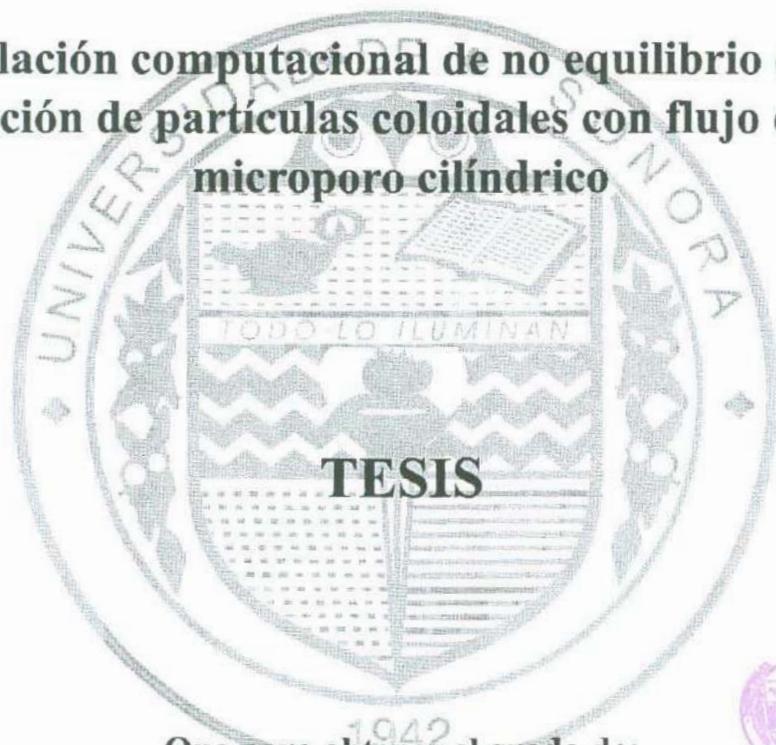


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Simulación computacional de no equilibrio de una
solución de partículas coloidales con flujo en un
microporo cilíndrico**



TESIS

Que para obtener el grado de:
Licenciado en Física



Presenta:

Ricardo David Mendoza Ambriz

Hermosillo, Sonora

Enero de 2005

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Para Amalia y Eglantina...

Agradecimientos

Al Dr. Rogelio Gámez Corrales, por haber dirigido esta tesis, por su constante interés en concluirla y por su apoyo incondicional. Por los yogurts.

A mi tía Amalia y a mi abuelita Tina, por todos estos años y a mis padres, hermanos, tíos, primos y sobrinos (sobre todo al mini-mi), por estar ahí.

A las familias Mendoza Valenzuela, Sánchez Ramírez, Osorio Morales, Atienzo De La Cruz y Osorio Silva.

A mis maestros por sus enseñanzas y consejos, compañeros de Licenciatura y amigos.

Al Dr. Miguel Ángel Valdéz, por sus asesorías en FORTAN y al Área de Cómputo de Alto Rendimiento de la Universidad de Sonora por facilitar sus recursos de cómputo para realizar las simulaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico.

A mi esposa.



Índice

Capítulo 1	1
Introducción	1
Bibliografía	4
Capítulo 2	5
Conceptos Generales	5
2.1 Introducción	5
2.2 Fluidos complejos	6
2.3 Movimiento Browniano	8
2.4 Fuerzas de Van der Waals	8
2.4.1 Interacción dipolo-dipolo inducido	9
2.4.2 Interacción dipolo-dipolo.	9
2.4.3 Interacción entre moléculas no polares.	10
2.5 Doble capa eléctrica	11
2.6 Teoría D.L.V.O. (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek).	12
2.7 La ecuación de Poisson-Boltzmann	14
2.8 Función de distribución radial.	18
2.9 Propiedades Reológicas.	20
2.9.1 Ley de Hooke.	21
2.9.2 Viscosidad.	23
2.9.3 El Tensor de esfuerzos.	25
2.9.4 Materiales viscoelásticos.	27
2.10. Bibliografía.	27
Capítulo 3	29
Sistema modelo y Elementos de simulación	29
3.1 Sistema Modelo	29
3.2 Elementos de simulación.	34
3.2.1 Celda unitaria y condiciones en la frontera	34
3.2.2 Alcance del potencial	35
3.2.3 Configuración inicial.	36
3.2.4 Algoritmo de Dotson.	37
3.3 Bibliografía Capítulo 3.	38
Capítulo 4	40
Resultados y Discusión.	40
4.1 Estructura.	41
4.1.1 Efecto del confinamiento.	41
4.1.2 Efecto del flujo sobre la estructura.	45
4.1.3 Función de correlación a pares.	54
4.1.4 Efectos de la concentración.	57
4.2 Viscosidad.	58
4.3 Diferencia de esfuerzos normales.	60
4.4 Discusión.	60
Bibliografía.	62
Apéndice A. Perfil de Poiseuille.	64
Apéndice. Coloides en electrolitos.	67

Capítulo 1

Introducción

El estudio y utilización prácticos de los sistemas coloides no es algo nuevo. A lo largo de la historia, el hombre lo ha usado y estudiado. Prueba de ellos son las pinturas encontradas en las cuevas de Lascaux que datan de la Edad de Piedra (cerca de la ciudad de Marsella, Francia).

El estudio de los coloides se impuso como disciplina a mediados del siglo XIX. En 1828, Robert Brown observó que en una solución de agua, cierto tipo de polen realizaba un movimiento continuo, en zigzag[1]. En 1845 Francesco Selmi describió los primeros ejemplos de partículas coloidales. En 1850, Michael Faraday realizó estudios sobre sólidos, partículas de oro más específicamente, en agua. En 1861 Thomas Graham introdujo el término *coloide*, que quiere decir “pegamento” en griego. Fue en 1905 que Einstein encontró una relación entre el movimiento Browniano y el coeficiente de difusión. En 1909 Jean Baptiste Perrin usó esta relación para determinar un valor del Número de Avogadro.

Avances significativos explicando la estabilidad de coloides fueron hecho en 1945 mediante la teoría de Derjaguin-Landau y Verweey Overbeek (DLVO) [2].

Una razón para estudiar coloides es que la mayoría de los sistemas biológicos están compuestos por proteínas, polielectrolitos y moléculas anfifílicas en medios acuosos. Sólo por su tamaño, estas moléculas tienen propiedades coloidales. Las partículas pueden ser consideradas como coloides cuando tienen un tamaño en el intervalo de 1 nm a 500 nm [3].

Además, la mayoría de los procesos industriales están relacionados con sistemas coloidales. En pocas palabras, la mayor motivación para estudiar comportamientos reológicos, es caracterizar materiales y resolver problemas prácticos.

Una suspensión, consiste en partículas sólidas dispersas en un medio líquido. Generalmente, las suspensiones se dividen en tres categorías: partículas sólidas en un medio líquido, gotas dentro de un líquido y un gas en un líquido. En el capítulo 2, se presenta una tabla más detallada. Todas estas categorías tienen mucha importancia práctica tanto en la biología como en la industria.

El sólo hecho de añadir una esfera rígida a un líquido altera la viscosidad del sistema. Y aunque en realidad afecta muy poco a la viscosidad, tal y como se presenta en la curva inferior de la figura 1.a. Sin embargo, si las esferas son lo suficientemente pequeñas (menores a una micra), aunque sea a baja concentración, la viscosidad puede aumentar más de un orden de magnitud [4]. Además, cuando un líquido se confina, aparece un comportamiento dinámico diferente [5].

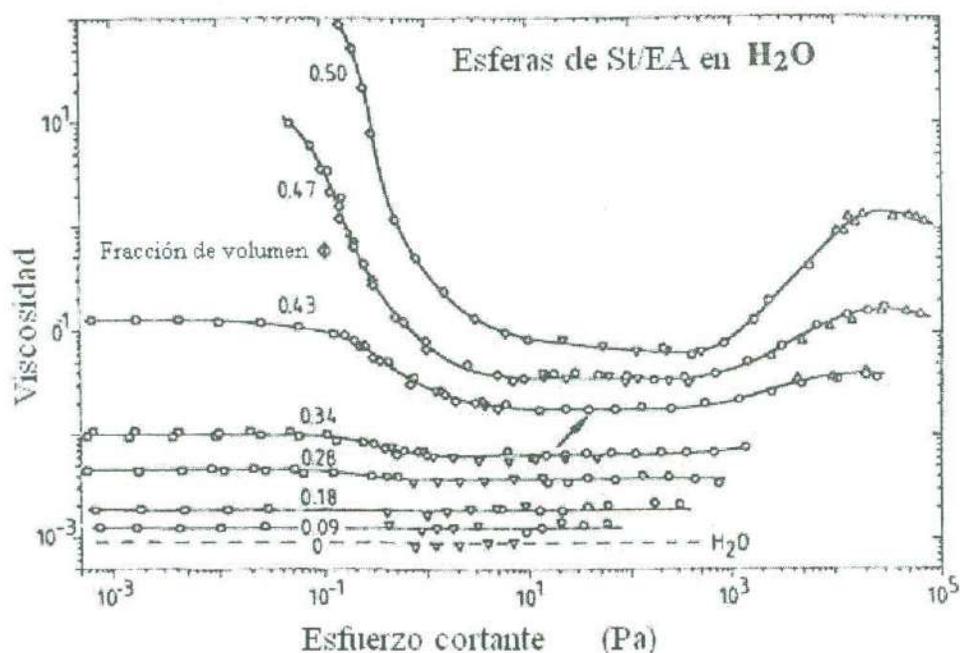


Figura 1.a Viscosidad versus razón de corte para una suspensión de látex etilacrilato poliestireno a diferentes fracciones volumétricas[4].

En este trabajo de tesis se presentan simulaciones hechas por medio de dinámica browniana a sistemas coloidales que se encuentran en confinamiento y bajo flujo. El interés para hacer esto, es que al usar simulaciones, se utiliza menos tiempo para recopilar información sobre un sistema dado. En este caso se trata de partículas coloidales monodispersas en un poro cilíndrico de radio fijo

La tesis esta estructurada en cuatro capítulos. En este capítulo se presentó una breve introducción al sistema a estudiar. En el Capítulo 2 se presentan conceptos básicos los cuales van a servir de base para los siguientes capítulos. En el Capítulo 3 se construyen los elementos básicos necesarios par poder implementar un algoritmo computacional el cual va a permitir hacer los cálculos necesarios para la descripción de las propiedades del sistema a estudiar. En el Capítulo 4 se presentan los resultados y discusión para los diferentes casos de interés que se tuvieron en mente.

En dicho trabajo, se hicieron simulaciones computacionales de dinámica browniana de no equilibrio para una suspensión coloidal altamente cargada bajo flujo de Poiseuille y dentro de un poro cilíndrico, como se muestra en la figura 1.b:

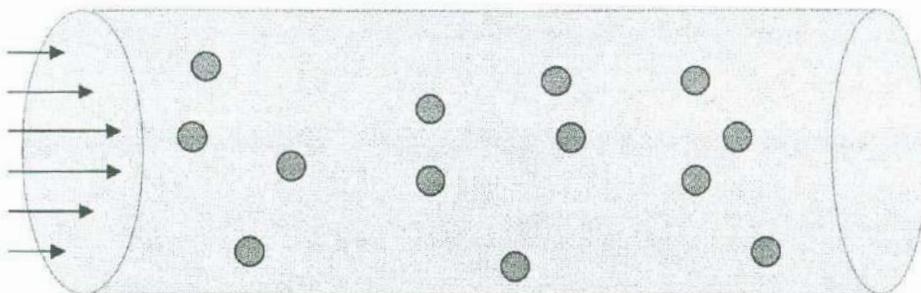


Figura 1.b suspensión coloidal altamente cargada bajo flujo y dentro de un poro cilíndrico

Los parámetros que definen al sistema son: el radio y longitud del cilindro, la razón de corte del flujo con la pared del cilindro y los tipos y alcances de las interacciones. Los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: el número de partículas y los potenciales de interacción. Los variables fueron el radio del cilindro (30 y 60 veces el diámetro de las partículas coloidales), la fracción volumétrica (0.0006 y 0.0009) y la razón de corte con la pared, la cual fue variable dependiendo de las dos variables anteriores. El programa se ejecutó con 950000 pasos de donde se empezó a hacer estadística a los 50000 para que la energía potencial se estabilizara. Para ver la estructura que tenia cada sistema, se usó el perfil de densidad $n(\rho)$ y la función de correlación a pares $g(z)$, [6] sobre las cuales habrá una breve explicación en el capítulo 2.

Bibliografía.

1. Braun, E., *Un movimiento en zig zag*. 1986.
2. Overbeek, E.W.J.V.y.J.T.G., *Theory of the stability of lyophobic Colloids*. 1948, Amsterdam: Elsevier.
3. D. Fennell Evans, H.W., *The Colloidal Domain*. 1994, VCH Publishers.
4. Macosko, C.W., *Rheology. Principles, measurements and aplicaciones*. 1994: Wiley-VCH.
5. Granick, S., *Motions and relaxations of confined liquids*.
6. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. 1992, Oxford: Clarendon Press.

Capítulo 2

Conceptos Generales

En este capítulo se hace una revisión de algunos conceptos generales de carácter básico que nos permitirán comprender los resultados que se presentarán en el capítulo 4 de este trabajo de tesis. Se expone además el significado de los potenciales de interacción a pares entre partículas coloidales, de tipo Van der Waals, y tipo Yukawa (coulómbico apantallado). Ambos potenciales de interacción son reagrupados en una teoría más general que se conoce como Teoría DLVO. Una breve descripción de la función de correlación a pares es realizada, y finalmente una descripción del comportamiento mecánico del sistema (reología).

2.1 INTRODUCCIÓN

Los coloides se comportan como átomos gigantes y parte de la física de estos materiales puede ser entendida teniendo como primera aproximación esta suposición, pero las propiedades más interesantes de los coloides no vienen de tomar como cierta esta suposición. Cuando se habla de una suspensión coloidal, se debe de entender que se habla de una dispersión de un sistema el cual contiene partículas del orden de $1nm - 1\mu m$. Bien entendido este intervalo de tamaños de partículas es demasiado ambigua e imprecisa, y sería mejor clasificarlos de acuerdo a ciertos criterios físicos [1]. Para esto, es un buen ejercicio comparar a las partículas coloidales con sus “vecinos” inmediatos: moléculas pequeñas de un lado, y digamos ladrillos por el otro. Para describir a los coloides, no es necesario un conocimiento detallado de su estructura. Lo cual tiene implica que, bajo ciertas circunstancias, las partículas pueden comportarse como coloides en unos casos y como moléculas en otros. Tómese como ejemplo al Virus Mosaico Tabaco el cual tiene una función biológica que depende de su secuencia genética. Sin embargo, tiene una tendencia a formar cristales líquidos.

Ahora, tómese el otro lado de la escala, ¿cuál es la diferencia entre una partícula coloidal y un ladrillo? El comportamiento de los coloides está regido por la mecánica estadística y el de un ladrillo está regidos por la mecánica clásica. En el equilibrio, una suspensión coloidal existirá sólo si se encuentra en su estado de mínima energía, y en equilibrio, la dinámica de estas partículas está dada por el movimiento browniano. En principio esto debe ser válido también para ladrillos, pero en realidad, esto no es cierto. Hay por lo menos una razón por lo cual esto no sucede. La *Ley de Distribución Barométrica*, predice que la probabilidad de encontrar a una partícula de masa m a una altura h sobre el nivel del mar está dada por:

$$P(h) = Ae^{-\frac{mgh}{k_B T}} \quad (2.1)$$

donde m es la masa efectiva de la partícula coloidal (*i.e.* la masa menos la masa de volumen excluido), A es una constante de proporcionalidad, T es la temperatura absoluta (en grados Kelvin) y k es la constante de Boltzmann. La altura promedio a la cual se encontrará un coloide es $\langle h \rangle = \frac{k_B T}{mg}$, entonces, para un ladrillo de masa $m=1.0 \text{ Kg}$. a temperatura ambiente, $\langle h \rangle = O(10^{-20}) \text{ cm}$. la interpretación del resultado anterior es algo que es muy conocido: *los ladrillos no flotan*.

2.2 FLUIDOS COMPLEJOS

Existen por lo menos tres tipos de estados de agregación de la materia. El agua, por ejemplo, debajo de su punto de congelación se comporta como un sólido cristalino y por encima es un líquido simple, además de ser un fluido Newtoniano que posee una viscosidad (1.0mPa.s) [2]. Y a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición el estado gaseoso se encuentra presente.

Por otra parte no todos los materiales que se encuentran condensados son líquidos simples o sólidos cristalinos y por lo tanto no entran satisfactoriamente en la clasificación de sólidos o líquidos [3]. Las propiedades mecánicas de estos “Fluidos Complejos”, como es de suponerse, no son iguales a las que caracterizan a los sólidos y líquidos ordinarios. Un ejemplo de esto podría ser que la deformación de un fluido

complejo no sea lineal o sea desconocida, es decir que tenga ya sea una dependencia en función de la razón de corte ó dependencia del tiempo en la que se apliquen esfuerzos externos. También sucede que el conocimiento de la viscosidad, ó de los esfuerzos, no es suficiente para describir las propiedades mecánicas de alguna sustancia o material. Un ejemplo muy palpable del entendimiento de las propiedades mecánicas de un material es la respuesta mecánica del agua. Por decir algo, el agua se comporta como un fluido Newtoniano en función de la velocidad de flujo, o del tiempo en el que se estén midiendo sus propiedades, sin embargo si observamos con detenimiento el agua es un sistema muy complejo, que a tiempos muy cortos presenta un comportamiento de su estructura cristalina y a tiempos más largos, un comportamiento de fluido Newtoniano. Y es ese arreglo cristalino el que se manifiesta al chocar con nuestro cuerpo la superficie del agua cuando caemos de una altura considerable (una altura de 10 metros o más) que es la razón por la cual se rompen nuestros huesos o podemos morir por ese impacto tan brusco.

En ello radica la riqueza del estudio de las propiedades mecánicas de fluidos complejos, y es que es muy complejo el medio que los soporta, por decir algo, existen fluidos complejos que parecen sólidos y al ser sometidos a ligeras deformaciones, se asemejan a líquidos (gelatinas). También existen los fluidos que, si se les aplican pequeños campos magnéticos, cambian a sólidos. Cosa que no sucede con los líquidos o sólidos clásicos a menos que se encuentren cerca de una temperatura de transición de fase.

Fase dispersada	Medio	Sistema	Ejemplo
Sólido	Sólido	Dispersión sólida	Vidrio colorado
Sólido	Líquido	Suspensión	Tinta
Sólido	Gas	Aerosol de partículas sólidas	Humo
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Gelatina
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Gas	Aerosol de gotas	Niebla
Gas	Sólido	Espuma sólida	Piedra pómez
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida

Tabla 2.A: Tipos de fluidos complejos y ejemplos [4].

La cantidad de fluidos complejos que existen en nuestra vida diaria pueden ser reagrupados en la tabla 2.A, en donde podemos considerar al medio dispersante y al dispersado de tres tipos: sólido, líquido y gaseoso.

2.3 MOVIMIENTO BROWNIANO

El movimiento browniano es una de las características que distinguen a los fluidos complejos de los fluidos simples, y de los sistemas microscópicos. Y fue el botánico inglés Robert Brown [5] primero en observar que en una solución de agua, cierto tipo de polen (~ 1 micra) realizaba un movimiento continuo en zigzag. No fue hasta 1905 que el famoso físico alemán Albert Einstein propuso la explicación al movimiento browniano. Einstein tomó como punto de partida el que las partículas de un fluido, según Maxwell, tienen una distribución de velocidades en todas las posibles direcciones, de tal manera que el número de colisiones por segundo que experimenta una partícula en un fluido es de 10^{20} . Entonces, y a pesar de que en cada colisión con un átomo del fluido una partícula suspendida en él cambia su velocidad en una cantidad extremadamente pequeña, puesto que la partícula suspendida experimenta un número extraordinariamente grande de colisiones, el efecto acumulado de todas las colisiones resulta ser apreciable.

2.4 FUERZAS DE VAN DER WAALS

Las fuerzas electromagnéticas que se encuentran a nivel molecular, pueden clasificarse en tres categorías. Las primeras son puramente electrostáticas, que se originan de las fuerzas de Coulomb entre cargas. Las interacciones entre cargas, dipolos permanentes, cuádruplos, etc., caen dentro de esta categoría. Las segundas son las fuerzas de polarización que se originan de momentos dipolares inducidos en átomos y moléculas por campos eléctricos de cargas cercanas y dipolos permanentes. Todas las interacciones en un medio solvente envuelven efectos de polarización. La última

categoría son las fuerzas mecánico-cuánticas. Tales fuerzas dan origen a los enlaces covalentes y químicos.

Estas fuerzas de Van der Waals pueden ser reagrupadas según el origen físico que las ocasionen en:

- ❖ Interacciones dipolo-dipolo inducido
- ❖ Interacciones dipolo-dipolo
- ❖ Interacciones entre moléculas no polares.

