

Estudio reológico y análisis sensorial de cuatro detergentes comerciales denominados “detergente-gel”

J. Santos^{1*}, N. Calero¹, and J. Muñoz¹.

¹Reología Aplicada. Tecnología de Coloides. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla c/ P. García González, 1, E41012, Sevilla Spain.

Rheological study and sensory analysis about four commercial detergents called “gel-detergents”

Estudi reològic i anàlisi sensorial de quatre detergents comercials denominats “detergent-gel”

RECEIVED: 26 APRIL 2018; REVISED: 10 MAY 2018; ACCEPTED: 10 MAY 2018

SUMMARY

Gel detergents possess some advantages compared to powder detergents, such as easiness to transport, high efficiency considering number of washes per bottle and the reasonable use of water and package. In order to check if a specific product shows gel behaviour, rheological studies are carried out; namely, Small Amplitude Oscillatory Shear tests. With this in mind, we report the influence of temperature (5 – 40) °C on the mechanical spectra of four commercial detergents whose labels claim they are gels. The experimental results obtained supported that two out of four samples exhibited the expected weak gel viscoelastic properties. The remaining two detergents showed typical viscoelastic behaviour of viscous solutions (liquid-like response instead of gel-like), whose structure is not significant.

We also conducted stepwise flow curves in the same temperature range. Most detergents studied showed shear thinning properties, which fitted the power law equation. The results obtained supported that the more shear thinning was the detergent sample, the more marked gel-like properties were observed. Finally, a sensory analysis was carried out in order to know the perception of the gel character for 30 panelists.

Keywords: detergents; gel; applied rheology; viscosity; panel test.

RESUMEN

Los detergentes gel poseen ciertas ventajas frente a los detergentes en polvo que los hacen muy interesantes, como facilidad en el transporte, alta eficiencia considerando el número de lavados por botella y el uso razonado de agua y embalaje. Para comprobar si un determinado producto tiene comportamiento gel,

se realizan estudios reológicos; concretamente, ensayos en cizalla oscilatoria. Con este fin, en este estudio, se muestra la influencia de la temperatura (5 a 40 °C) en el espectro mecánico de cuatro productos comerciales en cuyas etiquetas aparece la información de que son geles. Los resultados experimentales obtenidos demuestran que solo dos de las cuatro muestras exhiben las propiedades reológicas esperadas. Los dos detergentes restantes muestran propiedades de disoluciones viscosidad (respuesta líquida en vez de respuesta gel), cuya estructura no es significativa.

También se llevaron a cabo curvas de flujo en el mismo rango de temperaturas. La mayoría de los detergentes mostraron comportamiento pseudo-plástico, el cual se ajustó a la ley de la potencia. Los resultados obtenidos revelaron que el detergente con mayor grado de pseudoplasticidad fue el que mostró mayor carácter gel. Por último, se realizó un análisis sensorial para conocer la percepción de 30 panelistas del carácter gel de estos detergentes.

Palabras clave: detergentes; gel; reología aplicada; viscosidad; panel test.

RESUM

Els detergents-gel posseeixen certs avantatges enfront dels detergents en pols que els fan molt interessants, com facilitat en el transport, alta eficiència considerant el nombre de rentats per ampolla i l'ús raonat d'aigua i embalatge. Per comprovar si un determinat producte té comportament gel, es realitzen estudis reològics; concretament, assajos en cisalla oscil·latòria. Amb aquesta finalitat, en aquest estudi, es mostra la influència de la temperatura (5 a 40 °C)

* Corresponding author: jsantosgarcia@us.es

en l'espectre mecànic de quatre productes comercials en les etiquetes apareix la informació de què són gels. Els resultats experimentals obtinguts demostren que només dues de les quatre mostres exhibeixen les propietats reològiques esperades. Els dos detergents restants mostren propietats de dissolucions viscositat (resposta líquida en comptes de resposta gel), a on l'estructura no és significativa.

