



Instituto de Física
«Manuel Sandoval Vallarta»
Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Efectos del campo magnético sobre mezclas críticas dopadas con nanopartículas magnéticas.

Proyecto de Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:
Fís. Lorenzo Hernández Díaz

Instituto de Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Febrero 2008



Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta"
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

**EXAMEN DE GRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)**

SUSTENTANTE:

Lic. en Fís. Lorenzo Hernández Díaz

TEMA DE TESIS:

**“Efectos del Campo Magnético Sobre Mezclas
Críticas Dopadas con Nanopartículas Magnéticas”**

JURADO EXAMINADOR:

Dr. Yuri Nahmad Molinari (Coasesor)
Dr. Armando Encinas Oropesa (Coasesor)
Dr. Miguel Ángel Ojeda López
Dr. Edgardo Ugalde Saldaña
Dr. Juan Martín Montejano Carrizales
Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla (Examinador Externo)
Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, UASLP.

LUGAR: Auditorio del INSTITUTO DE FÍSICA

FECHA: Viernes 29 de febrero, 2008.

HORA: 17:00 hrs.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

EXAMEN DE GRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

TITULO:

“Efectos del Campo Magnético Sobre Mezclas Críticas Dopadas con Nanopartículas Magnéticas”

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

Lic. en Fís. Lorenzo Hernández Díaz

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE

FIRMA

Dr. Yuri Nahmad Molinari (Co-asesor)

Dr. Armando Encinas Oropesa (Co-asesor)

Dr. Miguel Ángel Ojeda López

Dr. Edgardo Ugalde Saldaña

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla.- (Examinador Externo)
Instituto de Investigación en Comunicación Óptica. UASLP.

Coordinador del Posgrado en Ciencias (Física)

FECHA: 29 de febrero, 2008.

Resumen: En esta tesis se presenta un estudio experimental de los efectos que un campo magnético, de baja intensidad, tiene sobre mezclas binarias de líquidos parcialmente miscibles, dopadas con partículas magnéticas. Se utilizó la mezcla binaria ciclohexano-metanol y partículas nanométricas con propiedades "superparamagnéticas". Por medio de técnicas turbidimétricas se observaron dos tipos de agregación; la primera corresponde a una agregación reversible por interacción dipolar magnética como respuesta a un campo magnético externo, la segunda una agregación crítica irreversible que sugiere la existencia de Fuerzas de Casimir.

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Antecedentes y justificación	4
1.2. Sistema experimental y metodología	4
2. Marco teórico	6
2.1. Mezcla	6
2.1.1. Termodinámica de mezclas	7
2.1.2. Regla de las fases	8
2.2. Ejemplos de diagramas de fases	9
2.2.1. Diagramas de fases	9
2.2.2. Determinación teórica	19
2.2.3. Curvas binodal y espinodal	12
2.2.4. Dependencia con la temperatura, la presión y la composición	13
2.3. Nucleación	15
2.3.1. Nucleación y crecimiento	16
2.3.2. Nucleación en presencia de impurezas	29
2.4. Ferrofluidos	22
2.4.1. Suspensiones coloidales	21
2.4.2. Teoría DLVO de la estabilidad coloidal	28
3. Metodología experimental	31
3.1. Preparación de las muestras y características	31
3.1.1. Preparación de las muestras	32
3.2. Aparatos y procedimiento	33
3.2.1. Adquisición de señales	35
3.3. Uso de Lab View	36
3.4. Turbidimetría	39
3.4.1. Dispersión	39
3.4.2. El punto crítico	42
3.4.3. El método turbidimétrico	42

4. Resultados experimentales y discusión	44
4.1 Experimentos preliminares	46
4.1.1 Experimentos por observación directa	47
4.1.2 Experimentos de turbidimetría	48
4.1.3 Dinámica de agregación	52
4.1.4 Dinámica de la formación de agregados y estudio de su morfología mediante el SEM	57
4.2 Experimentos dinámicos y uso de Lab View	61
4.2.1 Dependencia de la transmitancia (I/I_0) con la temperatura y composición	61
4.2.2 Formación de agregados y nucleación esferocilíndrica	73
5. Conclusiones	74
6. Trabajo a futuro	75

Capítulo 1

Introducción

La separación de mezclas binarias de líquidos simples es de gran interés tanto desde el punto de vista fundamental como desde la perspectiva tecnológica, por ejemplo, en ciencia de materiales o en problemas de transferencia de calor y de masa, en los procesos de destilación y refinación, o en los procesos de extracción de hidrocarburos.

Los parámetros que determinan la separación de fases en mezclas líquidas son temperatura, presión y cantidad de los componentes. En condiciones muy específicas, por ejemplo, al someter la muestra a la acción de un campo gravitacional, magnético o eléctrico, cambiarán las propiedades estructurales (moleculares) de la mezcla, modificando así el punto en el cual los líquidos se separan. Esto se ve reflejado por un desplazamiento en el diagrama de fases correspondiente. Hasta ahora los efectos de tales campos son detectables únicamente en condiciones extremas. Por ejemplo, la variación en la temperatura crítica de una mezcla, inducida por un campo eléctrico uniforme, es detectable solo a temperaturas que se encuentran a centésimos de grado por debajo de la temperatura de transición de fase del sistema estudiado [1 - 6]. Se han reportado también experimentos donde se utilizan campos magnéticos de más de 1.6×10^5 G y sistemas sometidos a condiciones de microgravedad [7 - 9]. El uso de algún dopante, soluble en uno o ambos solventes, modifica significativamente el diagrama de fases de la mezcla binaria líquida [10 - 12]. En este trabajo como dopante se utilizará ferrofluido. Se trata de partículas magnéticas inmersas en un líquido portador, normalmente estas partículas son de magnetita, herrumita o algún compuesto con contenido de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Típicamente son del orden de 100 nm y están cubiertas con algún surfactante para lograr su estabilidad en el líquido portador. Los primeros ferrofluidos desarrollados utilizaron agua como líquido portador. En la década de los 50, Stephen Papell de la "National Aeronautics and Space Administration" (NASA), fue el primer investigador en sintetizar un ferrofluido, suspendiendo partículas magnéticas en aceite. Las propiedades magnéticas de estas partículas son transmitidas al líquido portador, permitiendo que este se comporte como un líquido "superparamagnético".

1.1. Antecedentes y justificación

La alteración del diagrama de fases de mezclas binarias por la acción de campos externos ha sido durante las últimas décadas motivo de gran interés para las industrias química, farmacéutica y del petróleo debido principalmente a la importancia que tiene el poder controlar los procesos de separación de compuestos químicos por medio de la manipulación de un parámetro ajustable a voluntad. La gran mayoría de los esfuerzos por cambiar la temperatura de transición se han orientado a la imposición de campos eléctricos uniformes con la finalidad de aprovechar, ya sea la dependencia no-lineal de la constante dieléctrica con la composición, o las fluctuaciones de esta última con la temperatura, las que a su vez inducen fluctuaciones térmicas de la constante dieléctrica.

Numerosos intentos se han hecho para alterar el diagrama de fases de desmezclado por medio de campos externos, yendo desde el confinamiento de las mezclas en medios porosos hasta la aplicación de grandes gradientes de campos eléctricos (con el uso de electrodos del orden de $40 \mu\text{m}$). Todos estos estudios han sido reconocidos por su potencial impacto en la industria al ser publicados en revistas como Nature [1], Physical Review Letters [6], Review of Modern Physics [8], etc

1.2. Sistema experimental y metodología

La sola idea de poder controlar la temperatura de transición por medio de un campo uniforme de baja intensidad, suspendiendo nanopartículas magnéticas en uno de los componentes, nos llevó a realizar experimentos preliminares para explorar la viabilidad de esta propuesta. Los líquidos utilizados fueron ciclohexano y metanol, los cuales son parcialmente miscibles, esto es, arriba de cierta temperatura crítica forman una sola fase, pero antes de esta se encuentran totalmente separados.

Deposito el ciclohexano con una pequeña cantidad de ferrofluido, se prepara mezcla ciclohexano-metanol, y se eleva la temperatura hasta que los líquidos se encuentren completamente mezclados. En ese momento se deja enfriar y justo cuando se separan se mide y anota la temperatura. Posteriormente se repite el ciclo, pero ahora la mezcla se expone a un campo magnético. Para nuestra sorpresa, logramos un impactante y robusto descenso en la temperatura de transición, con tiempos de respuesta extremadamente rápidos y cuyas propiedades ópticas lo hacen un fuerte candidato para la elaboración de dispositivos magneto-ópticos con base en este fenómeno.

Estas mediciones preliminares permitieron determinar en una primera aproximación el diagrama de fases en presencia y en ausencia de campo externo aplicado, encontrando un desplazamiento de hasta 3K para la composición que consiste en 6g de ciclohexano y 3g de metanol. Esto es un cambio enorme en la temperatura de transición, si se le compara con los cambios reportados para campos uniformes (0.015K) lo que hace sumamente atractivo a este fenómeno y garantiza que cualquier estudio sistemático de él sea susceptible de ser publi-

cado. Para la obtención y el análisis de los diagramas de fase, así como para la determinación de los exponentes críticos asociados a la transición se utilizan las técnicas de dispersión de luz y análisis de turbidez [13 - 14]. En particular, para obtener la temperatura de separación de cada composición y la construcción del diagrama de fases, se utilizó la técnica turbidimétrica. Con esta técnica se obtiene una medida del decremento en la luz transmitida a través de la solución al momento de alcanzar el punto de opalescencia crítica.

A ojo desnudo se puede observar que en la vecindad (5 K por arriba de la temperatura de transición) de la transición, las muestras disminuyen su turbidez inmediatamente en respuesta a la aplicación de un campo magnético uniforme de unos 100 G. Esta disminución de la turbidez es completa e inmediatamente reversible al cesar el campo, haciendo que el sistema titile con la aplicación de un campo alterno. Conocer los efectos de aplicar un campo sobre la mezcla binaria, cuando se ha dopado con nanopartículas magnéticas es la motivación principal de esta tesis.

Capítulo 2

Marco teórico

En el presente trabajo se estudia un sistema compuesto por la mezcla binaria Ciclohexano-Metanol (C-M), líquidos parcialmente miscibles. Nos interesa observar el efecto de un campo magnético sobre esta mezcla, cuando se han agregado impurezas de tipo ferrimagnéticas dotadas de un recubrimiento soluble en ciclohexano. En la literatura se encuentran reportados numerosos estudios teóricos y experimentales sobre esta mezcla binaria C-M, ya sea en estado puro o en presencia de algún dopante [7, 10, 15]. La principal motivación es el estudio de los efectos del campo magnético sobre la temperatura de transición o separación de fases en estos líquidos y la construcción de los correspondientes diagramas de fases. También es de nuestro interés la fenomenología, resultado de aplicar el campo magnético sobre la muestra cuando la temperatura de esta es próxima al punto de transición. En este capítulo se describen los potenciales termodinámicos y energías involucradas en el estudio de mezclas binarias líquido-líquido. Se incluyen aspectos importantes para la estabilidad de los ferrofluidos, así como el efecto de un campo magnético en suspensiones diluidas de partículas magnéticas. También se incluye una de las teorías fundamentales para el estudio de las nanopartículas magnéticas, la teoría DIXON.

2.1. Mezcla

Una mezcla es una combinación de dos o más sustancias en tal forma que no ocurre una reacción química entre ellas, cada sustancia mantiene su identidad y propiedades. Las propiedades de éstas y el equilibrio de fases de sistemas con varios componentes tienen gran interés en química, biología, física, ciencia de materiales, etc., dado que la mayor parte de los materiales, ya sean obtenidos de productos naturales o preparados en el laboratorio, son mezclas de sustancias. Una mezcla puede ser usualmente separada a sus componentes originales por medios físicos: destilación, disolución, separación magnética, flotación, filtración, decantación o centrifugación. Las mezclas se pueden clasificar en heterogéneas y homogéneas.

Las mezclas heterogéneas son mezclas compuestas de sustancias visiblemente diferentes, o de fases diferentes y presentan un aspecto no uniforme. Los componentes de una mezcla heterogénea se pueden separar por métodos físicos como filtración, decantación y por separación magnética. Sus sustancias puras se combinan, conservando cada una sus propiedades particulares como en el caso de una mezcla de agua y arena, de aceite y agua.

Las mezclas homogéneas son mezclas que tienen una apariencia uniforme y de composición completa. Muchas mezclas homogéneas son comúnmente llamadas soluciones. Para separar los componentes hay que aplicar procedimientos físicos complejos, como producir un cambio de estado de algún componente, por evaporación o destilación.

2.1.1. Termodinámica de mezclas

Dependiendo de las condiciones de concentración, temperatura y presión, una mezcla líquida binaria puede presentarse formando una única fase homogénea o formando dos fases con composiciones distintas, separadas por una interfaz. Pasar del primer estado al otro donde se encuentran separadas se denomina separación de fases o también transición de fase líquido-líquido. La representación gráfica de las fronteras entre estos diferentes estados de mezcla se denomina diagrama de fases binario, que dependiendo del parámetro que se mantenga constante será temperatura-composición o presión-composición [16 - 17]. En estos diagramas la curva de coexistencia de fases separa la región donde el sistema se presenta en una sola fase de la región en la que se presenta en dos fases. El máximo de esta curva es un punto crítico, que se denomina punto consolutivo o de opalescencia crítica, debido a las características ópticas de la mezcla. Termodinámicamente, el parámetro que controla si el sistema se presenta en una o dos fases es el potencial de Gibbs.

Como ejemplo, se considera una mezcla a P y T constante de dos líquidos A y B , en cantidades n_A y n_B , esta se producirá cuando G disminuya, es decir cuando la energía libre de la mezcla sea menor que la energía libre de los dos componentes puros. Así, se puede definir la **energía libre de mezcla** ΔG^{mezcla} como el cambio en la energía libre del sistema al llevar a cabo el proceso de mezclar ambos líquidos: , y por mol de mezcla

$$\Delta G^{mezcla} = [(n_A + n_B)\bar{G}_{(A+B)}] - [n_A\bar{G}_A + n_B\bar{G}_B], \quad (2.1)$$

y por mol de mezcla

$$\Delta \bar{G}^{mezcla} = \bar{G}_{(A+B)} - [\chi_A\bar{G}_A + \chi_B\bar{G}_B], \quad (2.2)$$

que debe ser menor que cero para que el proceso tenga lugar. Según sea la concavidad de $\Delta \bar{G}^{mezcla}$ como función de la concentración, el sistema presenta varias fases como se muestra en la figura 2.1. En $P = 1$ la energía $\Delta \bar{G}^{mezcla}$ es negativa en todo el rango de composición, por lo que ambos líquidos son totalmente miscibles a la presión y temperatura implicadas. Si $\Delta \bar{G}^{mezcla} = 0$, ambos líquidos son inmiscibles, a la P y T de trabajo. Al aumentar la temperatura

($P = 2$), se representa una situación más compleja. $\Delta G^{mezcla} < 0$, luego ambos líquidos son miscibles. Sin embargo, si la mezcla tiene una composición entre χ_1 y χ_2 , ΔG^{mezcla} es menor si el sistema se separa en dos fases, de composición χ_1 y χ_2 respectivamente. Se habla en este caso de que a la P y T de trabajo los líquidos son parcialmente miscibles. Los líquidos son miscibles en composición $\chi_1 < \chi_2$ y $\chi_1 > \chi_2$, pero no en composiciones intermedias. Esta será la base que se utilizará para aplicar la termodinámica en la discusión de los cambios en la composición y mezclado de las dos sustancias.

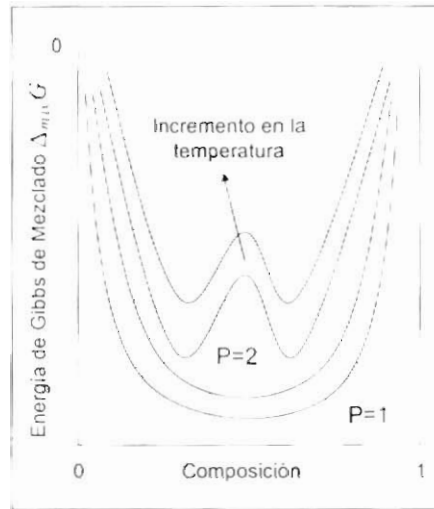


Figura 2.1: En la figura muestra diferentes isotermias para la energía de Gibbs molar contra la composición [16].

2.1.2. Regla de las fases

El término fase significa el estado de la materia donde esta es uniforme de manera completa en composición química y en el estado físico. Así se hablará de las fases sólido, líquido y gas de la sustancia, y de las varias fases sólidas. Si en un diagrama se representan estados de agregación diferentes, se obtiene un diagrama de cambio de estado. Si están presentes varias sustancias, la representación de los cambios de fases suele ser más compleja. El caso más sencillo corresponde a los diagramas de fases binarios.

Los diagramas de fase binarios tienen gran importancia comercial e industrial, particularmente en el caso de semiconductores, cerámicas, metales y aleaciones. También son la base de procesos de separación en la industria del petróleo, en la formulación de alimentos y en la preparación de cosméticos.

Todos los diagramas de fase pueden ser descritos en términos de una relación:

la ley de las fases derivada por J. W. Gibbs

$$F = C - P + 2, \quad (2.3)$$

que es la relación general entre la variancia (número de variables intensivas que cambian independientemente sin importar el número de fases en equilibrio), F , el número de componentes, C , y el número de fases en equilibrio, P , para un sistema de cualquier composición. Un gas, o una mezcla gaseosa, es una sola fase ($P = 1$) incluso si el sistema se hace más pequeño. Las aleaciones de dos metales son un sistema de dos fases ($P = 2$) si los metales son inmiscibles, pero una sola fase ($P = 1$) si son miscibles. Una solución de un sólido A en un sólido B (una mezcla homogénea de dos sustancias) es uniforme a una escala molecular. En una solución, átomos A son rodeados por átomos A y B , y cualquier muestra de la mezcla, sin importar el tamaño, es representativa de la composición total.

Cuando dos componentes se encuentran presentes en un sistema, $C = 2$ y $F = 4 - P$. Si la temperatura es constante, la variancia restante es $F = 3 - P$, donde el valor máximo es 2. Uno de estos dos grados de libertad restantes es la presión y el otro es la composición (expresada por la fracción molar de un componente). Por tanto, una forma del diagrama de fase es presión contra composición donde cada fase es estable. Alternativamente, la presión puede mantenerse constante y el diagrama de fases es representado en términos de la temperatura y la presión.

2.2. Ejemplos de diagramas de fases

La siguiente sección se presenta a una serie de ejemplos tomados de las referencias [18] y [19], con relación a sistemas en equilibrio líquido-líquido y sus curvas de coexistencia o diagramas de fases [16 - 17].

2.2.1. Diagramas de fases

Considérese un sistema termodinámico formado por dos fases en equilibrio de una mezcla binaria a temperatura y presión constantes. Dicho sistema está descrito por las variables: temperatura, T ; presión, p y la composición en ambas fases, x^1 y x^2 . Para diferenciar ambas fases se toma el criterio de que $x^1 > x^2$.

De la regla de fases (2.3), se deriva que únicamente dos de estas variables son independientes. Es decir, que el conjunto de valores T , p y x^1 , para los cuales un sistema como el descrito se encuentra en equilibrio, dibujan una superficie en un espacio tridimensional. Esta superficie se conoce como curva de coexistencia. Lo habitual es fijar la presión y representar la temperatura, T , frente a la composición, x^1 . Se exponen varios ejemplos en la figura 2.2. La forma de esta curva de coexistencia permite clasificar el equilibrio líquido-líquido como:

UCST. Sistemas que presentan una *temperatura de solución crítica superior* (*Upper Critical Solution Temperature*). Por encima de esta temperatura, la

mezcla es miscible para todo el rango de concentraciones. Este es el caso más común. Figura 2.2a

LCST. Sistemas que presentan una *temperatura de solución crítica inferior* (*Lower Critical Solution Temperature*). Por debajo de esta temperatura, la mezcla es miscible para todo el rango de concentraciones. Este es el caso de algunas mezclas de amina y agua, por ejemplo tri-n-etilamina + agua. Figura 2.2b.

UCST y LCST cerrado. Sistemas que presentan temperaturas de solución crítica superior e inferior. La región de inmiscibilidad es una región cerrada. Es habitual utilizar el término *loop* a la hora de referirse a esta región. Algunos ejemplos: nicotina – agua, tetrahidrofurano + agua, glicerina + benziletilamina. Figura 2.2c

UCST y LCST abierto. Sistemas con unas temperaturas de solución crítica superior e inferior. En este caso las regiones de inmiscibilidad se encuentran por encima del *LCST* y por debajo del *UCST*. Se ha encontrado este comportamiento en mezclas de azufre con hidrocarburos aromáticos. Figura 2.2d.

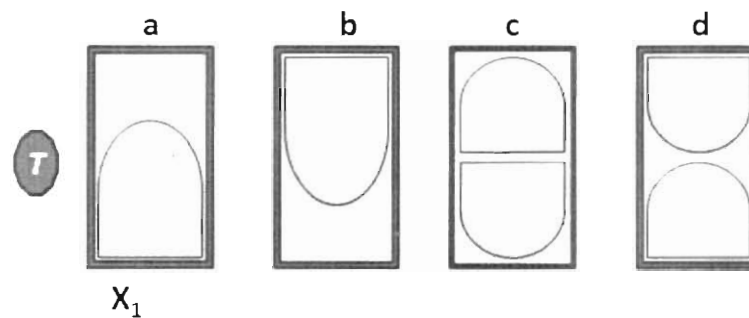


Figura 2.2: Clasificación de los equilibrios líquido-líquido según la forma de la curva de coexistencia [17, 19].

