

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

ESTUDIO REOLÓGICO DE FORMULACIONES CON TENSIOACTIVOS CATIÓNICOS COMERCIALES

Sevilla, Mayo 2007

NURIA CALERO ROMERO



FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

ÍNDICE

I. Introducción	1
II. Antecedentes bibliográficos	5
II.1. Generalidades sobre tensioactivos	5
II.1.1. Estructura del tensioactivo	5
II.1.2. Tipos de tensioactivos	6
II. 1.2.1. Tensioactivos aniónicos	6
II.1.2.2. Tensioactivos catiónicos	7
II.1.2.3. Tensioactivos no iónicos	8
II.1.2.4. Tensioactivos anfotéricos	9
II.1.3. Agregación de los tensioactivos	10
II.1.4. Estructuras tipo membrana	14
II.1.4.1. Vesículas	15
II.2. Reología de tensioactivos	17
II.2.1. Introducción	17
II.2.2. Viscosidad en flujo estacionario	18
II.2.2.1. Generalidades	18
II.2.2.2. Modelos empíricos no newtonianos: dependencia de las curvas de flujo respecto a la velocidad de cizalla	23
II.2.2.3. Viscosidad en flujo estacionario de sistemas tensioactivos	26
II.2.3. Viscoelasticidad	28
II.2.3.1. Viscoelasticidad lineal. Generalidades	29
II.2.3.2. Modelos analógicos	31
II.2.3.2.1. Modelos Maxwell Generalizado. Espectros de relajación	35
II.2.3.3. Viscoelasticidad lineal en sistemas con tensioactivos	37
II.2.4. Tixotropía	41
II.2.4.1. Generalidades	41
II.2.4.2. Tixotropía en sistemas con tensioactivos	42
II.2.5. Clasificación de los materiales	47
II.2.6. Reología de tensioactivos catiónicos	49

II. Experimental	51
III.1. Materiales	51
III.1.1. Tensioactivos	51
III.2. Procesado	52
III.2.1. Equipo	52
III.2.2. Condiciones	52
III.2.3. Procedimiento	53
III.2.4. Sistemas estudiados	53
III.3. Caracterización reológica	62
III.3.1. Equipos	63
III.3.2. Ensayos	70
III.4. Caracterización microscópica	76
III.4.1. Microscopía óptica	76
III.4.2. Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo-SEM)	76
IV. Resultados y discusión	79
IV.1. Ensayos preliminares	79
IV.1.1. Sistemas comerciales	79
IV.1.1.1. Curvas de viscosidad	79
IV.1.1.1.1. Influencia del tiempo de almacenamiento	80
IV.1.1.2. Propiedades viscoelásticas	82
IV.1.2. Influencia de la agitación en los sistemas A (tensioactivo-agua)	84
IV.1.2.1. Influencia del tiempo de agitación. Curvas de viscosidad	84
IV.1.2.2. Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de viscosidad	90
IV.2. Sistemas binarios tensioactivo/agua	98
IV.2.1. Ensayos dinámicos por cizalla oscilatoria	98
IV.2.1.1. Barridos de tiempo	98
IV.2.1.2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal: barridos de esfuerzos	100
IV.2.1.3. Barridos de frecuencias	105
IV.2.2. Espectros de relajación	115
IV.2.3. Curvas de viscosidad	129
IV.2.3.1. Influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo	137
IV.2.4. Ciclos de histéresis	143
IV.2.5. Ensayos de flujo transitorio	146

IV.3. Sistemas ternarios tensioactivo/agua/CaCl ₂	155
IV.3.1. Ensayos dinámicos por cizalla oscilatoria	155
IV.3.1.1. Determinación del intervalo viscoelástico lineal: barridos de esfuerzos	155
IV.3.2. Curvas de viscosidad	157
IV.3.2.1. Influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo	172
IV.3.3. Ciclos de histéresis	177
IV.3.4. Ensayos de flujo transitorio	182
IV.3.4.1. Influencia del contenido de sal en los ensayos transitorios	186
IV.3.4.2. Recuperación estructural	188
IV.3.5. Ensayos combinados: transitorio/oscilatorio	201
IV.3.5.1. Transitorio/barrido de esfuerzos	201
IV.3.5.2. Transitorio/barrido de tiempo	204
IV.3.5.3. Transitorio/barrido de frecuencias	206
IV.3.5.4. Influencia del contenido de sal en la creación de estructuras inducidas por cizalla	209
IV.4. Influencia del perfume en las formulaciones binarias y ternarias	213
IV.4.1. Curvas de viscosidad	213
IV.4.1.1. Influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo	219
IV.4.2. Ensayos de flujo transitorio	229
IV.5. Consideraciones estructurales	231
V. Conclusiones	247
VI. Bibliografía	251

