

Transiciones de fase fuera del equilibrio en fluidos complejos

Octavio Manero*

ABSTRACT (Out of equilibrium phase transitions in complex fluids)

In this work, various examples of the flow of complex fluids are briefly exposed, in which an induced phase transition occurs out of the thermodynamic equilibrium under the flow strength. The imposed flow generates molecular ordering along certain directions in systems such as micellar solutions, particle suspensions, emulsions, polymer solutions, and so on. This ordering process may also produce flow-induced structures that under some conditions generate instabilities in the system. To recover the dynamic equilibrium, i.e., steady-state, the system separates in two or various phases, each one with different molecular order. This process is analogous to an equilibrium phase transition, in which the order parameter in this case is proportional to the critical velocity gradients of the system.

KEYWORDS: Complex fluids, non-equilibrium phase transitions, rheology, rheological modeling, van der Waals

Resumen

En este artículo se exponen brevemente ejemplos de flujos de fluidos complejos en los que se puede dar una transición de fase inducida por la fuerza del flujo fuera del equilibrio termodinámico. El flujo en general produce ordenamiento en ciertas direcciones de las estructuras moleculares, las cuales se pueden presentar en sistemas de micelas, suspensiones de partículas, emulsiones, soluciones poliméricas y otras. Este proceso de ordenamiento puede también producir nuevas estructuras bajo flujo que inducen inestabilidades en el sistema, de tal forma que para recuperar el "equilibrio dinámico", esto es, el régimen estacionario, el sistema se separa en dos o más fases, con diferentes grados de ordenamiento molecular. Este proceso es análogo a una transición de fase en equilibrio, en donde el parámetro de orden en este caso es proporcional a los gradientes de velocidad críticos del sistema.

Introducción

El flujo puede producir separación de fases o inducción de nuevas fases, cada una con diferente ordenamiento molecular. Las transiciones de fase fuera del equilibrio se presentan usualmente en fluidos complejos, los cuales poseen una estructura molecular cuyo ordenamiento puede variar de acuerdo con la fuerza externa producida por el flujo, de tal forma que existen estados desordenados (isotrópicos) los cuales bajo flujo pueden generar estados nemáticos (ordenados). Esta transición desorden-orden ha sido observada en cristales líquidos termotrópicos al variar la temperatura bajo condiciones de equilibrio, a la vez que en otros muchos sistemas. Sin

embargo, bajo condiciones fuera del equilibrio, o bajo flujo, también se pueden inducir fases ordenadas a partir de condiciones isotrópicas. Los mecanismos bajo los cuales se generan nuevas fases fuera del equilibrio se basan en evidencias como la reversibilidad del fenómeno, la existencia de una zona de meseta de estructura bifásica en una parte de la curva de flujo (esfuerzo-velocidad de corte), existencia de un periodo transitorio largo acompañado de oscilaciones en el esfuerzo al inicio del flujo similar a la cinética de nucleación y crecimiento de una segunda fase observada en transiciones de fase de primer orden, y a la generación de un diagrama de flujo-fase que es extraordinariamente similar al observado en los diagramas de equilibrio líquido-vapor.

En este trabajo se presentan experimentos de flujo cortante simple en régimen estacionario de varios fluidos complejos, entre los que se incluyen las soluciones de micelas gigantes y sistemas de polímeros tri-bloque, y en donde se varía la temperatura, la concentración del surfactante o del polímero. Los datos reológicos indican que la región de dos fases inducidas por flujo se vuelve más estrecha a medida que se aproxima al punto crítico fuera de equilibrio, y desaparece en este punto. Arriba de este punto (mayores temperaturas) solamente se presenta el flujo de una sola fase. Experimentos de birrefringencia bajo flujo indican que ésta es más intensa y caótica cerca del punto crítico y menos caótica a medida que se aleja de este punto. Se presenta además predicciones del modelo BMP (por Bautista-Manero-Puig) las cuales describen muy bien los datos experimentales.

Parte experimental y teórica

La figura 1 muestra la gráfica de presión en función del volumen con varias isoterms para un sistema líquido-vapor que sigue la ecuación cúbica de van der Waals. A presiones superiores al punto crítico (a) por donde pasa la isoterma crítica (33.66 °C) tenemos una sola fase vapor. Al disminuir la pre-

* Instituto de Investigaciones en Materiales.
Universidad Nacional Autónoma de México.
A. P. 70-360, 04510 México, D.F.