També es van dur a terme corbes de flux en el mateix rang de temperatures. La majoria dels detergents van mostrar comportament pseudoplàstic, el qual es va ajustar a la llei de la potència. Els resultats obtinguts van revelar que el detergent amb major grau de pseudoplasticitat va ser el que va mostrar més caràcter gel. Finalment, es va realitzar una anàlisi sensorial per conèixer la percepció de 30 panelistes del caràcter gel d'aquests detergents.

Paraules clau: Detergents; gel; reologia aplicada; viscositat; panell test.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia comercial de los detergentes líquidos está creciendo en los países occidentales, especialmente los detergentes tipo gel. Este tipo de sistemas contienen más de un 30% de concentración de tensioactivos y tienen algunas ventajas como la facilidad en el transporte, alta eficiencia considerando el número de lavados por botella y el uso razonado de agua y embalaje frente a los detergentes en polvo. Además, éstos tienen propiedades reológicas muy interesantes y ofrecen ventajas sensoriales¹. Es decir, algunos consumidores asocian la alta consistencia con una mayor concentración de activos (tensioactivos). Por el contrario, los consumidores tienden a pensar que una baja consistencia está relacionada con mayor agua en el producto. Debido a ello, tiene que haber un compromiso entre la formulación y la facilidad de uso, transporte, procesado y sobretodo la economía del producto.

Los tensioactivos en disoluciones acuosas tienden a ensamblarse formando diferentes estructuras como micelas globulares, tubulares, vesículas o fases hexagonales. Éstas se ven afectadas por diversos factores: concentración de tensioactivo, temperatura y estructura molecular. Para poder ajustar la viscosidad de un detergente, se debe conocer su diagrama de fases y su forma de estructuración². Los estudios reológicos de agregados micelares son esenciales para entender y controlar sus propiedades físicas³.

Hay diferentes definiciones de lo que es un gel. Según la IUPAC, un gel es un red coloidal o polimérica, con un bajo esfuerzo umbral. Sin embargo, la reología es la herramienta estrella para definir el estado gel y para poder clasificar los geles como fuertes o débiles. Para poder saber si un determinado sistema es un gel basta con analizar las propiedades viscoelásticas dinámicas de los materiales^{4,5}. Los geles deben mostrar un comportamiento viscoelástico con un mayor carácter elástico que viscoso. Independientemente del tipo de gel a considerar, el tiempo de relajación

terminal debe ser muy largo. Los espectros mecánicos permiten determinar el comienzo de propiedades gel (temperatura crítica de gelificación y composición crítica de gel), la fuerza y el tipo de gel que se forma.

En el mercado de los productos detergentes, nos encontramos con una gran variedad de productos en diversos estantes de las grandes superficies donde el consumidor toma el 80% de las decisiones de compra in situ para satisfacer sus necesidades. Para ello, es fundamental conocer la percepción del consumidor entorno a estos productos. Para ello, se realizan panel test a consumidores sobre diferentes propiedades del producto.

El objetivo principal de esta investigación fue comprobar si cuatro detergentes comerciales que son llamados detergente gel en sus etiquetas respectivas son realmente geles y poseen las propiedades reológicas esperados en el rango de temperatura de 5 °C a 40 °C (condiciones extremas de almacenamiento).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Se utilizaron cuatro detergentes comerciales en cuya etiqueta son llamados detergentes gel y cuyas composiciones se detallan en la tabla 1:

Tabla 1: Composiciones de los cuatro detergentes gel estudiados según etiquetado.

