite son semejantes.

Un ejemplo del factor de estructura, determinado experimentalmente para sodio líquido<sup>[63]</sup> cerca de su punto triple, se muestra en la figura 3.3. La característica dominante es un pico pronunciado a un valor de  $k$  aproximadamente igual con  $2\pi/(\text{distancia al vecino más cercano})$ <sup>[63]</sup>.

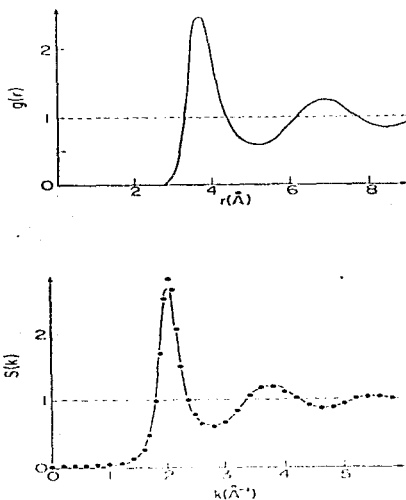


Figura 3.2 Factor de estructura y función de distribución radial para sodio líquido cerca de su punto triple. Las curvas son resultados de Monte Carlo para el potencial  $r^4$  y los puntos son datos experimentales<sup>[63]</sup>.

### 3.3 Nuestro modelo.

En esta sección se enlistan las ecuaciones más pertinentes a nuestro trabajo. En esta tesis los cálculos se realizaron en una malla bidimensional de  $100 \times 100$  puntos, para lo que fue necesario discretizar los operadores  $\nabla^2$  y  $(\nabla\phi)^2$ . Las condiciones a la frontera utilizadas fueron de tipo periódicas  $\phi_{i,N} = \phi_i$  para  $i = 100$   $\forall$   $j$ . Para conservar el parámetro de orden se pusieron paredes al sistema. Las ecuaciones cinéticas se resolvieron por el método de Euler, y todos estos cálculos se realizaron para diferentes regiones del diagrama de fases.

La energía libre es

$$F = [\phi(r)] = \int \left[ c(\nabla^2 \phi)^2 + g(\phi) (\nabla \phi)^2 + f(\phi) - \mu \phi \right] dV \quad (3.25)$$

la cinética de nucleación es

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \nabla^2 \left( \frac{\delta F}{\delta \phi} \right) \quad (3.26)$$

tomando la derivada funcional de la energía libre nos queda:

$$\frac{\delta F}{\delta \phi} = F[\phi + \delta \phi] - F(\phi) - \int \frac{\delta F}{\delta \phi} \delta \phi \quad (3.27)$$

$$F[\phi + \delta \phi] = \int \left[ c(\nabla^2 \phi)^2 + 2c \nabla^2 \phi \nabla^2 \delta \phi + \left( g(\phi) + \frac{dg}{d\phi} \delta \phi \right) \left( (\nabla \phi)^2 + 2 \nabla \phi \cdot \nabla \delta \phi \right) + f(\phi) \right] dV \\ - \int \left[ \mu \phi + \left( \frac{df}{d\phi} - \mu \right) \delta \phi \right] dV \quad (3.28)$$



$$F[\phi + \delta\phi] - F[\phi] = \int \left[ 2c\nabla^2\phi\nabla^2\delta\phi + 2g(\phi)\nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi + (\nabla\phi)^2 \frac{dg}{d\phi}\delta\phi + \left( \frac{df}{d\phi} - \mu \right) \delta\phi \right] dV \quad (3.29)$$

y

$$\frac{\delta F}{\delta\phi} = 2c\nabla^4\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi - \frac{\partial g}{\partial\phi}\nabla\phi \cdot \nabla\phi + \frac{df}{d\phi} - \mu \quad (3.30)$$

en donde  $f(\phi)$  es igual:

$$f(\phi) = (\phi - \phi_h)^2 (\phi + \phi_h)^2 (\phi^2 + f_0). \quad (3.31)$$

Derivando  $f$  con respecto a  $\phi$

$$\frac{df}{d\phi} = 2\phi(\phi^2 - \phi_h^2) [3\phi^2 + 2f_0 - \phi_h^2]. \quad (3.32)$$

La función  $g(\phi)$  tiene la forma:

$$g = g_0 + g_2\phi^2 \quad (3.33)$$

tomando la derivada de  $g$  con respecto a  $\phi$

$$\frac{dg}{d\phi} = 2g_2\phi. \quad (3.34)$$

Estas dos ecuaciones se sustituyen en la expresión para  $\delta F$  (ecuación 3.30) resultando en

$$\frac{\delta F}{\delta\phi} = 2c\nabla^4\phi - 2(K_0 + g_2\phi^2)\nabla^2\phi - 2g_2\phi\nabla^2\phi + 2\phi(\phi^2 - \phi_h^2) [3\phi^2 + 2f_0 - \phi_h^2] - \mu. \quad (3.35)$$

Para obtener el factor de estructura partimos de la expresión para la energía libre (ec. 3.30) y aplicamos una fluctuación tal que  $\phi = \phi_0 + \delta\phi$

$$\frac{\delta F}{\delta\phi} = \left[ \begin{aligned} & 2c\nabla^4\phi + 2c\nabla^4\delta\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi - 2g(\phi)\nabla^2\delta\phi - \frac{\partial g}{\partial\phi}\nabla^2\phi - \frac{\partial g}{\partial\phi}\delta\phi\nabla^2\delta\phi \\ & + \frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}\delta\phi - \mu \end{aligned} \right] \quad (3.36)$$

