

BIRREFRIGENCIA ELECTRICA EN MICROEMULSIONES DE 5 COMPONENTES W/O

M.Bisceglia, E.Acosta, B.Ginzberg y D.H.Kurlat

*Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires,
Paseo Colón 850, 1063 Buenos Aires.*

Se realizaron mediciones del efecto Kerr estático y dinámico en microemulsiones de 5 componentes (W/O). Se determinaron la constante de Kerr (B) y el tiempo de relajación medio ($\langle\tau\rangle$) en función de la fracción de agua dispersa en la microemulsión (ϕ). Se relaciona al efecto Kerr con la deformación de las gotas producida por la aplicación del campo eléctrico. Se realiza una estimación del módulo de elasticidad (μ), de la curvatura espontánea (C_0) y de la dispersión del volumen de las gotas.

INTRODUCCION

Si se crea una asimetría en un medio líquido originalmente isotropo - ya sea aplicando un campo externo o haciéndolo fluir en una determinada dirección - se puede observar la aparición de birrefringencia óptica. En particular, cuando la muestra es polarizada por un campo eléctrico, el fenómeno se denomina efecto Kerr. La diferencia entre los índices de refracción en las direcciones paralela (n_{\parallel}) y perpendicular (n_{\perp}) al campo aplicado se expresa como:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \lambda B E^2 \quad (1)$$

siendo λ = longitud de onda de la radiación incidente; B = constante de Kerr; E = campo eléctrico aplicado.

Usualmente el efecto Kerr ha sido explicado admitiendo que el medio posee estructuras anisótropas en suspensión. En ausencia de campo eléctrico la agitación hace que estas estructuras no tengan ninguna orientación preferencial, pero la presencia del campo las orienta en una dirección definida, originándose así la birrefringencia. Ahora bien, las medidas del efecto Kerr deben ser realizadas en líquidos de muy baja conductividad, a fin de minimizar los efectos electroforéticos. Las microemulsiones W/O (o "superiores") gozan de esta propiedad. Sin embargo el hecho que caracteriza a este tipo de microemulsiones es que (para bajas concentraciones de aceite en agua) están descritas como grupos de gotitas de agua (aproximadamente) esféricas rodeadas por surfactante y (eventualmente) cosurfactante, inmersas en hidro-

carburo¹.

Se plantea así el problema de explicar la aparición del efecto Kerr en un medio donde la estructura distintiva antes de la aplicación del campo eléctrico es no anisótropa. Si bien se han planteado diversas hipótesis para poder explicar la aparición del efecto Kerr en microemulsiones, se trata de una cuestión todavía abierta.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

A.Efecto Kerr estático.

Tanto los resultados como la técnica experimental utilizada han sido descriptos en una comunicación anterior². En esta comunicación nos limitaremos a explicar los resultados obtenidos.

Como hemos mencionado anteriormente aplicando un campo eléctrico externo, la microemulsión se comporta como un cristal uniaxial cuyo eje óptico se encuentra en la dirección del campo aplicado.

Nuestra hipótesis básica consiste en suponer que cada gotita esférica dispersa en el hidrocarburo es deformada bajo la acción de E y adopta una forma elipsoidal, con el eje mayor de cada elipsoide paralelo al campo eléctrico. En consecuencia, la deformación de las gotitas origina una anisotropía de forma ("birrefringencia de forma").

Bragg y Pippard³ han calculado la birrefringencia para un sistema de elipsoides de permitividad ϵ_2 , inmersos en un medio de permitividad ϵ_1 . Llamaremos ϕ a la fracción en volumen que ocupan los elipsoides. Es conocido que la presencia del elipsoide equivale a un momento dipolar

eléctrico:

$$P = \frac{V (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{1 + \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right] L} \quad (2)$$

En consecuencia, la constante dieléctrica de la mezcla es:

$$\epsilon_{a,b} = \epsilon_1 + \frac{\phi (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 + \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right] L_{a,b}} \quad (3)$$

donde $L_{a,b}$ es el factor de despolarización

$$L_a = \frac{1 - e^2}{2 e^3} \left[\ln \frac{(1-e)}{(1+e)} - 2 e \right] \quad (4)$$

y $2L_b + L_a = 1$. Si $e \ll 1$:

$$L_a = \frac{1}{3} - \frac{2}{15} e^2 \quad (5)$$

siendo a el eje mayor del elipsoide, b el menor y e la excentricidad del elipsoide. Para una mayor concentración de las gotitas, los autores citados han obtenido la siguiente expresión:

$$\epsilon_{a,b} = \epsilon_1 + \frac{\phi (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{1 + (1 - \phi) \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right] L_{a,b}} \quad (6)$$