Muestra	Tensioactivos aniónicos	Tensioactivos no iónicos	Jabón
N	Sí	5-15 %	15-30%
V	15-30%	5-15%	Sí
B	15-30%	5-15%	Sí
D	5-15%	< 5%	Sí

2.2. Métodos

2.2.1. Medidas reológicas

Se usó el reómetro Thermo-Haake Rheoscope 1 (Thermo-Scientific, Alemania) para llevar a cabo todas las medidas reológicas. Tanto los ensayos oscilatorios como los ensayos de flujo en cizalla estacionaria se realizaron usando una geometría cono-placa (35 mm de diámetro, 2° de ángulo). Sin embargo, para los ensayos del detergente con menor consistencia se utilizó la geometría cono-placa de 70mm y 1°. Se llevaron a cabo barridos de tiempo a 1 Hz y 0.2 Pa para estimar el tiempo de equilibrado después del proceso de carga y para comprobar que no había pérdida de disolvente durante el tiempo de medida. Los barridos de esfuerzo para estimar el rango viscoelástico lineal se realizaron a tres frecuencias fijas diferentes: 0.1, 1 y 3 Hz.

Los barridos de frecuencia (de 20 a 0.05 rad/s) se efectuaron seleccionando un esfuerzo en el rango viscoelástico lineal. Se realizaron curvas de flujo en escalón desde 1 a 20 Pa. Todas las medidas fueron repetidas tres veces para cada muestra a 5, 15, 25, 32.5 y 40 °C.

2.2.2. Panel test

Se realizó una encuesta a 30 personas diferentes entre 20-50 años donde había que puntuar (0-10) el carácter gel de 5 muestras diferentes a temperatura

ambiente (25 °C). Las muestras estaban catalogadas con letras diferentes y una de ellas era agua (muestra de referencia). Las muestras se encontraban en vasos de plástico transparentes donde los panelistas podían verlas. Había que puntuar entre 0-4 a la(s) muestra(s) no gel, con una puntuación de 5 correspondería a geles débiles, de 6-7 gel moderado, 8-9 gel fuerte y 10 gel muy fuerte. Los panelistas podían tocar las muestras y moverlas dentro del vaso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis reológico

La figura 1 muestra el espectro mecánico para el detergente N. Se observa que el módulo de almacenamiento (G') es mayor que el módulo de pérdidas (G''). Esta diferencia es incluso de un orden de magnitud a baja frecuencia. G' es solo ligeramente dependiente de la frecuencia (ω), mientras que se muestra una mayor influencia en G'' con la variable independiente. En todas las temperaturas, se muestra una región caracterizada por valores casi constantes de G'' a baja frecuencia. Esta zona corresponde con la zona de relajación terminal del espectro mecánico y es típica de los llamados geles débiles. Esta ventana del espectro mecánico está relacionado en reología de polímeros con la zona de unión de macromoléculas⁶ y también se encuentra en emulsiones concentradas⁷, soluciones micelares⁸, cristales líquidos laminares⁹ y en suspensiones que contienen polisacáridos como la goma gellan¹⁰ o goma xantana¹¹. Un incremento de temperatura de 5 a 40 °C no influye en G' , la cual es el módulo viscoelástico más sensible en cambios microestructurales. Sin embargo, G'' muestra una caída de valores con la temperatura pero solo a altas frecuencias. Por lo tanto, las propiedades elásticas del detergente N permanecen esencialmente inalteradas sea verano o invierno pero sus propiedades viscosas disminuyen levemente de invierno a verano. Así que la fuerza de la estructura gel del detergente N apenas se ve afectada por la temperatura en el rango estudiado.

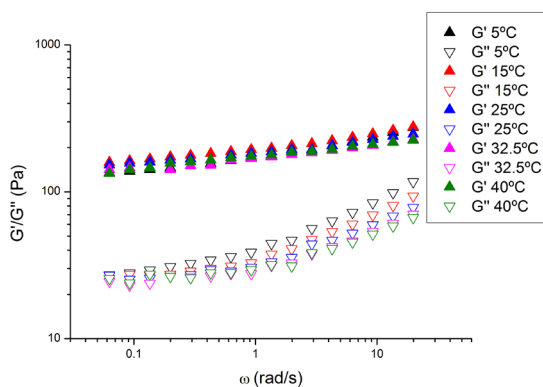


Figura 1. Espectro mecánico para el detergente N en función de la temperatura.