2.2.2. Determinación teórica

La determinación teórica de las curvas de coexistencia está fundamentada en la minimización de la energía de Gibbs. Un sistema termodinámico, sujeto a los parámetros T , p y n_k constantes, se encuentra en equilibrio si la energía de Gibbs ha alcanzado un mínimo. De imponer esta condición se derivan resultados tan importantes como la regla de fases, el teorema de Duhem y la condición de suficiencia, $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right) > 0$, donde μ_i y x_i representan el potencial químico y la composición respectivamente. Esta última expresión, puede reescribirse en términos de la magnitud adimensional a_i , (actividad de una sustancia en una

mezcla definida por $RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^*$ donde μ_i^* representa la sustancia pura)

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} \right) > 0, \quad (2.4)$$

Minimización de la energía de Gibbs

El procedimiento más directo para determinar la curva de coexistencia sería representar la energía de Gibbs a una temperatura T y presión p dadas, y localizar su mínimo. Como ejemplo, en la figura 2.3, se representa la energía de Gibbs molar dividida entre RT y el logaritmo natural de la actividad a_i , de un sistema representando una región de inmiscibilidad. Los rangos de concentraciones $(0, x')$ y $(x'', 1)$ corresponden al sistema en una sola fase. En cambio, en el rango (x', x'') están presentes las dos fases del sistema.

Para comprender este hecho, debe tenerse en cuenta la siguiente relación, derivada del carácter extensivo de la energía de Gibbs, donde λ representa la fracción molar de una de las fases, $\frac{x}{x+x'} = \lambda$:

$$G(T, p, x', x'') = \lambda G(T, p, x') + (1 - \lambda) G(T, p, x''). \quad (2.5)$$

Es decir, la energía de Gibbs cuando el sistema se encuentra en una fase, toma valores en la recta que va desde la energía de una de las fases $G(T, p, x')$, hasta la energía de Gibbs de la otra $G(T, p, x'')$. Cuando la energía de Gibbs de un sistema en una fase dibuja un doble mínimo, la cuerda tangente de dicha curva toma siempre valores inferiores. Es decir, el sistema de dos fases está determinado por los puntos tangenciales x' y x'' , donde la energía de Gibbs es menor que la del correspondiente sistema en una fase. De modo que para minimizar la energía de Gibbs en el rango de concentraciones (x', x'') es necesario que el sistema esté en una sola fase. Los puntos x' y x'' medidos a diferentes presiones, p , y temperaturas, T , dibujan la curva de coexistencia.

Condición necesaria. Teorema de Duhem

Alternativamente, es posible obtener la curva de coexistencia resolviendo el sistema de ecuaciones planteado por el teorema de Duhem. Sus soluciones garantizan que la energía de Gibbs del sistema alcanza un valor extremo. Es necesario verificar no sólo que estos extremos son realmente un mínimo, sino también que este mínimo es un mínimo absoluto, y no simplemente un mínimo relativo.

Condición suficiente

Para confirmar que las soluciones del teorema de Duhem se corresponden con un mínimo, ya sea absoluto o relativo, basta aplicar la condición de suficiencia.

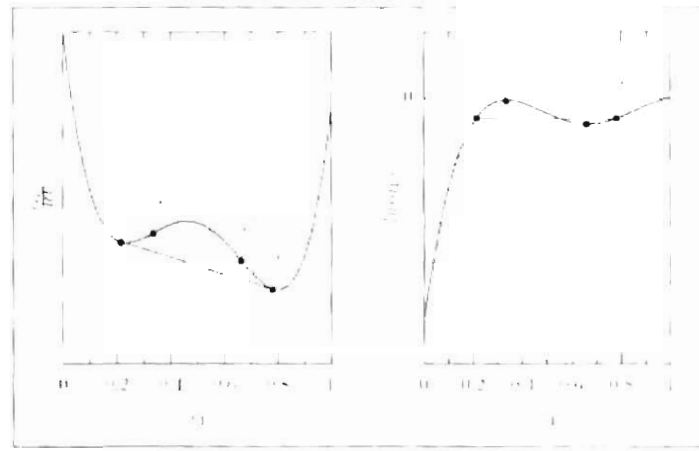


Figura 2.3: Energía de Gibbs y actividad a_i a T y p constantes de un sistema inmiscible [18, 19]

desigualdad 2.4. Esta ecuación es en apariencia contradictoria. Si la actividad a_i fuera una función monótona creciente de la concentración, el equilibrio líquido-líquido no podría darse, ya que la actividad a_i no tomaría dos veces el mismo valor tal como lo afirma el teorema de Duhem. En la figura 2.4 se han representado la energía de Gibbs molar dividido entre RT y el logaritmo natural de la actividad de un sistema así.

Esta paradoja se resuelve teniendo en cuenta que la desigualdad (2.4) es aplicable únicamente a sistemas en una sola fase, por definición en la región donde las componentes son totalmente miscibles. En sistemas en dos fases o parcialmente miscibles sólo es válida en la región de miscibilidad.

2.2.3. Curvas binodal y espinodal

La determinación de la curva de coexistencia es algo más complicado que localizar el mínimo absoluto en la energía de Gibbs. La única condición que impone la termodinámica para que un sistema se encuentre en equilibrio a T , p y n_i constantes es que la energía de Gibbs del sistema sea un mínimo. Este mínimo puede ser absoluto, en cuyo caso se hablará de un equilibrio estable; o simplemente relativo, equilibrio metaestable.

Considérese nuevamente la figura 2.3. En los rangos de concentración $(0, x')$ y $(x'', 1)$ el sistema en una fase minimiza absolutamente la energía de Gibbs. En el rango de concentración (x', x'') la actividad no verifica la condición de suficiencia del mínimo de la ecuación $\left(\frac{d\mu_i}{dx_i}\right) > 0$. Es decir, en este rango de concentración los estados del sistema en una sola fase son inestables. Necesariamente el sistema

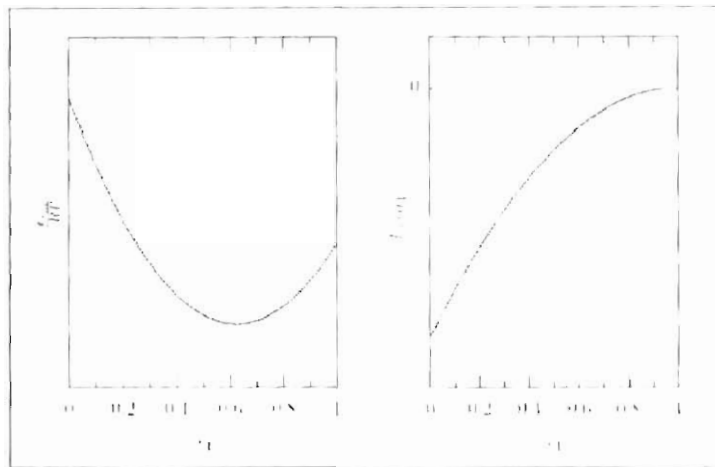


Figura 2.4: Energía de Gibbs y actividad a_i a T y p constantes de un sistema miscible [16, 18, 19]

es un sistema de dos fases. Por último, en los rangos de concentración (x', y') y (y'', x'') , el sistema de dos fases verifica la condición de suficiencia. Es decir, el sistema minimiza la energía de Gibbs, si bien este mínimo no es absoluto, es un estado metaestable. El estado estable en estos rangos de concentración corresponderá al sistema de dos fases.

Debe garantizarse la agitación de la mezcla, a fin de evitar que estados metaestables perturben la determinación de la curva de coexistencia. De aquí también se deriva el siguiente criterio para la medida de la temperatura de equilibrio, siempre se procederá de la región de una sola fase a la región donde se presentan las dos fases.

La curva que dibujan los estados estables x' y x'' , se conoce como curva binodal. Mientras que la curva dibujada por los estados y' y y'' , para los cuales se verifica la ecuación 2.4, se denomina espinodal. En la figura 2.5 se encuentra un ejemplo de ambas curvas.

2.2.4. Dependencia con la temperatura, la presión y la composición

A continuación se presentan las expresiones que describen el efecto, sobre la curva de coexistencia, de cambios en la temperatura, presión y composición. Estas se encuentran desarrolladas en la referencia [18]. Ya fue mencionado en los

Curvas Binodal y Espinodal en un Equilibrio Líquido-Líquido

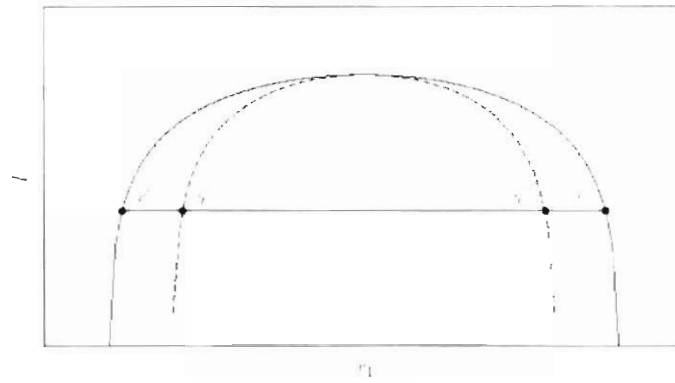


Figura 2.5: Ejemplos de una curva binodal y espinodal [17, 19, 20]

apartados anteriores que cualquier punto de la curva de coexistencia verifica el teorema de Duhem

$$\ln a'_i = \ln a''_i \quad (2.6)$$

$$d \ln a'_i = d \ln a''_i \quad (2.7)$$

Dependencia con la temperatura

De la definición de entalpía en su forma diferencial

$$dH = TdS - Vdp + \sum \mu_k dn_k \quad (2.8)$$

y de la relación de Legendre entre la entalpía y la energía de Gibbs

$$H = TS - \sum \mu_k dn_k \quad (2.9)$$

$$G = \sum \mu_k dn_k \quad (2.10)$$

se deriva:

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T} \right)_{T,x_i} = - \frac{\bar{H}_k^L}{RT^2} \quad (2.11)$$

Dependencia con la presión

De la definición de energía de Gibbs en su forma diferencial,

$$dG = SdT + Vdp + \sum \mu_k dn_k, \quad (2.12)$$

se deriva:

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \frac{\bar{V}_k^E}{RT}, \quad (2.13)$$

Dependencia con la composición

Las siguientes relaciones se derivan de las magnitudes molares parciales

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T, p, x_2} = x_2 \left(\frac{\partial^2 G_m^E / RT}{\partial x_1^2} \right)_{T, p, x_2}, \quad (2.14)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T, p, x_2} = -x_2 \left(\frac{\partial^2 G_m^E / RT}{\partial x_1^2} \right)_{T, p, x_2}, \quad (2.15)$$

donde el índice superior E se refiere a sistemas en equilibrio. Combinando las relaciones anteriores se obtienen ecuaciones que describen un desplazamiento infinitesimal sobre la superficie de coexistencia.

2.3. Nucleación

Un gran número de transformaciones de fase pueden describirse mediante un proceso de nucleación y posterior crecimiento de los núcleos estables formados. La temperatura a la cual la energía libre de estas fases se iguala es la temperatura de transición T_t . En el entorno de esa temperatura pero inmediatamente antes de que inicie la aparición de la nueva fase, las posiciones atómicas corresponden a la fase inicial. La creación de un núcleo implica la formación de una interfaz en los límites de un nuevo estado. Se gasta cierta energía para formar esta interfaz, basada en la energía de superficie de cada estado. Si el núcleo formado es demasiado pequeño, la energía liberada para formar su volumen no sería suficiente para crear una superficie, y por lo tanto, no se produciría nucleación. Cuando el núcleo supera cierto valor crítico o avanza un radio crítico, llevara asociada una disminución de la energía libre y por lo tanto será estable, entonces se produce la nucleación y se alcanza la nueva fase.

Dependiendo de la naturaleza tanto del material como de la transformación podemos clasificar dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos de volumen en la fase inicial son idénticos desde el punto de vista químico, energético y estructural. Es

por tanto un proceso aleatorio. Sin embargo la mayoría de los materiales contienen defectos o inhomogeneidades, provocando diferencias locales de algunas propiedades. El proceso deja de ser aleatorio puesto que hay sitios de nucleación preferente y se habla de nucleación heterogénea.

2.3.1. Nucleación y crecimiento

La nucleación de una nueva fase ocurre cuando una fase en la mezcla de composición x_0 es inestable con respecto a la composición que es diferente a x_0 .

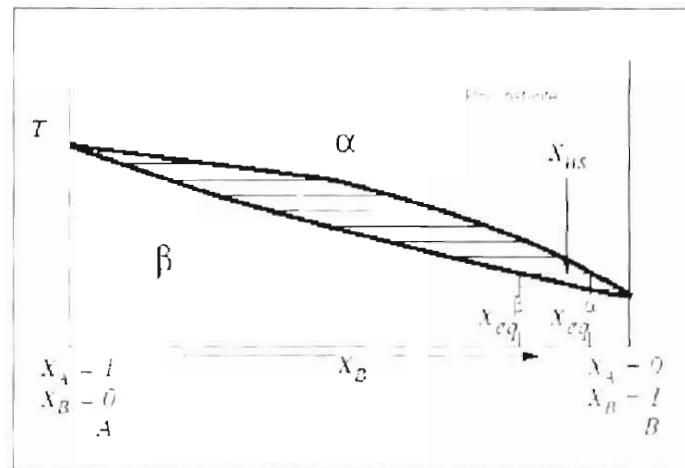


Figura 2.6: Ejemplo de un diagrama de fase que requirió de nucleación y crecimiento para la transformación de fases. Suponga que una fase β en la composición X_0 es enfriada rápidamente hacia la región de las dos fases (α - β) y es entonces cuando la transformación a las fases del equilibrio ocurre [17 - 20].

La transformación requerirá la nucleación de una fase α en una composición tal que, al combinarse con las energías libres molares de la fase resultante α , forme una mezcla con una energía libre de Gibbs molar menor que el valor de la energía de Gibbs de la fase β , $\overline{G}^\beta(x_0)$. En otras palabras $\frac{\partial \overline{G}^\alpha}{\partial x_2} < 0$ en $x = x_0$, pero hay algunas $x' < x_0$ para la cual

$$\overline{G}^{\alpha+\beta}(x_0) = \overline{G}^\beta(x_0) - \Delta \overline{G}^{nuc} < 0. \quad (2.16)$$

El negativo $\Delta \overline{G}^{nuc}$ es derivado de la fuerza de cohesión empleadas en la creación de la nueva fase.

Nótese de la figura 2.7, que la fuerza de cohesión para la transformación de fase en la composición inestable X se aproxima limitando las composiciones en

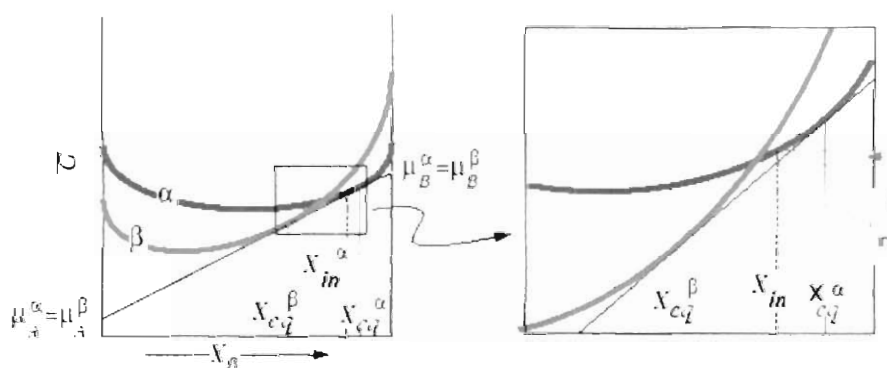


Figura 2.7: Ilustración de la fuerza de cohesión para la nucleación derivadas de la energía libre Gibbs molar de la solución para el caso en que los núcleos de la fase- α aparecen en equilibrio con composición X_{in}^{α} a expensas de enriquecimiento de la composición- B de la fase- β su concentración de equilibrio X_{in}^{β} . $\Delta\bar{G}$ (negativa) es la distancia entre la curva de energía libre de la solución en la fase- α y la tangente común. $\Delta\mu_A$ es la diferencia de las dos tangentes, evaluadas en el eje A similarmente. $\Delta\mu_B$ es la diferencia extrapolada con el eje B . Por lo tanto $\Delta\mu_A = \mu_a^{\alpha} - \mu_A^{inestable}(X_0)$ es negativo, esta es la fuerza de cohesión de la componente A hacia una fase de nucleación de la fase- α procedente de la matriz de la fase inestable [17 - 20]

el trazo de línea. La fuerza necesaria para la nucleación es importante porque es utilizada para superar la energía adicional asociada con la interface entre las fases α y β . Esta es la energía interfacial o energía de interfaz. La tensión superficial (o interfacial), es la cantidad de energía requerida para producir una interfaz por unidad de área. La tensión interfacial entre las fases α y β es $\gamma^{\alpha\beta}$ y se supone que cuando la fase α nuclea, tiene una forma esférica de radio R :

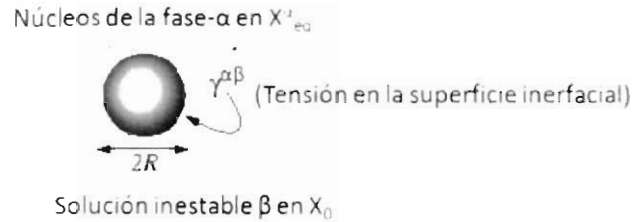


Figura 2.8: Ilustración del proceso de nucleación

La energía total extra requerida para la transformación de la fase es:

$$\Delta G^{\text{superficial}} = \gamma^{\alpha\beta} \text{superficie del área total del nucleo} = 4\pi\gamma^{\alpha\beta}R^2. \quad (2.17)$$

Por lo tanto la energía libre total requerida para la creación de un nucleo esta dada por:

$$\Delta G^{\text{nuc}} = 4\pi\gamma^{\alpha\beta}R^2 - \frac{4\pi}{3} |\Delta\overline{G}^{\text{nuc}}| \overline{V}^{\alpha}R^3, \quad (2.18)$$

donde $|\Delta\overline{G}^{\text{nuc}}|$ es la magnitud molar de la fuerza necesaria para crear la nucleación de la fase α y \overline{V}^{α} es su volumen molar. Así, la energía total es la contribución de la energía libre volumetrica $\propto R^3$ y la energía de superficie $\propto R^2$ ambas se muestran en la gráfica de la figura 2.9.

Cuando los núcleos alcanzan el tamaño que excede el valor máximo G , se produce un continuo decremento en la energía libre y los núcleos de tamaño R se incrementan y continúan creciendo. Para obtener el valor de radio crítico habrá que buscar la condición de extremo de la energía libre:

$$\Delta G^{\text{nuc}} = 4\pi\gamma^{\alpha\beta}R^2 - \frac{4\pi}{3} |\Delta\overline{G}^{\text{nuc}}| \overline{V}^{\alpha}R^3 = 0, \quad (2.19)$$

de la condición de extremo

$$\left(\frac{d\Delta G^{\text{nuc}}}{dR} \right)_{R=R^*} = 0, \quad (2.20)$$

por lo tanto

$$R^* = \frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{|\Delta\overline{G}^{\text{nuc}}| \overline{V}^{\alpha}}, \quad (2.21)$$

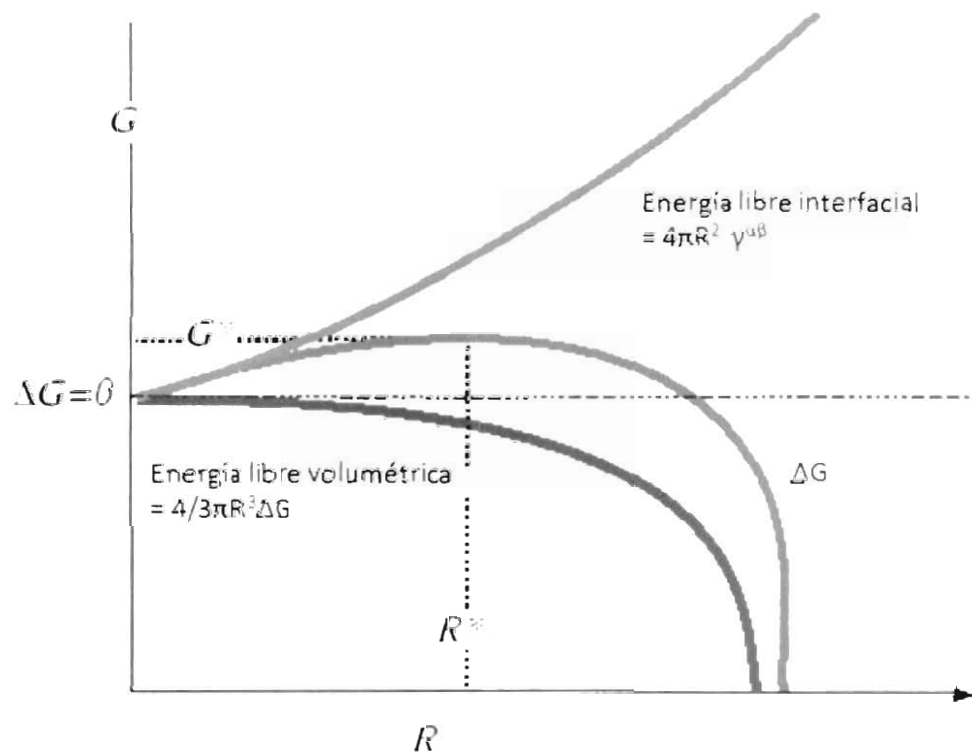


Figura 2.9: La energía total de nucleación en función del tamaño de núcleo. La contribución interfacial se opone a la nucleación, mientras que la contribución volumétrica favorece las fuerzas de cohesión que favorecen la nucleación. Si el tamaño es pequeño, la parte interfacial domina y se impide la nucleación. A mayor tamaño, domina la parte volumétrica [20, 23].

entonces la variación mínima de energía libre necesaria para que pueda haber nucleación será:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{*3})^3}{3(\Delta G^{*vol} V^{*3})^2}. \quad (2.22)$$

Esta expresión ilustra que la nucleación ocurre en un tamaño crítico y que la barrera de energía hacia la nucleación se debe reducir por un decremento en la tensión interfacial o por un incremento en la fuerza volumétrica como lo muestra el gráfico de la figura 2.9. El tiempo requerido para que la transición de fase deba ocurrir está relacionado con el tiempo requerido para que una fluctuación en la composición crítica ocurra, produciendo un núcleo de tamaño R^* e incremento exponencial en el tiempo de la barrera G^* .