Los estados uniformes estables,  $\phi_0$ , están dados por  $\frac{\delta F}{\delta\phi} = \mu\phi = 0$ . Por lo tanto la ecuación 3.36 queda como:

$$\frac{\delta F}{\delta\phi} = 2c\nabla^4\delta\phi - 2g(\phi)\nabla^2\delta\phi + \frac{d^2 f}{d\phi^2}\delta\phi. \quad (3.37)$$

Si hacemos que  $\delta\phi = \delta\phi_0 \text{sen}(qx)$  y evaluando la ecuación 3.36 en  $\phi = \phi_0 + \delta\phi$  la energía libre queda como

$$\left. \frac{\delta F}{\delta\phi} \right|_{\phi_0 + \delta\phi} = 2c\delta\phi_0 q^4 \text{sen}qx - 2g(\phi)(-q^2)\delta\phi_0 \text{sen}qx + \frac{d^2 f}{d\phi^2}\delta\phi_0 \text{sen}qx \quad (3.38)$$

entonces el factor de estructura es

$$S(q)^{-1} = \left[ 2cq^4 + 2g(\phi)(-q^2) + \frac{d^2 f}{d\phi^2} \right]_{\phi_0}. \quad (3.39)$$

La ecuación cinética apropiada a este problema es entonces

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M\nabla^2 \left[ \frac{\delta F}{\delta\phi} \right] = M\nabla^2 \left[ 2c\nabla^4\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi - \frac{\partial g}{\partial\phi}\nabla^2\phi + \frac{\partial f}{\partial\phi} - \mu \right] \quad (3.40)$$

Cerca de un estado estacionario uniforme y siguiendo los mismos

argumentos expuestos en el capítulo 2 (cinética de Cahn), la evolución para tiempos cortos está dada ahora por la expresión

$$\frac{\partial \delta \phi_0}{\partial t} = -Mq^2 \left[ 2cq^4 + 2g(\phi) \left| \phi_c \right| q^2 + \frac{d^2 f}{d\phi^2} \Big|_{\phi_c} \right] \delta \phi_0^{(t)} \quad (3.41)$$

en donde hemos sustituido  $\phi = \phi_c + \delta \phi_0$  *sen qx* en la ecuación 3.40 y hemos linealizado con respecto al parámetro pequeño  $\delta \phi_0$ .

Las soluciones de la ecuación 3.41 son de la forma

$$\delta \phi_0(t) = Ae^{(-\omega t)} \quad (3.42)$$

en donde A es una constante y  $\omega$  está dada por la expresión

$$\omega = Mq^2 [S(q)]^2 \quad (3.43)$$

con  $S(q)$  dada por la expresión 3.39.

En el espacio discreto el gradiente cuadrado en dos dimensiones está definido como:

$$(\nabla \phi_{i,j})^2 = (\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j})^2 + (\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j})^2 \quad (3.44)$$

y el laplaciano:

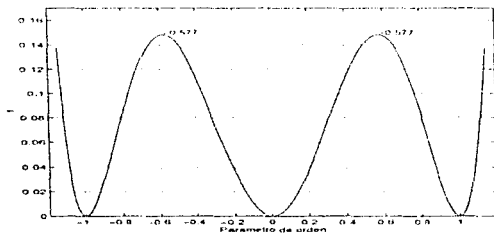
$$\nabla^2 \phi_{i,j} = \phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1} - 4\phi_{i,j} \quad (3.45)$$

estas dos expresiones se sustituyen en la ecuación 3.30 y así es como se resuelve el modelo en discreto.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

Estudieemos el modelo presentado en la sección anterior. Primero necesitamos saber los valores del parámetro de orden,  $\phi$ , para los que existe un estado uniforme estacionario para el modelo  $\phi^0$ . Para conocer esto es necesario considerar la definición termodinámica de estos estados:  $\frac{df}{d\phi} = 0$  en  $\phi$  del estacionario, entonces  $\phi = 0$  ó  $\phi = \pm \phi_0$ , ó  $\phi = \pm \frac{\sqrt{\phi_0^2 - 2f_0}}{3}$ . Como escogemos  $\phi_0 = 1$ , entonces  $\phi = 0$ ,  $\phi = \pm 1$  y  $\phi = \pm 0.577$  son estados estacionarios. El estado con  $\phi = -1$  corresponde a la fase rica en agua, el estado con  $\phi = 0$  corresponde a la fase microemulsión y el estado con  $\phi = 1$  corresponde a la fase rica en aceite.



Gráfica 4.1. Se muestran las funciones  $f$  y  $g$ . Los valores de los parámetros son  $f_0 = 0$  y  $g_0 = -2$ . El máximo situado en  $\phi = 0.577$  representa un estado inestable.

El primer estado estacionario que se exploró fue aquel para el que  $\phi = 0$ . Una fluctuación sobre este estado decae con un vector de onda que satisface la ecuación

$$2ck^4 - 2g(\phi)k^2 + f''(\phi) = 0.$$

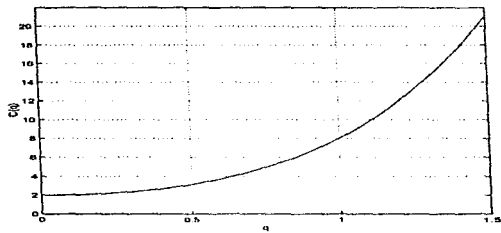
Esta ecuación tiene soluciones reales para  $g > 2$  y la fluctuación decae exponencialmente. Sin embargo para  $g < 2$  las soluciones son complejas y