La figura 2 ilustra el barrido de frecuencia para el detergente V. Este es cualitativamente similar al del

detergente N, ya que muestra propiedades de gel débil con una zona “plateau” de G' . Sin embargo, la pendiente de G' es mucho más acusada en el caso del detergente V. Este hecho está relacionado con una estructura más débil. Además, la dependencia con la temperatura también es similar al que se ha descrito previamente para el detergente N.

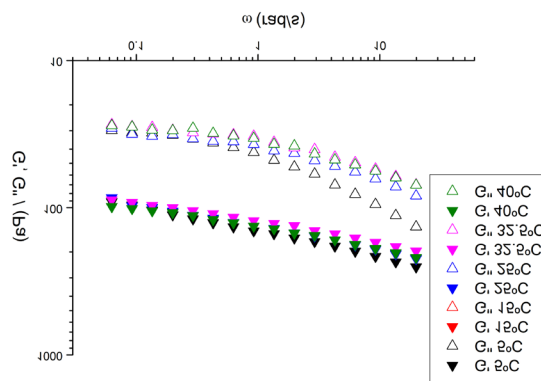


Figura 2. Espectro mecánico para el detergente V en función de la temperatura.

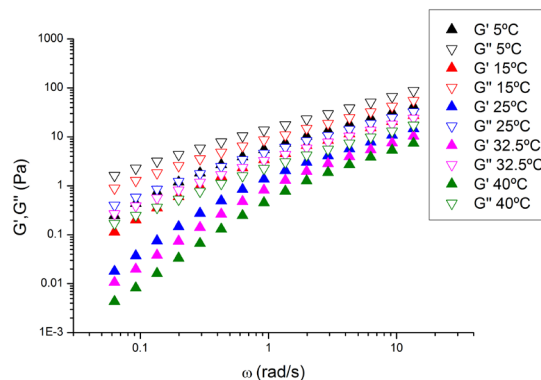


Figura 3. Espectro mecánico para el detergente B en función de la temperatura.

En la figura 3 se representa el barrido de frecuencia para el detergente B, el cual es bastante diferente a los anteriormente citados (N y V). Inesperadamente, G'' (componente viscoso) es mayor que G' (el componente elástico) en todo el rango de frecuencia estudiado. Este comportamiento es típico de líquidos con algo de carácter elástico (fluido líquido viscoelástico) y ha sido estudiado previamente en emulsiones con tamaño de gota elevado¹¹ y algunas disoluciones de alginato¹². Por lo tanto, este detergente no cumple los requisitos reológicos exigidos para ser considerado gel, a pesar de que ello es representado en la etiqueta. Además, la temperatura si es un factor influyente más importante que en los casos de N y V. De hecho, ambas funciones viscoelásticas (G' y G'') disminuyen visiblemente con la temperatura a lo largo de todo el rango de frecuencias estudiadas. Esto significa que el detergente B tiende a perder consistencia al pasar de condiciones invernales a temperaturas en verano.

La figura 4 muestra el barrido de frecuencia para el detergente D a 5 y 15 °C. Es importante resaltar que no se pudieron medir propiedades viscoelásticas por encima de 15 °C ya que el rango viscoelásticas lineal era demasiado corto. Esto nos indica la estructura tan débil que presenta el detergente D. G'' es significativamente superior a los valores del módulo elástico a todas las frecuencias estudiadas. Además, ambas funciones viscoelásticas disminuyeron con la temperatura. Las pendientes características de ambas funciones viscoelásticas son muy elevadas pero no se observa el punto de cruce donde empieza la región de relajación terminal. Esto es una evidencia más en la falta de estructura en detergente D. Debe ser enfatizado que los valores del módulo elástico son casi despreciables, ya que muchos son valores por debajo de 10^{-2} Pa. Todos estos datos revelan claramente el comportamiento líquido de este detergente que no presenta propiedades gel.