Para poder calcular el índice de refracción del sistema de elipsoides hacemos la aproximación, $\epsilon/\epsilon_0 \cong n^2$. Por lo tanto:

$$n_{a,b}^2 = n_1^2 + \frac{\phi (n_2^2 - n_1^2)}{1 + (1 - \phi) \left[\frac{n_2^2}{n_1^2} - 1 \right] L_{a,b}} \quad (7)$$

siendo n_1, n_2 los índices de refracción del elipsoide y del medio que lo rodea, respectivamente; $L_{a,b}$ es el factor de despolarización en la dirección del eje a, b y $n_{a,b}$ el índice de refracción en la dirección a, b .

Es interesante señalar que la fórmula precedente

no ha sido aplicada en los trabajos que han analizado este problema. En lugar de ello, los autores han preferido usar la fórmula de Lorentz-Lorentz:

$$\frac{n_\alpha^2 - n_1^2}{n_\alpha^2 - 2 n_1^2} = \frac{1}{3 n_1^2} \alpha_{opt,\alpha} N \quad (8)$$

($\alpha = a, b$; N es el número de gotas por unidad de volumen y $\alpha_{opt,\alpha}$ es la polarización en la dirección α).

Se puede observar que la aproximación de Bragg y Pippard es válida aún para estructuras cilíndricas y laminares, para cualquier rango de concentración.

Posiblemente la ecuación (8) es aún una buena aproximación para todo ϕ si la relación ϵ_2/ϵ_1 no es muy grande. Por otra parte, la ecuación (7) se reduce a (8) para $L_{a,b} = 1/3$.

En la práctica $e \ll 1$ por lo que $n_a \approx n_b$. Por consiguiente $n_a + n_b \approx 2n$, siendo n el índice de refracción de la mezcla. Si caracterizamos al fenómeno de birrefringencia como $\Delta n = n_a - n_b$ y llamando $K = (1 - \phi) (n_2/n_1)^2 - 1$, tendremos:

$$\Delta n \cong \frac{\phi (n_2^2 - n_1^2)}{2 n} \left[\frac{1}{1 + KL_a} - \frac{1}{1 + KL_b} \right] \quad (9)$$

A fin de poder correlacionar nuestros datos experimentales con la teoría anteriormente explicada es necesario conocer el valor de la excentricidad. Nosotros utilizaremos el valor calculado por Van der Linden et al⁴, dado que estos autores han estudiado específicamente el caso de las microemulsiones.

Para ello consideran que la energía de deformación de las gotas, U , está constituida por tres términos: U_E (energía de origen electrostático); U_C (energía de flexión) y U_γ (energía de superficie).

$$U = U_E + U_C + U_\gamma \quad (10)$$

donde

$$U_E = - \alpha E^2 / 2 \quad (11)$$

$$U_C = \mu k T \int ds (C - C_0)^2 \quad (12)$$

$$U_\gamma = \int \gamma ds \quad (13)$$

siendo α la polarizabilidad de las gotas en la dirección del campo, μ el módulo de flexión, kT la energía térmica, C la curvatura media, $C_0 = 2/R_0$ la curvatura espontánea (R_0 es el radio natural de curvatura) y γ la tensión interfacial entre las gotas y el medio que las rodea.

Determinar el valor de la tensión interfacial es una cuestión todavía no resuelta. Comunmente es considerada como muy pequeña. Nosotros supondremos $\gamma \approx 0$, y por lo tanto $U_\gamma = 0$. En su trabajo Van der Linden, encuentra que la polarizabilidad paralela a la elongación es:

$$\begin{aligned} \alpha = & (4/3) \pi R^3 (\epsilon_w - \epsilon_0) \left[\frac{3 \epsilon_0}{\epsilon_w + 2 \epsilon_0} \right] \cdot \\ & \cdot \left(1 + (2/5) e^2 \left[\frac{\epsilon_w - \epsilon_0}{\epsilon_w + 2 \epsilon_0} \right] \right) + \\ & + (4/3) \pi R^2 D_\epsilon \left[\frac{3 \epsilon_0}{\epsilon_w + 2 \epsilon_0} \right] \cdot \quad (14) \\ & \cdot \left\{ \epsilon_w^2 (\epsilon_0^{-1} - \epsilon_\beta^{-1}) \left[1 + \frac{4}{15} c^2 \left[\frac{\epsilon_w - 7 \epsilon_0}{\epsilon_w + 2 \epsilon_0} \right] \right] + \right. \\ & \left. + 2(\epsilon_\gamma - \epsilon_0) \left[1 + \frac{4}{15} c^2 \left[\frac{4 \epsilon_w - \epsilon_0}{\epsilon_w + 2 \epsilon_0} \right] \right] \right\} \end{aligned}$$

R es el radio de la gota: ϵ_w , ϵ_0 son las permitividades del agua y del medio continuo respectivamente; D_ϵ es la longitud de la cabeza polar y ϵ_β , ϵ_γ son constantes de permitividad del surfactante.

La energía de curvatura se obtiene desarrollando la ecuación 14 hasta el 4° grado en la excentricidad:

$$\begin{aligned} U_c = & 16\pi\mu kT \left\{ 1 + \frac{2}{15} e^4 + RC_0 \left[1 + \frac{2}{15} e^4 \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} R^2 C_0 \left[1 + \frac{2}{45} e^4 \right] \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

Minimizando U con respecto a la excentricidad,

$\partial U / \partial c = 0$, obtenemos:

$$\begin{aligned} e^2 = & \frac{9\epsilon_0 E^2}{4kT\mu} \left\{ \frac{R^3 (\epsilon_w - \epsilon_0)^2}{(12 + 4RC_0 + R^2 C_0^2)(\epsilon_w + 2\epsilon_0)} + \right. \\ & \left. + \frac{2\epsilon_0 R^2 D_\epsilon}{(\epsilon_w + 2\epsilon_0)} \cdot \right. \quad (16) \\ & \left. \cdot \frac{[\epsilon_w^2 (\epsilon_\gamma^{-1} - \epsilon_\beta^{-1})(\epsilon_w - 7\epsilon_0) + 2(\epsilon_\gamma - \epsilon_0)(4\epsilon_w - \epsilon_0)]}{(12 + 4RC_0 + R^2 C_0^2)(\epsilon_w + 2\epsilon_0)} \right\} \end{aligned}$$

En este caso, hemos despreciado el segundo término en la ecuación precedente dado que $D_\epsilon \ll R$ ($D_\epsilon \approx 10 \text{ \AA}$ y $R \approx 100 \text{ \AA}$). Consecuentemente, el conocimiento de ϵ_β y ϵ_γ no es importante. Luego:

$$e^2 = \frac{9\epsilon_0 E^2}{4kT\mu} \cdot \frac{R^3 (\epsilon_w - \epsilon_0)^2}{(12 + 4RC_0 + R^2 C_0^2)(\epsilon_w + 2\epsilon_0)} \quad (17)$$

Se puede ver, utilizando la ecuación 18, que la deformación de las gotas es la causa de la birrefringencia. Por lo tanto, la señal será siempre positiva. Si el término D_ϵ en la ecuación 16 no es despreciado, la teoría específica que para pequeños radios, la birrefringencia podría ser negativa, pero valores $B < 0$ no han sido observados.

A fin de estimar el radio de la gota supondremos que todo el surfactante se encuentra sobre la superficie de las gotas. Conociendo el área de la sección transversal del grupo SO_3^- , es posible relacionar el área del surfactante con respecto a la gota. Despreciando el volumen total del radical SO_3^- con respecto al volumen de la gota llegamos a la siguiente relación:

$$A = N_s A_s = N 4\pi R^2 \quad (18)$$

y

$$R = 3\phi / A \quad (19)$$

donde: A es el área total de las gotas por m^3 , N_s es el número de moléculas de surfactante por m^3 y A_s es el área transversal por molécula.