$$e^{-4\pi r + ik_j r} \approx \cos k_j r e^{-4\pi r},$$

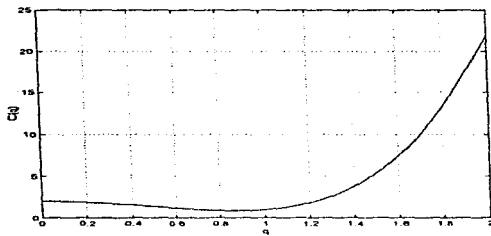
lo que indica que la fluctuación decae oscilando con una longitud de onda que es proporcional a la parte imaginaria de  $k$ . Esto sugiere que los estados con  $\phi \neq 0$  tienden a ordenarse. Para saber si este estado es estable frente a fluctuaciones inhomogéneas tenemos que explorar las propiedades de la segunda derivada funcional de la energía libre con respecto al parámetro de orden, que en espacio de Fourier y en la aproximación Gaussiana es inversamente proporcional al factor de estructura  $S(q)$ . Llamemos a esta función  $C(q)$ :

$$C(q) = 2cq^4 + 2g(\phi)q^2 + f''(\phi),$$

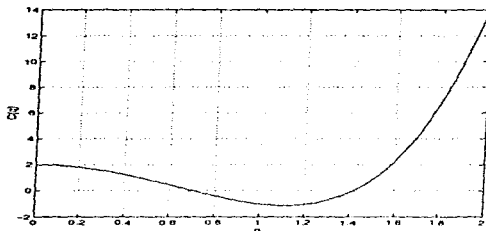
si  $C(q)$  es una función monótona creciente positiva de  $q$  el estado uniforme es estable (ver gráfica 4.2). Si el mínimo de  $C(q)$  se desprende de  $q=0$ , y por tanto  $S(q)$  tiene un máximo en  $q \neq 0$  el estado muestra cierta estructura interna (gráfica 4.3) la correlación de pares tiene un máximo para una distancia  $d = 2\pi / q$ . Al punto, en espacio de parámetros, donde el mínimo de  $C(q)$  se separa de  $q=0$  se le denomina Línea de Lifshitz. Finalmente si el mínimo de  $C(q)$  está en valores negativos, quiere decir que una fluctuación con vector de onda para el que  $C(q)$  es negativa disminuye la energía libre y por tanto el estado uniforme ya no es estable frente a fluctuaciones de cierta longitud de onda (gráfica 4.4).



Gráfica 4.2. Se muestra la  $C(q)$  para un valor de  $g_0=2$ . Representa un estado estable frente a fluctuaciones.

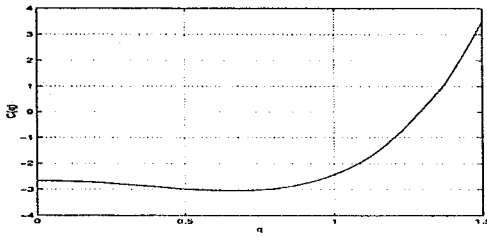


Gráfica 4.3. Se muestra la  $C(q)$  para  $g_0=-1.5$ . Este caso de  $C(q)$  representa la línea de Lifshitz.



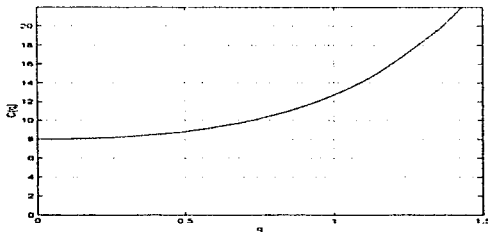
Gráfica 4.4. Se muestra la  $C(q)$  para  $g_0 = -2.5$ . Este caso representa estados inestables.

Si estudiamos el estado en que  $\phi = 0.577$  (con  $f_0 = 0$  y  $g_0 = -2$ ), por termodinámica sabemos que es inestable (ver gráfica 4.1) y por lo tanto tenderá a evolucionar hacia cualquiera de los estados estables cercanos a él, esto es, hacia los mínimos en  $\phi = 0$  y  $\phi = 1$ . Si construimos la curva de  $C(q)$  para este valor del parámetro de orden, se puede ver (gráfica 4.5) que ésta es negativa para valores bajos de  $q$  y además presenta un mínimo para valores intermedios de  $q$  y se vuelve positiva a partir de una  $q$  máxima. Esto implica que este estado es inestable y que en una evolución temporal el sistema tiende a desarrollar oscilaciones con longitud de onda que corresponden al valor de  $q$  en el mínimo. Es interesante notar que este mínimo no aparece en el análisis de los estados inestables del modelo simple de Ising.



Gráfica 4.5 Se muestra la  $C(q)$  para valores de los parámetros  $f_0=0$ ,  $g_0=-2$  y  $\phi = 0.577$

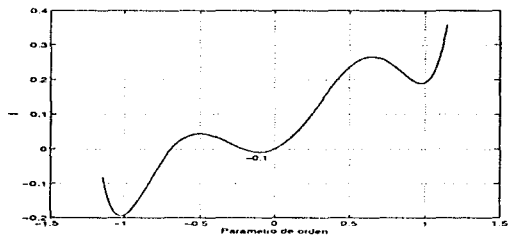
Ahora analizamos el caso para el que  $\phi = 1$ . Para saber si este estado es estable se calcula la  $C(q)$  y encontramos que la curva es semejante a la obtenida para un estado estable, lo cual nos indica que cuando  $\phi = 1$ ,  $f_0=0$  y  $g_0=-2$ , cualquier fluctuación que se le sobreponga al sistema desaparecerá con el tiempo (gráfica 4.6).



Gráfica 4.6. Se muestra la  $C(q)$  para valores de  $f_0=0$ ,  $g_0=-2$  y  $\phi = 1$ .