2.4.1 Interacción dipolo-dipolo inducido

Muchas moléculas como HCl , H_2O , etc., poseen una distribución de carga, debido a la posición espacial de los átomos que las conforman, tal distribución forma un momento dipolar permanente. A este tipo de moléculas se les conoce como *moléculas polares*[6]. Así, el campo eléctrico producido por el dipolo permanente de la molécula polar, inducirá una redistribución de cargas en la molécula neutra, creándole un dipolo inducido, de tal manera que se puede decir que el potencial de interacción efectivo estará descrito por la ecuación (2.2)

$$U(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}, \quad (2.2)$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula no polar, ϵ es la permitividad del medio, μ es el momento bipolar y r es la distancia entre las partículas. A este tipo de interacción se le conoce como interacción de Debye o interacción inducida.

2.4.2 Interacción dipolo-dipolo.

Este segundo tipo de interacción, se da sólo en sistemas que contienen diferentes tipos de partículas que a su vez, son dipolos permanentes. El potencial de interacción entre dipolos es descrito por la ecuación (2.3)

$$U(r) = -\frac{\mu^4}{3(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^6} \quad (2.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. A esta interacción también se le conoce como interacción de Keesom.

2.4.3 Interacción entre moléculas no polares.

Este tipo de fuerzas se da entre partículas no polares y también se conoce como fuerzas de dispersión o de London. A diferencia de las anteriores, este tipo de interacciones siempre están presentes y por lo tanto son la contribución más importante a la fuerza total de Van Der Waals. Estas fuerzas son de origen cuántico. Estas interacciones pueden entenderse como sigue[6]. En un átomo no polar, el promedio en el tiempo de su momento dipolar es cero, sin embargo, en un instante dado existe un momento dipolar finito dado por las posiciones instantáneas de los electrones alrededor del núcleo. Este dipolo instantáneo genera un campo eléctrico que polariza cualquier átomo vecino, induciendo un momento dipolar en él. La interacción resultante entre los dos dipolos da lugar a una fuerza instantánea atractiva entre los dos átomos y el promedio temporal de esta fuerza es finito,

$$U(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h\nu}{(4\pi\epsilon)^2 r^6}, \quad (2.4)$$

donde $\frac{1}{2}h\nu$ es energía en el estado base del átomo ó molécula, h es la constante de Planck y ν es frecuencia de vibración.

Conociendo los tres tipos de interacciones de Van der Waals, se puede resumir que el potencial es inversamente proporcional al inverso de la distancia que separa a las moléculas a la sexta potencia.

$$U(r) \sim r^{-6} \quad (2.5)$$

esta expresión (ecuación (2.5)) indica que el potencial de interacción de Van der Waals es de muy corto alcance.

2.5 DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Como se acaba de ilustrar en la sección anterior, las fuerzas de Van der Waals entre partículas similares en un medio es siempre atractiva. De tal manera que si solo están presentes estas fuerzas, se podría esperar que todas las partículas suspendidas se juntaran inmediatamente y se precipitaran para formar una masa sólida [6]. Esto no sucede porque las partículas suspendidas en agua, o cualquier solvente de alta constante dieléctrica, están por lo regularmente cargadas, experimentando con esto fuerzas repulsivas que previenen la coagulación. La acumulación de cargas sobre una partícula coloidal puede ser por dos causas:

- Ionización ó disociación de grupos en la superficie de la partícula.
- Absorción de iones provenientes de la solución

Sea cual fuere el mecanismo por el cual se cargan las partículas, la carga superficial final estará balanceada por una cantidad de iones de signo contrario (contraiones) a la carga de la partícula coloidal, algunos de los cuales estarán ligados transitoriamente a la superficie de la partícula dentro de la capa de Stern (ver figura (2.a)), mientras que otros forman una atmósfera de iones que se mueven rápidamente debido al movimiento térmico, cerca de la superficie conocida como la doble capa eléctrica difusa.

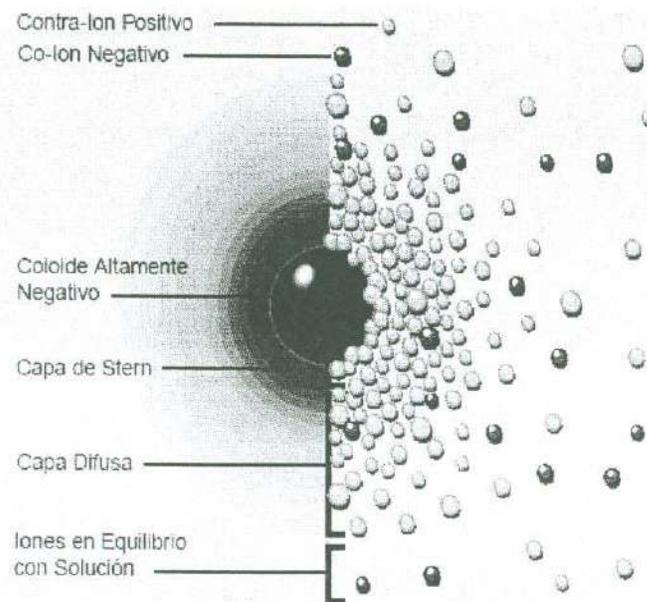


Figura 2.a: Dos representaciones esquemáticas equivalentes de la distribución de iones (contraiones y coiones) alrededor de una partícula coloidal cargada. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado[7].

2.6 TEORÍA D.L.V.O. (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek).

En esta teoría, Derjaguin y Landau en Rusia, y de manera independiente Verwey y Overbeek en Holanda, combinaron las fuerzas de Van der Waals con la doble capa para explicar la estabilidad de las partículas coloidales. Ellos propusieron esta teoría que hoy día se conoce como la teoría DLVO, y matemáticamente hablando, es la adición del potencial atractivo (ecuación (2.5)) y el potencial repulsivo electrostático, que para partículas inmersas en un líquido, el potencial repulsivo toma la forma,

$$U(r) = \frac{Q^2}{\epsilon \left(1 + \frac{k\sigma}{2}\right)^2} \frac{e^{-k(r-\sigma)}}{r} \quad (2.6)$$

donde Q es la carga sobre la superficie de la partícula, ϵ es la constante dieléctrica del medio, k^{-1} es la longitud inversa de Debye, y σ es el diámetro de la partícula coloidal. Resultando el potencial total de interacción DLVO entre las partículas de la forma:

$$U_T(r) = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + \ln \left[\frac{r^2 - \sigma^2}{r^2} \right] \right\} + \frac{Q^2}{\epsilon \left(1 + \frac{k\sigma}{2}\right)^2} \frac{e^{-k(r-\sigma)}}{r} \quad (2.7)$$

A diferencia de la interacción de la doble capa, el potencial de interacción de Van der Waals es muy poco sensible a las variaciones de interacción del electrolito, es decir, en primera aproximación se considera como fijo. Además, la atracción de Van der Waals debe sobrepasar la repulsión de la doble capa ya que a distancias muy pequeñas va como $U(r) \sim r^{-n}$, mientras que la doble capa permanece finita ó crece lentamente cuando r tiende a cero. La siguiente figura (2.b) muestra esquemáticamente las diferentes tendencias que existen en los potenciales de interacción que pueden ocurrir entre dos partículas coloidales bajo la acción de esas dos fuerzas[6].

Dependiendo de la concentración del electrolito y la densidad de carga superficial se pueden dar los siguientes casos:

- Para partículas cargadas en electrolito diluido, es decir longitud de Debye grande, la interacción repulsiva es dominante.
- En soluciones con electrolito más concentrado, hay un segundo mínimo significativo. El mínimo de la energía potencial se conoce como mínimo primario.

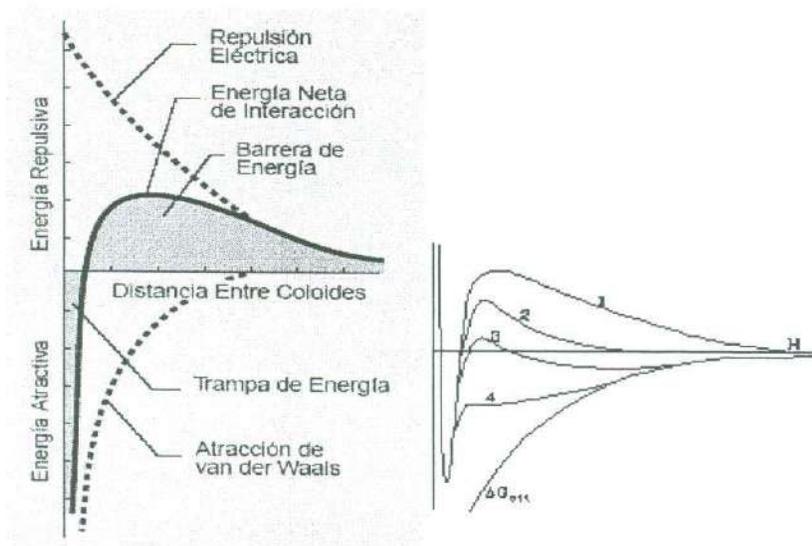


Figura 2.b: Gráfica esquemática de los potenciales de interacción de tipo DLVO. Esta figura presenta la manera en que el potencial de interacción se ve modificado valores de carga superficial de las partículas coloidales.

- Para partículas de baja densidad en la carga superficial, la barrera de energía está mucho más baja que en el caso anterior. Esto lleva a una agregación lenta, conocida como coagulación o floculación. Por encima de un cierto valor en la concentración del electrolito, la cual es conocida como concentración crítica de coagulación, la barrera cae por debajo del eje horizontal y entonces las partículas coagulan rápidamente, se dice entonces que el coloide es inestable.
- Cuando la carga superficial tiende a cero, la curva de interacción se aproxima a la curva de interacción puramente de Van der Waals y las partículas se atraen fuertemente cuando se acercan dándose una fuerte agregación.

En base a las consideraciones anteriores, se tiene que el factor principal que hace que dos o más partículas alcancen el contacto en un mínimo primario es la disminución de su carga superficial al ser mayor el amarre de los iones y/o el aumento del apantallamiento de la repulsión por el incremento de la concentración de sal.

El primer término de la ecuación (2.7) que corresponde a la parte atractiva, juega un papel importante cuando la separación entre partículas es del orden de nanómetros, pero en caso en que la separación es del orden de micras, la parte atractiva es casi nula.

2.7 LA ECUACIÓN DE POISSON-BOLTZMANN.

Al tener partículas coloidales en un medio acuoso, y dentro de un poro cilíndrico, pueden ocurrir dos casos, el primero es que exista una ionización ó disociación de grupos en la superficie de la partícula. El segundo, es que puede existir una absorción de iones provenientes de la solución. En cualquier de los dos casos mencionados, las partículas adquieren una carga Q , y por lo tanto es necesario conocer la densidad superficial de carga de ellas, así como la distribución de iones fuera de la superficie del cilindro que las contiene. Para encontrar la relación entre superficies cargadas (σ) y un potencial (ψ) se debe resolver la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_{free ions}}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (2.8)$$

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i Z_i c_i^*(\vec{r}), \quad (2.9)$$

donde Z_i son los iones de valencia, c_i^* es la concentración local de iones y el “*” denota el número de moléculas por unidad de volumen. La interacción electrostática favorece a un orden y a un arreglo iónico local, pero por otro lado, la temperatura genera un desarreglo aleatorio de iones. En otras palabras, el arreglo se debe a fuerzas eléctricas y el desarreglo es debido a la energía térmica del sistema.

Si se tiene un potencial externo, lo anterior conduce a una distribución de Boltzmann:

$$c_i^*(\vec{r}) = c_{i0}^* e^{\left(\frac{-Z_i e \psi}{k_B T}\right)}, \quad (2.10)$$

combinando las dos últimas ecuaciones para obtener la ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i Z_i c_{i0}^* e^{\left(\frac{-Z_i e \psi}{k_B T}\right)}, \quad (2.11)$$

la cual será válida en una solución electrolítica. Esta ecuación supone que se puede describir la distribución de carga en bulto en términos del promedio de la distribución de iones y por lo tanto el potencial ψ representa el promedio del potencial. Entonces, la ecuación de Poisson-Boltzmann es un ejemplo de una aproximación promedio del campo.

Ahora, si se toma en cuenta que existe una pared cercana, la ecuación será:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{e}{\epsilon_r\epsilon_0} \sum_i Z_i c_{i0}^* e^{\left(\frac{-Z_i e\psi}{k_B T}\right)}. \quad (2.12)$$

Para resolver la ecuación anterior, son necesarias dos condiciones a la frontera. La primera será cuando se mida el potencial lejos de la pared (en bulto), entonces, por la Ley de Gauss:

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z \rightarrow \infty} = 0, \quad \psi = 0, \quad (2.13)$$

la segunda condición, será cuando el potencial se mida en la pared, recordando la solución para el capacitor[8]:

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z \rightarrow 0} = -\frac{\sigma}{\epsilon_r\epsilon_0}, \quad (2.14)$$

aún con estas condiciones, el resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann no es fácil, por lo cual, es muy común usar la siguiente identidad:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{df}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d^2 f}{dx^2} \frac{df}{dx}, \quad (2.15)$$

usando la identidad anterior para poder poner la ecuación (2.12) en una forma integrable:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 &= -\frac{2e}{\epsilon_r\epsilon_0} \left(\frac{d\psi}{dz} \right) \sum_i Z_i c_{i0}^* e^{\left(\frac{-Z_i e\psi}{k_B T}\right)}, \\ \frac{d}{dz} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 &= \frac{2k_B T}{\epsilon_r\epsilon_0} \sum_i c_{i0}^* \frac{de^{\left(\frac{-Z_i e\psi}{k_B T}\right)}}{dz}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

integrando desde $z \rightarrow \infty$:



EL SABER DE MIS DIAS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i c_{i0}^* \left(e^{\left(\frac{-Z_i e \psi}{k_B T}\right)} - 1 \right), \quad (2.17)$$

obteniendo la raíz cuadrada y si es elegida una superficie negativa además de un electrolito simétrico (Z:Z) [NaCl, Z=1; MgSO₄, Z=2] [4]:

$$\frac{d\psi}{dz} = - \left(\frac{8k_B T c_0^*}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{Ze\psi}{2k_B T} \right). \quad (2.18)$$

Ahora, dado que la ecuación anterior es una ecuación diferencial no lineal de primer orden, puede ser integrada para obtener:

$$\psi(z) = \frac{2k_B T}{Ze} \operatorname{Ln} \left\{ \frac{1 + \Gamma_0 e^{-\kappa z}}{1 - \Gamma_0 e^{-\kappa z}} \right\}, \quad (2.19)$$

en donde la longitud de apantallamiento de Debye ($1/\kappa$) está dada por:

$$\frac{1}{\kappa} = \left[\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{\sum_i (Z_i e)^2 c_{i0}^*} \right]^{1/2}, \quad (2.20)$$

la relación entre el coeficiente Γ_0 y el potencial en la superficie ψ_0 es:

$$\Gamma_0 = \frac{e^{\left\{ \frac{Ze\psi_0}{2k_B T} \right\}} - 1}{e^{\left\{ \frac{Ze\psi_0}{2k_B T} \right\}} + 1} = \tanh \left(\frac{Ze\psi_0}{4k_B T} \right). \quad (2.21)$$

Para obtener una relación entre la densidad superficial de carga σ y el potencial en la superficie ψ_0 , simplemente se combinan las ecuaciones (2.14) y (2.18):

$$\sigma = \left[8k_B T c_0^* \varepsilon_r \varepsilon_0 \right]^{1/2} \sinh \left(\frac{Ze\psi_0}{2k_B T} \right), \quad (2.22)$$

como puede observarse, conforme aumente $|\sigma|$ va a aumentar $|\psi_0|$ y viceversa. También se puede ver cómo afecta la concentración electrolítica al potencial.

La superficie cargada y la capa difusa neutralizante de contraiones forman lo que se conoce como la "doble capa eléctrica". El grosor de esta capa es del orden de el inverso de la longitud de apantallamiento de Debye ($1/\kappa$).

Si se deriva la ecuación (2.22) con respecto al potencial, se obtiene una capacitancia de la forma:

$$C = \left\{ \frac{2Z^2 e^2 c_0^* \epsilon_0 \epsilon_r}{k_B T} \right\}^{1/2} \cosh \left(\frac{Ze\psi_0}{2k_B T} \right). \quad (2.23)$$

En el límite de un potencial débil, se puede linealizar la ecuación de P-B, el lado derecho de la ecuación (2.11):

$$\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i Z_i c_{i0}^* e^{\left(\frac{-Z_i e \psi}{k_B T} \right)} = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i Z_i c_{i0}^* \left(1 - \frac{Z_i e \psi}{k_B T} + \dots \right) = -\epsilon_r \epsilon_0 \kappa^2 \psi, \quad (2.24)$$

el primer término de la expansión exponencial desaparece debido a la electro-neutralidad en el bulto; dicha expansión se toma hasta el segundo término debido a que es mucho menor a la unidad. Por lo tanto, la ecuación (2.11) queda:

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \kappa^2 \psi, \quad (2.25)$$

integrando y usando la primer condición de frontera (2.13) se obtiene:

$$\psi(z) = \psi_0 e^{-\kappa z}, \quad (2.26)$$

es de notarse que de la segunda condición de frontera (2.13), la densidad de carga superficial es proporcional al potencial, así:

$$\sigma = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi_0, \quad (2.27)$$

la capacitancia por unidad de área:

$$C = \frac{\sigma}{\psi_0} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{1/\kappa} = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa. \quad (2.28)$$

En la ecuación anterior, la longitud inversa de Debye se puede interpretar como la distancia que separa a dos placas paralelas en un capacitor. Por lo tanto, es como si los contraiones que neutralizan a la carga en la superficie se encontraran a una distancia $1/\kappa$ de ella. Conforme la concentración de iones aumente, y por lo tanto también κ , el potencial va a decaer más rápidamente y la capa difusa se acercará a la superficie cargada.

Para obtener las ecuaciones (2.26) y (2.27) se supuso que la linearización hecha en la ecuación (2.11) es válida para cualquier z . El decaimiento exponencial de (2.26),

siempre es válido a distancias grandes con relación a la pared, justo donde el potencial se aproxima a cero. De la ecuación (2.19), cuando z es lo suficientemente grande:

$$\psi(z) = \frac{4k_B T}{Ze} \Gamma_0 e^{-\kappa z}. \quad (2.29)$$

donde Γ_0 se definió en la ecuación (2.21). Usando esta ecuación, bajo la aproximación Debye-Hückel [2, 4] se obtiene el potencial (ver Apéndice B):

$$\Psi(r) = \left\{ \frac{Q^2 e^{\kappa\sigma}}{\epsilon \left[1 + \frac{\kappa\sigma}{2} \right]^2} \right\} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (2.30)$$

donde r es la distancia entre partículas Q es la carga de las partículas coloidales, ϵ es la constante dieléctrica del medio, κ es la longitud inversa de Debye, y σ es el tamaño de los macroiones[9].

2.8 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL.

Ya que se conoce el potencial de interacción entre las partículas coloidales y la cantidad de ellas dispersas en la suspensión, es decir su concentración; es posible calcular las propiedades estructurales de la suspensión. Una de las propiedades estructurales estadísticas más importantes es la función de distribución radial $g(\vec{r})$, la cual da información sobre las correlaciones espaciales entre las posiciones de las partículas.

Considérese un líquido compuesto de N moléculas monoatómicas en un contenedor de volumen V y a una temperatura T [10], en el cual es posible expresar a la energía total del sistema como $E_N = K_N + U_N$. A partir de las relaciones generales de la Mecánica Estadística. La probabilidad de encontrar a la partícula 1 en un anillo de radio r_1 y ancho $r_1 + dr_1$, la partícula 2 esté entre r_2 y $r_2 + dr_2$, etc., está dada por:

$$P^N(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1, dr_2, \dots, dr_N = \frac{e^{-\beta U_N} dr_1, dr_2, \dots, dr_N}{Z_N}, \quad (2.31)$$

donde:

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U} dr_1, dr_2, \dots, dr_N, \quad (2.32)$$

es la integral de configuración, U_N es la energía total de interacción y la longitud inversa de Debye es $\beta = (k_B T)^{-1}$. Integrando la ecuación (2.31) sobre todas las posiciones posibles, se obtiene la probabilidad de que una partícula se encuentre entre r_1 y $r_1 + dr_1$, la partícula n esté entre r_n y $r_n + dr_n$, independientemente de la posición de las $(N-n)$ restantes. Esta probabilidad se escribe como:

$$P^N(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1, dr_2, \dots, dr_N = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1, dr_2, \dots, dr_N}{Z_N}. \quad (2.33)$$

Si las partículas son idénticas, se tienen que introducir un factor que tome en cuenta el número de permutaciones de la variable r_i , esto con el fin de obtener una función de probabilidad de encontrar una partícula en la posición r_1 , otra cualquiera en r_2 , y así sucesivamente hasta r_n ; esto es:

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1 \dots r_n), \quad (2.34)$$

definiendo la función de correlación de n partículas como:

$$g^{(n)}(r_1 \dots r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} P^{(n)}(r_1 \dots r_n), \quad (2.35)$$

entonces, la ecuación (2.34) se puede escribir como:

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n), \quad (2.36)$$

donde $\rho = \frac{N}{V}$ es la concentración en el bulto de la suspensión coloidal y $g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ es la función de correlación de n partículas.