Si definimos el parámetro adimensional:

$$\chi = \frac{C_0 \phi}{A} \quad (20)$$

usando (5),(17), (19) y (20) en (9) se deduce que la birrefringencia es:

$$\Delta n = \frac{81 \epsilon_0 E^2 \chi^3 (\epsilon_w - \epsilon_0)^2}{16 kT\mu S_0^3 (1+\chi+0.75\chi^2)(\epsilon_1+2\epsilon_0)^2} \quad (21)$$

y en consecuencia:

$$B = \Delta n / \lambda E^2 = \frac{81 \epsilon_0 \chi^3 (\epsilon_w - \epsilon_0)^2}{16 kT\mu \lambda C_0^3 (1+\chi+0.75\chi^2)(\epsilon_1+2\epsilon_0)^2} \quad (22)$$

A partir de esta ecuación podemos calcular los valores de μ y C_0 .

Hemos calculado μ y C_0 ajustando los valores experimentales obtenidos por nosotros con los valores teóricos que prevé la ecuación 2(3).

En la figura I, los valores experimentales de B se comparan con la curva teórica obtenida por el procedimiento indicado.

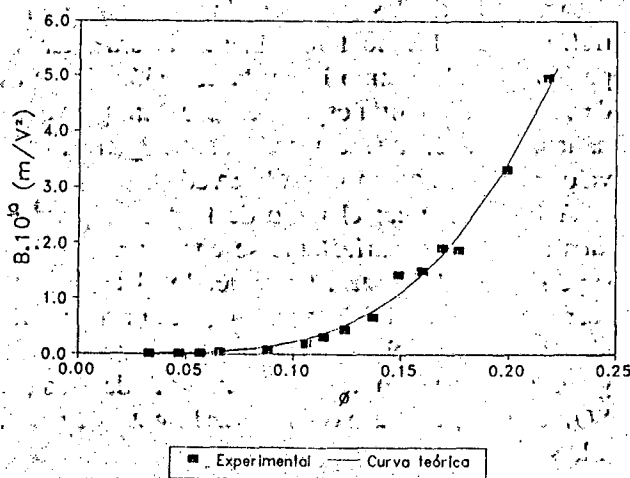


Figura 1: Variación de la constante de Kerr, B, en función de la fracción en volumen de agua dispersa en la microemulsión (ϕ).

Es importante recalcar que hemos supuesto que μ y C_0 no dependen de ϕ . Los valores así obtenidos son $\mu = 0.134$ and $C_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Estos valores están cualitativamente de acuerdo con lo que

predicen las teorías sobre microemulsiones^{5,6}.

B. Efecto Kerr Dinámico.

Si suponemos que el sistema se mantiene no muy alejado del estado de equilibrio, la relajación de un sistema monodisperso sigue una ley de decaimiento exponencial:

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (23)$$

donde Δn_0 es el valor del estado estacionario y τ es el tiempo de relajación.

Para bajas concentraciones y suponiendo que el sistema es multidisperso vale:

$$\Delta n(t) = \sum_i \Delta n_{0i} e^{-t/\tau_i} \quad (24)$$

(i especifica cada tipo de gota). Supondremos que el tiempo de relajación de las gotas cambia de manera continua, siguiendo una distribución gaussiana:

$$\frac{\Delta n(t)}{\Delta n(0)} = \frac{1}{[2\pi]^{0.5}\sigma} \int \exp\left(-\frac{(\tau-\langle\tau\rangle)^2}{2\sigma^2}\right) e^{-t/\tau} d\tau \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle\tau\rangle &= \sum_i \frac{\Delta n_{0i}}{\Delta n_0} \tau_i = \sum_i \frac{\Delta n_{0i}}{\Delta n_0} \int_0^\infty \exp(-t/\tau_i) dt = \\ &= \int_0^\infty dt \sum_i \frac{\Delta n_{0i}}{\Delta n_0} \exp(-t/\tau_i) = \frac{1}{\Delta n_0} \int_0^\infty \Delta n(t) dt \end{aligned} \quad (26)$$

El tiempo de relajación medio $\langle\tau\rangle$ y la dispersión media σ pueden ser ajustados utilizando la curva de relajación.