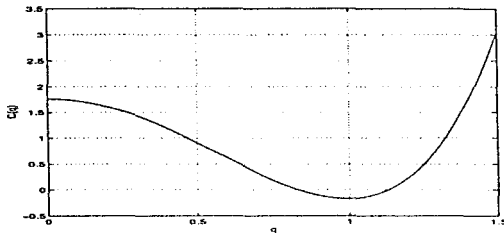
Finalmente investigamos que ocurre cuando hacemos que  $\phi \approx 0.1$ , es decir, suponemos que en ese valor del parámetro de orden existe un estado uniforme, lo cual ocurre para un valor del potencial químico distinto de cero. La curva de la función  $f$  se ve como en la gráfica 4.7.



Gráfica 4.7. Se muestra la función  $f(\phi)$  para un valor del parámetro de orden  $\phi = 0.1$ .

Dado que ahora los mínimos de la función se encuentran a una altura diferente, el estado  $\phi = 0.1$  es metaestable y es de esperarse que cuando colocamos al sistema en ese punto ( $\phi = 0.1$ ) éste evolucione hacia el estado de equilibrio estable que corresponde al mínimo absoluto de la función  $f$ , cuando sobreponemos una fluctuación suficientemente grande en el sistema (nucleación).

Si construimos una gráfica de  $C(q)$  en función de  $q$  podemos ver (gráfica 4.8) que ésta presenta un mínimo negativo lo que indica que para esos valores de  $q$  la energía libre disminuye y el sistema tiende a evolucionar volviéndose inhomogéneo.

Gráfica 4.8.  $C(q)$  para un valor del parámetro de orden de  $\phi = 0.1$ 

Volviendo a la cinética de Cahn, en la evolución temprana con fluctuaciones pequeñas desde un estado uniforme con  $\frac{df}{d\phi} - \mu\phi = 0$ , tenemos:

$$\frac{d\delta\phi}{dt} = -Mq^2 C(q)\delta\phi$$

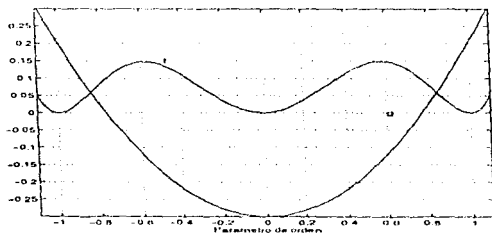
y  $\delta\phi = \delta \exp(\omega t)$  donde  $\delta$  es una constante pequeña y  $\omega$  satisface:

$$\omega = -Mq^2 C(q).$$

En un estado inestable como el de  $\phi = -0.577$   $\omega$  es positiva en un intervalo de valores de  $q$  (ver gráfica 4.5) y el sistema tenderá a evolucionar creando un patrón oscilante (como el de descomposición espinodal normal) que evolucionará hacia un patrón con regiones de las dos fases estables. Sin embargo si una de las fases uniformes estables tiene un mínimo de  $C(q)$  en  $q_{min}$  fluctuaciones con ese valor de  $q$  tenderán a evolucionar más despacio que aquellas con  $q$  mayor y aquí encontramos un mecanismo de arrestamiento de la evolución del factor de estructura que encuentra Mallamace<sup>[39]</sup>. Para observar el proceso de evolución a tiempos más largos es necesario resolver la ecuación de Cahn para este modelo, numéricamente. En este capítulo presentamos los resultados obtenidos para las dos

simulaciones realizadas. En cada una de las situaciones exploradas se resolvió la ecuación de Cahn por el método de Euler, partiendo de un estado uniforme más una fluctuación de 0.001 al azar. El modelo se resolvió en dos dimensiones; en cada caso se hicieron un total de 50000 iteraciones; cada 10000 iteraciones se guardaron los cálculos para obtener la evolución temporal tanto del patrón (bidimensional) como del factor de estructura del mismo. Como nuestro interés fué encontrar equilibrio de fases, para hacer los cálculos, los valores de los parámetros  $f_0$  y  $g_0$  se fijaron en 0 y -2, respectivamente, que es el punto en donde Gompper<sup>[57]</sup> encontró un equilibrio entre las fases microemulsión, lamelar y agua-acete.

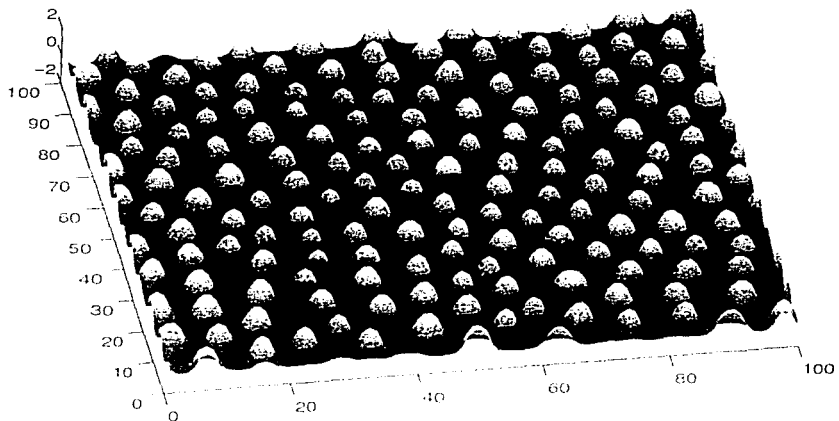
Enseguida les presentamos los resultados obtenidos para dos simulaciones realizadas con este modelo. En la primera de ellas, escogimos un punto de la curva de energía libre (modelo  $\phi^2$ ) con un valor del parámetro de orden ( $\phi \approx 0.577$ ).