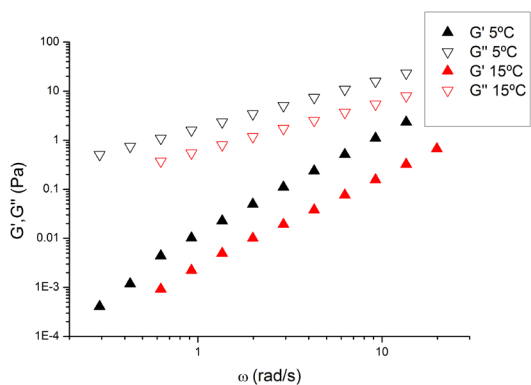


Figura 4. Espectro mecánico para el detergente D en función de la temperatura.

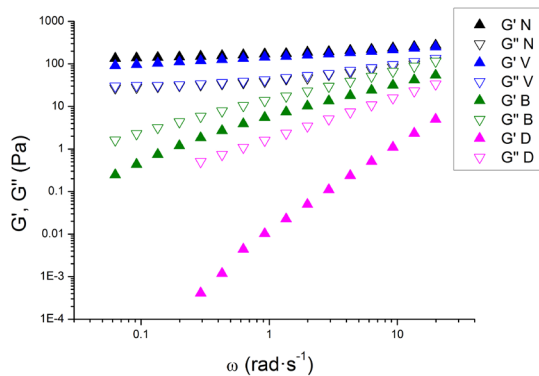


Figura 5. Comparación de los espectros mecánicos entre detergentes a 5 °C.

Para poder analizar mejor los resultados entre los diferentes sistemas, se muestra la figura 5. Esta figura ilustra la dependencia de los módulos elásticos y viscosos con la frecuencia angular de los cuatro detergentes estudiados. Se demuestra que N y V tienen propiedades viscoelásticas muy similares con valores de G' siempre por encima de G'' (estructura tipo gel débil). Por el contrario, B y D muestran valores del módulo de pérdidas por encima del módulo de al-

macenamiento y pendientes muy acusadas de ambas funciones. Por lo tanto, N y V muestran propiedades tipo gel mientras que B y D no. Sin embargo, D presenta valores mucho menores de ambos módulos poniéndose claramente de manifiesto la falta de estructura de este detergente.

La figura 6A muestra las propiedades de flujo para el detergente N en función de la temperatura. Todas las curvas de flujo mostraron un comportamiento pseudoplástico en el rango de esfuerzos estudiados. Estas curvas se ajustan bastante bien a la ley de la potencia o al modelo de Ostwald-de-Waele ($R^2 > 0.999$).

$$\eta = \eta_1 (\dot{\gamma}/dt)^{n-1} \quad (1)$$

Donde η_1 es la viscosidad aparente a 1 s^{-1} (parámetro ajustado), $\dot{\gamma}/dt$ es la velocidad de cizalla y n es el índice de flujo. Este modelo ha sido anteriormente utilizado para otros sistemas como emulsiones concentradas^{13,14}. Los valores de estos parámetros en función de la temperatura para el detergente N se encuentran en la tabla 2. Como era de esperar, hay un decrecimiento de η_1 con la temperatura. Esto mismo ocurre para los detergentes V y B (figuras 6B y 6C; Tabla 2). Analizando los resultados, V mostró valores mayores de n_1 que el resto de los detergentes estudiados como era de esperar por su altos valores de las funciones viscoelásticas. Sin embargo, los valores de n_1 para el detergente B a excepción de la temperatura de 40 °C son mayores que para el detergente N a pesar de sus diferencias en el espectro mecánico. Esto sugiere que las características gel no tienen que tener relación con las propiedades de flujo de los sistemas. Respecto a los valores del índice de flujo, n no varía demasiado con la temperatura. n aumenta con la temperatura para los detergentes N y V, indicando una pequeña tendencia a disminuir su comportamiento no Newtoniano. V mostró unas propiedades pseudoplásticas mayores que N. Por el contrario, el comportamiento en flujo del detergente B es bastante diferente a N y V ya que los valores de n son todos mayores de 0,75. Cuanto más cercano es este valor a 1, más cercano es a un comportamiento Newtoniano lo que está relacionado con la falta de estructura del sistema.