Si $n=2$, la densidad de probabilidad es:

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \rho^2 g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int e^{-\beta U} dr_3 \dots dr_N}{Z_N}, \quad (2.37)$$

de lo anterior se obtiene la función de correlación:

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = V^2 \frac{\int e^{-\beta U} dr_3 \dots dr_N}{Z_N}, \quad (2.38)$$

Si se tiene un potencial de interacción partícula-partícula esférico, la función de distribución depende solo de la magnitud de la posición relativa, se puede escribir:

$$\rho(r_{12}) = \rho g(|r_{12}|), \quad (2.39)$$

donde $[\rho g(r)]$ es la densidad local y de aquí que:

$$\int \rho g(r) dr = (N-1), \quad (2.40)$$

es decir, la función de correlación, $g(r)$, describe la distribución total de las $(N-1)$ partículas que rodean a una de las N que constituyen al sistema. En relación a lo anterior, la función de distribución posee las siguientes propiedades:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) \rightarrow 0, \quad (2.41)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) \rightarrow 1, \quad (2.42)$$

la primera remarca la imposibilidad de traslape entre partículas, mientras que la segunda (ecuación (2.42)) de ellas indica que la densidad local $\rho(r)$ de partículas tiende a su valor en bulto conforme r crece. Indicando la falta de correlación entre la partícula central y la más lejana.

2.9 PROPIEDADES REOLÓGICAS.

El término REOLOGÍA proviene del griego $\rho\epsilon\iota\nu$ que significa fluir. Y fue Eugene Cook Bringham quien acuñó por primera vez esta palabra en 1920. Bringham utilizó esta palabra para definir la rama de la Física que tiene por objeto el conocimiento de la deformación y/o flujo de la materia. Sin embargo, desde un punto de vista histórico, el origen de la Reología se fija en la segunda mitad del siglo XVII, época en la que Robert Hooke e Isaac Newton dieron a conocer sus ideas acerca del sólido elástico y del fluido viscoso ideales, respectivamente.

En principio la reología incluye todo aquello que trata con el comportamiento de flujo: aeronáutica, hidráulica, dinámica de fluidos, y con mecánica de sólidos. Sin embargo en

la práctica la reología esta restringida al estudio de relaciones fundamentales entre la deformación y el esfuerzo en materiales, principalmente fluidos. Estas relaciones son conocidas como Ecuaciones Constitutivas. En fluidos complejos la relación entre la deformación que sufre un material al aplicarse un esfuerzo es muy complejo, y la relación entre esas dos variables (esfuerzo, deformación) no guarda una relación lineal.

2.9.1 Ley de Hooke.

La más simple y probablemente la primera relación entre fuerza y deformación es la ley de Hooke, en donde la fuerza es proporcional a la deformación [2, 3, 11]

$$\sigma = G\gamma. \quad (2.43)$$

en donde σ es el esfuerzo aplicado (fuerza por unidad de área transversal del cuerpo), γ es la distancia que se deforma el resorte (deformación) y G es la constante de proporcionalidad, también llamado módulo elástico, la cual depende del material del que esta constituido el resorte. La Ley de Hooke no se restringe sólo a resortes, si no que se aplica también a la deformación de todos los cuerpos elásticos[12]. Para que la Ley de Hooke se pueda aplicar de un modo más general, es conveniente definir los términos esfuerzo y deformación. Antes de continuar con esta discusión vamos a definir el concepto deformación.

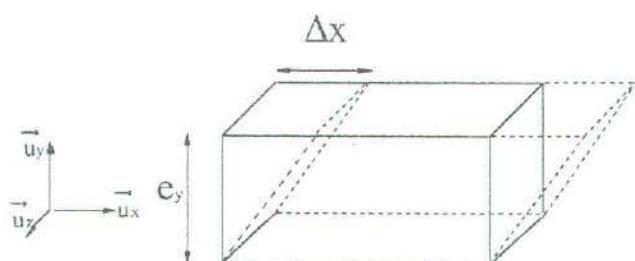


Figura 2.c Representación esquemática de la deformación de un material (macroscópico) por efectos de razones de corte simples. El espacio es descrito por la terna $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$. La parte superior del volumen es desplazado un elemento infinitesimal Δx sobre el eje \vec{u}_x , mientras que la parte inferior permanece inmóvil. La deformación es definida por $\gamma = \frac{\Delta x}{e_y}$

Deformación:

Consideremos un elemento de volumen infinitesimal comparado con las dimensiones del material, pero macroscópico comparado con el tamaño de las moléculas, átomos o agregados que conforman al material. Este elemento tiene dimensiones $L_x L_y L_z$. Al aplicar una fuerza tangencial sobre la cara superior del material (ver figura 2.c) ya sea a través de un esfuerzo de corte simple, una deformación instantánea, etc., mientras que la parte inferior de paralelepípedo permanece inmóvil podemos observar como sufre un cambio en su forma respecto al elemento inalterado. Para cuantificar este cambio podemos entonces utilizar la razón del cambio sufrido en la dirección x (Δx) respecto a la dirección y (e_y), si consideramos que el desplazamiento en la dirección x es mucho menos que en la dirección y se tiene que $\tan \gamma \approx \gamma = \frac{\Delta x}{e_y}$. La deformación sufrida por el material se define entonces por la expresión matemática anterior. En donde ésta deformación carece de dimensiones.

En la literatura, generalmente reagrupan al esfuerzo aplicado sobre un material en tres categorías debido a su naturaleza: esfuerzos de tensión, compresión y de corte. El esfuerzo de tensión es el cual se presenta cuando fuerzas iguales y opuestas se apartan entre sí. El esfuerzo de compresión, que se presenta cuando las fuerzas son iguales, opuestas y se acercan entre sí. El esfuerzo de cortante es el que ocurre cuando fuerzas iguales y opuestas no tienen la misma dirección [2].

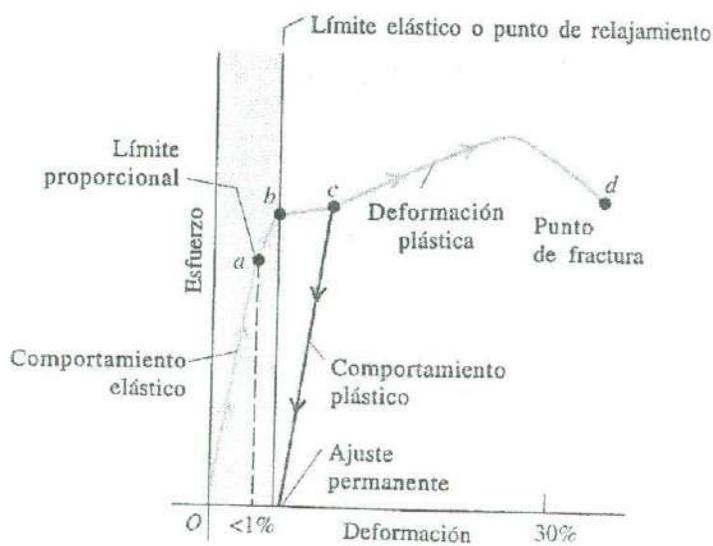


Figura 2.d Diagrama de esfuerzo-deformación para un metal dúctil sometido a una tensión. La validez de la ley de Hooke (ecuación.(2.43)) es únicamente válida en la región de color, siendo la pendiente de

la recta el modulo elástico, que nos indica las características elásticas del material. Figura tomada de la referencia [8].

Regresando con la discusión de la ecuación constitutiva (2.43), podemos observar que esta relación se cumple únicamente en condiciones muy específicas. Si aplicamos un esfuerzo de tensión unidimensional y a la vez ir monitoreando la deformación sufrida o viceversa, se puede observar un comportamiento similar al presentado en la figura (2.d) [8]. A deformaciones por debajo de 1% de la longitud inicial del material la relación que se cumple es lineal, y ahí su pendiente nos muestra las características del material, es decir el modulo elástico, G . Por encima de un valor límite (b) se puede observar un cambio en la pendiente en la relación lineal esfuerzo-deformación. Aquí la pendiente no nos indica característica alguna del material. Sin embargo ambas regiones constituyen el comportamiento elástico reversible del material. Es decir, si dejamos de aplicar el esfuerzo al material, éste recobra su longitud inicial. Por encima del límite elástico el material presenta un comportamiento plástico, en donde se tiene que al dejar de aplicar el esfuerzo sobre el material, el material mismo no recobra su longitud inicial. Éste comportamiento es el que nos permite malear a los metales y no a materiales como el concreto. Si se continúa aplicando esfuerzos cada vez mayores el material se romperá.

2.9.2 Viscosidad.

Si consideramos a un material tipo fluido (líquido o gas) y se le aplica un esfuerzo perpendicular al área, el fluido se comportará según la hidrostática y reaccionará de manera análoga a un material sólido, comprimiéndose ligeramente. Sin embargo las cosas se complican cuando este esfuerzo es de estiramiento o mayormente cuando la fuerza aplicada es tangencial a la superficie. Este último experimento mental que se tiene es el comúnmente utilizado en los libros de textos para definir lo que viene a ser el concepto de fluido. Si utilizamos la figura (2.c) en su modo tangencial y siendo la deformación dependiente del tiempo, podemos observar entonces que existe una relación entre el esfuerzo, σ y el cambio de la deformación con respecto al tiempo $\frac{d\gamma}{dt}$, siendo la viscosidad la constante de proporcionalidad en la ecuación constitutiva. A esta

ecuación se le conoce como Ley de Newton. En donde la viscosidad nos da información de la fricción interna en un fluido. Las fuerzas viscosas se oponen al movimiento de una porción de fluido relativo a otra [12]. Ahora, un fluido viscoso tiende a adherirse a una superficie sólida en contacto con ella. Hay una capa de frontera delgada de fluido cerca de la superficie, en la que está casi en reposo respecto a la misma. Es por ello que pueden adherirse partículas de aceite en tuberías, digamos de motores de carro.

El ejemplo más sencillo de fluidos viscosos es el del movimiento de un fluido que se encuentra confinado entre dos placas paralelas, en donde la placa superior se encuentra en movimiento con respecto a la placa inferior. Aquí, una capa de fluido que se encuentre cerca en contacto con la placa superior, tendrá su misma velocidad v . Debido al flujo laminar del fluido, la capa siguiente, va a tener una velocidad que la anterior y así sucesivamente (ver figura 2.e), en otras palabras, las capas de fluido se deslizan suavemente unas sobre otras siendo el flujo laminar.

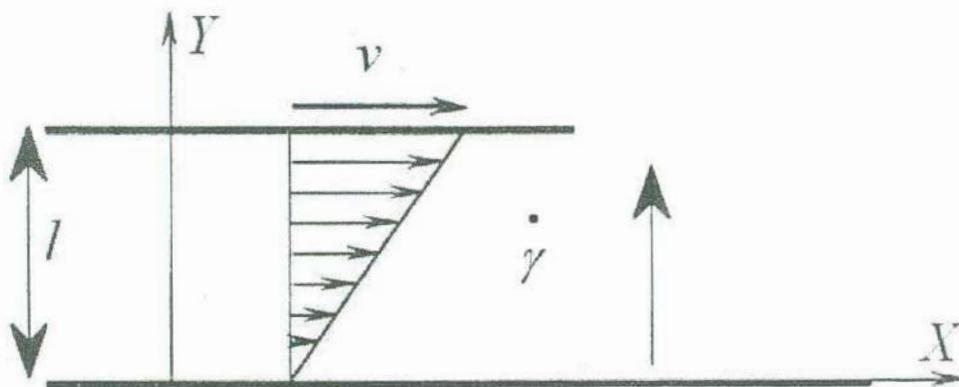


Figura 2.e. Flujo laminar de un fluido viscoso. Las placas superior e inferior tienen áreas A . la viscosidad es la relación entre el esfuerzo cortante σ/A y la razón de deformación $\frac{v}{l}$.

Debido a que el fluido se está distorsionando con respecto se mueve la placa superior, se dice que se encuentra en un estado de deformación constante. Para que la placa superior tenga una velocidad v , es necesario que se le aplique una fuerza σ en el sentido del movimiento y una fuerza $-\sigma$ a la placa inferior, para mantenerla fija. Si el área de cada placa es A , el esfuerzo cortante ejercido sobre el fluido, está dado por la relación $\frac{\sigma}{A}$.

En el caso en que se tienen dos platos paralelos y el superior tiene movimiento deslizante, la razón de corte $\dot{\gamma}$ es la velocidad v del plato superior, dividido entre la distancia l que los separa; en otras palabras $\dot{\gamma} = \frac{v}{l}$ [3].

Definiendo el esfuerzo de corte σ como la fuerza por unidad de área que se ejerce en la superficie de un fluido, en una dirección paralela al flujo. La viscosidad laminar, se define entonces como[3]:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}, \quad (2.44)$$

Para el caso en el que la viscosidad sea constante, el fluido será Newtoniano. Cuando el la viscosidad depende de la razón de corte (o velocidad de flujo), el fluido se le conoce como No Newtoniano, dado que no obedecen la ley de Newton. En la actualidad se conocen una gran cantidad de comportamientos no Newtonianos, los cuales se presentan en gran medida en los fluidos complejos. Dos de los más importantes para este trabajo de tesis son: Reo-espesamiento y reo-adelgazamiento. En el primer caso la viscosidad aumenta conforme la razón de corte aumenta, mientras que en el segundo disminuye. Este último se presentará en el capítulo 4 de este trabajo de tesis. Y es típico de sistemas en donde se rompe la estructura por acción del flujo.

2.9.3 El Tensor de esfuerzos.

Anteriormente se refirió a un esfuerzo que actúa sobre un sistema de platos paralelos, pero en general, un esfuerzo es una fuerza que se aplica sobre una unidad de superficie y típicamente se descompone en tres componentes mutuamente ortogonales (figura. 2.f). Una componente es normal a la superficie y representa a un esfuerzo directo, las otras dos componentes son tangenciales a la superficie y se les conoce como esfuerzos de corte. Físicamente, un esfuerzo directo va a tender a cambiar el volumen del material

(por ejemplo, la presión hidrostática). Los esfuerzos de corte tienden a deformar el material sin cambiar su volumen.

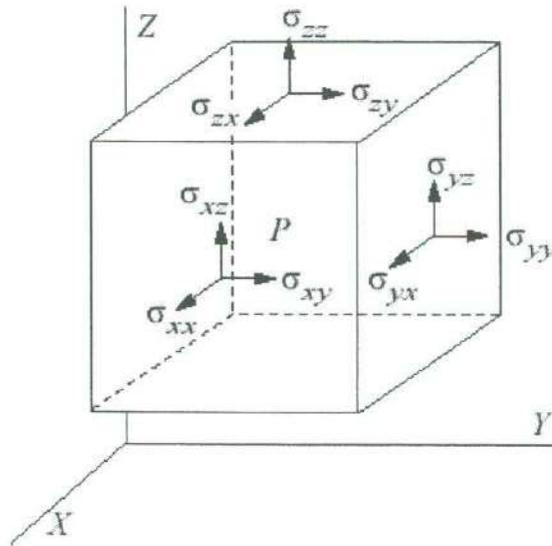


Figura 2.f Esfuerzos en diferentes caras de un cubo alineado con un sistema coordenado Cartesiano [3, 11].

El definir un conjunto de planos para un volumen, alineados con un sistema Cartesiano como el que se muestra en la figura 2.f, permite que el estado de la tensión de un punto interno P sea descrito en las coordenadas XYZ . Por ejemplo, el estado de la tensión en el punto P se puede representar por un cubo infinitesimal con tres componentes de la tensión en cada uno de sus seis lados (una componente directa y dos de corte), como se muestra en la ecuación (2.45).

Puesto que cada punto en el cuerpo está bajo equilibrio estático, sólo nueve componentes de la tensión a partir de tres planos son necesarios describir el estado de la tensión en un punto dado. Estos nueve componentes se pueden organizar en la siguiente matriz:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

Como resultado del equilibrio estático (ningún momento neto), las tensiones de corte fuera de la diagonal son idénticas (i.e. $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$, $\sigma_{zx} = \sigma_{xz}$). El agrupamiento de estas nueve componentes es conocido como tensor de esfuerzos [11].

El primer subíndice de las componentes de la matriz se refiere a la superficie normal sobre la cual actúa el esfuerzo, y el segundo a la dirección de la componente.

2.9.4 Materiales viscoelásticos.

Anteriormente se ha definido las propiedades mecánicas apremiantes para el desarrollo de este trabajo de tesis, de un fluido con propiedades viscosas, y un sólido con propiedades elásticas. Siendo ambas propiedades descritas en un aproximación lineal con las ecuaciones constitutivas de Hooke (ecuación.(2.43)) y Newton (ecuación.(2.44)). En donde el material se comporta únicamente sea como un sólido elástico puro o un fluido viscoso puro. Sin embargo hay materiales que presentan un comportamiento intermedio entre los dos, es decir presentan un comportamiento viscoso y elástico, entre los materiales que se pueden ejemplificar es la gelatina comercial. Este sistema presenta a tiempos cortos un comportamiento tipo sólido en donde posee una elasticidad (modulo elástico) y fluye a tiempos largos (comportamiento viscoso). A este tipo de sistemas se les conoce como sistemas viscoelásticos. En el capítulo 4 describiremos con más detalle un sistema viscoelástico, como es el caso de una suspensión de partículas coloidales cargadas en el interior de un poro cilíndrico e inmerso en un flujo de velocidad constante.

2.10 BIBLIOGRAFÍA.

1. Frenkel, D., *Introduction to colloidal systems*. 1999.
2. Tappens, P.E., *Física. Conceptos y aplicaciones*. Sexta Edición ed. 2001: McGraw Hill.
3. Larson, R.G., *The structure and rheology of complex fluids*. 1998: Oxford.
4. D. Fennell Evans, H.W., *The Colloidal Domain*. 1994, VCH Publishers.
5. Braun, E., *Un movimiento en zig zag*. 1986.
6. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 1992: Academic press.

7. Zeta-Meter, *Potencial Zeta: un curso completo en 5 minutos*.
8. Sears, F.W., et al., *Física Universitaria*, ed. 3. Educación. Vol. 1. 1999, México.
9. Chávez-Páez, M., *Estructura de suspensiones coloidales en el interior de un poro cilíndrico*, in *Physics*. 1998, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí.
10. Hunter, R.J., *Fundations of colloid science vol. 2*. 1993, Sn. Diego: Oxford University Press.
11. Macosko, C.W., *Rheology. Principles, measurements and aplicaciones*. 1994: Wiley-VCH.
12. Francis W. Sears, M.W.Z., Hugh D. Young, Roger A. Freedman, *Física Universitaria*. Vol. 1. 1999: Pearson Educación.

Capítulo 3

Sistema modelo y Elementos de simulación

En este capítulo se define el sistema físico bajo estudio, así como los métodos de simulación computacional (Dinámica Browniana de No Equilibrio) empleados para el cálculo tanto de la estructura del sistema como de las propiedades reológicas de bulto. Primeramente se define el sistema modelo, para posteriormente mostrar los detalles mínimos necesarios para realizar la simulación (para profundizar en los detalles ver referencia [1]), así como las simplificaciones llevadas a cabo.

3.1 SISTEMA MODELO.

En este trabajo de tesis se estudia una suspensión coloidal de partículas esféricas monodispersas en tamaño y carga soportadas por un medio acuoso, en el interior de un poro cilíndrico de radio R . Las paredes del cilindro pueden estar cargadas (positiva o negativamente) o sin carga. En este trabajo se considerará únicamente el caso de pared cargada con carga constante (ver capítulo 4). Para desarrollar este trabajo se utilizará simulación por computadora, lo cual es como realizar experimentos virtuales en los cuales se pueden estar haciendo varios cambios al sistema de una manera más rápida, éstos cambios van desde el radio del poro, hasta el tipo de interacción partícula-partícula. Sin embargo uno de los mayores inconvenientes de llevar a cabo simulación computacional es la enorme simplificación que se realiza al considerar un sistema de N partículas, en donde N es demasiado pequeño (a lo más unas decenas de miles de partículas) [2] comparado con el número de partículas que constituyen a un sistema real que es del orden del número de Avogadro (6.023×10^{23}) [3-5]. Otro de los inconvenientes es el modelaje del potencial de interacción que se tiene que proponer para poder describir a un sistema real. Mientras que el potencial en un sistema modelo para computadora es descrito en termino de interacciones de dos partículas, dado a la

incapacidad de la física actual para poder resolver el problema de tres cuerpos, la naturaleza ya lo hizo [6].

Para ilustrar de una manera más clara el sistema a estudiar en este trabajo de tesis, se tiene en mente a una suspensión de partículas coloidales las cuales pueden ser las condiciones experimentales del sistema, considérese que la suspensión coloidal esta compuesta de esferas de látex de radio σ suspendidas en agua a baja concentración iónica[7] y aparte, bajo un flujo parabólico [8, 9]. Al entrar en contacto con el agua, la polaridad de ésta provoca que la superficie de las partículas liberen iones, por lo que éstas quedan cargadas con una carga promedio Q , el resultado final es un sistema de partículas cargadas suspendidas en un medio electrolítico[3], cuyo potencial de interacción entre pares de partículas coloidales esta dado por el potencial de DLVO, el cual consta de una contribución atractiva debida a las interacciones de Van der Waals, y de una contribución electrostática repulsiva cuya forma funcional es de tipo Yukawa[10]. Una consideración suplementaria es tomada en cuenta, que es la impenetrabilidad de las partículas (esfera dura). Esta forma funcional caracteriza el apantallamiento de las interacciones electrostáticas, cuya longitud de apantallamiento característica viene dada por la longitud inversa de Debye κ [11].