Gráfica 4.9. Se muestran las funciones  $f$  y  $g$  para  $f_0=0$  y  $g_0=-2$ . El parámetro de orden es  $\phi \approx 0.577$ .

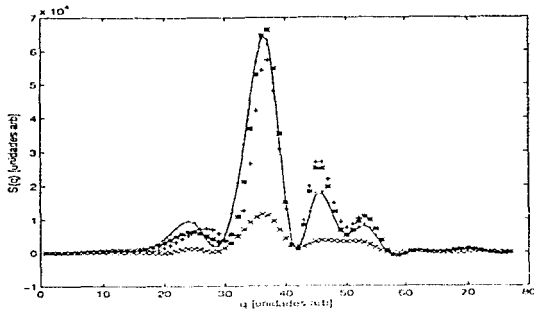
En este punto es donde caemos después de enfriar al sistema y después le aplicamos la cinética de transición de fases de Cahn. En la gráfica 4.10 se muestra la estructura encontrada, donde es posible ver que se formaron gotas de la fase con

$\phi = 1$  inmersas en la fase con  $\phi = -1$ . La estructura encontrada es de tipo hexagonal (porque cada gota tiene 6 vecinos) desordenada.



Gráfica 4.10. Se observan gotas de una fase minoritaria dentro de la fase continua, la estructura es de tipo hexagonal.

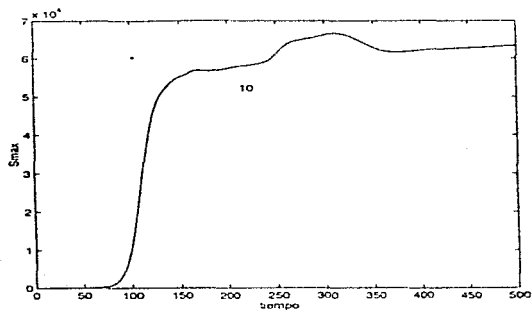
El factor de estructura ( $S(q) = \phi(q)\phi(-q) - \phi(q)^2 \delta_{q,0}$ ) calculado para esta simulación se vé como en gráfica 4.11. En esta gráfica podemos ver que en un principio existen varios picos, los cuales se recorren hasta alcanzar cierta longitud de onda ( $q$ ) y formar un sólo pico el cuál crece con el tiempo, hasta que se estabiliza, lo que nos indica que el sistema ya no tiende a evolucionar en el tiempo y que la fase que encontramos es estable. Esto corresponde a una fase de micelas de la fase aceite en la fase rica en agua. Es interesante notar que esta fase no ha sido reportada en la literatura para este modelo. El sistema en vez de evolucionar, como era de esperarse, hacia las fases microemulsión uniforme y agua en forma espinodal lo hizo hacia una fase de micelas de aceite en agua.



Gráfica 4.11. Evolución en el tiempo del factor de estructura para el patrón hexagonal. La curva de  $\times$  corresponde a 10000 iteraciones, la de  $+$  a 20000, la de  $*$  a 30000, la curva punteada a 40000 y la curva continua corresponde a 50000 iteraciones.

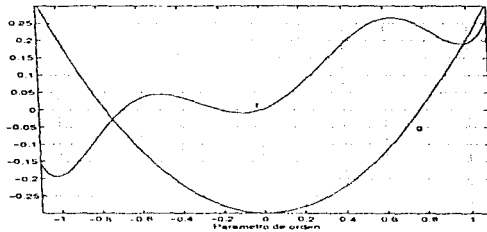
En la gráfica 4.12 podemos ver, de forma más explícita, que el pico principal del factor de estructura crece con el tiempo hasta un determinado valor después del cual se estabiliza, lo que indica que el patrón encontrado no cambiará más con el tiempo.

El comportamiento general de  $S(q,t)$  es semejante al encontrado por Mallamaci<sup>[39]</sup> en el sentido de que el máximo del factor de estructura crece en el tiempo, se desplaza hacia valores de longitud de onda más grandes y se arresta para mostrar que el fluido tiene una estructura interna. En este momento no podemos precisar si el exceso de agua en la solución forma una fase que se puede separar de la microemulsión micelar.



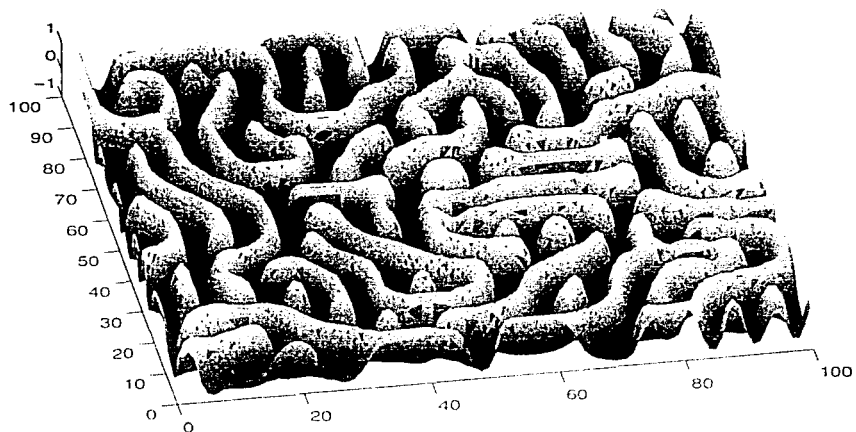
Gráfica 4.12. Comportamiento del pico principal del factor de estructura con respecto al tiempo.

Para la segunda simulación partimos de un punto de la curva de energía libre correspondiente a un estado metaestable, con valor de  $\phi = 0.1$ . Las curvas de  $f_0$  y  $g_0$  para estas condiciones se muestran en la gráfica 4.13.



