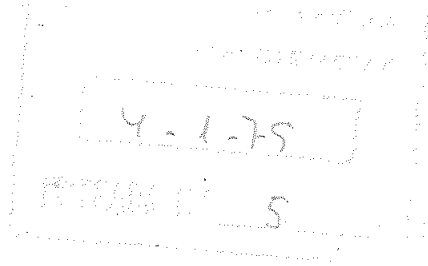


120667070



COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS SISTEMAS ALQUIL-
ÉTER-SULFATO SÓDICO TÉCNICO / AGUA Y SU INTERPRE-
TACIÓN MEDIANTE EL ESTUDIO DE SU TEXTURA MICROS-
CÓPICA.

7/1/58

MEMORIA que presenta José María
Garrido Romero, Licenciado en
Ciencias, Sección de Químicas,
para aspirar al Grado de Doctor
en Ciencias Químicas.

Sevilla, Diciembre de 1.978

Fdo. José María Garrido Romero

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Sevilla (Universidad de Sevilla), siendo dirigida por los Profesores Dr. D. Vicente Flores Luque (Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Cádiz) y Dr. D. Carlos Gómez Herrera (Profesor de Investigación del C.S.I.C. en el Instituto de la Grasa y sus Derivados), y apadrinada por el Profesor Dr. D. Juan Martínez Moreno (Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Sevilla).

Sevilla, Diciembre 1.978

PONENTE

DIRECTORES





A los Profesores Doctores Flores Luque y Gómez Herrera por su dirección y constante estímulo en la realización de la presente Memoria, al Profesor Doctor Martínez Moreno por sus valiosas sugerencias y por apadrinar la presentación de esta Tesis Doctoral, al Doctor Bernier Herrera, Jefe del Departamento de Microscopía Electrónica del Instituto de Seguridad e Higiene en el Trabajo, por su colaboración en la obtención de las microfotografías, a la Srta. Elena Soria del Hoyo por su ayuda en la realización de las gráficas de la presente Memoria, a la firma HOECHST IBÉRICA S.A. por su colaboración al facilitar los productos usados en la presente Tesis Doctoral, así como a los compañeros del Departamento de Química Técnica por su constante apoyo y colaboración.

A todos, mi más sincero agradecimiento.

ÍNDICE

1.0.- INTRODUCCIÓN.	8
2.0.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	12
2.1.- Agentes de superficie	13
2.1.1.- Definición.	13
2.1.2.- Propiedades generales	13
2.1.3.- Clasificación	15
2.1.4.- Propiedades prácticas	16
2.1.5.- Aplicaciones.	16
2.1.6.- Obtención de alquil-éter-sulfa tos	19
2.2.- Reología.	22
2.2.1.- Introducción.	22
2.2.2.- Fundamentos	23
2.2.3.- Fluidos newtonianos	25
2.2.4.- Fluidos no newtonianos.	26
2.2.4.1.- Fluidos no newtonia nos tipo A.	27
2.2.4.2.- Fluidos no newtonia nos tipo B.	33
2.2.4.3.- Fluidos no newtonia nos tipo C.	36
2.2.5.- Tipos de viscosímetros.	37
2.2.5.1.- Teoría de los visco símetros.	38
2.3.- Fases mesomorfas.	42
2.3.1.- Mesofases formadas por compues tos no anfifílicos.	43
2.3.1.1.- Fase esméctica.	43
2.3.1.2.- Fase nemática	49
2.3.1.3.- Modificación colesté rica.	51
2.3.2.- Mesofases formadas por compues tos anfifílicos	52

	<u>Página</u>
2.3.2.1.- Mesofases de tipo hexagonal	54
2.3.2.2.- Mesofases de tipo laminar	55
2.3.2.3.- Mesofases de tipo cúbico.	56
2.3.2.4.- Fase "gel".	57
2.3.3.- Teoría R.	58
2.3.4.- Secuencia de mesofases en sistemas anfifílicos	62
2.4.- Estudio óptico con el microscopio polarizador	67
2.4.1.- Introducción.	67
2.4.2.- Descripción del microscopio polarizador	68
2.4.3.- Efecto de las mesofases liotrópicas sobre la luz incidente	69
2.5.- El agua en disoluciones de agentes de superficie	70
3.0.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES	72
3.1.- Descripción del producto utilizado.	73
3.2.- Preparación de las muestras	74
3.3.- Determinaciones experimentales.	75
3.3.1.- Determinación de la densidad.	75
3.3.2.- Determinación del índice de refracción y de la refracción específica	76
3.3.3.- Determinación de la viscosidad	77
3.3.4.- Estudio óptico.	87
4.0.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	89
4.1.- Determinaciones con el viscosímetro rotatorio	90

4.2.- Representación de los diagramas reológicos de las distintas muestras a 20 °C, acompañados de las microfotografías correspondientes a la misma temperatura.	106
4.3.- Determinaciones realizadas en las muestras de carácter newtoniano	122
5.0.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	128
5.1.- Estudio de las muestras de comportamiento no newtoniano	129
5.1.1.- Estudio reológico.	129
5.1.2.- Estudio óptico	141
5.1.3.- Estudio comparativo reológico- óptico	142
5.1.4.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y τ_3 del modelo ideal con la temperatura.	145
5.1.5.- Estudio de la densidad y de la refracción específica.	145
5.2.- Estudio de las muestras de comportamiento newtoniano.	149
5.3.- Discusión de resultados en base a la progresiva hidratación del producto original	150
6.0.- CONCLUSIONES	154
7.0.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

1.0.- INTRODUCCIÓN

En una comunicación científica publicada en *Grasas y Aceites*, 1977, 28, 247-253, se daba cuenta del inicio, en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Sevilla, de un plan de investigación para estudiar las variaciones del comportamiento reológico que provoca, en una disolución concentrada de alquil-éter-sulfato sódico técnico, un proceso de dilución con agua.

El cambio de comportamiento reológico conlleva, según se deduce de la bibliografía consultada, la formación de unas estructuras determinadas, denominadas mesofases o cristales líquidos, de muy distintas propiedades reológicas hasta alcanzar una disolución isótropa.

Asimismo, hay que destacar la importancia creciente que presentan las aplicaciones industriales, sobre todo las cosméticas, de los alquil-éter-sulfatos sódicos técnicos, y las dificultades que se encuentran al diluir los sistemas de alta concentración en materia activa hasta alcanzar las concentraciones que habitualmente se utilizan en las formulaciones comerciales.

Estos hechos son los que sirvieron de base para plantear la presente Tesis Doctoral.

Para realizar el trabajo experimental se partió de un producto comercial de alta concentración en materia activa (superior al 70 % en peso) y se fue reduciendo su concentración por dilución. De esta forma se prepararon sistemas que diferían entre sí en sólo 2,5% en peso de materia activa y se llegó hasta una concentración del 10% en peso.

En todos los sistemas preparados se ha estudiado el comportamiento reológico a distintas temperaturas, encontrando unas variaciones tan significativas, al variar

la concentración, que solamente se pueden atribuir a la existencia de estructuras muy distintas entre sí. Por ello fue necesario recurrir a un estudio microfotográfico con luz polarizada, a 20 °C, con el propósito de identificar cada una de las posibles estructuras previstas en función de los resultados aportados por el estudio reológico.

Desde el punto de vista reológico se ha podido poner de manifiesto lo siguiente:

- A.- Desde el producto original hasta el sistema que contiene el 35,0 % en peso de materia activa, las disoluciones preparadas presentan un comportamiento reológico no newtoniano.
- B.- El sistema que contiene un 32,5 % de materia activa es bifásico, formado por una suspensión de flóculos en una fase acuosa continua.
- C.- Los sistemas de concentración comprendida entre 30,0 y 27,5 % de materia activa, presentan un comportamiento newtoniano que podría calificarse como "térmicamente anormal", pues presentan un máximo de viscosidad para una temperatura del orden de 10-15°C.
- D.- Los sistemas de concentración 25,0 % e inferiores presentan un comportamiento newtoniano "térmicamente normal", pues su viscosidad disminuye al aumentar la temperatura.

Desde el punto de vista microfotográfico hay que destacar que todos los sistemas newtonianos son transparentes a la luz polarizada, en tanto que los sistemas de comportamiento no newtoniano presentan una estructura determinada, de acuerdo con su concentración, que puede ser puesta de manifiesto. Por ello conviene destacar lo siguiente:

- A.- Los sistemas de concentración 70,0 y 67,5 % presentan

una estructura caracterizada como "fase laminar G".

B.- Los sistemas de concentración 65,0 y 62,5 % presentan una estructura caracterizada como "fase hexagonal M_1 ".

C.- Los sistemas de concentración 60,0 y 35,0 % presentan una estructura caracterizada como un "gel".

D.- Los sistemas de concentración comprendida entre 57,5 y 37,5 % presentan una estructura caracterizada como un "coagel".

E.- Los sistemas de concentración inferior al 30,0 %, que se han calificado como transparentes a la luz polarizada, son disoluciones micelares y por tanto isotropas.

Como consideración final de la presente Tesis Doctoral se presenta una hipótesis acerca de la hidratación de un alquil-éter-sulfato, en función de la cual es factible establecer los distintos tipos de mesofases que presenta el sistema según el grado de dilución efectuado.

2.0.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1.- AGENTES DE SUPERFICIE.-

2.1.1.- Definición.-

Agente de superficie es un compuesto químico que disuelto en un líquido es adsorbido preferentemente en una interfaz, lo que determina un conjunto de propiedades físico-químicas de interés práctico-(1).

La molécula de agente de superficie contiene al menos una agrupación de tipo liófilo y un radical liófilo.

2.1.2.- Propiedades generales.-

La propiedad fundamental de las disoluciones de agentes de superficie es la adsorción preferente de este agente en la superficie. Esto significa que la concentración de agente de superficie es mayor en la interfaz que en el seno de la disolución. Esta adsorción preferente da lugar a dos tipos de efectos distintos:

- Disminución de la tensión interfacial.
- Estabilización de la interfaz por formación de capas adsorbidas que se oponen mecánicamente a la disminución de la interfaz y a su desaparición.

Las propiedades de las disoluciones acuosas de los agentes de superficie están determinadas por su estructura, siendo la característica fundamental la anfifilia, es decir, la presencia en la molécula de dos agrupaciones de carácter opuesto en cuanto a solubilidad:

- Un grupo de carácter hidrófilo.
- Un grupo de carácter hidrófobo.

Esta propiedad es el nexo común a todos los agentes de superficie. En lo sucesivo y mientras no se indique lo contrario se considerarán solamente disoluciones acuosas.

Cuando un agente de superficie se va disolviendo en agua, se establece un equilibrio entre sustancia adsorbida en la interfase y sustancia que pasa al seno de la disolución.

Al ir aumentando la concentración de agente de superficie llega un momento en el cual la interfase queda saturada. Se produce entonces una variación brusca de las propiedades de la disolución (2). La concentración de agente de superficie para la cual se produce esta variación se denomina concentración micelar crítica.

Posteriores aumentos de concentración hacen pasar las moléculas de agente de superficie en su totalidad (dada la saturación de la interfase) al seno de la disolución, en tal forma que se agrupan entre sí con la parte hidrófoba hacia el interior del conjunto y el resto hidrófilo hacia el exterior. Estas agrupaciones se denominan micelas.

Superada la concentración micelar crítica, según Hartley (3), se dan micelas de tipo esférico. Ulteriores aumentos de la concentración producen más micelas dado que el volumen de éstas es una constante para cada agente de superficie.

Harkins, considera micelas en forma de disco basándose en estudios de difracción de rayos X, estando formados los discos por una doble capa de moléculas o iones enfrentados por la cadena hidrófoba.

Mediante una serie de datos tomados de ensayos de difracción de la luz y consideraciones termodinámicas, Debye y Anaker (4), han considerado una nueva forma cilíndrica, diferenciándose de la de forma de disco de Harkins en que la superficie lateral del cilindro está tapizada de radicales hidrófilos, mientras que los restos hidrófobos miran hacia el eje del cilindro.

Estudios realizados en esta última década (5,6,7,8,9,10,11), prevén que no es necesario un orden completo en la micela (ordenación cuasicristalina), ni el desorden total (estado líquido), con lo cual se permiten unas interpretaciones eclécticas cuyo primer paso sería lo que se ha convenido en llamar "micela esferoidal".

Para una determinada concentración de agente de superficie, inferior a la de saturación, la disolución deja de ser un líquido isótropo, pasando a ser un sistema anisótropo. Se caracteriza este sistema por un ordenamiento molecular en tal forma que las moléculas de agente de superficie se colocan paralelas entre sí mientras que el agua se agrupa hacia los radicales hidrófilos.

Una propiedad característica de este sistema es la birrefringencia, al igual que los sólidos cristalinos, mientras que, por otro lado, goza de las propiedades de los líquidos, es decir, es un estado intermedio entre el sólido y el líquido. A este tipo de sistemas se les denomina "fases mesomorfas".

2.1.3.- Clasificación.-

Debido a la enorme diversidad de productos químicos que presentan propiedades de agente de superficie y a la creciente complejidad de estos productos, se comprende la necesidad de una clasificación (12, 13).

Atendiendo a su estructura, y aunque no sea posible reconstruir su fórmula exacta ni distinguir entre miembros de la misma familia, A.F.N.O.R. publicó en Abril de 1.969 una norma homologada (N.F.T. 73050) en base a la posible solución de este problema.

Si se atiende al carácter iónico la clasificación sería:

- No iónicos.- Al disolverse en agua no se generan iones.
- Catiónicos.- Al solubilizarse en agua se generan iones positivos que actúan como agentes de superficie.
- Aniónicos.- La disolución en agua produce iones negativos responsables de la actividad superficial.
- Anfolitos.- Son agentes de superficie que, dependiendo de las condiciones del medio, se ionizan, produciendo iones positivos o negativos.

2.1.4.- Propiedades prácticas.-

- Mojado.- Es la facilidad de extensión y penetración de un líquido sobre un sustrato determinado.
- Dispersión.- Facilidad para mantener en suspensión partículas sólidas o fluidas.
- Emulsificación.- Dispersión de gotitas de un líquido en otro no miscible con él.
- Detergencia.- Aptitud por parte del detergente para eliminar suciedades de una superficie sólida.
- Espumación.- Mayor o menor facilidad para producir espuma.
- Biodegradabilidad.- Aptitud por parte del agente de superficie para ser destruido paulatinamente por seres vivos.

2.1.5.- Aplicaciones.-

En los últimos años se ha puesto de manifiesto un aumento creciente de los detergentes sintéticos frente a un ligero descenso del consumo de jabones (14). Estos aumentos van ligados directamente al progresivo desarrollo industrial y a la mejora del índice de vida.

Los factores fundamentales que motivaron los cambios en los últimos años y que condicionarán un futuro próximo

se pueden resumir por orden de importancia de la siguiente manera (15):

- A.- Medio ambiente y sanidad.
 - a.- Biodegradabilidad.
 - b.- Contenido en fosfatos.
 - c.- Seguridad.
- B.- Mercado-demanda de consumo.
 - a.- Productos líquidos y productos en polvo para lavadoras.
 - b.- Productos para lavado en frío.
 - c.- Aumento de fibras sintéticas.
- C.- Económico.
 - a.- Coste de materias primas básicas.
 - b.- Coste de fabricación de productos intermedios.

Estos factores pueden alterar apreciablemente el consumo relativo de los diferentes tipos de ingredientes activos en el futuro. Los etoxilados de alcoholes lineales y los alquil-éter-sulfatos, parece ser que van a aumentar muy rápidamente, ello se debe a una serie de factores tales como:

- Mayor tolerancia al agua dura.
- Alto rendimiento como detergentes.
- Excelente biodegradabilidad.
- Aumento de productos líquidos de alto contenido en materia activa sin secuestrantes.
- Aumento de formulaciones de lavado con mezcla de distintos componentes activos.

Los sulfonatos de alquil-benceno lineal (LAS), probablemente seguirán siendo los principales ingredientes activos durante los próximos años; aunque su crecimiento disminuirá debido a la competencia de los derivados de alcoholes.

Se tomarán medidas más enérgicas en cuanto a la seguridad del medio ambiente respecto de los nuevos productos detergentes.

Sobre los costes se puede decir que en los últimos años se ha producido una nivelación entre los distintos ingredientes activos, sin embargo, durante bastante tiempo los productos basados en parafinas lineales y benceno tendrán ventajas económicas respecto de los basados en el etileno, debido al aumento de precio de este último.

La amplitud de usos de estos productos en las diferentes ramas de la industria puede resumirse de la siguiente forma:

- Industrias textiles.- Para lavado y limpieza previos, renovaciones de color, en el acabado, ...
- Edificación e Ingeniería Civil.- En la aplicación de asfaltos, betún, emulsiones de alquitrán para carreteras, revestimiento sobre piedras ácidas, etc.
- Aplicación a la protección contra la corrosión.
- Flotación de minerales.
- Industrias de alimentación.- Como aditivo para emulsiones, margarina, chocolate, en pastelería, etc.
- Industrias de barnices, pulimentos, piel, papel, plásticos, farmacia.
- Industrias del petróleo, metalurgia, etc.

Si se concreta a las aplicaciones de los alquil-éter sulfatos, prácticamente todos los champúes tienen como principal componente detergente un agente de superficie aniónico y entre éstos los más usados son los alquil-sulfatos y alquil-éter-sulfatos.

La aplicación de los alquil-éter-sulfatos es atribuible a su buena espuma, cremosa y de gran volumen, a sus características de detergencia, su facilidad de eliminación por aclarado, la facilidad de empleo a los bajos pH

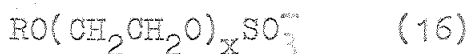
requeridos por el cabello y a su buena solubilidad. Esta última característica depende de la base empleada para su neutralización.

Por otro lado es importante la consideración del bajo poder irritante de estos productos frente a los resistentes aniónicos, bajo poder que se puede aún disminuir incorporando a la molécula el mayor número posible de moles de óxido de etileno.

Se ha encontrado que el poder irritante de un lauril sulfato con uno o dos moles de óxido de etileno es parecido, pero si se aumenta el número de moles de óxido de etileno a tres o cuatro el grado de irritación es mucho menor.

2.1.6.- Obtención de alquil-éter-sulfatos.-

Los alquil-éter-sulfatos son agentes de superficie de carácter aniónico, con una formulación general para su anión de la forma siguiente:



donde "x" varía normalmente de uno a cuatro y "R" es el radical procedente de alcohol laurílico, miristílico, palmitílico, estearílico u oleílico.

El proceso de obtención consta de dos apartados fundamentales:

- A.- Etoxilación del alcohol de partida.
- B.- Sulfatación del alcohol etoxilado.

Como normas generales para la etoxilación de los alcoholes se han de considerar (17,18,19):

- a.- La temperatura debe estar comprendida entre 100 y 180 °C.

b.- La etoxilación se debe efectuar en presencia de hidróxido de sodio o bien usando catalizadores de tipo ácido, tales como el BF_3 ...

Existen distintos procesos, dependiendo del producto que se desee obtener, en los cuales varía la relación de moles de óxido de etileno a alcohol, la presión, etc. Así, para alcoholes secundarios de diez a diecisiete átomos de carbono, la relación de moles de óxido de etileno a alcohol varía de seis a veinte. Al disminuir el número de átomos de carbono esta relación disminuye considerablemente.

El segundo paso fundamental es la sulfatación del alcohol etoxilado. Esta sulfatación se puede conseguir con:

- Acido sulfúrico.
- "Oleum".
- Anhídrido sulfúrico.
- Anhídrido sulfúrico y aire.
- Acido sulfámico.
- Acido clorosulfónico.

Los alquil-éter-sulfatos de cadena lineal se fabrican a partir de los alcoholes de coco, alcohol laurílico y algunos derivados del petróleo.

Normalmente se adicionan de dos a cuatro moles de óxido de etileno por mol de alcohol y posteriormente se sulfata. Dependiendo del método seguido para sulfatar el alcohol etoxilado se obtiene una gama más o menos amplia de productos finales. Una vez obtenido el ácido, se neutraliza con hidróxido de sodio u otra base y posteriormente se separa la sal restante.

Un estudio efectuado sobre los distintos métodos de sulfatación conduce a considerar como más adecuado el que

emplea anhídrido sulfúrico como agente sulfatante (20,21).
Igualmente, se han efectuado trabajos en los que se modi
fica el catión terminal (amonio, monoetanolamina, etc.)
(22).

2.2.- REOLOGÍA (23 al 31).-

2.2.1.- Introducción.-

-La Reología es la Ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia bajo la influencia de una o varias tensiones.

La deformación tiene lugar cuando al aplicar una tensión a un cuerpo varían las posiciones relativas de los distintos puntos de su masa.

En el campo abarcado por la Reología se pueden distinguir una serie de facetas distintas:

- Reología físico-matemática.- Estudia la deformación y el flujo de los cuerpos prescindiendo de su micro estructura.
- Reología físico-química.- Estudia las relaciones entre la microestructura de la materia y sus características reológicas.
- Reometría.- Se ocupa de la determinación experimental de las características reológicas de la materia.
- Reología aplicada.- Estudia las características reológicas que ha de tener un cuerpo para que su comportamiento sea óptimo desde el punto de vista de su aplicación.

Estas facetas están siempre más o menos interrelacionadas.

En cuanto a las posibilidades de aplicación de la Reología, se puede decir que existen muy pocas industrias que no tengan problemas de carácter reológico.

2.2.2.- Fundamentos.-

Se define un fluido como aquél cuerpo que sometido a un sistema de fuerzas anisótropo y no homogéneo, se deforma permanentemente (fluencia). Por el contrario, un sólido elástico sometido al mismo sistema de fuerzas se deforma temporalmente y al cesar dicho sistema recupera el estado inicial.

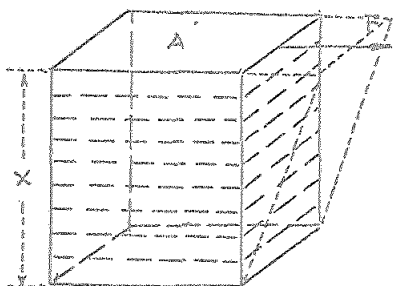


Fig. 1

Sean dos placas planas y paralelas, de superficie A cm^2 , a distancia x cm y conteniendo un fluido entre ellas.

Al ejercer una fuerza F tangencial a una de las placas, ésta se desliza provocando una deformación en el fluido.

La tensión tangencial aplicada es:

$$\frac{F}{A}$$

Esta tensión se denomina "esfuerzo cortante". Se simboliza por τ y sus dimensiones son de $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$. Las unidades correspondientes en el sistema c.g.s. son dinas dividida por centímetro cuadrado y en el sistema Internacional (SI), pascuales.

Igualmente, el gradiente de deformación viene definido por la relación:

$$\frac{v}{x}$$

donde v es la velocidad relativa de desplazamiento entre las láminas, expresada en centímetros dividido por segundo. El gradiente de deformación se denomina "velocidad de cizalla", se representa por D y sus unidades son de segundo recíproco.

La relación entre esfuerzo cortante y velocidad de cizalla se denomina viscosidad dinámica o abreviadamente viscosidad, se simboliza por η . Esta magnitud es una medida de la fricción interna del fluido y depende del estado de éste tal como la presión, el volumen o la temperatura. Se puede emplear por tanto para definir el estado del fluido.

Sus dimensiones son de $ML^{-1}T^{-1}$. En el sistema c.g.s. se emplea como unidad de medida el poise (P), que expresa la viscosidad en dinas multiplicada por segundo y dividida por centímetro cuadrado. En el sistema Internacional la unidad correspondiente es el pascal multiplicado por segundo.

Se usa a veces la relación viscosidad a densidad. Este cociente es la viscosidad cinemática.

Las representaciones de la velocidad de cizalla frente al esfuerzo cortante se denominan reogramas y expresan el comportamiento de un fluido desde el punto de vista reológico.

Los fluidos se pueden clasificar en:

Fluidos newtonianos..- Son aquellos fluidos en los cuales la relación esfuerzo cortante a velocidad de cizalla es una constante independiente del tiempo.

Fluidos no newtonianos..- Son aquellos fluidos que no cumplen la ley de Newton, es decir, la relación esfuerzo cortante a velocidad de cizalla no es constante al variar la velocidad de cizalla.

Según la desviación del comportamiento newtoniano estos fluidos se pueden clasificar en tres grupos:

A.- La velocidad de cizalla es una función más o menos compleja del esfuerzo cortante.

Los modelos ideales más importantes son:

- Fluidos pseudoplásticos.
- Fluidos dilatantes.
- Fluido plástico de Bingham.
- Fluidos plásticos pseudoplásticos.
- Fluidos plásticos dilatantes.

B.- El esfuerzo cortante es una función no lineal de la velocidad de cizalla y del tiempo. Existen dos modelos:

- Fluidos tixotrópicos.
- Fluidos reopéxicos.

C.- El comportamiento reológico es la resultante de un sistema fluido (de carácter newtoniano o no) y un sistema elástico.

2.2.3.- Fluidos newtonianos.

Su diagrama reológico es una recta que pasa por el origen de coordenadas, por lo cual basta un par de valores (D, τ) para fijar la posición de la recta y por tanto el valor de la viscosidad dinámica, ya que ésta es sólo función de la temperatura.

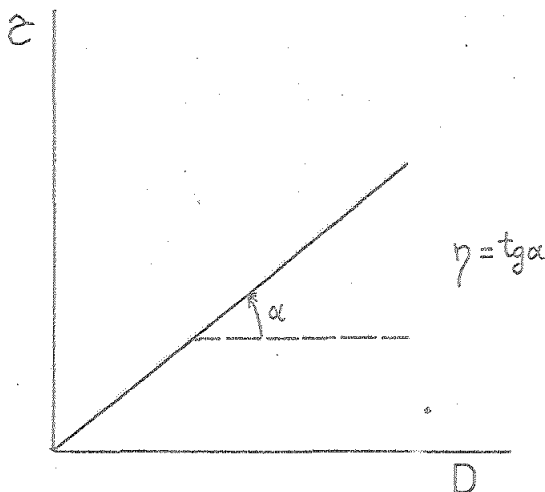


Fig. 2

Los productos líquidos homogéneos de peso molecular bajo o medio y una gran mayoría de disoluciones diluidas suelen ser fluidos newtonianos. El resto de los fluidos poseen características reológicas diferentes, en especial las disoluciones concentradas de polímeros y sistemas polifásicos.

2.2.4.- Fluidos no newtonianos.-

En estos fluidos al no ser constante la relación esfuerzo cortante a velocidad de cizalla no puede usarse el concepto de viscosidad dinámica. Debido a ello los fluidos no newtonianos se caracterizan por:

- Parámetros reológicos.- Son las constantes de las ecuaciones que definen su comportamiento reológico.
- Reogramas.

Generalmente, para el estudio de un fluido no newtoniano se traza en primer lugar el reograma o bien una tabla de valores que lo represente y posteriormente se calculan los parámetros reológicos a partir de los datos experimentales. Hay que tener en cuenta, que frecuentemente los fluidos reales están formados por varios de los posibles modelos ideales.

Se define la viscosidad aparente como la que tendría un fluido newtoniano cuya recta pasara por el punto que se considerase del diagrama reológico (Fig. 3).

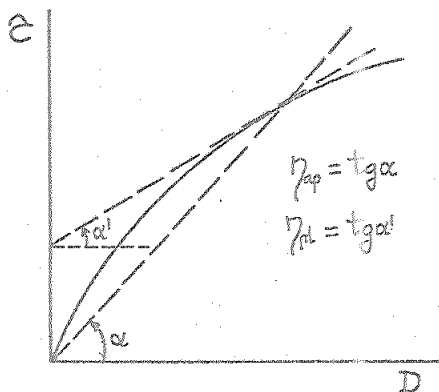


Fig. 3

Igualmente se define la viscosidad plástica como la pendiente de la curva en el punto considerado (Fig. 3).

2.2.4.1.- Fluidos no newtonianos tipo A.-

En este tipo de fluidos la velocidad de cizalla es una función más o menos compleja del esfuerzo cortante, siendo la variación entre ambas no lineal y con ordenada en el origen igual a cero.

Si se atiende a la forma del reograma se pueden clasificar en dos grupos fundamentales:

A.- Al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la viscosidad aparente. Representan este grupo de fluidos los fluidos pseudoplásticos. En ellos, el diagrama reológico se inicia en el origen de coordenadas pero no es lineal (Fig. 4).

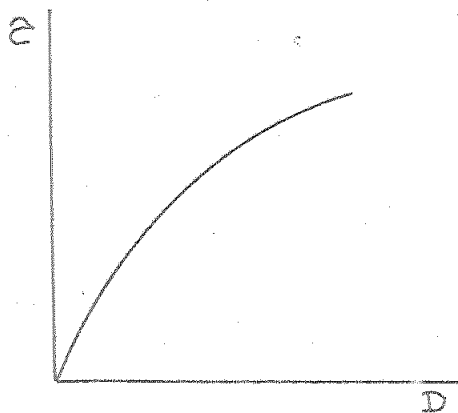


Fig. 4

La disminución progresiva de la viscosidad aparente se debe a la orientación continuada de las unidades constituyentes del fluido al aumentar la velocidad de cizalla, es decir, se pasa de una desorientación ideal (viscosidad aparente máxima) a la orientación total por efecto del cizallamiento.

Debido a la gran variedad de tipos de fluidos pseudoplásticos no existe ninguna ecuación que los incluya a todos, se han ideado por ello una serie de modelos matemáticos que se exponen a continuación:

Ecuación de Ostwald.—

Es del tipo siguiente:

$$D = K \cdot \tau^n$$

Su constante de proporcionalidad K tiene de dimensiones:

$$L^{n-1} M^{-n} T^{2n-1}$$

siendo el diagrama representativo el siguiente:

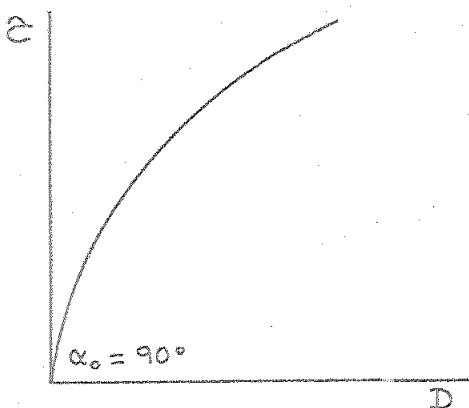


Fig. 5

Esta ecuación no tiene validez para valores del esfuerzo cortante muy pequeños.

Ecuación de Steiger-Ory.—

Es de la forma siguiente:

$$D = a \cdot \tau^3 + b \cdot \tau$$

Los parámetros a y b son constantes características para cada producto, siendo la constante b mayor que cero.

El término $a \cdot \tau^3$ representa la desviación del comportamiento newtoniano (Fig. 6).

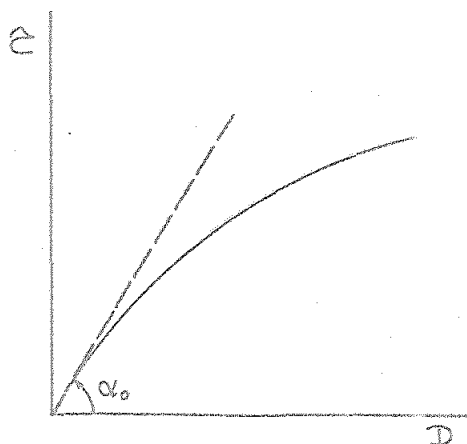


Fig. 6

Esta ecuación está especialmente indicada para valores del esfuerzo cortante muy pequeños, sobre todo para $\tau = 0$ donde la viscosidad plástica alcanza el valor de b^{-1} .

Ecuación de Ellis.-

Esta ecuación es una generalización de la de Steiger-Ory:

$$D = \psi_0 \cdot \tau + \psi_1 \cdot \tau^n$$

ψ_0 y ψ_1 son constantes características, la constante n debe ser mayor que cero.

Si se dan valores enteros a estas constantes se obtienen las ecuaciones anteriores. Así, para $\psi_1 = 0$ se obtiene la ecuación de Newton, para $\psi_0 = 0$ la de Ostwald y para $n = 3$ la de Steiger-Ory.

Ecuación de Eyring.-

Es de la siguiente forma:

$$D = B \cdot \sinh \frac{\tau}{A}$$

las constantes A y B son características para cada sustancia.

El diagrama reológico (Fig. 7) representa un fluido newtoniano para valores bajos del esfuerzo cortante y pseudoplástico posteriormente.

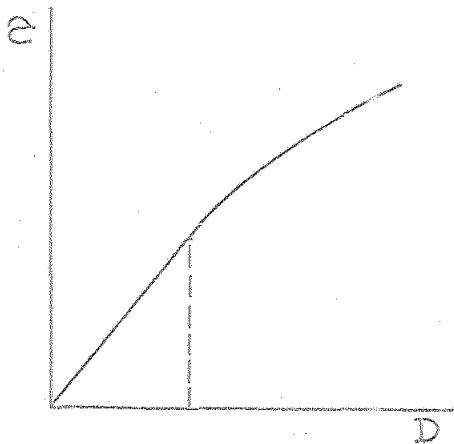


Fig. 7

Ecuación de Reiner-Philipoff.-

Es de la forma siguiente:

$$D = \frac{e}{\eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{e}{c_s}\right)^n}}$$

los símbolos η_0 , η_{∞} , c_s , y n son constantes. El diagrama reológico que representa a esta ecuación es el siguiente:

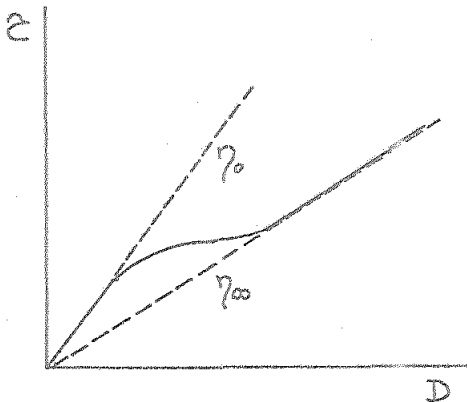


Fig. 8

El producto es newtoniano para valores del esfuerzo cortante muy bajos y muy altos. Este diagrama reológico es típico de dispersiones y disoluciones coloidales.

B.- Al aumentar la velocidad de cizalla aumenta la viscosidad aparente del fluido. Está caracterizado este grupo por los fluidos dilatantes. El diagrama representativo es el siguiente (Fig. 9).

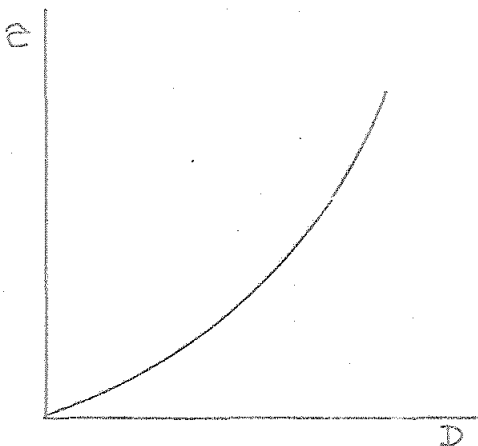


Fig. 9

En estos fluidos la viscosidad plástica aumenta muy rápidamente al aumentar el esfuerzo cortante, pudiéndose producir la rotura del material. Es el caso típico de la arena húmeda, pinturas floculadas, etc.

C.- Existe un tercer grupo que es el formado por los fluidos plásticos. La característica fundamental de estos fluidos es que el diagrama reológico no comienza en el origen de coordenadas, es decir, es necesario un determinado esfuerzo cortante para que el producto comience a fluir (umbral de fluencia).