Como se ve en la figura II, $\langle\tau\rangle$ y $\langle V\rangle$ están relacionados por la ecuación:

$$\langle\tau\rangle \equiv a \langle V\rangle + \tau_0$$

Por lo tanto:

$$\sigma_v = \frac{\sigma}{a} = \sigma \frac{\langle V\rangle}{\langle\tau\rangle} \quad (27)$$

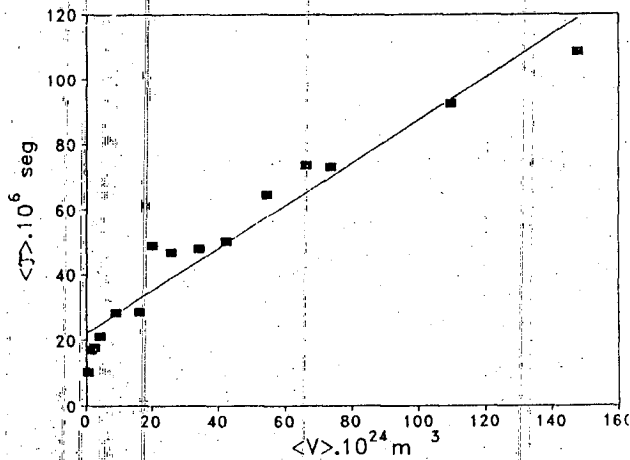


Figura 2: Variación del tiempo de relajación medio ($\langle\tau\rangle$), en función del volumen medio de las gotas ($\langle V \rangle$):

Van der Linden ha obtenido una expresión para la dispersión cuadrática media del radio de la gota:

$$\langle\delta R^2\rangle = - \frac{R^2 kT}{4\pi [\mu kT(R^2 C_0^2 + 4RC_0) + 2\gamma R^2]} \quad (29)$$

$\gamma \cong 0$, por lo tanto:

$$\langle\delta R^2\rangle = - \frac{R^2}{4\pi\mu(R^2 C_0^2 + 4RC_0)} \quad (30)$$

De la ecuación 30 hemos calculado los valores de μ para cada concentración. El valor medio es $\langle\mu\rangle=0,206$. Vemos que no hay coincidencia entre los valores estático y dinámico. No obstante el orden de magnitud es similar.

CONCLUSIONES

Finalmente, queremos hacer notar que este análisis es estrictamente válido cuando las estructuras son esféricas. Por otra parte, alrededor de $\phi \cong 0.120$, B crece bruscamente. Ahora bien, con el aumento en la concentración de agua, comienzan a aparecer "clusters" en el hidrocarburo. Dado que la formación de estas estructuras es progresiva, es difícil determinar cuando agregados de este tipo llegan a ser importantes. En nuestro caso suponemos que para $0.12 \leq \phi \leq 0.14$ comienzan a formarse "clusters" como puede ser

deducido de las curvas de conductividad (figura

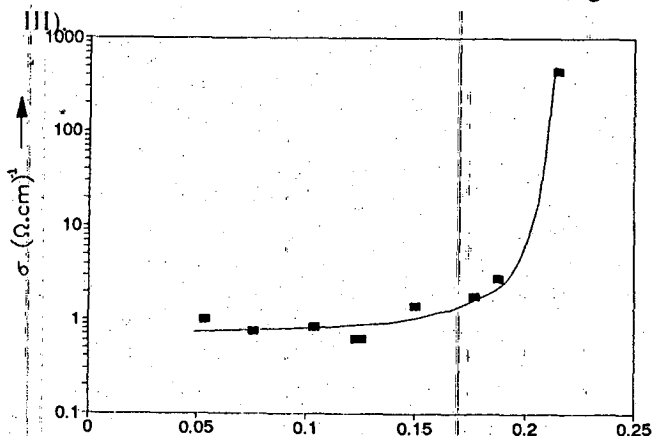


Figura 3: Variación de la conductividad eléctrica (σ) en función de la fracción en volumen de agua dispersa en la microemulsión (ϕ).

REFERENCIAS

1. L.M.Prince. "Microemulsions: Theory and Practice". L.M.Prince (ed) Academic Press, Inc 1977.
2. M.Bisceblia, J.P.Cheret, D.H.Kurlat y B.Ginzberg. Anales AFA 1989. Vol 1. 305.
3. W.L.Bragg and A.B.Pippard. Acta Cryst. (1953). 6, 865.
4. E.van der Linden. Thesis. Leiden, 1990.
5. P.G.De Gennes and C.Taupin. J.Phys.Chem., 1982,86.
6. W.Helfrich, Phys. Lett. 43A, 409 (1973).