Gráfica 4.13. Se muestran las funciones  $f$  y  $g$  para  $f_0=0$  y  $g_0=-2$ . El parámetro de orden es  $\phi = 0.1$ .

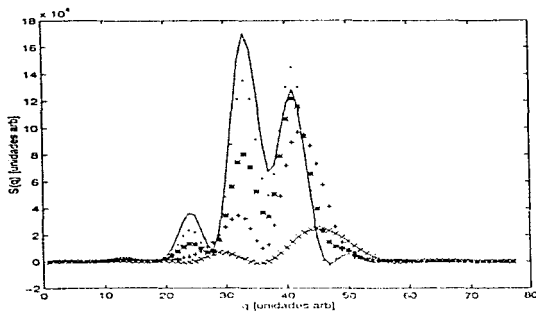
De la misma forma que en la primera simulación, el sistema se encuentra en ese estado después de enfriarse, se le sumó una fluctuación aleatoria y después se le aplicó la cinética de Cahn. El patrón resultante se muestra a continuación (gráfica 4.14). Como podemos ver la estructura es de tipo laberíntica lo que nos indica que el sistema sufrió un proceso semejante al de la descomposición espinodal; en realidad, se trata de una fase tipo lamelar con muchos defectos, pues como vimos arriba este estado es inestable frente a fluctuaciones con una longitud de onda en el mínimo negativo de la función  $C(q)$ . Sería interesante realizar el mismo cálculo partiendo de otras condiciones iniciales para averiguar si estos defectos son intrínsecos de este estado (en cuyo caso diríamos que la fase es tipo microemulsión) o si el verdadero estado estable es uno de lamelas ordenadas.



Gráfica 4.14. Estructura laberíntica característica del mecanismo de la descomposición espinodal. Se presume que se trata de una fase lamelar con defectos.



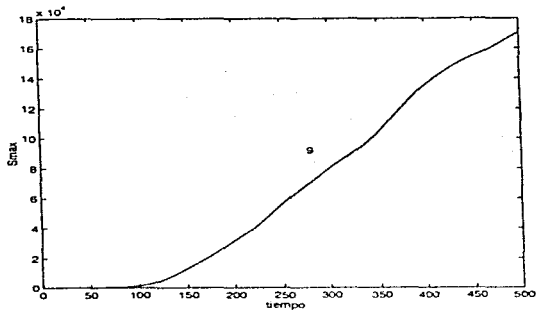
El factor de estructura para este caso se observa en la gráfica 4.15 donde podemos ver que existen dos picos principales, los cuáles tienden a crecer con el tiempo. Como podemos ver, la posición, en  $q$ , en que ambos picos crecen es fija. A tiempos largos, el pico a  $q$  más grande decrece en amplitud mientras que el pico a longitud de onda mayor crece (la longitud de onda es inversa al vector de onda  $q$ ). Esto podría indicar que el sistema se está deshaciendo de defectos y va tendiendo hacia una fase lamelar con una sola longitud de onda.



Gráfica 4.15. Evolución temporal del factor de estructura calculado para el caso del patrón lamelar con defectos. La curva de  $\times$  corresponde a 10000 iteraciones, la de  $+$  a 20000, la de  $*$  a 30000, la curva punteada a 40000 y la curva continua corresponde a 50000 iteraciones.

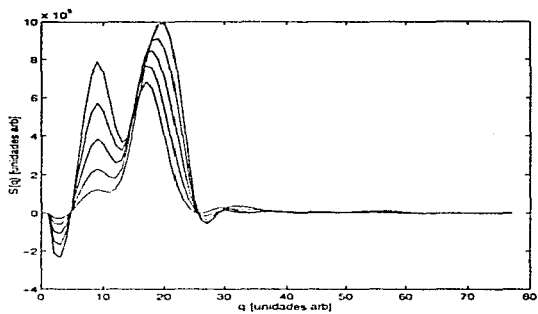
En la gráfica 4.16 podemos ver que en este caso el pico principal de  $S(q)$  sigue creciendo con el tiempo indicando, como decíamos antes, que el sistema no

ha terminado su evolución y que probablemente esta limpiando defectos para formar una fase lamelar pura.



Gráfica 4.16. Se observa el aumento del pico principal de  $S(q)$  en el tiempo.

Por último, para comparar nuestro modelo con el modelo de Ising, calculamos el factor de estructura para dicho modelo; los resultados se muestran a continuación. La gráfica 4.17 nos muestra el factor de estructura para la evolución temporal de la descomposición espínodal de este modelo ahí se puede ver que el pico de  $S(q)$  se corre hacia longitudes de onda más grandes, indicando que la estructura se abre continuamente, cosa que no ocurre en nuestro modelo, pues como ya explicamos la descomposición espínodal se queda arrestada.



Gráfica 4.17. Factor de estructura calculado con el modelo de Ising.

## CONCLUSIONES

En esta tesis presentamos algunas de las propiedades de las mezclas agua-aceite-surfactante. Este interesante sistema tiene un rico diagrama de fases y las fases que se presentan dependen de la temperatura y la concentración de los tres componentes. Dentro de este diagrama se encuentran fases cristalinas y lamelares con vectores de onda bien determinados. Son muchos los modelos de energía libre que se han planteado para explicar este rico diagrama de fases, entre ellos el modelo  $\phi^6$  con términos de gradiente cuadrado (con coeficiente dependiente de la concentración) y laplaciano cuadrado. Este modelo tiene la propiedad de producir líneas de desorden (abajo de las cuales las fluctuaciones del sistema decaen oscilando con un vector de onda fijo), líneas de Lifshitz abajo de las que el factor de estructura tiene un máximo y líneas de transición hacia fases ordenadas. Una cinética de transición de fases en un sistema descrito por este tipo de energía libre tiene que ser interesante en cuanto que mostrará un fenómeno de autoorganización y de formación de patrones. En este trabajo propusimos una cinética de Cahn con la energía libre del modelo antes mencionado. En el capítulo de resultados hicimos ver como un sistema que tiende hacia un estado de equilibrio organizado y evoluciona desde un estado inestable, tiene una *descomposición espinodal arrestada*. La tendencia en el tiempo del máximo del factor de estructura hacia longitudes de onda infinitas se detiene hasta que éste coincide con el vector de onda característico de la microemulsión.