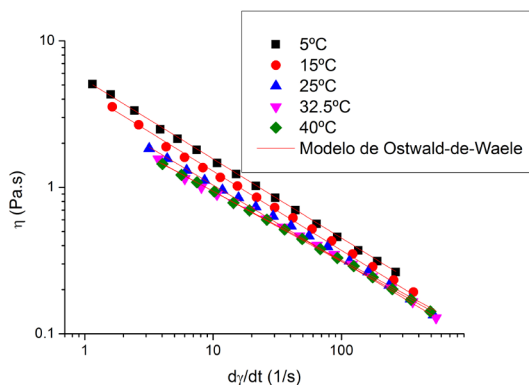


Figura 6A. Curvas de flujo en función de la temperatura para el detergente N. Las líneas continuas representan el ajuste al modelo de Ostwald-de-Waele.

Tabla 2. Parámetros de ajuste del modelo de Ostwald-de-Waele en función de la temperatura para el detergente N, V y B.

Desviación estándar de la media (3 replicados) de $\eta_i < 10\%$

Desviación estándar de la media (3 replicados) de $n < 10\%$

T(°C)	Detergente N		Detergente V		Detergente B	
	η_i (Pa·s)	n	η_i (Pa·s)	n	η_i (Pa·s)	n
5	5.4	0.45	21.4	0.23	15.1	0.80
15	4.1	0.48	22.4	0.23	8.2	0.79
25	3.7	0.47	11.1	0.31	4.9	0.77
32,5	2.7	0.53	10.5	0.32	3.5	0.77
40	2.7	0.52	7.5	0.36	2.5	0.76

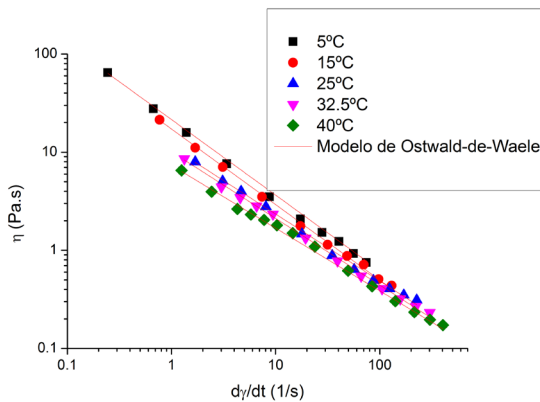


Figura 6B. Curvas de flujo en función de la temperatura para el detergente V. Las líneas continuas representan el ajuste al modelo de Ostwald-de-Waele

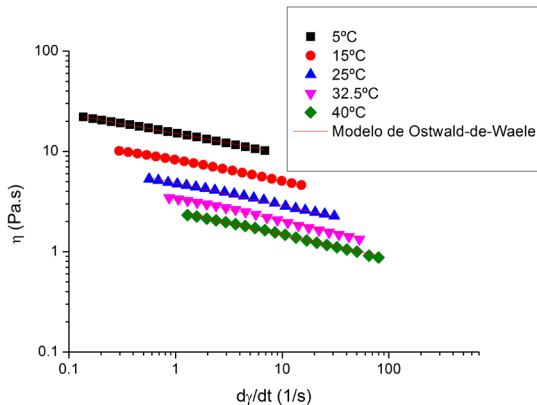


Figura 6C. Curvas de flujo en función de la temperatura para el detergente B. Las líneas continuas representan el ajuste al modelo de Ostwald-de-Waele.