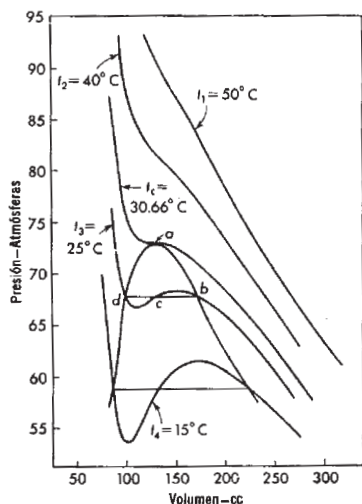


Figura 1. Isotermas del CO_2 , de acuerdo con la ecuación de van der Waals. Tomado de Maron & Prutton, *Fundamentos de Fisicoquímica*. Wiley (1958).

sión manteniendo el volumen constante, la temperatura baja a 25°C y entramos en la zona de coexistencia de dos fases (punto c). Si se mantiene la presión constante (aproximadamente a 68 atmósferas) el criterio de áreas iguales define la binodal (la meseta), cuyos extremos (puntos d y b) se encuentran en la envolvente de coexistencia de fases. Estos puntos determinan los volúmenes críticos correspondientes a las dos fases líquida y vapor, lo que determina la composiciones de ambas fases. Si se disminuye aún más la presión manteniendo el volumen constante, la temperatura de equilibrio baja a 15°C , lo cual define la siguiente binodal con sus dos volúmenes críticos.

En situaciones de flujo existen circunstancias en las cuales también se puede obtener la inducción de dos fases que coexisten dado un valor de la variable de control, análoga a la presión de equilibrio. Para probarlo, existe una celda de flujo que genera un flujo de corte simple, el cual posee un gradiente de velocidades constante a lo largo del grosor de la celda. Esta celda (se denomina de Couette, ver figura 2) consiste en dos cilindros concéntricos en medio de los cuales se encuentra el líquido de prueba. Uno de los cilindros gira a una velo-

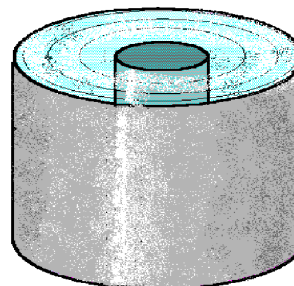


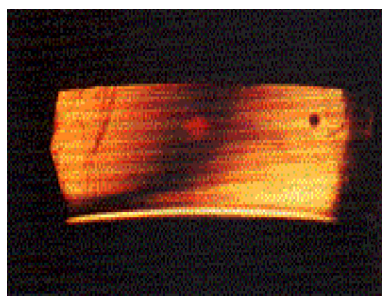
Figura 2. Celda de flujo Couette.

cidad angular constante y el otro está estático. Si la distancia entre ambos es muy pequeña, el perfil de velocidades generado es muy cercano al lineal, lo que implica que el gradiente es constante.

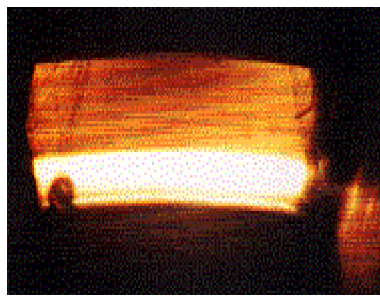
Cuando se llena la celda con un líquido complejo (por ejemplo, una solución de micelas gigantes), se observa a bajas velocidades de corte (bajas velocidades de rotación) el perfil de velocidades es constante y existe una sola fase en flujo. Si se dispone de un dispositivo óptico para observar la birrefringencia de la solución (luz láser con polarizadores) la solución aparece opaca (ver figura 3a). A medida que se incrementa la velocidad del cilindro aparecen ahora dos regiones: una opaca y otra birrefringente (ver figura 3b). A altas velocidades de corte, la región birrefringente abarca casi toda la solución (figura 3c). La zona birrefringente corresponde a la región de flujo que contiene moléculas altamente orientadas y desenredadas por la acción del flujo, mientras que la zona opaca corresponde a moléculas que no tienen una orientación determinada y se encuentran en estado isotrópico.

Lo interesante aquí es la observación de dos estados que coexisten a un mismo esfuerzo cortante (el cual es proporcional al torque). Estos estados (uno ordenado y otro desordenado) constituyen un ejemplo de la transición orden-desorden observada en varios fluidos complejos. Debido al hecho de que aparecen como "bandas" con gradientes de velocidad diferentes cada una, a este estado se le ha denominado "flujo bandeado".

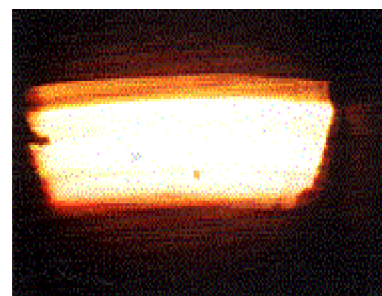
El flujo bandeado es una de las manifestaciones más inte-



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Patrones de birrefringencia en flujo en la celda de Couette (Cappelaere et al., 1997).