En este trabajo se realizaron simulaciones numéricas para encontrar la evolución temporal de un sistema ternario agua-aceite-surfactante. En particular, estudiamos el equilibrio entre la fase microemulsión y la fase rica en agua, ya que nuestro interés inicial fue conocer las propiedades de una descomposición espinodal en un sistema formado por estas dos fases. Analizamos la evolución de las configuraciones de parámetro de orden y calculamos el factor de estructura correspondiente.

Con el modelo propuesto pudimos reproducir dos tipos de patrones, a tiempos largos uno similar a lo que se observa en los casos de descomposición espinodal que se quedó arrestada por entrar en una fase lamelar (con defectos) y otro patrón donde se observa una fase de tipo cilíndrica hexagonal (también con defectos), y calculamos la evolución en el tiempo del factor de estructura para cada uno de estos patrones. Es interesante mencionar que esta es la primera vez que se reporta una fase hexagonal de cilindros empacados, ya que trabajos previos a éste han explorado sólo parcialmente las propiedades de este modelo.

Dado que el diagrama de fases de equilibrio no es conocido en su totalidad nuestros resultados en la cinética de transformación no ocurrieron como los esperábamos. Por ejemplo, al soltar al sistema desde un estado inestable cerca de dos mínimos de la energía libre, esperábamos reproducir la descomposición espinodal entre una fase microemulsión y una fase rica en agua, sin embargo nos encontramos con una fase de micelas cilíndricas de aceite en agua.

En el segundo caso lo que observamos es la formación de una fase lamelar que se inicia con una longitud de onda (como si fuera descomposición espinodal) que sin embargo queda arrestada a la longitud de onda de la fase estable lamelar. La evolución a etapas tardías de la formación de esta fase involucra la eliminación de los defectos generados en la evolución temprana.

Podemos concluir diciendo que encontramos fases estables no registradas por Gompper et al.<sup>[127]</sup> lo cuál sugiere que el modelo necesita explorarse con mayor detalle. En cuanto al factor de estructura se refiere, podemos decir que nuestros resultados, para el patrón lamelar, coinciden con los encontrados de forma experimental por Mallamace<sup>[134]</sup> ya que el pico principal del factor de estructura crece con el tiempo y hacia un valor fijo de longitud de onda. El hecho de tener dos picos muy pronunciados en nuestras simulaciones se debe principalmente al tamaño de la muestra, que en nuestras simulaciones fue de 100x100 puntos.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Almaraz H. Juan José "Dispersión sólido-líquido. Hidróxido de magnesio en agua" Tesis de Licenciatura (Química) UNAM 1997.
2. W. H. Gelbart, S. H. Chen y B. Widom, Structures and Phase Behavior of Surfactants Solutions and Microemulsions, Report of a Workshop, University of California, Los Angeles, Enero 23-25, 1985.
3. P. G. de Gennes y C. Taupin, J. Phys. Chem. **86**, 2294 (1982).
4. D. Langevin, Physica Scripta T13, 252 (1986).
5. Y. Talman y S. Prager, Nature **267**, 333 (1977); J. Chem. Phys. **69**, 2984 (1978).
6. J. Jouffray, P. Levinson y P. G. de Gennes, J. Phys. (Paris) **43**, 1241 (1982).
7. B. Widom, J. Chem. Phys. **81**, 1030 (1984); C. Borzi, R. Lipowsky y B. Widom, J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, **82**, 1739 (1986).
8. **Statistical Mechanical Models for Micellar Solutions and Microemulsions**, A. Robledo, Instituto de Física UNAM, 1987.
9. **Microemulsions and Related Systems**, Maurice Bourrel and Robert S. Schechter, Surfactant Science Series, Vol. 30.
10. **Microemulsions. Theory and Practice**, Leon M. Prince, Academic Press Inc., 1977.
11. Hermans, J. J. (1952). In "Colloid Science"(Ed. H. R. Kruyt), Vol. 1, pp 11-15. Elsevier, Amsterdam.
12. Tolman, R.C. 1913. J. Am. Chem. Soc. **35**, 307.
13. Surfactants, Editado por Th. Tadros, Academic Press, 1984.
14. Vrij, A., Nieuwenhuis, E.A., Fijnaut, H.M. y Agterof, W.G.M. (1978). Faraday Disc. Chem. Soc. **65**, 101.
15. Schulman, J.H. y Riley, D.P. (1948). J. Colloid Sci. **3**, 383.
16. Schulman, J.H., Matalon, R. y Cohen, M. (1951). Disc. Faraday Soc. **11**, 117.