Introducción

I. INTRODUCCIÓN.

En 1917 Harkins y Langmuir descubrían casi simultáneamente una clase de sustancias sintéticas equiparables a los jabones y dotadas asimismo de la propiedad de acumularse preferentemente en las superficies. Estos autores explicaron el comportamiento de estas sustancias por su especial estructura molecular, compuesta por un grupo polar, que tiene afinidad para el agua, y otro grupo apolar, con afinidad para las grasas. Estas moléculas se denominan anfifílicas. A partir de este momento nace la Tensioactividad como Ciencia. A estas sustancias se les dio el nombre de *agentes de superficie* y más tarde el de *tensioactivos*.

El estudio de tensioactivos y mezclas de tensioactivos de distinta naturaleza ha adquirido una gran importancia a nivel industrial, entre otras razones, por sus propiedades reológicas que les confieren grandes aplicaciones en las industrias de detergentes, textil, pinturas, aceites lubricantes, espumas, baños galvanizados, películas fotográficas y cosmética entre otras.

Los tensioactivos catiónicos tienen propiedades tales como estabilidad física y química, bajos costes de fabricación, facilidad de procesado, solubilización de perfumes oleosos, capacidad detergente y espumante y actividad microbicida que hacen su aplicación muy interesante [Röring y Stephan, 1990].

Los tensioactivos catiónicos, del tipo amonio cuaternario con una o dos cadenas alifáticas, adquirieron importancia comercial en los años 1930, siendo sus propiedades bacteriostáticas las primeras que despertaron el interés para su posible aplicación industrial. Consecuentemente, un gran número de usos fueron apareciendo y aceptándose para los compuestos del tipo amonio cuaternario. Entre sus aplicaciones más notorias se puede destacar su empleo como suavizantes textiles, acondicionadores del cabello, productos para la agricultura,

aditivos asfálticos, aditivos del petróleo, inhibidores de corrosión, fijadores del color, rebajadores de espuma, agentes bacteriostáticos, algicidas y fungicidas [Inglis, 1974].

Los suavizantes textiles o acondicionadores textiles poseen como ingrediente principal un tensioactivo catiónico, el cual se designa como Suavizante Textil Base, FSB (de Fabric Sostener Base) [Smith, 1974].

Para que un compuesto surta un efecto suavizante es imprescindible que posea dos restos grasos y que sea una combinación catiónica del tipo amonio cuaternario. El tipo de anión y el tipo de amonio cuaternario no influyen en el efecto suavizante, mientras que el grado de saturación y ramificaciones de la cadena grasa revisten una importante influencia [Hein, 1980].

Los tensioactivos catiónicos con función ester entre el grupo positivo de cabeza y la cadena alquílica (“esterquats”) presentan buena biodegradabilidad y poca ecotoxicidad [Ponsatí, 1992], además, tienen propiedades lubricantes y antiestáticas que lo hacen buenos suavizantes, así como propiedades emulsionantes [Pi y col., 1997].

Los tensioactivos comerciales son mezclas multicomponentes que resultan de procesos de síntesis en los que, generalmente se producen series homólogas de tensioactivos cuya purificación puede ser bastante difícil o costosa. A pesar de los esfuerzos realizados por los investigadores, el comportamiento de las disoluciones de tensioactivos no es bien conocido a nivel molecular. Por lo tanto, la selección de un tensioactivo comercial deseable para una aplicación determinada se hace típicamente basándose sólo en la experiencia, la evidencia empírica o los ensayos de prueba-error [Reif y col., 2001].

El objetivo de este trabajo ha sido la determinación de la influencia que los distintos componentes de las formulaciones y el tiempo de almacenamiento ejercen sobre las propiedades reológicas y la microestructura de los distintos sistemas estudiados.

Desde el punto de vista de las técnicas reológicas empleadas, se ha realizado un estudio completo para todos los sistemas considerados sobre las propiedades de flujo. Se han encontrado respuestas dependientes del tiempo de cizalla, aparentemente tixotrópicas y antitixotrópicas, según la composición del sistema. Se ha comprobado que las estructuras son muy sensibles a la cizalla. De hecho, se ha constatado como ligeros cambios de composición pueden dar lugar a cambios drásticos de viscosidad e incluso de comportamiento reológico, habiéndose encontrado casos muy importantes de estructuración inducida por cizalla, que se ha seguido también analizando con técnicas microscópicas. Además se ha estudiado la influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades viscosas de todos los sistemas estudiados para conocer su estabilidad.