Los fluidos plásticos suelen ser sistemas bifásicos en los cuales una fase discontinua (sólidos, microgotas, etc.) se distribuye en otra continua. En este tipo de fluidos, además del diagrama clásico D / τ se suelen

emplear representaciones de la viscosidad aparente frente al esfuerzo cortante y viscosidad aparente frente a la velocidad de cizalla.

Los modelos fundamentales que componen los fluidos plásticos son:

Plásticos dilatantes.-

El reograma es semejante al de los fluidos dilatantes pero con un determinado umbral de fluencia. Es difícil encontrar fluidos que den reogramas de este tipo.

Plásticos pseudoplásticos.-

El reograma se ajusta a la ecuación de Casson:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \tau_0^{\frac{1}{2}} + (\eta_{\infty} \cdot D)^{\frac{1}{2}}$$

donde τ_0 es el umbral de fluencia y η_{∞} es la viscosidad plástica mínima.

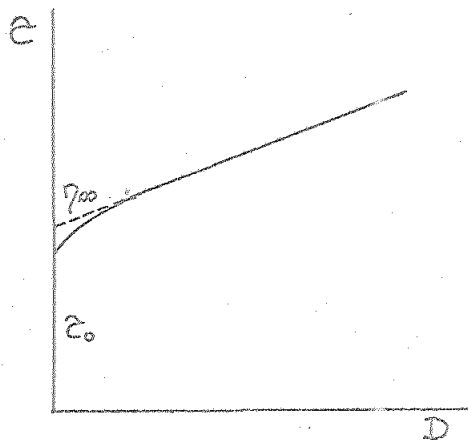


Fig. 10

La generalización de la ecuación de Casson es:

$$D = \frac{1}{\eta_{\infty}} (\tau^{n-1} - \tau_0^{n-1})^m$$

donde n y m son constantes.

Algunas sustancias plásticas se apartan de esta ecuación para el valor de $n = \frac{1}{3}$. En algunos casos parece ser que hay una concordancia satisfactoria para $n = 1/3$ o $n = 2/3$.

Cuando $n = m = 1$ el reograma que se encuentra es el correspondiente al fluido plástico de Bingham. Para este tipo de fluidos el diagrama es una línea recta (Fig. 11).

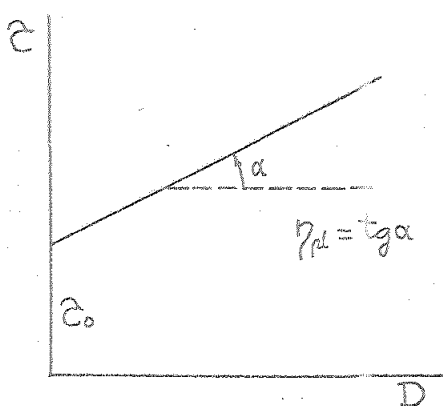


Fig. 11

La ecuación general que representa al plástico de Bingham es:

$$D = \frac{1}{\gamma_{pl}} (\tau - \tau_0)$$

Es característico el comportamiento de fluido newtoniano para valores del esfuerzo cortante superiores al umbral de fluencia, mientras que para valores inferiores el producto se comporta como un sólido.

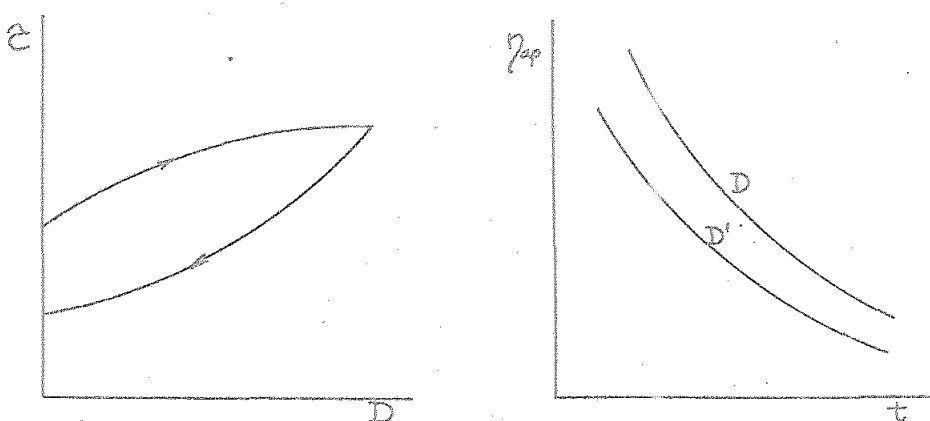
Es típico este comportamiento de muchas suspensiones concentradas (pastas dentífricas...).

2.2.4.2.- Fluidos no newtonianos tipo B.

Se incluyen en este grupo aquellos fluidos no newtonianos para los cuales se cumple que el esfuerzo cortante es una función de la velocidad de cizalla y del tiempo.

La característica fundamental es la existencia de un lóbulo en el diagrama reológico. Existen dos modelos de fluidos bien caracterizados:

A.- Para una velocidad de cizalla constante, el esfuerzo cortante y la viscosidad aparente disminuyen con el tiempo de cizallamiento. Así, para unas velocidades de cizalla D y D' , siendo D' mayor que D , se tienen los siguientes diagramas (Fig. 12).



según las flechas marquen alejamiento o acercamiento del eje de ordenadas, indican aumentos o descensos de τ .

Fig. 12

Este fenómeno recibe el nombre de tixotropía y los fluidos que lo presentan fluidos tixotrópicos.

B.- Para una velocidad de cizalla constante, el esfuerzo cortante y la viscosidad aparente aumentan con el tiempo de cizallamiento. Recibe este fenómeno el nombre de reopexia y los fluidos que lo presentan fluidos reopéxicos.

Dado que los conceptos aplicables a la tixotropía y a la reopexia son semejantes se estudiará solamente la reopexia ya que este fenómeno es el que se pone de manifiesto en el producto estudiado.

La reopexia puede ser reversible o bien irreversible. El primer caso ocurre, cuando al cesar la aplicación del esfuerzo mecánico el producto vuelve a su estado inicial

más o menos rápidamente (reopexia verdadera), y el segundo, cuando en las mismas condiciones el producto no vuelve a su estado inicial (reopexia parcial o reodestrucción). Lo dicho anteriormente se ilustra en la figura 13.

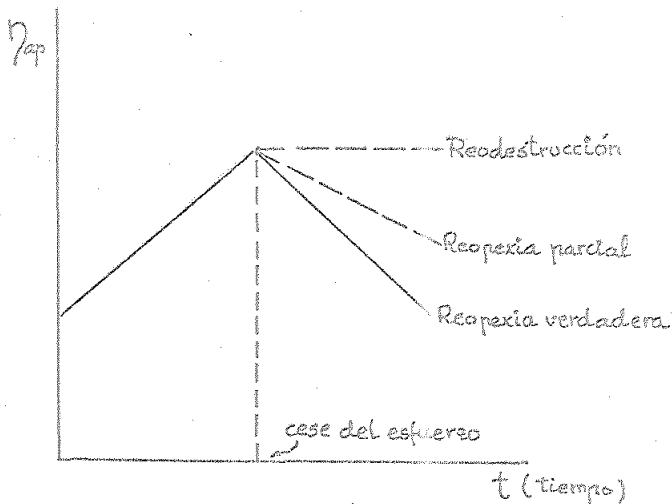


Fig. 13

Los fluidos reopéxicos se pueden caracterizar por sus diagramas si están bien fijados todos los factores que intervienen. Para ello se ha de considerar:

- La forma de las curvas del diagrama. Así por ejemplo:

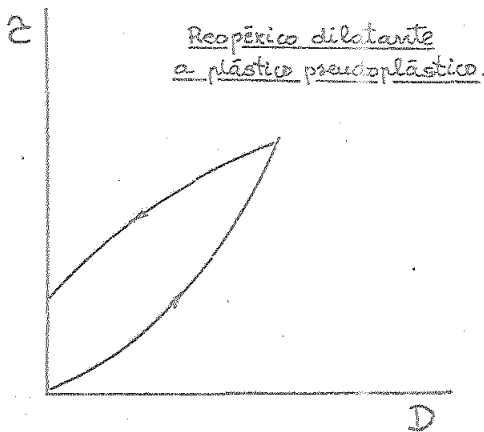


Fig. 14

- El área encerrada en el lóbulo. Cuanto mayor es esta, mayor es la diferencia de la viscosidad plástica del fluido cuando éste se somete a velocidades de cizalla crecientes que cuando la variación es de forma inversa.
- La posición de la línea de comportamiento reológico en el diagrama correspondiente.

El control de la temperatura es más fundamental para este tipo de fluidos que para los newtonianos.

Los dos fenómenos estudiados dan lugar a otros dos:

- Ciclo de histéresis tixotrópica. Los valores del esfuerzo cortante son más bajos cuando se va reduciendo la velocidad de cizalla que cuando se va aumentando para las mismas velocidades de cizalla.
- Ciclo de histéresis reopéxica. Los valores del esfuerzo cortante son menores cuando se somete el producto a velocidades de cizalla crecientes que cuando la variación se realiza de forma inversa.

2.2.4.3.- Fluidos no newtonianos tipo C.

Para estos fluidos el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla son funciones independientes del tiempo. Representan a este tipo de fluidos no newtonianos los fluidos viscoelásticos.

Estos fluidos están formados por:

- Un componente elástico que absorbe parte de la energía aplicada transformándola durante la aplicación en energía potencial. Al cesar la aplicación de energía externa, la energía almacenada se emplea en deshacer la deformación, volviendo al estado inicial.
- Un componente viscoso que absorbe parte de la energía aplicada transformándola en calor y fluyendo.

Este tipo de sistema puede ser sólido o bien fluido representando al primer caso los elastómeros, caucho, algunos plásticos, etc. y al segundo disoluciones de polielectrolitos orgánicos, geles, etc.

En los fluidos viscoelásticos la energía potencial almacenada por el componente elástico se pone de manifiesto en forma de una tensión normal al plano de cizallamiento, en efecto, al agitar un fluido viscoelástico en una cubeta no se produce el vórtice característico, sino que el líquido asciende también por el eje del agitador. Se conoce este fenómeno como efecto Weissenberg. Los modelos reológicos viscoelásticos son complejos y sólo pueden representarse por ecuaciones diferenciales.

2.2.5.- Tipos de viscosímetros.-

Viscosímetro es todo dispositivo destinado a medir la viscosidad de un fluido.

Según la geometría y la parte móvil de los aparatos de medida se pueden clasificar de la siguiente manera:

- A.- Aparatos basados en el movimiento laminar del fluido en el interior de un capilar. Viscosímetros capilares.
- B.- Aparatos basados en el cizallamiento de un fluido entre placas paralelas. Viscosímetro de placas deslizantes.
- C.- Aparatos basados en el movimiento de un sólido en el interior de un fluido. Según la forma y disposición del sólido se pueden clasificar:
 - a.- Viscosímetros de caída de bola.
 - Caída de bola libre.
 - Caída de bola forzada.
 - Deslizamiento de bola en tubo inclinado.
 - b.- Viscosímetros coaxiales con movimiento axial.
 - c.- Viscosímetros de cinta.

D.- Aparatos basados en el movimiento rotacional de un líquido entre:

- a.- Dos cilindros coaxiales. Mientras gira el cilindro exterior, se mide el par de torsión producido en el interior. Viscosímetro de Couette.
- b.- Medida por reacción entre el cilindro rotatorio interno y el externo fijo. Viscosímetros rotatorios normales.
- c.- Medida por reacción de un cilindro que gira en el interior de un fluido sin ninguna superficie coaxial próxima. Viscosímetro tipo Brookfield.
- d.- Medida por reacción de un cono que gira sobre una placa. Viscosímetro de cono y placa.
- e.- Medida simultánea del par de reacción de un cono que gira sobre una placa y de la presión que el fluido ejerce normalmente a la misma. Reogoniómetros.

E.- Aparatos basados en la atenuación de un haz de ondas ultrasónicas en el interior del fluido. Viscosímetros ultrasónicos.

2.2.5.1.- Teoría de los viscosímetros.

Dada la amplia gama de viscosímetros existentes se citarán solamente los usados en el presente trabajo.

A.- Del tipo de caída de bola el correspondiente al de deslizamiento de bola en plano inclinado. Se usa la ecuación de Stokes, dado que el objeto de caída es una esfera.

$$\eta = k \frac{\rho_s - \rho}{v}$$

- siendo: η .- viscosidad dinámica (poises).
 ρ_s .- densidad de la bola (g.cm^{-3}).
 ρ .- densidad del líquido (g.cm^{-3}).
 v .- velocidad de caída de la bola (cm.s^{-1}).
 k .- constante del aparato ($\text{cm}^3.\text{s}^{-2}$).

Esta ecuación se usa normalmente de la forma:

$$\eta = k'(\rho_s - \rho) \cdot t$$

siendo t el tiempo de caída de la bola expresado en segundos y k' la constante del aparato expresada en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

La constante se debe determinar con líquidos de viscosidad conocida y presumiendo una variación según el rango de viscosidades a usar que se habrá de determinar en cada caso particular.

B.- Del tipo viscosímetro rotatorio, aquél en el cual gira el cilindro interno mientras el externo es fijo.

Se suponen las siguientes simplificaciones:

- Líquido incompresible.
- Movimiento laminar.
- Ausencia de desplazamiento axial.
- Ausencia de desplazamiento en la pared de los cilindros.

Si los radios de los cilindros son aproximadamente iguales y grandes, el gradiente de velocidad es prácticamente constante, por lo cual se le puede emplear para el estudio de fluidos no newtonianos. La velocidad de giro del cilindro interior debe estar controlada para conseguir resultados reproducibles.

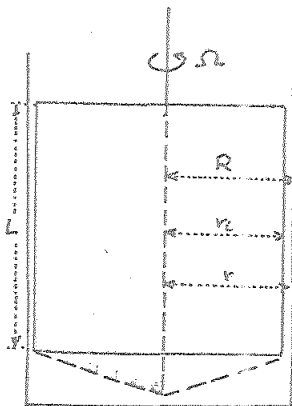


Fig. 15

Se va a deducir a continuación la ecuación general para este tipo de viscosímetros tomando como base el esquema que muestra la figura 15.

El esfuerzo cortante en la pared externa del cilindro interior tiene como valor:

$$\tau_r = \frac{M}{2\pi r_i^2 L}$$

donde M es el par de torsión con dimensiones de ML^2T^{-2}

si se diferencia la ecuación anterior queda que:

$$d\tau = \frac{M}{2\pi L} \left(-\frac{2r_i dr}{r_i^4} \right) = -\frac{Mdr}{\pi L r_i^3}$$

la velocidad de cizalla en cualquier capa vale:

$$D = -\frac{r d\omega}{dr}$$

donde ω es la velocidad angular con dimensiones de T^{-1} . Si se sustituye M por el valor deducido de la primera ecuación en la ecuación diferencial correspondiente y se despeja el diferencial de velocidad angular de su ecuación respectiva se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\tau}{2\tau}$$

y

$$d\omega = -f(\tau) \frac{dr}{r}$$

dado que la velocidad de cizalla es una función del esfuerzo cortante.

Por comparación de ambas ecuaciones diferenciales se obtiene que:

$$d\omega = f(\tau) \frac{d\tau}{2\tau}$$

o bien en forma integrada:

$$\omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau$$

Para la integración de la ecuación anterior es necesario conocer en cada caso la ecuación reológica correspondiente.

En los viscosímetros rotatorios la generatriz L no es la longitud exacta del cilindro, sino un valor corregido debido a los efectos de forma de la parte inferior del cilindro rotor.

Cuanto menor es la relación de radios entre ambos cilindros menor es la variación de \mathcal{C} y D a lo largo del espacio entre ellos. Generalmente se trabaja con valores de \mathcal{C} y D en la superficie del cilindro rotor donde \mathcal{C} toma el valor de $M / 2 \pi L r_1^2$ y D depende de la ecuación reológica.

2.3.- FASES MESOMORFAS.

El descubrimiento de las fases mesomorfas se atribuye generalmente a Reinitzer (32), quién en 1888 calentando acetato de colesterol, observó que a 155,5 °C se licuaba, produciendo un líquido turbio que se mantenía hasta los 178 °C donde se aclaraba repentinamente. Encontró también que a las temperaturas de transición aparecía bruscamente un color determinado que se difundía a toda la masa y que desaparecía al modificar la temperatura.

Este descubrimiento fue confirmado por Lehmann (33) usando técnicas ópticas (microscopio polarizador) y dando a estos productos el calificativo de "cristales líquidos".

Se debe a Friedel (1922), mediante estudios de tipo óptico, una crítica de los trabajos anteriores (34) proponiendo una sistematización y una nomenclatura que desde entonces se ha adoptado ampliamente. Aunque el término propuesto por Lehmann, "cristales líquidos", es de uso extendido, fue combatido por Friedel, indicando que este tipo de productos no eran ni cristales (ordenamiento perfecto), ni líquidos (desorden perfecto), sino que se trataba de un estado nuevo de la materia, intermedio entre el líquido y el cristal, y por tanto al ser un estado intermedio consideró que el término correcto era el de "fase mesomorfa".

La mayoría de los líquidos (35) tienen propiedades isotropas y la isotropía persiste incluso cuando las unidades constituyentes del líquido son marcadamente no esféricas o tienen simetría no cúbica, porque en un elemento de volumen de radio mayor que una micra las orientaciones están distribuidas al azar en el espacio y en el

tiempo. Sin embargo en una fase mesomorfa es posible identificar incluso en dicho volumen elemental una orientación preferente, dada la tendencia de las unidades constituyentes a situarse paralelamente entre sí. Los centros de gravedad se desplazan libremente en el tiempo, de modo que aparecen propiedades de líquidos auténticos, pero la anisotropía en escala relativamente grande conduce a resultados tales como apariencia turbia en conjunto.

Se definen las sustancias termotrópicas como aquellas que muestran carácter de mesofase en un intervalo de temperaturas que va desde que funde el cristal hasta que aparece el líquido isótropo, mientras que las mesofases liotrópicas son aquellas que muestran dicho comportamiento en un intervalo determinado de concentraciones para cada mesofase si bien las mesofases liotrópicas son a su vez termotrópicas.

2.3.1.- Mesofases formadas por compuestos no anfifílicos.-

2.3.1.1.- Fase esméctica.-

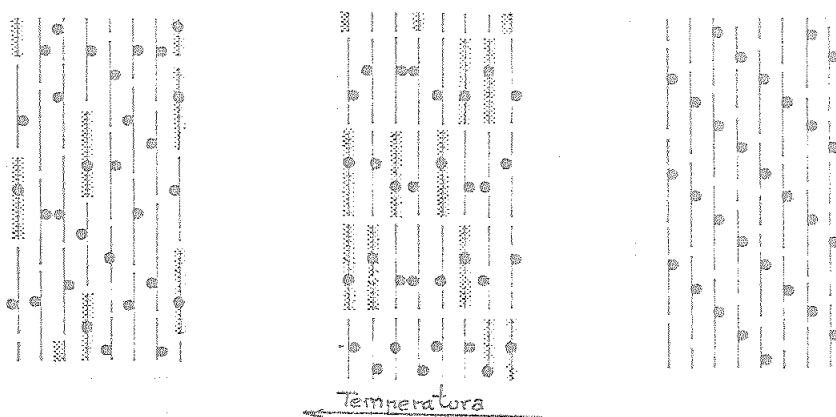
Friedel, consideraba la fase esméctica como aquella fase en la cual estaban las moléculas dispuestas en planos paralelos y orientadas paralelamente según un eje perpendicular a dichos planos. Estos planos (láminas) estarían situados al azar. Esta disposición está caracterizada como esméctico A.

Se sabe actualmente que gran variedad de productos no anfifílicos producen esmécticos de ordenación superior al esméctico A.

La caracterización y clasificación de los distintos esmécticos se debe particularmente a un trabajo realizado por Demus y Sackman (36). En todos estos esmécticos, excepto el calificado como esméctico D (isótropo), la

característica común es la orientación paralela de las moléculas. Las diferencias entre los distintos esmécticos provienen de distintos grados de ordenación de las moléculas.

La influencia de la temperatura en la ordenación de las moléculas dentro de la mesofase es decisiva. Así por ejemplo, si se parte de una fase nemática y se disminuye progresivamente la temperatura se pueden obtener las siguientes mesofases:



Nemática —————> Esméctico A —————> Esméctico C

Los círculos negros indican un punto de discontinuidad en la molécula y las bandas punteadas la libre rotación.

Fig. 16

La fase esméctica puede ser uniaxial o bien biaxial dependiendo de que posea uno o dos ejes en cuya dirección la luz pase sin sufrir alteración. Las láminas componentes de la mesofase pueden estar estructuradas espacialmente o no y dependiendo de esta posibilidad se puede hacer una clasificación:

A.- Fases esmécticas formadas por láminas sin estructurar.

En ellas las láminas están situadas al azar dentro de la mesofase. Las de tipo uniaxial poseen un eje de simetría perpendicular al plano de las láminas, siendo

el esméctico representativo más común el esméctico A descrito por Friedel, que se caracteriza por la ausencia de polaridad en las moléculas y estando éstas dispuestas paralelamente en planos individuales con los ejes mayores perpendiculares a dichos planos tal como indica la figura 17.

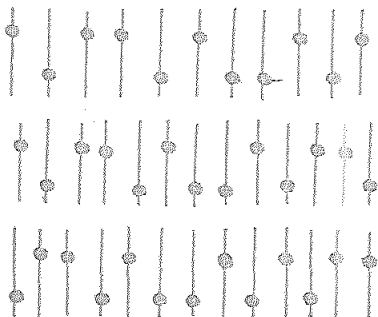


Fig. 17

Cuando un compuesto forma diversos esmécticos por variación de la temperatura, el esméctico A es el más estable a temperaturas elevadas. Posteriores elevaciones de ésta producen la transición del esméctico A a la fase nemática o bien a la fase amorfa isotrópica.

Existe otro tipo de esméctico semejante al anterior y diferenciándose de él en que las moléculas están polarizadas, conduciendo esta polarización a la formación de doble capa tal como se muestra en la figura 18.

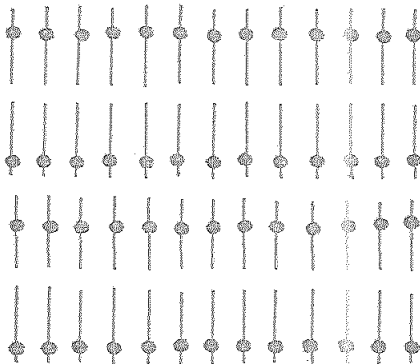
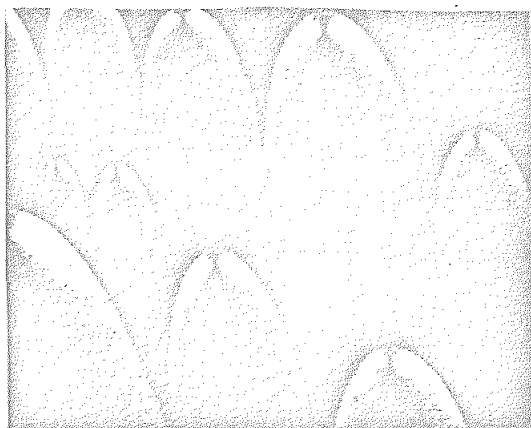


Fig. 18

La formación de mesofases en doble capa se encuentra preferentemente en compuestos anfifílicos. Esta disposición fue establecida por Herrmann (37) en jabones de t_{al}io, sin embargo se ha comprobado su existencia en compuestos no anfifílicos, así como la transición de capa sencilla a doble (38).

La textura observada al microscopio con luz polarizada, típica de esmécticos con láminas sin estructurar de tipo uniaxial es la cónico-focal (Fig. 19). Se caracteriza esta textura por líneas elípticas asociadas a líneas hiperbólicas en tal forma que los vértices de las elipses pasan a través de los focos de las hipérbolas y al contrario.



Textura cónico-focal del esméctico A que presenta la 4'-n-butiloxibenciliden-4-aminopropiofenona a 134 °C, con luz polarizada y 320 aumentos.(39).

Fig. 19

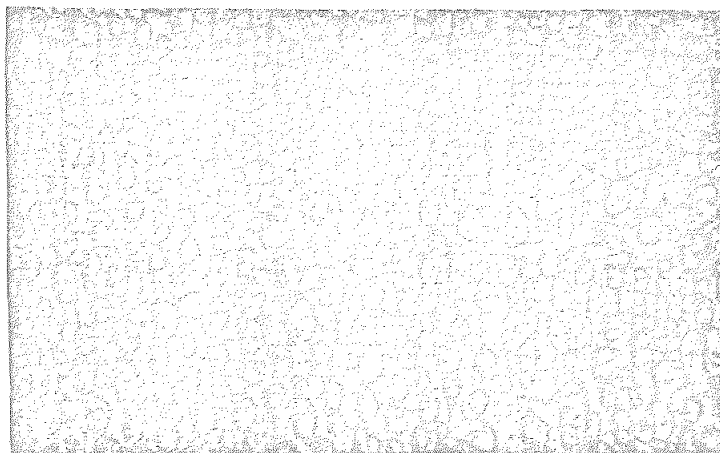
Cuando las muestras son de muy poco espesor la textura cónico-focal se transforma en la textura de abanico.

En esta textura las elipses no se reconocen como tales ya que aparecen en planos perpendiculares a la microfotografía, localizadas en los bordes de las áreas en forma de abanico. Las líneas hiperbólicas no son visibles.

sin embargo cuando la mesofase adyacente es el esméctico A, se encontraron ángulos de inclinación apreciablemente menores ($0-25^\circ$) y una fuerte dependencia de la temperatura (40°).

Es de destacar que, para este tipo de esmécticos, si se añade un compuesto ópticamente activo, aparecen estructuras helicoidales semejantes a las encontradas en la fase colestérica.

La textura presentada por el esméctico C es muy semejante a la presentada por el esméctico A, aunque se aprecia una menor regularidad (Fig. 21).



Textura cónico-focal del esméctico C que presenta el 4,4'-di-n-heptiloxi-azobenceno a 93°C , con luz polarizada y 200 aumentos. (39).

Fig. 21

B.- Fases esmécticas formadas por láminas estructuradas.-

Este tipo de mesofases presenta el mayor grado posible de ordenación. Las moléculas están dispuestas en las láminas según una ordenación regular bidimensional a la vez que las láminas poseen una determinada orientación. Estudios realizados por medio de rayos X (41,42), confirman el hecho de que las láminas estén orientadas poseyendo en mayor o menor grado una estructura tridimensional.

El tipo biaxial posee dos ejes de simetría situados en el plano del dibujo (Fig. 20).

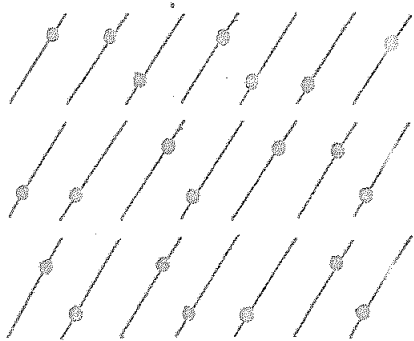


Fig. 20

La diferencia esencial con el esméctico A descrito por Friedel es la inclinación de los ejes mayores de las moléculas respecto de la lámina. A este tipo de estructura se le denomina esméctico C. Algunos estudios realizados (43), confirman las propiedades biaxiales del esméctico C, aunque este carácter no sea muy pronunciado.

El esméctico C es el más común de los esmécticos con ejes no perpendiculares y se sabe respecto de su estructura que está formado por capas moleculares simples no polarizadas con los ejes de las moléculas inclinados respecto del plano de las láminas. Por elevación de la temperatura se puede dar una transición hacia el esméctico A, la fase nemática, la disolución amorfa o bien un esméctico recientemente descubierto de carácter isotropo.

Algunos estudios realizados sobre ángulos de inclinación (40,43,44), indican que para los casos en los que la mesofase adyacente al esméctico C es la nemática se obtienen ángulos de inclinación elevados (40-45°) que son prácticamente independientes de la temperatura;

El esméctico más común con láminas estructuradas es el denominado esméctico B que fue estudiado por Herrmann y Krummacher (45), los cuales concluyeron que esta meso fase poseía simetría hexagonal. Esta clase de simetría es la máxima posible para fases esmécticas y es ópticamente uniaxial.

Fases esmécticas con láminas estructuradas y ejes inclinados se han establecido por estudios de difracción de rayos X (41,46) y son ópticamente biaxiales.

La textura típica del esméctico B es la denominada textura de mosaico, consistente en una serie de áreas uniformes dispuestas regularmente. Aunque se han encontrado otras texturas se ha comprobado que son inestables y que en condiciones convenientes se transforman paulatinamente en la textura de mosaico (36,42,47).

2.3.1.2.- Fase nemática.

Se caracteriza esta mesofase por la distribución de las moléculas al azar en el espacio y en el tiempo, aunque debido a las interacciones moleculares se produce un paralelismo entre las moléculas que origina una orientación preferente. Debido a esta estructura peculiar, esta mesofase es mucho más fluida que la fase esméctica, inclusive menor a veces que el fluido amorfo en el que se transforma cuando se eleva la temperatura. Queda explicada esta supuesta anomalía al observar que las moléculas de tipo lineal, alargadas, al aumentar la temperatura quedan libres con respecto a su entorno y se pueden curvar, con lo cual se produce un aumento de viscosidad.

El carácter uniaxial de esta mesofase hace suponer que las moléculas giran libremente sobre su eje mayor, manteniéndose alineadas según dicho eje (eje óptico).

En sistemas anfifílicos, dependiendo de la temperatura y la concentración, las moléculas se unen produciendo micelas de forma cilíndrica con agrupación hexagonal y longitud indefinida (48). Se caracterizan así las fases nemáticas anfifílicas M_1 y M_2 , de muy alta viscosidad, mientras que la fase nemática molecular es muy fluida. Se basa esta diferencia en las distintas dimensiones de las unidades constituyentes de la mesofase.

Cuando se eleva la temperatura, se produce una transición de la fase nemática al fluido amorfo, mientras que por disminución de aquella la transición es hacia el esméctico A generalmente. Estas transiciones son totalmente reversibles. No se detectan fenómenos de sobreenfriamiento a excepción hecha de fluidos de muy alta viscosidad (49).

La fase esméctica producida por enfriamiento de la fase nemática está formada a menudo por láminas sin estructurar (esmético A o C). Existen muy pocos casos conocidos de transiciones a esmécticos con láminas estructuradas (esmético B) (47).

Cuando se enfrían películas finas de fluido amorfo en la platina de un microscopio polarizador, la formación de la fase nemática se pone de manifiesto por la aparición de zonas circulares birrefringentes. La producción de texturas determinadas antes de la transición completa depende frecuentemente del espesor de la muestra. Las muestras más gruesas pueden mostrar la textura típica filiforme (textura Schlieren).

Si se frota los vidrios que contienen a la muestra uno contra otro, es posible obtener películas con disposición molecular uniforme, el eje óptico es entonces paralelo a la dirección de frotamiento. Con superficies no tratadas y dependiendo del espesor de la muestra se pueden observar figuras con líneas dobles en forma de hilos

o texturas irregulares semejantes al mármol pulido. Es posible obtener muestras con el eje óptico normal a la superficie del vidrio, aparece entonces una textura pseudoisótropa que pone de manifiesto las propiedades uniaxiales de la fase nemática. Si se toca descuidadamente el "cubreobjetos" en muestras pseudoisótropas se observan unos brillos relampagueantes.

Si la muestra es tal que los ejes de observación forman un cierto ángulo con los ejes ópticos se observa un dibujo azulado de apariencia granulosa que cambia continuamente debido a las fluctuaciones térmicas (movimiento Browniano), que son causa de la turbidez de la fase nemática en su aspecto macroscópico. Es de gran importancia la influencia de pequeñas impurezas.

2.3.1.3.- Modificación colestérica.

La fase colestérica posee propiedades ópticas únicas debido a su estructura filiforme helicoidal. En cuanto al resto de sus propiedades, son muy semejantes a las que presenta la fase nemática.

Aunque existe multitud de sustancias que pueden presentar varias fases a la vez, tal como esméctica y nemática o esméctica y colestérica, nunca se han encontrado juntas colestérica y nemática. Cada par de fases están separadas por un punto de discontinuidad claramente definido. La fase colestérica es miscible en todas proporciones con la nemática, comportándose el conjunto como una colestérica pura. Así, el paso de una a otra por adición de compuestos ópticamente activos se produce sin discontinuidad.

Las micelas cilíndricas con agrupación hexagonal representativas de la fase nemática anfifílica están presentes en la fase colestérica anfifílica, pero deformadas de tal manera que su estructura es helicoidal (50).

El "paso de hélice" (Fig. 22), depende fuertemente de la temperatura, en particular cerca del punto de transición al esméctico A (51). Es tal esta dependencia que películas delgadas de la fase colestérica se usan en termografía y para diagnóstico en Medicina.

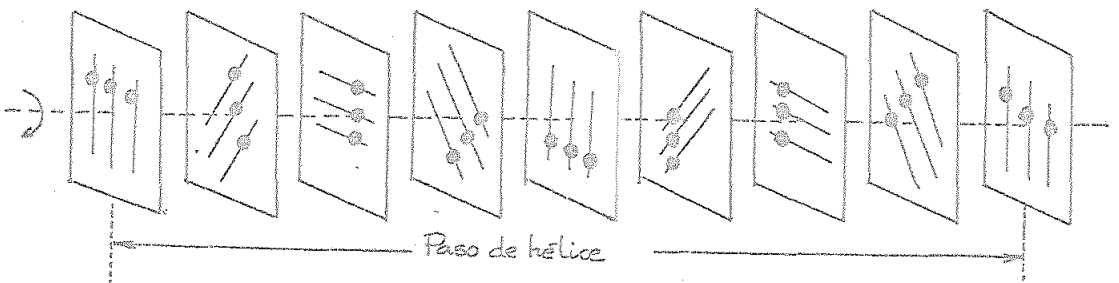


Fig. 22

2.3.2.- Mesofases formadas por compuestos anfifílicos.-

Se puede definir una mesofase anfifílica como un agregado de micelas con una interacción de orden mutuo que define una orientación espacial preferente. La diferencia fundamental con las mesofases no anfifílicas consiste en que mientras las mesofases no anfifílicas se refieren a disposiciones estructurales de moléculas individuales, las del tipo anfifílico están referidas a disposiciones estructurales de micelas (50,52,53). Aunque las mesofases anfifílicas pueden darse en compuestos puros, lo común es la agregación con otras sustancias, como agua por ejemplo, que se puede situar entre las micelas, en su superficie o bien en el interior de ellas. En el primer caso se le denomina líquido intermicelar.

Las unidades micelares y el líquido intermicelar constituyen las mesofases anfifílicas. Si el líquido intermicelar no es lo suficientemente abundante como para que las micelas no estén alejadas unas de otras, las fuerzas intermicelares se pondrán de manifiesto en tal forma

que se constituirá una mesofase estable termodinámicamente.

El tipo de mesofase producido depende de la temperatura y / o de la composición. Ocurre a veces que para la producción de la mesofase es totalmente indispensable la aportación de agua al compuesto anfifílico.

Debido a la pérdida del carácter cristalino, para producir la mesofase cuando se eleva la temperatura o se añaden disolventes a compuestos anfifílicos, se conocen comúnmente estas mesofases como mesofases fundidas o de carácter fundido. Cuando las cadenas hidrófobas conservan algo de la rigidez y el orden del cristal mientras que el agua permanece en estado líquido, la denominación común es la de mesofases semicristalinas.

Según Briefly y para condiciones bien determinadas los agregados micelares se pueden clasificar en:

A.- Esféricos.