2.3.2. Nucleación en presencia de impurezas

Es sabido que agregar algún dopante, soluble o insoluble en una mezcla líquido-líquido parcialmente miscible tiene efectos importantes en el punto de solubilidad de éstos. Este dopante puede constituir de un sólido insoluble, pero dotado de una superficie compuesta de moléculas solubles en alguna de las fases. Entonces el embrión predecesor de la nucleación se formará alrededor de un racimo pequeño de N moléculas. Los efectos de capilaridad entre los embriones ayudarán al crecimiento de éstos, alcanzando más rápido el tamaño necesario para llevar a cabo la separación de las fases.

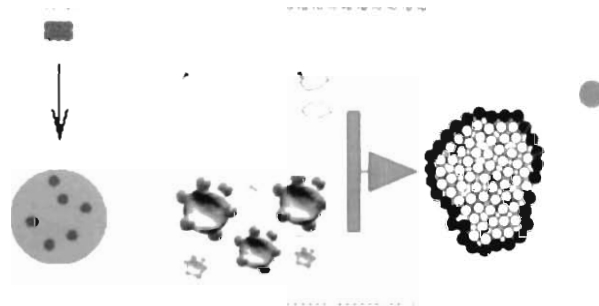


Figura 2.10: Nucleación en presencia de impurezas. Si estas constituyen partículas metálicas deben estar recubiertas con algún surfactante para su estabilidad. La presencia de un campo eléctrico o magnético permitiría modificar la geometría de estos núcleos, llegando a formar agregados esfero-cilindros [21 - 23].

Las partículas están embebidas en una solución conteniendo i moléculas disueltas. El volumen de esta solución es grande comparado con el tamaño de las partículas. La energía de Gibbs de la partícula constará de una parte del bulto y otra parte de la superficie.

$$G^s = \mu_i^s N_i^s + \gamma A. \quad (2.23)$$

El formalismo de las ecuaciones para la energía de Gibbs es el mismo que en la sección anterior excepto que la cantidad de sustancia y los potenciales químicos son escritos en términos de moléculas mejor que en moles. N_i representa el número de moléculas de tipo i . A diferencia del estado de equilibrio, caracterizado por la igualdad de μ a lo largo del proceso, se considera una situación fuera del equilibrio, donde la solución es supersaturada: la actividad $a_i < a_i(\text{sat})$. Esto es resultado de la transferencia de moléculas en el proceso. Entonces se mide el cambio en la energía de Gibbs ΔG^s necesaria para el transporte de un número pequeño N_i de moléculas de la solución con las partículas. Esta consta de dos contribuciones

$$\Delta G^s = \Delta G^s(\text{bulto}) + \Delta G^s(\text{superficie}). \quad (2.24)$$

y es la misma expresión que 2.18. Tenemos entonces que al retirar N moléculas de la solución, al transferirlas a la parte del bulto,

$$\Delta G^s(\text{bulto}) = -N [\mu_i - \mu_i(\text{sat})]. \quad (2.25)$$

para esto se introduce el coeficiente de supersaturación

$$S = \frac{a_i}{a_i(\text{sat})}. \quad (2.26)$$

En la parte $\Delta G^s(\text{superficie})$, el área (de superficie A) es proporcional a $(N_i)^{2/3}$ con una constante de proporcionalidad β que depende de la forma del núcleo. Entonces el incremento en energía causado por la transferencia es

$$\Delta G^s = -NkT \ln S + \gamma \beta N^{2/3}.$$

Dependiendo del comportamiento en las partículas y del parámetro β la simetría de estos núcleos puede no ser esférica, tomando forma esferocilíndrica consistente en un cilindro de longitud L y en los extremos una semiesfera de radio r . El número de moléculas en el esferocilindro de volumen V será $N = V/v_m$, donde v_m es el volumen molecular. La energía de Gibbs para la formación del esferocilindro es

$$\Delta G = 4\pi r^2 \left(1 + \frac{L}{2r}\right) \gamma - (4/3)\pi r^3 \left(1 + \frac{3L}{4r}\right) \frac{kT \ln S}{v_m} \quad (2.27)$$

Para una esfera, ΔG tenderá siempre hacia un máximo cuando el radio es suficientemente grande, pero un incremento en la longitud del esferocilindro no necesariamente produce un crecimiento espontáneo en algún punto. Se tiene que

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial L} = 0 \quad \text{para} \quad r^* = \frac{2v_m \gamma}{kT \ln S}. \quad (2.28)$$

mientras que la derivada es positiva para $r > r^*$ y negativa cuando $r < r^*$. Entonces un cilindro crece espontáneamente en longitud por encima de cierto

diametro crítico, esto es consecuencia de la competencia entre los efectos de la superficie y el bulto. Si el cilindro es muy delgado, no hay un crecimiento suficiente en el volumen para compensar este aumento de superficie por el crecimiento de la longitud. Sin embargo, el segundo término de ΔG es negativo para crecimiento de longitudes esféricilíndricas causando un decremento en la energía libre, posteriormente se reorganizara hasta tomar valores tratando de ocupar el menor volumen posible, las partículas coloidales amorfas quedaran encapsuladas en forma esférica. Una descripción más completa se encuentra en la referencia [23], obviamente también existen reportados trabajos sobre simulación en nucleación esféricilíndrica [21]. Al tratarse de partículas ferrimagnéticas, exponerlas al campo magnético proporciona a estas una agregación lineal, que inmersas en los embriones de la nucleación cambiará la geometría de estos a esféricilindros teniendo efecto sobre la temperatura crítica.

2.4. Ferrofluidos

El desarrollo de líquidos magnéticos con propiedades superparamagnéticas es un campo nuevo y novedoso. Las propiedades magnéticas de este "líquido magnético" o "fluido magnético" son debidas a la presencia de partículas magnéticas de tamaño nanométrico altamente estables en el fluido que las contiene, formando así una suspensión coloidal aún bajo la influencia de fuerzas gravitacionales o magnéticas. Las imágenes de la figura 2.11, muestran el comportamiento de éste fluido magnético en presencia de un imán. Estas propiedades han permitido darles múltiples aplicaciones como sellos magnéticos en motores, lubricantes en discos magnéticos, instrumentos para memoria óptica y giroscopios. Se han empleado también en la preparación de tintas magnéticas y se ha explorado su aplicación en unidades de refrigeración magnética. La aplicación tecnológica de reciente desarrollo corresponde al área biomédica, donde las nanopartículas se suspenden en polímeros biocompatibles. El principal de estos fluidos magnéticos es el ferrofluido coloidal [22].



Figura 2.11: Un ferrofluido tiene propiedades de los líquidos además de las propiedades magnéticas de los sólidos [22]

En este contexto, un ferrofluido es una suspensión coloidal de pequeñas partículas sólidas con diámetro entre 3 y 15 nm. Debido a estas dimensiones nanoscópicas, cada una de estas partículas representa un sólo dominio magnético, ya que no presentan histéresis ni remanencia, transmitiendo al ferrofluido la propiedad de superparamagnetismo como se muestra en las imágenes de la figura 2.12. Además de la importancia de una magnetización elevada, las partículas deben ser sintetizadas en dimensiones nanométricas con una dispersión de tamaños pequeña, asegurando así excelentes propiedades magnéticas. Estas partículas están recubiertas por una capa molecular de surfactante, lo que les permite permanecer suspendidas en el líquido portador, pero también pueden ser estabilizadas por repulsión electrostática como lo muestra la figura 2.13. La agitación térmica mantiene a las partículas suspendidas en el líquido portador debido al movimiento Browniano, y el recubrimiento impide que las partículas estén en contacto unas con otras. La intensidad del movimiento térmico crece al disminuir el tamaño de partículas, entonces es necesario utilizar tamaños lo suficientemente pequeños de partículas magnéticas para evitar su separación de fases.

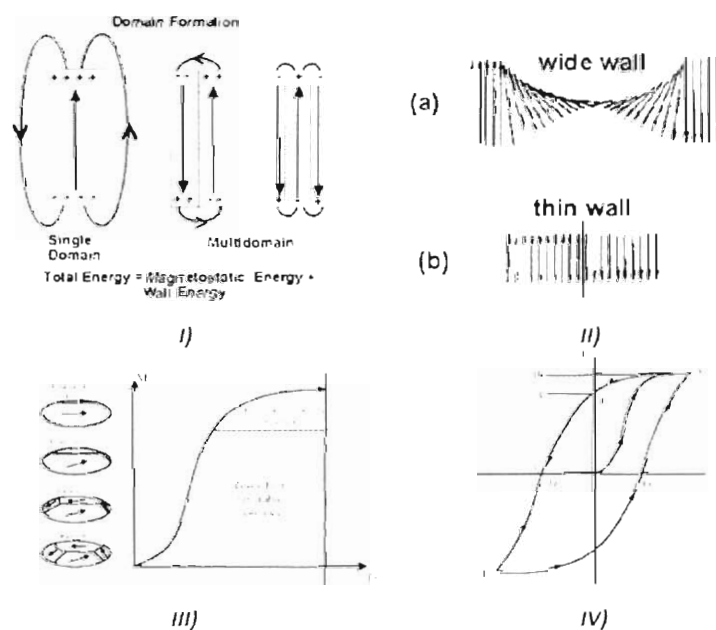


Figura 2.12. I) Minimización de la energía por la pared del dominio. II) Transición de la pared del dominio. III) Estructura de los dominios en respuesta al campo magnético. IV) Curva de histéresis. Inducción magnética B vs Campo magnético aplicado H [2].

El ferrofluido se compone básicamente de tres elementos, el líquido portador o base líquida, las partículas magnéticas de dimensiones coloidales, y el estabilizador o surfactante que impide la aglomeración de las partículas. El líquido portador dependerá de los requerimientos y éste será en base aceitosa o base acuosa.

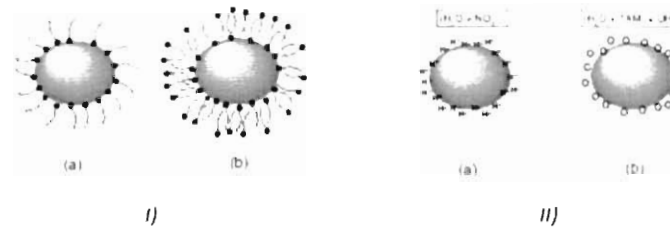


Figura 2.13: I) Pegado de surfactante al grano del ferrofluido. a) Una capa, b) doble capa. II) Pegado de iones al grano del ferrofluido. La fig. muestra los contraiones y las moléculas de agua. a) Grano de ferrofluido ácido, b) Grano de ferrofluido alcalino TAM^+OH^- , (*tetramethylammonium hydroxide*) [25].

Las características del estabilizador deben ser capaces de evitar aglomeración de las partículas. Se utilizan sustancias cuyas moléculas de cadena larga contienen los grupos funcionales OOH , H_2OH , H_2NH_2 , entre otros. El estabilizador se selecciona de manera que los grupos funcionales interactúen con las partículas magnéticas formando una envoltura monomolecular firmemente unida a ellas. El segmento de cadena larga de las moléculas del estabilizador debe ser afín al líquido portador, para participar en el movimiento térmico y de esta forma evitar la aproximación de las partículas. La figura 2.14, muestra un ejemplo, donde se ha utilizado ácido oleico para estabilizar las partículas y keroseno como el líquido portador.

2.4.1. Suspensiones coloidales

Un coloide es una suspensión de partículas finamente divididas en un medio continuo, incluyendo suspensiones que sedimentan lentamente. Sin embargo, un verdadero ferrofluido no sedimenta, aún al ser expuesto a campos de fuerza gravitacional o magnética.

Cuando se aplica un campo unidireccional H_0 sobre la suspensión, se induce en las partículas un momento dipolar magnético paralelo al campo,

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 M \quad (2.29)$$

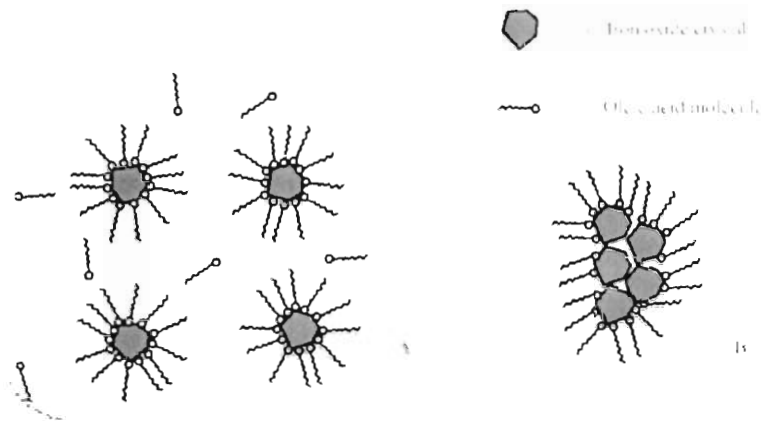


Figura 2.14: Efectos del concentrado oleico en la aglomeración. a) No existe aglomeración de óxido de hierro en sistemas con alta concentración de oleico. b) Cuando el concentrado oleico es muy diluido se formarían pequeños agregados estables recubiertos de ácido oleico [26].

donde a es el radio de la partícula y \vec{M} es su imantación, definida como

$$\vec{M} = \chi \vec{H}_0, \quad (2.30)$$

con χ la susceptibilidad magnética que viene dada por

$$\chi = 3\beta = 3 \frac{\mu_p - \mu_s}{\mu_p + 2\mu_s}. \quad (2.31)$$

Aquí, β es el factor de contraste de la permeabilidad magnética, y μ_p y μ_s son las permeabilidades magnéticas relativas de la partícula y del solvente respecto a la del vacío μ_0 . En primera aproximación se puede considerar que las principales fuerzas que actúan sobre las partículas son la fuerza de interacción magnética, la fuerza browniana y la hidrodinámica. A continuación se describe en forma breve el papel que juega cada una de estas fuerzas en el proceso de formación de estructuras por parte de las partículas.

Interacción dipolo-dipolo

Considerando el caso de interacción magnética de dos partículas a primer orden de aproximación (aproximación dipolar). En este caso la energía de interacción entre dos dipolos magnéticos \vec{m}_i y \vec{m}_j es

$$U_{ij}^{-d} = \frac{\mu_0 \mu_s}{4\pi r^3} [(m_i \cdot m_j) - 3(m_i \cdot \hat{r})(m_j \cdot \hat{r})], \quad (2.32)$$

y la fuerza ejercida por m_i^+ sobre m_j^+ viene dada por

$$\vec{F}_{ij}^d = \frac{3\mu_0\mu_s}{4\pi r^3} \{[(m_i^+ \cdot m_j^+) - (m_i^+ \cdot \hat{r})(m_j^+ \cdot \hat{r})]\hat{r} + (m_j^+ \cdot \hat{r})m_i^+ + (m_i^+ \cdot \hat{r})m_j^+\}, \quad (2.33)$$

donde $\vec{r} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ es el vector de posición de la partícula j respecto a la i y $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$ es el vector unitario según la línea que las une. Considerando que todas las partículas tienen el mismo momento dipolar inducido, \vec{m} , y que éste está alineado en la dirección del campo, $\vec{m} = H$, la energía potencial y la fuerza entre dos de ellas se puede reescribir como

$$U_{ij}^d = \frac{\mu_0\mu_s m^2}{4\pi r^3} (1 - 3\cos^2\alpha) \quad (2.34)$$

$$\vec{F}_{ij}^d = \frac{3\mu_0\mu_s m^2}{4\pi r^4} [(1 - 3\cos^2\alpha)\hat{r} - \sin(2\alpha)\hat{\alpha}], \quad (2.35)$$

siendo α el ángulo que forman la dirección del campo H y la dirección que une los centros de masas de las partículas.

La componente radial de la fuerza magnética será atractiva cuando

$$\cos\alpha_{\text{atrac}} \leq \frac{1}{\sqrt{3}} \Rightarrow \alpha_{\text{atrac}} \leq 54.7^\circ, \quad (2.36)$$

es decir, en torno a cada partícula existe un doble cono de ángulo $\sim 55^\circ$ dentro del cual las partículas experimentarán una interacción atractiva, como se muestra en la figura 2.15. La componente angular de la fuerza de interacción magnética tratará de alinear la posición relativa de las partículas en la dirección del campo.

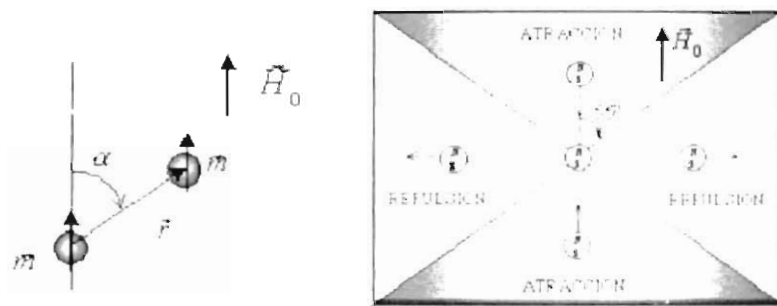


Figura 2.15: Interacción entre dos partículas dipolares orientadas bajo la acción de un campo externo. Zona de atracción y repulsión entre partículas [27].

Movimiento browniano

Las partículas que se encuentran en suspensión en un fluido sufren choques aleatorios con las moléculas del fluido haciendo que su movimiento sea desordenado. Dicho movimiento es denominado movimiento browniano en honor a R. Brown quien observó en 1928 que pequeños granos de polen, suspendidos en agua, realizaban un movimiento aleatorio. El movimiento browniano puede ser tratado como un proceso estocástico, de forma que se puede describir el movimiento de la partícula browniana a través de una ecuación fenomenológica basada en leyes macroscópicas conocidas (Einstein, 1905). La ecuación fenomenológica puede ser derivada desde dos enfoques: la ecuación de Langevin que se aplica principalmente a la descripción de procesos estocásticos, y la ecuación de Smoluchowski que se deriva de una generalización de la ecuación de difusión.

El balance entre la energía de las fluctuaciones térmicas y la energía de interacción dipolar magnética es lo que hace que la agregación sea reversible o irreversible. Se puede definir un parámetro adimensional, λ , que compara la energía magnética y la térmica, como el cociente entre la energía dipolar magnética de dos partículas en contacto cuyos momentos están alineados en la dirección del campo y la energía térmica:

$$\lambda = \frac{|U_{ij}^d(r=2a, \alpha=0)|}{k_B T} = \frac{\pi \mu_0 \mu_s a^3 M^2}{9 k_B T}, \quad (2.37)$$

donde M es la magnetización de la partícula. Se puede reescribir el valor de λ en función del momento magnético de la partícula: $\lambda = (\mu_0 \mu_s m^2)/(16\pi a^2 k_B T)$. Así, para $\lambda > 1$ la agregación será irreversible mientras que para $\lambda < 1$ las fluctuaciones térmicas harán que la agregación sea reversible.

Se pueden definir dos escalas de longitud características que van a gobernar el proceso de formación de cadenas. La primera es la distancia para la cual la energía magnética y la térmica se igualan, es decir $|U_{ij}^d(r=R_1, \alpha=0)| = k_B T$. Esta distancia marca el radio entorno a cada partícula dentro del cual predomina la energía magnética respecto a la térmica, que viene dado por

$$R_1 = 2a\lambda^{1/3} \quad (2.38)$$

La segunda escala de longitud característica es la distancia media inicial entre partículas que puede ser estimada como sigue

$$\bar{R}_0 \sim \left(\frac{V_{tot}}{N}\right)^{1/3} = \left(\frac{V_{tot}}{V_{oc}/\phi}\right)^{1/3} \sim 2a \left(\frac{1}{\phi}\right)^{1/3} \quad (2.39)$$

donde V_{tot} es el volumen total de la suspensión, N el número total de partículas contenidas en ese volumen, V_{oc} es el volumen ocupado por las partículas, V es el volumen de una partícula y ϕ es la fracción de volumen de la suspensión. Es por tanto esperable que si $\bar{R}_0 > R_1$ entonces será la difusión browniana la responsable de que las partículas se aproximen hasta entrar en el radio de atracción magnética de sus vecinas. Mientras que si $\bar{R}_0 < R_1$ el proceso de agregación estará desde el principio dominado por la interacción magnética de las partículas.