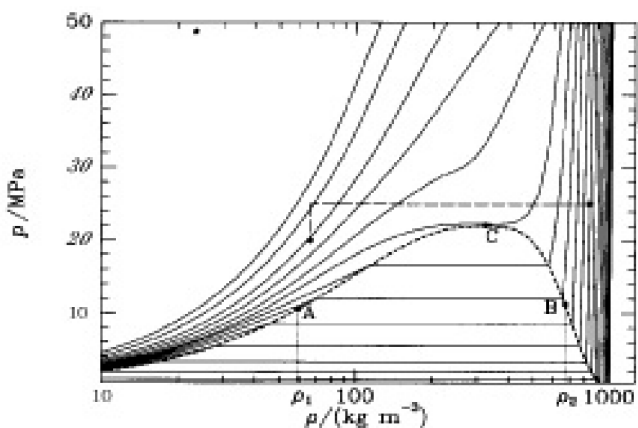


Figura 4. Gráfica de presión-densidad para varias isothermas. Mismo sistema de la figura 1.

resantes e importantes de la reología no lineal de micelas gigantes y en otros sistemas. Este fenómeno ha sido observado en los regímenes semi-diluido y concentrado y se manifiesta como una discontinuidad en la curva de flujo en donde el esfuerzo describe una meseta o valor constante entre dos velocidades de corte críticas. Para valores mayores o menores de estos puntos críticos el fluido es homogéneo y Newtoniano. Bajo ciertas condiciones de flujo se detecta una rama metaestable que aparece antes de la meseta en donde el sistema es inestable y la velocidad de corte comienza a crecer rápidamente. La meseta en el esfuerzo es una manifestación de flujo inhomogéneo, en donde subsisten "bandas" de velocidades de corte diferentes a esfuerzo constante. A una velocidad de corte aplicada entre los dos valores críticos aparecen oscilaciones en una etapa transitoria que tarda mucho tiempo en tender a su estado estacionario y, cuando lo hace, el flujo se separa en bandas de diferente velocidad de corte. Para representar este

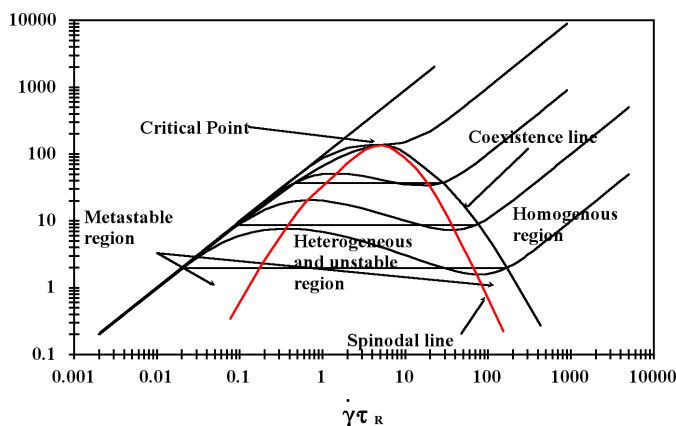


Figura 5. Gráfica de esfuerzo normalizado en función de velocidad de deformación normalizada para varias isothermas. Predicciones del modelo BMP.

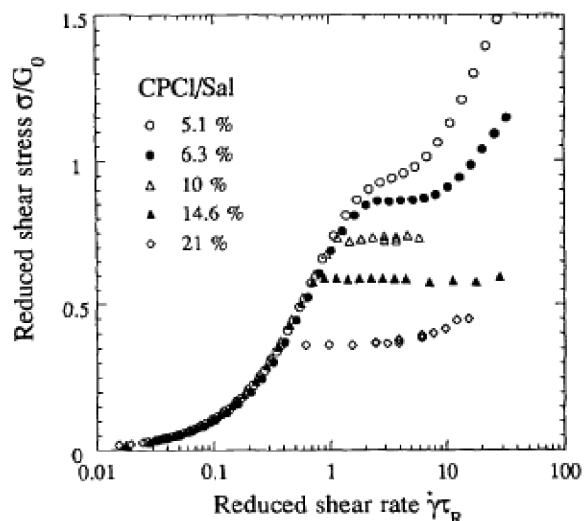


Figura 6. Curva de flujo de esfuerzo reducido en función de la velocidad de corte reducida, para varias concentraciones del surfactante. Solución micelar de cloruro de cetilpiridinio con salicilato de sodio (Berret *et al.*, 1997).

fenómeno en una curva de flujo, es necesario que la curva constitutiva sea una cúbica (sigmoide), lo opuesto a una función monótona creciente que es representativa de sistemas homogéneos (ver figura 5).