- Con los grupos polares hacia fuera de la micela.
- Con las cadenas hidrófobas hacia fuera de la micela.

B.- Cilíndricos.

- Con los grupos polares hacia fuera de la micela.
- Con las cadenas hidrófobas hacia fuera de la micela.

C.- Laminares.

- Con los grupos polares hacia fuera de la micela.
- Con las cadenas hidrófobas hacia fuera de la micela.

Los agregados cilíndricos en condiciones de temperatura y composición lo más favorables posible son indefinidamente largos. Si las condiciones no son favorables derivan hacia formas "globulares" transitorias. Igualmente, los agregados de tipo laminar en las condiciones más convenientes para su máximo desarrollo forman láminas biomoleculares extendidas indefinidamente. Si las condiciones no son favorables derivan hacia formas "globulares".

La disposición geométrica de las formas micelares en este tipo de mesofases ha sido determinada directamente por métodos de difracción de rayos X, pero sobre los detalles estructurales de las micelas no se tiene una certeza absoluta.

Debido a las distintas posibilidades de agregados micelares es posible la formación de una gran variedad de mesofases anfifílicas que se pueden clasificar de la siguiente manera:

2.3.2.1.- Mesofases de tipo hexagonal.-

Estas mesofases están compuestas por unidades micelares de forma cilíndrica, paralelas entre sí y agrupadas hexagonalmente.

Se denominan fase "media" M_1 y fase "media inversa" M_2 . En la fase M_1 , los grupos polares del compuesto anfifílico se encuentran tapizando las paredes laterales del cilindro, mientras que en la fase M_2 ocupan el eje. La textura que presentan ambas mesofases cuando se estudian con el microscopio polarizador es semejante (Fig. 23).



Textura microscópica con luz polarizada de la fase hexagonal que presenta el sistema ternario estearoil-lactilato sódico, aceite de soja y agua (70/10/20)-(54).

La fase M_1 sólo se ha detectado cuando se incorpora agua al compuesto anfifílico, sin embargo la fase M_2 se ha detectado en algunos compuestos anfifílicos puros en un rango apropiado de temperaturas. En algunos casos esta mesofase puede incorporar agua u otro disolvente antes de producirse la transición a otra mesofase o al fluido amorfo.

Es bastante común encontrar la fase hexagonal en sistemas ternarios cuyos componentes por sí solos no la producen.

2.3.2.2.- Mesofases de tipo laminar.

En este tipo de mesofases las moléculas o iones se agrupan entre sí con sus ejes mayores paralelos componiendo micelas bimoleculares planas (láminas) extendidas indefinidamente. Su denominación es de mesofase laminar o fase G (Fig. 24).



Textura microscópica con luz polarizada de la fase G presentada por el sistema binario estearoil-2-lactilato sódico y agua. (54).

Fig. 24

Para un sistema dado puede obtenerse ocasionalmente más de una fase laminar debido a las disposiciones que pueden adoptar los grupos polares dentro de las láminas.

Las formas conjugadas cilíndricas M_1 y M_2 ya expuestas no tienen paralelismo aquí dada la simetría de esta mesofase, ya que las dos posibles mesofases conjugadas equivalen a una sólo en la observación microscópica.

2.3.2.3.- Mesofases de tipo cúbico.-

Estas mesofases están constituidas por unidades micelares "globulares". La simetría es cúbica y por tanto son isótropas.

Existen seis tipos posibles de unidades micelares "globulares"; esférico, cilíndrico y laminar con los grupos polares hacia fuera de la micela y sus respectivos conjugados.

Las formas "globulares" cilíndrica y laminar (fase V), son estados de transición intermedios entre las fases M y G, y la fase S_{1c} , formada por unidades micelares "globulares" esféricas con los grupos polares hacia fuera de la micela han sido bien caracterizadas.

Es de destacar que, excepto para las micelas esféricas, no hay isotropía óptica estricta, ya que las disposiciones de las unidades micelares tienen como consecuencia una mutua compensación de orientación, lo que confiere a la mesofase una cierta anisotropía.

Cuando se modifica progresivamente la composición o la temperatura en un sistema dado las mesofases que se puedan producir siguen siempre la secuencia siguiente:



Esta secuencia es totalmente reversible. Nunca se ha establecido la secuencia completa para un sistema simple, sin embargo sucesiones reversibles tales como S_{1c} , M_1 , V_1 , G o bien G, V_2 , M_2 han sido detectadas.

Han sido encontradas algunas mesofases intermedias entre las fases M_1 y V_1 , sin embargo son de muy poca estabilidad por lo que su estructura detallada es bien poco conocida.

2.3.2.4.- Fase "gel".-

Cuando una mesofase en contacto con agua se calienta por encima del punto de Krafft las cadenas hidrófobas pierden la rigidez, quedando en estado desordenado, líquido, debido a la agitación térmica. Al mismo tiempo, el agua penetra entre los grupos polares (Fig. 25) para producir una determinada mesofase, en el caso presentado en la figura 25, laminar. (55). Esta mesofase depende de la temperatura alcanzada, la concentración y la composición química del producto.

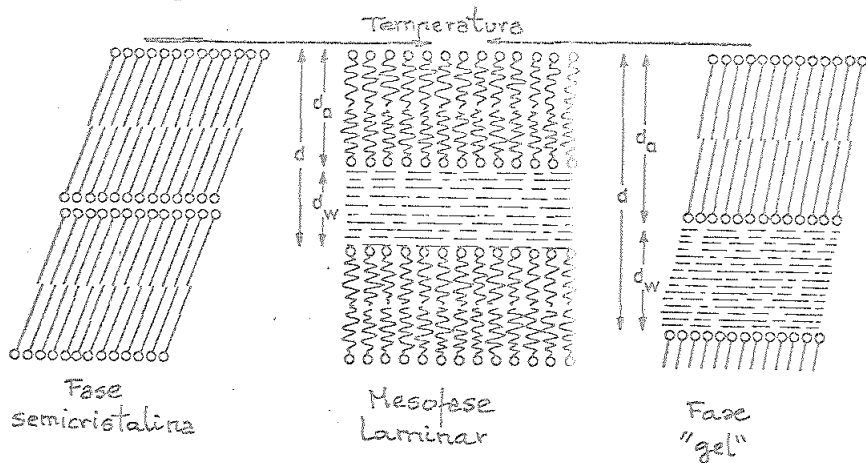
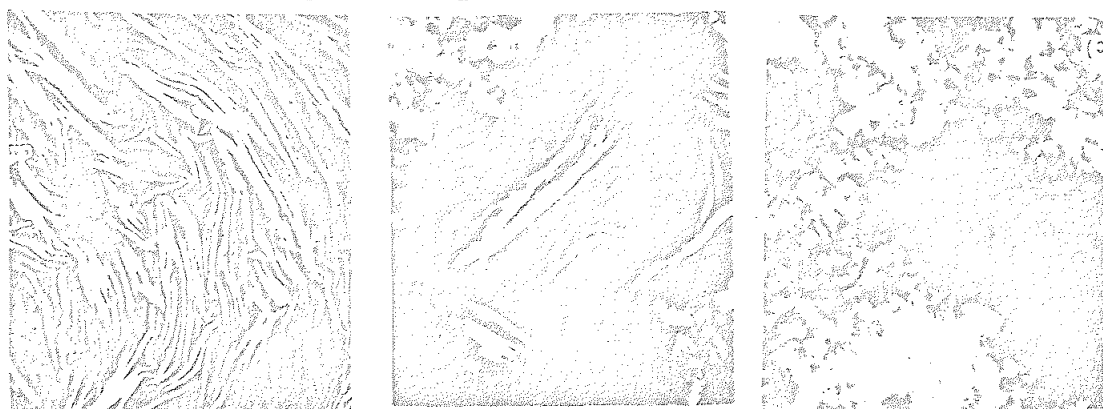


Fig. 25

Si se enfría la mesofase por debajo del punto de Krafft, las cadenas hidrófobas cristalizan manteniendo la estructura anterior. Si el agua permanece entre los grupos polares, tal como se ve en la figura anterior se forma una fase denominada "gel". Esta fase ha sido estudiada por métodos de difracción de rayos X y microscopio polarizador por Vincent y Skoulios (56).

Dependiendo del producto usado, la fase "gel" tendrá mayor o menor estabilidad y el agua, progresivamente, irá saliendo de entre las láminas. El final de esta operación es la formación de una suspensión cristalina denominada "coagel" (Fig. 26).



Fase "gel"

Cristalización parcial "coagel"

Microfotografías de monoglicéridos con luz polarizada y 300 aumentos (54).

Fig. 26

La fase "gel" es traslúcida y los diagramas de difracción de rayos X muestran la dependencia de la estabilidad de la fase según su contenido en agua. La estructura de "coagel" es opaca y los diagramas de difracción de rayos X muestran la independencia de la formación de esta estructura respecto del contenido en agua.

2.3.3.- Teoría R.-

En sistemas anfifílicos y bajo condiciones en las cuales no se produce el sólido cristalino ni la fase semicristalina, se encuentra a menudo una serie de mesofases, cada una de ellas con su disposición micelar característica. Estas mesofases se encuentran en diversos sistemas de uno o más componentes, pero su formación y el orden de transición de una mesofase a otra, al variar progresivamente la temperatura o la concentración, sigue

un camino determinado que se puede interpretar en base a la teoría R (39,52,57,58).

Esta teoría está basada en la modificación de los efectos intramicelares de corto alcance, al variar la temperatura o la composición, los cuales regulan la formación y el tamaño adoptado por las micelas. Considera además la formación de mesofases a través de fuerzas intermicelares de largo alcance. La teoría R se aplica solamente a sistemas en equilibrio termodinámico, fases de micelas individuales o mezclas de fases conjugadas; además es válida únicamente para mesofases formadas por micelas de carácter líquido y por tanto fácilmente de formables.

Para el desarrollo de esta teoría se va a tomar como ejemplo la fase G dado que existe en una amplia gama de temperaturas y composiciones en la mayoría de los sistemas conocidos.

Esta fase tiene poca consistencia generalmente, aunque en sistemas de alto contenido en compuesto anfifílico puede llegar a ser muy consistente. Es semitransparente y casi siempre birrefringente. Su estructura general ha sido bien establecida por estudio de sus propiedades ópticas (52) y por difracción de rayos X (59,60,61).

Si se toman como ejemplo sistemas binarios acuosos, se encuentra que para la fase G, las moléculas anfifílicas están dispuestas en dobles capas planas, con una distancia constante entre cada par de capas.

La estructura aceptada comúnmente se muestra en la figura 27-a, mientras que en la 27-b se expone la aproximación de trabajo usada en difracción de rayos X.

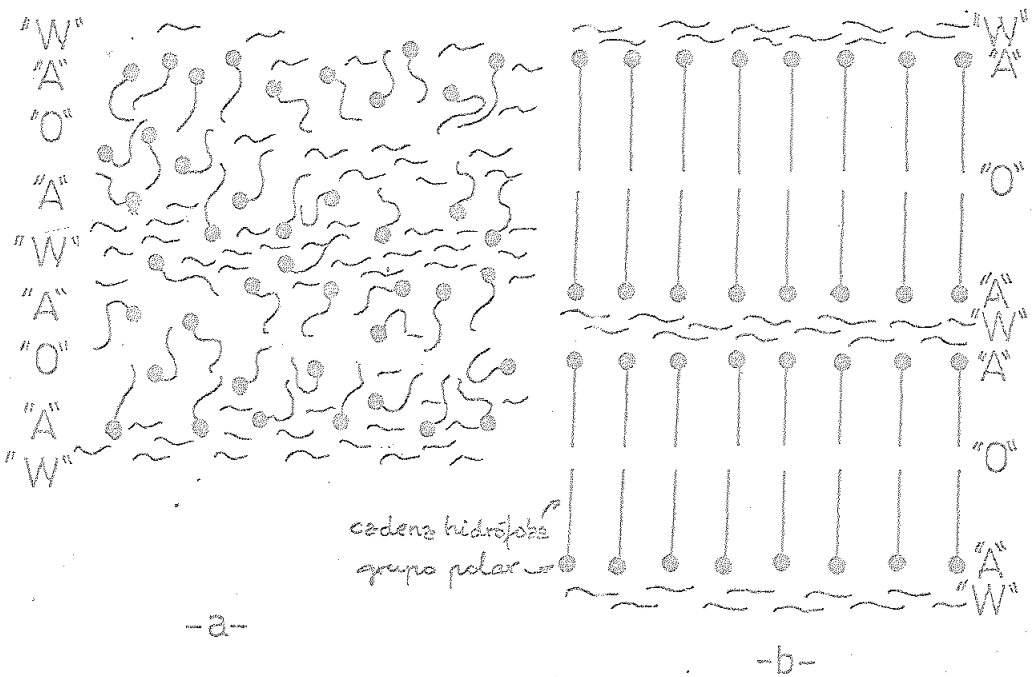


Fig. 27

- Se pueden distinguir tres zonas diferenciadas:
- A.- Zona "O", constituida por las cadenas hidrófobas del compuesto anfifílico (zona hidrófoba).
 - B.- Zona "A", formada por los grupos polares disueltos en agua (zona hidrófila).
 - C.- Zona "W", que contiene el agua entre cada par de láminas (zona acuosa).

En realidad el compuesto anfifílico y el agua están presentes en las tres zonas, aunque se mantiene una distribución estadística uniforme. Por ello, la doble capa formada por el compuesto anfifílico para producir la fase G no posee un orden estrictamente tridimensional, disfrutando de una movilidad considerable. La fase G es entonces similar a la fase esméctica producida por compuestos no anfifílicos, es decir, posee una estructura flexible.

Es un hecho experimental que en la fase G, excepto cuando se la somete a un esfuerzo mecánico, las láminas anfifílicas conservan su paralelismo y disposición plana,

indicando esto que la zona hidrófila no muestra tendencia a deformarse hacia sus alrededores. Esto se expresa diciendo que para cada lámina individual, la tendencia a deformarse hacia los alrededores no polares dividida por la tendencia a deformarse hacia los alrededores polares, razón R, debe ser estadísticamente la unidad en cualquier dirección dentro de la lámina.

A escala molecular, la razón R varía localmente debido a las fluctuaciones térmicas, pero solamente en los límites de existencia de la mesofase estas fluctuaciones pueden ser significativas estadísticamente.

Las interacciones moleculares que determinan el valor de la razón R pueden ser:

Interacciones electrostáticas (hidrófilas).--

Proviene de los iones cargados y de la desigual distribución de carga en algunas moléculas eléctricamente neutras (dipolos). La interacción entre iones y dipolos favorece las orientaciones debido a las atracciones y repulsiones. Estas orientaciones tienden a destruirse por el movimiento térmico de las moléculas y, consecuentemente, decrecen al aumentar la temperatura. Estas interacciones contribuyen en gran proporción al carácter hidrófilo.

Interacciones electrocinéticas (hidrófobas).--

Las moléculas no polares y que no muestran por tanto interacciones electrostáticas, aún sufren una interacción mutua. Esta interacción se debe al movimiento de los electrones en el interior de las moléculas, y si, en moléculas contiguas, estos movimientos entran en fase se produce la interacción.

La interacción electrocinética es casi totalmente responsable de la atracción entre las moléculas parafínicas y condiciona su carácter hidrófobo.

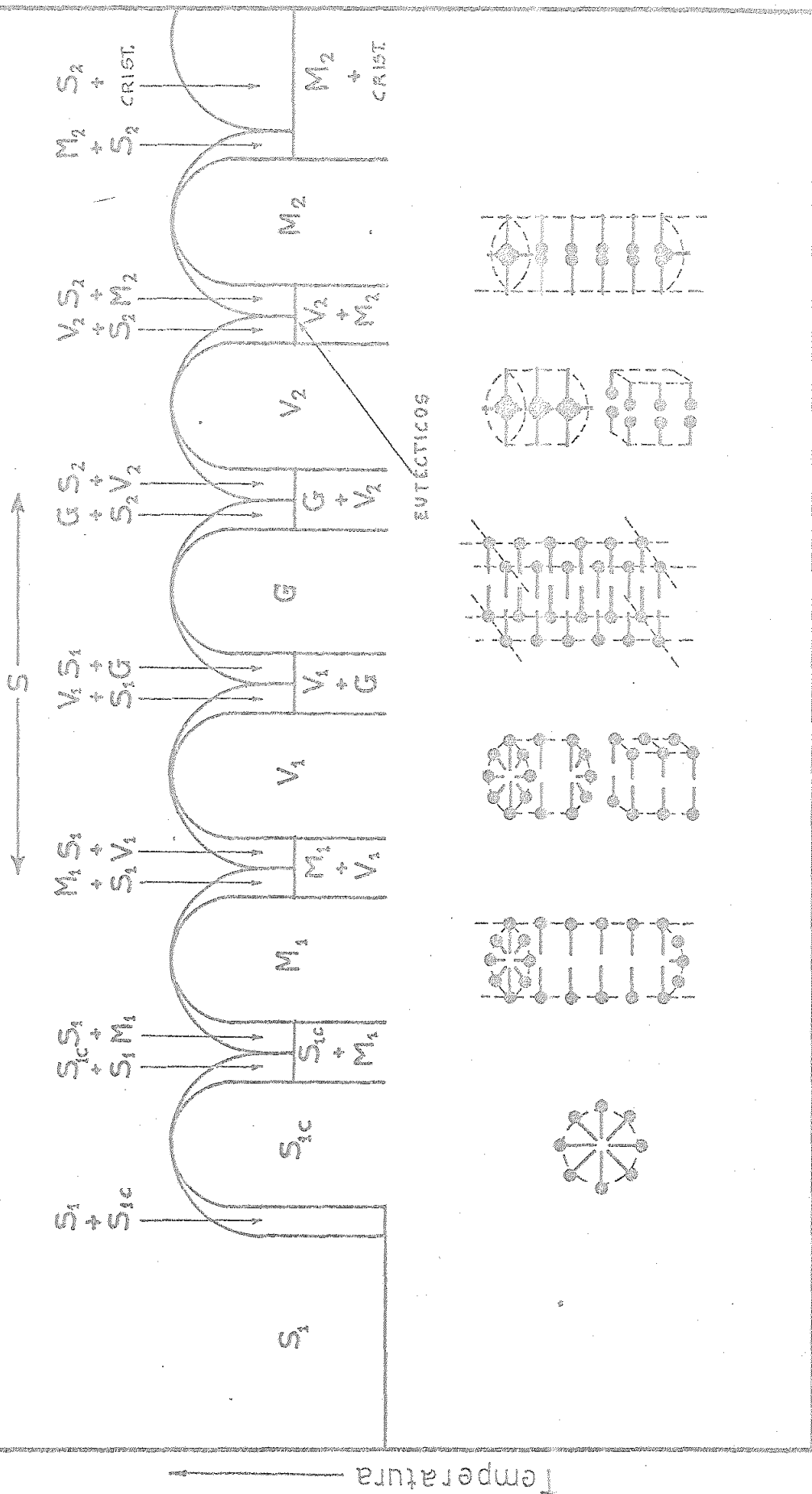
Así, por ejemplo, si en una disolución de un compuesto anfifílico en agua se va diluyendo a temperatura constante, se produce un aumento de las interacciones electrostáticas, lo que hace aumentar el denominador de la razón R , por lo que ésta disminuirá. La estabilidad de la mesofase sólo se podrá mantener si se produce un reordenamiento interno de forma que aumente el área interfacial por grupo polar con lo que se consigue una disminución de las interacciones electrostáticas y la razón R vuelve a valer la unidad.

Si el grado de reordenamiento no fuese posible energéticamente dentro del cambio impuesto a la disolución, se destruiría la fase G produciéndose una transición hacia una nueva fase en la cual la zona hidrófila sería convexa hacia la zona acuosa. En cambio, si se aumenta la concentración o se añade a la disolución un compuesto que retire agua del medio (un electrolito por ejemplo), el proceso sería a la inversa.

Otros factores energéticos, además de la razón R , pueden favorecer el mantenimiento de la estructura laminar (62,63).

2.3.4.- Secuencia de mesofases en sistemas anfifílicos.-

Los tipos fundamentales de transiciones de fase encontrados en sistemas binarios (formados por compuestos anfifílicos y agua), al modificar la composición o la temperatura, se pueden representar en un diagrama de fases idealizado tal como muestra la figura 28.



Los "picos", representan los límites de estabilidad de las distintas mesofases a la máxima temperatura posible y aunque estén representados a la misma altura, al igual que los distintos eutécticos, en los sistemas reales los rangos de existencia de las mesofases individuales (altura de los "picos" y profundidad de los eutécticos) varía ampliamente. Además, generalmente sólo aparecen algunas de las mesofases posibles.

Sin embargo, parece ser una norma general que el orden de aparición de las distintas mesofases por aumento de la concentración es el que se representa en el diagrama; de la misma forma y por aumento de la temperatura, se llega siempre a la formación de la fase amorfa S. Estas transiciones son normalmente reversibles.

Parece razonable asociar la sucesión regular de mesofases, al aumentar la concentración, a un aumento progresivo de la razón R. Este punto de vista se incluye en la figura 28, la cual muestra las relaciones entre las distintas mesofases a través de su disposición micelar característica.

Se han detectado algunas mesofases intermedias entre las fases G y M_1 (59,60,61), que se han denominado por orden de sucesión; M_1 , hexagonal deformada, rectangular, hexagonal compleja, cúbica (V_1), y laminar (G). Parece posible que estas mesofases intermedias posean estructuras de tipo híbrido y estén constituidas por micelas "globulares" transitorias, intermedias entre las micelas de tipo hexagonal extendidas indefinidamente y laminar. No se presentan estas mesofases en el diagrama idealizado ya que no están caracterizadas con precisión, a excepción de las fases cúbicas V_1 y V_2 .

Dado que en el presente trabajo se han caracterizado fundamentalmente las fases G y M_1 , se expone a continuación el posible mecanismo de transición de la primera fase a la segunda por adición de agua.

Si se toma como ejemplo el sistema formado por laurato sódico y agua (Fig. 29)(64), se puede observar que por dilución se produce una transición, que dependiendo de la temperatura, conduce en primer lugar a la fase M_1 , siendo el producto final de la dilución la fase amorfa S_1 .

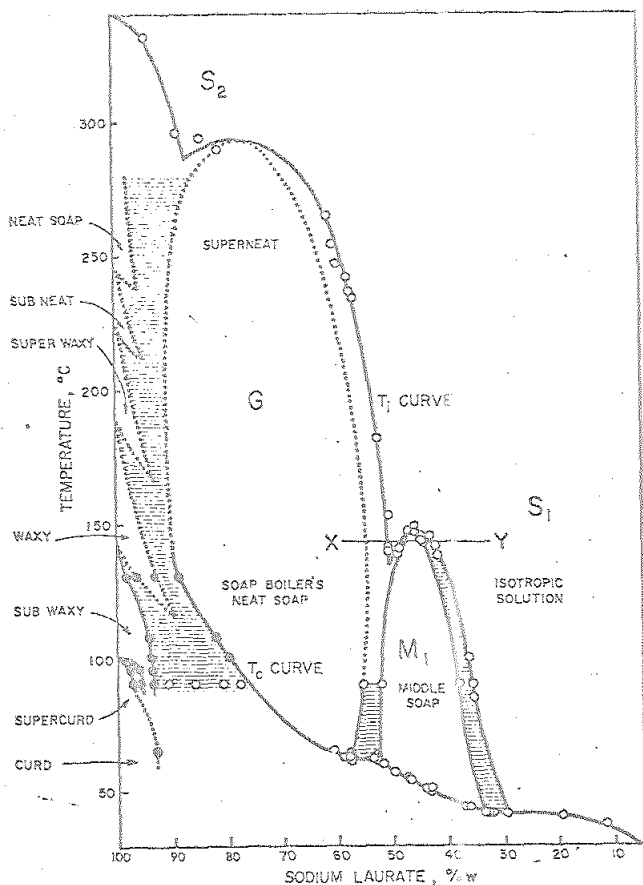


Fig. 29

Inicialmente, las fases G y M_1 existen conjugadamente y al ir diluyendo, la fase G se va disgregando hasta que la transición se completa. El efecto de dilución provoca una disminución de la razón R (aumento de las interacciones electrostáticas) y hasta cierto límite se puede compensar esta disminución por cambio dimensional. Si se une a este efecto la influencia de las fluctuaciones térmicas, se tiende cada vez más a producir zonas locales donde la zona hidrófila ("A") se vuelve convexa hacia la zona acuosa ("W"). Este proceso conduce finalmente a la separación de la fase M_1 .

La fase M_1 es traslúcida y birrefringente, poseyendo una alta consistencia y si se rompe la fase mecánicamente, tiende a desglosarse en hilos.

La estructura general de esta mesofase ha sido bien establecida por medidas de difracción de rayos X (59, 60, 61) y estudio de sus propiedades ópticas (52). La zona hidrófoba ocupa el interior de los cilindros, mientras que la zona acuosa es continua entre ellos.

Es bien conocido que el estado de las cadenas hidrófobas en el interior de las unidades micelares es esencialmente líquido y parece probable que el ordenamiento lateral de las moléculas se deba a algún grado de orientación mutua de los finales polares de las mismas en la interfase definida por las zonas hidrófila y acuosa.

Una posterior dilución (nueva disminución de la razón R), producirá convexidades locales en las fibras hasta que en el límite de existencia de la mesofase, éstas se rompan, produciéndose micelas esféricas (fase S_1) o bien otro tipo de mesofase según el compuesto que se considere y el intervalo de temperaturas.

2.4.- Estudio óptico con el microscopio polarizador.

2.4.1.- Introducción.

Desde el punto de vista óptico, todas las sustancias transparentes se pueden dividir en dos grupos: isótropas y anisótropas. Las sustancias isótropas (todos los gases, la mayoría de los líquidos y los cristales pertenecientes al sistema isométrico), se caracterizan porque la luz se mueve con igual velocidad en cualquier dirección que se considere en el seno de la sustancia y tienen por tanto un solo índice de refracción. Las sustancias anisótropas en cambio (todos los cristales exceptuando los del sistema isométrico), están caracterizadas porque la velocidad de la luz varía según la dirección en que se propague. Ello conduce a una gama de índices de refracción.

En general, la luz que atraviesa un cristal anisótropo se desdobra en dos rayos polarizados que vibran en dos planos mutuamente perpendiculares. Así, para una orientación dada un cristal de este tipo posee dos índices de refracción principales, cada uno de ellos asociado a un rayo polarizado.

Se define un rayo polarizado como aquél en el cual el movimiento ondulatorio queda reducido a un plano. La luz se puede polarizar bien por doble refracción, absorción o reflexión.

En los cristales hexagonales y tetragonales existe un eje de simetría (eje c) de longitud distinta a los otros dos. La luz al atravesar el cristal lo hace con diferente velocidad cuando se mueve paralelamente al eje de simetría c que cuando lo hace en cualquier otra dirección. Debido a ello estos cristales poseen dos índices de refracción principales, siendo la diferencia entre ellos la birrefringencia.

Se ha expuesto anteriormente que la luz al atravesar una sustancia isótropa se mueve en todas direcciones con igual velocidad, vibrando en todos los planos posibles en ángulo recto con la dirección de propagación, pues bien, en los cristales hexagonales y tetragonales existe sólo una dirección en la cual la luz se propague de esta manera, es la correspondiente al eje o y por ello estos cristales se denominan uniaxiales. En cambio los cristales pertenecientes a los sistemas rómbico, monoclínico y triclínico poseen dos ejes con estas características y se denominan por ello biaxiales.

2.4.2.- Descripción del microscopio polarizador.-

El microscopio polarizador es el instrumento más importante para determinar las propiedades ópticas de los cristales, con él puede obtenerse más información, fácil y rápidamente que con aparatos más especializados,

Su función fundamental es similar a la del microscopio compuesto ordinario, suministrar una imagen aumentada de un objeto colocado en la platina.

Además de los elementos comunes al microscopio compuesto ordinario, el microscopio polarizador posee otros elementos adicionales:

A.- Polarizador. Consiste en una placa polarizante o prisma de Nicol, que transmite luz polarizada en un plano que vibra en la dirección norte-sur respecto del observador.

B.- Analizador. Montado en el tubo encima de la platina del microscopio, consistente en una placa polarizante o prisma semejante al anterior que transmite la luz que vibra en la dirección este-oeste respecto del observador.

C.- Lente de Bertrand-Amici. Es un accesorio usado para el estudio de figuras de interferencia.

El polarizador y analizador conjuntamente, se denominan polares. Cuando ambos están cruzados se dice que están en posición y si no hay ningún cristal anisótropo entre ellos, el campo del microscopio se ve oscuro. El polarizador está fijo mientras que el analizador se puede retirar del rayo de luz.

2.4.3.- Efecto de las mesofases liotrópicas sobre la luz incidente.

De la bibliografía consultada para intentar encontrar los fundamentos de asignación de estructuras de diversos sistemas mediante las texturas microscópicas que presentan los mismos a la luz polarizada parece deducirse lo siguiente: Se obtienen diversas mesofases aisladas y se estudian mediante microscopía electrónica, difracción de rayos X y otras técnicas (65). Una vez determinada con seguridad la estructura correspondiente a cada mesofase, se procede a su estudio óptico con luz polarizada, obteniéndose una serie de texturas microscópicas para cada mesofase.

Estas texturas presentan las suficientes diferencias de una mesofase a otra como para permitir su clasificación. Es evidente la comodidad y seguridad que ofrece esta técnica sencilla, dado que permite asignar modelos estructurales por la obtención de microfotografías.

2.5.- El agua en disoluciones de agentes de superficie(66).

Cuando se disuelve un agente de superficie en agua, las moléculas de aquél retienen un número determinado de moléculas de agua, provocando además una reordenación total o parcial en el resto de la masa de agua.

Dependiendo de las cantidades relativas de agente de superficie y agua puede quedar o no una fracción de ésta con una ordenación análoga a la del agua pura. Hay pues un equilibrio dinámico entre las moléculas de agente de superficie y agua estructurada de distintas formas.

Desde el punto de vista de las modificaciones que se producen en la estructura del agua por adición de un soluto, la terminología usual clasifica los grupos químicos en grupos hidrófilos y grupos hidrófobos. Los grupos hidrófilos tienden a asociarse con el agua mediante puentes de hidrógeno (moléculas neutras y polares) o bien por efectos puramente electrostáticos (iones).

Cuando en una molécula coexisten ambos tipos de grupos, la disolución del grupo hidrófobo se debe únicamente al efecto de arrastre de la molécula de agente de superficie al seno de la disolución por el grupo hidrófilo. Así, la fuerza del enlace entre grupos hidrófilos de un agente de superficie y agua debe ser lo suficiente fuerte para superar la tendencia a la no disolución causada por los grupos hidrófobos y la atracción que se da entre ellos mismos.

Aunque el agua que rodea a los grupos hidrófobos no está ligada químicamente se ha comprobado que posee una estructuración de grado intermedio, mayor que la del agua pura y menor que la estructuración provocada por los grupos hidrófilos. Así, la introducción de grupos hidrófobos en agua provoca una disminución de la libertad

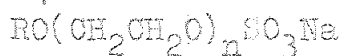
de las moléculas de agua que están en las proximidades de dichos grupos.

Si se toma como ejemplo una molécula de dodecil-sulfato sódico, se encuentra que la cadena hidrófoba puede estar rodeada por seis anillos de agua heptahidratos y un decahidrato rodeando el metilo terminal. Por otra parte el radical sulfato se rodea por diez moléculas de agua. Si se tiene en cuenta que a una temperatura media como puede ser 25 °C el agua es un trímero, un cálculo aproximado conduce a que existen 180 moléculas de agua estructurada por mol de dodecil-sulfato sódico.

3.0.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1.- Descripción del producto utilizado.-

Es un alquil-éter-sulfato sódico técnico, calificado de pasta, utilizado como materia prima para la industria cosmética, con una fórmula general:



Está preparado sobre la base de una mezcla de alcoholes grasos (75% en C₁₂ y 25% en C₁₄), con un grado medio de etoxilación correspondiente a dos moles de óxido de etileno.

Sus especificaciones técnicas pueden resumirse de la siguiente manera:

- Contenido de materia detergente activa (M.A.), (soluble en alcohol, método DGF HIIII4), aproximadamente el 70 %. La composición media de la materia activa después de la etoxilación y antes de la sulfatación es la siguiente:
 - 20% del alcohol sin etoxilar.
 - 15% del alcohol monoetoxilado.
 - 15% del alcohol dietoxilado.
 - 15% del alcohol trietoxilado.
 - 35% del alcohol con más de tres moles de óxido de etileno por mol de alcohol.
- Solamente hay alrededor del uno por ciento del producto total sin sulfatar.
- Contenido en agua (método del xileno, DGF CIIII13), aproximadamente el 30%.
- Contenido máximo de electrolitos totales (insolubles en alcohol), 4%.
- Peso molecular medio de la materia activa, 382.

Comprobaciones experimentales.-

- Contenido en volátiles (deseccación en estufa de vacío a 60°C hasta peso constante), 26,55%.

- Contenido en cloruros (valoración potenciométrica con nitrato de plata y expresado como cloruro sódico), 0,20 %.
- Contenido en sulfatos (valoración volumétrica con cloruro de bario y expresado como sulfato sódico) 0,30 %.

3.2.- Preparación de las muestras.

Se han preparado en total veintidós muestras de 500 g por dilución con agua destilada del producto base, con las siguientes composiciones (tabla I):

TABLA I

<u>Materia activa</u> <u>% en peso</u>	<u>Materia activa</u> <u>fracción molar</u>	<u>Moles de agua</u> <u>por mol de M.A.</u>
70,0	0,099	9,1
67,5	0,089	10,2
65,0	0,080	11,4
62,5	0,073	12,7
60,0	0,066	14,2
57,5	0,060	15,7
55,0	0,054	17,4
52,5	0,049	19,2
50,0	0,045	21,2
47,5	0,041	23,4
45,0	0,037	25,9
42,5	0,034	28,8
40,0	0,030	31,8
37,5	0,027	35,4
35,0	0,025	39,4
32,5	0,022	44,0
30,0	0,020	49,5
27,5	0,017	56,1
25,0	0,015	63,8
20,0	0,012	85,2
10,0	0,005	191,3

Del total de muestras preparadas, las quince primeras (70,0 hasta 35,0 inclusive), son pastas traslúcidas (comportamiento no newtoniano), la correspondiente al 32,5 % no es estable y se separa en dos fases y las restantes son líquidos isótropos (comportamiento newtoniano).

Es de destacar el tiempo necesario (aproximadamente un mes), para la completa homogeneización sin agitación de la mezcla agua / producto base, a temperatura ambiente, ya que se han evitado otras temperaturas superiores debido al pronunciado efecto de la misma sobre las características reológicas del sistema después de enfriarse (73).

3.3.- Determinaciones experimentales.-

3.3.1.- Determinación de la densidad.-

Para las muestras líquidas se ha usado un picnómetro de 50 ml con un solo brazo central donde va el ensayo.

La calibración del picnómetro se ha efectuado con agua destilada y se usó un tiempo de termostatación de treinta minutos. Esta operación se efectuó en un criostato Hetofrig que permite mantener la temperatura con un error menor que 0,1 °C.

Las pesadas se realizaron a temperatura ambiente dejando termostatar las muestras a dicha temperatura para evitar la condensación de agua atmosférica sobre el picnómetro.

Las características del picnómetro usado son:

- Peso.- 43,6779 g
- Volumen.- 50,074 ml

Respecto de las muestras que se presentaban como pastas, no se pudo medir su densidad como líquido debido a su consistencia y a la imposibilidad de expulsar el aire acumulado en el picnómetro, ni tampoco como sólido ya que las muestras eran solubles tanto en disolventes polares como no polares dado su carácter anfifílico. Por ello se usó un tubo estirado por un extremo y con tapón roscado en el extremo contrario. Se comprobó la constancia de su volumen en todas las medidas y se calibró con agua destilada.