Efectos de la viscosidad en el solvente

Considerando únicamente solventes newtonianos, la primera consideración a tomar en cuenta acerca de la hidrodinámica del solvente es que el movimiento del fluido está siempre en régimen laminar, dado que el número de Reynolds correspondiente al movimiento de las partículas en el fluido es muy bajo. La velocidad típica asociada al movimiento de agregación de dos partículas alineadas sometidas a un campo externo constante es del orden de $v \sim 10^4 \text{ m s}^{-1}$, por lo que

$$\text{Re} = \frac{\rho_s v^2 a}{\eta} \approx 1.3 \times 10^{-4}, \quad (2.40)$$

donde ρ_s es la densidad del solvente. Para esta estimación se considera que el solvente es agua

2.4.2. Teoría DLVO de la estabilidad coloidal

Hace medio siglo Derjaguin y Landau en Rusia, y Verwey y Overbeek en Holanda propusieron de manera independiente una interpretación de los coloides liofóbicos, siendo una de las primeras cuantificaciones en el campo. En su honor se llamó dicha teoría DLVO. La teoría DLVO se aplica a coloides, pero puede extrapolarse cualitativamente al campo de las dispersiones microscópicas [13 - 14]. Esta teoría considera que cuando se acercan dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de Van der Waals y de la fuerza repulsiva de contacto, es decir aquella que se produce cuando la distancia es esencialmente cero, y que corresponde al concepto usual de compresibilidad, además de la fuerza eléctrica. Esas fuerzas tienen una expresión matemática diferente, en particular las referentes a la variación con la distancia de dos interfases que se acercan. La fuerza de repulsión de contacto varía como el inverso de una potencia de la distancia, típicamente la potencia 6 ó 12. La fuerza de repulsión eléctrica no es más que lo indicado por la ley de Coulomb, a saber una fuerza inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre cargas. En cuanto a las fuerzas atractivas de Van der Waals tienen en general una expresión inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia intermolecular.

Cabe hacer notar que estas son las expresiones de la fuerza de interacción entre una molécula y su vecina, no entre dos interfases que se acercan. En efecto, el cálculo de tal interacción requiere una integral de las fuerzas elementales para todas las moléculas situadas en ambas partes de la interfaz. Por supuesto que este cálculo depende de la geometría y del espesor de materia que hay detrás de la interfase.

Las diferentes fuerzas varían en forma muy diferente con la distancia entre las interfases, por lo tanto, es probable que cada fuerza tenga oportunidad de dominar en cierta zona. A distancias muy cortas (esencialmente al contacto) es la fuerza repulsiva de compresibilidad la que domina. A distancias muy largas es probable que la fuerza atractiva de Van der Waals sea la dominante. En cuanto a

la repulsión eléctrica, esta es susceptible de dominar a las demás fuerzas en distancias intermedias, pero su extensión depende de la concentración electrolítica y de la valencia de los iones presentes. La figura 2.16, resume el significado de la barrera y el mínimo de potencial, y un bosquejo de la interacción entre dos superficies.

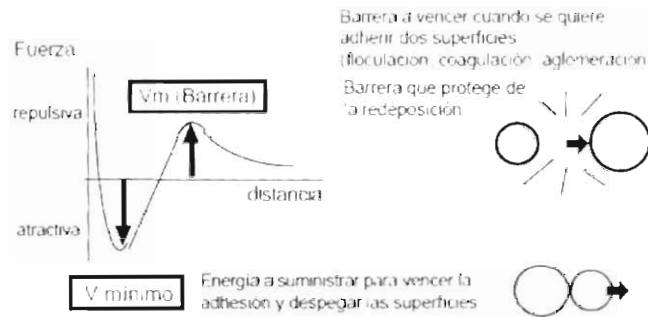


Figura 2.16: Se muestran los parámetros involucrados en el potencial DLVO (13 - 14).

En ciertos casos particulares la situación puede ser aun más compleja, ya que puede aparecer un segundo mínimo, entonces la fuerza varía como lo indica la fig. 2.17.

En tal caso el mínimo, que se encuentra a "gran" distancia se llama mínimo secundario. Cuando dos partículas se acercan a gran distancia la fuerza dominante es atractiva hasta llegar al mínimo secundario. En esta posición las partículas están levemente "pegadas". En vista de que el mínimo es poco profundo basta agitar el sistema para "despegar" las partículas. En este mínimo se

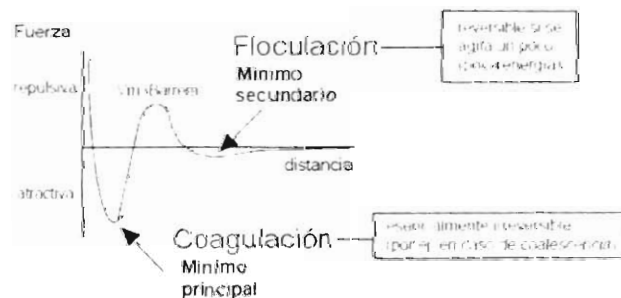


Figura 2.17: Caso con barrera y mínimo secundario (13 - 14)

dice que existe una floculación, lo cual es un fenómeno esencialmente reversible.

Al contrario, el otro mínimo (principal) es mucho más profundo y corresponde a una adhesión más energética y esencialmente irreversible llamada coagulación. Si se trata de dos gotas de líquido, la distancia de floculación es demasiado grande para que se produzca la coalescencia, lo cual ocurre sólo si se alcanza el mínimo principal. Nótese que las consideraciones anteriores son de tipo termodinámico, tratan de fuerzas y de potenciales, de eventos posibles o no posibles, pero no dan cuenta de la escala de tiempo durante la cual se produce realmente un fenómeno.

La teoría DLVO está complementada por la teoría de Von Smoluchowski que describe el mecanismo de coalescencia en forma análoga a una colisión bimolecular que produce una cinética de reacción de segundo orden. En tal caso la velocidad de coalescencia es proporcional al cuadrado de la concentración en fragmentos de materia.

Como en la teoría cinética de los gases, la eficiencia de una colisión depende de una probabilidad característica del caso. En la teoría de Von Smoluchowski, esta probabilidad depende de la presencia de fuerzas repulsivas relacionadas con la barrera de potencial de la teoría DLVO, y por tanto con la concentración de electrólitos y otras variables susceptibles de afectar dicha barrera.

Estas teorías se presentaron para fragmentos de materia en el campo coloidal, pero cualitativamente se pueden aplicar a sistemas con fragmentos más grandes como emulsiones o espumas.

Capítulo 3

Metodología experimental

A continuación se describe el montaje experimental empleado. Nos interesa construir el diagrama de fases de la mezcla binaria parcialmente miscible ciclohexano-metanol en presencia de impurezas, en este caso, partículas ferromagnéticas estabilizadas en la fase ciclohexano. Al estar en presencia de un campo magnético las impurezas tienen una respuesta al campo mediante la formación de agregados lineales, con esto esperamos observar cambios en la temperatura de separación de las diferentes muestras y, por lo tanto, un desplazamiento en el diagrama de fases temperatura-composición correspondiente. La técnica de turbidimetría permite medir de modo sistemático el punto de opalescencia crítica, momento en el cual se produce la separación de los líquidos. Al utilizar esta técnica en un sistema con impurezas, se requiere que éste sea muy diluido, y el tamaño de los agregados debe ser a lo más del orden de la longitud de onda de la luz utilizada. Así mismo, ésta nos permite ver de manera cualitativa cambios ópticos en la muestra como respuesta a la aplicación de un campo magnético uniforme de baja intensidad, 80 G correspondientes al crecimiento en el tamaño de los agregados a temperatura mayores al punto de separación. Las variaciones térmicas como respuesta a un campo magnético externo son importantes en sí mismas dado su potencial de aplicación. Tener un control en la temperatura crítica de desmezclado tiene amplias aplicaciones en la industria química, petrolera, farmacéutica y en general en la vida común.

3.1. Preparación de las muestras y características

Las muestras se prepararon en tubos de ensayo Fisherbrand, Biosilicate Glass 12 × 75 mm, Fisher Scientific. Se utilizó ciclohexano C_6H_{12} , Nanograde, Mallinckrodt Chemicals, y metanol CH_3OH , HPLC Grade, Bardick and Jackson. Como dopante se empleó ferrofluido comercial Ferrofluid de la compañía FerroTec EF11. La manipulación de los solventes requiere del uso de guantes resistentes al ciclohexano, y cubrebocas. Para la medición de las cantidades de

solventes, en una primera etapa se utilizó una báscula de precisión. Posteriormente se optó por mediciones en volumen utilizando pipetas de vidrio graduadas en 1 - 5 ml y 1 - 10 ml. Para la cantidad de dopante se utilizó una micropipeta, *Pipet-Lite* de 1 - 10 μ l, depositando el ferrofluido en un recipiente contenedor del ciclohexano de 50 ml. Todo el proceso de preparación de las muestras se realizó en una campana de extracción.

3.1.1. Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas en los primeros experimentos se preparon por peso en un rango de composiciones de 1 : 9 a 8 : 9 partes de ciclohexano por metanol. Cada tubo contenía un peso total de 2.7 g independientes de la proporción de los compuestos, pero debido a diferencias en densidad el volumen cambiaba en las diferentes composiciones.

Los experimentos posteriores se realizaron con muestras donde su composición fue medida por volumen. Cada muestra ocupa 5 ml de volumen en diferentes proporciones de los solventes. Se ensayó con diferentes proporciones de ferrofluido 2, 4, 10 y 12 μ l en un volumen de 50 ml de ciclohexano. A concentraciones mayores los problemas de estabilidad eran inmediatos, y si la muestra estaba muy diluida se atentaban los efectos ópticos como respuesta a la aplicación del campo magnético. Finalmente se usó una composición intermedia donde los cambios ópticos eran representativos y el tiempo de estabilidad suficiente, así en 20 ml de ciclohexano se colocaron 3 μ l de ferrofluido, dando una fracción de volumen del ferrofluido de 1.49×10^{-3} .

Para la construcción del primer diagrama de fases, construido a ojo desnudo, se prepararon muestras con una fracción molar de metanol de 0.761, 0.719, 0.671, 0.561, 0.422 y 0.242. Para la construcción del diagrama de fases utilizando turbidimetría se utilizaron las muestras 0.813, 0.748, 0.671, 0.581, 0.472 y 0.338. Una imagen de éstas se presenta en la figura 3.1. La temperatura de ebullición del ciclohexano C o metanol M esta por arriba de los $60^\circ C$, pero estos son totalmente miscibles a $50^\circ C$. La temperatura a la que el ferrofluido es inestable en el medio que lo contiene y pierde propiedades magnéticas esta cerca de los $150^\circ C$. El rango de interés para nuestros experimentos esta entre 28 y $50^\circ C$, sin embargo, se debe tener mucho cuidado al preparar las muestras, ya que alguna traza de contaminante modifica significativamente la temperatura de separación de los líquidos.

Estabilidad de las muestras

El ferrofluido utilizado es soluble en ciclohexano, sin embargo el recubrimiento que permite la estabilidad en un medio aceitosa es fuertemente inestable en la fase metanol. Entonces, cuando las muestras se encontraban en equilibrio, en dos fases, las partículas no presentaban agregación o sedimentación, aun expuesta al campo magnético. Al aumentar la temperatura y presentarse una sola

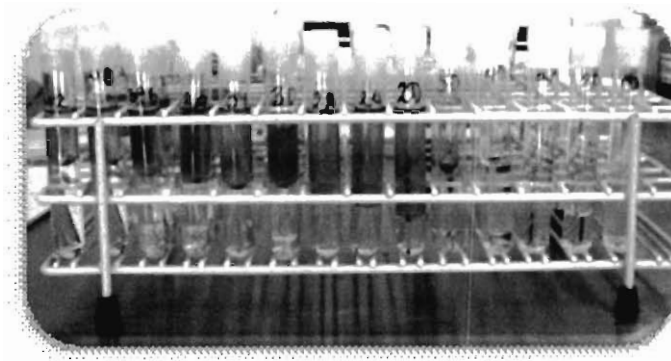


Figura 3.1: Los tubos de ensayo contienen las diferentes composiciones de mezcla utilizadas.

fase, la agregación y precipitación de los agregados se presentaba. Así, aumentar la concentración de metanol permite que la precipitación se presente en un tiempo menor

3.2. Aparatos y procedimiento

Para la realización de los primeros experimentos se utilizó una celda en base de acrílico con dimensiones internas 22 cm de largo, 10 cm de alto y 4 cm de ancho. Tiene 12 orificios, cada uno dotado de un empaque para evitar fugas al colocar los tubos de ensayo. Se pueden colocar 11 muestras de forma simultánea y un termómetro para sensar la temperatura. La celda está conectada a un baño térmico, permitiendo tener el control de la temperatura, mediante el flujo de agua. Para observar los efectos de un campo magnético sobre la mezcla, el arreglo se colocó entre dos bobinas de Helmholtz de 30 cm de diámetro y 1060 vueltas cada una, separadas por una distancia de 8 cm. Éstas proporcionan un campo magnético uniforme de 80 G en la región donde se coloca la muestra. Preparadas las muestras, se colocan dentro de la celda y se enciende el flujo del baño térmico hasta alcanzar la temperatura de 50 °C. Las muestras deben agitarse continuamente para obtener una mezcla más homogénea. Cuando la mezcla es completa y la temperatura se ha estabilizado, se enciende el sistema de enfriamiento del baño térmico o simplemente se apaga. Al ir descendiendo la temperatura, dependiendo de la concentración de los solventes se puede observar que las muestras se separaran una a una. Se anota el número de muestra y la temperatura de separación, y con éstos datos se construye el diagrama de fases temperatura-composición correspondiente.

La celda turbidimétrica

La figura 3.2, muestra el montaje experimental implementado con la técnica de turbidimetría. La celda se ha colocado en un riel de acrílico, perpendicular a ésta se montó un láser *LDS Uniphase* de helio-neón, de longitud de onda de 633 nm, y entre el láser y la celda un cubo divisor de haz. Todo el arreglo está colocado en la parte central de las bobinas. El haz de luz proporcionado por el láser pasa por el cubo divisor, obteniéndose dos haces, uno de ellos será utilizado como referencia I_0 y el otro incidirá sobre la muestra. Estas señales serán registradas por sensores ópticos. La señal de ambos sensores (fotodiodos) es enviada a un circuito amplificador. La temperatura en la celda es controlada por el baño térmico y monitoreada por un termopar. Las señales son registradas por un multímetro y enviadas a una PC. Este procedimiento es más preciso que el anterior, sin embargo, solamente podemos observar una muestra por cada ciclo de enfriamiento.

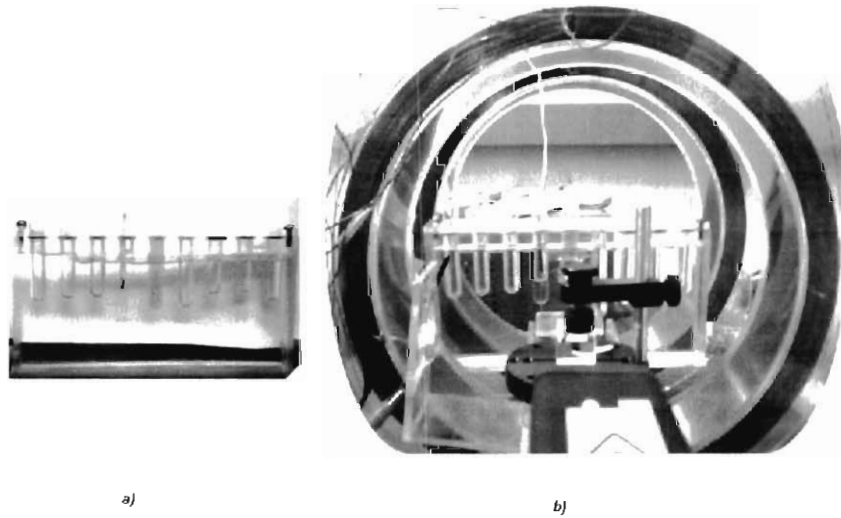


Figura 3.2: a) Imagen de la celda turbidimétrica. b) La celda colocada en la parte central de las bobinas.

Control de temperatura

Para el control de temperatura se utiliza un baño térmico con capacidad de 8 litros. El baño posee un control de temperatura, sin embargo, es de baja precisión. Así, podemos elevar o disminuir la temperatura del flujo del agua que

pasa por la celda, pero no obtener una temperatura constante dentro de esta. La temperatura es sensada por un termopar tipo *J*, y como señal de referencia se usa la unión fría, donde una de las uniones del termopar es inmersa en una mezcla de agua y hielo. La señal es registrada directamente por un multímetro y posteriormente enviada a la PC

3.2.1. Adquisición de señales

Para la adquisición y manejo de las señales ópticas y térmicas se utilizó el arreglo mostrado en la figura 3.3. La señal producida por los sensores ópticos; transmitida y de referencia, es recolectada por un circuito seguidor de voltaje alimentado por una batería de 6 V y posteriormente enviada a un multímetro *Agilent* 34401A. La señal producida por el termopar se envía al mismo multímetro. Entonces fue necesario el uso de un relevador alimentado por una fuente *Agilent* E3640A, el cual permite multiplexar la señal de entrada, y así medir de manera alternada una de las señales ópticas y la señal del termopar. Ambos instrumentos, multímetro y fuente son controlados por una PC mediante el programa *Agilent Vee* 6.2, usando un protocolo de comunicaciones GPIB

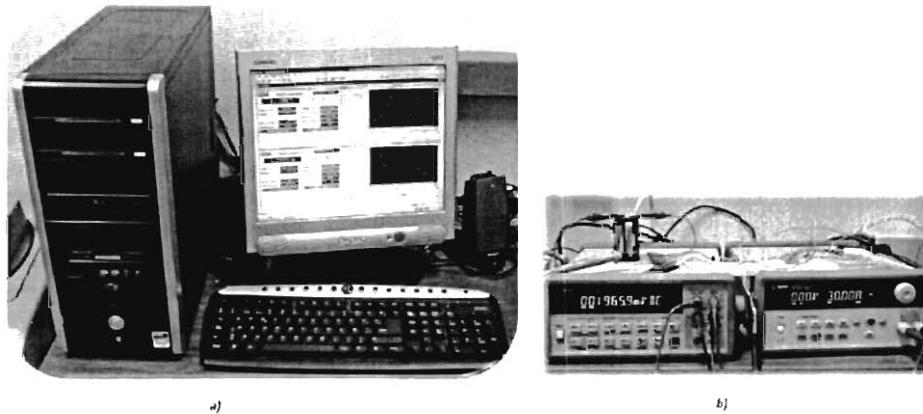


Figura 3.3: a) El comportamiento de las señales óptica y térmica es monitoreado, al mismo tiempo que se almacenan los datos en la PC. b) Multímetro y fuente comunican los sensores de medición con la PC

El software de adquisición de datos

Se utiliza el programa *Agilent* 6.2 por facilitar la interfaz de comunicación con el multímetro y fuente mediante un protocolo de comunicaciones GPIB [4].

El programa toma la lectura de datos a dos tiempos, para la señal térmica el programa envía una señal que apaga la fuente, cerrando el relevador a la señal del fotosensor, y entonces el termopar va directamente al multímetro. Un segundo después el programa enciende la fuente, abriendo el relevador a la señal óptica que llegará al multímetro para ser enviada a la PC, pero ahora en forma de cociente entre la señal óptica de referencia. Las lecturas provenientes del multímetro son guardadas en archivos, para su análisis. Inclusive el programa nos permite ir monitoreando a tiempo real, de manera numérica y gráfica el comportamiento de las señales.

Dentro del programa, lo primero es localizar los instrumentos que se encuentran conectados a la computadora como lo muestra la figura 3.4. Después utilizando el icono correspondiente, se puede generar ya sea el panel de control (interfaz gráfica) o el controlador (interfaz de programación en el protocolo GPIB) dependiendo del instrumento o las preferencias del programador. Mediante la función On Cycle se añade un ciclo para que el programa que controla los instrumentos se repita y cada segundo tome una muestra térmica u óptica alternadamente. Con esta función se puede modificar el tiempo de cada ciclo. Se debe añadir la función que guarda los datos en un archivo tipo texto (file).

La función Logging Alpha Numeric, es un visor que muestra los datos provenientes del multímetro en tiempo real. También se puede colocar un graficador con la función XY Trace. Estas tres funciones (file, Logging AlphaNumeric y XY Trace) se conectan al multímetro, en la señal de salida Readings. En el caso del termopar, hay que añadir dicha dependencia con la temperatura a través de una función en el menú Device, así el visor nos dará el valor de la temperatura en lugar de voltaje. A este esquema debemos agregar el control de la fuente necesario para que el relevador que multiplexe la señal de entrada del multímetro. Con esto solo queda encender todos los instrumentos y correr el programa.

3.3. Uso de Lab View

Debido a problemas con el control del sensor térmico y un posible cruce de señales debido al uso de la multiplexación, se realizaron algunas modificaciones. Se modificó el tamaño de la celda, ahora las dimensiones son 8.5 cm de altura, 8 cm de largo y 3.5 cm de ancho, recubriéndola con un material aislante para reducir las fluctuaciones térmicas, como se muestra en la imagen 3.5. Al mismo tiempo se obtuvo un ritmo de enfriamiento lento al momento de apagar el baño térmico (las fluctuaciones son menores que 0.2°C y una tasa de enfriamiento de 3°C en 12 min). Para la adquisición de las señales ópticas y térmicas, ahora se utilizan dos tarjetas de adquisición de datos National Instruments. Un esquema de este nuevo montaje se muestra en la figura 3.6.