Experimentalmente hablando el sistema se puede llevar a cabo suponiéndose que tiene un capilar de vidrio el cual se sumerge en una suspensión con las condiciones ya dadas, entonces el fluido penetrará en el poro hasta que se alcance el equilibrio. Durante el proceso, la pared del capilar adquiere una carga superficial, debido al contacto del solvente polar con la superficie interna del poro. Después y de alguna forma, se introduce una diferencia de presiones a los extremos del capilar con el fin de hacer que exista un flujo dentro del mismo. El resultado final, es el de un poro cilíndrico el cual contiene partículas cargadas bajo un cierto flujo.

Ya que el sistema ha alcanzado el equilibrio, lo interesante es conocer las características de la estructura promedio de las partículas suspendidas en el interior del capilar como función de los parámetros elementales de la suspensión [7]; que son el diámetro de las partículas coloidales σ , la carga de Q de ellas, la concentración en bulto y la longitud inversa de Debye κ , así como los parámetros que definen al capilar; como son su

longitud L , el radio R y la densidad superficial de carga. En particular es más interesante conocer la densidad promedio en todo punto dentro del capilar, la cual está caracterizada por la función $n(\vec{r})$, así como las correlaciones entre pares de partículas, caracterizadas por la función $g(\vec{r})$. La determinación de estas funciones estructurales en función de las cantidades arriba mencionadas implica, sin embargo, un conocimiento preciso de dichas cantidades, así como de las interacciones entre los distintos elementos del sistema [1, 7, 10, 12]. Esta tesis toma en cuenta dos simplificaciones. La primera consiste en suponer que no existen interacciones hidrodinámicas y por lo tanto el sistema solo dependerá de las cantidades ya mencionadas. Esta suposición es una muy fuerte dado que resultados preliminares realizados por M. A. Valdez, muestran que los efectos de interacciones hidrodinámicas sobre la estructura son muy marcados, tanto como el efecto de flujo sobre la estructura. En este trabajo de tesis solo nos centraremos en un efecto combinado entre el confinamiento y el flujo sobre el cambio de estructura y comportamientos reológicos de la suspensión coloidal.

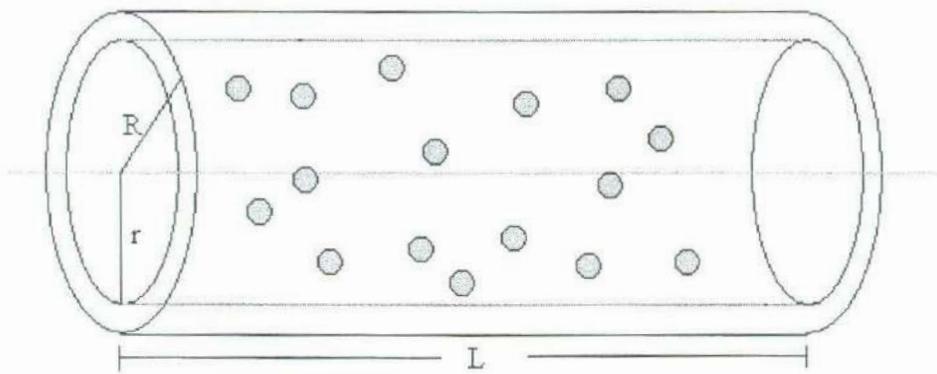


Fig. 2.a Suspensión coloidal confinada dentro de un poro cilíndrico infinito de radio interior R y paredes cargadas K e impenetrables y longitud total L . El eje mayor del micro cilindro coincide con el eje coordenado Z . La suspensión coloidal esta caracterizada por partículas de diámetro σ y carga superficial Q . El medio de suspensión esta caracterizado por una constante dieléctrica ϵ .

La segunda es que el poro es perfectamente cilíndrico de longitud infinita y de radio R , y será estudiada la estructura del fluido coloidal dentro del mismo (ver figura 2.a). En este límite, el perfil de concentración (o de densidad) sólo depende de la coordenada radial ρ , es decir, $n(\vec{r}) = n(\rho)$, donde ρ es la distancia desde el eje del cilindro. En este trabajo de tesis estamos haciendo una suponiendo que las funciones que definen la

estructura del sistema coloidal son validas de una manera cualitativa en el caso de sistemas inhomogéneos. Es decir la $g(r)$ se puede descomponer en $n(\rho)$ y $g(z)$.

Este sistema asume que el potencial de interacción entre dos partículas está dado por la parte repulsiva del potencial de DLVO (ó potencial Yukawa), aunado con la condición de impenetrabilidad de partículas (o condición de esfera dura). El potencial coulombico apantallado (sin considerar la parte de esfera dura en la ecuación (3.1) en su expresión adimensional [1, 13], tiene la forma:

$$\beta u = A_p \frac{e^{-z_D \frac{r}{\sigma}}}{r/\sigma} \quad (3.1)$$

donde los parámetros A_p y z_D contienen la información de las cantidades que definen al sistema. Para un sistema de partículas coloidales de carga Q y diámetro σ inmersas en un medio de constante dieléctrica ϵ se tiene que, dentro del modelo de DLVO, $z_D = \kappa\sigma$ y

$$A_p = \frac{Z^2 L_B}{\sigma \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{2}\right)^2} \quad (3.2)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$ es el inverso de la energía térmica, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, κ es la longitud inversa de Debye y L_B es la longitud de Bjerrum [14], La cual está definida como la distancia entre dos cargas elementales para la cual la energía potencial electrostática se equilibra con la energía térmica. Estas dos últimas cantidades se definen mediante las siguientes relaciones:

$$L_B = \frac{\beta q_e^2}{\epsilon} \quad (3.3)$$

$$\kappa^2 = 4\pi L_B \sum_s n_s q_s^2 \quad (3.4)$$

donde q_e es la carga eléctrica elemental, Z es la valencia de las macro partículas ($Q = Zq_e$), y n_s es la densidad numérica de la especie no iónica s , cuya carga es q_s . La sumatoria corre sobre todas las especies de iones presentes en la suspensión.

exceptuando a las propias macropartículas, pero incluyendo a aquellos que son liberados por éstas.

Como se mencionó anteriormente, el uso del potencial de DLVO es razonable cuando las partículas se encuentran en bulto [2, 7, 8]. Sin embargo, se espera que la forma funcional de Yukawa sea una aproximación razonable para la interacción entre partículas cuando se encuentran confinadas, la cual al menos retenga el carácter repulsivo y apantallado que un cálculo del potencial se espera que exhiba.

Ahora, en cuanto al potencial $\Psi(\vec{r})$ ejercido por la densidad de carga del cilindro en la superficie interna sobre una partícula de carga Q que se encuentra en una posición \vec{r} dentro del cilindro, es necesario hacer algunas simplificaciones sobre la aproximación de Debye-Hückel (i.e., la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada). Entonces el potencial está dado por $\Psi(r) = Q\psi(r)$, donde $\psi(r)$ es el potencial correspondiente a un cilindro lleno de electrolito, y que viene de la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada, esto es, $\nabla^2\psi(\vec{r}) = \kappa^2\psi(\vec{r})$ para \vec{r} dentro del capilar cilíndrico. La solución de esta ecuación para un cilindro infinitamente largo permite escribir el potencial de interacción $\Psi(\rho)$ como [7]

$$\beta\Psi(\rho) = \alpha I_0(\kappa\rho), \quad \rho < R' \quad (3.5)$$

donde $I_0(x)$ es la función de Bessel de orden cero modificada, y donde R' es la distancia de máximo acercamiento de una partícula a la pared dura del cilindro. Así, si R es el radio del cilindro y σ es el diámetro de esfera dura de la partícula, entonces $R' \equiv R - \sigma/2$. En la ecuación (3.5), α es una constante que depende de R y es lineal en Q . de la forma del potencial se tiene que $\beta\psi(0) = \alpha$. Por otra parte, el potencial en el contacto es $\beta\psi(R')$, por lo que la diferencia de potencial entre el centro del cilindro y el punto de máximo acercamiento es $\Delta = \alpha [I_0(\kappa R') - 1]$. Tomando en cuenta esta diferencia como parámetro A_w se tiene que la interacción con la pared se puede escribir de la siguiente forma:

$$\beta\psi(\rho) = A_w \frac{I_0(\kappa\rho)}{I_0(\kappa R') - 1}, \quad \rho < R', \quad (3.6)$$

por lo que A_w es la energía de interacción, en unidades de $k_B T$, de una partícula en contacto con la pared del cilindro, referida al potencial en el eje de éste.

De esta forma, el sistema en cuestión se define como un fluido Yukawa que se encuentra bajo la acción de un campo externo, por lo que se puede aplicar la infraestructura teórica que se presentó en el capítulo anterior.

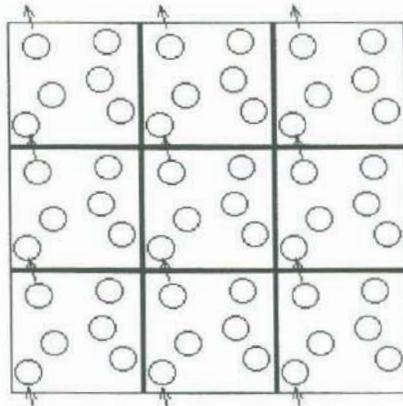


Figura 3.a Esquema de una celda unitaria utilizada para poder aumentar el número de partículas, en la simulación computacional, de una manera ficticia, y poder describir a un sistema real [15].

3.2 ELEMENTOS DE SIMULACIÓN.

3.2.1 Celda unitaria y condiciones en la frontera

El problema de hacer simulaciones, siempre ha sido la capacidad del equipo de computo, esto debido a que el número de partículas en una mol es del orden del número de Avogadro, o sea 6.023×10^{23} [3, 4, 6, 12, 16, 17]. Para resolver este problema se toma un número pequeño de partículas y se ponen en una celda unitaria, la cual se va a repetir muchas veces y así poder modelar las propiedades de un sistema macroscópico real. La colocación de estas partículas en la celda unitaria puede llevarse a cabo de manera aleatoria (las posiciones) o a través de una distribución homogénea (tipo red cristalina) [1]. Una forma de hacer la repetición de partículas puede realizarse utilizando condiciones periódicas en la frontera (ver figura 3.a). Esto es, la celda unitaria se “reproduce” a través de todo el espacio, estructurando una red infinita que ocupe todo el espacio; de tal forma que mientras transcurre la simulación, si una partícula abandona la

celda central, una de sus imágenes entra por el lado opuesto. Por tal motivo la densidad de partículas permanece constante, tal como sucede en un sistema real

3.2.2 Alcance del potencial

Para ilustrar la forma en la que se aborda el problema de calcular las fuerzas y energía potencial de cada una de las partículas tomando en cuenta la interacción por pares y las condiciones periódicas impuestas, tómesese por ejemplo la partícula 1 de la figura (3.b), donde dicha partícula va a sentir la interacción de las $N-1$ partículas de la central considerada, y además, las de todas sus imágenes y partículas que se encuentran en las celdas que rodean a la celda principal.

El replicar arbitrariamente el número de celdas, da como resultado un número infinito de términos, pero éste procedimiento se puede trunca al tener potenciales de corto alcance. El uso de las condiciones periódicas en este caso implica que, la partícula 1 interactúe con todas las réplicas periódicas de las mismas, como se observa en la figura (3.b). Sin embargo para interacciones de corto alcance, se puede adoptar la “Convención de Imagen Mínima”

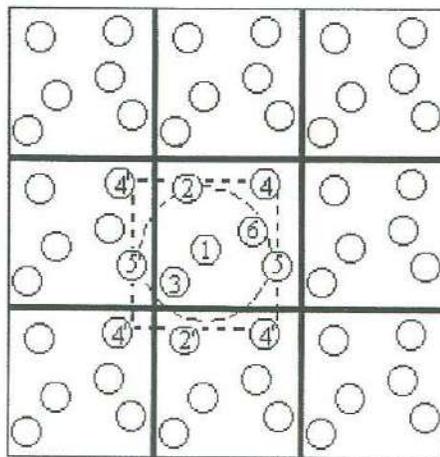


Figura 3.b.- Representación en dos dimensiones de un sistema de 6 partículas el cual hemos duplicado nueve veces. En la grafica se establece la convención de Imagen mínima en torno a la partícula uno [15].

Dicha convención especifica el hecho que la partícula 2 en la celda central interactúe únicamente con las imágenes más cercanas a ella, tal interacción será nula si la separación de la partícula imagen es más grande que cierta longitud de referencia; es decir:

$$U_y(|r_i - r_j|) = 0, \quad \text{si } |r_i - r_j| > r_c \quad (3.7)$$

donde r_c es el radio de corte de potencial que generalmente es suficiente tomarlo como la mitad de la longitud de la caja L , como se ilustra en la figura (3.b). Así el uso de las condiciones periódicas a la frontera implica que cualquier punto en la caja es equivalente, reduciendo así mismo el número de partículas vecinas a considerar en los cálculos de simulación. Para el caso de potenciales tipo Yukawa, el radio de corte es $r_c = \frac{L}{2}$. El cual resulta muy conveniente para nuestro sistema [1].

3.2.3 Configuración inicial.

En una simulación, es necesaria cierta información relativa al sistema modelo, en la simulación hecha en este trabajo de tesis, fueron necesarios los parámetros que caracterizan al potencial, que en este caso es tipo Yukawa, también la concentración, las dimensiones del poro cilíndrico que este en términos del radio de las partículas, el número de las mismas con las cuales se simula el sistema, y por último, el tiempo de paso entre configuraciones y la frecuencia de almacenamiento de las mismas. Sabiendo el número de partículas y el tamaño de la celda unitaria, lo que se hace a continuación es acomodarlas, constituyendo con ello la configuración o arreglo inicial ($t=0$). Éste arreglo puede ser aleatorio o seguir algún orden específico según se requiera.

3.2.3 Algoritmo de Dotson.

Las macropartículas en una suspensión coloidal describen un movimiento browniano debido a las colisiones que les propinan las partículas del solvente, además de las interacciones con las otras macropartículas de la suspensión. Para estudiar este movimiento por medio de simulación por computadora, en este trabajo de tesis, se ha usado el método de simulación de Dinámica Browniana de No Equilibrio (NEBD).

Este algoritmo usa la ecuación de Langevin para encontrar la trayectoria de cada partícula i en un sistema de N partículas. Cuando las interacciones hidrodinámicas son despreciables debido a la baja concentración del sistema, como lo es en este caso, se obtiene la siguiente ecuación

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_i(t) \Delta t + \vec{R}(\Delta t) \quad (3.8)$$

donde $\vec{r}_i(t)$ representa a la posición de la partícula i al tiempo t , la fuerza total \vec{F}_{iT} contiene las interacciones partícula-partícula (3.1) y pared-partícula (3.6), el intervalo de tiempo Δt es el tiempo de paso entre configuraciones, el cual se selecciona lo suficientemente pequeño como para que las partículas se muevan una distancia corta en la cual la fuerza \vec{F}_{iT} pueda considerarse constante, pero no tan pequeño como para que no cense el espacio de simulación. El último término de la ecuación anterior, $\vec{R}(\Delta t)$, es el que da el carácter aleatorio, tiene una distribución Gaussiana de media cero. La variancia de este desplazamiento está dado por:

$$\langle \vec{R}_i(\Delta t) \cdot \vec{R}_i(\Delta t) \rangle = 2D_0 \Delta t \quad (3.9)$$

aquí, D_0 es el coeficiente de difusión, el cual es obtenido de la relación Stokes-Einstein:

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma}, \quad (3.10)$$

donde η es la viscosidad del solvente, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Si el sistema coloidal se encuentra bajo un flujo, la ecuación (3.8) se modifica[18]:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_i(t) \Delta t + \vec{R}(\Delta t) + \frac{\dot{\gamma}_w R}{2} \left\{ 1 - \left[\frac{r_i}{R} \right]^2 \right\} \Delta t \hat{k}. \quad (3.11)$$

Donde \hat{k} es el vector unitario en la dirección z y $\dot{\gamma}$ es el flujo, z es la posición de la partícula. El término añadido, se deduce del perfil de velocidades de Poiseuille para cada elemento de volumen a una distancia r del cilindro, moviéndose a una velocidad promedio:

$$v = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{\dot{\gamma}_w R}{2} \left\{ 1 - \left[\frac{r_i}{R} \right]^2 \right\} \Delta t \hat{k}. \quad (3.12)$$

En la ecuación (3.11), se tomaron en cuenta los términos que contribuyen mayormente al movimiento de las partículas bajo una aproximación a primer orden del algoritmo propuesto por Dotson [18].

3.3 BIBLIOGRAFÍA .

1. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. 1992, Oxford: Clarendon Press.
2. Rastogi, S.R., N.J. Wagner, and S.R. Lustig, *Rheology, sel-diffusion, and microstructure of charged colloids uner simple shear by massively parallel nonequilibrium Browninan dynamics*. J. Chem. Phys., 1996. **104**(22): p. 9234 - 9248.
3. Hunter, R.J., *Fundations of colloid science vol. 2*. 1993, Sn. Diego: Oxford University Press.
4. Frenkel, D., *Introduction to colloidal systems*. 1999.
5. Larson, R.G., *The structure and rheology of complex fluids*. 1998: Oxford.
6. D. Fennell Evans, H.W., *The Colloidal Domain*. 1994, VCH Publishers.
7. Chávez-Páez, M., *Estructura de suspensiones coloidales en el interior de un poro cilíndrico*, in *Physics*. 1998, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí.
8. Valdez, M.A. and R. Gámez-Corrales, *Structure and rheological behavior of highly charged colloidal particles in a cylindrical pore I. Effect of pore size*. J. Colloid Interface Scie., 2003. **267**: p. 233-242.
9. Mazumdar, J.N., *Biofluid mechanics*. 1998: World scientific.

10. Carbajal-Tinoco, M.D., *Propiedades estructurales de suspensiones coloidales confinadas*, in *Física*. 1997, Universidad Autonoma de San Luis Potosí: San Luis Potosi.
11. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 1992: Academic press.
12. McQuarrie, D.A., *Statistical mechanics*. 1976: Harper Collins.
13. W.E. Tegrotenhuis, C.J.R., and M.M. Denn, *Self diffusion in electrostatically stabilized colloidal suspensions using brownian dynamics*. Gordon and Breach science publishers, 1989.
14. Oberdisse, J., *Formation spontanée de vésicules dans un système amphiphile chargé*, in *Sciences et Techniques du Languedoc*. 1997, Université Montpellier II: Montpellier, Francia.
15. Contreras, R.P., *Estructura y autodifusión de suspensiones coloidales en bulto con interacciones hidrodinámicas*, in *Departamento de Física*. 2005, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora.
16. Hughes, J.W.G.a.R.W., *Rheology for chemists, and introduction*. 2000: Royal Society of Chemistry.
17. Tippens, P.E., *Física. Conceptos y aplicaciones*. Sexta Edición ed. 2001: McGraw Hill.
18. Dotson, P.J., *J.Chem. Phys*. 1983.

Capítulo 4

Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados de estructura y propiedades Reológicas obtenidos por medio de simulación computacional de dinámica browniana de no equilibrio de una suspensión de partículas coloidales altamente cargadas en el interior de un microporo cilíndrico bajo un flujo estacionario de tipo parabólico. Los resultados obtenidos fueron llevados a cabo en función de la concentración n_0 , el radio del cilindro R , y la razón de corte con la pared $\dot{\gamma}_w$. Mientras el resto de los parámetros que nos permiten modelar este sistema (z , K , K_w) permanecen constantes. Los valores de z , K , K_w a lo largo de este trabajo de tesis son: 0.15, 400 y 400 respectivamente. Estos parámetros describen un sistema de partículas coloidales esféricas monodispersas en tamaño inmersas en un fluido de baja concentración iónica. Estos parámetros fueron elegidos con el propósito de comparar los resultados con los resultados obtenidos por M. Chávez-Páez [1] y M.A. Valdez *et al* [2].

Para tener una idea más precisa de la fuerza iónica involucrada en este sistema, tomemos el caso de una solución salina de NaCl en donde se observa la longitud de Debye en función de la concentración molar. En donde el valor de la longitud de Debye es $1/\kappa = z = 30.4$ nm para el caso de una concentración $\phi = 10^{-4}$ M, y de 9.6 nm. a una concentración de 1.0 mM, de 0.96 nm. para $\phi = 0.1$ M, y de 0.3 nm a $\phi = 1.0$ M, en agua totalmente pura con pH de 7, la longitud inversa de Debye es 960 nm[3].

Las simulaciones computacionales fueron realizadas hechas en el lenguaje de programación Fortran y ejecutados en el Centro de Cómputo de Alto Rendimiento de la Universidad de Sonora (ACARUS). Con la finalidad de verificar el estado de equilibrio en cada corrida de la simulación se monitoreo la energía potencial total de sistema [4],

este se estabilizó en aproximadamente 50 000 pasos mientras que las corridas continuaron hasta un total 950 000 configuraciones. El número de partículas usado en este trabajo es mantenido constante y fue de 800, así como también se utilizaron dos valores fijos de concentraciones reducidas, fueron $\phi = 6 \times 10^{-4}$ y $\phi = 9 \times 10^{-4}$. Otro de los parámetros que se varió fue el radio del poro.