Las características del tubo de medida son las siguientes:

- Longitud.- 82mm
- Diámetro externo.- 14mm
- Diámetro interno del enrase.- 1mm
- Peso.- 7,4760 g
- Volumen.- 3,875 cm³

Las muestras se introdujeron con una jeringa de boca ancha, ajustable a la base del tubo de medida. Para la toma de medidas se siguió un procedimiento semejante al anterior, efectuándose el proceso por duplicado. Este método permite tener seguridad en el valor de la densidad de sólo dos cifras decimales.

3.3.2.- Determinación del índice de refracción y de la refracción específica.-

Se usó un refractómetro tipo "ABBE", que permite apreciar el índice de refracción (lectura directa en n_D) con tres cifras decimales exactas y que permite la termostatación de las muestras en el rango de temperaturas utilizado. Las muestras se termostataron previamente a su colocación en el refractómetro.

Para la determinación de la refracción específica se usó la siguiente relación:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

siendo: r .- refracción específica ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

n .- índice de refracción a $t^\circ\text{C}$

ρ .- densidad a $t^\circ\text{C}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

3.3.3.- Determinación de la viscosidad.-

Para la determinación de la viscosidad y dependiendo del comportamiento de fluido newtoniano o no newtoniano no se han usado dos tipos de viscosímetros; para el primer caso un viscosímetro de deslizamiento de bola por un plano inclinado y para el segundo un viscosímetro rotatorio. Se describen a continuación ambos tipos de viscosímetros.

Viscosímetro de caída de bola.-

Se usó un viscosímetro tipo "HOEPLER" (Fig. 31)

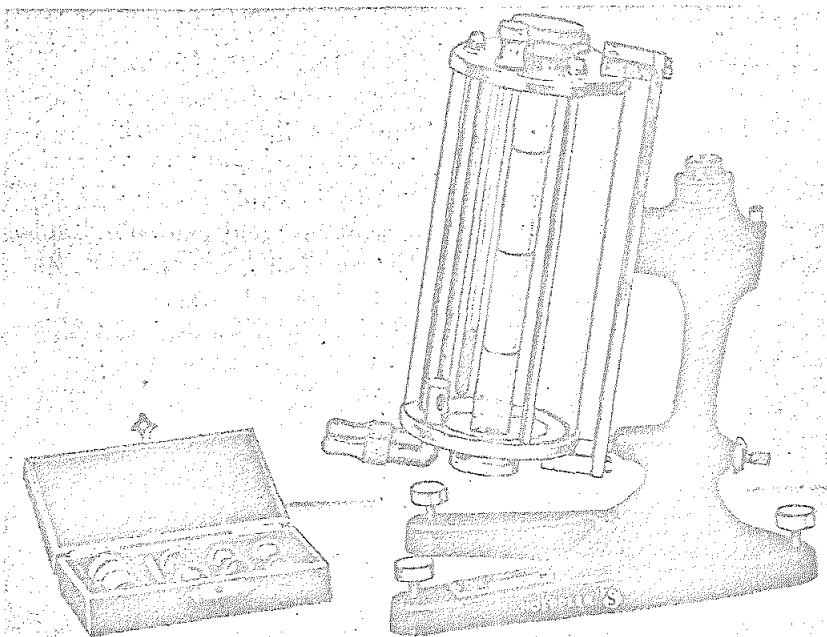


Fig. 31

El cuerpo de medida consiste en un cilindro de diámetro ligeramente superior al diámetro de la bola, formando un ángulo de 10° con la vertical, con lo cual la bola rueda por el tubo. Este sistema posee una buena reproducibilidad y elevada exactitud, además de un amplio intervalo de medición. Este conjunto de factores son causa de la gran extensión de esta instrumento y de su acogida en las normas DIN (DIN 53015).

El viscosímetro viene provisto de seis bolas, dos de cristal y cuatro de acero resistente a la corrosión, de las cuales se han usado tres con las siguientes características:

TABLA II

Bola	a	b	c
Diámetro (mm)	15,66	15,64	15,26
Peso (g)	4,813	16,319	15,161
Densidad ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,392	8,153	8,147
Constante ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)	0,497	0,626	4,990

El tubo de medida en el cual se introduce el producto a estudiar es de vidrio resistente al calor, inerte químicamente y de 15,9 mm de diámetro interior y 200 mm de longitud. Va provisto de dos marcas separadas entre sí 100 mm y está rodeado por una "camisa" termostática que permite operar entre -35 y 150°C .

La determinación de la viscosidad dinámica está basada en la medida del tiempo que tarda en recorrer la bola la distancia entre los dos engrases. Una vez obtenido este dato se sustituye en la ecuación de Stokes obteniéndose la viscosidad dinámica en poises (P) cuando la constante de la bola se expresa en centímetros cuadrados dividido por segundos al cuadrado.

Esta ecuación es como sigue:

$$\eta = k \cdot (\rho_B - \rho_L) \cdot t$$

- siendo: η .- Viscosidad dinámica (P)
 ρ_B .- Densidad de la bola ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 ρ_L .- Densidad del producto ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 t .- Tiempo de caída de la bola (s)

Viscosímetro rotatorio.-

Para la determinación de las viscosidades aparente y plástica en las muestras de carácter no newtoniano se ha usado un viscosímetro rotatorio "HAAKE" tipo ROTOVISCO RV-3 (Fig. 32)

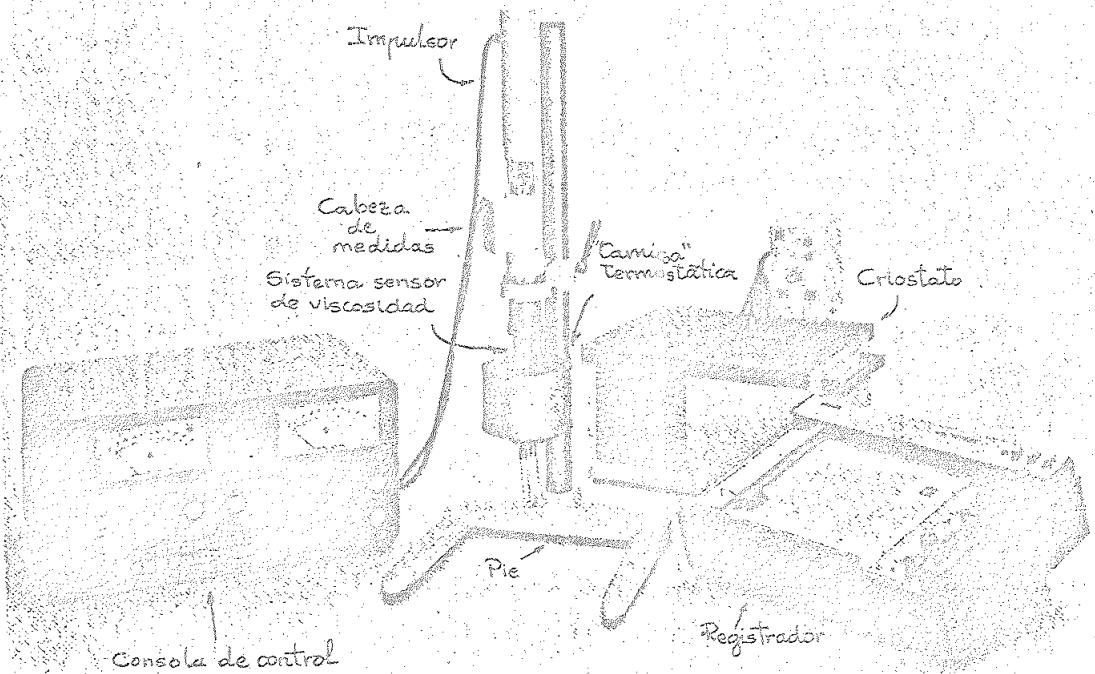


Fig. 32

EL ROTOVISCO RV-3 es un viscosímetro rotatorio de alta precisión, que permite el estudio tanto de fluidos de comportamiento newtoniano como no newtoniano en una amplia gama de esfuerzos cortantes y velocidades de cizalla. Los resultados se ponen de manifiesto directamente en un marcador o bien a través de un registrador.

El rotor es impulsado por un motor controlado electrónicamente y la respuesta producida por la muestra es detectada por la cabeza de medida. (Fig. 33) y transformada por un potenciómetro de alta precisión. Hay una relación lineal entre la variación del voltaje en el potenciómetro y el desplazamiento angular del resorte interno de la cabeza de medida. La precisión de la medida es de un 98 a 99%.

Descripción de sus componentes.-

Cabeza de medida.-

Los ejes impulsor y de medida están conectados por un muelle de torsión. El desplazamiento angular de este muelle es directamente proporcional al impulso enviado al eje de medida.

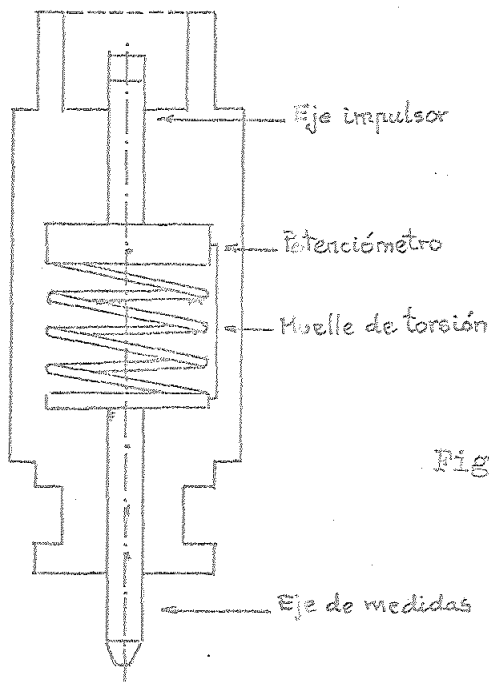


Fig. 33

El desplazamiento angular se convierte por el potenciómetro de precisión en una señal eléctrica. Existen varias cabezas de medida, dependiendo cada una de ellas del rango de viscosidades a las que se precise operar.

Impulsor. -

Este dispositivo (Fig. 34), consta de un motor de impulsión, un regulador de velocidad y un mecanismo de reducción que están combinados entre sí formando una unidad que se fabrica en bloque.

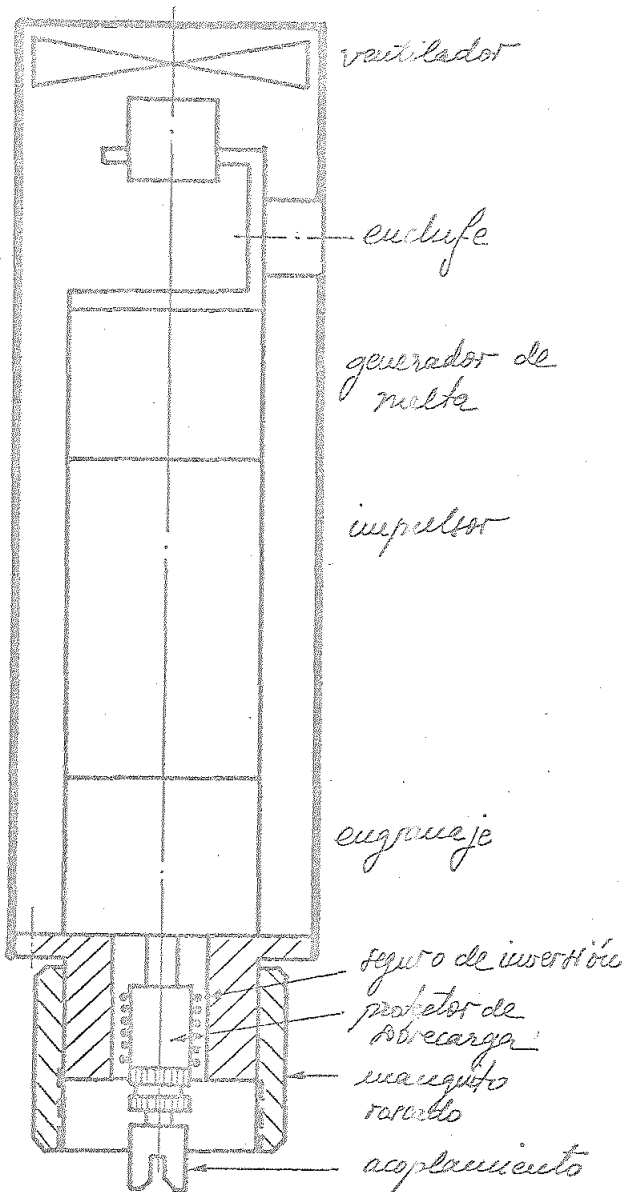


Fig. 34

Al final del eje impulsor hay un acoplamiento a la cabeza de medida. Dicho eje cuenta con un protector de sobrecarga y un seguro de inversión (sólo gira en el sentido contrario a las agujas del reloj).

Un ventilador asegura que la temperatura del motor no exceda del valor permitido y trabaja continuamente cuando la consola de control está conectada y encendida.

"Cámara termostática".-

Posee tres funciones:

- a.- Conecta el sistema sensor de viscosidad con la cabeza de medida.
- b.- Sirve de base al cilindro fijo del sistema sensor (el rotor va acoplado al eje de medida).
- c.- Provee de un control de la temperatura a la muestra problema.

Lleva dos tubos accesorios para la conducción del fluido de termostatación.

Sistema sensor de viscosidad.-

Consta de un cilindro fijo (externo) y otro móvil o rotor (interno), colocándose la muestra problema entre ambos.

La medida está basada en la selección de determinadas velocidades de cizalla y la determinación de los esfuerzos cortantes correspondientes. Ambas magnitudes dependen de la geometría del sistema sensor. La velocidad de cizalla es proporcional a la velocidad de giro del rotor mientras que el esfuerzo cortante depende de la cabeza de medida empleada.

En el presente trabajo se han usado los sistemas sensores de viscosidad NV y SV. Pertenecen al tipo de

cilindros coaxiales y sus características generales vienen definidas por:

- La anchura anular, es decir, la diferencia de radios entre el cilindro fijo y el rotor.
- La relación de radios.
- El diseño del cilindro fijo y el rotor.

Cada sistema se usa en un rango específico de velocidades de cizalla y esfuerzos cortantes.

Se van a describir a continuación ambos sistemas:

Sistema sensor IV.-

Este sistema consta de un cilindro fijo y un rotor en forma de campana (Fig. 35). El cilindro fijo lleva incorporado el sistema de termostatación.

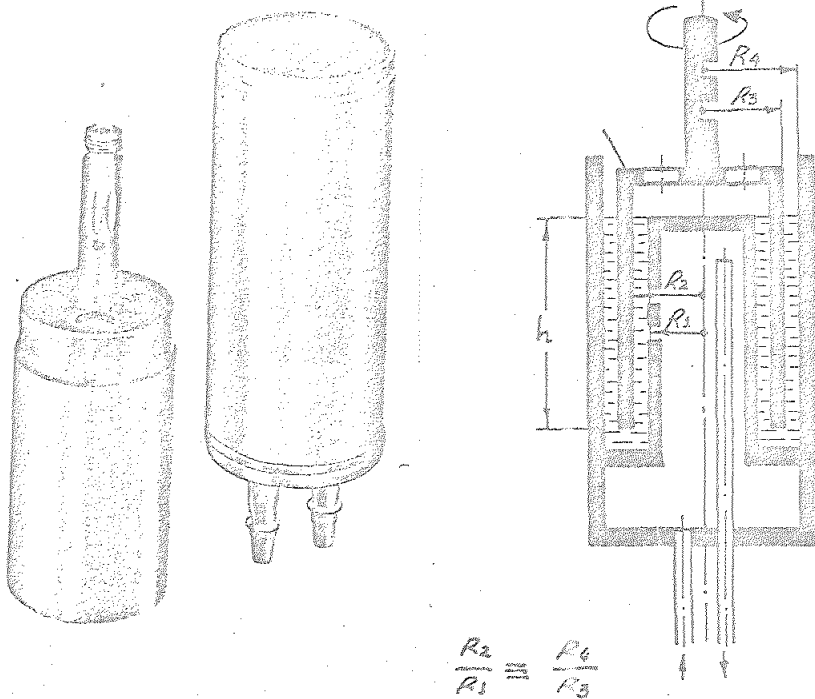


Fig. 35

Sus características son:

Rotor.- radio externo. 20,1 mm
 radio interno. 17,85 mm
 altura 60,0 mm

Cilindro fijo.- radio interno. 17,5 mm
 radio externo. 20,5 mm

Relación de radios.- 0,98

Volumen de la muestra.- 8 cm³

Temperaturas de trabajo.- -30 a 150°C

Constantes.- A (dyn/cm².grado de escala).- 17.
 M (min.s⁻¹) 5,41
 G. (cP/min.grado de escala) .- 315

El rango de medida es:

- velocidad de cizalla.- 0,6 a 6000 s⁻¹
- esfuerzo cortante .- 0,8 a 1300 dyn.cm⁻²
- viscosidad práctica .- 0,02 a 100 P

Sistema sensor SV.-

Este sistema posee dos rotores distintos lo que le confiere dos rangos posibles de medida de la viscosidad. (Fig. 36).

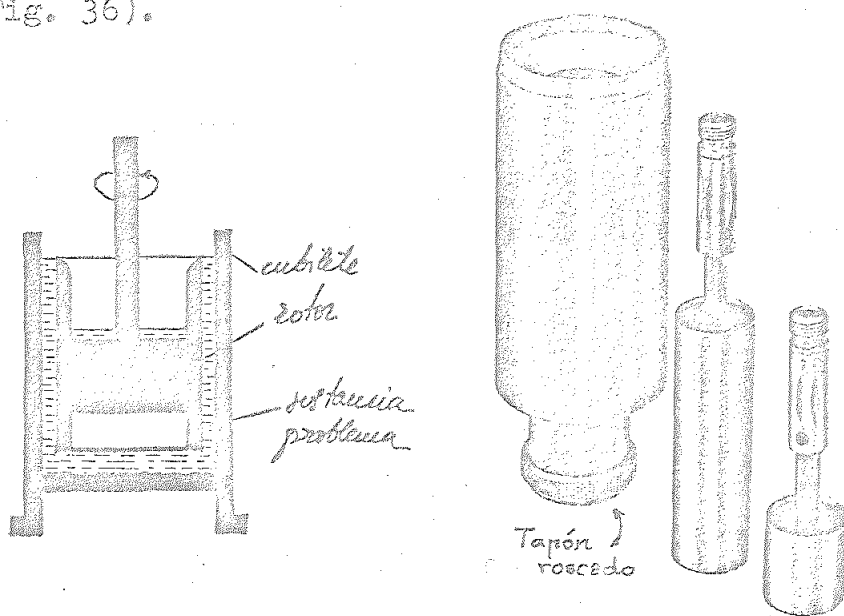


Fig. 36

Cada rotor caracteriza un posible sistema, recibiendo la denominación de SV-I y SV-II. Sus características son:

Sistema SV-I

Rotor.- radio.- 10,1 mm
 altura.- 61,4 mm
Cilindro fijo.- radio.- 11,55 mm
Volumen de la muestra.- 12 cm³
Relación de radios.- 0,87
Temperaturas de trabajo.- -30 a 150°C
Constantes.- A (dyn/cm².grado de escala). 120,
 M (min/s). 0,89
 G (cP/min.grado de escala) .13300

Gama de medida:

- velocidad de cizalla .- 0,1 a 1000 s⁻¹
- esfuerzo cortante. . .- 1000 a 13300 dyn.cm⁻²
- viscosidad- 1 a 50000 P

Sistema SV-II

Rotor.- radio.- 10,1 mm
 altura.- 19,6 mm
Cilindro fijo.- radio.- 11,55 mm
Volumen de la muestra.- 6 cm³
Relación de radios.- 0,87
Temperaturas de trabajo.- -30 a 150°C
Constantes.- A (dyn/cm².grado de escala). 360,
 M (min/s). 0,89
 G (cP/min.grado de escala) .40000

Gama de medida:

- velocidad de cizalla .- 0,1 a 1000 s⁻¹
- esfuerzo cortante. . .- 2000 a 40000 dyn.cm⁻²
- viscosidad- 10 a 100000 P

Senorte.-

Consiste en un tubo niquelado inserto en un pie metálico en forma de horquilla. Posee un nivelador para asegurar la estabilidad y la verticalidad y dispone de una llave de presión para sostener la cabeza de medida a la altura deseada.

Consola de control.-

La consola de control es el módulo de mando del viscosímetro. Contiene todos los elementos para el control, operación e indicación y está conectada al impulsor, cabeza de medida y registrador.

Sus principales funciones son:

a.- Mitad izquierda de la consola, que contiene el programador de velocidades con indicador de:

- Cuarenta velocidades fijas.
- Velocidades automáticamente variables, con distintas aceleraciones posibles, hasta 1000 r.p.m.
- Posibilidad de programación externa.

b.- Mitad derecha de la consola, conteniendo el indicador del par de torsión, posibilidad de multiplicar este valor por tres o diez y un embrague que desconecta el rotor mientras se manipula la consola. Incluye además un mando para reducir el exceso de posibles fluctuaciones que pueda tener la señal medida y un compensador del cero.

El método operativo de tomas de medida fue el siguiente:

Debido a la elevada consistencia de las muestras, hubieron de ser introducidas por la parte inferior del sistema de medida (SV-I o SV-II) para evitar la acumulación de aire en el fondo del cilindro fijo y posteriormente se colocó el cilindro rotor.

Se termostató durante treinta minutos y se obtuvo el reograma correspondiente, repitiendo en varias ocasiones y usando una muestra nueva cada vez, hasta conseguir resultados reproducibles.

Se controlaron los posibles fenómenos de histéresis por aumento de la velocidad del rotor de forma automática hasta cierto valor y realización del proceso a la inversa.

No se pudo sobrepasar la velocidad de cizalla de cuatro segundos recíprocos en la mayoría de las muestras pues se perdía la interacción entre los dos cilindros al crearse una cámara intermedia de aire en el seno del producto que se medía lo que conducía a unas respuestas del viscosímetro muy inferiores a las reales.

3.3.4.- Estudio óptico.-

A fin de asignar un modelo estructural a las diferentes muestras, se proyectó un estudio óptico de estas mediante la obtención de microfotografías tomadas con luz polarizada. Se usó para ello un microscopio polarizador "ULTRAPHOT III-B" (Fig. 37).

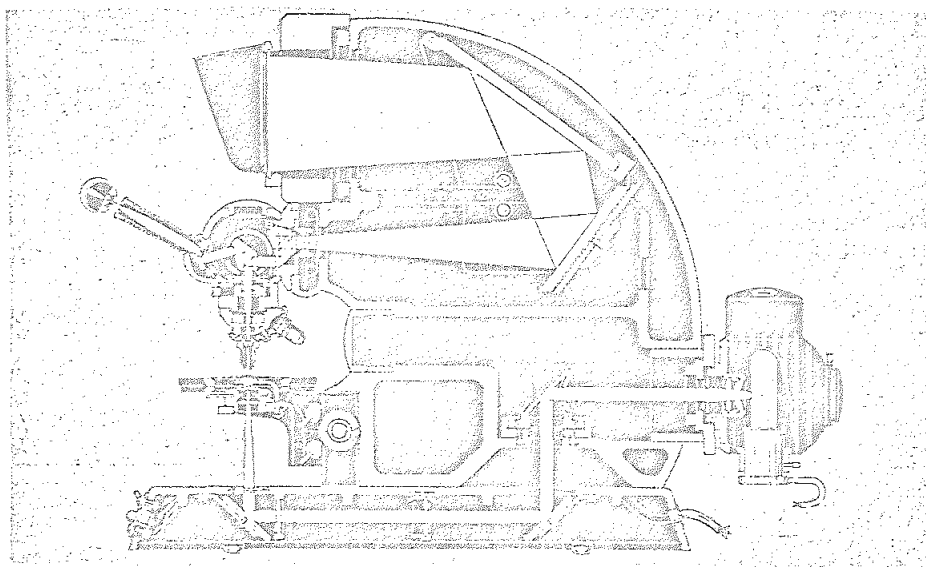


Fig. 37.

El método operativo fue el siguiente:

Se tomaron pequeñas porciones de cada muestra y se extendieron lo más finamente posible sobre el vidrio portaobjetos, se cubrieron con el vidrio correspondiente y se situaron en la platina del microscopio, dejándolas termostatar al ambiente el tiempo necesario para que tomasen la temperatura de éste (20°C).

Se observó bajo el microscopio la muestra completa eligiendo como toma representativa cualquiera que estuviese alejada del borde de aquélla para evitar los efectos de desecación al ambiente, tomándose inmediatamente la microfotografía en placas "VALCA", de dimensiones 12cm x 8cm y de sensibilidad 400 ASA.

4.0.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- Determinaciones con el viscosímetro rotatorio.-

Las tablas que se presentan a continuación (tablas III a XVII) muestran los valores deducidos de los reogramas correspondientes a las muestras de carácter no newtoniano. El encabezamiento de cada tabla contiene el porcentaje en peso de materia activa; la temperatura a la cual se ha efectuado la medida, la densidad a esa temperatura y el sistema sensor de viscosidad utilizado. En las distintas columnas se representan:

- Velocidad de cizalla (D), expresada en segundos recíprocos.
- Viscosidad aparente de ida (velocidad de rotación creciente), (η_{ai}), expresada en poises.
- Viscosidad aparente de vuelta (velocidad de rotación decreciente), (η_{av}), expresada en poises.

TABLA III

CONCENTRACIÓN. - 70,0 %

D	Temperatura. - (°C)	10,0		20,0		30,0		40,0	
		η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
	Densidad. - (g·cm ⁻³)	1,111	1,106	1,101	1,095				
	Sistema. -	SV-II	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
0,5		2952	18600	-	448	-	320	-	208
1,0		4280	10332	-	244	-	178	-	118
1,5		5805	7281	-	173	-	130	-	93
2,0		5978	5830	-	140	-	104	-	73
2,5		5254	4852	-	115	-	89	-	63
3,0		4575	4280	-	99	-	79	-	56
3,5		3960	3795	-	88	-	72	-	50
4,0		3505	3505	-	80	-	64	-	47

TABLA IV

CONCENTRACIÓN. - 67,5 %

D	SV-II		SV-II		SV-II		SV-II	
	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	5756	10480	5106	7528	1590	2076	182	454
1,0	8044	6273	7232	4280	1158	1236	153	262
1,5	8757	4605	7035	3149	893	893	135	194
2,0	5978	3741	4575	2583	722	722	123	157
2,5	4340	3247	3306	2244	623	623	114	134
3,0	3370	2903	2534	2017	553	553	107	119
3,5	2847	2665	2066	1855	506	506	101	105
4,0	2461	2461	1716	1716	467	467	94	94

TABLA V

CONCENTRACION. - 65,0 %

D	Temperatura. - (°C)	Densidad. - (g.cm ⁻³)	SV-II		SV-II		SV-II		SV-II	
			η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
	10,0	1,100								
	20,0	1,089								
	30,0	1,084								
	40,0	1,077								
0,5			3158	5756	2952	13166	4222	15940	5018	9152
1,0			3291	4945	4428	7705	6716	9240	6642	4915
1,5			3444	4477	5589	5589	8217	6789	4723	3513
2,0			3786	4502	4664	4398	6716	5225	3513	2819
2,5			3997	4416	3790	3631	5089	4298	2804	2391
3,0			4148	4379	3198	3114	4025	3690	2327	2101
3,5			4259	4335	2775	2741	3353	3239	1995	1906
4,0			4291	4291	2465	2465	2908	2908	1745	1745

TABLA VI

CONCENTRACIÓN. - 62,5 %

D	SV-II		SV-II		SV-II		SV-II	
	η_{el}	η_{av}	η_{el}	η_{av}	η_{el}	η_{av}	η_{el}	η_{av}
0,5	782	2400	1284	3202	1116	3236	1256	1898
1,0	976	2092	1255	2400	1172	2260	1158	1208
1,5	1172	1990	1302	2101	1265	1897	977	977
2,0	1319	1939	1395	1933	1339	1730	860	860
2,5	1462	1904	1428	1830	1387	1618	781	781
3,0	1575	1884	1488	1776	1423	1553	739	739
3,5	1706	1877	1570	1727	1451	1499	705	705
4,0	1855	1855	1691	1691	1458	1458	679	679

Temperatura. - (°C) 10,0

20,0

30,0

40,0

Densidad. - ($g \cdot cm^{-3}$) 1,068

1,062

1,059

1,051

Sistema. -

SV-II

SV-II

SV-II

SV-II

TABLA VII

CONCENTRACIÓN. - 60,0 %

Temperatura. - (°C) 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0

Densidad. - (g·cm⁻³) 1,065 | 1,060 | 1,054 | 1,046

Sistema. - SV-II | SV-II | SV-II | SV-II

<u>D</u>	<u>η_{ai}</u>	<u>η_{av}</u>	<u>η_{ai}</u>	<u>η_{av}</u>	<u>η_{ai}</u>	<u>η_{av}</u>	<u>η_{ai}</u>	<u>η_{av}</u>
0,5	1394	3348	1228	2372	390	1524	334	1366
1,0	1479	2539	1144	1730	558	1177	405	1004
1,5	1551	2232	1092	1423	660	1060	452	874
2,0	1618	2078	1067	1269	750	983	495	809
2,5	1685	1986	1052	1177	801	948	547	770
3,0	1758	1934	1040	1116	837	922	600	744
3,5	1806	1881	1036	1068	861	897	654	721
4,0	1844	1844	1032	1032	886	886	706	706

TABLA VIII

CONCENTRACIÓN.- 57,5 %

D	10,0		20,0		30,0		40,0	
	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	2362	10480	4870	8266	2456	4854	670	1562
1,0	3321	6863	4325	5830	2511	3208	854	1200
1,5	3936	5687	3936	4625	2307	2715	956	1079
2,0	4059	4981	3601	3874	2120	2274	976	1004
2,5	4310	4487	3365	3412	1969	2054	960	960
3,0	4230	4157	3134	3134	1847	1892	943	943
3,5	4027	3901	2931	2931	1738	1751	925	925
4,0	3690	3690	2749	2749	1632	1632	911	911

TABLA IX

CONCENTRACIÓN.- 55,0 %

D	10,0		20,0		30,0		40,0	
	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	5018	14022	3984	11600	3100	8472	1920	7084
1,0	5830	8856	4797	7321	4059	5756	2258	4354
1,5	5629	6987	4871	5638	4133	4605	2460	3405
2,0	5276	5992	4538	4752	3874	3963	2383	2915
2,5	4871	5272	4180	4210	3602	3602	2302	2610
3,0	4526	4753	3852	3852	3360	3360	2180	2327
3,5	4238	4344	3597	3597	3171	3171	2066	2066
4,0	3985	3985	3402	3402	3044	3044	1845	1845

Temperatura.- (°C) 10,0 20,0 30,0 40,0

Densidad.- (g·cm⁻³) 1,060 1,055 1,049 1,041

Sistema.- SV-II SV-II SV-II SV-II

TABLA X

CONCENTRACION. - 52,5 %

D	Temperatura. - (°C)		Densidad. - (g. cm ⁻³)		Sistema. - SV-II		Sistema. - SV-II		Sistema. - SV-II	
	10,0	20,0	30,0	40,0	SV-II	SV-II	SV-II	SV-II	SV-II	SV-II
	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	5254	11424	5904	9152	3068	5412	3348	4184	3348	4184
1,0	6125	7454	5092	6125	2929	3487	2678	2745	2678	2745
1,5	6593	5875	4477	4969	2567	2730	2215	2213	2215	2213
2,0	6073	4996	4037	4265	2329	2352	1911	1911	1911	1911
2,5	5402	4469	3702	3820	2116	2116	1712	1712	1712	1712
3,0	4822	4118	3429	3493	1966	1966	1562	1562	1562	1562
3,5	4175	3871	3184	3192	1857	1857	1424	1424	1424	1424
4,0	3664	3664	2933	2933	1772	1772	1311	1311	1311	1311

TABLA XI

CONCENTRACIÓN. - 50,0 %

D	Temperatura. - (°C)		Densidad. - (g·cm ⁻³)		Sistema. -		η_{ai}	η_{ev}	η_{ai}	η_{ev}	η_{ai}	η_{ev}
	10,0	20,0	30,0	40,0	SV-II	SV-II						
0,5	3248	15350	4576	11218	3690	9004	2362	6494				
1,0	4797	9815	4649	7380	5092	5904	2731	4428				
1,5	5757	7725	4051	5953	4723	4773	3178	3523				
2,0	5535	6516	4575	5092	4133	4133	2915	2989				
2,5	5184	5715	4268	4516	3720	3720	2586	2586				
3,0	4831	5117	3936	4083	3385	3385	2347	2347				
3,5	4521	4651	3639	3774	3100	3100	2171	2171				
4,0	4243	4243	3387	3387	2823	2823	2074	2074				

TABLA XIII

CONCENTRACIÓN. - 47,5 %

D	SV-II		SV-II		SV-II		SV-II	
	η_{ei}	η_{av}	η_{ei}	η_{av}	η_{ei}	η_{av}	η_{ei}	η_{av}
0,5	4576	18154	4428	11720	3348	7868	4074	5948
1,0	7011	10171	5756	7675	3990	5022	3543	3766
1,5	7134	7951	5383	5707	3831	4017	2995	3002
2,0	6420	6509	4708	4760	3362	3473	2580	2580
2,5	5591	5591	4180	4180	3064	3064	2314	2314
3,0	4945	4945	3813	3813	2786	2786	2117	2117
3,5	4449	4449	3543	3543	2597	2597	1948	1948
4,0	4151	4151	3321	3321	2441	2441	1705	1705

TABLA XIII

CONCENTRACION. - 45,0 %

D	Temperatura. - (°C)	Densidad. - (g·cm ⁻³)	Sistema. - SV-II	20,0		30,0		40,0	
				η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	10,0	1,062	SV-II	2952	8708	3542	7882	3630	6582
1,0	10,0	1,057	SV-II	4339	5461	2465	4767	3321	4177
1,5	10,0	1,044	SV-II	3916	4162	3395	3562	2932	3180
2,0	10,0		SV-II	3431	3431	2893	2893	2546	2583
2,5	10,0		SV-II	3046	2864	2468	2468	2214	2214
3,0	10,0		SV-II	2755	2460	2199	2199	1968	1968
3,5	10,0		SV-II	2530	2184	1982	1982	1771	1771
4,0	10,0		SV-II	2387	1967	1834	1834	1631	1631

TABLA XIV

CONCENTRACION. - 42,5 %

Temperatura. - (°C) 10,0 20,0 30,0 40,0
 Densidad. - (g·cm⁻³) 1,040 1,035 1,030 1,025
 Sistema. - SV-II SV-II SV-II SV-II

D	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ei}	η_{ev}	η_{ai}	η_{av}
0,5	1772	17652	2232	14228	4800	13838	5022	12500
1,0	2952	10037	3348	8119	5440	8035	4723	7421
1,5	4773	7233	4177	5915	5301	5896	4371	5517
2,0	5055	5586	3892	4729	4520	4757	3948	4483
2,5	4634	4634	3526	3991	3917	4029	3549	3828
3,0	3985	3985	3231	3093	3469	3512	3223	3363
3,5	3521	3521	2981	3093	3117	3141	2949	3010
4,0	3173	3173	2776	2776	3125	3125	2724	2724