La tarjeta NI USB 6008 recibe la señal proveniente de los fotosensores y la tarjeta NI USB 6211 sensa la señal del termopar, funcionando ambas de manera independiente, pero sincronizadas. La adquisición de señales se controla

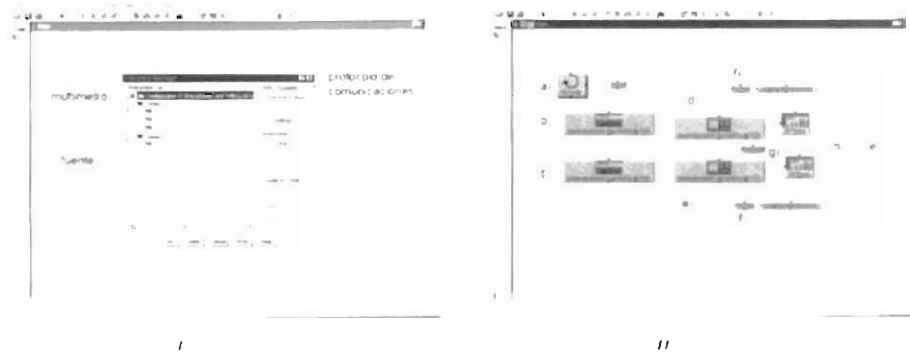


Figura 3.4: I) Función que muestra los instrumentos conectados a la PC. II) Vista del programa utilizado a) control de ciclo, b,c) fuente 0-5 volts, d) multímetro [termopar, y e) fotodiodos], f) memoria de archivos, g) ecuación para termopar, f),h) display y gráficos.

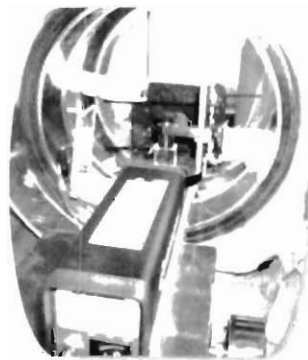


Figura 3.5: Imagen de la celda recubierta de material aislante. La celda colocada en el centro de las bobinas.

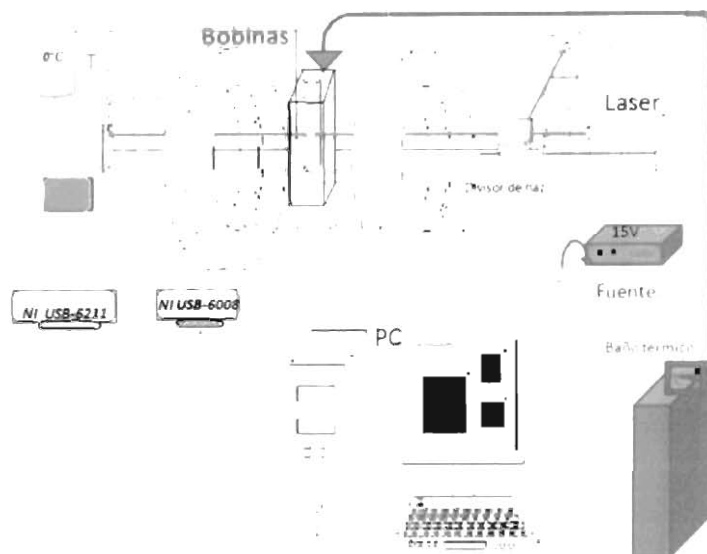


Figura 3.6: Diagrama del experimento con la nueva celda y sistema de adquisición de datos.

desde la **PC** por un programa en la plataforma **NI Lab View**. La señal de los fotosensores va directamente a la tarjeta, y ésta envía los datos al disco duro. Los termopares dan una respuesta muy rápida, pero la señal es muy débil, para superar esto se utilizó un circuito acondicionador, que amplifica y filtra la señal antes de llegar a la tarjeta, dando mayor resolución en los datos, y permitiendo reducir el ruido intrínseco de alambre termopar. El número de datos adquiridos es controlado mediante software utilizando el paquete de instrumentación virtual de la plataforma **NI Lab View**, al mismo tiempo podemos promediar o volver a filtrar la señal de ser necesario. El diagrama de bloques implementado mostrado en la figura 3.7, permite tener un protocolo de comunicación para tener el control de los instrumentos, y la forma en como esto nos permite observar los datos en tiempo real en la pantalla de una **PC**. La motivación de montar este arreglo fue observar la dinámica de agregación y sedimentación de las partículas ferrimagnéticas en tiempo y temperatura, desde que se apaga el baño térmico hasta el momento de la separación de los líquidos.

El procedimiento en cada ciclo de enfriamiento es análogo al descrito anteriormente: se prepararon una serie de muestras en tubos de ensayo de 5 ml en un rango de 30 % - 44% de metanol por volumen total, donde se utilizan $3 \mu\text{l}$ de ferrofluido por cada 20 ml de ciclohexano. Una a una se colocaron las muestras en la celda a una temperatura de aproximadamente 50°C controlada desde el baño térmico. Cuando los líquidos estaban totalmente mezclados se apagó el baño térmico y se ejecutó el programa que controla la adquisición de

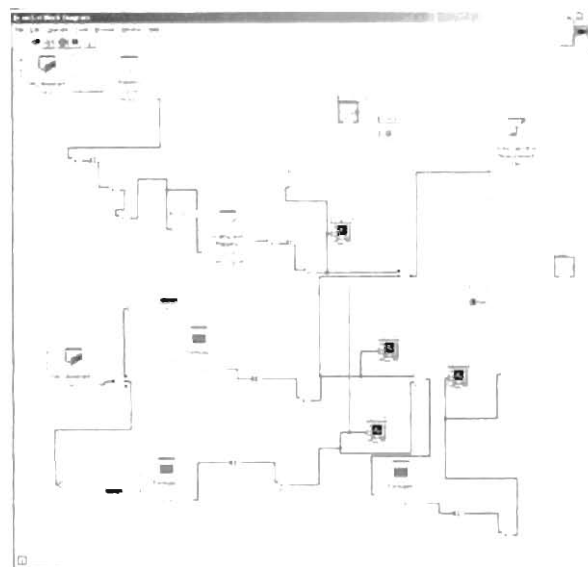


Figura 3.7: Lenguaje de programación gráfica utilizado por Lab View mediante la construcción de diagrama de bloques.

datos, teniendo un tiempo aproximado de 10 a 15 minutos antes de llegar a la temperatura en la cual se separa la mezcla.

3.4. Turbidimetría

Uno de los métodos para medir el equilibrio líquido-líquido es el método turbidimétrico, éste nos permite conocer el punto de opalescencia crítica o punto consoluta, al momento de producirse la separación de las fases.

3.4.1. Dispersión

La dispersión de radiación tiene lugar cuando un haz de radiación incidente *choca* con partículas atómicas, moleculares o coloidales [13], [14]. Se observa que una pequeña fracción de la radiación se difunde a partir del haz en todas las direcciones. Según las características del medio dispersor, así como del haz de luz utilizado, se tiene diferentes tipos de dispersión:

Dispersión Rayleigh (choques elásticos).

Dispersión Raman (choques con cierta absorción de energía).

Dispersión Tyndall (choques elásticos con moléculas poliméricas o partículas).



Figura 3.8: Ejemplo de la celda turbidimétrica.

Aquí únicamente hacemos mención sobre el efecto Tyndall, en el cual se basan los métodos ópticos de dispersión de luz **Turbidimetría** y **Nefelometría**, siendo el primero el implementado para nuestros experimentos.

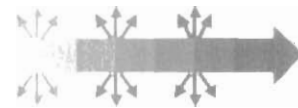


Figura 3.9: Dispersión Tyndall

Dispersión Tyndall

Cuando un haz de luz paralelo (colimado) de radiación visible, atraviesa y golpea una suspensión de partículas coloidales (muestra turbia en una cubeta) ocurre lo siguiente: una parte de la luz es reflejada (a), una parte es diseminada en todas direcciones (dispersión Tyndall) (b), parte es absorbida (c) y parte es transmitida (d) (generalmente la suma de c y d es la mayor fracción). Como consecuencia (b) es una medida indirecta de la turbidez y dicha fracción de luz dispersada se puede usar para el análisis cuantitativo de disoluciones o suspensiones coloidales, emulsiones, humos o nieblas (soluciones no homogéneas).

Si se considera solamente la fracción dispersada, la dispersión no supone a priori la pérdida neta de potencia radiante (siendo un proceso no espectroscópico) ni requiere de fotones de una determinada frecuencia, solo es afectada la dirección de propagación, por lo que en principio la intensidad de la radiación es la misma en cualquier ángulo.

La turbidez y la luz que ella dispersa se pueden medir:

- 1) directamente por la intensidad de luz desviada a un ángulo de 90° con respecto a la radiación incidente (nefelometría).
- 2) indirectamente como un decrecimiento de la luz transmitida a través de la solución (turbidimetría).

La turbidimetría y la nefelometría son dos técnicas complementarias para medir turbidez pero que emplean distintos instrumentos (similares respectivamente a un fotómetro y a un fluorómetro). En principio cualquier materia en suspensión, o analito (elemento, compuesto o ion de interés analítico de una muestra) que de una reacción de precipitación (precipitación inducida) se puede cuantificar por su turbidez natural u originada.

El análisis cuantitativo sólo es posible si se mantiene una distribución uniforme del tamaño de partículas en la muestra, y entre muestras y patrones. La intensidad dispersada depende de la concentración o densidad de partículas suspendidas, su tamaño, su forma, los índices refractivos de la partícula y del medio dispersante, y la longitud de onda de la radiación incidente. La relación entre variables es susceptible de un tratamiento teórico, pero debido a su complejidad raras veces se aplica a problemas analíticos específicos. El procedimiento de medida de la dispersión es generalmente empírico y sólo se consideran 3 variables experimentales:

La concentración: Cuanto mayor sea el número de partículas mayor es la dispersión.

Tamaño de la partícula (Φ): Cuanto mayor sea el tamaño (que depende de factores como el pH, la velocidad y orden de la mezcla, concentración de los reactivos, duración del estado de reposo y la fuerza iónica) mayor la dispersión.

Longitud de onda (λ): Cuanto menor sea la λ mayor es la dispersión.

Pueden existir tres patrones de dispersión angular de la luz distintos según la relación Φ/λ (según sea $\Phi < 1/10\lambda$ (dispersión circular), $\Phi < 3/2\lambda$ (elipsoidal) ó $\Phi > 3/2\lambda$ (dispersión elipsoidal anisótropa))

Aplicaciones de los métodos de dispersión de la luz

- Análisis de la calidad química del agua para determinar la claridad y para el control de los procesos de tratamiento.
- Control de Calidad de la transparencia de aguas, bebidas y productos alimenticios.
- Monitorización del crecimiento de los cultivos bacterianos (son las técnicas más utilizadas)
- Inmunoensayos
- Contenido en macromoléculas.
- Reacciones de precipitación química (alternativa a la gravimetría)

Comparación de la turbidimetría con la nefelometría

La nefelometría se basa en la medición de radiación dispersa, en cambio la turbidimetría en la medición de la intensidad de un haz atenuado. El instru-

mento usado en la nefelometría, el nefelómetro se asemeja al fluorómetro. En cambio en turbidimetría se utiliza el turbidímetro que es un fotómetro de filtro. La elección entre uno de ambos métodos reside en la dispersión de luz, si es extensa, es apropiado aplicar la turbidimetría, en cambio si es mínima es apropiada la nefelometría. Con la nefelometría se obtienen mejores resultados, porque determina concentraciones de pocos ppm, con una precisión de 1 al 5%.

Aquí nos interesa conocer el punto crítico o de separación en la mezcla, momento en que existe una gran dispersión del haz de luz enviado. Pero también podemos obtener una medida cualitativa del efecto sobre la mezcla cuando ésta se expone al campo magnético, debido a la respuesta por parte de las partículas ferrimagnéticas inmersas en la mezcla binaria C.M.

3.4.2. El punto crítico

Se ha podido comprobar que dentro de la curva de coexistencia de equilibrio entre fases aparecen ciertos puntos, denominados puntos críticos, y definidos matemáticamente por las siguientes ecuaciones,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,c} = 0 \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,c} = 0. \quad (3.2)$$

La región crítica, al ser parte de la curva de coexistencia, separa las regiones de coexistencia de una fase y dos fases. Cuando un sistema se aproxima a la región crítica desde la región donde la mezcla está en una fase hasta la región de dos fases, las propiedades de sus fases conjugadas también se aproximan entre sí y tienden hacia las propiedades del punto crítico. Es entonces cuando se observa que pequeñas fluctuaciones en la energía, son capaces de generar grandes fluctuaciones en la composición de las fases. Este hecho se pone de manifiesto con una intensa dispersión de luz, efecto conocido como opalescencia crítica. El tamaño de las regiones de fluctuación se mide a través de la longitud de correlación ξ . En el caso de equilibrios líquido-líquido alcanza valores de 10^2 nm y diverge a infinito en la región crítica.

3.4.3. El método turbidimétrico

Se basa en la aparición de una turbidez, denominada opalescencia crítica, en el momento en que la mezcla binaria pasa de la región de una sola fase a una región donde las dos fases se encuentran separadas y en equilibrio. En esta técnica inicialmente se prepara la mezcla hasta alcanzar una sola fase, para posteriormente variar de forma controlada su temperatura, presión o composición.

hasta alcanzar la región de opalescencia crítica, momento en el cual se anotan sus valores de presión, temperatura y composición

En nuestro experimento solamente estamos variando composición, y registrando la señal de temperatura en el punto crítico para cada una. Este punto lo obtenemos al registrarse una variación muy notable en la señal obtenida entre el cociente del haz de luz enviada a la muestra y el haz de luz que pasa a través de ésta, definida como transmitancia. Después de graficar los datos obtenidos por éste cociente de intensidad en función de la temperatura, tomamos un valor del cociente y le asignamos el valor el correspondiente de temperatura, esto se realiza en todo el rango de concentraciones. Conociendo estos los valores de la temperatura de separación en cada concentración procedemos a construir el diagrama de fases correspondiente

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusión

La adición de una tercera sustancia a un sistema líquido binario da lugar a un sistema terciario. Si la sustancia que se añade es solo soluble en uno de los dos componentes, o si las solubilidades en ambos líquidos son notablemente diferentes, la solubilidad mutua del par de líquidos disminuye. Si la mezcla binaria inicial presenta una temperatura consoluta superior, ésta temperatura se elevará al añadir la tercer sustancia, y si la temperatura consoluta es inferior, el tercer componente hará que aquella descienda. Esta tercer sustancia tendrá un efecto sobre la forma del diagrama de fases, si la mezcla inicial presenta una temperatura de solución crítica superior, ésta temperatura se elevará al añadir la tercer sustancia. Si el sistema inicial presenta una temperatura de solución crítica inferior, el tercer componente permitirá un descenso en esta. Cuando la tercera sustancia es soluble en ambos líquidos aproximadamente en la misma extensión, la solubilidad mutua del par de líquidos aumenta, el umbral de la temperatura crítica superior de la disolución descenderá y el de la temperatura crítica inferior se elevará. Esta tercera sustancia o impureza soluble funciona como precursora de la nucleación o formación de gotitas, necesarias para llevar a cabo la separación de los líquidos. La tercer sustancia puede consistir de pequeñas partículas sólidas insolubles, pero con moléculas solubles encima de él. Entonces el núcleo se formará alrededor de un racimo pequeño de N moléculas. En la vecindad de la transición habrá entonces competencia entre la energía para la formación de superficie de pequeñas gotitas esféricas conteniendo N moléculas y la energía del volumen.

Aquí, se introduce como dopante partículas de ferrita de tamaño nanoscópico 10nm con propiedades superparamagnéticas (no presentan histéresis), mismas que están recubiertas con algún surfactante como estabilizador, el cual es soluble en uno o en ambos componentes de la mezcla binaria (evitando agregación y sedimentación). Estas partículas responderán a la presencia de un campo magnético modificando la geometría de los pequeños racimos "esféricos" que

contengan N moléculas, formando ahora núcleos esferocilíndricos alineados en la dirección de aplicación del campo. De la literatura sobre fluidos magnéticos se sabe que la respuesta de las nanopartículas ferrimagnéticas que lo componen cuando se le aplica un campo magnético externo, es la formación de cadenas lineales en dirección de la aplicación del campo.

Así, cuando estas partículas se encuentran inmersas en la mezcla binaria y a una temperatura próxima a la temperatura crítica, la aplicación de un campo magnético externo en la muestra, modificará la geometría de los centros de nucleación, consecuentemente la energía requerida para alcanzar la separación y por lo tanto, la temperatura de separación. Esto debe permitir observar (lo que fue la motivación original de este trabajo), un desplazamiento en el diagrama de fases temperatura vs composición por aplicación de campo magnético externo. El cambio en la temperatura será directamente relacionado con la diferencia de energía de Gibbs molar entre los centros de nucleación esféricos y las superficies esferocilíndricas debida a la respuesta del dopante a la aplicación del campo. Consecuentemente, controlar el tamaño de estos agregados permitiría manipular a voluntad la temperatura de transición por medio de un campo externo.

La mezcla binaria aquí utilizada es ciclohexano metanol, líquidos parcialmente miscibles (esto es, miscibles al modificar una de las variables termodinámicas del sistema presión, composición o temperatura), homogénea a cualquier temperatura mayor de los 50°C (temperatura crítica) y se separa en dos fases por debajo de ésta. Las características del dopante (ferrofluido comercial) permiten solubilidad y estabilidad en ciclohexano pero no en metanol, como consecuencia, a tiempos largos se presenta agregación irreversible y precipitación de los agregados.

Los problemas de agregación y sedimentación del ferrofluido son un inconveniente para llevar a cabo de manera satisfactoria el objetivo original de éste trabajo, sin embargo, del comportamiento en la respuesta óptica de la mezcla a la aplicación del campo magnético se puede obtener información sobre la dinámica de agregación de las partículas ferrimagnéticas en función del tiempo y la temperatura de enfriamiento.

El capítulo se divide en dos secciones: primero se discute sobre los diagramas de fases obtenidos por observación directa y posteriormente implementando la técnica de turbidimetría. Se muestran resultados de agregación irreversible y posterior sedimentación por parte de las partículas ferrimagnéticas. En la segunda sección se discuten los resultados de agregación dinámica y el efecto magneto óptico en las muestras cuando éstas se encuentran cercanas a la temperatura de separación. Los cambios en la opalescencia de la mezcla en función de la composición juegan un papel importante en la respuesta magneto óptica. Finalmente se propone montar el arreglo en un calorímetro de precisión con el objetivo de medir efectos térmicos que acompañan la respuesta óptica en la mezcla binaria.

4.1. Experimentos preliminares

De forma preliminar al estudio del efecto del campo magnético sobre la mezcla Ciclohexano-Ferroluido-Metanol, se describen las observaciones obtenidas a ojo desnudo sobre el cambio en la tonalidad y temperatura de separación, cuando se adiciona una tercer sustancia, como lo es el ferroluido, a la mezcla binaria ciclohexano-metanol.

Para ésta observación preliminar se utilizó un par de muestras: una con líquidos Ciclohexano-Metanol puros (C+M), -sin ningún dopante- y otra donde se agregó una pequeña cantidad de ferroluido diluido en ciclohexano, formando así un sistema terciario Ciclohexano-Ferroluido-Metanol ([C-F]+M) o (C'+M). Ambas muestras se prepararon en tubos de ensayo de 5 ml y se colocaron en una celda conteniendo agua a 50°C, la cual está conectada a un baño térmico. Se enciende el flujo de enfriamiento del baño térmico, y se observan cuidadosamente ambas muestras hasta que éstas se han separado por completo. Las imágenes de la figura 4.1, muestran los resultados obtenidos de esta prueba preliminar. Cuando la temperatura es superior a la temperatura de separación y la mezcla es completamente homogénea, la muestra correspondiente a los líquidos puros es totalmente transparente mientras que el sistema con ferroluido presenta una coloración café. Al descender la temperatura la muestra con ferroluido es la primera en alcanzar el punto de separación o punto consoluta, y posteriormente a menor temperatura se separa la muestra con los líquidos puros. Este punto se caracteriza porque la mezcla presenta un aspecto lechoso y la temperatura a que esto ocurre es llamada temperatura crítica.

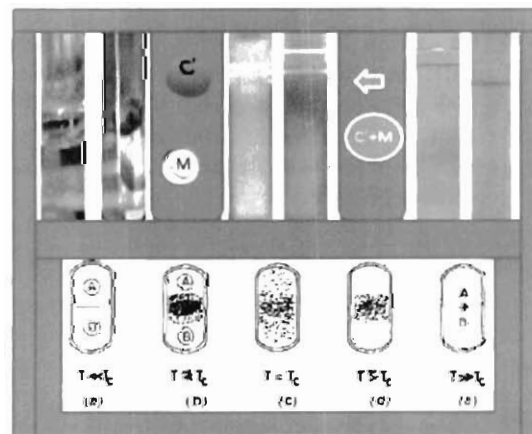


Figura 4.1: Arriba de derecha a izquierda, las imágenes muestran los cambios en la coloración cuando se ha agregado ferroluido. Como era de esperarse el dopante también tiene efectos en la temperatura de separación. Abajo, un esquema del ciclo de enfriamiento de dos líquidos parcialmente miscibles.

4.1.1. Experimentos por observación directa.

Para la construcción del diagrama de fases característico temperatura vs composición, y buscar algún desplazamiento en éste mediante la aplicación de un campo magnético, se utilizó una serie de seis muestras a diferentes composiciones de ciclohexano metanol (C-M) preparadas en tubos de ensayo de 5 ml. El ciclohexano utilizado fue previamente dopado con ferrofluido. Se colocan los seis tubos en la celda con agua, la cual se ha calentado aproximadamente a 50 °C, temperatura en la cual todas las muestras presentan miscibilidad total. Deben agitarse los tubos para obtener una mezcla totalmente homogénea. A continuación se enciende el flujo de refrigeración del baño y observando cuidadosamente los tubos se anota la temperatura en la que se produce la separación de fases de cada uno, momento en que cada muestra presenta una turbidez adquiriendo un aspecto lechoso. Al descender más la temperatura aparece una interface estable observándose las dos fases claramente diferenciadas.