La analogía aparente entre el estado de equilibrio representado en las figuras 1 y 4 (en esta última, la presión se grafica en función de la densidad) y la curva de flujo (esfuerzo cortante en función del gradiente de velocidades) representado en la figura 5, es muy interesante. De hecho, las diferentes curvas en la figura 5 corresponden también a diferentes temperaturas.

En la figura 5 se exponen las predicciones del modelo BMP (Bautista *et al.*, 2009) las cuales concuerdan con los datos experimentales de muchos sistemas de fluidos complejos (ver figura 6). Es una ecuación cúbica del esfuerzo en función de la velocidad de corte. En la zona de bajas velocidades de corte el flujo es homogéneo de una sola fase isotrópica (que correspondería a la situación observada en la figura 3A) o a la de bajas densidades de la figura 4. A medida que la velocidad de corte aumenta dentro de la región de dos fases, el fluido se desestabiliza y se separa en dos bandas, cuyas velocidades de corte críticas se determinan por las binodales, en los extremos de la región de la meseta (figura 5). Esta situación correspondería a la observada en el figura 3B, con analogía en la región de dos fases líquido-vapor y en la binodal A-B de la figura 4. Finalmente, a elevadas velocidades de corte, el flujo es nuevamente de una fase ordenada, correspondiendo a la figura 3c y a la zona del líquido a altas densidades de la figura 4.

El mecanismo de generación de bandas más común ha sido el de una transición de fase inducida por flujo. Los argumentos que se proponen incluyen aquellos que se basan en una transición de fase fuera de equilibrio, la reproducibilidad de la

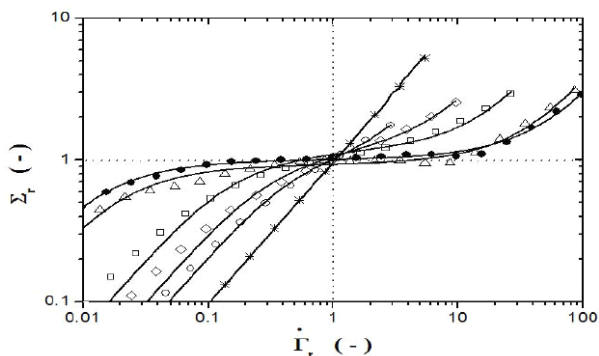


Figura 7. Esfuerzo reducido en función de la velocidad de corte reducida a varias temperaturas. Polímero tri-bloque (Pluronic (P103).

meseta en el esfuerzo, el hecho de que al inicio del flujo se observan oscilaciones en un periodo transitorio muy largo, que manifiesta elementos de cinética de nucleación y crecimiento de una segunda fase similar a los fenómenos asociados a una transición de fase de primer orden.

Finalmente, graficando datos experimentales en forma de esfuerzo reducido (normalizado con respecto al esfuerzo en el punto crítico) en función de la velocidad de corte reducida, obtenemos curvas que recuerdan aquellas de la transición ferromagnética (figura 7).

Conclusiones

En este trabajo se han expuesto las analogías que existen entre los sistemas en equilibrio en los que se modela su compor-

tamiento por medio de la ecuación de van der Waals, y los sistemas fuera de equilibrio en los que se produce una fase nueva inducida por flujo. Esta analogía también puede existir entre los sistemas de fluidos complejos bajo flujo y los sistemas en los que se expone la transición ferromagnética. Se ha mencionado también que el flujo bandedo es un ejemplo de transición de fase inducida por flujo, cuyo comportamiento reológico se puede describir por medio de un modelo (BMP) que genera diagramas de flujo semejantes a los de van der Waals. Las predicciones incluyen a las curvas de coexistencia de fases, las binodales, la curva espinodal y el punto crítico, en un diagrama de la curva de flujo a varias temperaturas.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del proyecto 100195 de CONACyT.

Referencias

- Bautista, F., Muñoz, M., Castillo-Tejas, J., Pérez-López, J., Puig, J. E., Manero, O., Critical phenomenon analysis of shear-banding flow in polymer-like micellar solutions. 1. Theoretical Approach, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 16101-16109, 2009.
- Berret, J.-F. Porte, G., Decruppe, J. P. Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles: a master dynamic phase diagram, *Phys Rev. E*, **55**, 1668-1676, 1997.
- Cappelaere, E., Berret, J.-F., Decruppe, J. P., Cressely, R., Lindler, P., Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charge micellar system: evidence of a shear-induced phase transition, *Phys. Rev. E*, **56**, 1869-1878, 1997.