17. Bansal, V. K. y Shah, D. O. (1977). In "Microemulsions" (Ed. L. M. Prince), pp 149-173. Academic Press, New York, London.
18. Moilliet, J.L., Collie, B. y Black, W. (1961), "Surface Activity". Spon, London. 2ª edn, p. 180, pp. 251-256.
19. Hilhorst, R. Laane, C. y Veeger, C. (1982). Proc. Natl. Acad. Sci USA **79**, 3927.
20. Agterof, W. G. M., van Zameren, J. A. J. y Vrij, A. (1976). Chem. Phys. Letters **43**, 363.
21. Caljé, A. A., Agterof, W. G. M. y Vrij, A. (1977). In "Micelization, Solubilization and Microemulsions" (Ed. K. L. Mittal), Vol. 2, pp 779-790. Plenum Process, New York.
22. Campos Terán J. "Cinética de Transformación de Fases para Sistemas Conservados". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1994.
23. M. Hillert, Acta. Metall. **9**, 525 (1961).
24. J. W. Cahn y J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
25. J.W. Cahn, Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems, The Journal of Chemical Physics, Vol. **42**, No. 1, 1965
26. H. Metiu, K. Kitahara, J. Ross, Statistical Mechanical Theory of the Kinetics of Phase Transitions, (en Fluctuation Phenomena Studies in Statistical Mechanics, Cap. 4, Vol. 7) editado por E. W. Montroll y J. L. Lebowitz, North Holland Amsterdam, 1979.
27. J. W. Cahn, Acta Metall. **10**, 179 (1962).
28. V. L. Ginzburg y L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
29. Phase transitions and critical phenomena, J.D. Gunton, M. San Miguel y Sahni, editado por C. Domb y J.L. Lebowitz.
30. Gibbs, J.W. (1906) in "The Scientific Papers of J. Willard Gibbs". Vol. 1, Longmans, Green Co., New York.
31. J.W. Gibbs, Collected Works (Yale University Press, New Haven, Connecticut, 1948) Vol. 1, pp 105-115.

32. J.W. Cahn & J.E. Hilliard, *Journal of Chemical Physics* **31**, 688 (1959).
33. D.P. Seraphino, N.R. Stemple, D.T. Novick, *Journal of Applied Physics* **33**, 136 (1962).
34. J.W. Cahn, *Journal of Applied Physics* **34**, 3581 (1963).
35. E.M. Levin, H.F. McMurdie, R.P. Hall, *Phase Diagrams for Ceramists* (The American Ceramic Society, 1956).
36. R. Roy, *Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts* (The American Ceramics Society, 1962).
37. R.J. Charles, *Journal Of American Chemical Society* **46**, 235 (1963).
38. N.B. Volf, *Technical Glasses* (Sir Isaac Pitman & sons, Ltd., London, 1961), Capítulo X.
39. F. Mallamace, N. Micalli, S.H. Chen, "Spinodal decomposition in systems containing surfactant molecules".
40. *Physics of Amphiphilic Layers*, edited by J. Meunier, D. Langerin and N. Boccara, Springer Proceedings in Physics, Vol. 21 (Springer, Berlin, 1987).
41. *Modern Ideas and Problems in Amphiphilic Science*, edited by W.M. Gelbart, D. Roux and A. Ben-Shaul (Springer, Berlin).
42. D.M. Anderson, H.T. Davis, L.F. Scriven & J.C.C. Nitsche, *Advanced Chemical Physics* **77**, 357 (1990).
43. *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, edited by D.R. Nelson, T. Piran and S. Weinberg (World Scientific, Singapore, 1989).
44. R. Lipowsky, *Nature* **349**, 475 (1991).
45. B. Albert, D. Bray, J. Lewis, R. Raff, K. Roberts & J.D. Watson, *Molecular Biology of the Cell* (Garland, New York, 1983).
46. B. Widom, *Journal of Chemical Physics* **84**, 6943 (1986).
47. M.W. Matsen & D.E. Sullivan, *Physical Review A* **41**, 2021 (1990).
48. G. Gompper and M. Schick, *Physical Review Letters* **62**, 1647 (1989).
49. W. Helfrich, *Z. Naturforsch C* **28**, 693 (1973).



50. S. A. Safran, L. A. Turkevich y P. A. Pincus, *J. Phys. (Paris) Lett.* **45**, L69 (1984); S.A. Safran, *Phys. Rev. A* **43**, 2903 (1991).
51. S.A. Safran , D. Roux, M.E. Cates, y D. Andelman, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 491 (1986).
52. D. Huse y S. Leibler, *J. Phys. (Paris)* **49**, 605 (1988).
53. L. Golubovic y T.C. Lubensky, *Phys. Rev.* **B39**, 12110 (1989).
54. Z.G. Wang y S. Safran, *Europhys. Lett.* **11**, 425 (1990).
55. G. Gompper & M. Schick, *Physical Review Letters* **65**, 1116 (1990).
56. K.Chen, C. Jayaprakash, R. Pandit y W. Wenzel, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2736 (1990).
57. G. Gompper & S. Zschocke, "Ginzburg-Landau theory of oil-water-surfactant mixtures", *Physical Review A*, Vol.46, No. 8, 1992.
58. M. Kahlweit y R. Strey, *Angew. Chem.* **24**, 654, 1985.
59. P.A.Winsor, **Solvent properties of amphiphilic compounds** (Butterworths, London, 1954).
60. M. Kahlweit, R. Strey, D. Firman, y D. Haase, *Langmuir* **1**, 281 (1985).
61. L.D. Landau y E. M. Lifschitz, *Statistische Physik* (Akademie, Berlin, 1979).
62. K. Chen, C. Jayaprakash, R. Pandit, y W. Wenzel, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2736 (1990).
63. **Theory of Simple Liquids**. Hansen Jean P. y McDonald Ian R. Academic Press. 1976.
64. F. Lichtenfeld, T. Schmeling, y R. Strey, *J. Phys. Chem.* **90**, 5762 (1986).
65. Greenfield, A.J. Wellendorf, J. y Wiser, N. (1971) *Phys. Rev. A*4, 1607.