Posteriormente, el arreglo (celda y muestras) se coloca en la parte central de unas bobinas de Helmholtz, las cuales proporcionarán a las muestras un campo magnético aproximado de 80 G. Al obtener la temperatura de mezclado 50 °C, se encienden las bobinas y al mismo tiempo el flujo de refrigeración. El arreglo utilizado se muestra en la imagen 4.2. Como en el caso anterior, observamos las muestras cuidadosamente y anotamos la temperatura de separación de cada una pero, ahora expuestas a un campo magnético. Con estos datos se construyó un primer diagrama de fases temperatura-composición característico de esta mezcla binaria que se presenta en la figura 4.3. Se observa una diferencia en las curvas de coexistencia de 3 °C descendiendo la temperatura cuando las muestras se encuentran en presencia del campo magnético. Esto fue un indicativo de que se puede modificar la temperatura de transición o de separación de una mezcla binaria parcialmente miscible con la aplicación de un campo magnético, cuando a ésta se le agregan partículas ferrimagnéticas.

Para determinar la temperatura crítica T_{crit} , primero hay que ajustar la gráfica de la figura 4.3 a una ecuación polinomial de segundo orden $y = ax^2 + bx + c$, derivando e igualando a cero encontramos el valor de la composición crítica, con esto resolvemos la ecuación para encontrar T_{crit} . El diagrama nos da una temperatura de separación sin campo magnético de 48.13 °C correspondiente a la fracción molar de 0.521. Mientras que con campo la temperatura y composición correspondientes son 45.13 °C y 0.512. Es de esperarse un corrimiento con respecto a resultados reportados en la literatura para líquidos puros, donde en ausencia de campo magnético la separación es a una temperatura mayor como es de esperarse, sin embargo, con la aplicación del campo la temperatura desciende.

Después de obtener estos resultados preliminares, se prosiguió a obtener resultados más fiables mediante experimentos sistemáticos utilizando el método turbidimétrico. Los resultados de estos experimentos se analizan en la siguiente sección.

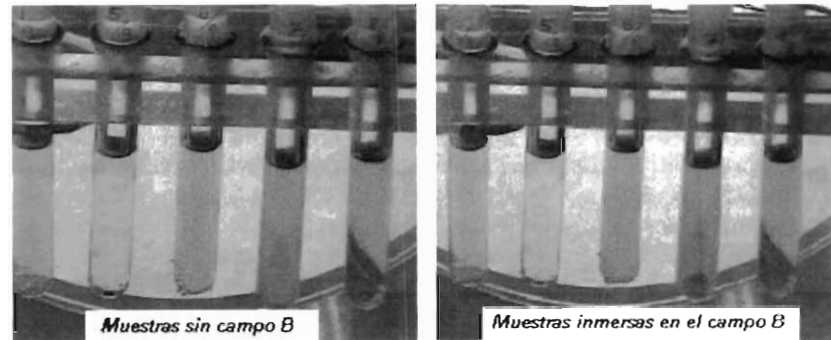


Figura 4.2: Imagen de las muestras inmersas en el baño térmico, todas se encuentran en una sola fase. Se observa un tenue cambio en la coloración de las muestras con campo y sin campo magnético B.

4.1.2. Experimentos de turbidimetría

Uno de los métodos para medir el equilibrio en un sistema líquido-líquido es el método turbidimétrico, éste nos permite conocer el punto de opalescencia crítica o punto consolutivo, al momento de producirse la separación de las fases.

En esta técnica, inicialmente se lleva la mezcla a la región de coexistencia de fases, para posteriormente variar de forma controlada su temperatura, presión o composición, hasta alcanzar la separación, momento en el cual se anotan sus valores de presión, temperatura y composición. Aquí únicamente variamos la composición, y registramos la temperatura en el punto crítico, momento en que aparece una variación muy notable en la medida de la señal óptica. La figura 4.4 muestra la gráfica de la señal óptica en función de la temperatura, la cual estamos registrando con esta técnica, la línea horizontal indica que la mezcla es homogénea al estar a una temperatura arriba de T_{crit} . La línea vertical aparece en el momento en el cual la mezcla se separa y la intensidad de la señal óptica transmitida disminuye. La forma de operación del multímetro al adquirir las señales, invierte el valor de éstas, registrando un aumento en la intensidad relativa al llegar a T_{crit} . El valor de la temperatura al momento de aparecer la línea vertical nos da los valores para la construcción del diagrama de fases.

En esta serie de experimentos cada muestra está expuesta a dos corridas o ciclos de enfriamiento colocando únicamente un tubo por cada ciclo. Primero colocamos la muestra sin campo magnético y posteriormente se expone al segundo ciclo sometida al campo magnético. Se observó una diferencia notable en la temperatura de separación para cada ciclo, sin embargo, aparecieron problemas de reproducibilidad en algunas composiciones.

Buscando mayor estabilidad y reproducibilidad en las muestras se ensayó con diferentes composiciones de ferrofluido. En sistemas muy diluidos son muy poco apreciables los efectos del campo magnético sobre la temperatura crítica y en sistemas concentrados la agregación y precipitación ocurre muy rápido, sobre

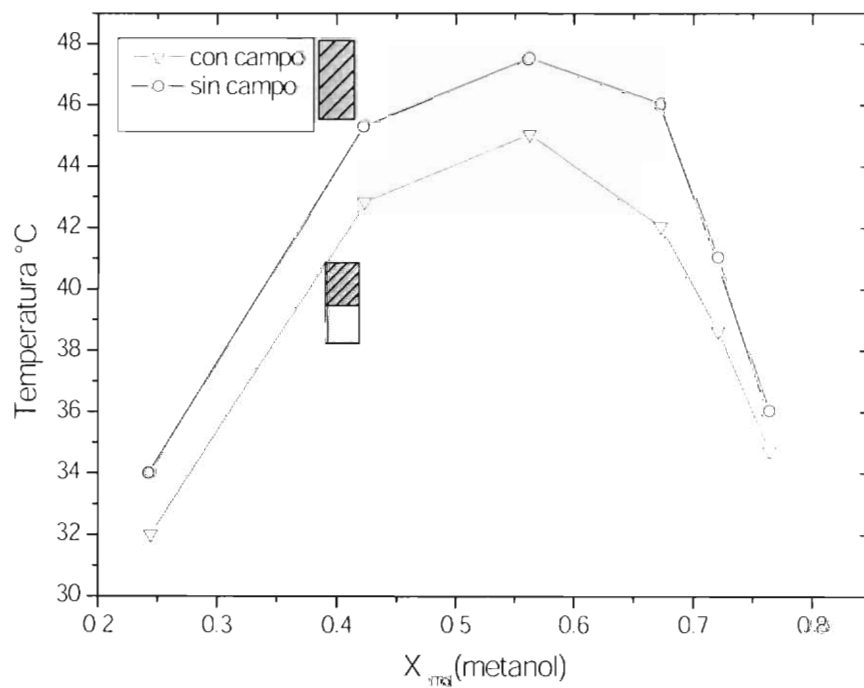


Figura 4.3: Diagrama de fase de la mezcla binaria ciclohexano-metanol, a ojo desnudo. La línea negra (-○-) muestra los resultados sin campo, y la línea roja (-△-) los resultados bajo la acción de un campo magnético uniforme de 80 G.

todo al estar en presencia del campo magnético.

Finalmente se utilizó la siguiente proporción, 3 μ l de ferrofluido por cada 20 ml de ciclohexano, obteniendo mayor estabilidad y reproducibilidad de la temperatura de separación en todo el rango de composición de los solventes.

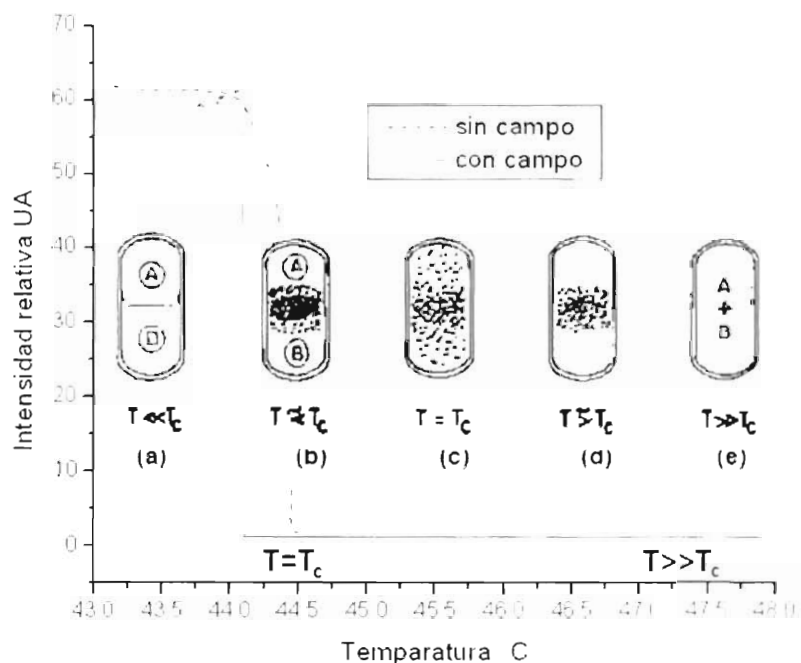


Figura 4.1: La señal de los fotodiodos en función de la temperatura. El cambio en la señal indica el momento de separación de los líquidos o punto de opalescencia crítica.

Una observación importante fue que al emplear la misma muestra en dos corridas, aun sin campo magnético, se modificaba ligeramente la temperatura de separación. Como consecuencia de esto aparecen los problemas en la reproducibilidad de la temperatura de separación durante la segunda corrida, cuando se aplica un campo magnético. Entonces, al someter la misma muestra a varios ciclos de enfriamiento, cambia la temperatura de separación de los líquidos debido a la agregación del dopante. Esta agregación puede estar relacionada con los efectos de la nucleación y crecimiento relacionados con la separación de los líquidos. La presencia del campo magnético acelera el crecimiento en el tamaño de los agregados, al mismo tiempo disminuye el número de partículas disponibles causando precipitación y sedimentación. Cuando los líquidos alcanzan el equilibrio estos agregados forman nata en la interfase. El recubrimiento

de las partículas también puede ser afectado, ya que al estar inmersas en al fase rica en metanol tiende a degradarse de manera irreversible.

Utilizar muestras nuevas en cada ciclo evita los efectos de envejecimiento en la segunda corrida (con campo magnético), en la siguiente sección se muestra el diagrama de fases obtenido.

Reemplazo de muestras

Para la construcción del diagrama de fases utilizando muestras de reemplazo en cada corrida, se prepararon dos series de composiciones iguales, cada una de 6 muestras diferentes. Con la primera serie, cada muestra se sometió a un ciclo de enfriamiento sin campo. Con las bobinas encendidas, cada una de las siguientes 6 muestras se expuso al ciclo de enfriamiento esperando ver algún efecto del campo magnético sobre la temperatura de separación. Cada muestra contenía un volumen de 5 ml y fracción molar de metanol 0.748, 0.674, 0.586, 0.482, 0.355 y 0.199 respectivamente.

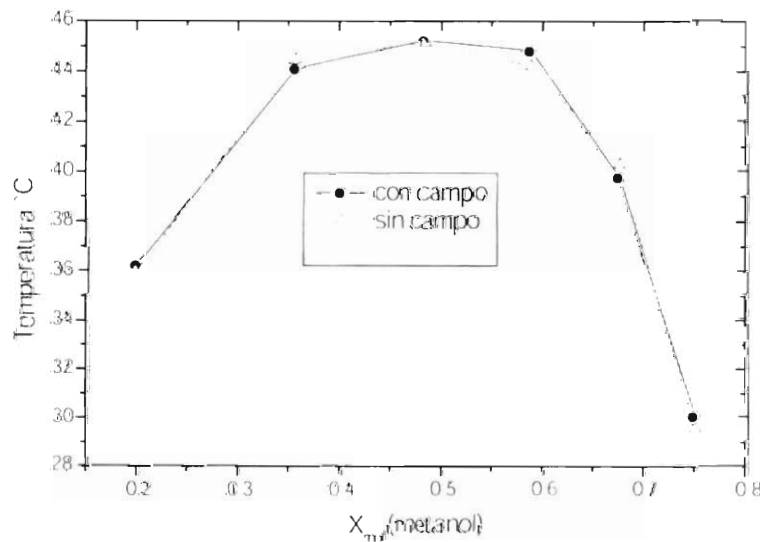


Figura 1.5 Diagrama utilizando reemplazo de muestras en cada ciclo, con campo y sin campo. No se observa diferencia entre ambos diagramas.

Al reemplazar las muestras en cada corrida, esperábamos observar diferencias en la temperatura de separación de cada uno de los diferentes ciclos. La figura 4.5 muestra el diagrama de fases correspondiente a ambos casos y no hay diferencias significativas. La temperatura crítica correspondiente en ambos casos es de 46.52°C y una fracción molar de metanol de 0.4519. Esta temperatura está por arriba de lo reportado en la literatura para líquidos puros, esto es de esperarse debido a las propiedades de solubilidad del ferrofluido al ser afín a uno de los líquidos.

A pesar de la aparente insensibilidad al campo aplicado, las mediciones ópticas mostraban que en diferentes composiciones de mezcla cambiaba la opalescencia de ésta al acercarse a la temperatura crítica. Además, en la región rica en metanol la precipitación de los agregados se presenta más rápidamente con la aplicación del campo magnético. La dinámica de esta agregación y las mediciones ópticas sobre el efecto del campo magnético en la mezcla se describen en las siguientes secciones. También se presentan resultados de microscopía electrónica de barrido sobre los agregados formados.

4.1.3. Dinámica de agregación

En la figura 4.6 se presentan los resultados de las mediciones de la señal óptica en función de la temperatura de las corridas realizadas para composiciones: 30%, 40%, 50% y 60% de metanol. La diferencia en la intensidad inicial que presenta la muestra correspondiente a 40% metanol es un efecto del dopante sobre la turbidez de la mezcla, en las otras composiciones no se observó esto. En la sección se presentan los ciclos de enfriamiento para las composiciones 30% y 40%, para las cuales se explorarán los cambios en la intensidad de la señal óptica, debidos a efectos en la turbidez de la mezcla, como respuesta a la aplicación de pulsos de campo magnético. Con esto se pretende separar los efectos de agregación y sedimentación por envejecimiento de la muestra y el efecto de agregación reversible al aplicar el campo magnético.

Efectos ópticos y térmicos del campo magnético

Las gráficas correspondientes a las figuras 4.7 y 4.8, son resultado de las mediciones de las señales ópticas en función del tiempo, durante el ciclo de enfriamiento de las composiciones 30% y 40% de metanol. En cada ciclo se realizó una secuencia de encendido y apagado de las bobinas, exponiendo así cada muestra al campo magnético generado por éstas. Se registraron variaciones en la medida de la señal óptica, como respuesta al campo magnético aplicado, y asociados a éstas se sensaron cambios térmicos en la celda contenedora de la muestra, como se observa en las figuras 4.9 y 4.10.

La figura 4.7 describe el comportamiento en la turbidez de la mezcla durante el ciclo de enfriamiento para la composición de 40%, la línea señalada por A,

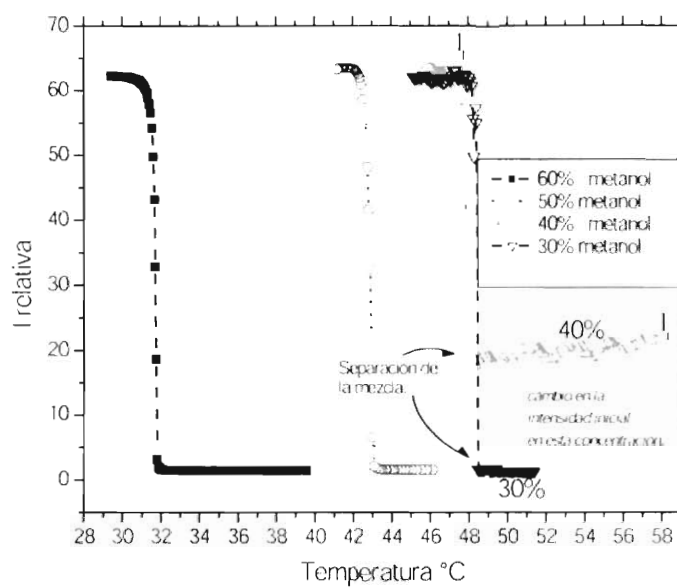


Figura 4.6 La gráfica muestra la señal óptica en función de la temperatura antes y después de la separación de las soluciones. Al inicio se observa gran diferencia correspondiente al 40% de metanol

indica la medida de la intensidad relativa inicial, antes de alcanzar la temperatura crítica en ausencia del campo magnético. Dada la naturaleza magnética del dopante, cuando la muestra es expuesta a un campo magnético, las nanopartículas ferrimagnéticas que lo componen responderán mediante una agregación rápida causada por interacción dipolar magnética, es entonces cuando se producen los cambios de la señal óptica. También, se presenta un proceso de agregación lenta, limitada por difusión anisótropa, mostrado por la línea descendente B, iniciándose con el primer pulso hasta llegar a los 150 s. El comportamiento descendente de la señal óptica también se relaciona con un crecimiento irreversible de los agregados, alcanzando un tamaño crítico aproximadamente después de 200 s. En este momento se puede observar a ojo desnudo la precipitación de los agregados, al mismo tiempo se presenta un notable cambio en la coloración de la mezcla, registrándose una disminución de la señal óptica, mostrado en la línea C. El segmento de línea en D, es la medida alcanzada por los cambios de la señal óptica, ésta sería una medida equivalente al tener líquidos puros, sin interferencia del dopante, y va desde 150 s hasta 300 s, momento en que ocurre la separación de la mezcla (punto E). Los efectos del campo magnético creemos contribuyen a acelerar el proceso de agregación irreversible y precipitación, sobre todo si la mezcla se encuentra próxima a la temperatura de separación.

Para la composición de 30% el gráfico de la figura 4.8, describe el comportamiento en la señal óptica y los cambios en esta como respuesta al campo magnético. Contrariamente al caso anterior (40%), se registra un aumento en la medida de la señal óptica, asociado con un aumento de la turbidez en la mezcla. El aumento está relacionado con el proceso de agregación reversible, y formación de pequeños cúmulos de partículas magnéticas orientados en la dirección del campo. A causa del tamaño que alcanzan en ese momento, permiten mayor dispersión del haz de luz que pasa por la muestra. Así, en esta figura, la línea horizontal A, representa la medida de la intensidad óptica inicial y B, la respuesta a la aplicación del campo magnético. Al llegar a los 100 s la medida en la respuesta óptica se atenúa (línea C), y al llegar a los 150 s se pierde por completo. Este cambio se asocia a la agregación irreversible en las partículas. A partir de 150 s la señal se mantiene constante (línea horizontal) hasta llegar a la separación de la mezcla, representada por D. Para tener una mejor descripción de la fenomenología involucrada en los cambios de la turbidez inicial en las diferentes composiciones de mezcla y su respuesta al campo magnético, se realizó un estudio de todo el rango de concentraciones de interés. En la sección 4.2 se presentan los resultados obtenidos de las composiciones que el montaje experimental permitió medir.

En las figuras 4.9 y 4.10, se presenta las variaciones registradas en las lecturas térmicas, correspondientes a cambios en la temperatura dentro de la celda, y su sincronía con los cambios en la señal óptica al momento de aplicar el campo magnético. La figura 4.9, corresponde a la composición de 40% metanol. La forma escalonada de la línea de enfriamiento en la gráfica superior se asocia a los cambios ópticos en la gráfica inferior. Para la composición de 30% se observó

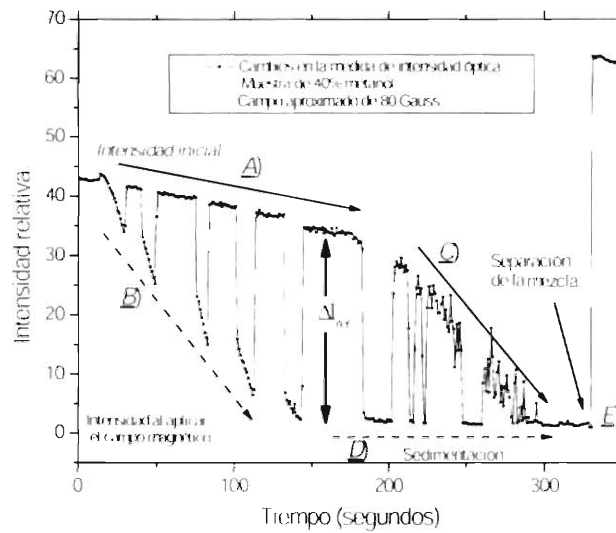


Figura 4.7: Los cambios en la intensidad se presentan como efecto del campo magnético. Por efectos de agregación en las partículas ferrimagnéticas la señal disminuye hasta la línea D)

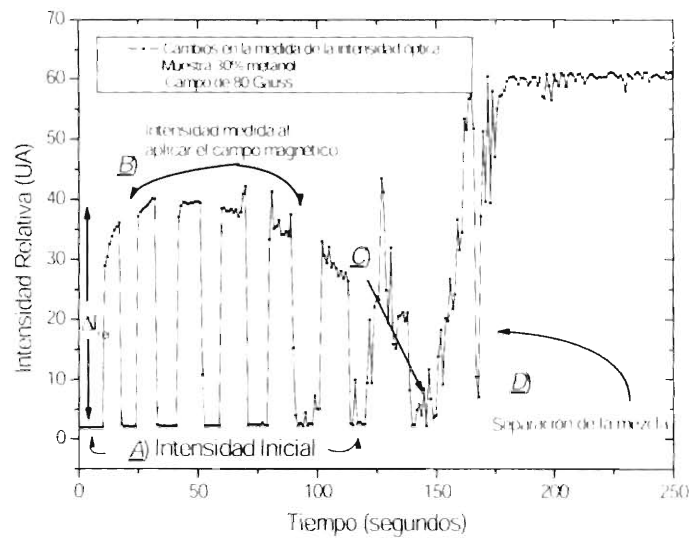


Figura 4.8: Para ésta composición 30% el comportamiento de la señal óptica al aplicar en campo es en dirección ópuesta a la de 40%. Podemos decir que es ópticamente transparente A), por efecto del campo se observa turbia B).

el mismo comportamiento en la señal térmica y su sincronía con las medidas de la señal óptica como se muestra en la figura 4.10. Entonces, asociados a los cambios ópticos están presentes cambios térmicos de hasta $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Interesados en obtener mejor resolución de los cambios ópticos y térmicos se cambió el sistema de adquisición de datos. Las señales medidas en forma independiente, permiten discernir entre cambios térmicos reales en la muestra, al grado de modificar la temperatura en la celda, y posibles cambios producidos por corrientes parásitas debidas al sistema de control de adquisición de datos y los sensores de medición.