Finalmente, se ha llevado a cabo una caracterización viscoelástica lineal en aquellos sistemas que presentan viscoelasticidad significativa, utilizando ensayos en cizalla oscilatoria. Se han ajustado los resultados obtenidos al modelo generalizado de Maxwell. Así mismo, se han determinado los correspondientes espectros de relajación, a partir de los cuales se han podido recalcular los espectros mecánicos previamente obtenidos en los ensayos oscilatorios.

Antecedentes Bibliográficos

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

II.1. GENERALIDADES SOBRE TENSIOACTIVOS.

II.1.1. Estructura del tensioactivo.

Las moléculas de tensioactivo constan de dos segmentos distintos que tienen carácter opuesto. Una parte tiene carácter polar y es conocida como grupo de cabeza, mientras la otra parte se compone de una o varias colas hidrofóbicas largas (Aswal y Goyal, 2002).

Para que un compuesto anfílico se considere tensioactivo es preciso:

- Que posea una longitud de cadena hidrófoba de ocho o más átomos de carbono.
- Que presente una polaridad mínima, dependiente de las características del grupo o grupos polares, compensada adecuadamente por el resto hidrófobo.
- Que exista la posibilidad de formar agregados micelares.

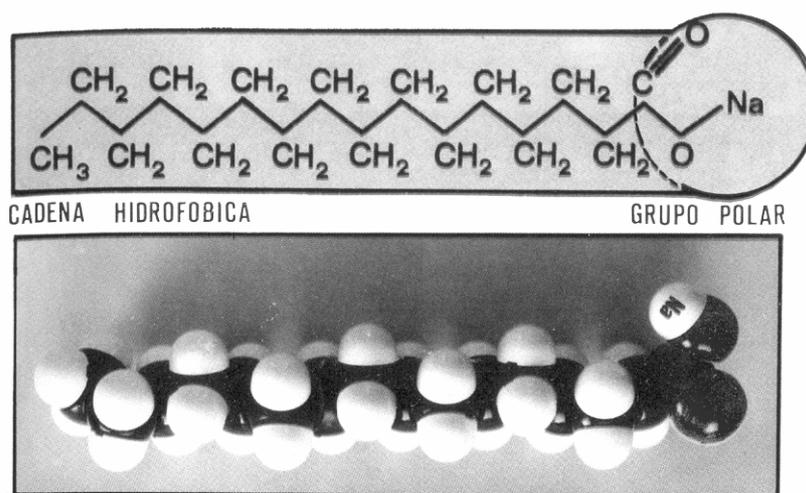


Fig. II.1.1. Estructura química de una molécula de tensioactivo aniónico.

II.1.2. Tipos de tensioactivos.

Existen cuatro grandes grupos de agentes tensioactivos: aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos.

II.1.2.1. Tensioactivos aniónicos.

Los tensioactivos aniónicos son compuestos químicos con uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, originando iones orgánicos con carga negativa y responsables de la actividad superficial.

En la figura II.1.2 se indican las fórmulas moleculares genéricas más características de los tensioactivos aniónicos [García, 1986]