TABLE XV

CONCENTRACIÓN. - 40,0 %

D	Temperatura. - (°C)	Densidad. - (g. cm ⁻³)	SV-II		SV-II		SV-II		SV-II	
			η_{ai}	η_{ev}	η_{ai}	η_{ev}	η_{ai}	η_{ev}	η_{ai}	η_{ev}
	10,0	1,044								
	20,0	1,040	4576	15646	4192	14406	2952	13658	30,0	40,0
			4635	8487	5756	8236	4649	8192	1,034	1,029
			4290	6150	5481	6396	4575	6071		
			3845	4834	4708	4708	4177	4848		
			3519	4000	3879	3879	3838	4032		
			3262	3444	3429	3429	3483	3483		
			3024	3049	3049	3049	3079	3079		
			2749	2749	2767	2767	2804	2804		
			2483	2483						
			2483	2483						

TABLA XVI

CONCENTRACIÓN. - 37,5 %

D	Temperatura. - (°C)		Densidad. - (g·cm ⁻³)		Sistema. - SV-I		Sistema. - SV-I		Sistema. - SV-I	
	10,0	20,0	30,0	40,0	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	1230	8118	984	9200	964	8708	1210	7724	1210	7724
1,0	2558	4551	2180	5191	2180	4959	2337	4526	2337	4526
1,5	2991	3263	2680	3673	2905	3575	2772	3552	2772	3552
2,0	2558	2558	2526	2829	2693	2841	2509	2735	2509	2735
2,5	2102	2102	2234	2328	2336	2421	2253	2322	2253	2322
3,0	1796	1796	1968	1984	2038	2038	2017	2025	2017	2025
3,5	1581	1581	1760	1760	1811	1811	1800	1800	1800	1800
4,0	1418	1418	1562	1562	1620	1620	1611	1611	1611	1611

TABLE XVII

CONCENTRACION. - 35,0 %

D	SV-I		SV-I		SV-I		SV-I	
	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}	η_{ai}	η_{av}
0,5	1702	5756	1112	5462	1476	4920	1426	2952
1,0	2337	3223	1781	3134	1992	2903	1638	1820
1,5	2204	2280	2017	2253	2007	2149	1365	1365
2,0	1771	1771	1759	1759	1722	1722	1107	1107
2,5	1456	1456	1456	1456	1423	1423	944	944
3,0	1246	1246	1254	1254	1225	1225	841	841
3,5	1097	1097	1115	1115	1082	1082	766	766
4,0	984	984	1006	1006	975	975	713	713

Temperatura. - (20) 10,0 20,0 30,0 40,0

Densidad. - (g. cm⁻³) 1,045 1,041 1,036 1,030

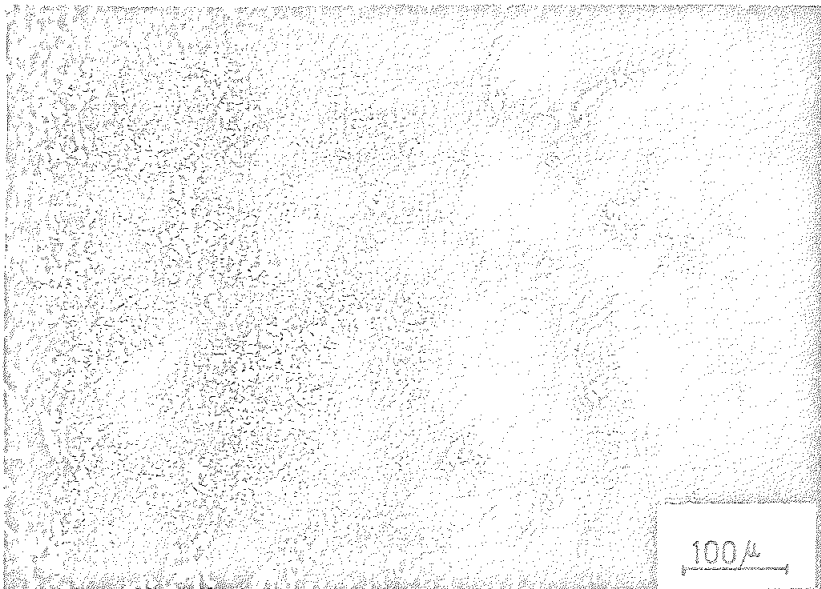
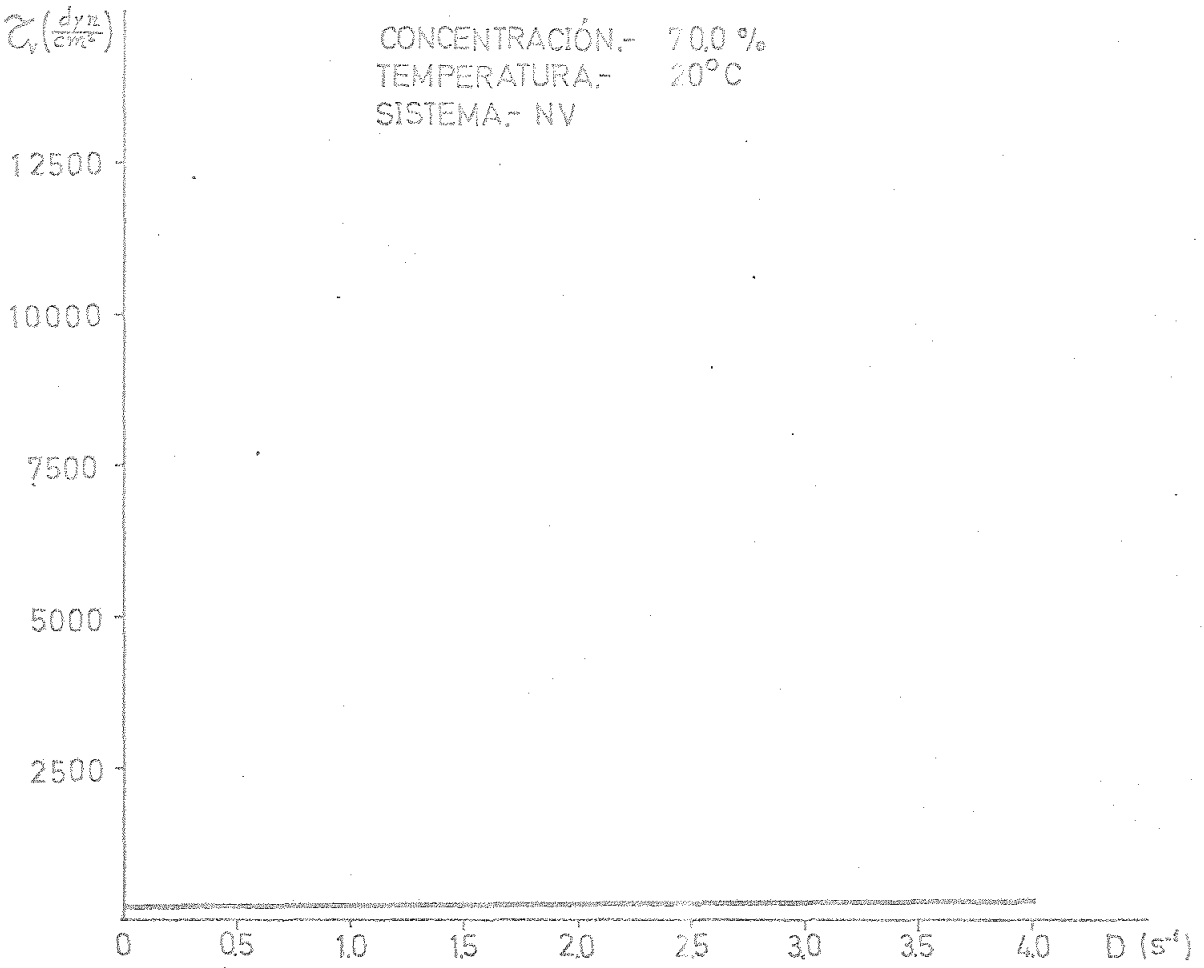
Sistema. - SV-I SV-I SV-I SV-I

4.2.- Representación de los diagramas reológicos de las distintas muestras a 20°C, acompañados de las microfotografías correspondientes a igual temperatura.

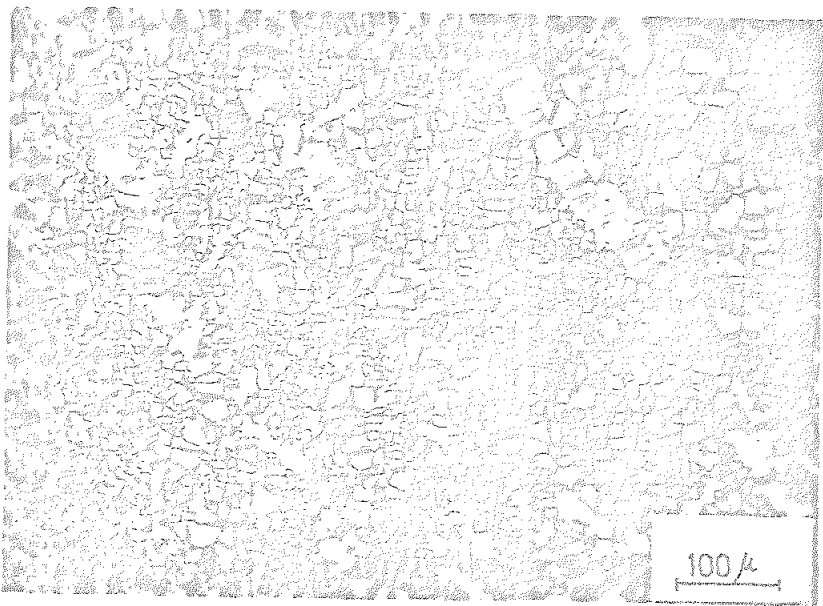
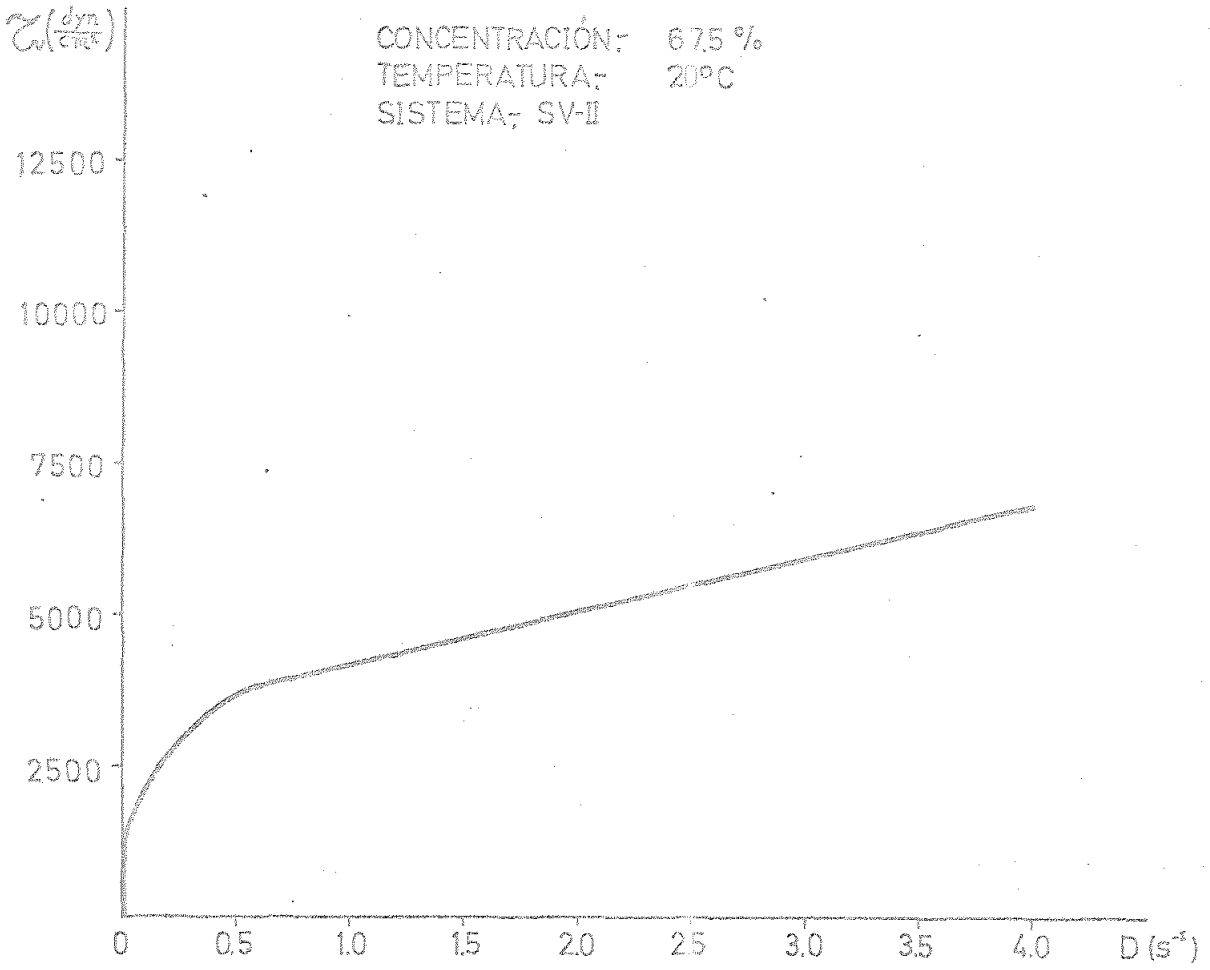
En las gráficas que se presentan a continuación, (gráficas I a XV), aparece en la parte superior el diagrama reológico representativo de cada muestra, con indicación de la concentración, expresada en tanto por ciento en peso de materia activa, la temperatura a la que se obtuvo el diagrama y el sistema sensor de viscosidad empleado.

El diagrama representa las variaciones del esfuerzo cortante de vuelta, expresado en dinas por centímetro cuadrado ($\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$), frente a la velocidad de cizalla expresada en segundos recíprocos. Se ha elegido la representación τ/D dado que la pendiente de cada punto expresa la viscosidad plástica directamente.

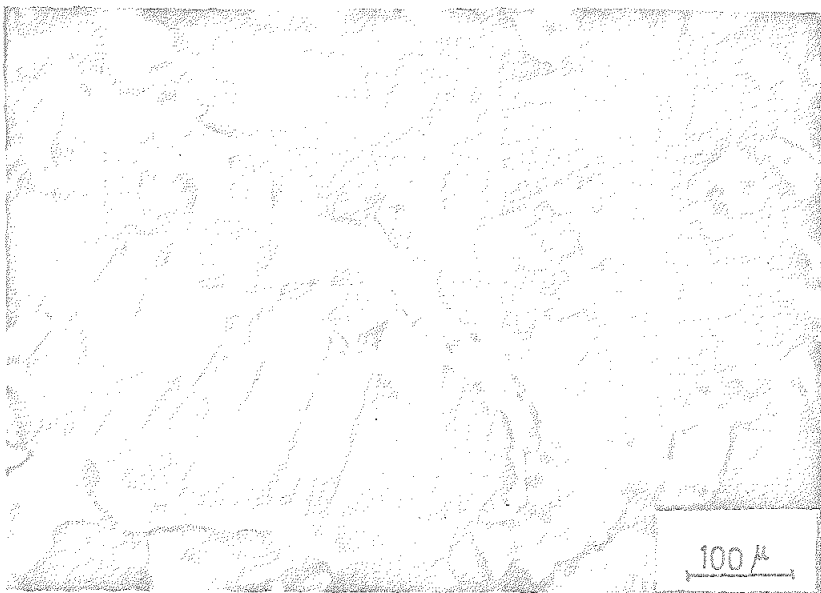
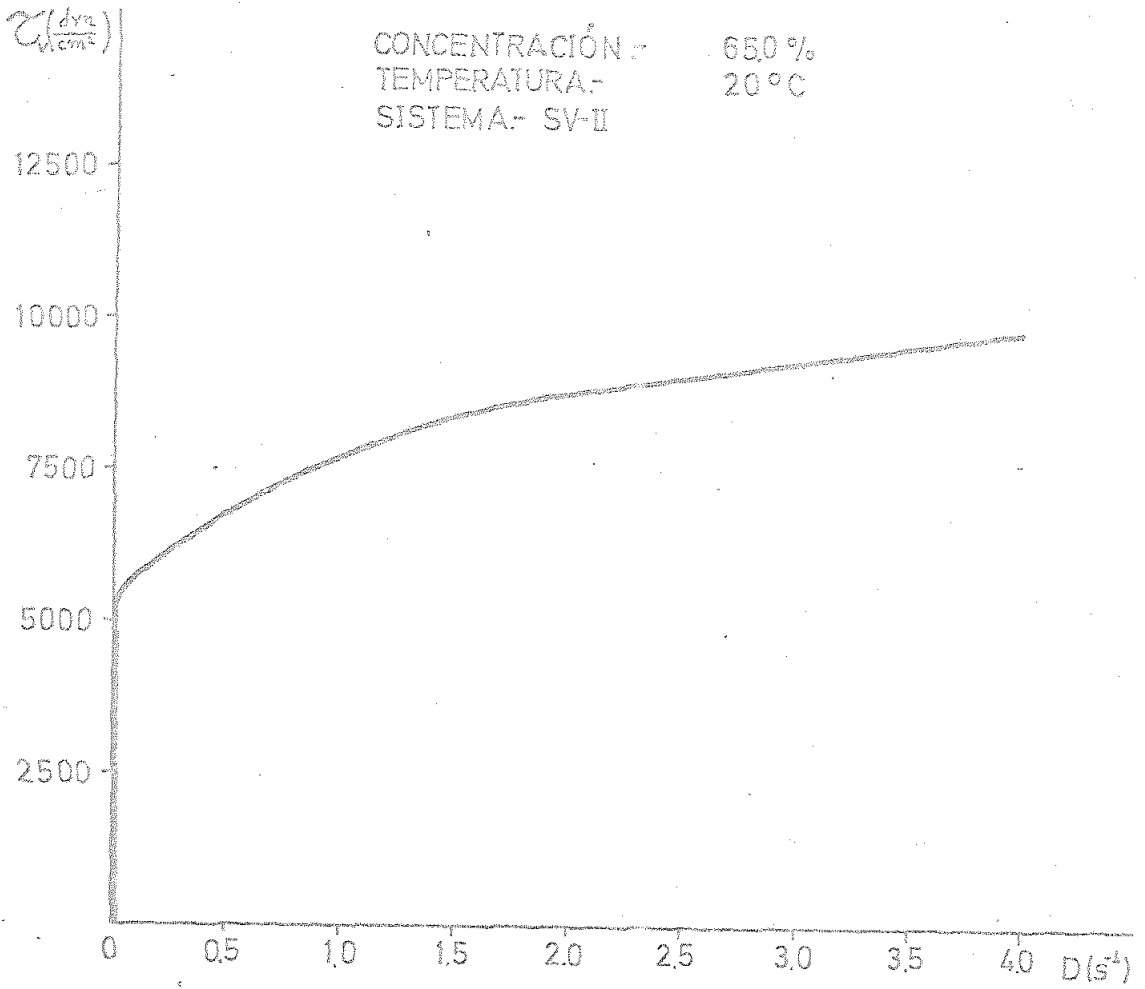
En la parte inferior aparecen las microfotografías representativas de cada muestra, correspondientes a un valor de la velocidad de cizalla igual a cero, obtenidas mediante luz polarizada, a la temperatura de 20°C y con 135 aumentos.



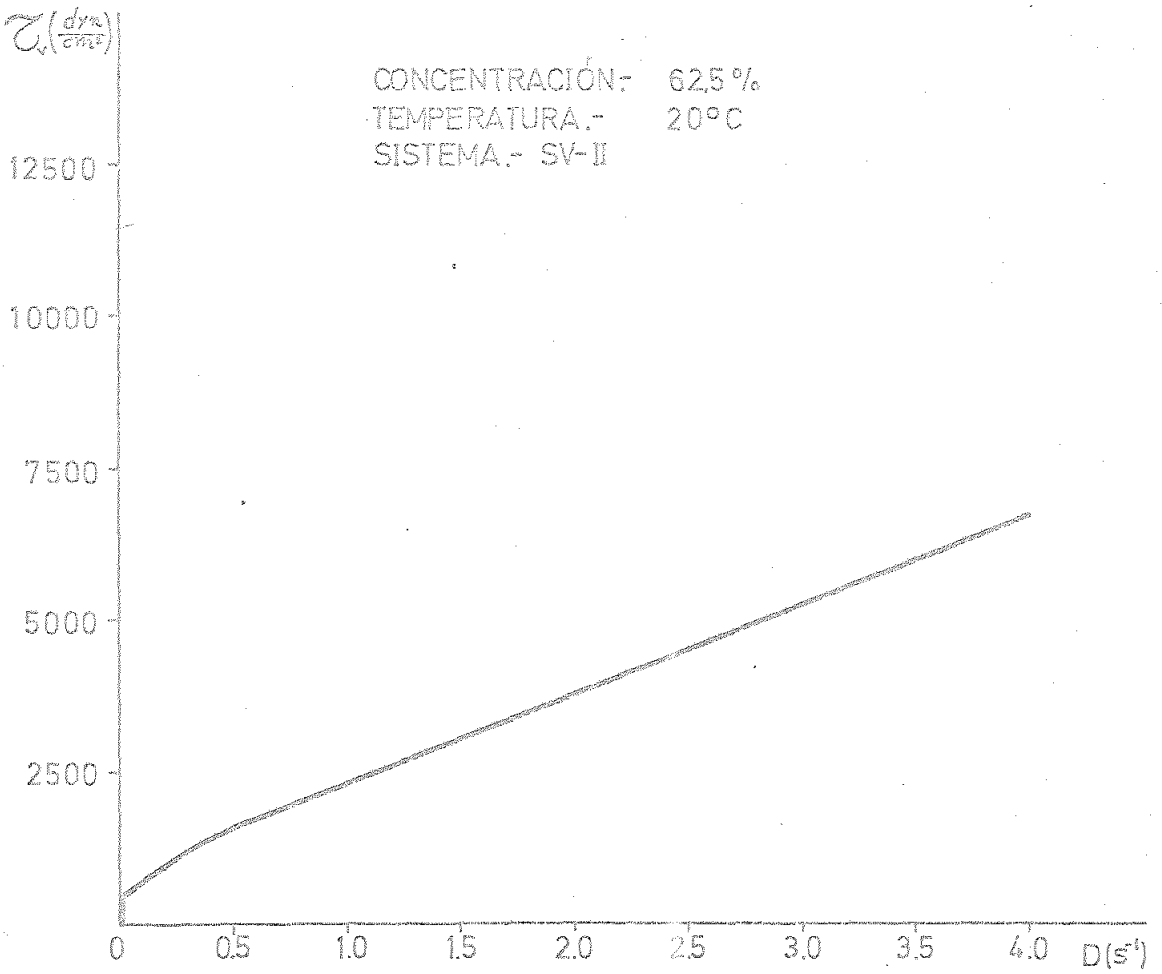
Gráfica I



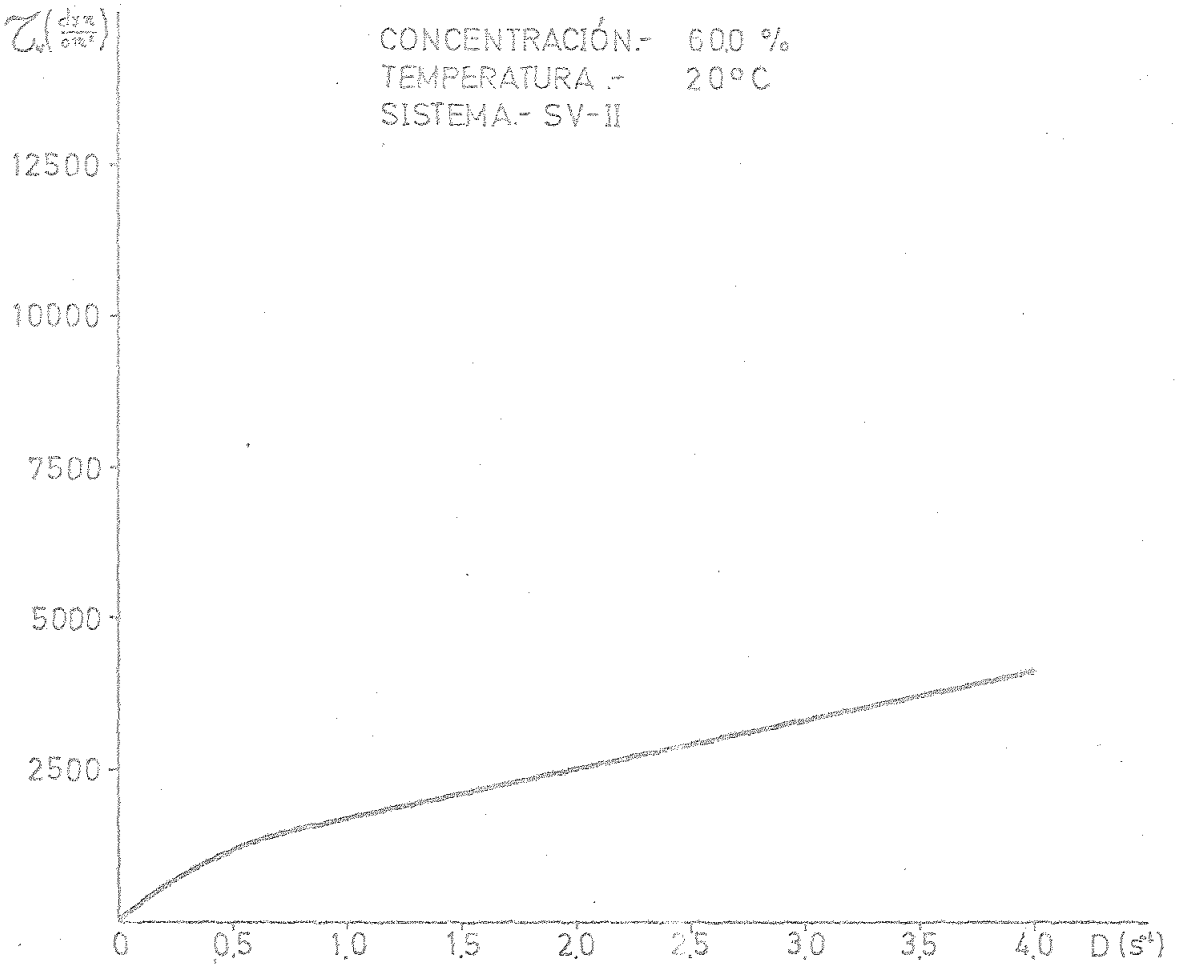
Gráfica II



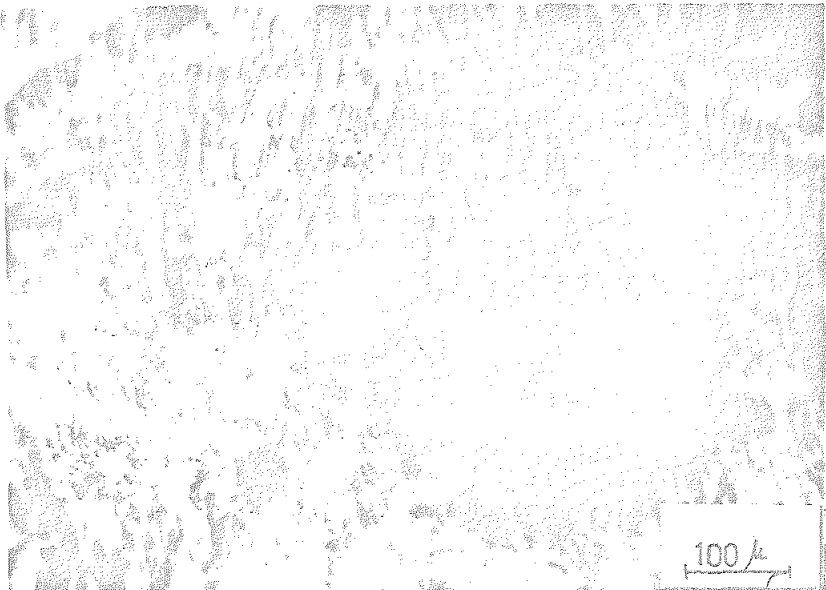
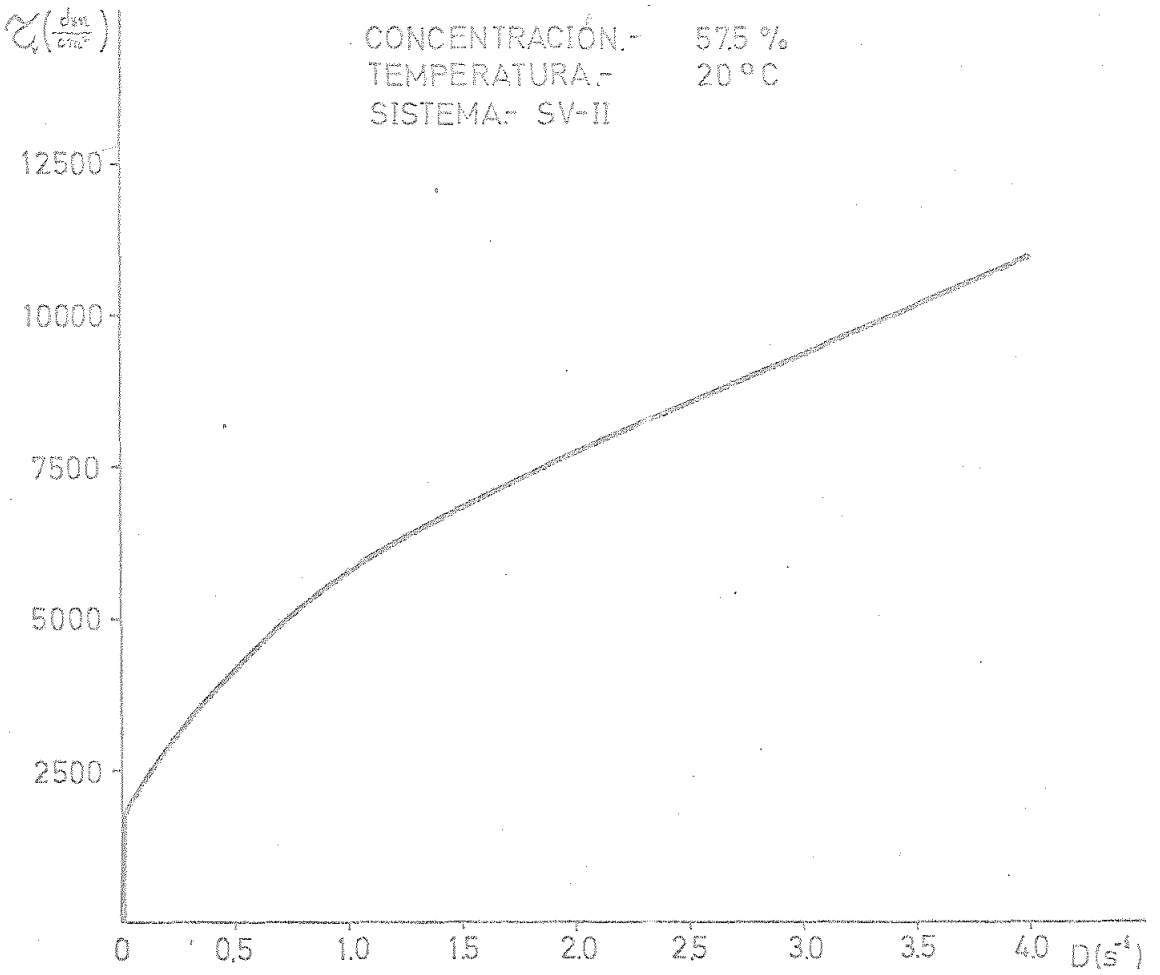
Gráfica III