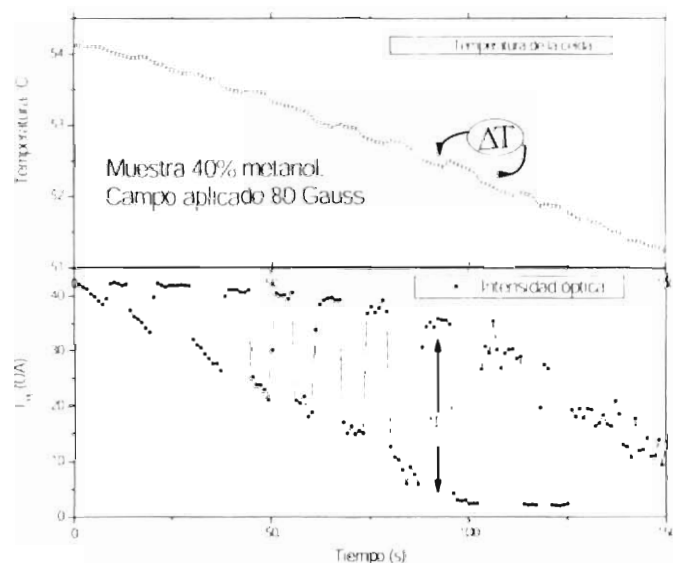


Figura 4.9: La forma escalonada de la medición térmica (gráfica superior) se asocia a los cambios ópticos de la gráfica inferior.

4.1.4. Dinámica de la formación de agregados y estudio de su morfología mediante el SEM

En esta sección se presenta una serie de imágenes mostrando el comportamiento en la coloración de la mezcla durante el ciclo de enfriamiento y el

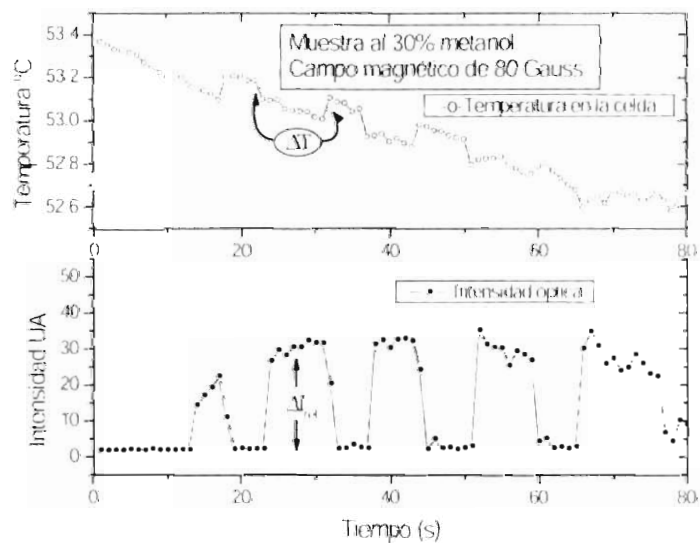


Figura 4.10: Los efectos térmicos en esta composición (gráfica superior) también se asocian a los efectos ópticos aunque el comportamiento sea en sentido inverso (gráfica inferior).

proceso agregación y sedimentación de las partículas que componen el dopante. También se presentan imágenes de estos sedimentos obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, con la finalidad de conocer su tamaño y morfología.

En las fotografías de la figura 4.11 tomadas durante un ciclo de enfriamiento para la composición de mezcla de 40 % metanol, se observan cambios en la turbidez de la mezcla, consecuencia de la aparición y posterior sedimentación de los agregados. En la primer imagen A, los líquidos se encuentran a una temperatura mayor a la temperatura crítica y la mezcla es homogénea. Al descender la temperatura y aplicar el campo magnético aparecen cambios en la turbidez, además de la formación de pequeños agregados, como se muestra en la imagen B. Cuando éstos llegan a un tamaño crítico la fuerza gravitatoria que actúa sobre éstos será mayor que la interacción magnética y la agitación térmica, lo que impide que estos agregados puedan permanecer suspendidos en el medio y precipitan al fondo del tubo de ensayo que contiene la mezcla (imagen C). Al final, en el fondo se tiene un conglomerado formado por las partículas ferrimagnéticas utilizadas como dopante, entonces la mezcla es totalmente transparente hasta alcanzar el punto de opalescencia crítica.

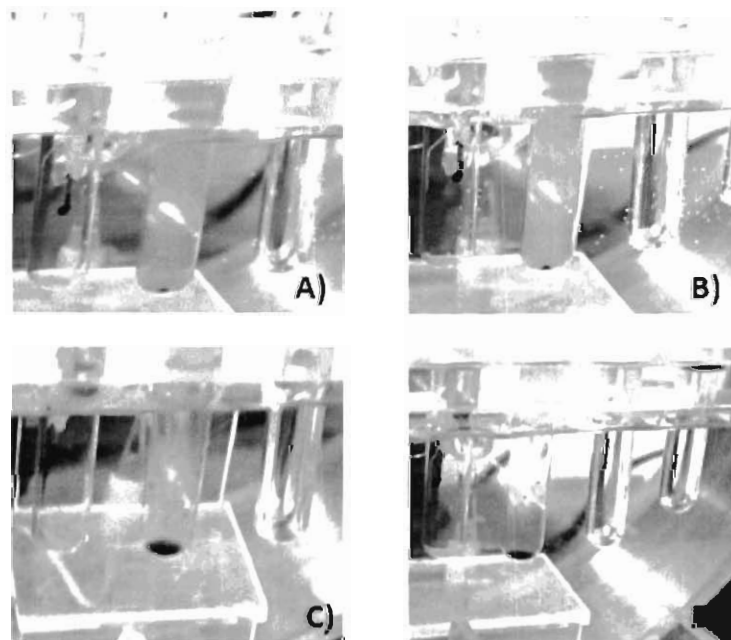


Figura 4.11: Las imágenes muestran la dinámica del proceso de agregación y sedimentación de las partículas. En la foto superior derecha (A), se observa el color oscuro de la muestra, cuando los agregados sedimentan la mezcla es transparente (D), como en el caso de los líquidos puros.

Cuando la mezcla alcanzó el equilibrio y los líquidos se encuentran completamente separados, las partículas que componen el conglomerado aparecen formando una nata en la interface que separa a éstos líquidos. Se tomo una muestra de esta nata y se llevo al microscopio electrónico de barrido también conocido como SEM (Scanning Electron Microscopy), con la finalidad de conocer el tamaño y estructura final de este conjunto de conglomerados o agregados.

El microscopio electrónico de barrido

El microscopio SEM utiliza electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, permitiendo observar características especialmente cercanas en la muestra con una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requiere que éstas sean conductoras.

Entonces, antes de colocar la muestra en el microscopio, ésta debe ser recubierta con una capa conductora delgada, ya que despues es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras con apariencia 3D. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

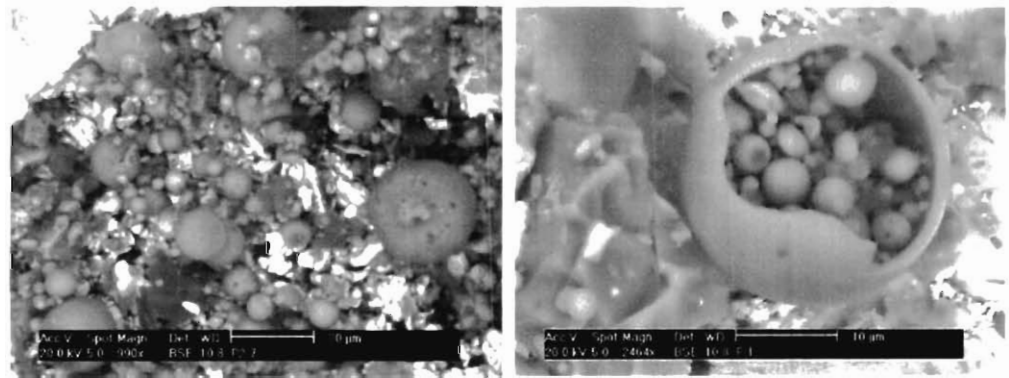


Figura 4.12: Imagen en un microscopio electrónico de barrido de las partículas que sedimentan en las muestras.

Los resultados de este análisis se muestran en la figura 4.12, la primer imagen

permite observar un conglomerado de agregados esféricos con una distribución de tamaño de una hasta $20\ \mu\text{m}$ de diámetro. La segunda imagen, corresponde a una amplificación de una de las partículas esféricas de $20\ \mu\text{m}$. Se ha desprendido una parte de ésta, y se observa que se trata de un cascaron esférico que envuelve un conjunto de partículas más pequeñas. La causa de la formación de estos encapsulados está relacionado con el proceso de nucleación en los líquidos.

Está pendiente el estudio completo de estos agregados: caracterizar la diferencia en tamaños y propiedades magnéticas para cada composición, también utilizar diferentes intensidades de campo magnético, etc

4.2. Experimentos dinámicos y uso de Lab View

El uso de Lab View y una tarjeta de adquisición de datos aportan mayor resolución en la medida de las señales resultantes de los sensores ópticos y térmicos. El tamaño de la celda y su cubierta aislante permite obtener un ritmo de enfriamiento más lento. Estos cambios resultaron fundamentales en el estudio de la fenomenología implicada con los cambios de intensidad óptica en diferentes composiciones, así como en la respuesta a los campos magnéticos.

Para llevar a cabo estos ciclos de enfriamientos se procedió como sigue: se coloca la muestra en la celda, que con ayuda del baño térmico se a llevado a una temperatura 3°C a 4°C por arriba de la temperatura de separación. La muestra debe agitarse hasta que la mezcla obtenga una coloración homogénea, en ese momento se coloca en la parte central de las bobinas y se apaga el flujo proveniente del baño térmico. Al mismo tiempo se empiezan a registrar las señales ópticas y térmicas en la PC. Puede tardar 10 a 15 min para que la mezcla llegue a temperatura de separación. En este lapso de tiempo se realizó la secuencia de encendido y apagado de las bobinas mientras eran monitoreadas las señales en la PC. Cuando ya no se observan cambios en la señal al encender o apagar las bobinas, dejamos que la mezcla se enfríe normalmente hasta llegar a la temperatura de separación. Repetimos el mismo ciclo en el rango de composiciones de 30% al 44%.

4.2.1. Dependencia de la transmitancia (I/I_0) con la temperatura y composición

Las señales ópticas transmitidas y de referencia ahora medidas en forma independiente, permiten un mejor manejo de éstas al realizar el análisis de los resultados obtenidos al final de cada ciclo de enfriamiento. En lo que sigue se tomara para el análisis el cociente de la señal del haz de luz que pasa por la muestra I_0 , esto es (I/I_0) definida como transmitancia óptica que equivale a la

medida de la fracción de luz incidente, de una longitud de onda especificada, que pasa por la muestra en estudio.

Primero se realizó un análisis del cambio de la transmitancia con la temperatura y el efecto de aplicar el campo magnético para las diferentes composiciones y posteriormente un análisis del comportamiento de la transmitancia en función del tiempo empleado en cada ciclo de enfriamiento.

Las composiciones utilizadas en estos ciclos de enfriamiento son: 30%, 32%, 34%, 36%, 38%, 40%, 42% y 44% de metanol. Este es el rango en que la técnica utilizada permite medir los cambios ópticos. En concentraciones diferentes a éstas no se observan cambios al exponer la muestra al campo magnético.

Transmitancia y temperatura

Las gráficas de las figuras 4.13 y 4.14, representan la evolución de la transmitancia y su respuesta al campo magnético durante el ciclo de enfriamiento de las composiciones 30%, 32%, 34% y 36%, y en las figuras 4.15 y 4.16 las composiciones 40% y 44%. En todas las gráficas se observa el mismo comportamiento, esto es, una serie de pulsos en la señal óptica debidos a cambios en la turbidez, producto de la agregación de las partículas ferrimagnéticas, como respuesta a la presencia del campo magnético aplicado. Dependiendo de los cambios en esta turbidez, se observa un aumento o disminución en la medida de la transmitancia. Sin embargo, estos cambios se atenúan a medida que las muestras se acercan a la temperatura de separación. Cuando la cantidad de metanol aumenta, la respuesta óptica en la mezcla decae a una temperatura lejana del punto de separación, perdiéndose los efectos por aplicación del campo, como se muestra en las figuras 4.13 y 4.14, correspondientes a los ciclos de enfriamiento de las composiciones 30% hasta 36% de metanol. En la composición de 30% la disminución en los efectos ocurre muy cerca de la temperatura de separación y en 36% los efectos desaparecen a una temperatura mayor a la temperatura de separación. Al pasar a la composición de 40%, se observaron, después de desvanecerse la respuesta óptica y acercarse a la temperatura crítica, nuevos cambios en la medida de la señal óptica cuando la muestra era expuesta al campo magnético. Pero ahora se registraba un aumento en la transmitancia como lo muestran las figuras 4.15 y 4.16, que representan el ciclo de enfriamiento de las composiciones 40% y 44%. En la composición de 40%, el aumento en la señal corresponde a una disminución en la turbidez de la mezcla relacionado con el crecimiento de los agregados y la orientación de éstos cuando se aplica un campo magnético. En la sección 4.3.1 se presentó un ciclo de enfriamiento correspondiente a la composición de 40%, pero allí únicamente observábamos un aumento en la transmitancia. En la composición de 44%, únicamente aparece un aumento en la señal cuando se aplica el campo a la muestra, y antes de que la mezcla se separe aparece la sedimentación de los agregados. Ésto nos lleva a pensar que aumentar la cantidad de metanol atenúa la medida de los efectos por la aplicación del campo, y por otro lado, si fracción de metanol disminuye no podemos capturar los efectos con la técnica de turbidimetría. La

relación de los cambios ópticos en diferentes composiciones y la respuesta a la aplicación del campo magnético dependerá de que tan alejado se encuentre de la temperatura de separación y de la composición en cuestión. Una disminución en la señal óptica al aplicar campo magnético, implica que estos agregados funcionan como centros dispersores del haz de luz que pasa por la muestra, como se intenta mostrar en la figura 4.17, que corresponde al ciclo de enfriamiento de la composición 38% metanol. Al retirar el efecto del campo los núcleos se disgregan por efectos térmicos, y la señal óptica regresa a su intensidad inicial. En ésta composición, cuando la temperatura se acerca al punto de separación de la mezcla, se presenta un aumento en la transmitancia al aplicar el campo magnético. Es en este momento cuando los agregados han alcanzado un tamaño tal que, cuando se expone la mezcla al campo, éstos forman canales en la dirección de aplicación del campo, y dado que el haz de luz está dirigido en la misma dirección que éste, se obtiene como resultado un aumento en la transmitancia. Además al cercarse a la temperatura de separación también están involucrados efectos termodinámicos propios de la separación de los líquidos.

El momento de separación de fases de una mezcla binaria líquido-líquido está caracterizada por la aparición de opalescencia crítica o punto de nube. Al inicio de esta transformación de fases se tiene la aparición de pequeños embriones de la nueva fase creciendo en sucesivas agregaciones hasta completar la transformación. Cuando el tamaño de estas gotitas es del orden de la longitud de onda de la luz visible estos funcionan como centros dispersores muy eficientes dando el color lechoso a la mezcla. La presencia de impurezas servirá de semillas para estos embriones de la nucleación y contribuirán a la formación de aglomeraciones. Dependiendo del tamaño de éstos cúmulos, la energía de Gibbs del proceso será positiva cuando no han alcanzado un tamaño crítico mientras que, si estos son más grandes les corresponde una energía de Gibbs de formación negativa. Así, los primeros serán embriones (inestables), mientras que los segundos son cúmulos estables y constituyen los pequeños núcleos que llevarán a la separación de las fases. Entonces, la aplicación del campo magnético tendrá como consecuencia la unión de varios de estos embriones o núcleos estables. Si al retirar el campo, la agitación térmica no es suficiente como para separar los agregados. Éstos empezarán a coalescer de forma irreversible, alcanzando tamaño suficiente para que la fuerza gravitatoria los lleve a sedimentar. Al pasar esto se pierde cualquier respuesta al campo magnético.

Transmitancia y composición

Se presenta una descripción del comportamiento en la medida de la transmitancia con la composición para los ciclos de enfriamiento de las muestras 30%.

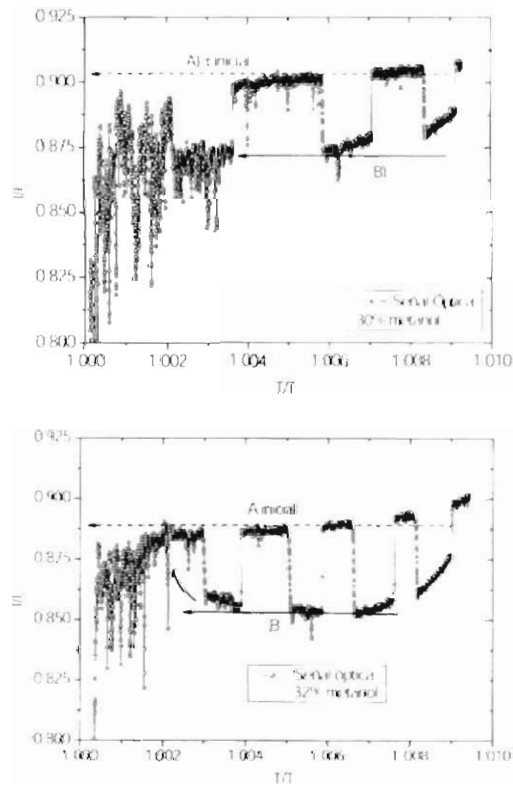


Figura 4.13. La disminución en la transmitancia aparece como respuesta al campo magnético, durante el ciclo de enfriamiento de las composiciones 30%, 32%.

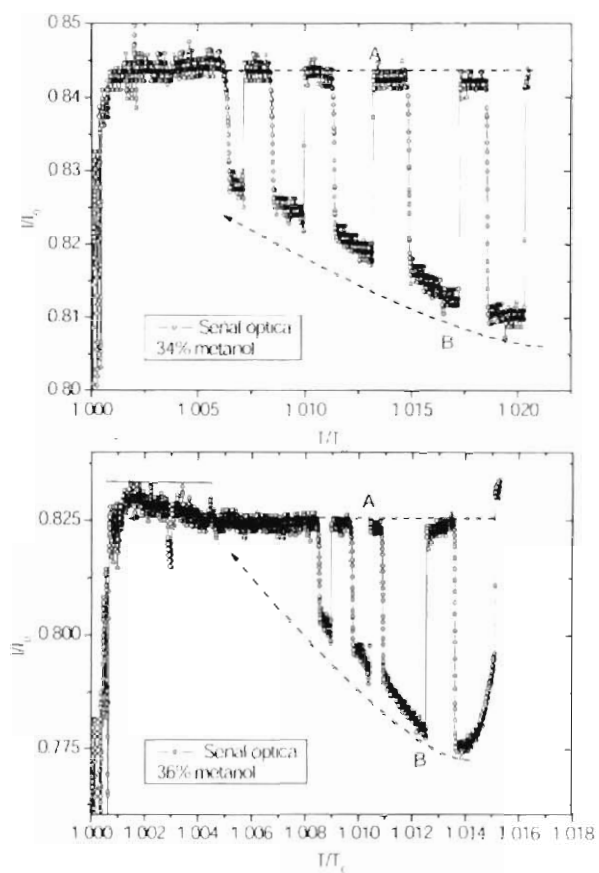


Figura 4.14: Ciclo de enfriamiento de las composiciones 34%, 36%

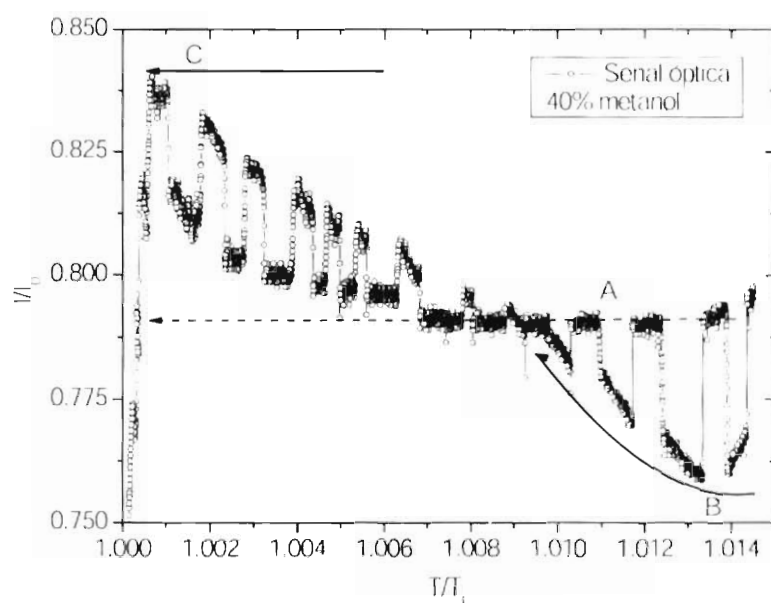


Figura 4.15: Para la composición de 40%: al inicio del ciclo la respuesta al campo es una disminución en la intensidad de la señal óptica pero, cerca de la temperatura de separación la señal se invierte produciéndose un aumento en esta.