4.1 ESTRUCTURA.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis fue el visualizar la estructura de una suspensión de partículas coloidales altamente cargadas y de tamaño monodisperso en un medio confinado de forma cilíndrica (radio R y longitud total L) e inmersa en un flujo de Poiseuille. Por lo que se eligieron para poder determinar la estructura en flujo el perfil de densidades en función del radio del cilindro y de la función de correlación a pares en la dirección z, $g(z)$. Ambas funciones dan información sobre la estructura y su interpretación se realiza en analogía a la función $g(r)$ en ausencia de flujo y en bulto. Resultados cualitativos son obtenidos a través de estas ecuaciones en ambas direcciones y una imagen en 3 dimensiones es obtenida utilizándolas.

Los efectos sobre estas dos funciones son llevados a cabo en función del flujo constante inyectado en la dirección paralela al eje principal del cilindro; al mismo tiempo se pueden comparar con los trabajos previos obtenidos por M. Chávez *et al* [1] y M. A. Valdez *et al* [2].

4.1.1 Efecto del confinamiento.

La figura (4.a) presentan los comportamientos generales típicos de sistemas de partículas coloidales en confinamiento [1, 2, 5], a diferencia del perfil de

concentraciones que se obtiene por una suspensión con características físicas similares a la presente pero sin confinamiento [5, 6]. Para este caso hay que precisar que las paredes del microcilindro están cargadas, siendo el valor de la amplitud del potencial $K_w=400$. Esto conlleva a un perfil de densidad en función centrado en el eje del cilindro. Para este caso en específico se presenta un espectro ilustrativo para un valor constante de la velocidad de la capa laminar en contacto con la pared de 20 y un radio del poro de $R=10\sigma$ y con una concentración volumétrica de $\phi = 6 \times 10^{-4}$. El corte transversal de una sección del tubo se presenta en la figura(4.a.i). Mientras que la figura (4.a.ii) presenta la mancha de partículas correspondientes a las mismas condiciones de simulación computacional.

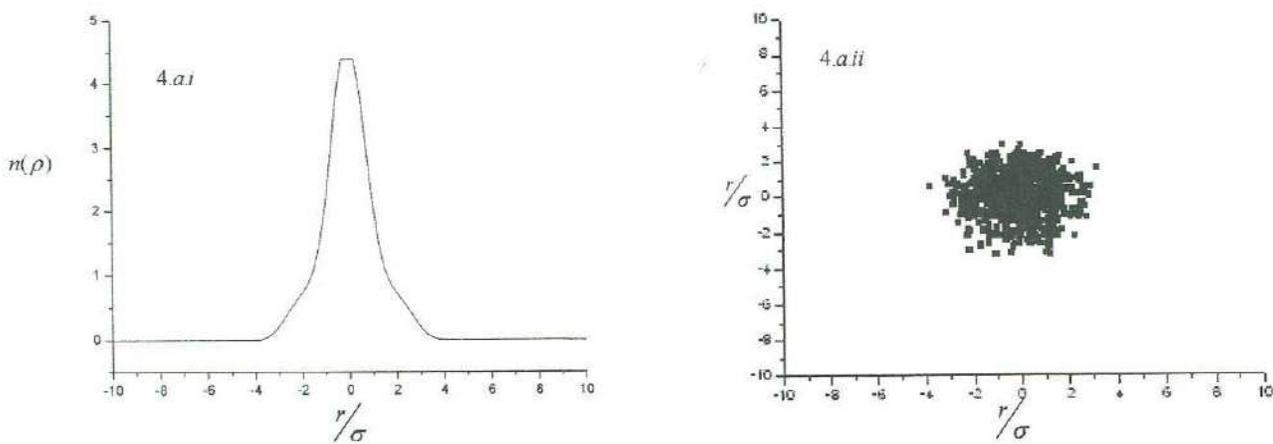


Figura 4.a.i. Perfil de concentraciones de partículas en función de ρ para un sistema de un cilindro de $R=10\sigma$ y amplitud del potencial de pared-partícula de 400. La concentración reducida es $\phi = 6 \times 10^{-4}$ y el con un flujo de corte en la pared es de $\gamma_w = 20$. La figura 4.a.ii muestra el acomodo de partículas en un corte transversal para las mismas condiciones de simulación.

Recordemos que el total de partículas utilizados en la simulación es de 800. El perfil de concentración se presenta centrado en el eje principal del cilindro y se expande de manera simétrica a ambos lados de la gráfica hasta un valor límite de 5σ . Para valores superiores se observa un perfil que tiende a cero, esto correspondería a una imagen de ausencia de partículas de esta zona. Esta imagen es confirmada por la figura (4.a.ii) la cual no presenta partículas para valores del radio superiores a 5σ . Esto nos permite definir una zona de exclusión de partículas que extiende de radios superiores a 5σ y hasta $R=10\sigma$ (que este último es el valor límite en donde las partículas pueden

localizarse). Para valores superiores a 10σ . La física del sistema se lo impide, es decir se supuso en un principio que las paredes del cilindro son impenetrables. Si observamos cuidadosamente la figura (4.a.i) podemos apreciar que para $\rho = 0$ una gran cantidad de partículas se encuentran acumuladas en el centro, lo cual se ve reflejado por un drástico aumento de la función, tendiendo a un valor máximo de aproximadamente 4.5.

Esta forma anómala de reacomodo de las partículas coloidales en comparación con una suspensión alejadas infinitamente de las paredes del contenedor es el resultado de la competición entre el potencial de interacción partícula-partícula y del potencial partícula-pared. Esto es mientras se tiene que estos dos potenciales dan como resultado a una estructuración del sistema, se tiene que la energía térmica del medio da como resultado una desorganización en el mismo. Mientras que a lo largo de este capítulo observaremos que el flujo puede ser considerado tanto como una variable que nos permite estructurar como destruir la estructura de la suspensión [2, 6-8].

El estudio de la estructura de una suspensión coloidal en presencia de un flujo es una tarea muy complicada de llevar a cabo, dado que como se puede observar en cualquier libro de física de primeros años universitarios (ver por ejemplo [9, 10]) se tiene que considera que el fluido se encuentra dividido en laminas asociadas a estas una velocidad constante. Las direcciones de estas laminas son siempre paralelas para evitar fenómenos de turbillones y de estas manera pasar al limite de turbulencias. Nosotros nos restringiremos al caso de un fluido en límite de velocidades laminar. Estas laminas se pueden visualizar como cilindros concéntricos al poro físico que se deslizan una sobre la otra con una velocidad constante, siendo el grosos infinitamente pequeño respecto al radio del poro, pero macroscópico respecto al medio acuoso[9, 10]. Las partículas coloidales no son restringidas a permanecer e una lamina, sino que pueden moverse de una a otra según se rigen por las leyes de la física (capítulo 2). Una vez que una partícula coloidal pasa de una lamina de velocidad v_1 a una de velocidad v_2 la partícula ve cambiado su momento lineal por un valor que es $m(v_2 - v_1)$. Este momento es positivo si consideramos que la partícula migra de una capa de menor velocidad a una de mayor velocidad, el fluido intenta contrarrestar este cambio en el momento de la capa modificando la viscosidad del sistema. La migración de partículas siempre se lleva

a cabo de menor a mayor velocidad en el caso un confinamiento muy pequeños[8], el cual no es el caso que estudiamos en este trabajo de tesis[2].

Mientras que las partículas en el plano (ρ, ϕ) se distribuyen como se muestra en la figura (4.a.i) y (4.a.ii), en la dirección z , la función $g(z)$ indica la distribución de partículas alrededor de una partícula, sobre la cual se encuentra nuestro sistema de referencia. La figura (4.b) es una curva típica del tipo de sistemas que estamos estudiando.

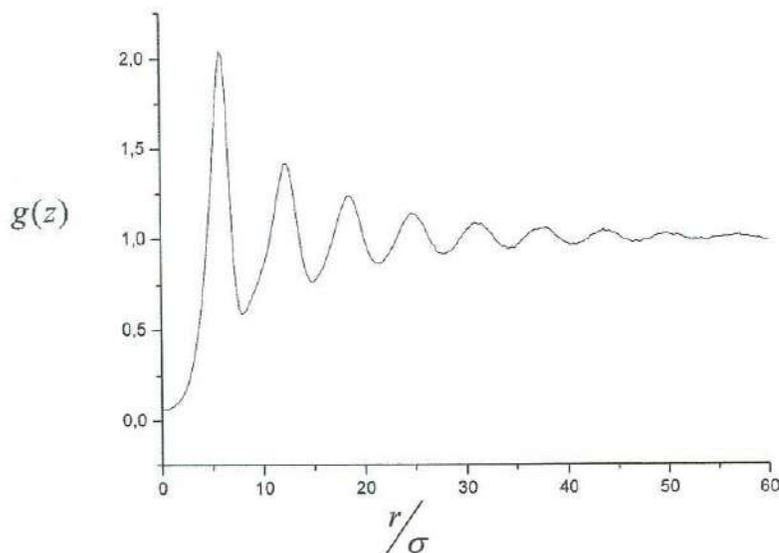


Figura 4.b Función de correlación a pares en la dirección paralela del eje principal del microporo cilíndrico. El eje horizontal se encuentra normalizada respecto el diámetro de la partícula. Las condiciones de simulación computacional son las mismas de la figura (4.a)

La figura (4.b) representa la función de correlación a pares en la dirección z , es decir paralelo al eje principal del microporo cilíndrico; los parámetros dados para determinar la figura son los mismo que los utilizados en la figura (4.a). Como se puede observar la función de correlación a pares en la dirección z oscila alrededor de un valor constante $g(z)=1$. En donde la primera oscilación de la función de correlación corresponde a los primeros vecinos respecto a una partícula centrada en el origen y esta se encuentra a una distancia de aproximadamente 7σ . Otra de las características importantes de esta figura, es el hecho de que muestre 9 picos de correlación, los cuales se encuentran espaciados periódicamente. Este último hecho se puede visualizar como una capa de partículas con un ancho (ancho medio de cada oscilación) que se ensancha a medida que se avanza en la dirección positiva del eje horizontal. La periodicidad tan asombrosa de esta función en la dirección paralela al flujo, puede ser interpretada como una estructuración análoga

a una estructura cristalina. Esta estructuración se pierde después de 9 capas de partículas, esto nos indica que dos partículas que se encuentren a una distancia de separación superior a 60σ no interaccionaran entre sí.

4.1.2 Efecto del flujo sobre la estructura.

Las figuras (4.c.i) al (4.c.iv) representan el comportamiento tipo de una suspensión coloidal de partículas coloidales a una concentración $\phi = 6 \times 10^{-24}$ confinadas en un microporo cilíndrico de radio $R = 30\sigma$ y a dos razones de corte en la pared $\dot{\gamma}_w = 2$ (figura 4.c.i) y 4 (figura 4.c.ii) respectivamente. En la parte superior de la figura se muestran los perfiles de concentración mientras que la parte inferior se presente las partículas en el plano (ρ, φ) . Cabe aclarar que ésta representación se hace únicamente con fines académicos, y de mejor visualización, ya que el sistema tiene simetría respecto al centro del cilindro. La figura (4.c.i) muestra un pico de estructuración centrado en $\rho = 0$, y cuyo máximo se extiende hasta un valor de 6, el ancho medio del pico nos da indicios de que tan fuerte se encuentran las partícula estructuradas en un pico. Esta figura fue obtenida para un flujo de $\dot{\gamma}_w = 2$, Otros cuatro picos se observan a lo largo del eje ρ , los cuales se encuentran localizados en $\rho = \pm 18\sigma$, $\rho = \pm 11\sigma$. Estos picos están intercalados con valores de mínima cantidad de partículas, dando lugar a una estructura de dos cilindro concéntricos paralelos al microporo cilíndrico y al centro una varilla. Cabe precisar que la zona de exclusión de partículas para estas condiciones se extiende desde 22 a 30 veces el diámetro de una partícula.

Para el caso de aumentar el valor de la velocidad de flujo de $\dot{\gamma}_w = 2$, a 4, se observa que la estructura permanece sin cambios aparente, excepto en el valor del máximo que se reduce ligeramente respecto al perfil de más baja razón de corte. Esto nos indica que a estos valores del flujo la estructura no siente un cambio. Sin embargo a medida que se aumenta el valor del flujo en el microporo cilíndrico, la estructura de la suspensión de partículas coloidales que se encuentra en el interior, se ve modificada. Se puede apreciar



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

como la distribución de partículas a lo largo del eje perpendicular al flujo se ve modificado. El nivel de los mínimos de partículas aumenta mientras que los máximos disminuyen. Esto se refuerza con la distribución de partículas que se encuentra debajo del perfil (Fig. 4.d.iii), en donde se observa una pérdida de la definición de los anillos concéntricos de partículas. Únicamente se observa una mayor definición del pico que se encuentra próximo a la pared del microporo, aunque no es tan pronunciado como a valores de flujo menores. Esto lo interpretamos como una homonización de las partículas. Bien entendido la zona de exclusión de partículas se ve inalterada por el flujo, lo cual nos da a hacer pensar que la desorganización en la estructura no es suficientemente fuerte comparada con la fuerza de repulsión que infringe la pared a cada partícula en la solución acuosa. Para valores de flujo superiores es decir, $\dot{\gamma}_w = 20$, el perfil de concentraciones se ve modificado drásticamente, pudiéndose observar un desdoblamiento del pico comprendido entre 20σ y el centro del cilindro. Esto nos indica que el sistema empieza a reestructurarse para minimizar la energía total del sistema. La visualización de las partículas en esta nueva estructura coloidal no es lo suficientemente clara, dado que se observa únicamente una especie de mancha al interior de los cilindros concéntricos (figura 4.d.iv). El tipo de nueva estructura no es muy precisa, por lo que futuros trabajos nos permitirán determinar esa nueva fase. Sin embargo estudios preliminares que no se presentan en este trabajo de tesis, en función del tiempo, nos permitieron determinar que la relajación de la estructura que aparece a $\dot{\gamma}_w = 20$, relaja al estado de reposo vía fases intermedias. Esto nos da por consecuencia (como se presentara más adelante) que la estructura creada es una fase de un fluido no Newtoniano en estado estacionario. Al momento de quitar el flujo, esta fase pierde progresivamente las características no lineales para presentar un comportamiento de fluido Newtoniano. Aun no tenemos una idea muy clara de los mecanismos involucrados.

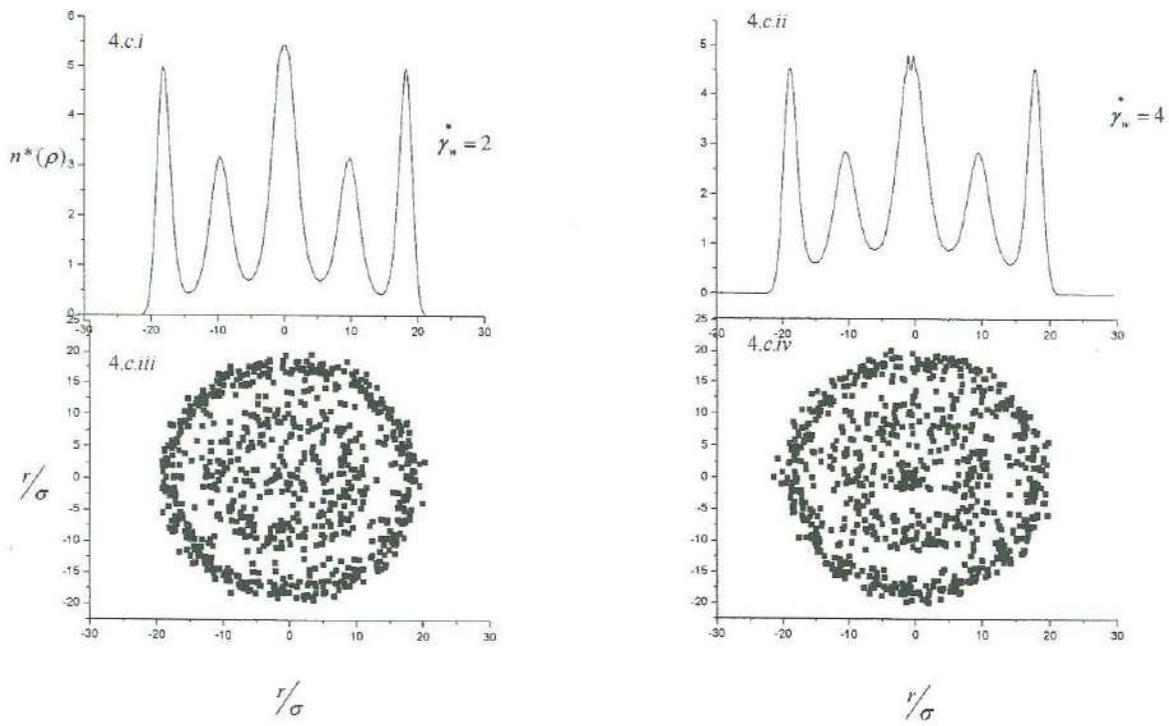


Figura 4.c.i perfil de concentraciones en ρ , corte transversal del poro cilíndrico y función de correlación a pares para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 2$, las mismas graficas se presentan en 4.c.i) pero con $\dot{\gamma}_w = 4$.

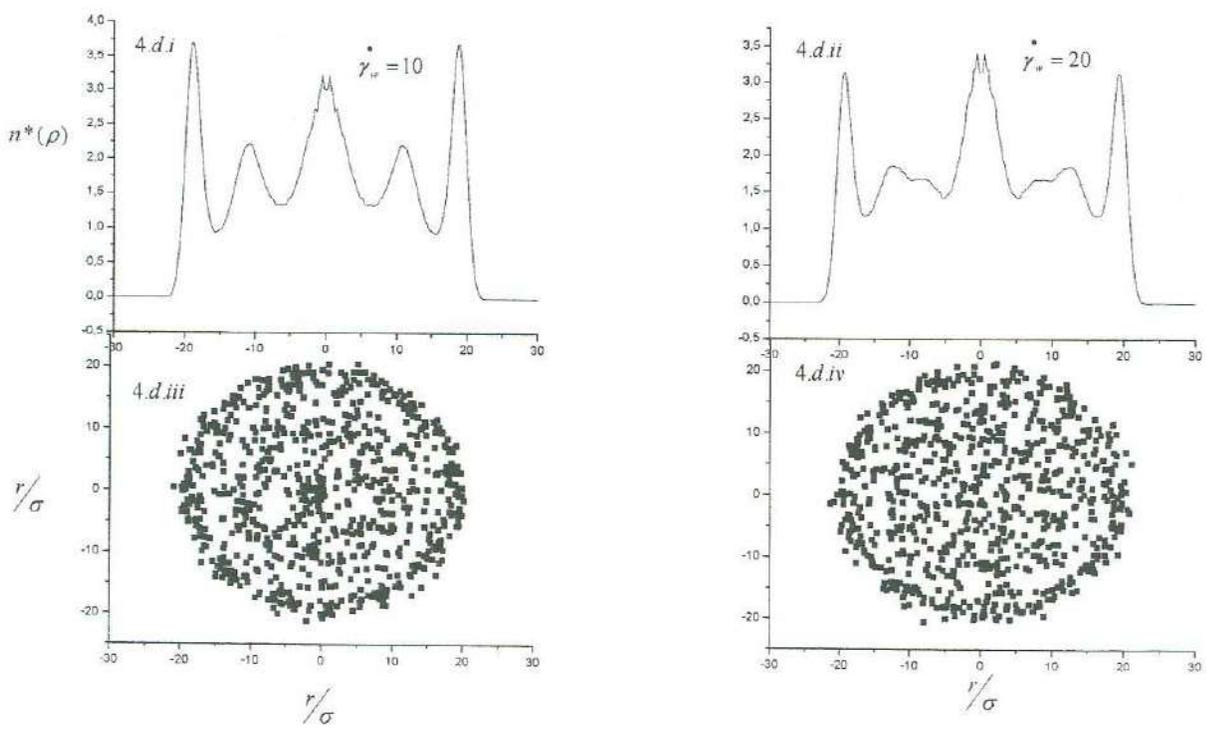


Figura 4d.i perfil de concentraciones para una razón de corte sobre la pared de $\dot{\gamma}_w = 10$, a $\dot{\gamma}_w = 20$. (4.d.ii) El resto de los parámetros permanece constante

El flujo interviene de manera similar para diferentes sistemas utilizados. La figura 4.f presenta un poro cilíndrico de radio $R = 60\sigma$, que contiene una suspensión coloidal a una concentración volumétrica de $\phi = 6 \times 10^{-4}$, se puede observar el cambio presentado por el flujo a dos razones de corte sobre la pared: $\dot{\gamma}_w = 0.2$ y $\dot{\gamma}_w = 0.02$. En esta figura, se pueden observar dos fuertes zonas de exclusión en $\rho = \pm 50\sigma$. Además se pueden observar 10 picos en $\rho = \pm 46\sigma, \pm 37\sigma, \pm 15\sigma$ y $\pm 8\sigma$, y 5 mínimos relativos en $\rho = \pm 41\sigma, \pm 32, \pm 23, \pm 12$ y en $\rho = 0$. En las figuras anteriores, se tenía que los picos estaban definidos para flujos menores, sin embargo, en este caso, estas regiones están mejor definidas para el caso en que el flujo es mayor, o sea, para cuando $\dot{\gamma} = 0.2 > 0.02$. Lo cual es también apenas apreciable en las posiciones encontradas debido a un corte transversal (figuras 4.e inferiores). Siguiendo la misma tónica que en las figuras anteriores, se esperaría poder ver con facilidad el que las partículas tiendan a viajar en círculos concéntricos.