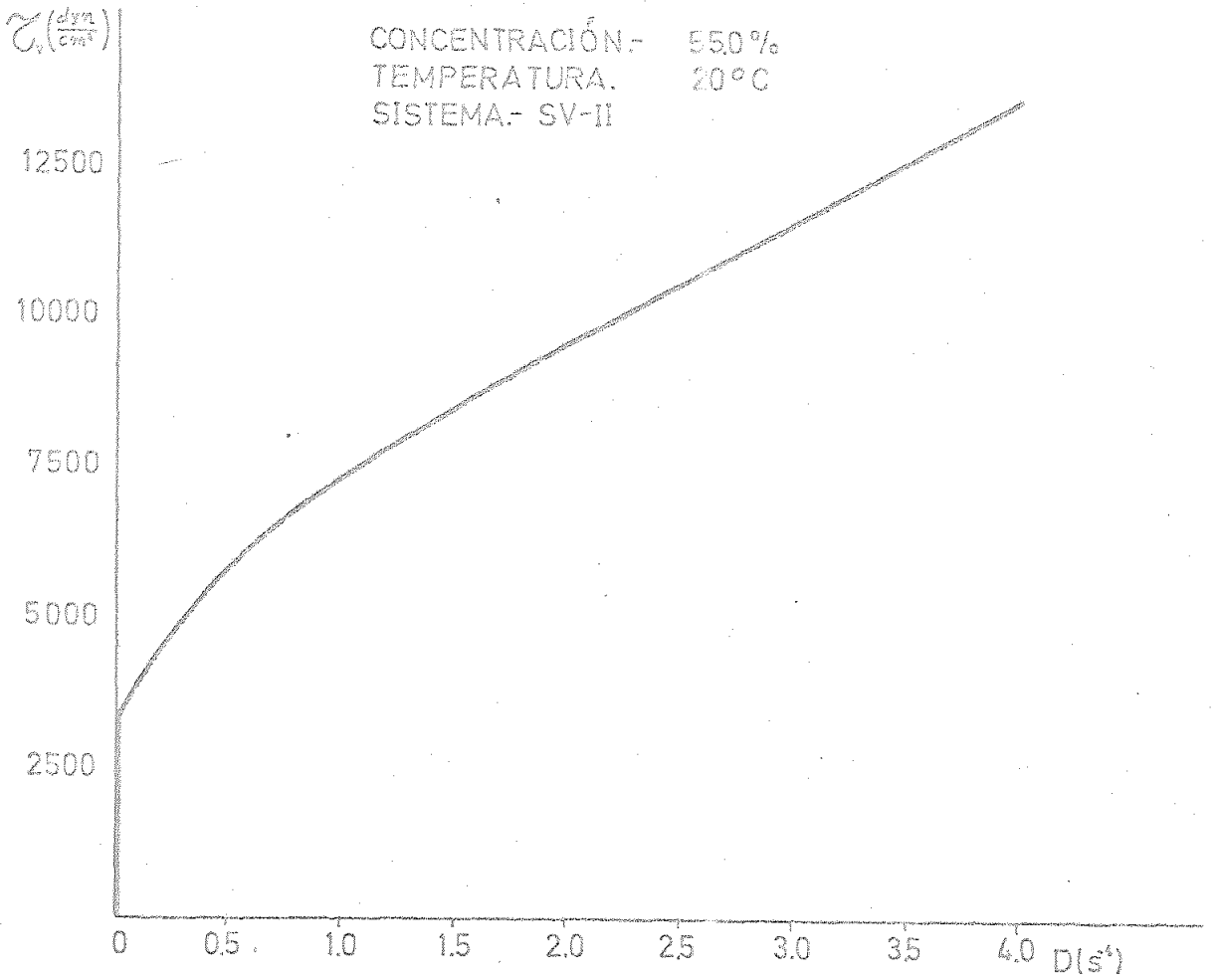
Gráfica IV



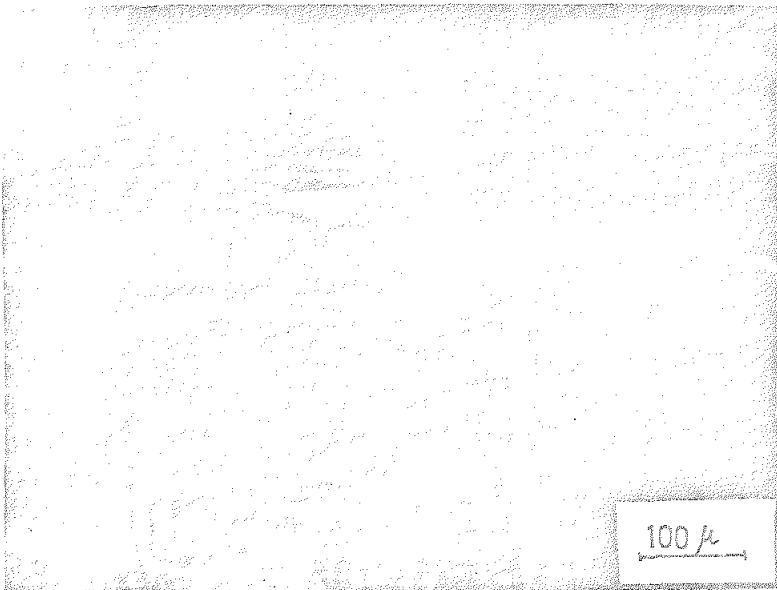
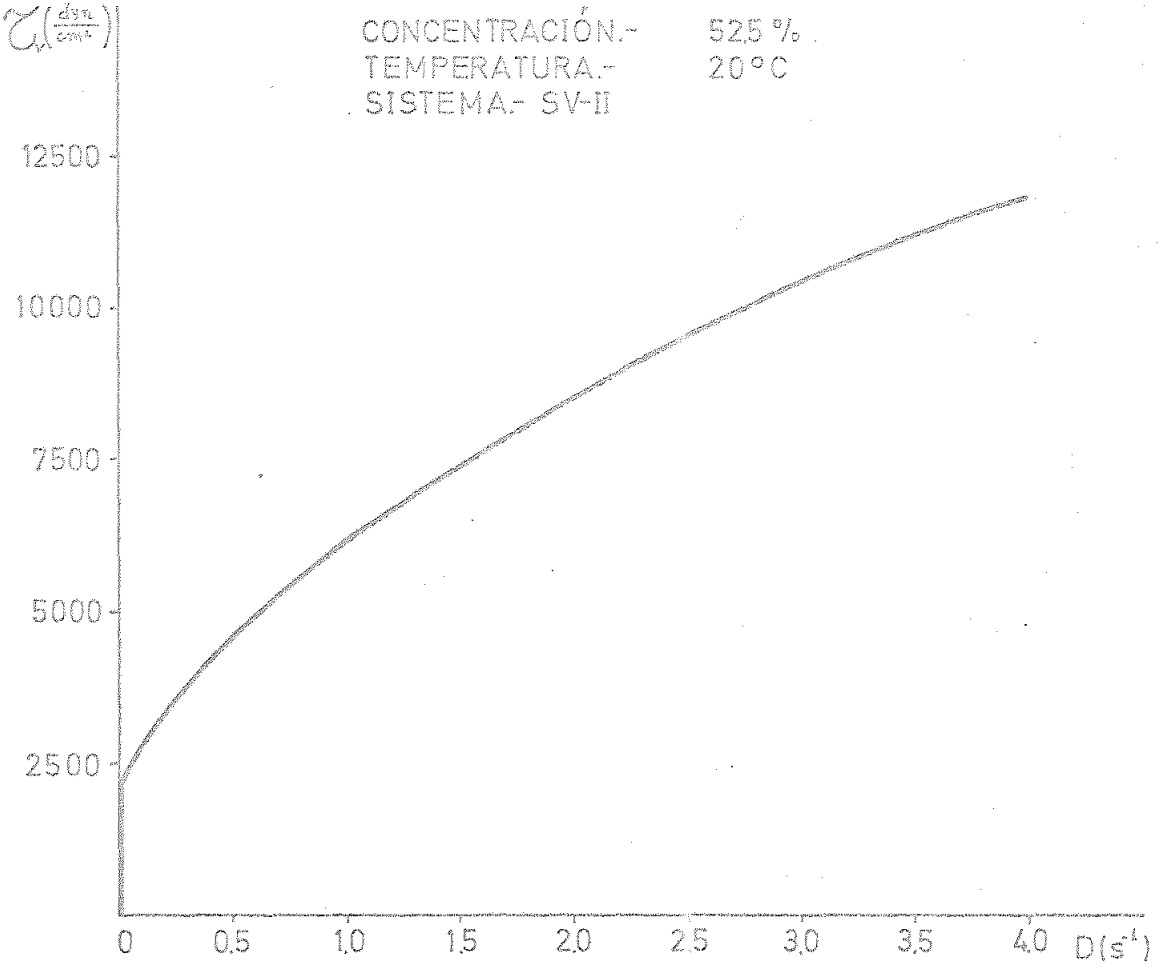
Gráfica V



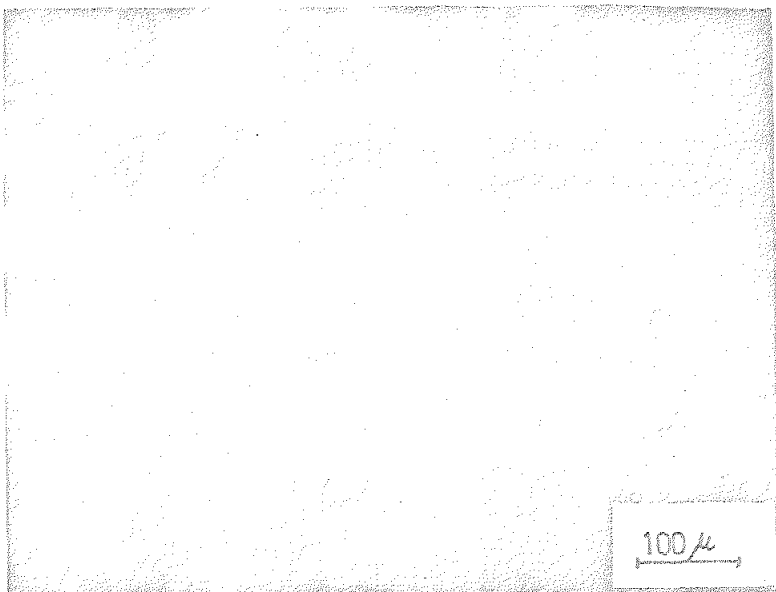
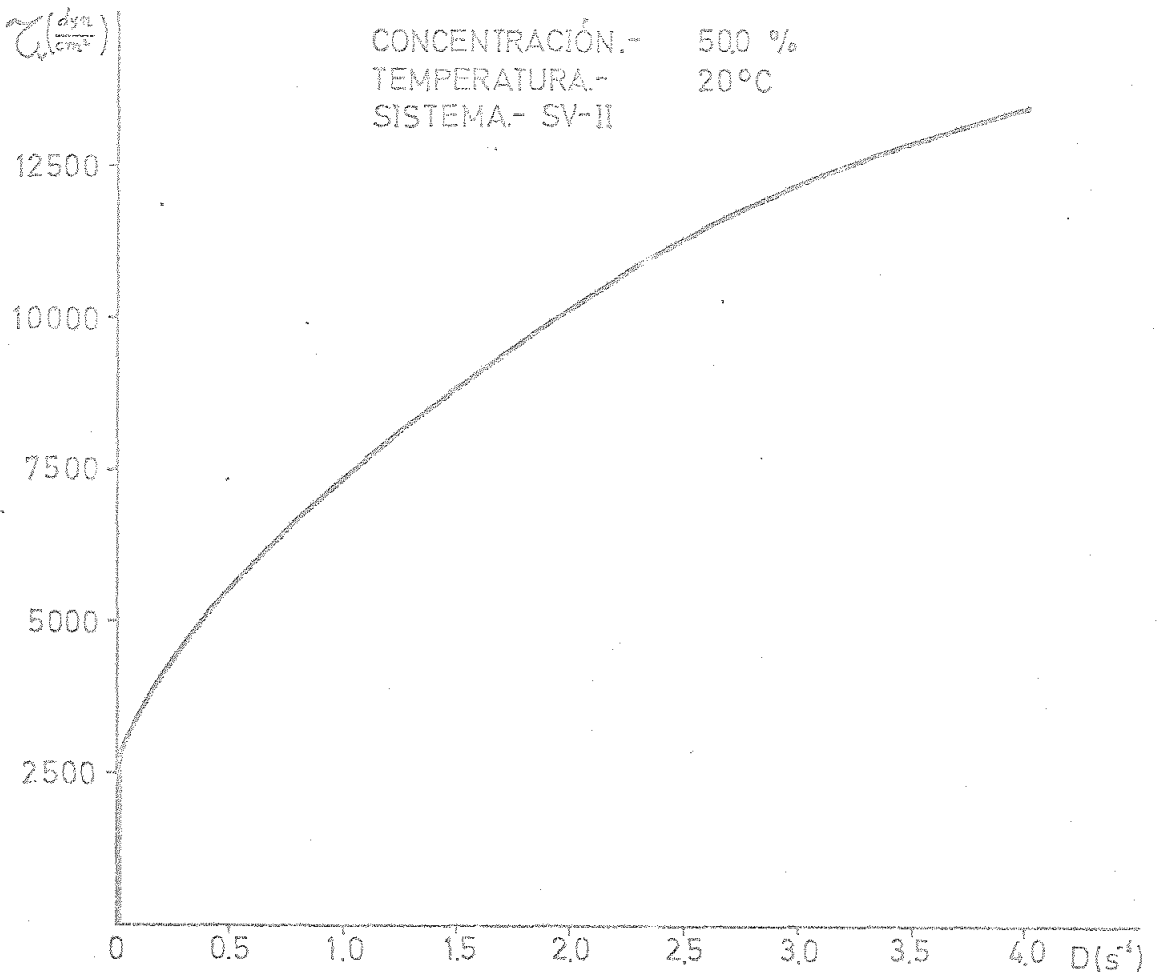
Gráfica VI



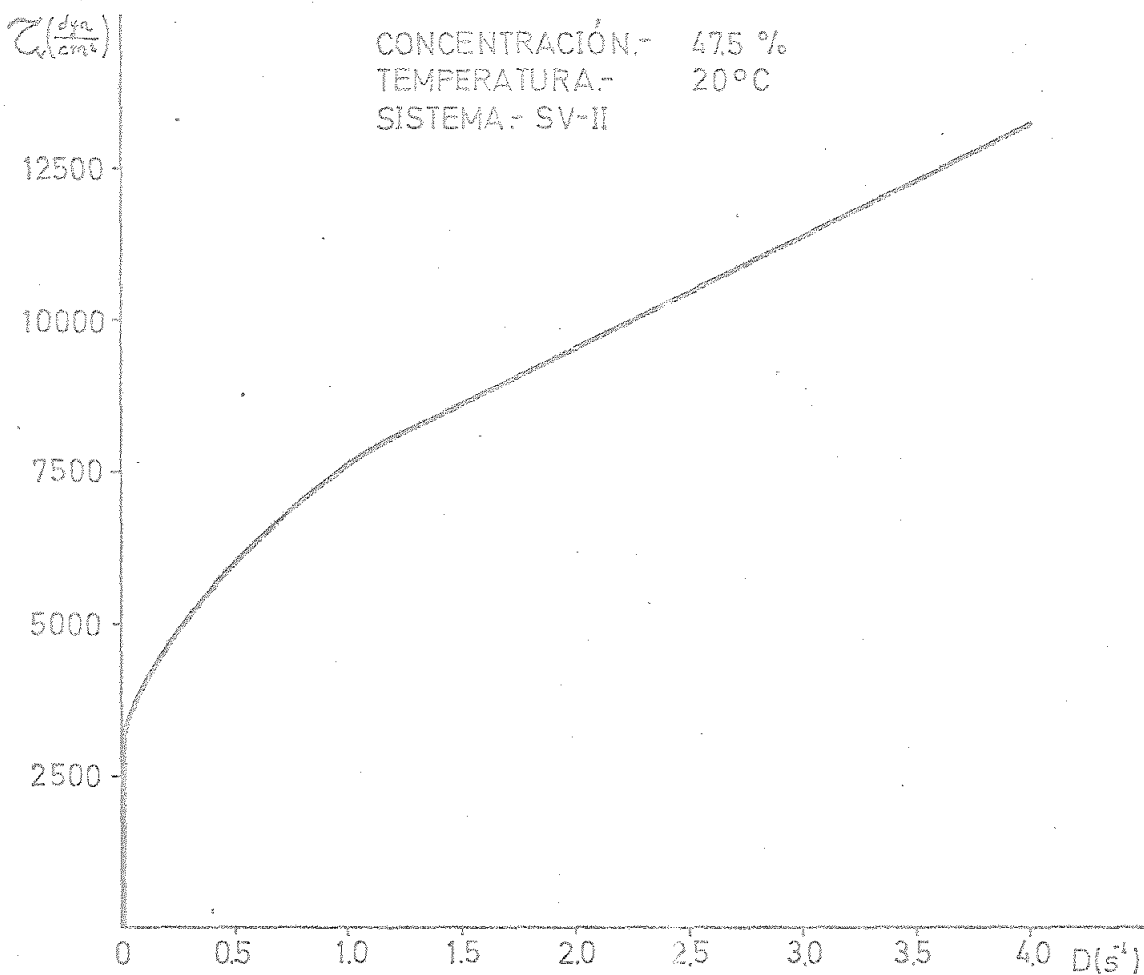
Gráfica VII



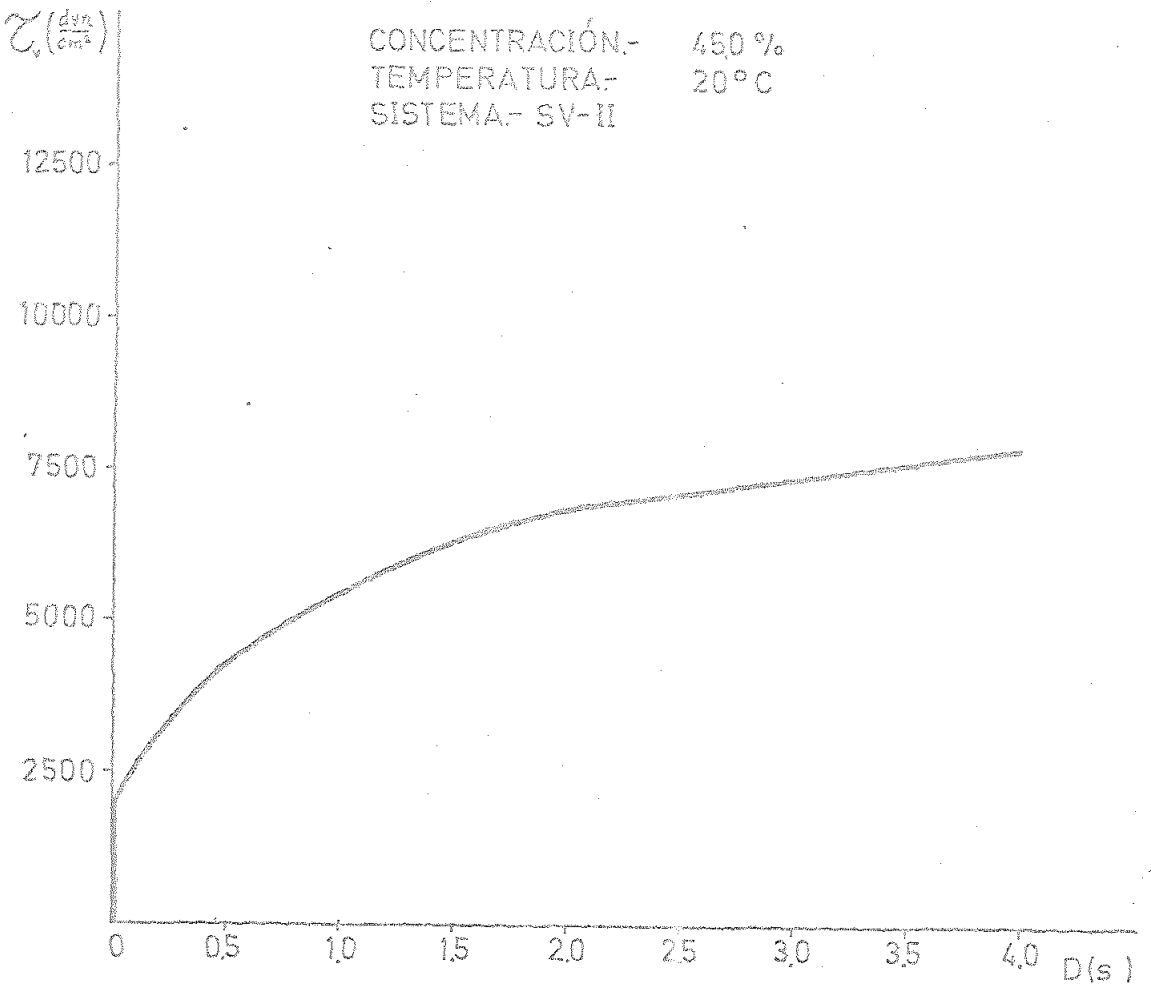
Gráfica VIII



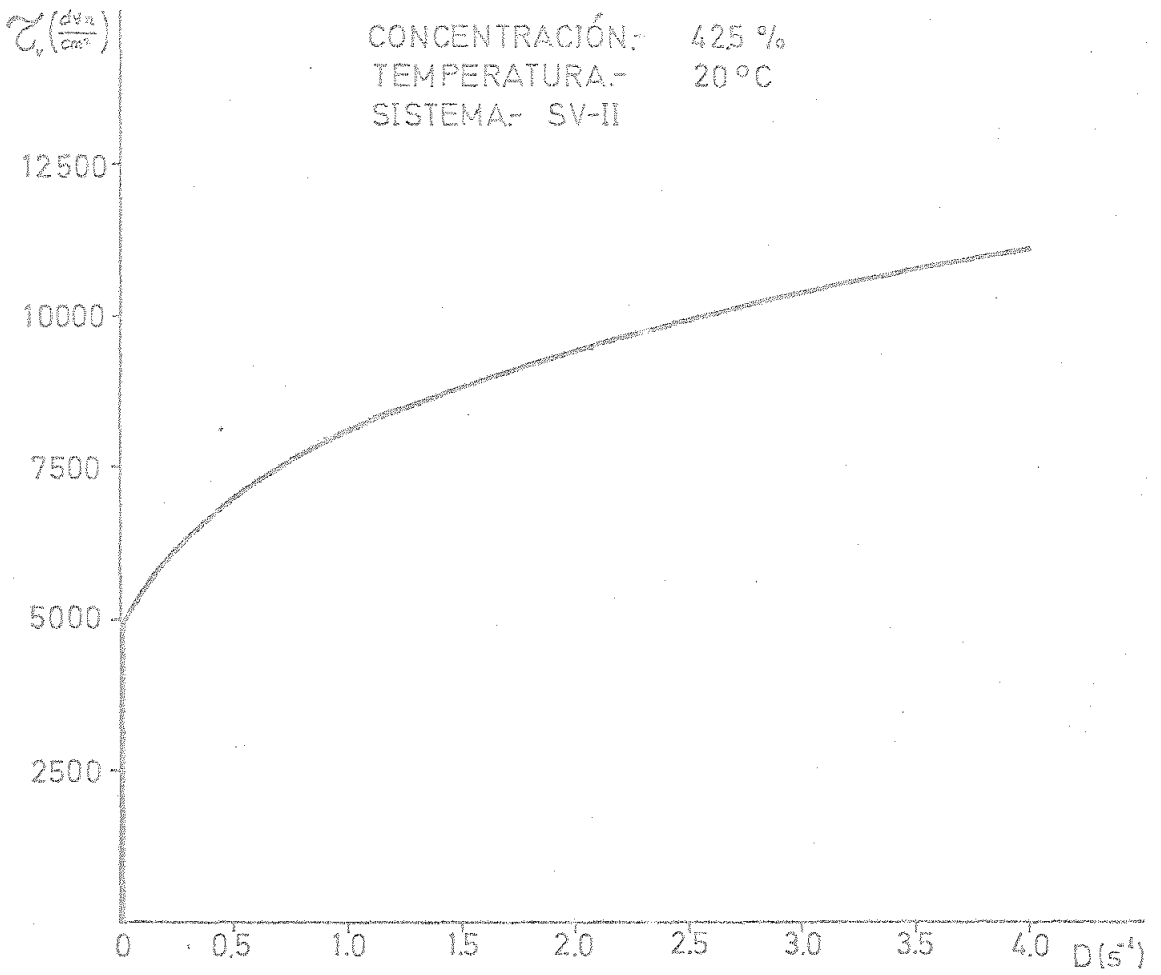
Gráfica IX



Gráfica X



Gráfica XI



Gráfica XII

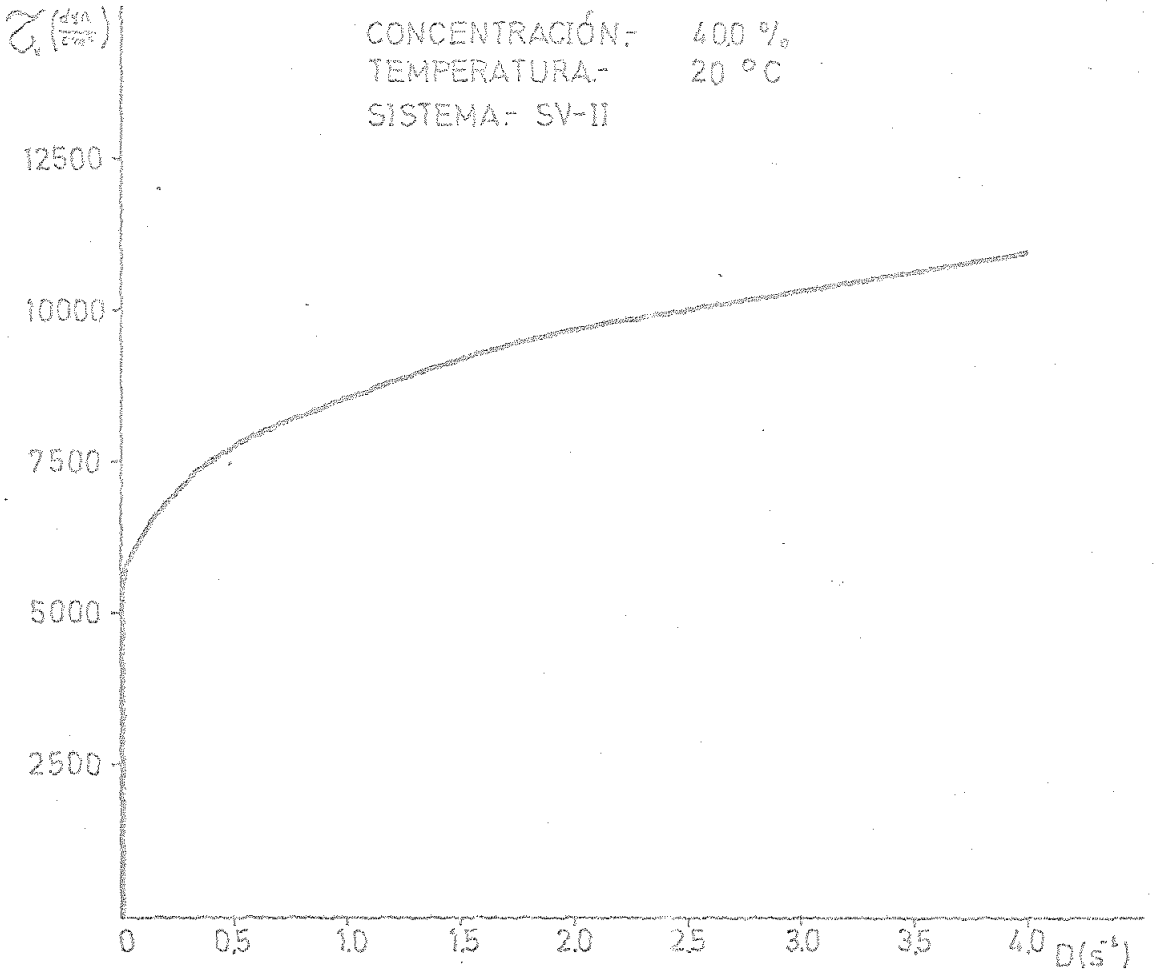
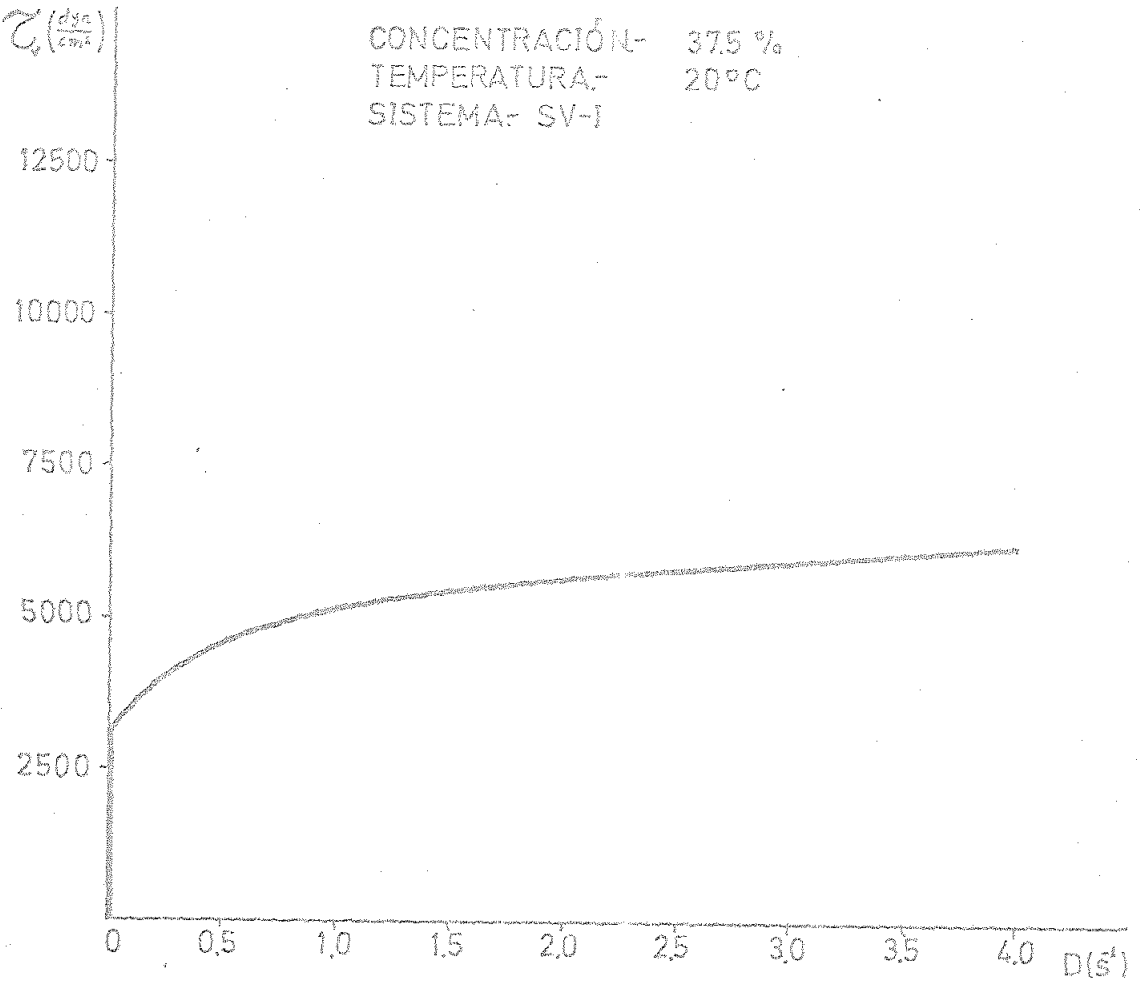
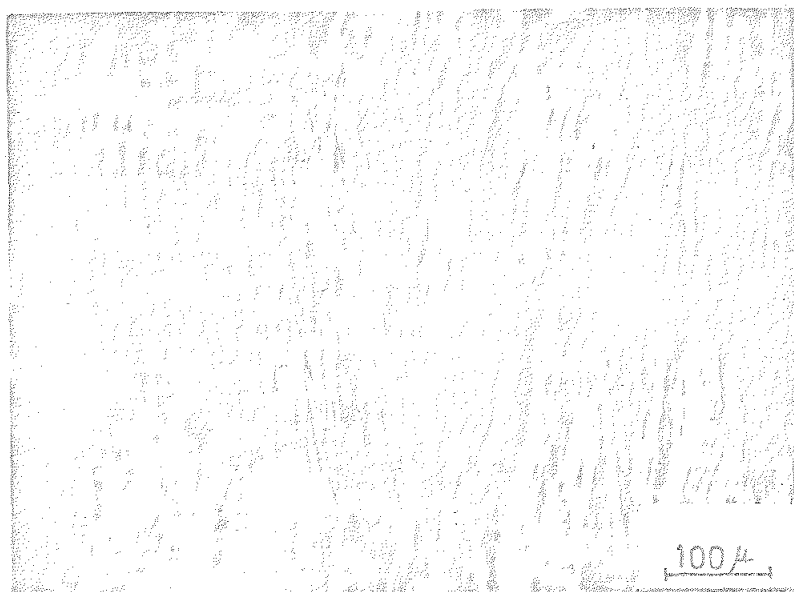
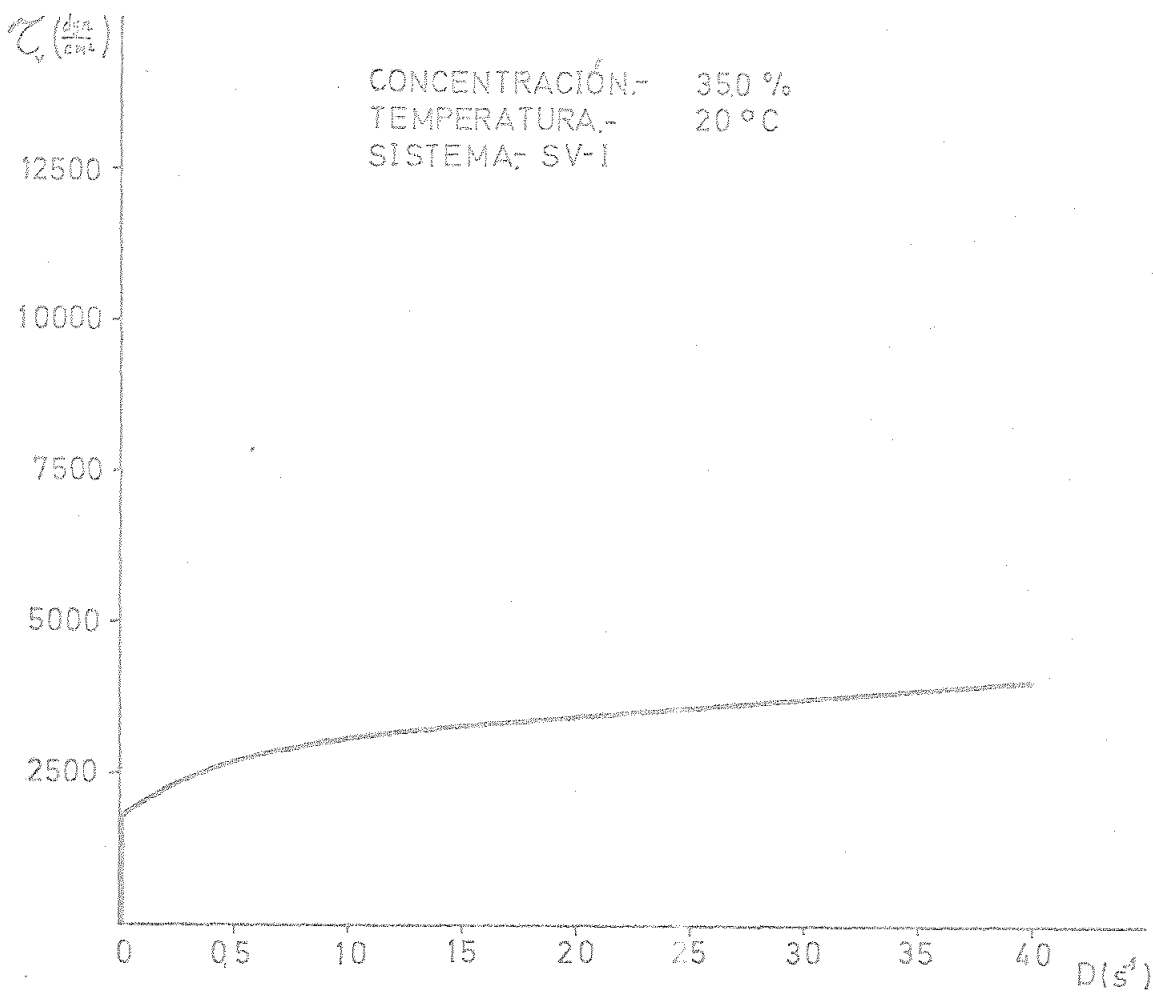


Gráfico XIII



Gráfica XIV



Gráfica XV

4.3.- Determinaciones realizadas en las muestras de carácter newtoniano.-

Las tablas que se presentan a continuación (tablas XVIII a XXIII), muestran el estudio realizado con las muestras de comportamiento newtoniano. Aparecen en ellas las variaciones con la temperatura de las magnitudes siguientes:

- Densidad, obtenida por picnometría y expresada en gramos por centímetro cúbico ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
- Refracción específica, expresada en centímetros cúbicos por gramo ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).
- Viscosidad dinámica, determinada en viscosímetro de deslizamiento de bola por plano inclinado y expresada en centipoises (cP).

TABLA XVIII

CONCENTRACIÓN. = 30,0 %

TEMPERATURA	DENSIDAD	REFRACCIÓN ESPECÍFICA	VISCOSIDAD
2,0	1,0520	--	55,0
4,0	1,0515	--	64,5
6,0	1,0505	0,2174	71,5
8,0	1,0497	0,2176	75,7
10,0	1,0490	0,2173	82,0
12,5	1,0480	0,2172	83,5
15,0	1,0470	0,2175	80,5
20,0	1,0449	0,2170	72,1
30,0	1,0403	0,2180	51,0
40,0	1,0350	0,2180	34,0
50,0	1,0293	0,2185	23,3

TABLE XLX

CONCENTRACION. - 27,5 %

TEMPERATURA	DENSIDAD	REFRACCION ESPECIFICA	VISCOSIDAD
2,0	1,0477	-	22,7
4,0	1,0467	-	23,3
6,0	1,0458	-	24,2
8,0	1,0455	-	24,8
10,0	1,0445	-	25,1
12,5	1,0435	0,2163	24,7
15,0	1,0426	0,2164	24,1
20,0	1,0408	0,2164	21,9
30,0	1,0364	0,2171	16,7
40,0	1,0315	0,2173	12,4
50,0	1,0257	0,2178	9,3

TABLA XX

CONCENTRACIÓN = 25,0 %

TEMPERATURA	DENSIDAD	REFRACCIÓN ESPECÍFICA	VISCOSIDAD
2,0	1,0427	--	13,1
4,0	1,0422	--	12,5
6,0	1,0416	--	11,8
8,0	1,0411	0,2151	11,3
10,0	1,0404	0,2152	10,8
12,5	1,0395	0,2154	10,3
15,0	1,0386	0,2154	9,0
20,0	1,0367	0,2154	9,1
30,0	1,0325	0,2150	7,3
40,0	1,0281	0,2161	5,8
50,0	1,0225	0,2167	4,8

TABLA XXI

CONCENTRACION. = 20,0 %

TEMPERATURA	DENSIDAD	REFRACCION ESPECIFICA	VISCOSIDAD
2,0	1,0346	-	7,7
4,0	1,0341	-	7,3
6,0	1,0336	-	6,9
8,0	1,0331	-	6,5
10,0	1,0324	-	6,2
12,5	1,0318	0,2137	5,8
15,0	1,0310	0,2136	5,4
20,0	1,0293	0,2137	4,8
30,0	1,0254	0,2136	3,8
40,0	1,0207	0,2139	3,1
50,0	1,0153	0,2146	2,6

TABLA XXII

CONCENTRACIÓN. - 10,0 %

<u>TEMPERATURA</u>	<u>DENSIDAD</u>	<u>REFRACCIÓN ESPECÍFICA</u>	<u>VISCOSIDAD</u>
2,0	1,0169	-	3,2
4,0	1,0167	-	3,0
6,0	1,0164	-	2,8
8,0	1,0161	-	2,7
10,0	1,0157	-	2,6
12,5	1,0152	0,2101	2,4
15,0	1,0148	0,2101	2,2
20,0	1,0135	0,2102	2,0
30,0	1,0102	0,2102	1,6
40,0	1,0063	0,2105	1,4
50,0	1,0019	0,2109	1,3

5.0.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1.- Estudio de las muestras de comportamiento no newtoniano.