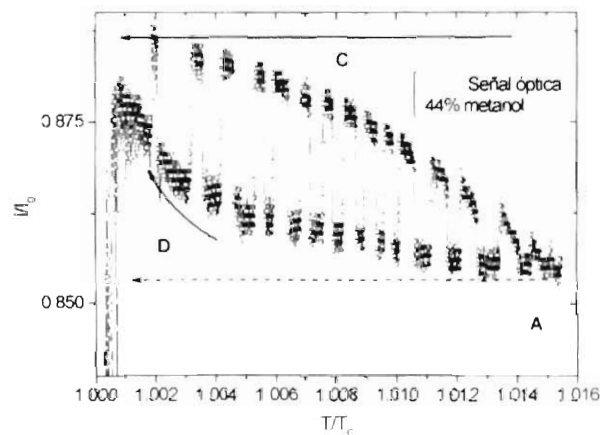


Figura 4.16: A mayor cantidad de metanol (muestra de 44%), únicamente se observa un aumento en la transmitancia cuando se aplica el campo

32 %, 34 %, 36 %, 38 %, 40 %, 42 % y 44 % de metanol. Los resultados correspondientes a las composiciones 30 % - 36 % de metanol se muestran en la figura 4.18. La línea A indica la medida de la señal óptica al inicio del ciclo, y la línea B el cambio de ésta medida como respuesta al pulso del campo magnético. Se observa una disminución en la transmitancia al ir aumentando la cantidad de metanol, indicando un incremento en la turbidez de la mezcla. La diferencia entre la señal inicial y su aumento cuando se aplica el pulso de campo magnético se mantiene constante en cada composición, pero aparece una disminución en el tiempo máximo en que se observa el fenómeno.

Las figuras 4.19, 4.20 y 4.21, corresponde al ciclo de enfriamiento de las composiciones 38 % al 44 %. Cuando estas composiciones se acercan al punto de separación de la mezcla, aparece un incremento en la transmitancia cuando la muestra se expone al campo magnético indicado por la línea C. La señal óptica inicial (línea A) presenta un cambio al llegar a la composición de 40 %, a partir de aquí se presenta un aumento en la transmitancia. También la medida de la señal óptica cuando se aplica el campo magnético tiene variaciones, pues la respuesta (línea B) decae rápidamente y posteriormente da paso a un aumento en la señal (línea C). Esto lleva a un cruzamiento entre la línea inicial A, y la respuesta al campo B, hasta producir un aumento en la transmitancia. En la composición 44 %, la señal óptica inicial se ha incrementado y la aplicación del campo parece favorecer éste aumento. Sin embargo, es en este punto cuando se presenta la sedimentación de los agregados.

El comportamiento de la señal óptica en función de la composición se presen-

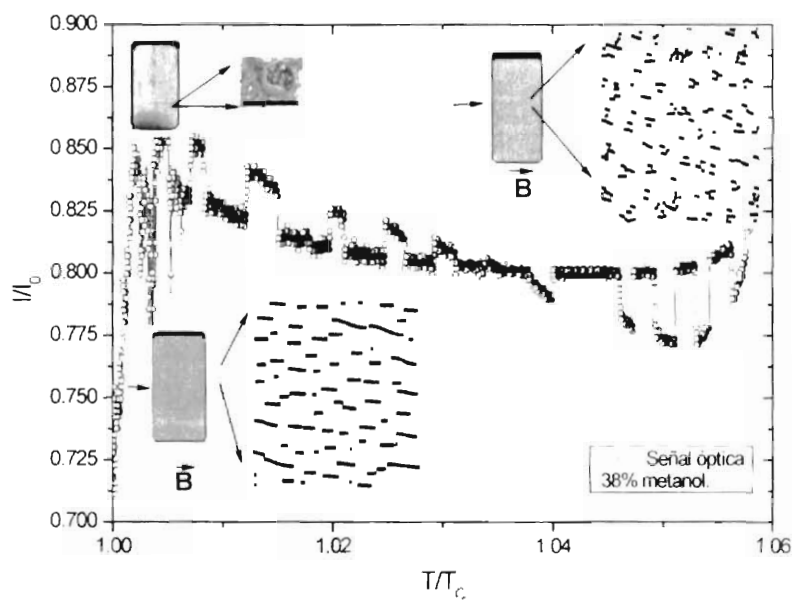


Figura 4.17: La figura corresponde a la evolución en la señal óptica durante el ciclo de enfriamiento de la muestra de 38% de metanol y la respuesta al campo magnético. La imagen de la parte superior derecha corresponde a la configuración de las partículas al inicio del ciclo y en la parte inferior cuando se está cerca del punto de separación.

ta en la figura 4.22, la línea A, corresponde a la medida de la transmitancia sin la aplicación del campo magnético. La línea B representa los cambios en la transmitancia cuando se aplica el campo magnético y finalmente para composiciones con mayor cantidad de metanol, y en las cercanías de la temperatura crítica aparece un aumento en la transmitancia, representado por C, como respuesta al campo.

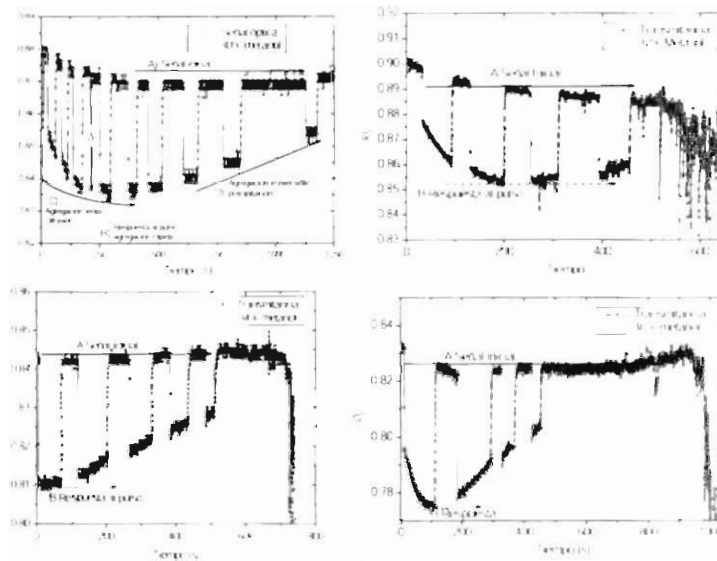


Figura 4.18: La transmitancia (I/I_0) en función del tiempo. Los cambios en la transmitancia cuando se aplica el campo, se relaciona con el tamaño y geometría de los agregados

A manera de conclusión, podemos decir que los cambios asociados con la aplicación del campo magnético se relacionan con un crecimiento en el tamaño de los agregados. Al inicio, el tamaño del depósito es del orden de magnitud de 10 nm, y al final del ciclo mediante las imágenes, se observó que se obtienen agregados del orden de 20 μm .

El ritmo de agregación y crecimiento con la temperatura parece ser proporcional a la cantidad de metanol pues al aumentar éste, disminuirá el número de partículas totales en la muestra. La aplicación de un campo magnético de baja

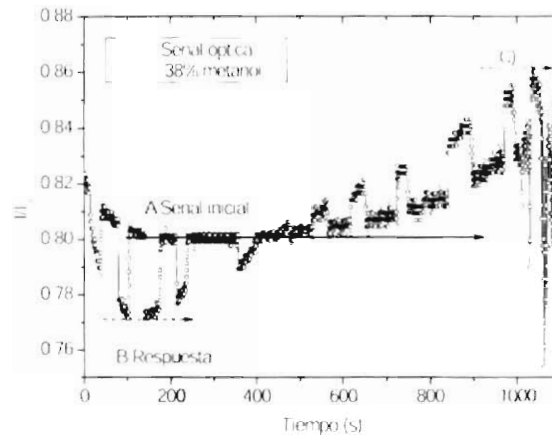


Figura 4.19 La aparición de la segunda región es notable al cambiar la composición.

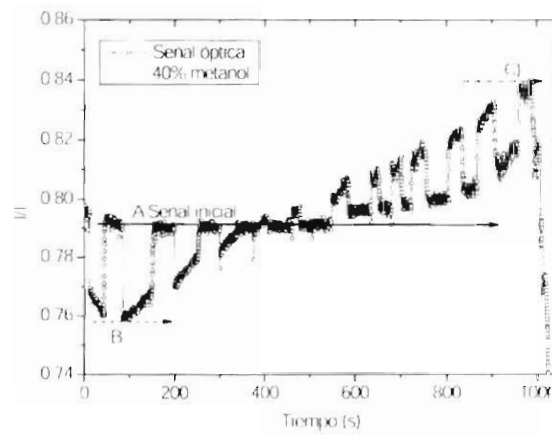


Figura 4.20: Para esta composición se aprecian mejor definidas las dos regiones de agregación.

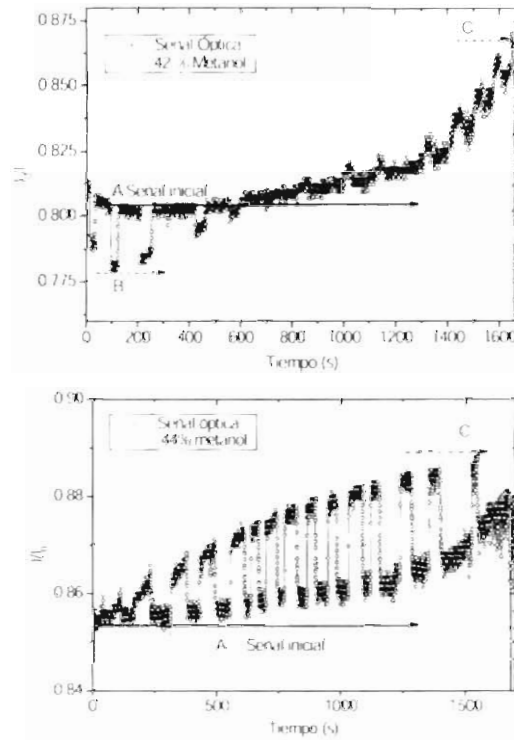


Figura 1.21: La primera región desaparece, mientras que la segunda se observa más remarcada

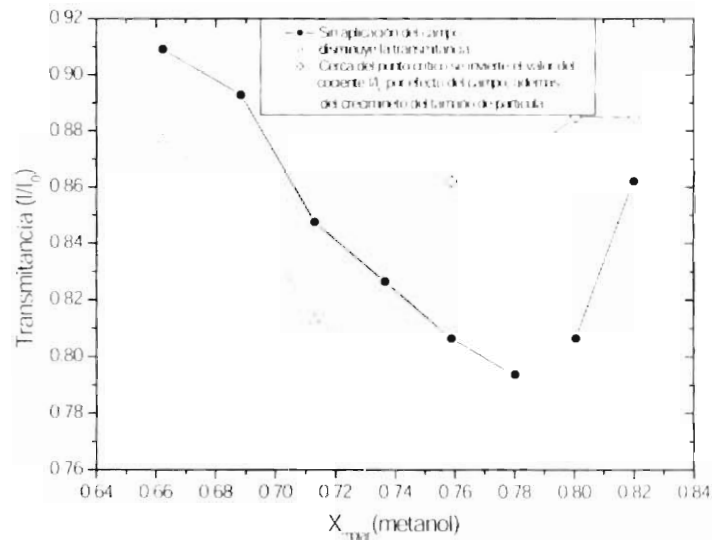


Figura 4.22: Señal óptica en función de la composición y su respuesta a la aplicación del campo magnético. Para una misma composición aparecen diferentes valores de la transmitancia, durante el ciclo de enfriamiento.

intensidad magnifica el ritmo de la agregación haciendo evidente la presencia de dos regímenes en la respuesta óptica relacionados con el tamaño y estructura de los agregados

4.2.2. Formación de agregados y nucleación esferocilíndrica

Si las impurezas son capaces de responder a la aplicación de campos eléctricos o magnéticos (en nuestro caso) entonces, cuando éstas forman los embriones de la nueva fase, la aplicación del campo implica cambios en la geometría de éstos. Por lo tanto el proceso de nucleación será afectado debido a las diferencias en la superficie a formar. Ahora la cantidad de superficie depende del diámetro del cilindro y la longitud L . Dependiendo de la intensidad del campo y la temperatura se obtendrán diferentes valores de L . La verificación de esto se deja como trabajo a futuro.

Capítulo 5

Conclusiones

No se puede determinar un corrimiento en el diagrama de fase debido a la imposición de un campo magnético externo por mediciones estáticas. La agregación irreversible y posterior sedimentación de las partículas utilizadas como dopante fueron las principales limitaciones.

Los cambios en la turbidez de la muestra sugieren la aparición de un acercamiento o alejamiento de la temperatura crítica (desmezclado), inducidos por la acción del campo magnético externo. Sin embargo, dichos cambios solamente se observan en una ventana temporal muy corta, en la cual ocurre el fenómeno de agregación crítica de las nanopartículas magnéticas.

La técnica de turbidimetría nos permitió observar dos tipos de agregación distintos e independientes, uno de carácter irreversible asociado a la transición de desmezclado y el otro de carácter reversible relacionado con la formación de cadenas o agregados filamentosos inducidos por la interacción dipolar entre las nanopartículas magnéticas al magnetizarse en respuesta a la imposición del campo magnético externo.

Capítulo 6

Trabajo a futuro

Desarrollo, por medio de ingeniería química, de un ferrofluido que no presente envejecimiento en este tipo de mezclas binarias, para ello se requiere mayor investigación orientada a promover la estabilidad de la suspensión coloidal en las cercanías del punto crítico.

Realizar estudios calorimétricos que permitan determinar o estimar la eficiencia de un ciclo termodinámico controlado por un campo magnético en las vecindades de la transición de desmezclado.

Estudiar la geometría de los agregados y el efecto sobre la mezcla antes y después de ocurrir la separación de fases.

Bibliografía

- [1] Tsori Y., Toumillac F. & Leibler L., Demixing in simple fluids induced by electric field gradients, *Nature* **430** (2004) 544
- [2] Y. Tsori and L. Leibler., Electrostatic cancellation of gravity effects in liquid mixtures, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 032101
- [3] Debye, P. & Kleboth, K., Electrical field effect on the critical opalescence, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3155-3162.
- [4] Onochowski, K., Electric field effect on the upper critical solution temperature, *Chem. Phys.* **240** (1999) 275-281
- [5] Onuki, A., Electric-field effects near the critical point, *Europhys. Lett* **29** (1995) 611-616.
- [6] Wirlz, D. & Fuller, G. G., Phase transitions induced by electric fields near-critical polymer solutions, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2236-2239.
- [7] C. Houesson, P. Guenoum, R. Gastaud, F. Perrot, and D. Beysens., Critical behavior of the binary fluids cyclohexane-methanol, deuterated cyclohexane-methanol and of their isodensity mixture: Application to microgravity simulations and wetting phenomena, *Phys. Rev. A* **32** (1985) 1818.
- [8] Moldover, M. R., Seegers, J. v., Gammoo, R. V. & Hocke, R. J., Gravity effects in fluids near gas-liquid critical point, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 79-99.
- [9] S. Ozeki, H. Kurashima, Magnetic control of structures and functions of molecular assemblies (Encyclopedia of Surface and Colloid Science p. 3109, 2002)
- [10] T. Narayanan, A. Kumar, and E. S. R. Gopal., Reversible flocculation of silica colloids in liquid mixtures, *Phys. Rev. E.* **48** (1993) 1989.
- [11] M. Nakata, T. Dobashi, N. Kuwahara, M. Kaneko, and B. Chu, Coexistence curve and diameter of polystyrene in cyclohexane, *Phys. Rev. A* **18** (1978) 2683

- [12] J. W. Schmidt, A stabilized vapor liquid interface in deuterated cyclohexane-methanol mixtures, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 3631.
- [13] Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry (Marcel Dekker, 1997)
- [14] K. S. Birdi, Handbook of Surface and Colloid Chemistry (CRC Press, 2003)
- [15] Jacobs D. T., Turbidity in the binary fluid mixture methanol-cyclohexane *Phys. Rev. Lett.* **33** (1986) 2605
- [16] P.W. Atkins, Physical Chemistry (Oxford, 1999)
- [17] Joel Fred, Polymer Science and Technology (Prentice Hall, 2003)
- [18] Nicolás Riesco Fernandez, Contribución experimental y teórica al estudio de las propiedades termodinámicas de las mezclas binarias entre compuestos orgánicos, PhD thesis Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 2003.
- [19] J. P. Novák, J. Marouš, and J. Pink, Liquid-liquid Equilibria (Elsevier, Amsterdam, 1987).
- [20] http://pruffe.mit.edu/3.00/Lecture_32_web/
- [21] Tanja Schilling, and Daan Frenkel, Self-Points of Cristal Nuclei in Hard-Rod Liquids, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 8.
- [22] <http://www.ferrotec.com/products/ferrofluid/>
- [23] J. Lyklema, Fundamentals of Interface and Colloid Science (Particulate colloids Vol 4, Elsevier, 2005)
- [24] http://www.irm.unir.edu/hg2m/hg2m_d/hg2m_d.html
- [25] C. Scherer and A. M. Figurodo Neto, Ferrofluids: Properties and Applications, *Brazilian Journal of Physics* **35** (2005) 3A.
- [26] Metha Rutnakornpitak, Synthesis of silicone magnetic fluid for use in eye surgery, Ph D thesis, Virginia Polytechnic Institute
- [27] S. Melle, M. A. Rubio and G. G. Fuller, Time scaling regimes in aggregation of magnetic dipolar particles: Scattering dichroism results, *Phys. Rev. Lett* **87** (2001) 115501
- [28] S. Wiegand, M. E. Briggs and J. M. L. Sengers, Turbidity, light scattering and coexistence curve data for the ionic binary mixture triethyl n-hexyl ammonium triethyl n-hexyl borate in diphenyl ether, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 9038.

- [29] H. Chaur, M. R. Moldover, and J. W. Schmidt, Universal amplitude ratios and the interfacial tension near consolute points of binary liquid mixtures, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 418.
- [30] A. A. Lefebvre, J. H. Lee, and N. P. Balsara, Critical length and time scales during the initial stages of nucleation in polymer blends, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 4777.
- [31] X. Zhang, Z. Wang, X. Dong, D. Wang, C. C. Han, Intreplay between two phase transitions: Crystallization and liquid-liquid phase separation in polyolefin blend, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 024907.
- [32] Greer, S. C., Block, T. E. & Knobler, C. M. Concentration gradients in Binary Mixtures near the liquid-liquid critical solution point, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 2SD-2S3.
- [33] D. Bonn, E. Bertrand, and J. Meunier, Dynamics of wetting layer formation, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4661.
- [34] D. Vollmer, J. Vollmer, and M. Cates, Cascade nucleation in polymer solutions,
- [35] V. N. Manoharan, M. F. Elseser, and D. J. Pine, Dense packing and symmetry in small cluster of microspheres, *Science* **301** (2003) 483.
- [36] R. Massart, J. Roger, and V. Cabuil, New trends in chemistry of magnetic colloids polar and non polar magnetic fluids, emulsions, capsules and vesicles, *Brazilian Journal of Physics* **25** (1995) 135.
- [37] S. Liu, D. Volkmer, and D. G. Kurth, From molecular modules to modular materials, *Pure Appl. Chem.* **76** (2004) 1847.
- [38] P. Debye, D. Woermann, and B. Chu, Critical opalescence of polystyrene in cyclohexane transmissions measurements, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 851.
- [39] J. Depeyrot, G. J. da Silva, C. R. Alves, E. C. Sousa, M. Magalhães, Static magneto optical birefringence of new electric double layer magnetic fluids, *Brazilian Journal of Physics* **31** (2001) 390.
- [40] C. Warren, and W. W. Webb, Interfacial tension of near-critical cyclohexane-methanol mixtures, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 3694.
- [41] A. G. Aizpiri, R. G. Rubio, and M. D. Peña, Liquid-liquid critical phenomena. The influence of pressure on the coexistence curve of the methanol + cyclohexane system, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 1934.
- [42] E. S. R. Gopal, Critical opalescence, *Resonance*, p. 37, (April 2000).
- [43] Robert C. O'Handley, Modern Magnetic Materials (John Wiley and Sons, INC, 1999).

- [44] Bohuslav Doviš, Coagulation and flocculation, Surfactant Science Series, Vol 47 (Dekker, 1993).
- [45] Luis Garrido, Complex Fluids, Lecture Notes in Physics Vol 415 (Springer-Verlag, 1993).
- [46] Early, M. D. Dielectric constant measurements near the critical point of cyclohexane-aniline. *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 641-647.
- [47] Rowlinson, J. S. & Swinton, F. S. Liquids and Liquid Mixtures (Butterworths, London, 1982).
- [48] Sengers, J. V., Bedeaux, D., Mazur, P. & Greer, S. C. Behavior of the dielectric constant of fluids near a critical point. *Physica A* **104**, (1980) S77-S94

EX 1 10
7

100
BIBL
UAS

No. DE REG.