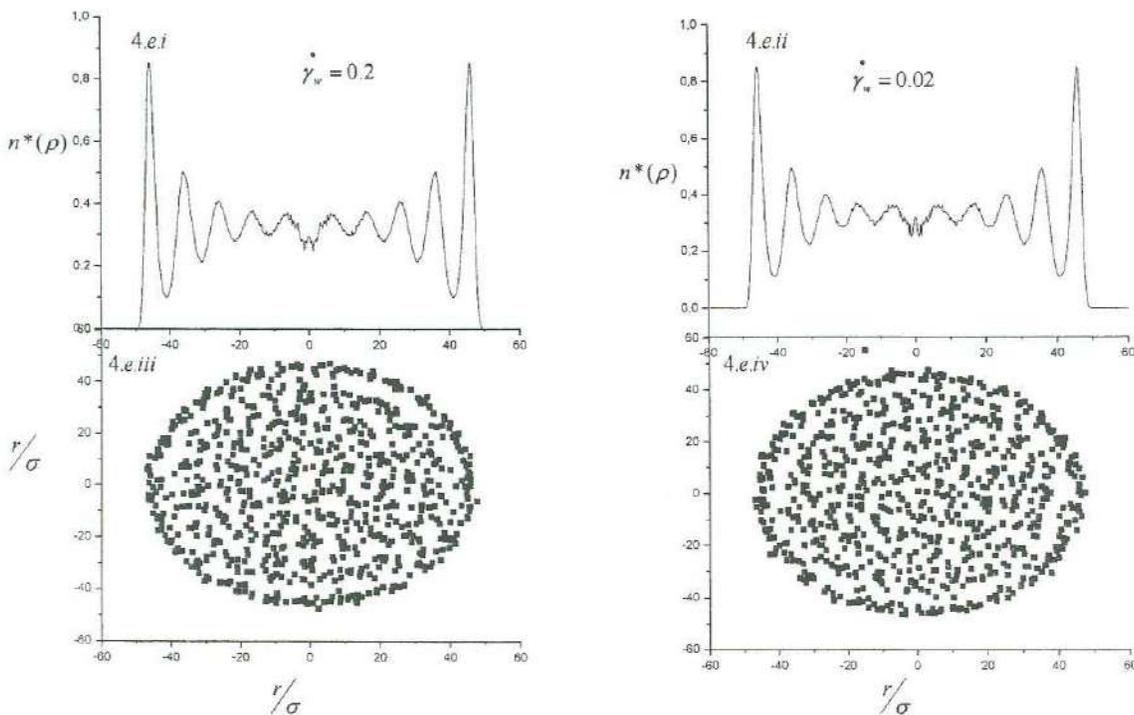


Figura 4.e.i. Perfil de concentraciones en ρ , 4.e.iii. corte transversal del poro cilíndrico para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 0.2$, para un sistema con $R = 60\sigma$ y $\phi = 6 \times 10^{-4}$. Las mismas graficas se presentan en lado derecho, para $\dot{\gamma}_w = 0.02$,

Ahora, en las figuras 4.f, se vuelven a ver las zonas de exclusión a $\rho = \pm 50\sigma$, pero aquí son 11 picos los que se pueden apreciar en $\rho = \pm 57, \pm 38, \pm 19, \pm 10$ y en $\rho = 0$, nótese que en la figura 4.e hay un mínimo en $\rho = 0$ y en la figura 4.f hay un máximo en ese punto.

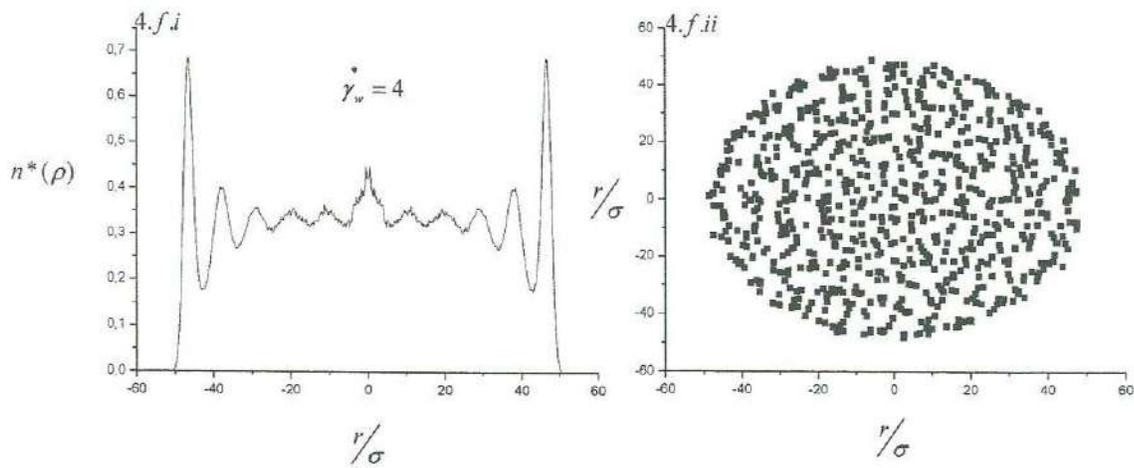


Figura 4.f Lado izquierdo, perfil de concentraciones en ρ . Lado derecho, corte transversal del poro cilíndrico, para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 4$, $R = 60\sigma$ y $\phi = 9 \times 10^{-4}$.

Las últimas gráficas obtenidas para $R = 60\sigma$ y $\phi = 9 \times 10^{-4}$, y son bajo un flujo de corte en la pared con $\dot{\gamma}_w = 10$ y 20 . Aquí como sería de esperarse, en la figura 4.g superior izquierda al subir el flujo, desaparecen algunos picos y los únicos que son apreciables son los que están pegados a la zona de exclusión, en el centro y en $\rho = \pm 40$. La figura inferior izquierda, muestra las capas por las cuales tienden a irse las partículas coloidales. Si se aumenta el flujo, uno podría esperar que desaparecieran más picos, sin embargo, al introducir un flujo de corte con la pared de $\dot{\gamma}_w = 20$, lo que sucede es que se estructura un poco más el sistema que en el caso para $\dot{\gamma}_w = 10$. Los picos que aparecen se encuentran en $\rho = \pm 50, \pm 33, \pm 26, \pm 18, \pm 9$ y en la mitad del poro a $\rho = 0$.

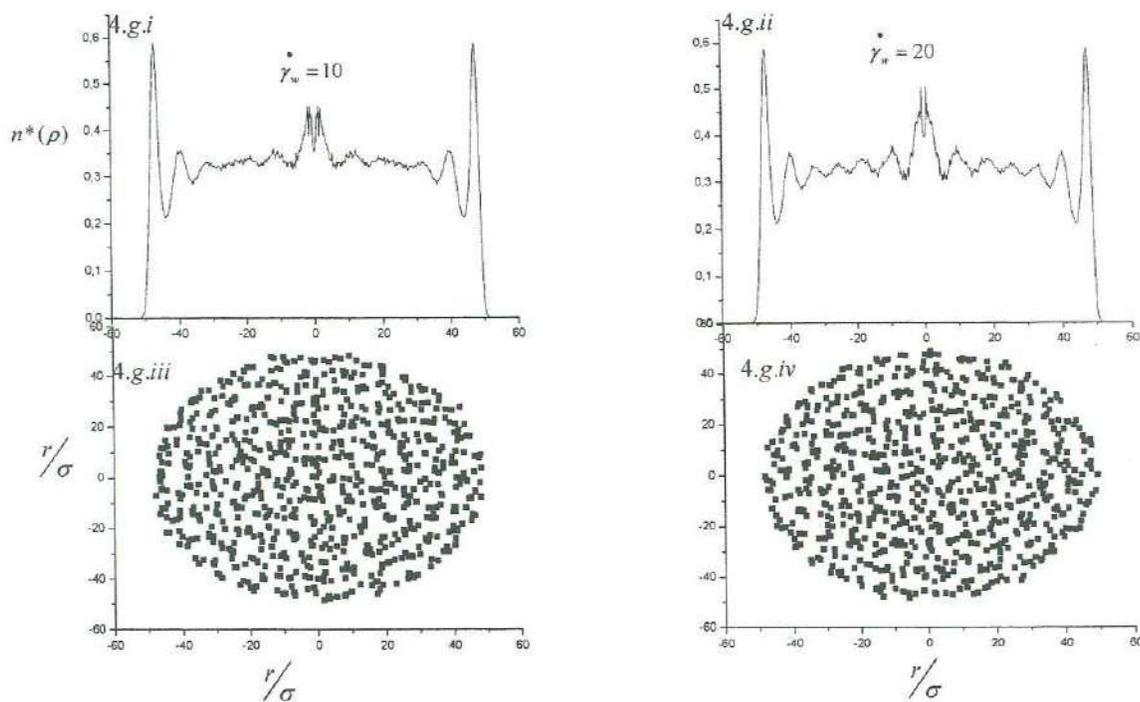


Figura 4.g Lado izquierdo de arriba hacia abajo, perfil de concentraciones en ρ , corte transversal del poro cilíndrico para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 10$, para un sistema con $R = 60\sigma$ y $\phi = 6 \times 10^{-4}$. Las mismas gráficas se presentan en lado derecho, pero con $\dot{\gamma}_w = 20$,

Si se combinan los cinco perfiles de concentración en una sola gráfica, se obtiene la figura 4.h en donde los valores máximos y mínimos son comparados, y se observa que lo único constante son las fuertes zonas de exclusión y los picos máximos que está enseguida de las mismas. Lo más interesante de la figura 4.i, es el cambio de máximo a mínimo que existe en el centro del cilindro ($\rho = 0$), lo cual quiere decir que bajo ciertas condiciones de flujo, las partículas van a tener una tendencia de irse por el centro del poro.

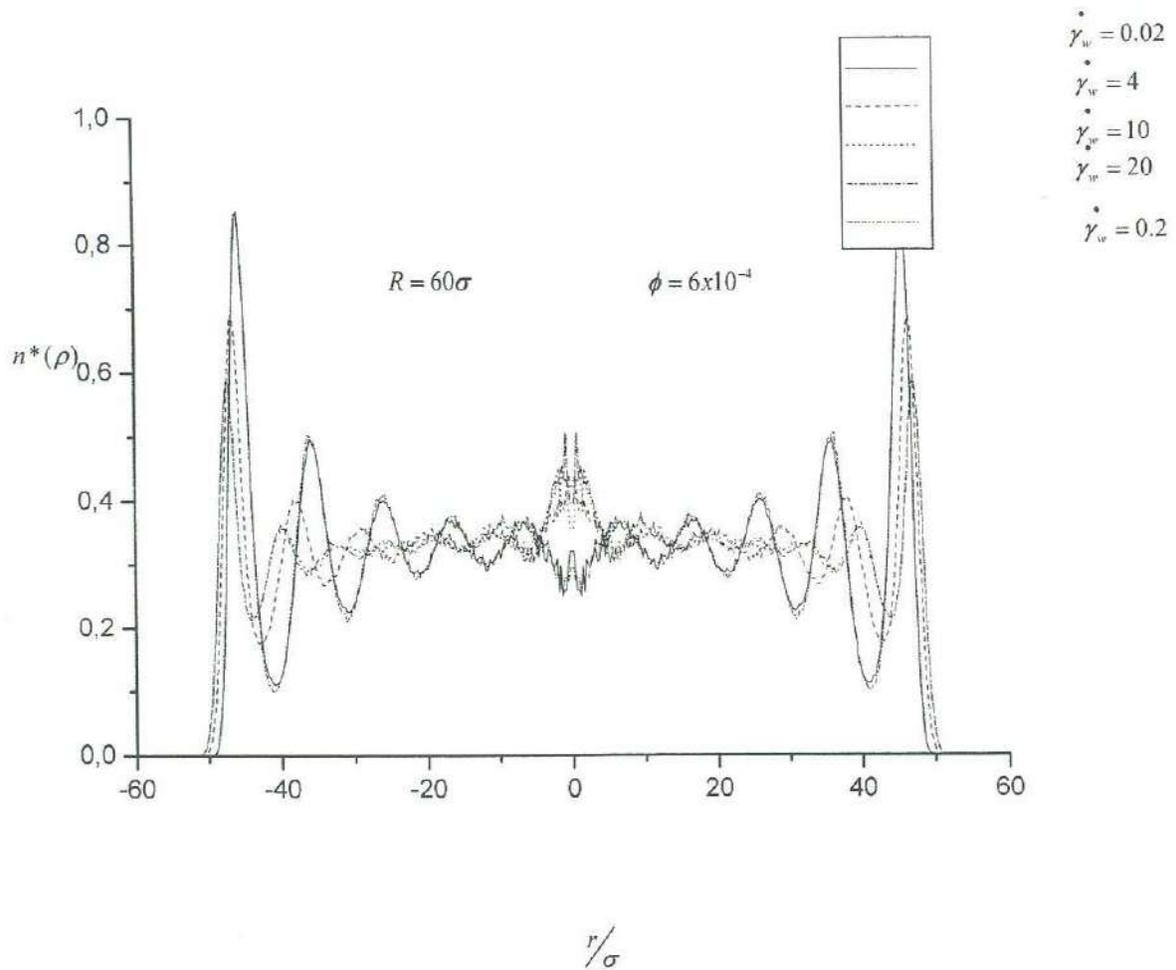


Figura 4.h. perfiles de concentración para un poro cilíndrico con características $R = 60\sigma$, $\phi = 6 \times 10^{-4}$, y flujos de corte con la pared de $\dot{\gamma}_w = 0.02, 0.2, 4, 10, 20$.

El último sistema que se muestra en esta subsección, es el de un poro cilíndrico de radio $R = 30\sigma$, con una fracción de volumen $\phi = 9 \times 10^{-4}$ y tres flujos de corte con la pared del poro que son $\dot{\gamma}_w = 0.02, 2$ y 4 . En la figura 4.i se muestran los perfiles de concentración en ρ para dos flujos de corte con la pared $\dot{\gamma}_w = 0.02$ y 2

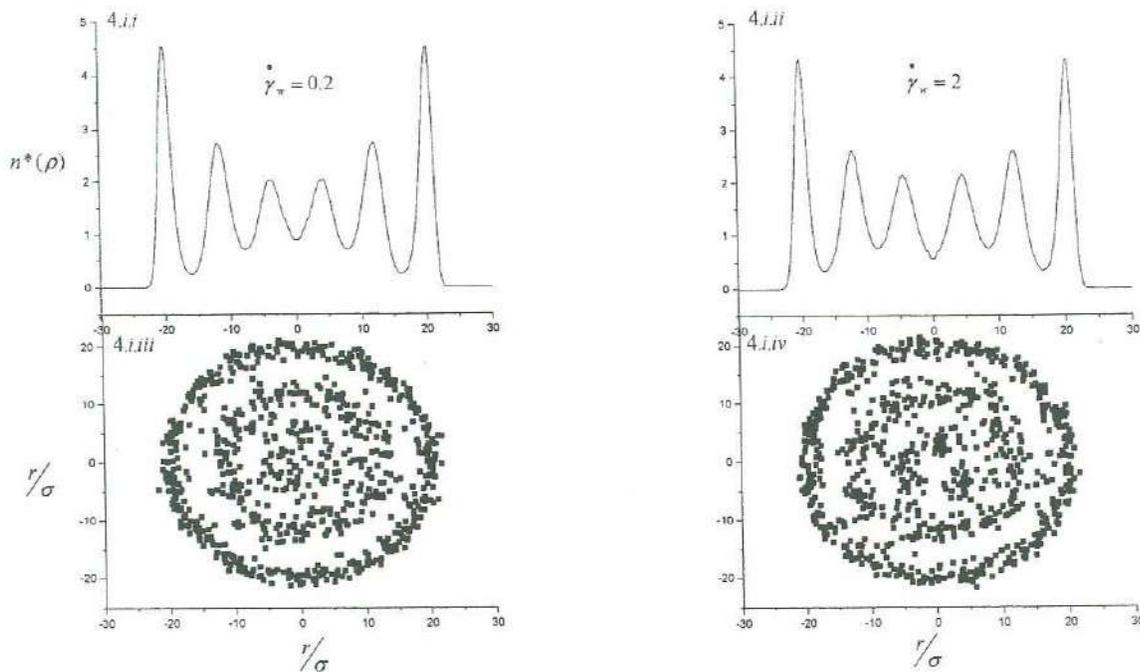


Figura 4.i Lado izquierdo de arriba hacia abajo, perfil de concentraciones en ρ , corte transversal del poro cilíndrico para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 0.2$, para un sistema con $R = 30\sigma$ y $\phi = 9 \times 10^{-4}$. Las mismas gráficas se presentan en lado derecho, pero con $\dot{\gamma}_w = 2$.

En la figura superior izquierda, se muestra el perfil de concentración en la dirección ρ y se ve una fuerte zona de exclusión en $\rho = \pm 24\sigma$, seis picos en $\rho = \pm 20\sigma, \pm 13$ y ± 4 . Los mínimos se dan en $\rho = \pm 16, \pm 8$ y en el centro del cilindro, o sea, en $\rho = 0$. La información que dan estos picos, se esquematizan en la figura inferior izquierda. En la figura superior derecha, en el perfil de concentración que se muestra, se pueden identificar la fuerte zona de exclusión también en $\rho = \pm 24\sigma$, los seis máximos en $\rho = \pm 20\sigma, \pm 13$ y ± 4 . Los mínimos se dan en $\rho = \pm 16, \pm 8$ y en el centro del cilindro, o sea, en $\rho = 0$. La información que dan estos picos, se esquematizan en la figura inferior derecha.

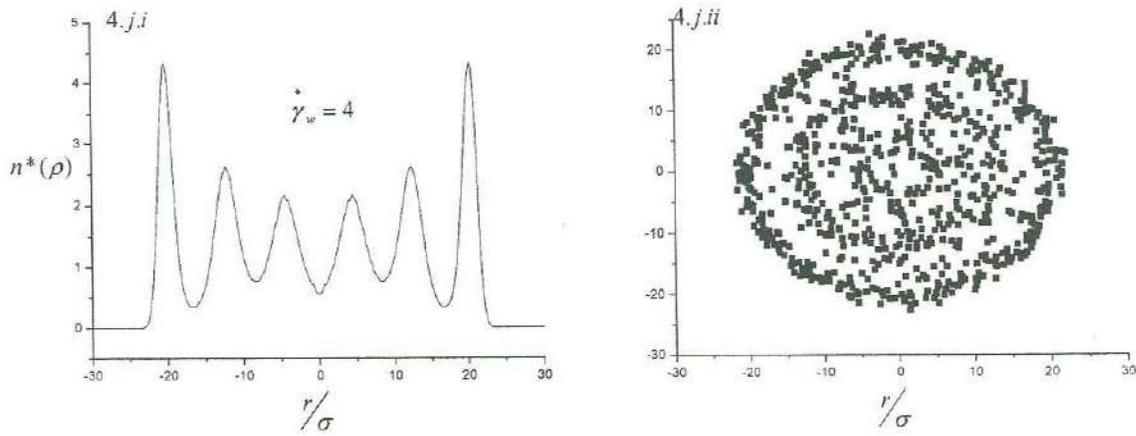


Figura 4.j Lado izquierdo, perfil de concentraciones en ρ , lado derecho, corte transversal del poro cilíndrico para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 4$, para un sistema con $R = 30\sigma$ y $\phi = 9 \times 10^{-4}$.

En la figura superior izquierda, se muestra el perfil de concentración en la dirección ρ para un sistema con $\dot{\gamma}_w = 4$, para un sistema con $R = 30\sigma$ y $\phi = 9 \times 10^{-4}$. Se ve una fuerte zona de exclusión en $\rho = \pm 24\sigma$, seis picos en $\rho = \pm 20\sigma, \pm 13$ y ± 4 . Los mínimos se dan en $\rho = \pm 16, \pm 8$ y en el centro del cilindro, o sea, en $\rho = 0$. En la figura de la derecha, se observa las posiciones preferentes que tienden a seguir las partículas. El hecho de que haya pocas partículas en el centro de la figura, predicho por el mínimo de la figura de la izquierda.

En la figura 4.k se agruparon los tres perfiles de concentración en ρ para los 3 últimos casos mencionados. En esta figura se puede observar los diferentes valores para máximos y mínimos que se obtienen debido a los diferentes valores de flujo. Aquí se puede ver que para los valores de $\dot{\gamma}$ más pequeños, la gráfica tiene máximos y mínimos mejor definidos que las que tienen una $\dot{\gamma}$ mayores, sin embargo, entre más grande es la razón de corte, mayor es el mínimo que existe en el centro del cilindro, o sea que entre más grande el flujo, menor el número de partículas que pasan por el centro del poro.