5.1.1.- Estudio reológico.

El estudio de los diagramas reológicos mediante el viscosímetro rotatorio (gráficas I a XV), indica que las muestras sometidas a velocidades de cizalla crecientes, se comportan inicialmente como fluidos no newtonianos de tipo dilatante y posteriormente muestran un comportamiento pseudoplástico acusado.

Respecto de los valores de vuelta (velocidades de cizalla decrecientes), el comportamiento es plástico-pseudoplástico a bajas velocidades de cizalla y posteriormente se comporta el fluido como un "cuerpo de Bingham".

Es de destacar la pronunciada reoperia que presentan todas las muestras.

Para poder estudiar comparativamente el efecto de dilución del producto base se han elegido los valores de vuelta de los distintos diagramas reológicos ya que está aceptado comúnmente por los distintos autores la mayor regularidad que presentan estos valores.

Si se correlacionan los valores de vuelta, se encuentra que para cada diagrama reológico, se ajustan a una ecuación del tipo siguiente:

$$\tau = A + B \cdot D + C \cdot D^2$$

donde: D.- velocidad de cizalla (s^{-1})

τ .- esfuerzo cortante ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$)

A.- constante ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$)

B.- constante (P)

C.- constante ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Los valores calculados por regresión para las constantes A, B y C se muestran en la tabla XXIII.

Se representan a continuación los valores de estas constantes frente a la concentración en peso de materia activa y fracción molar de la misma (gráficas XVI a XVIII).

En tales gráficas se pueden observar claramente dos zonas distintas, que se van a designar como zona A y zona B.

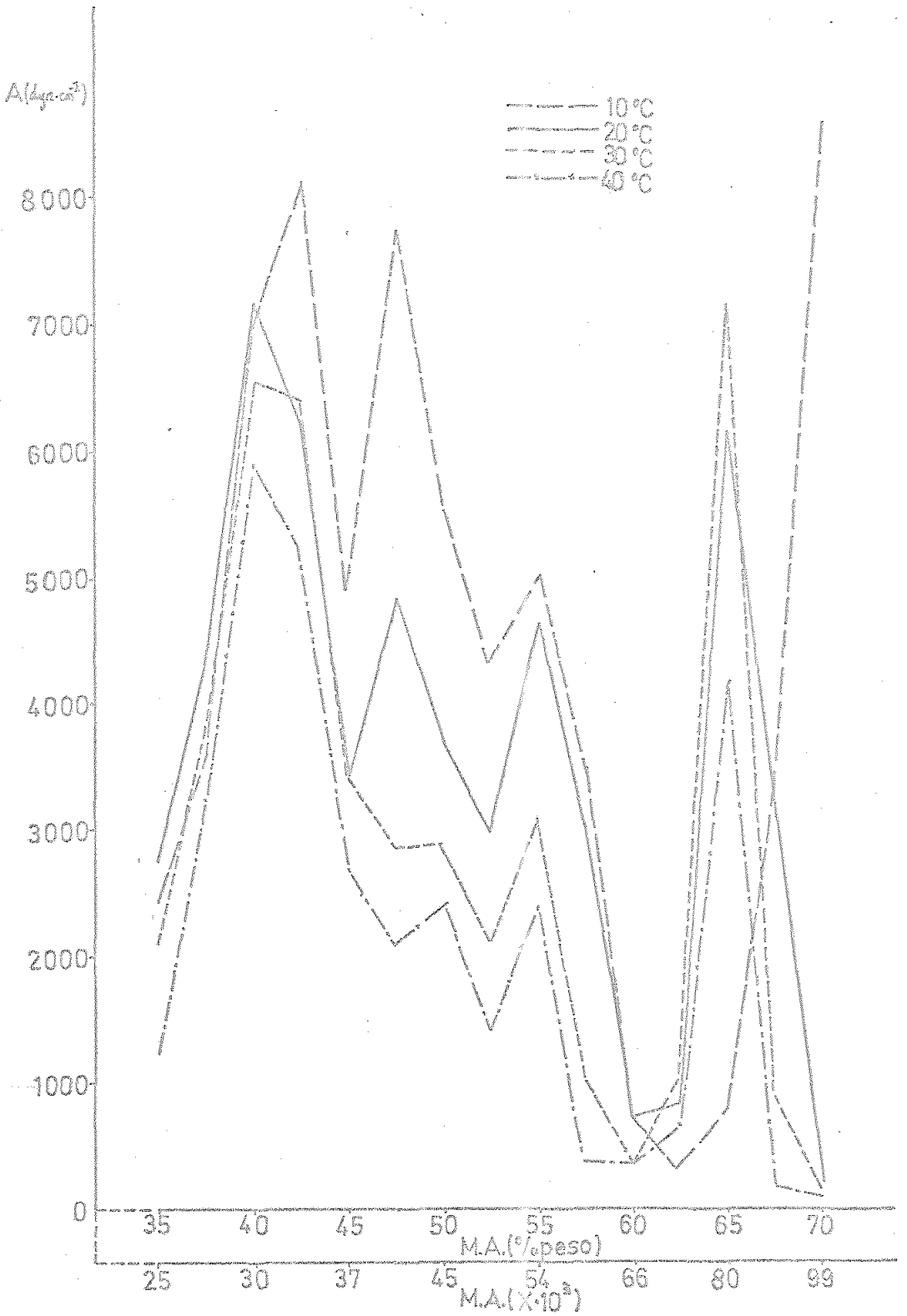
Zona A.- Comprende las muestras de concentración superior al 57,5 %. Se observa un punto de discontinuidad para la muestra del 65,0 %, mientras que a ambos lados de ésta se producen unos descensos muy acusados. Es evidente que se producen cambios estructurales.

Zona B.- Comprende las muestras que van desde el 57,5 % hasta el 35,0 % inclusive. En esta zona los distintos parámetros pasan por un máximo, pudiéndose comparar esta variación a la forma de una campana. Esta variación muestra la formación de una estructura determinada y su posterior destrucción.

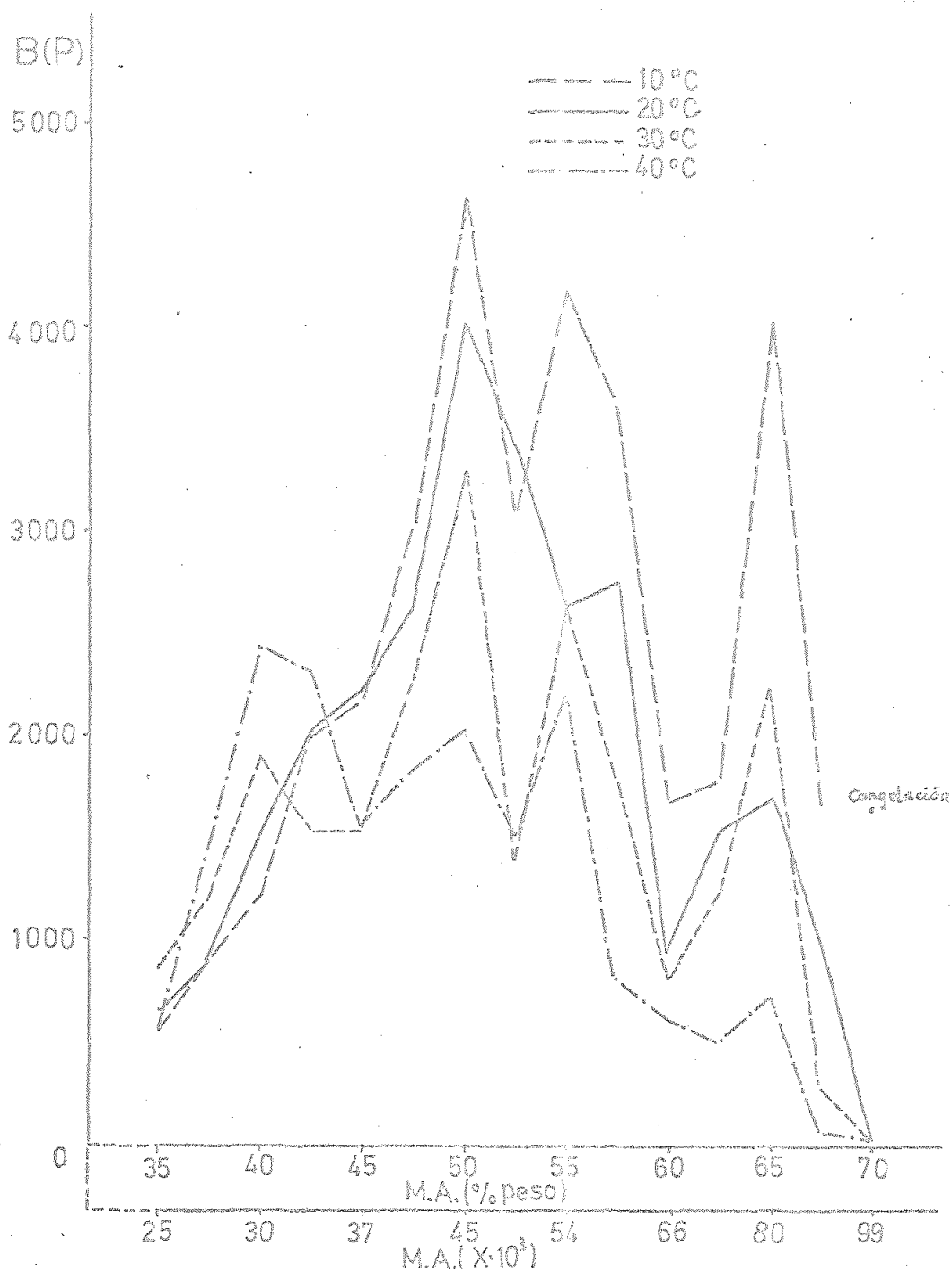
TABLA XXIII

Temperatura. — 10,0 20,0 30,0 40,0

Constante. — % H ₂ O.	10,0			20,0			30,0			40,0		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
70,0	8616	1648	80	206	41	3,2	141	39	2,4	89	33	2,3
67,5	4543	1667	87	3283	997	25	919	298	15	190	79	8,0
65,0	827	4035	-15	6139	1704	200	7168	2211	285	4207	725	7,3
62,5	303	1791	2,2	857	1538	16	1008	1243	9,4	695	514	2,2
60,0	843	1690	14	755	952	28	363	819	6,5	367	639	6,2
57,5	3498	3606	200	3029	2768	200	1603	1763	134	382	813	-0,5
55,0	5027	4183	365	4634	2647	165	3076	2627	92	2428	2203	238
52,5	4331	3112	137	2988	3400	303	2074	1366	34	1385	1484	130
50,0	5558	4630	447	3721	4016	366	2908	3295	297	2423	2038	152
47,5	7745	3052	219	4822	2645	137	2858	2303	147	2075	1637	140
45,0	4835	2188	259	3420	2254	293	3341	1454	118	2664	1564	154
42,5	8096	1992	219	6218	2035	205	6391	1535	26	5226	2338	233
40,0	7000	1220	127	7133	1532	146	6543	1690	200	5880	2454	291
37,5	3703	906	107	4284	907	107	3828	1221	142	3209	1445	160
35,0	2674	557	63	2494	648	69	2113	661	107	1257	560	42



Gráfica XVI.- Variación de la constante "A" de la ecuación $\zeta = A + B.D - C.D^2$ con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.



Gráfica XVII.- Variación de la constante "B" de la ecuación $\hat{C} = A + B \cdot D - C \cdot D^2$ con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.



Gráfica XVIII.- Variación de la constante "C" de la ecuación $C = A + B \cdot D - C \cdot D^2$ con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.

En la práctica, son de sumo interés las variaciones, tanto con la temperatura como con la concentración, de la viscosidad plástica (η_p). Para estudiar las posibles variaciones de ésta, se elige la zona comprendida entre 1,5 y 4,0 segundos recíprocos respecto de la velocidad de cizalla (líneas rectas de los diagramas reológicos) y se toman, para poder efectuar comparaciones, los esfuerzos cortantes correspondientes a una velocidad de cizalla intermedia (si se tomaran las ordenadas en el origen de las distintas rectas se podrían cometer errores apreciables), como por ejemplo tres segundos recíprocos ($\dot{\gamma}_3$), es decir, se supone que el producto se comporta como un "cuerpo de Bingham" (modelo ideal).

Se han calculado las pendientes de las distintas rectas mediante regresión lineal y anotado los esfuerzos cortantes correspondientes a un valor de la velocidad de cizalla de tres segundos recíprocos (tabla XXIV).

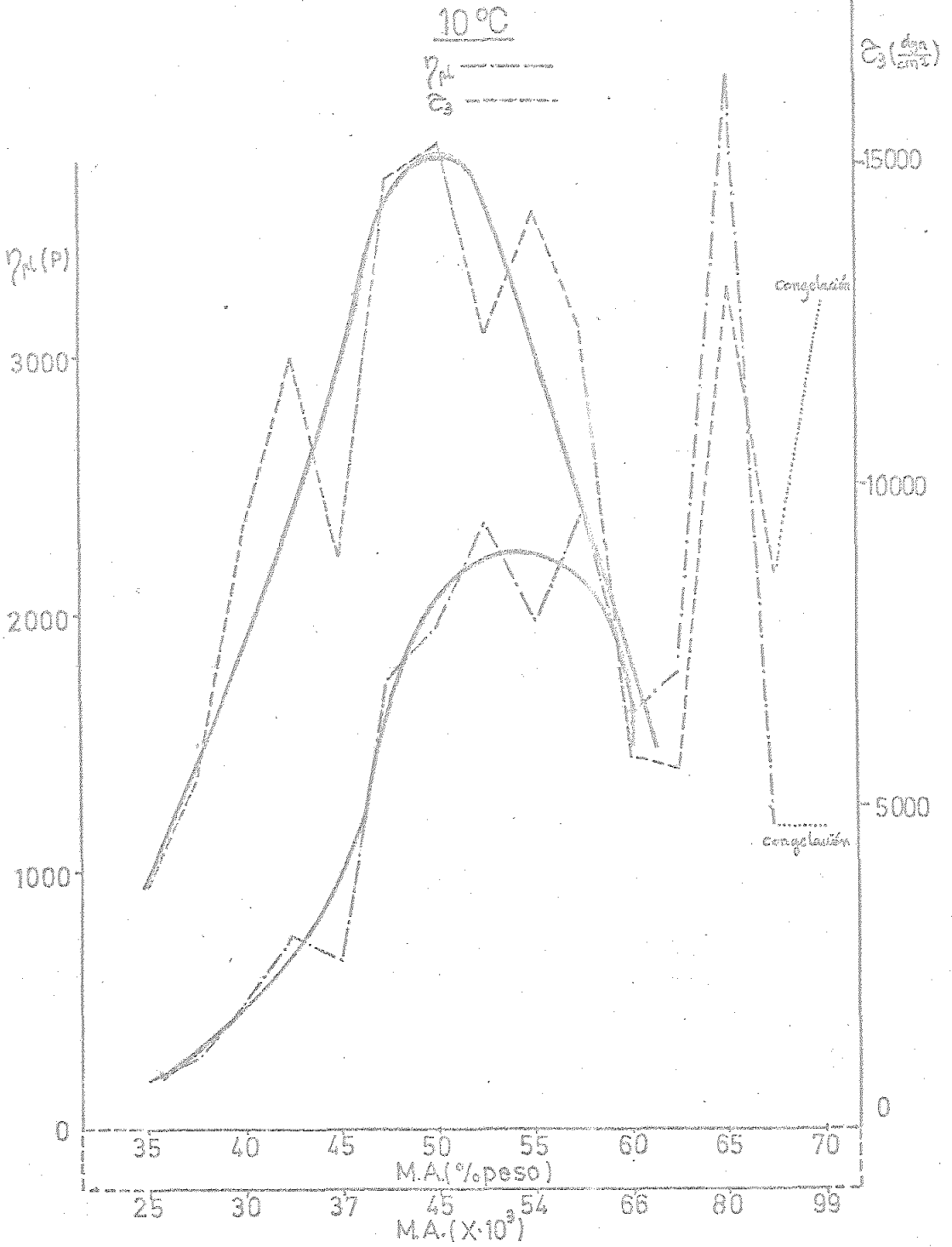
Se representa a continuación el esfuerzo cortante y la viscosidad plástica, conjuntamente y para cada temperatura frente a la concentración de materia activa y fracción molar de la misma (gráficas XIX a XXII). Se puede observar en todas las representaciones la existencia de dos zonas separadas por un mínimo en la muestra correspondiente al 60,0 % de materia activa.

Así pues, de los datos deducidos de las tablas y sus correspondientes representaciones se encuentra que al ir diluyendo el producto original aparecen los siguientes puntos de discontinuidad:

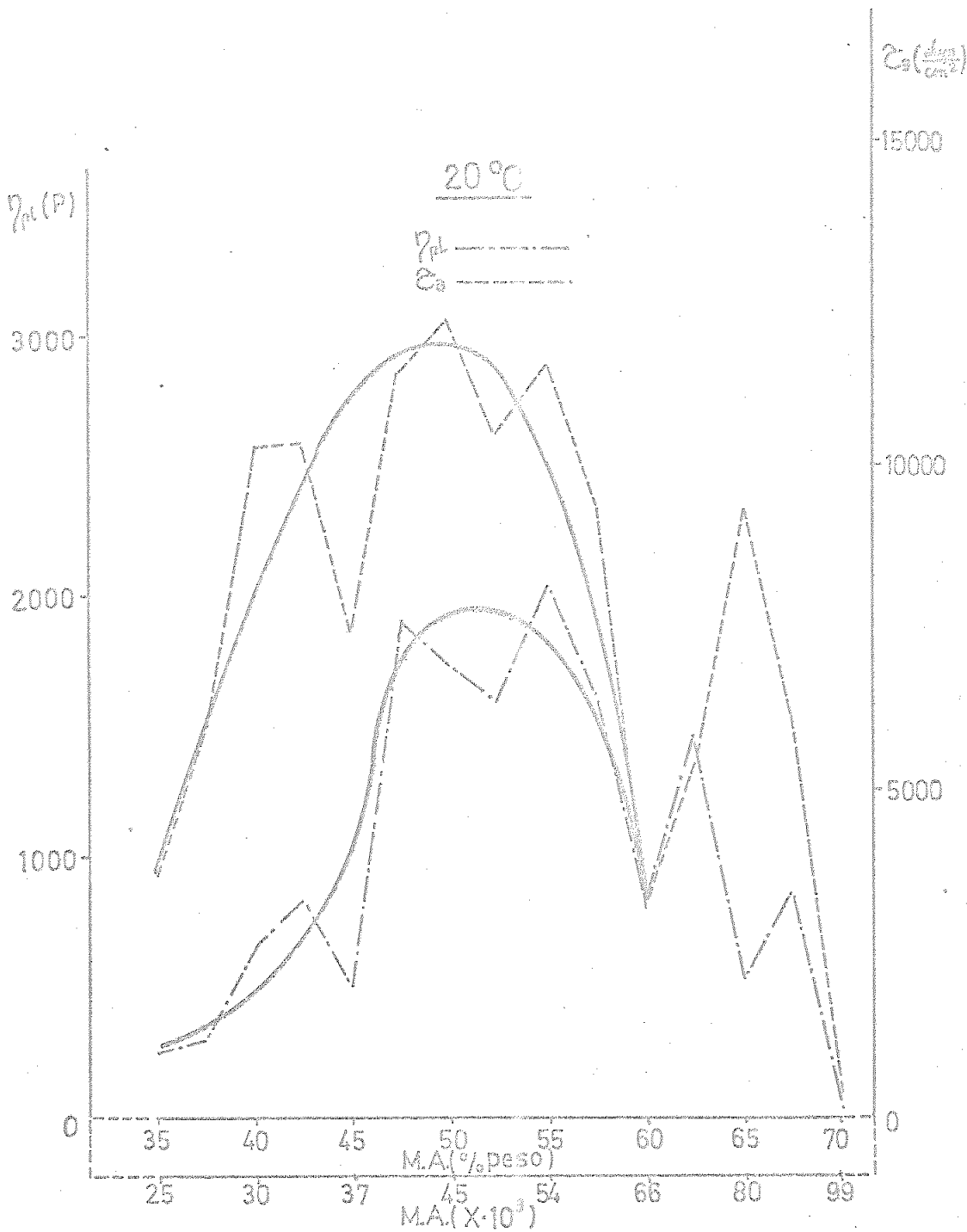
- A.- Entre las muestras del 67,5 y 62,5 % se produce un cambio acusado de estructura.
- B.- Valores mínimos tanto en la viscosidad plástica como en el esfuerzo cortante para la muestra del 60,0%.
- C.- Aumento acusado de ambos parámetros reológicos y posterior descenso brusco hasta llegar a la muestra del 35,0%.

TABLA XXIV

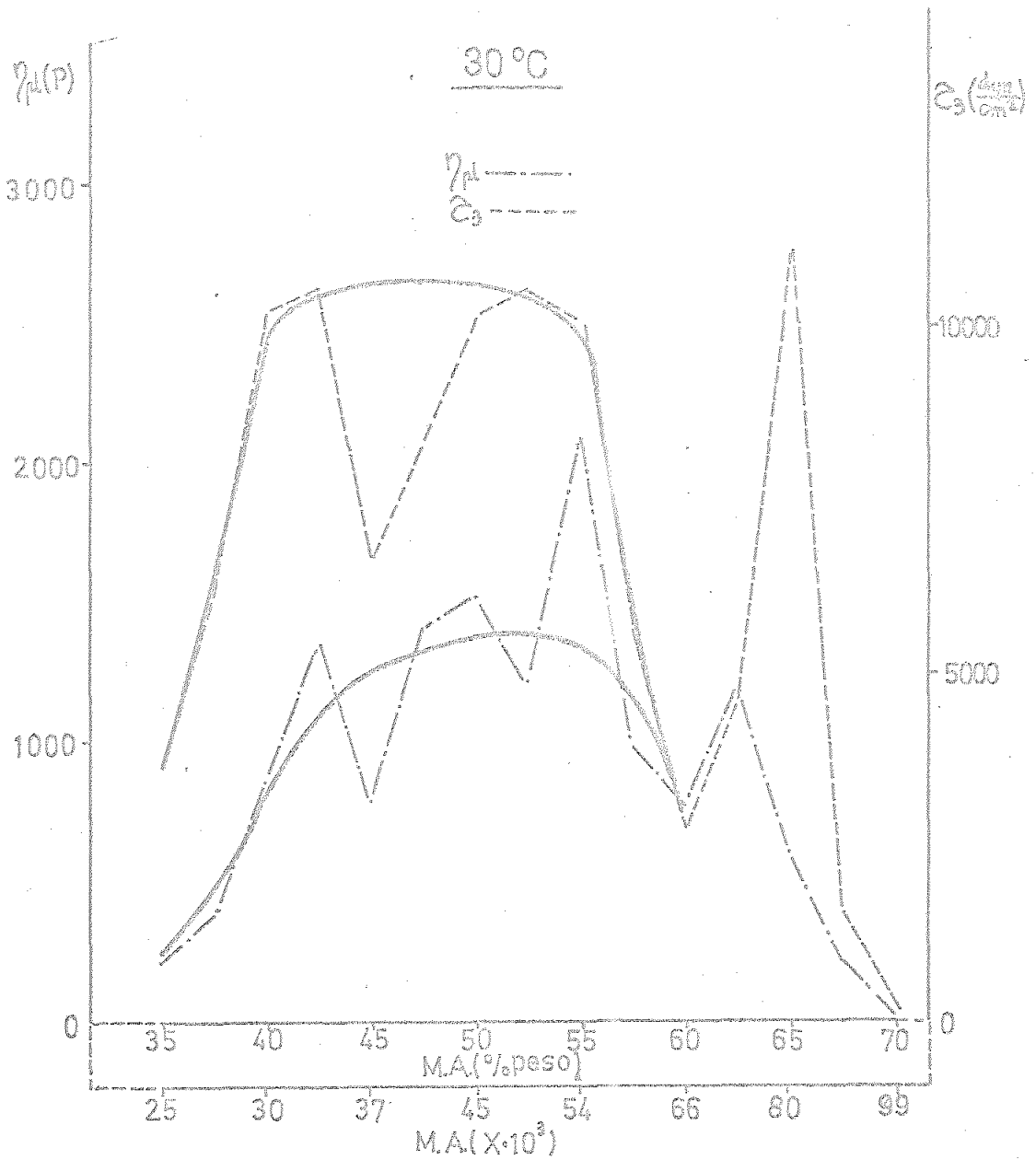
Temperatura. — % N.A.	10,0		20,0		30,0		40,0	
	ϵ_3	η_{pl}	ϵ_3	η_{pl}	ϵ_3	η_{pl}	ϵ_3	η_{pl}
70,0	12841	1175	296	21	237	25	167	20
67,5	8708	1187	6052	856	1660	213	356	31
65,0	13136	4091	9342	528	11070	591	6302	676
62,5	5652	1779	5329	1452	4660	1188	2218	501
60,0	5803	1612	3348	796	2767	784	2232	603
57,5	12472	2406	9402	1644	5675	991	2830	821
55,0	14258	1987	11557	2055	10082	2120	6981	762
52,5	12354	2341	10480	1606	5898	1195	4687	710
50,0	15350	1975	12250	1730	10155	1520	7040	1154
47,5	14834	1754	11439	1896	8359	1413	6350	1000
45,0	8930	640	7380	500	6597	773	5904	676
42,5	11955	756	10435	828	10535	1378	10089	965
40,0	9417	496	10332	665	10288	856	10450	747
37,5	5387	279	5953	304	6115	376	6076	488
35,0	3739	197	3763	255	3675	229	2524	320



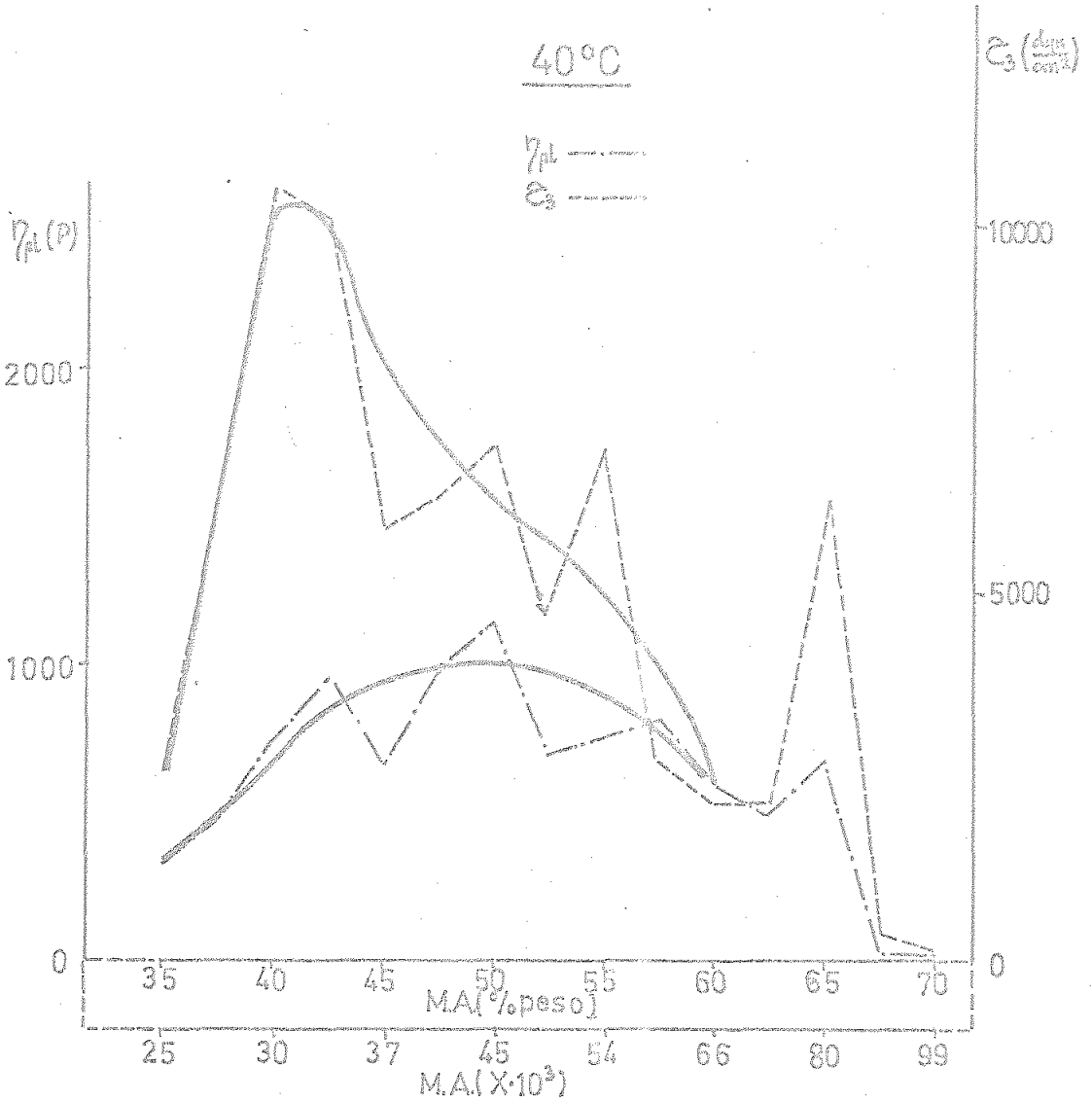
Gráfica XIX.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y C_3 del modelo ideal con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.



Gráfica XX.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y τ_3 del modelo ideal con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.



Gráfica XXI.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y C_3 del modelo ideal con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.



Gráfica XXII.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y ϵ_3 del modelo ideal con la concentración de materia activa y fracción molar de la misma.

5.1.2.- Estudio óptico.-

Mediante los datos tomados de la bibliografía, es posible caracterizar con seguridad la serie de microfotografías que se presentan en las gráficas I a XV.

Así, las microfotografías correspondientes a las muestras del 70,0 y 67,5 % caracterizan la textura cónico-focal de la fase G, lo que implica una estructura laminar. Es característica esta estructura de fases esmécticas formadas por láminas sin estructurar y estando los ejes moleculares inclinados respecto del plano de las láminas (esméctico C).

La microfotografía correspondiente a la muestra del 65,0 % está caracterizada como la textura de abanico que presenta la fase hexagonal M. Si bien la forma de distinguir entre las dos formas posibles de fases hexagonales más comunes M_1 y M_2 , es efectuar su dilución y si se produce la fase isótropa es la primera mesofase y en el caso contrario la segunda, en el presente trabajo esto no ha sido posible realizarlo debido a las bajas temperaturas empleadas.

Por ello, se ha preparado una disolución de azul de metileno en agua y a la muestra se ha añadido la cantidad necesaria de colorante para que la concentración de éste sea la misma en ambas disoluciones. Se observa que la tonalidad del color es la misma en ambos preparados lo que indica que la fase continua de la muestra es acuosa. Todo ello indica que la fase hexagonal presente en la muestra del 65,0 % es la M_1 , es decir, que los grupos hidrófilos ocupan la superficie del cilindro mientras que las cadenas hidrófobas se encuentran en su interior.

La microfotografía correspondiente a la muestra del 62,5 % presenta la misma textura que la muestra anterior, pero muy deformada, lo que conduce a pensar que se está

en las proximidades del límite de estabilidad de la fase M_1 .

Las microfotografías correspondientes a las muestras del 60,0 y 35,0 % muestran una estructura fibrosa que es ta caracterizada como estructura de "gel". El resto de las microfotografías (57,5 a 37,5 %), muestran una textura semejante y es la correspondiente a la estructura de un "coagel". La aparición de estas estructuras está motivada por las bajas temperaturas de trabajo.

5.1.3.- Estudio comparativo reológico-óptico.

Se va a ver a continuación la similitud o diferencia que se puede dar entre los dos estudios anteriores.

A.- Muestra del 70,0 %.- La microfotografía está caracterizada como fase G (esmético formado por láminas sin estructuradas). Es de baja consistencia lo que se confirma reológicamente. El diagrama reológico muestra un comportamiento plástico-pseudoplástico, lo cual resulta comprensible, dado que al aumentar la velocidad del cilindro rotor las láminas se reordenan, con lo cual la viscosidad aparente disminuye.

B.- Muestra del 67,5 %.- Semejante a la anterior. La microfotografía muestra un mayor ordenamiento, lo cual implica un mayor esfuerzo para romper la estructura. Concuerda esto reológicamente con el aumento que se produce en el parámetro A.

C.- Muestras del 65,0 y 62,5 %.- Caracterizadas como fase hexagonal M_1 . Mientras la primera muestra la mesofase estable, la segunda indica una progresiva degradación de la misma.

En la muestra del 65,0 % se observa un valor elevado del parámetro A lo que indica el mantenimiento de la estrutura y un valor relativamente bajo del parámetro B (viscosidad plástica para un valor de la velocidad de cizalla igual a cero), lo cual está de acuerdo con la

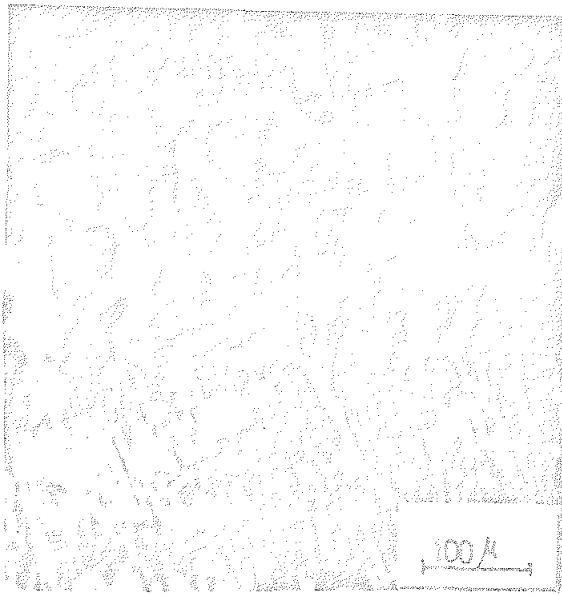
estructura que indica la microfotografía. Respecto de la muestra del 62,5 %, al contener mayor cantidad de agua y deformarse la fase M_1 , aparece una disminución notable en el parámetro A y elevación en el parámetro B.

D.- Muestra del 60,0 %.- La microfotografía muestra la desaparición completa de la fase M_1 y la formación de la estructura de "gel", lo cual explica los bajos valores de los parámetros A y B dado que esta estructura está formada por láminas paralelas y por tanto de baja consistencia.