La figura 6D muestra las curvas de flujo en función de la temperatura para el detergente D. Estas curvas se ajustan perfectamente a la ecuación de Newton cuyos valores de viscosidades Newtonianas están insertados en la figura 6D. Por lo tanto, este detergente no muestra cambios en los valores de la viscosidad con la velocidad de cizalla y se considera un fluido Newtoniano. Esto está relacionado con una ausencia total de estructura. La viscosidad decrece con la temperatura como era esperable.

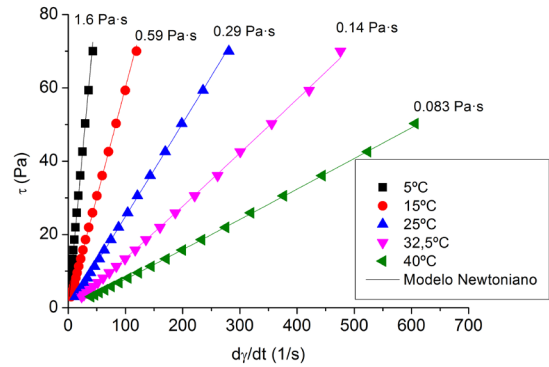


Figura 6D. Curvas de flujo en función de la temperatura para el detergente D. Las líneas continuas representan el ajuste al modelo de Newton.

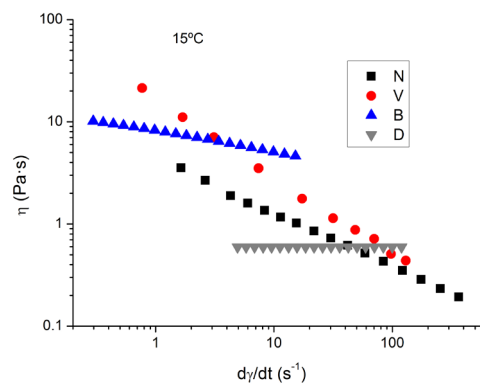


Figura 7. Curvas de flujo de los detergentes N, V, B y D a 15 °C.

En la figura 7 se muestran las curvas de flujo a 15 °C de los detergentes estudiados para comparar sus viscosidades e índices de flujo. Lo primero a destacar es el carácter claramente Newtoniano de el detergente D. Segundo, la pendiente de del detergente B es mucho menor que la de sus homólogos N y V. Es decir, aquellos detergentes que mostraron propiedades tipo gel tienen en común su bajo índice de flujo (ambos menores de 0.55). Cabe resaltar los valores de viscosidad similares de B y V a determinada velocidad de cizalla (sobre 3 s⁻¹).

3.2. Análisis sensorial por panelistas

En la figura 8 se muestran las opiniones de 30 panelistas para discernir entre geles y no geles en las muestras de detergentes N, V, B y D. También pudieron puntuar cuanto de gel creían que eran. Se tomó como muestra de referencia el agua. El 100% de los panelistas concluyó que el agua no era un gel. Más del 75% de los encuestados consideraron que el detergente D no era un gel, lo cual ha sido demostrado reológicamente. En cambio, solo un 26% de los panelistas pensaron que el detergente B no presentaba características gel. Por lo tanto, este detergente puede inducir a posibles consumidores que es un gel. Esto podría ser debido a la alta viscosidad que tiene a baja velocidades de cizalla. Panelistas no expertos pueden confundir viscosidad con comportamiento gel. Entre los detergentes N y V

(ambos con características gel similares), los panelistas consideraron que N tenía mayor carácter gel.

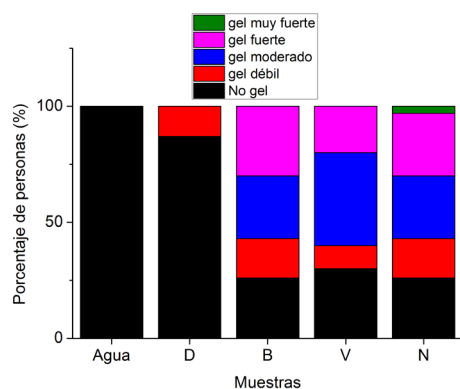


Figura 8. Resultados panel test sobre las diferentes muestras.