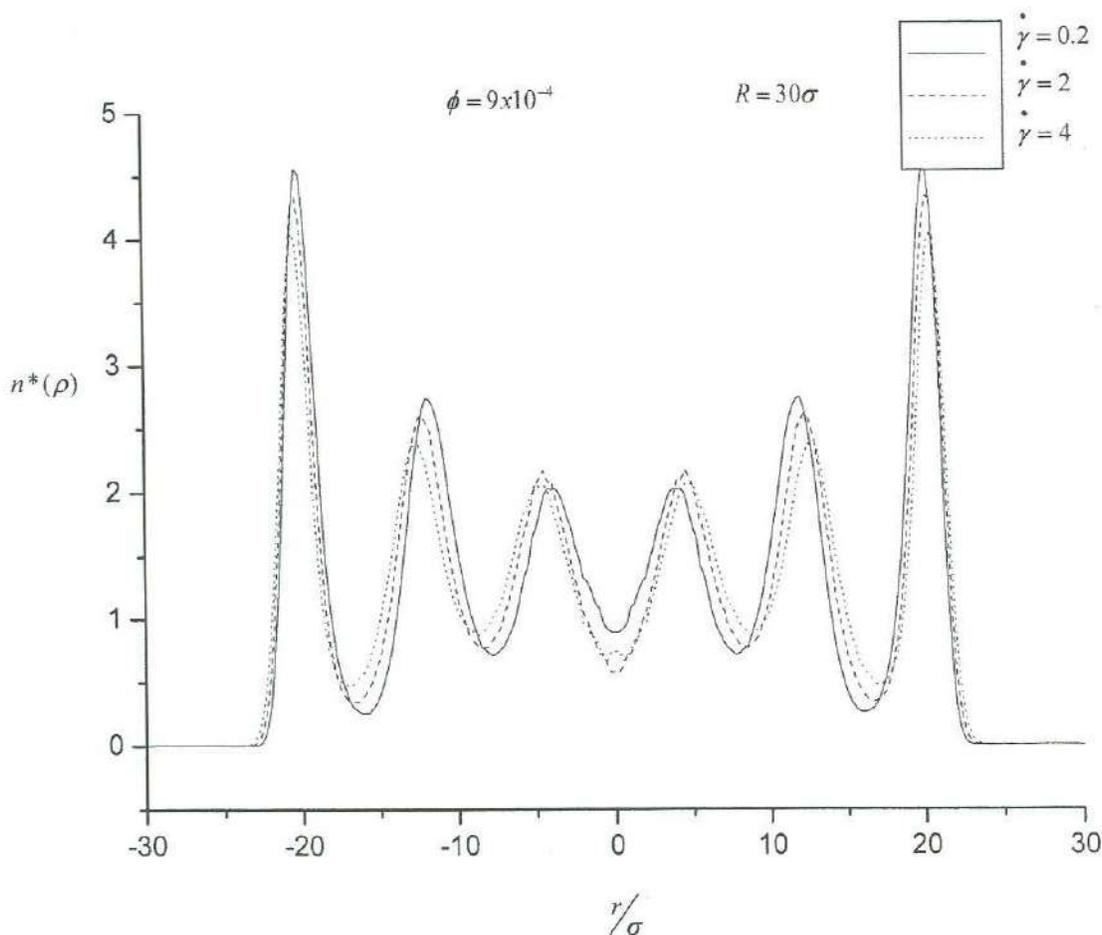


Figura 4.k Perfiles de concentración para un poro cilíndrico con características $R = 30\sigma$, $\phi = 6 \times 10^{-4}$, y flujos de corte con la pared de $\dot{\gamma}_w = 0.2, 2, 4$.

4.1.3 Función de correlación a pares.

En este apartado, se presentan las $g(z)$ obtenidas para los sistemas descritos en el apartado anterior.

Como se mencionó en el capítulo 2, la función de distribución $g(z)$ da la probabilidad de encontrar a la j -ésima partícula entre una distancia r y $r + dr$ de la i -ésima. Donde dicha probabilidad esta asociada a la intensidad de los máximos de correlación. El primer máximo en $g(z)$ corresponde a la posición de los primeros vecinos, el punto en el que empieza a levantarse $g(z)$, está relacionado con la distancia a la que se puede

empezar a localizar partículas, la distancia del primer máximo al segundo esta relacionada con la distancia de terceros vecinos, el numero máximos da una idea de cómo se va perdiendo la correlación conforme se avanza en la dirección z .

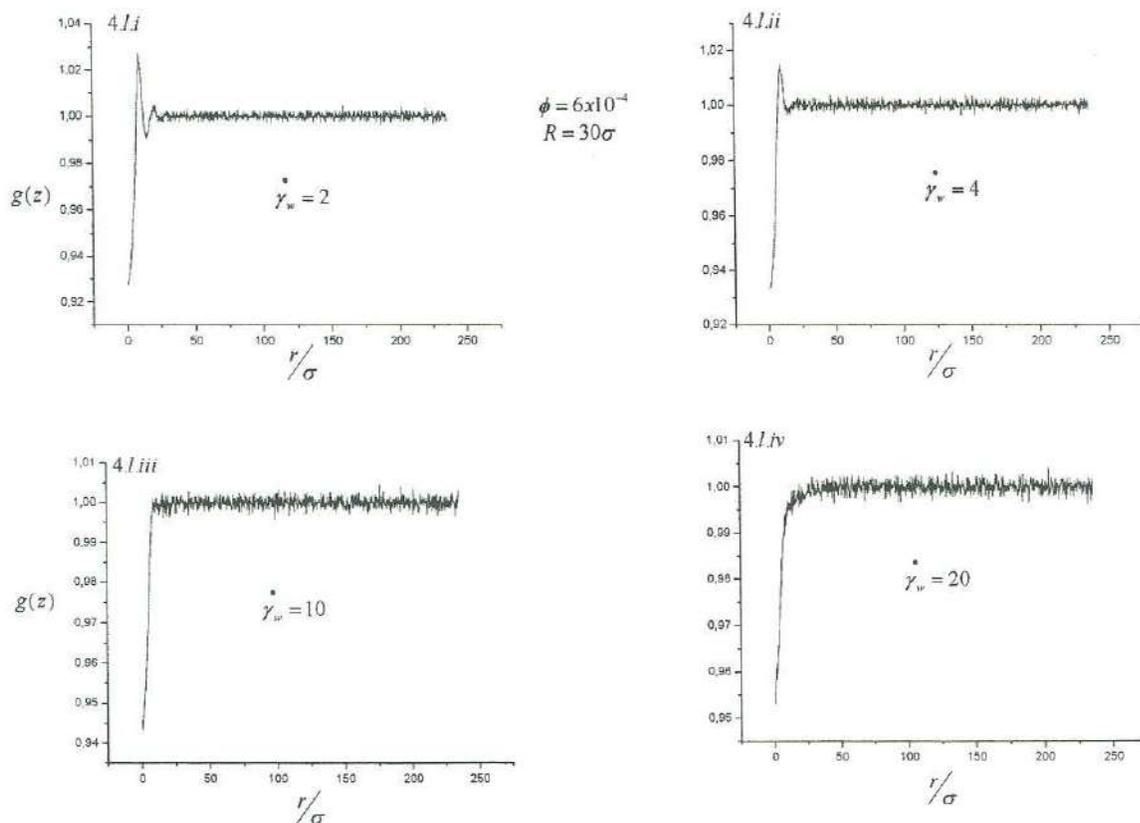


Fig. 4.1 Funciones de distribución en el eje z para un sistema de partículas coloidales a una concentración volumétrica $\phi = 0.0006$ y bajo un flujo de $\dot{\gamma}_w = 2$ (4.1.i) $\dot{\gamma}_w = 4$ (4.1.ii), $\dot{\gamma}_w = 10$ (4.1.iii) y $\dot{\gamma}_w = 20$ dentro de un poro cilíndrico de radio $R = 30\sigma$

En la figura 4.1, se presentan las cuatro funciones de correlación a pares donde la única diferencia entre los sistemas estudiados es la razón de corte en la pared, empezando con el superior derecho y continuando según las manecillas del reloj, las razones de corte fueron donde en el lado superior derecho se usó $\dot{\gamma}_w = 4, 20, 10, 2$. Ahora, el resultado que se puede observar es que en la gráfica correspondiente a $\dot{\gamma}_w = 2$, puede ver al primer vecino y apenas al segundo, en la correspondiente a $\dot{\gamma}_w = 4$, la partícula sólo

puede ver al primer vecino y en las dos restantes, ven a las partículas como si estuviera en bulto.

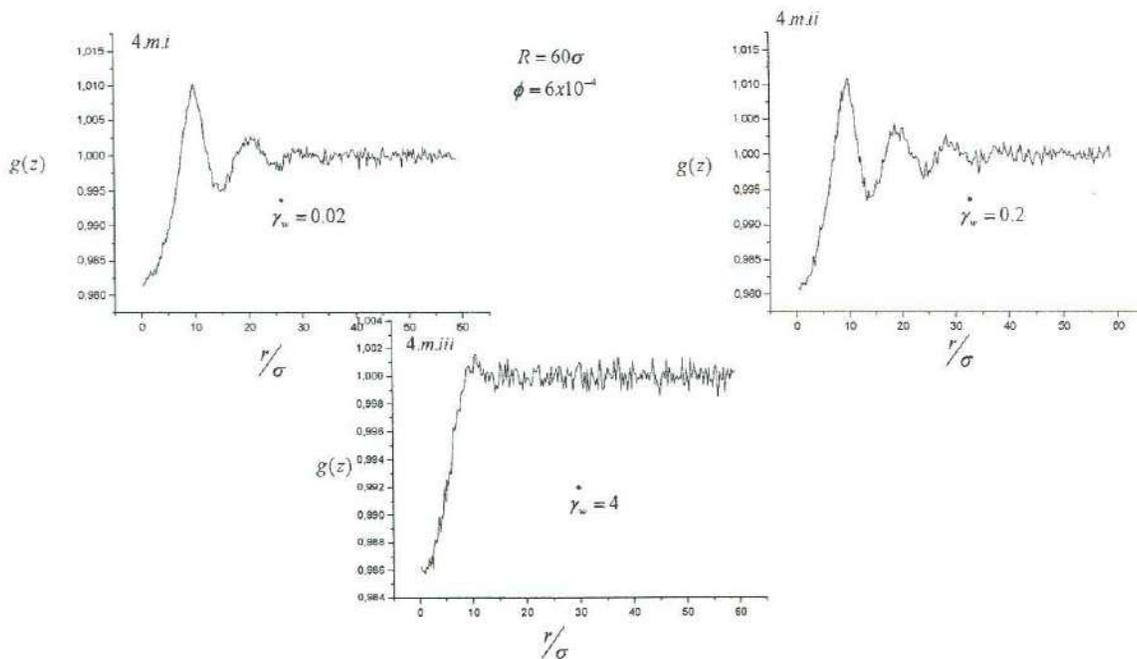


Fig. 4.m Funciones de distribución en el eje z para un sistema de partículas coloidales a una concentración volumétrica $\phi = 6 \times 10^{-4}$ y bajo un flujo de $\dot{\gamma}_w = 0.2$ (4.m.ii), $\dot{\gamma}_w = 0.02$ (4.m.i), (4.m.iii), dentro de un poro cilíndrico de radio $R = 60\sigma$.

En la figura 4.m, se presentan las cinco funciones de correlación a pares correspondientes a las figuras 4e,f. El resultado que se puede observar es que en la gráfica correspondiente a $\dot{\gamma}_w = 0.02$, una partícula coloidal puede ver al primer y segundo vecino, en la correspondiente a $\dot{\gamma}_w = 0.2$, el sistema se estructura un poco en z y la partícula puede ver, a lo mucho a los tres primeros vecinos, y en la figura 4.m.iii, las partículas se ven como si estuviera en bulto.

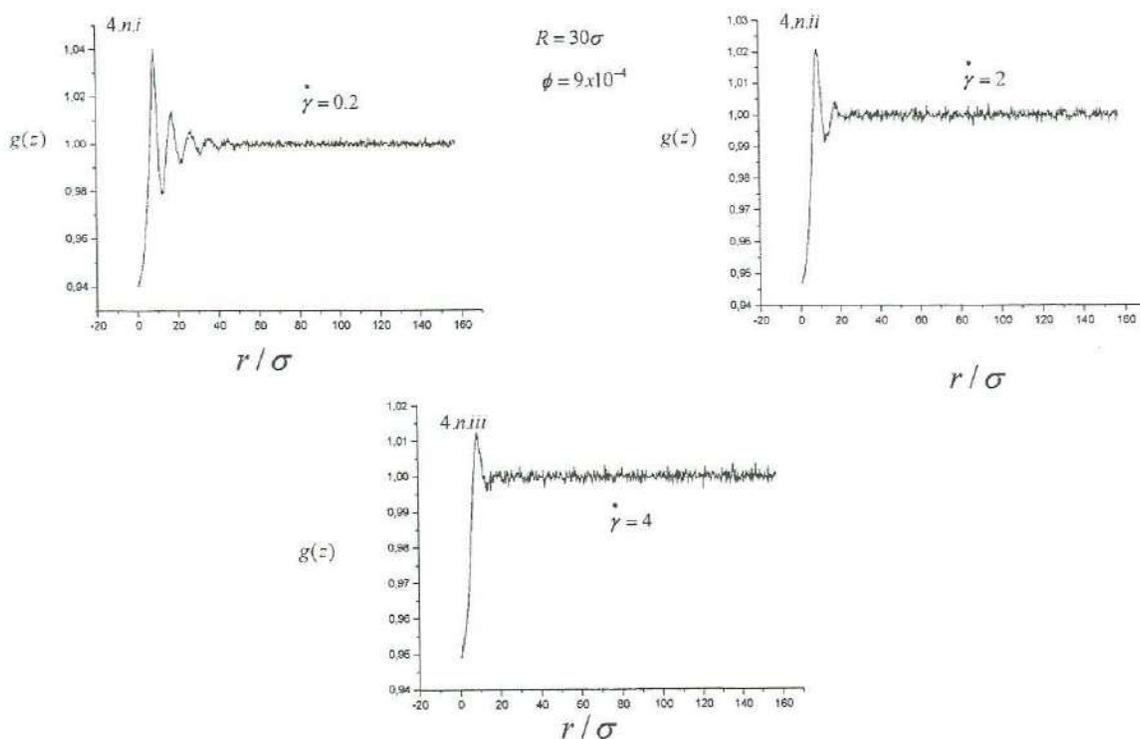


Fig. 4.n Funciones de distribución en el eje z para un sistema de partículas coloidales a una concentración volumétrica $\phi = 9 \times 10^{-4}$ y bajo un flujo de $\dot{\gamma}_w = 0.2$ (4.n.i), $\dot{\gamma}_w = 2$ (4.n.ii), $\dot{\gamma}_w = 4$ (4.n.iii), dentro de un poro cilíndrico de radio $R = 60\sigma$.

En la figura 4.n, se presentan tres funciones de correlación a pares correspondientes a las figuras 4 i, j. Aquí lo que salta a la vista, es que en la gráfica correspondiente a $\dot{\gamma}_w = 0.2$, una partícula coloidal puede ver bien a los tres primeros vecinos y talvez el cuarto y el quinto, en la correspondiente a $\dot{\gamma}_w = 2$, la partícula puede ver a los dos primeros vecinos. En la central, la partícula solo puede ver a su primer vecino y a las demás las ve como si estuviera en bulto.

4.1.4 Efectos de la concentración.

Hasta ahora, se han mostrado varias graficas y discutido los efectos que ocurren cuando un sistema de partículas coloidales monodispersas altamente cargadas se encuentra

confinado y bajo cierto flujo. En este apartado, se harán comparaciones de algunos sistemas, para que estos efectos sean más remarcables.

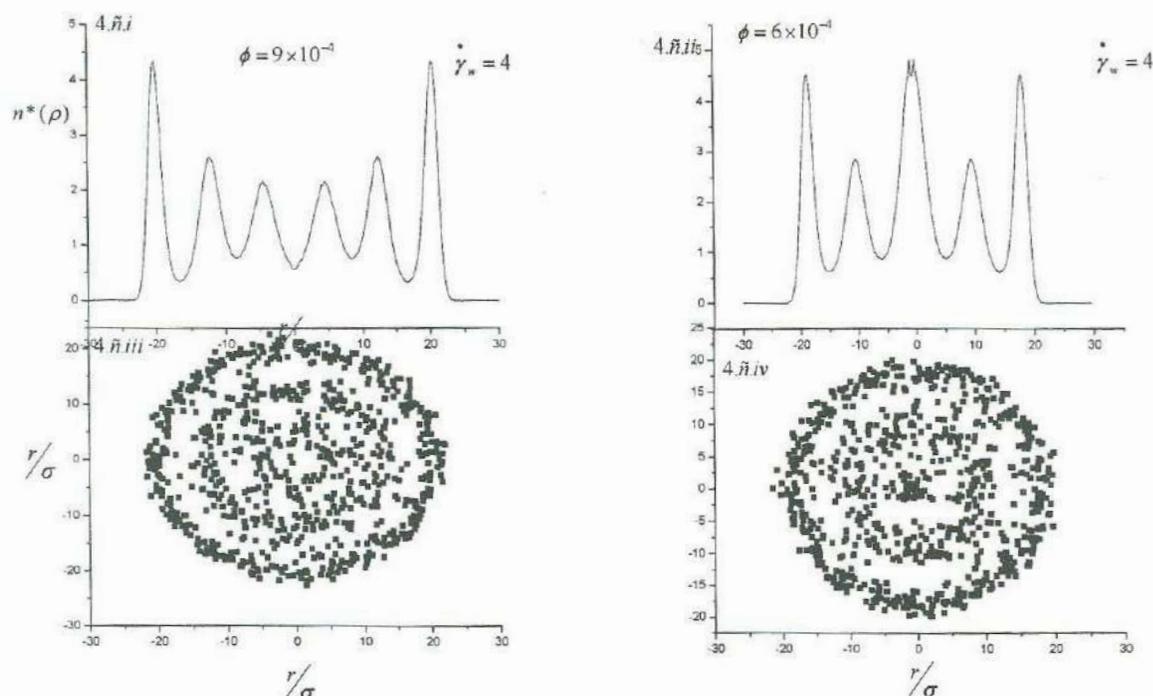


Figura 4.ñ comparación de dos funciones $n(\rho)$, los dos sistemas se encuentran bajo la misma razón de corte $\dot{\gamma} = 4$, confinados en un poro cilíndrico de radio $R = 30\sigma$, el sistema del lado derecho se encuentra con una concentración de $\phi = 6 \times 10^{-4}$ y la izquierda con $\phi = 9 \times 10^{-4}$.

En la figura 4.ñ se puede ver una comparación entre las figuras 4.j y el lado derecho de la figura 4.c. en esta comparación, se puede ver el efecto que proporciona el factor volumétrico. En el lado derecho, se puede ver que las partículas tienden a acomodarse en dos círculos concéntricos y además tienden a irse por el centro del poro, mientras que en la figura del lado izquierdo, las partículas se acomodan en tres círculos concéntricos y no tienden a irse por el centro del poro.

4.2 VISCOSIDAD.

Como se mencionó en el capítulo 3, en este trabajo de tesis se usa el método de simulación de dinámica browniana de no equilibrio. Para hacer esto, se usó el algoritmo

de Dotson, también descrito en el capítulo anterior, y cuya ecuación se re-escribe a continuación:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_i(t) \Delta t + \vec{R}(\Delta t) \quad (3.8)$$

en la ecuación anterior, para cada tiempo Δt , las coordenadas de las partículas definen el valor instantáneo del tensor de esfuerzos debido a las interacciones σ que existen entre ellas, cuyas componentes están dadas por:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{r_{\alpha ij} r_{\beta ij}}{r_j} \right) \frac{dU_{ij}}{dr_{ij}}. \quad (4.1)$$

Aquí, V es el volumen de la celda de simulación con N partículas coloidales. Esta ecuación incluye sólo interacciones ínter partículas, las interacciones partícula-solvente e hidrodinámicas, se excluyen en la ecuación anterior. La viscosidad correspondiente a este sistema, se obtiene dividiendo $\sigma_{\rho z}$ entre la razón de corte con la pared $\dot{\gamma}_w$.

Otro efecto importante del confinamiento, es que en bulto, este fluido tendría viscosidad constante[10], sin embargo, en las figuras (4.o) y (4.p), se muestra que aparte de que la viscosidad no es constante, también tiene cambios en la pendiente.

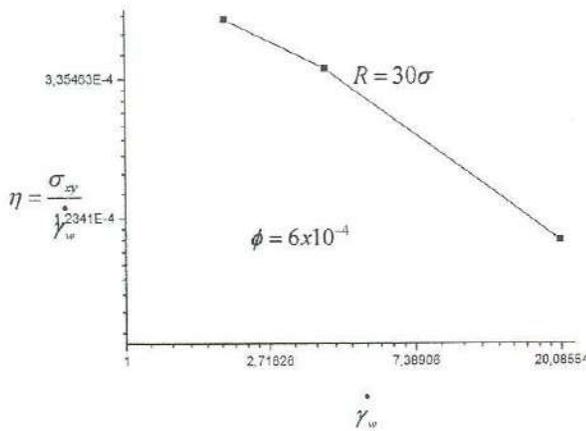


Figura 4.0 viscosidad para un sistema coloidal de partículas cargadas a una concentración $\phi = 6 \times 10^{-4}$ dentro de un poro cilíndrico de radio $R = 30\sigma$ y bajo diferentes flujos de corte.