E.- Muestras desde el 57,5 % hasta el 37,5 %.- Las microfotografías están caracterizadas como estructura de "coagel". Reológicamente se muestra esta estructura por los altos valores de los parámetros A y B. Es de destacar que la muestra correspondiente al 57,5 % es capaz de absorber hasta un 20 % de su propio peso de agua manteniendo su estructura. La estabilidad del "coagel" se ha comprobado sometiendo estas muestras a una centrifugación sin que se separen distintas fases.

F.- Muestra del 35,0 %.- A semejanza de la muestra del 60,0 %, esta muestra se caracteriza como estructura de "gel", mostrándose reológicamente por los bajos valores de sus parámetros reológicos.

Todo este proceso de dilución es reversible tal como muestran las figuras 38 y 39, en las cuales aparecen muestras del 35,0 y 40,0 % enfocadas en el borde de la preparación microscópica. A estas muestras se las dejó desecar al ambiente entre dos y tres horas y perdieron agua libremente, lo cual se pone de manifiesto por la aparición de la fase M_1 en el borde de la preparación.

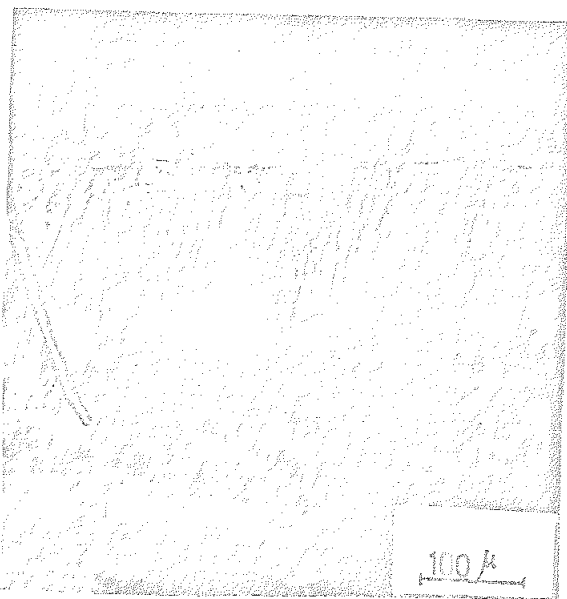


Límite de la muestra

Fase M_1

Estructura de "gel"

Fig. 38



Límite de la muestra

Fase M_1

Estructura de "gel"

Estructura de "coagel"

Fig. 39

Ambas figuras presentan muestras del 35,0 y 40,0 % enfocadas al borde de la preparación microscópica y dejadas desecar libremente al ambiente entre dos y tres horas a la temperatura de 20 °C.

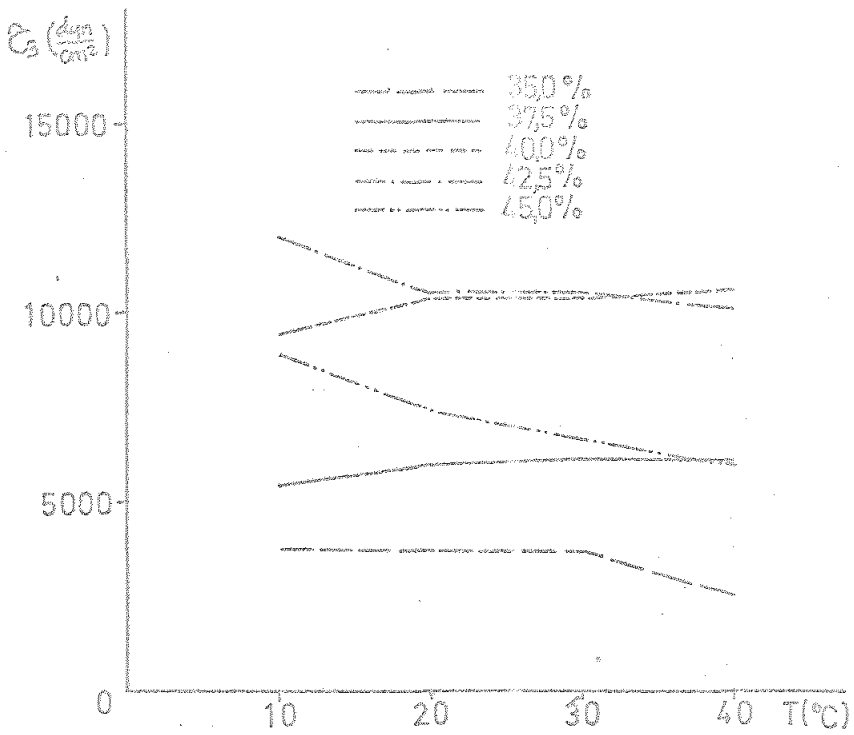
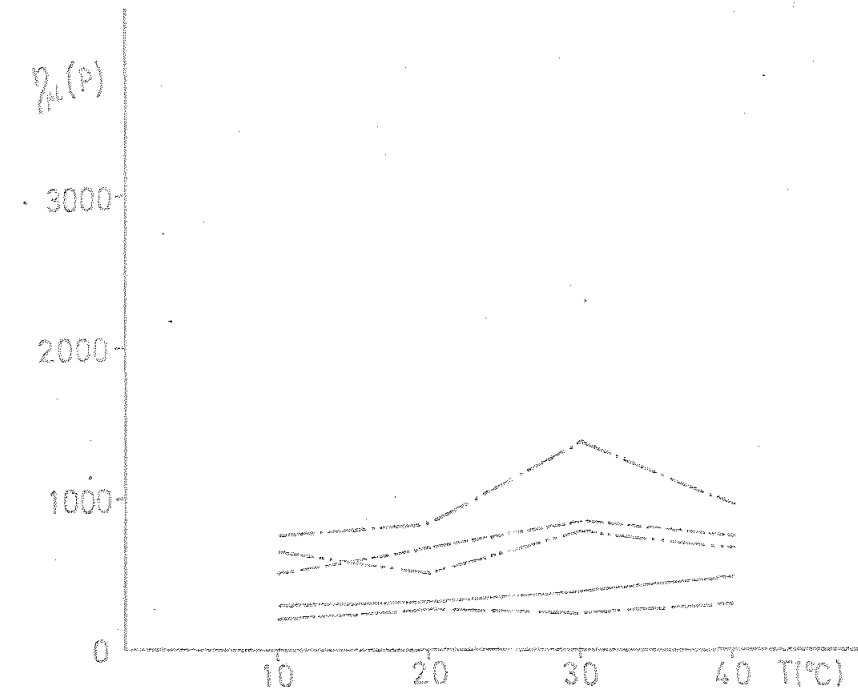
5.1.4.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y τ_3 del modelo ideal con la temperatura.-

En la representación de ambos parámetros reológicos frente a la temperatura (gráficas XXIII a XXV), se pueden separar fundamentalmente dos zonas; la primera de ellas va desde la muestra del 35,0 % hasta la del 45,0 % inclusive, donde se puede apreciar que la temperatura tiene muy poca influencia sobre ambos parámetros reológicos. En la segunda zona (47,5 % hasta 70,0 %), se aprecia una clara influencia de la temperatura, disminuyendo ambos parámetros al aumentar ésta. Se puede apreciar la discontinuidad que presenta la muestra del 65,0 %.

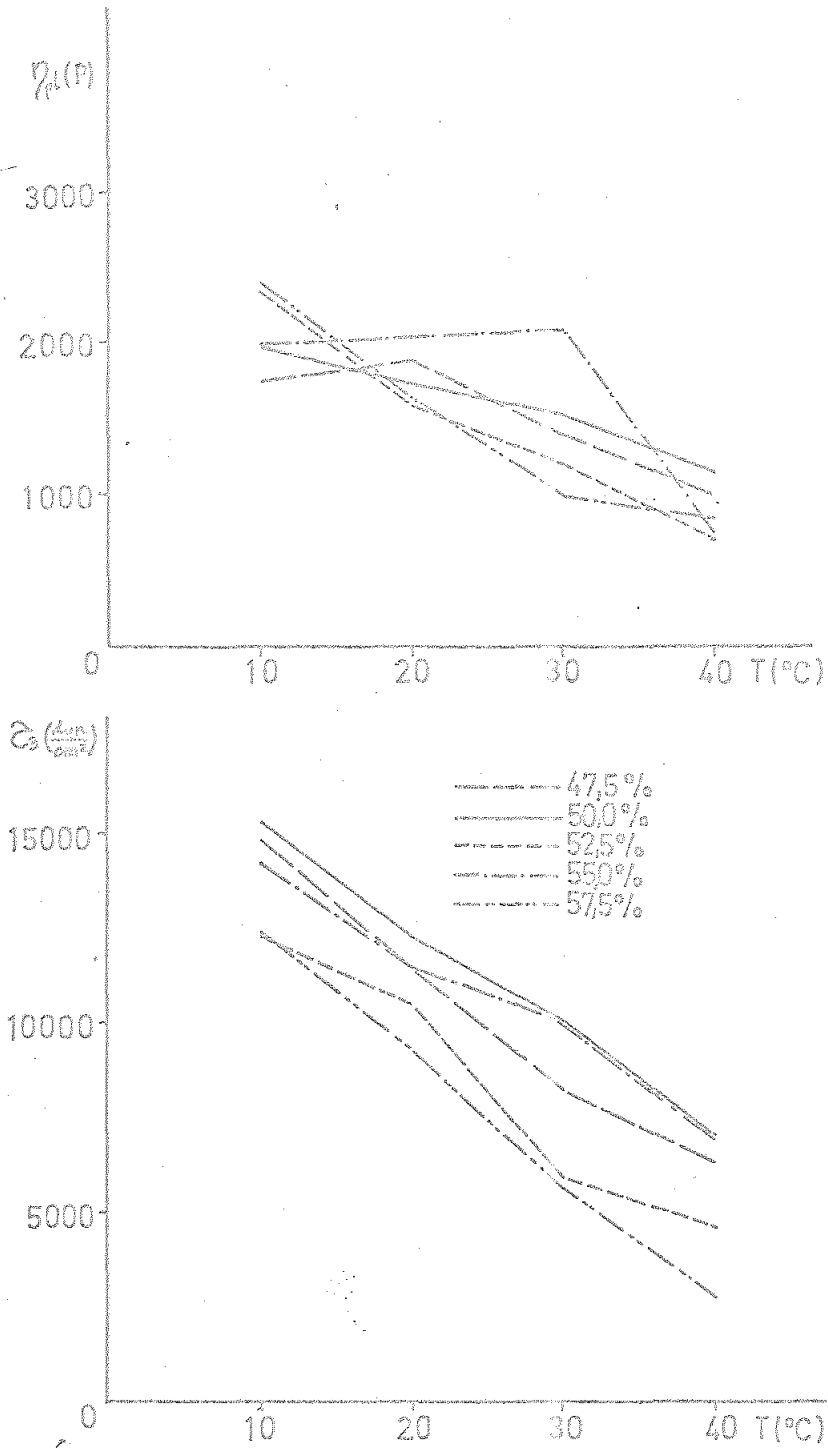
La primera zona corresponde a la progresiva destrucción de la estructura de "coagel", el efecto de la temperatura sería el de desorganizar una aún más una estructura desorganizada por lo cual la influencia de aquélla no es lo suficientemente importante como para que se pueda detectar. Respecto de la segunda zona, se dan estructuras estables y la influencia de la temperatura sería la de destruir estas estructuras lo cual se detecta fácilmente.

5.1.5.- Estudio de la densidad y de la refracción específica.-

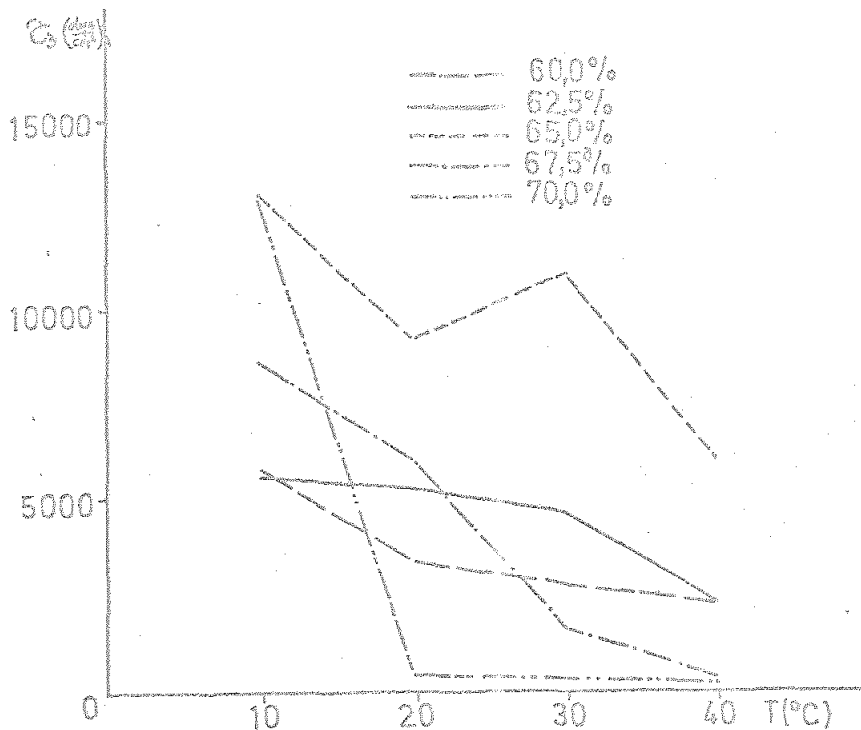
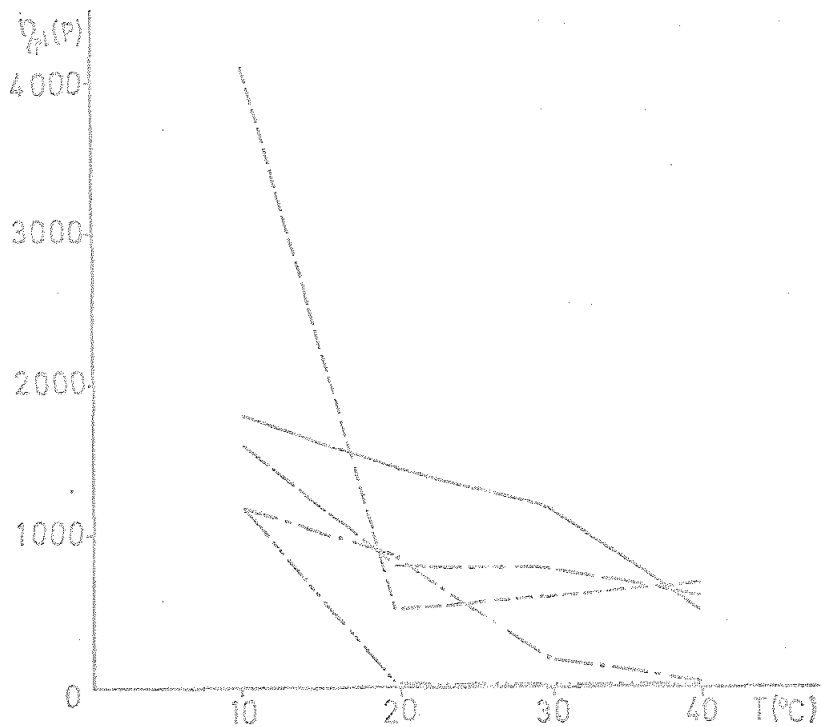
La variación de la densidad con la concentración de materia activa, muestra una acusada expansión de volumen en la zona comprendida entre las muestras que van desde el 35,0 % hasta el 65,0 %, lo que indica que el agua al introducirse entre las láminas que forman las moléculas del compuesto anfifílico con estructura de "coagel", produce fenómenos de "hinchamiento", lo que motiva la deformación de las láminas y la imposibilidad de deslizamiento de unas sobre otras (alta consistencia).



Gráfica XXIII.- Variación de los parámetros reológicos γ_{pl} y τ_3 del modelo ideal con la temperatura.



Gráfica XXIV.- Variación de los parámetros reológicos γ_{pl} y C_3 del modelo ideal con la temperatura.



Gráfica XXV.- Variación de los parámetros reológicos η_{pl} y ϵ_3 del modelo ideal con la temperatura.

En cuanto a la variación de la refracción específica con la concentración de materia activa se ha podido observar un aumento progresivo de la refracción específica, hecho normal, dado el aumento de concentración de soluto. Hay que destacar un mínimo que se produce respecto de las muestras correspondientes al 65,0 y 67,5 %, lo cual se debe interpretar en base a la modificación estructural que se produce en ambas.

5.2.- Estudio de las muestras de comportamiento newtoniano.

De los datos que aparecen en las tablas XVIII a XXII, se puede deducir lo siguiente:

A.- Los valores de la densidad decrecen regularmente al aumentar la temperatura y aumentan linealmente al aumentar la concentración de materia activa.

B.- Los valores de la refracción específica aumentan de forma no significativa al aumentar la temperatura mientras que por aumento de la concentración de materia activa se producen aumentos regulares.

C.- Respecto de los valores encontrados de la viscosidad dinámica al variar ésta con la concentración y la temperatura se tiene que:

- Por aumento de la concentración de materia activa se producen aumentos acusados de la viscosidad.

- Por aumento de la temperatura hay que distinguir entre las muestras que van desde el 10,0 % de materia activa hasta el 25,0 % inclusive, en las cuales la viscosidad disminuye al aumentar aquélla mientras que en las muestras de concentración comprendida entre 27,5 % y 30,0 %, se produce un máximo de viscosidad entre 10 y 15 °C. Este fenómeno no es objeto de estudio en un trabajo paralelo de este Departamento.

5.3. Discusión de resultados en base a la progresiva hidratación del producto original.

Para la discusión siguiente se va a considerar como modelo esquemático de la molécula representativa del compuesto anfifílico el siguiente (Fig. 40).

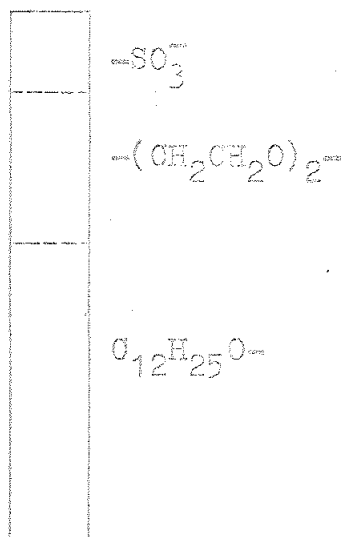


Fig. 40

Dado que el agua de hidratación se une más fuertemente al radical sulfato que a los grupos de óxido de etileno y a la cadena hidrófoba, aunque la fuerza del enlace se va perdiendo paulatinamente de un grupo a otro debido a las interacciones entre ellos, se tendrá que para las muestras correspondientes al 70,0 % y 67,5 % el mayor número de moléculas de agua de las disponibles rodearán al radical sulfato y la molécula del compuesto anfifílico tendrá un aspecto semejante al de un bastón (Fig. 41), pudiéndose alinear una junto a otra para producir una estructura de tipo laminar (fase G).

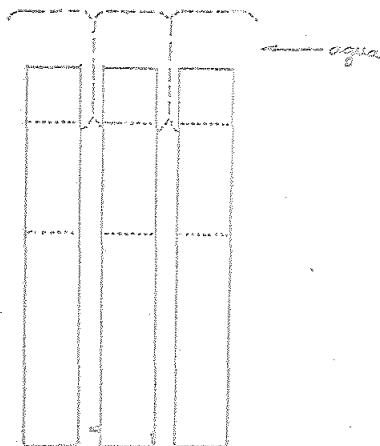


Fig. 41

Al diluir el producto hasta un 65,0 %, hay suficiente agua como para hidratar además del grupo sulfato a la cadena de óxido de etileno por lo que se creará una envuelta de moléculas de agua respecto de estos dos grupos. El aspecto tridimensional aproximado de la molécula hidratada sería el de una esfera de la cual emerge un cilindro (Fig. 42), esto hace que estéricamente se impida la disposición laminar y se favorezca la disposición hexagonal (fase M_1).

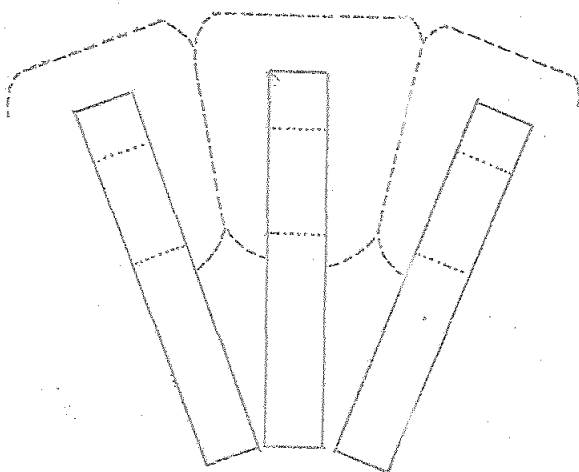


Fig. 42

Una vez satisfechas las necesidades de agua de los dos grupos hidrófilos, posteriores adiciones de agua crearán la envuelta de la cadena hidrófoba, lo cual hará que la molécula se asemeje a un cuerpo de revolución tal como muestra la figura 43. Con esta disposición general se impedirá la estructura hexagonal volviendo a ser laminar de nuevo (estructuras de "gel" y "ocagel").

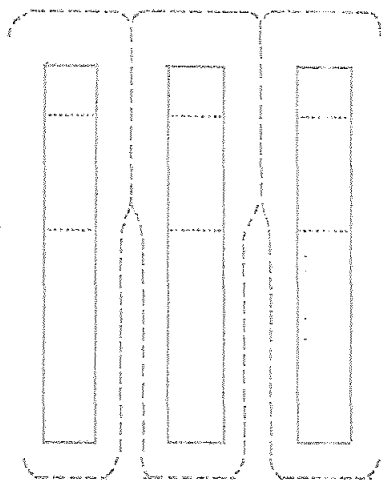


Fig. 43

Posteriores adiciones de agua conducen hacia la zona bifásica donde se separan dos fases de concentraciones del orden del 30,0 y 35,0 % respectivamente.

Todo lo dicho anteriormente se puede resumir en el siguiente diagrama de fases para la dilución progresiva del producto original (Fig. 44).

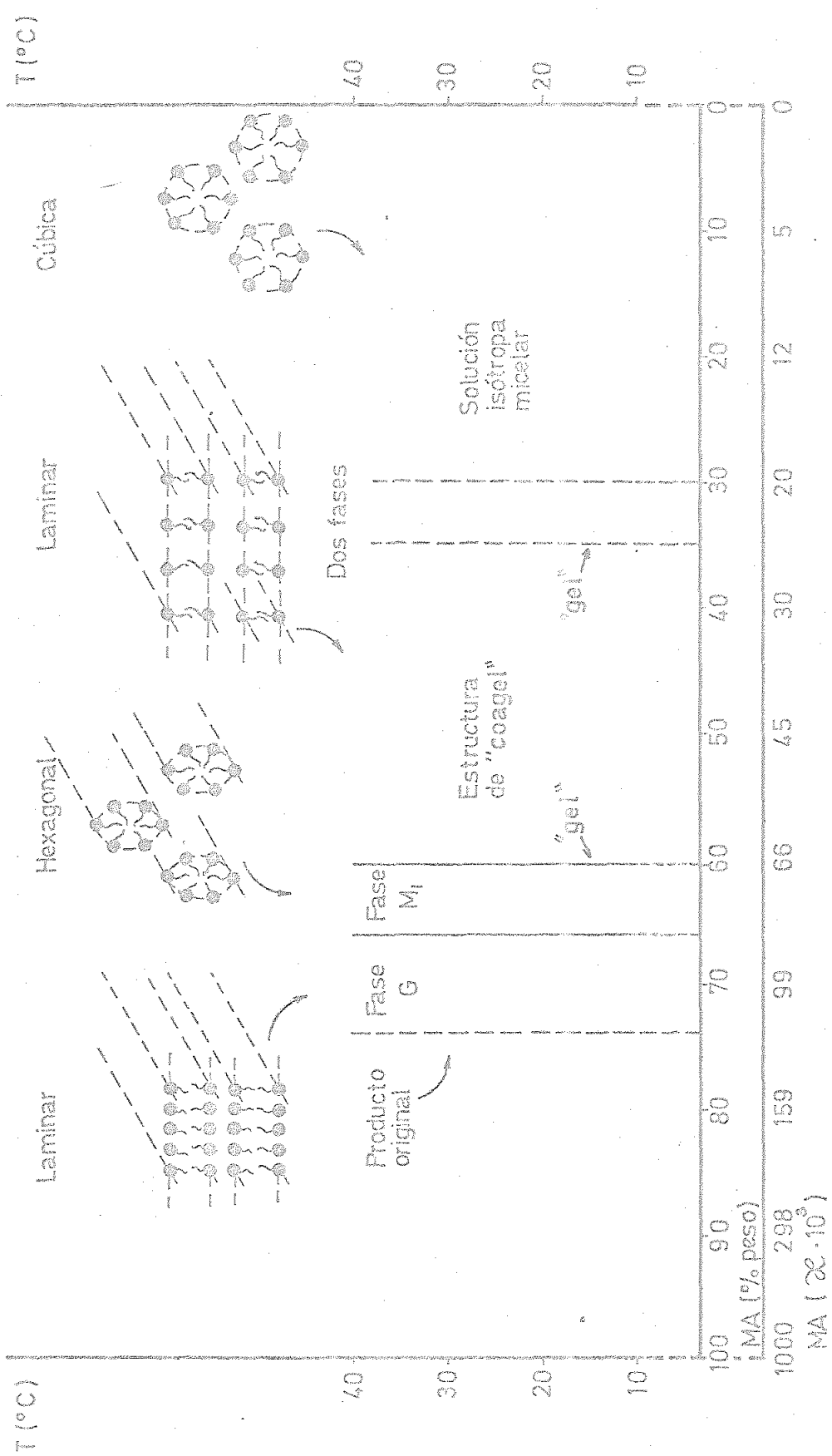


Fig. 44.

6.0.-- CONCLUSIONES

Se han estudiado sistemas formados por agua y un alquil-éter-sulfato sódico técnico (sal sódica del producto de sulfatación del aducto de dos moles de óxido de etileno sobre una mezcla del 75 % de alcohol laurílico y 25 % de miristílico). Los estudios reológico y microscópico realizados han permitido establecer las siguientes conclusiones:

6.1.- Los sistemas de concentración comprendida entre 70,0 % y 35,0 % en peso de materia activa presentan un comportamiento reológico no newtoniano.

Los sistemas de 70,0, 60,0 y 35,0 % de materia activa presentan baja "consistencia reológica".

La transición entre los sistemas de 70,0 (fase laminar G) y 60,0 % ("gel"), se produce a través de un sistema de alta "consistencia reológica" (fase hexagonal M_1).

La transición entre los sistemas de 60,0 % y 35,0 % ("gel"), se produce a través de un sistema de alta "consistencia reológica" ("coagel").

6.2.- El sistema que contiene 32,5 % de materia activa es bifásico, formado por una suspensión de flóculos en una fase acuosa continua.

6.3.- Los sistemas de concentración comprendida entre 30,0 y 27,5 % de materia activa, presentan un comportamiento newtoniano que podría calificarse como "térmicamente anormal", dado que presentan un máximo de viscosidad para una temperatura del orden de 10-15°C.

6.4.- Los sistemas de concentración 25,0 % e inferiores presentan un comportamiento newtoniano "térmicamente normal" pues su viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. Todos los sistemas de comportamiento newtoniano son disoluciones micelares y por tanto isotropas.

7.0.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- COMITÉ INTERNATIONAL DES DÉRIVÉS TENSIO-ACTIFS.-
"Vocabulaire des agents de surface". Paris 1972.
- 2.- PRESHON, W.C. .- J. Phys. and Colloid Chem.. 1948,
52, 84-97.
- 3.- MOILLIET, J.L. y COLLIE, B. .- "Surface activity".
Van Nostrand. New York 1951.
- 4.- RIBOSA, P. ; CONDAL, L. y PASCUAL, O. .- Symposium
sobre agentes tensioactivos. 1960
- 5.- BISWAS, A.K. y MUKHERJI, B.J. .- J. Phys. Chem.
1960, 64, 1-4.
- 6.- GINN, M.E. y HARRIS, J.C. .- J. Oil Chemists' Soc..
1959, 36, 332-337.
- 7.- GINN, M.E. y HARRIS, J.C. .- J. Phys. Chem.. 1958,
62, 1554-1557.
- 8.- HARRIS, J.C. .- J. Oil Chemists' Soc.. 1958, 35,
428-435.
- 9.- HARRIS, J.C. .- Soap Chemicals Specialties. 1958,
34, 50-53 y 180-181.
- 10.- KUSHNER, L.M. y HUBBARD, W.D. .- J. Colloid Sci..
1955, 10, 428-435.
- 11.- MANKOWICH, A.M. .- Ind. Eng. Chem.. 1955, 47,
2175-2181.
- 12.- MELLE-BEZONS.- "Agents de surface".
- 13.- BECHER, P. .- "Emulsiones, teoría y práctica".
Ed. Blume. Madrid 1972.
- 14.- DONCKERWOLCKE, J. .- VI Jornadas del Comité Espa
ñol de la Detergencia. Barcelona 1975.

- 15.- KERFOOT, O.C. .- VI Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona 1975.
- 16.- GOETTE, E. .- Vortraege Originalfassung Intern. Kongr. Grenzflaechenaktive Stoffe. Köln, Alemania. 1960, 1, 45-50.
- 17.- CARTER, C.A. .- U.S. Patent 628056. 1963.
- 18.- Continental Oil Co. Neth. Appl. 6506409. 1965.
- 19.- Rohm and Haas Co. Belg. 628056. 1963.
- 20.- EVERETT ; GILBERT, E. y VELDHUIS, B. .- J. Am. Oil Chemists' Soc.. 1960, 37, 298-300.
- 21.- All-Union Scientific Research, U.S.S.R. 181094. 1966.
- 22.- SAVELYANOV, V.P. y TETARENKO, A.S. .- Maslo-Zhir. Prom.. 1973, 1, 20-29.
- 23.- VAN WAZER, S.R. ; LYONS, J.W. ; KIM, K.Y. y COLWELL, R.E. .- "Viscosity and Flow Measurement". Interscience 1973.
- 24.- EIRICH, F.R. .- "Rheology". Vol. I. Academic Press 1956.
- 25.- EIRICH, F.R. .- "Rheology". Vol. II. Academic Press 1958.
- 26.- EIRICH, F.R. .- "Rheology". Vol. III. Academic Press 1960.
- 27.- EIRICH, F.R. .- "Rheology". Vol. IV. Academic Press 1967.
- 28.- EIRICH, F.R. .- "Rheology". Vol. V. Academic Press 1969.

- 29.- SHERMAN, P. .- "Industrial Rheology". Academic Press 1970.
- 30.- HEDIGER, M. .- "Measurement of Rheological Properties". Contraves AG. Zurich 1968.
- 31.- BIRD, R.B. ; STEWART y LIGHTFOOT, E.N. .- "Fenómenos de transporte". Reverté S.A.. Barcelona 1964.
- 32.- REINITZER, F. .- Mh. Chem. 1888, 9, 421.
- 33.- LEHMANN, O.Z. .- Phys. Chem.. 1889, 4, 462.
- 34.- FRIEDEL, G. .- Annls. Phys.. 1922, 18, 273.
- 35.- KIRTON, J. y RAYNES, E.P. .- Endeavour. 1975, 34, 71.
- 36.- SACKMANN, H. y DEMUS, D. .- Fortsh.. 1969, 12, 349.
- 37.- HERRMANN, K. .- Trans. Faraday Soc.. 1933, 29, 972.
- 38.- FERGASON, J.L. .- "Liquid Crystals and Ordered Fluids". Plenum Press. New York 1970.
- 39.- GRAY, G.W. y WINSOR, P.A. .- "Liquid Crystals and Plastic Crystals". Vol. I. Ed. John Wiley and Sons Ltd. England 1974.
- 40.- TAYLOR, T.R. ; FERGASON, J.L. y ARORA, S.L. .- Phys. Rev. Lett. 1970, 25, 722.
- 41.- LEVELUT, A.M. y LAMBERT, M.C. .- Hebd. Seanc. Acad. Sci.. 1972, 272B, 1018.
- 42.- DEMUS, D. y SACKMANN, H. .- Z. Phys. Chem.. 1968, 238, 215.
- 43.- TAYLOR, T.R. ; FERGASON, J.L. y ARORA, S.L. .- Phys. Rev. Lett.. 1970, 24, 359.

- 44.- DE VRIES, A. -- *Acta Crystallogr.*. 1969, A25, 135.
- 45.- HERRMANN, K. y KRUMMACHER, A.H. -- *Kristallogr. Kristallogom. Abt.*. 1932, 481, 317.
- 46.- NEHRING, J. y SAUPE, A. -- *J. Soc. Chem. Faraday*. 1972, II68, 1.
- 47.- SACKMANN, H. y DEMUS, D. -- *Molec. Crystals*. 1966, 2, 81.
- 48.- BERNAL, J.D. y FANKUCHEN, I. -- *J. Gen. Physiol.* 1941, 25, 111.
- 49.- WEYGAND, G. y GABLER, R. -- *Z. Phys. Chem.*. 1940, 69, 344.
- 50.- McBAIN, J.W. y ELDFORD, W.J. -- *J. Chem. Soc.*. 1926, 421.
- 51.- KEATING, P.N. -- *Molec. Crystals Liquid Crystals*. 1969, 8, 135.
- 52.- WINSOR, P.A. -- *Chem. Rev.*. 1968, 68, 1.
- 53.- Mc LENAN, K. -- *J. Soc. Chem. Ind.*. 1923, 42, 392.
- 54.- FRIBERG, S. -- "Food Emulsions". Marcel Dekker Inc. New York 1976.
- 55.- PFAFT, W. -- *Fleischwirtsch.*. 1963, 15, 409.
- 56.- VINCENT, J.M. y SKOULIOS, A.E. -- *Acta Cryst.*. 1966, 20; 432, 441 y 447.
- 57.- WINSOR, P.A. -- *Trans. Faraday Soc.*. 1948, 44, 376.
- 58.- WINSOR, P.A. -- *Trans. Faraday Soc.*. 1950, 46, 762.
- 59.- LUZZATI, V. ; MUSTACCHI, C. ; SKOULIOS, A. y HUSSON, F. -- *Acta Cryst.*. 1960, 13, 660.

- 60.- LUZZATI, V. y HUSSON, F. .- J. Cell. Biology..
1962, 12, 207.
- 61.- FRANCOIS, J. ; GILG, B. ; SPEGT, P.A. y SKOULIOS,
A.E. .- J. Colloid Interface Sci.. 1966, 21, 293.
- 62.- PARSEGHIAN, V.A. .- Trans. Faraday Soc.. 1962, 62,
848.
- 63.- PARSEGHIAN, V.A. .- Science. 1967, 156, 939.
- 64.- Mc BAIN, J.V. y LEE, W.W. .- Oil and Soap. 1943,
20, 17.
- 65.- GRAY, G.W. y WINSOR, P.A. .- "Liquid Crystals and
Plastic Crystals". Vol. II. Ed. John Wiley and Sons
Ltd.. England 1974.
- 66.- LEWIN, S. .- "Displacement of water and its control
of biochemical reactions". Academic Press. London
1974.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. JOSE N.º GARRIDO ROMERO

titulada "Comparto un este reológico de la resina
alquitrón-sulfato sodio y su interpretación de
sobre el estudio de su textura microscópica"
acordó otorgarle la calificación de.

Sevilla, de 1.9.

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado

Juan Martínez

José Gómez Romero

Juan