CONCLUSIONES

Se estudiaron cuatro detergentes (V, N, B y D) llamados tipo gel mediante medidas reológicas. Solo dos de ellos (N y V) cumplen los requisitos reológicos para ser reconocidos como geles, es decir, poseen el módulo elástico mayor que el módulo viscoso en todo el rango de frecuencias estudiado. Sin embargo, no solo V y N mostraron comportamiento de fluido pseudoplástico al flujo (ajustado a ley de la potencia) sino también el detergente B. Este comportamiento al flujo puede ser la causa de que los panelistas no discernieran significativamente entre V, N y B al preguntarles por las características gel. De hecho los resultados obtenidos revelaron que el detergente con mayor grado de pseudoplasticidad fue el que mostro mayor carácter gel. Sorprendentemente, el detergente D es un fluido Newtoniano. Este hecho es característico en líquidos con una total falta de estructuración. Por lo tanto, este detergente nunca podría ser clasificado como un detergente gel reologicamente. Esto también se ve reflejado en los resultados del panel test.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de los resultados obtenidos en el proyecto CTQ2015-70700-P, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España y por la Comisión Europea (Programa FEDER).

REFERENCIAS

1. (Rounds, R. S. Rheology of liquid detergents. In *Liquid Detergents*; CRC Press Boca Ratón, 2006; pp 73–113.
2. Showell, M. *Handbook of detergents, part D: formulation*; CRC Press, 2016; Vol. 128.

3. Takeda, M.; Kusano, T.; Matsunaga, T.; Endo, H.; Shibayama, M.; Shikata, T. Rheo-SANS studies on shear-thickening/thinning in aqueous rodlike micellar solutions. *Langmuir* **2011**, *27*, 1731–1738.
4. Doublier, I. L. Viscoelastic properties of gels. *Viscoelastic Prop. foods*. **1992**, 371–434.
5. Ross-Murphy, S. B. Rheological characterisation of gels. *J. Texture Stud.* **1995**, *26*, 391–400.
6. Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
7. Calero, N.; Muñoz, J.; Cox, P. W.; Heuer, A.; Guerrero, A. Influence of chitosan concentration on the stability, microstructure and rheological properties of O/W emulsions formulated with high-oleic sunflower oil and potato protein. *Food Hydrocoll.* **2013**, *30*, 152–162.
8. Calero, N.; Alfaro, M.; Lluch, M. A.; Berjano, M.; Muñoz, J. Rheological behavior and structure of a commercial esterquat surfactant aqueous system. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 481–488.
9. Alfaro, M. C.; Guerrero, A. F.; Munoz, J. Dynamic viscoelasticity and flow behavior of a polyoxyethylene glycol nonylphenyl ether/toluene/water system. *Langmuir* **2000**, *16*, 4711–4719.
10. García, M. C.; Alfaro, M. C.; Calero, N.; Muñoz, J. Influence of gellan gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels. *Biochem. Eng. J.* **2011**, *55*, 73–81.
11. Muñoz, J.; Hudson, N. E.; Vélez, G.; Alfaro, M. C.; Ferguson, J. Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/xanthan gum aqueous dispersions. *Rheol. acta* **2001**, *40*, 162–175.
12. Dávila, J. L.; d'Ávila, M. A. Laponite as a rheology modifier of alginate solutions: Physical gelation and aging evolution. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*, 1–8.
13. Trujillo-Cayado, L. A.; Natera, A.; García, M. C.; Muñoz, J.; Alfaro, M. C. Rheological properties and physical stability of ecological emulsions stabilized by a surfactant derived from cocoa oil and high pressure homogenization. *Grasas y Aceites* **2015**, *66*, 87.
14. Trujillo-Cayado, L. A.; Alfaro, M. C.; García, M. C.; Muñoz, J. Comparison of homogenization processes for the development of green O/W emulsions formulated with N, N-dimethyldecanamide. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *46*, 54–61.