En la figura anterior, los flujos de corte utilizados para hacer la gráfica, fueron $\dot{\gamma} = 2, 4, 20$. Y en la figura 4.q las razones de corte usadas fueron $\dot{\gamma} = 0.02, 0.2, 4, 10, 20$

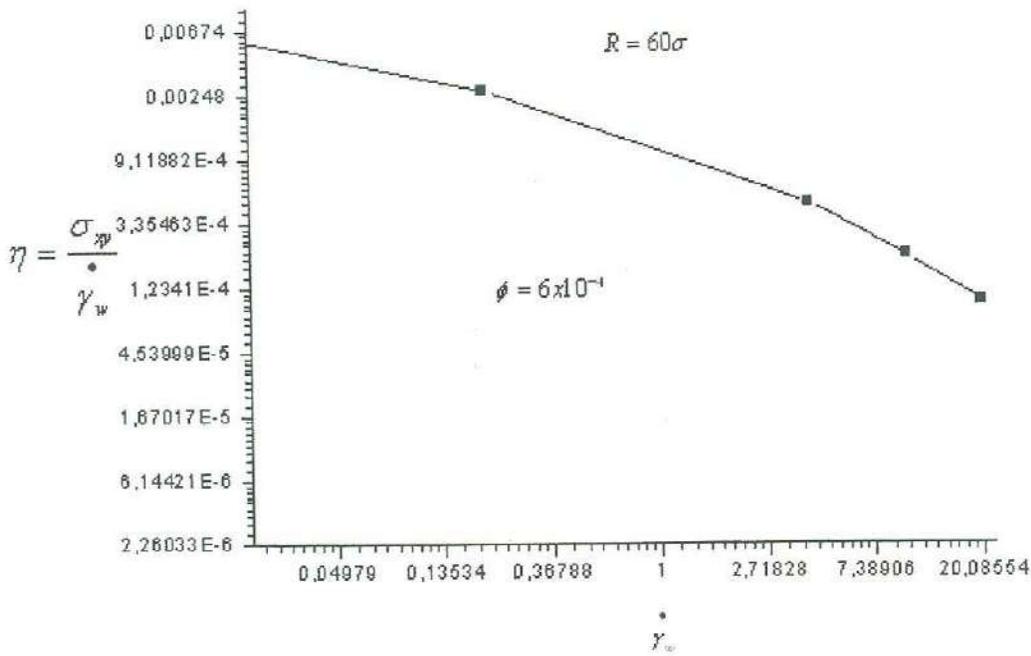


Figura 4.p viscosidad para un sistema coloidal de partículas cargadas a una concentración $\phi = 6 \times 10^{-4}$ confinadas en un radio $R = 60\sigma$ y bajo diferentes razones de corte con la pared

4.3 DIFERENCIA DE ESFUERZOS NORMALES.

En la reología, generalmente se supone que los materiales son incompresibles. Las desviaciones de un comportamiento Hookeano ó Newtoniano debidas a deformaciones no lineales ó a la historia de la deformación son más grandes que la influencia de la compresibilidad. Para materiales incompresibles, la presión promedio no influye ningún cambio en el comportamiento del material, en otras palabras, el aumento de la presión barométrica en un laboratorio no influirá en las mediciones de un reómetro. Para este tipo de materiales, la presión isotrópica es determinada solamente por las condiciones de frontera y ecuaciones de movimiento[8].

Para encontrar los efectos de la deformación que ocurren en un fluido, se usa la primera diferencia normal de esfuerzos, que bajo la geometría usada en este trabajo de tesis y usando la ecuación (4.1), se define como:

$$N_1 = \sigma_{zz} - \sigma_{\rho\rho} \quad (4.2)$$

en la figura 4.q para un sistema de concentración volumétrica $\phi = 6 \times 10^{-4}$, se grafica la primera diferencia normal de esfuerzos para tres diferentes radios.

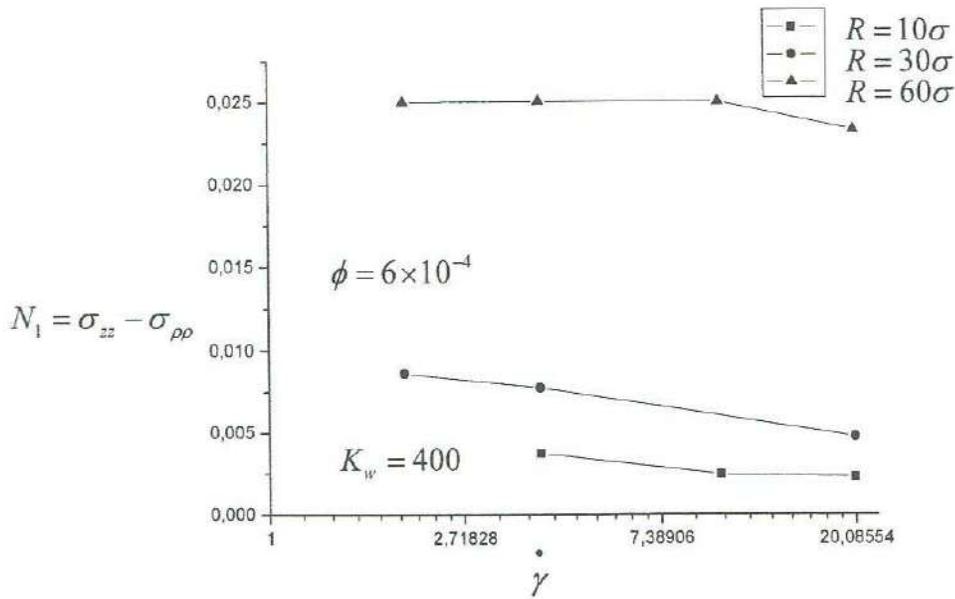


Figura 4.q Primera diferencia normal de esfuerzos

4.4 DISCUSIÓN.

En este trabajo de tesis, se realizaron simulaciones de Dinámica Browniana de No Equilibrio (NEBD) de partículas cargadas altamente diluidas bajo un flujo de Poiseuille inducido dentro de un poro cilíndrico de paredes cargadas. Fueron analizadas tanto el efecto del flujo, como el del tamaño del poro, así como el de la concentración de partículas sobre la estructura y el comportamiento reológico del sistema. Las herramientas que se usaron para hacer esto, fueron el perfil de densidad, $n(\rho)$, y la función de correlación a pares sobre el eje transversal del cilindro, $g(z)$, mediante los

cuales se han encontrado cambios estructurales que normalmente aparecen a concentraciones más altas (ver figura 1.a).

El efecto de las paredes cargadas es que, para cada sistema, aparece una zona de fuerte exclusión de partículas. En el caso en el que el radio es $R = 60\sigma$, y bajo la acción de diferentes flujos, la estructura tiene cambios de ordenamiento-reordenamiento-desordenamiento-ordenamiento. El efecto que tiene la fracción volumétrica en el sistema, es el de mayor estructuración si la fracción es más alta.

En este trabajo también se observó la fuerte dependencia que la primera diferencia de esfuerzos normales tiene en función del flujo de corte.

Este apartado tiene el nombre de discusiones, porque aunque se mencionan las observaciones hechas mediante este trabajo de tesis, se han usado varias aproximaciones utilizadas, por lo cual, este trabajo no puede darse como concluido, si no como una introducción a siguientes trabajos de simulación.

4.5 BIBLIOGRAFÍA.

1. Chávez-Páez, M., *Estructura de suspensiones coloidales en el interior de un poro cilíndrico*, in *Physics*, 1998, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí.
2. Valdez, M.A. and R. Gámez-Corrales, *Structure and rheological behavior of highly charged colloidal particles in a cylindrical pore I. Effect of pore size*. *J. Colloid Interface Scie.*, 2003. **267**: p. 233-242.
3. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 1992: Academic press.
4. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. 1992, Oxford: Clarendon Press.
5. Granick, S., *Motions and relaxations of confined liquids*.
6. Rastogi, S.R., N.J. Wagner, and S.R. Lustig, *Rheology, sel-diffusion, and microstructure of charged colloids uner simple shear by massively parallel nonequilibrium Browninan dynamics*. *J. Chem. Phys.*, 1996. **104**(22): p. 9234 - 9248.
7. Larson, R.G., *The structure and rheology of complex fluids*. 1998: Oxford.

8. Macosko, C.W., *Rheology. Principles, measurements and applications*. 1994: Wiley-VCH.
9. Tappin, P.E., *Física. Conceptos y aplicaciones*. Sexta Edición ed. 2001: McGraw Hill.
10. Sears, F.W., et al., *Física Universitaria*, ed. 3. Educación. Vol. 1. 1999, México.

Apéndice A.

A.1 Perfil de Poiseuille

Considérese un tubo de longitud L y de radio constante R , inmerso en un flujo velocidad. El fluido posee una viscosidad η . Para que exista un flujo en el tubo, supóngase que hay una diferencia de presiones entre los dos extremos del tubo, P_1 es la presión que existe en el punto A y que P_2 es la presión del fluido al final del tubo (punto B). Se asume también que dado al flujo, cada partícula se mueve paralelamente al eje del tubo con una velocidad constante. Todos los puntos que se encuentran en el mismo círculo alrededor del eje también tendrán la misma velocidad, por lo tanto el líquido tendrá láminas circulares moviéndose a velocidades u , siendo esta velocidad una función del radio $u(r)$. Esto es a lo que se llama hipótesis newtoniana para el flujo laminar [1].

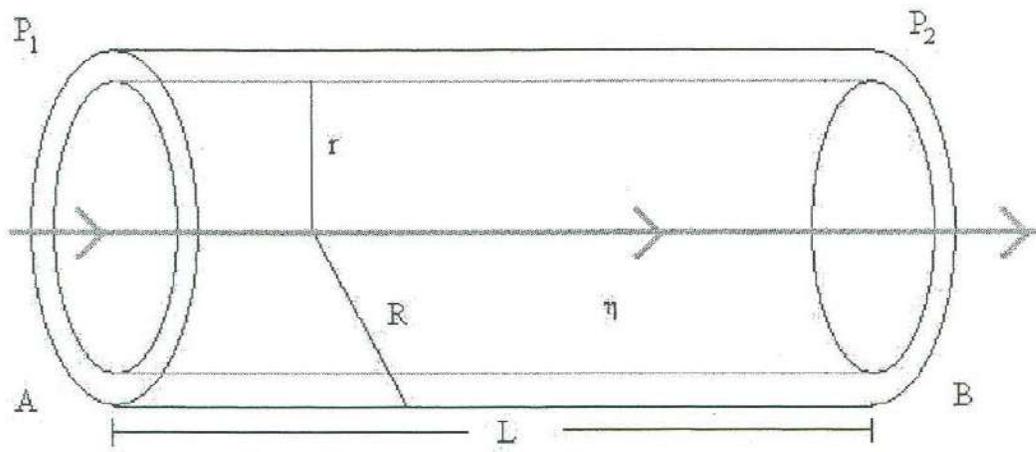


Fig A.a Flujo en un poro cilíndrico

La fuerza ejercida por la diferencia de presión en los extremos de una sección de área transversal es [1, 2]:

$$F = \pi r^2 (P_1 - P_2). \quad (\text{A.1})$$

La fuerza retardadora a este movimiento es la fuerza de viscosidad F_v dada por:

$$F_v = (2\pi r L) \eta \frac{du}{dr}, \quad (\text{A.2})$$

estas fuerzas son iguales y opuestas, por lo tanto:

$$F = -F_v$$

entonces, igualando (A.1) y (A.2) para obtener el gradiente de velocidad:

$$\frac{du}{dr} = -\frac{r(P_1 - P_2)}{2\eta L}, \tag{A.3}$$

si se integra la ecuación anterior, se obtiene:

$$u = -\frac{r^2(P_1 - P_2)}{4\eta L} + c \tag{A.4}$$

donde c es una constante arbitraria.

Suponiendo que el fluido que está en contacto con la pared del tubo está en reposo, entonces $\eta=0$ cuando $r=R$, así [1]:

$$c = \frac{R^2(P_1 - P_2)}{4\eta L}, \tag{A.5}$$

sustituyendo (A.5) en (A.4)

$$u = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} (R^2 - r^2), \tag{A.6}$$

donde resulta ser que la ecuación anterior es la de una parábola.

Si esta parábola se gira 90°, se obtendrá un paraboloide y el volumen de fluido Q que pasa por unidad de tiempo es:

$$Q = \int_0^R 2\pi u r dr, \tag{A.7}$$

sustituyendo (A.6) e integrando [1]:

$$Q = \frac{(P_1 - P_2)\pi R^4}{8\eta L}. \tag{A.8}$$

A la ecuación anterior es la conoce como ecuación de Poiseuille ó ley de Poiseuille.

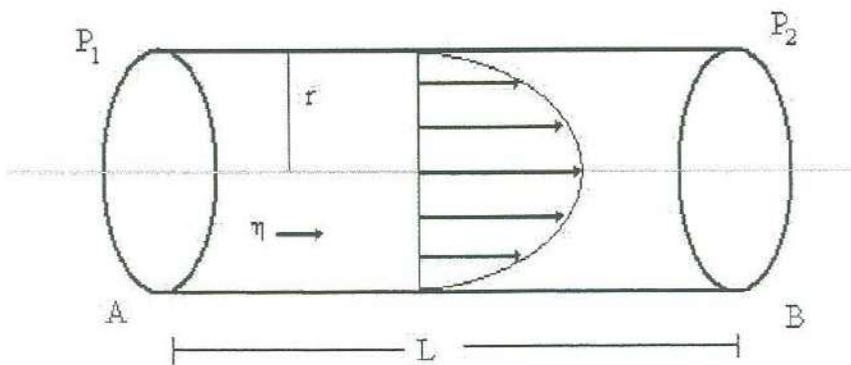


Fig A.b Flujo parabólico ó de Poiseuille

A.2 BIBLIOGRAFÍA

1. Mazumdar, J.N., *Biofluid mechanics*. 1998: World scientific.
2. Tippens, P.E., *Física. Conceptos y aplicaciones*. Sexta Edición ed. 2001: McGraw Hill.

Apéndice B

B.1 Coloides en electrolitos

Considérese una suspensión coloidal formada por un conjunto de macropartículas con grupos ionizables en su superficie que se encuentran suspendidas en un solvente altamente polar, el cual a su vez contiene iones en solución provenientes de sales disueltas en el solvente, el resultado final es el de superficies cargadas en contacto con un fluido electrolítico[1].

Para este sistema, existe una expresión para el potencial de interacción entre dos macropartículas, y se conoce como potencial DLVO [2, 3], y tiene la forma:

$$\beta u(r) = \left[\frac{Z^2 L_B}{\left(1 + \frac{\kappa \sigma^2}{2}\right)} \right] \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r}, \quad (\text{B.1})$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$ es el inverso de la energía térmica, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, κ es la longitud inversa de Debye

$$\kappa^2 = 4\pi L_B \sum_s n_s q_s^2 \quad (\text{B.2})$$

y L_B es la longitud de Bjerrum.

$$L_B = \frac{\beta q_e^2}{\epsilon} \quad (\text{B.3})$$

en las ecuaciones anteriores, n_s es la densidad de la especie iónica s , cuya carga es q_s , q_e es la carga elemental, Z es la valencia de las macropartículas y ϵ es la constante dieléctrica del solvente, la sumatoria en la ecuación (B.2) corre sobre todas las especies de iones presentes en la suspensión, con excepción de las macropartículas, pero incluyendo aquellos que son liberados por éstas. Esta forma del potencial es válida para suspensiones coloidales altamente diluidas en bulto, y se asume que los iones en solución son puntuales, y que el solvente es un medio continuo con constante dieléctrica uniforme.

Un método para llegar a la ecuación (B.1), es resolver la ecuación Poisson- Boltzmann para la distribución de iones alrededor de un cuerpo cargado. La ecuación de Poisson establece que el potencial electrostático promedio $\psi(\vec{r})$, cerca del cuerpo cargado está dado por [4]:

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon}\sum_s q_s n_s(\vec{r}), \quad (\text{B.4})$$

donde $n_s(\vec{r})$ es la concentración volumétrica correspondiente a la especie iónica s . Ahora, el requerimiento de equilibrio para que el potencial químico sea uniforme, viene dado por la distribución de Boltzmann, la cual dice que la concentración $n_s(\vec{r})$ de contraiones de la especie s es[4]:

$$n_s(\vec{r}) = n_s^b e^{-q_s\beta\psi(\vec{r})}, \quad (\text{B.5})$$

donde n_s^b es el valor en bulto de $n_s(\vec{r})$. Usando la ecuación anterior para $n_s(\vec{r})$ y sustituyéndola en la ecuación de Poisson (B.4), se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon}\sum_s q_s n_s^b e^{-q_s\beta\psi(\vec{r})}. \quad (\text{B.6})$$

Para potenciales pequeños, i.e. $q_s\beta\psi(\vec{r}) \ll k_B T$, se puede expandir a primer orden la exponencial anterior, lo cual lleva a la ecuación de Debye-Hückel

$$-\sum_s q_s n_s^b (-q\beta\psi(\vec{r}) + \dots) = q_s^2 \beta\psi(\vec{r}) n_s^b = \kappa^2 \psi(\vec{r}) \beta$$

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) = \kappa^2 \psi(\vec{r}). \quad (\text{B.7})$$

Un ejemplo en el cual la ecuación anterior es muy útil es el caso de un electrolito que llena el espacio interior de un cilindro cargado[1]. Para este sistema, la solución a la ecuación (B.7) establece que el potencial dentro del cilindro viene dado por:

$$\psi(\rho) = \alpha I_0(\kappa\rho), \quad (\text{B.8})$$

donde I_0 es la función Bessel modificada de orden cero. Las condiciones de la frontera en la superficie del cilindro llevan a que

$$\psi(\rho) = \frac{4\pi\sigma_c}{\varepsilon I_1(\kappa R)} I_0(\kappa\rho), \quad (\text{B.9})$$

en donde $I_1(x)$ es la función Bessel modificada de orden uno, y σ_c es la densidad de carga superficial en la cara interior del cilindro.

Como segundo ejemplo, considérese el caso de una esfera cargada rodeada de electrolito. En este caso se tiene que la solución a la ecuación de Debye-Hückel lleva a:

$$\psi(r) = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (\text{B.10})$$

Como la carga en la vecindad de la partícula se debe compensar con la carga que la rodea, entonces:

$$Q = \int_{\sigma/2}^{\infty} \rho(r) 4\pi r^2 dr = \int \varepsilon \kappa^2 \psi(r) r^2 dr = \varepsilon A \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{2}\right) e^{-\frac{\kappa\sigma}{2}} \quad (\text{B.11})$$

de donde:

$$A = \left[\frac{Q}{\varepsilon \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{2}\right)} \right] e^{\frac{\kappa\sigma}{2}}. \quad (\text{B.12})$$

con lo anterior, el potencial efectivo producido por el cuerpo cargado y por los contraiones que lo rodean es:

$$\psi(r) = \frac{Q e^{\frac{\kappa\sigma}{2}}}{\varepsilon \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{2}\right)} e^{-\frac{\kappa r}{2}}. \quad (\text{B.13})$$

en el límite en el que el tamaño de la macropartícula va a cero ($\sigma \rightarrow 0$) se obtiene el potencial generado por un ión puntual

$$\psi(r) = \left[\frac{Q}{\varepsilon} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B.14})$$

mediante el potencial (B.13), es posible determinar el potencial de interacción de un ión con una macropartícula, simplemente multiplicando ésta ecuación por la carga del ión. Para encontrar el potencial de interacción entre dos macropartículas en el bulto, el procedimiento no es tan sencillo, ya que en este caso se debe de tomar en cuenta la

contribución debida a la nube de contraiones que rodea a ambas partículas[2]. Una forma sencilla, aunque no rigurosa, de determinar el potencial de interacción entre dos macropartículas es comparando las ecuaciones (B.13) y (B.14). De la comparación, se deduce que el potencial dado en (B.13) es generado por una macropartícula que tiene una carga efectiva Q_{ef} dada por:

$$Q_{ef} = Q \left\{ \frac{e^{\frac{\kappa\sigma}{2}}}{1 + \frac{\kappa\sigma}{2}} \right\}. \quad (B.15)$$

Como a distancias grandes las partículas se ven como cargas puntuales, es razonable suponer que en este límite el potencial de interacción viene dado como el producto de la carga efectiva por el potencial, esto es,

$$\Psi(r) = Q_{ef}\psi(r) = \left\{ \frac{Q^2 e^{\kappa\sigma}}{\epsilon \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{2}\right)^2} \right\} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (B.16)$$

de los dos ejemplos anteriores, se puede ver que la ecuación de Debye-Hückel, o en forma más general, la de Poisson-Boltzmann, resulta de utilidad para estimar la forma funcional del potencial de interacción, así como la forma en que los parámetros fundamentales del sistema entran en la forma del potencial, al menos en casos sencillos, como en el caso del cilindro lleno de electrolito ó de una esfera rodeada de éste.

B.2 Bibliografía

1. Chávez-Páez, M., *Ph. D.*, in *Physics*. 1998, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí.
2. Overbeek, E.W.J.V.y.J.T.G., *Theory of the stability of lyophobic Colloids*. 1948, Amsterdam: Elsevier.
3. Medina-Noyola, D.A.M.y.M., *J. Chem. Phys.* 1980.
4. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 1992: Academic press.