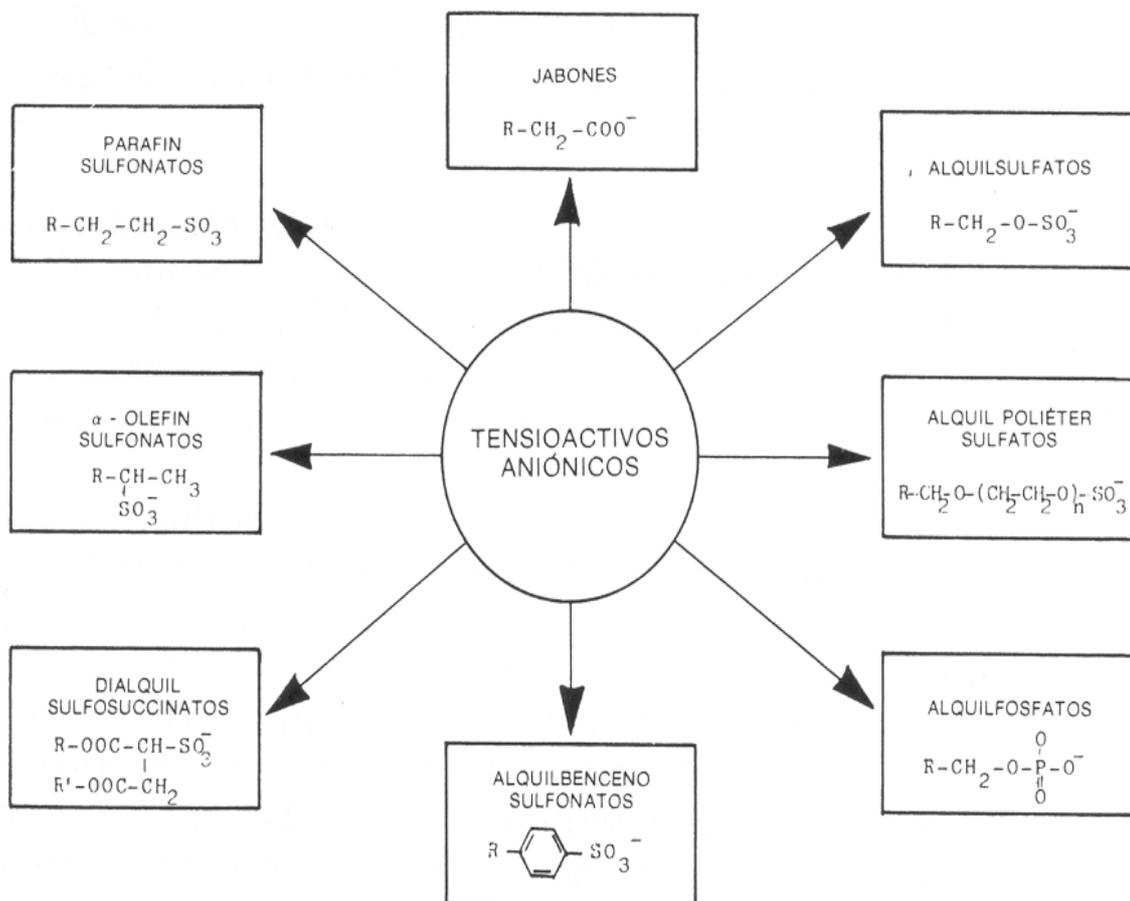


Fig. II.1.2. Clasificación genérica de los tensioactivos aniónicos

II.1.2.2. Tensioactivos catiónicos.

Los tensioactivos catiónicos son compuestos químicos con uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, originando iones orgánicos cargados positivamente y responsables de la actividad superficial.

Estos tensioactivos al poseer en la parte hidrofílica una carga positiva, se adhieren o adsorben fácilmente en la mayoría de las superficies sólidas (generalmente cargadas negativamente).

En la figura II.1.3 se indican las fórmulas moleculares genéricas más características de los tensioactivos catiónicos [García, 1986].

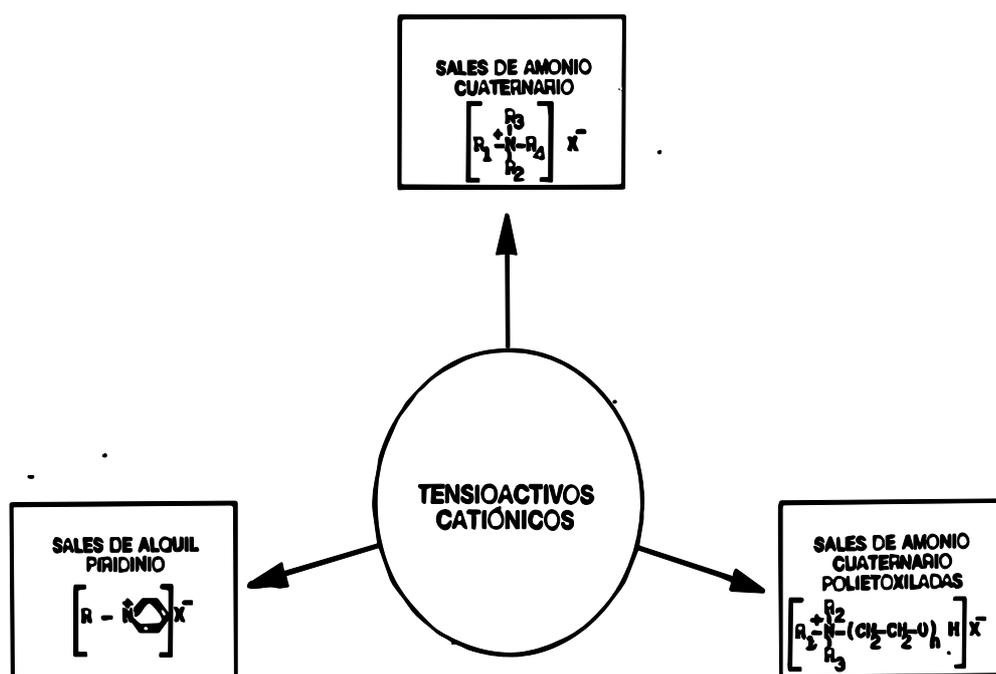


Fig. II.1.3. Clasificación genérica de los tensioactivos catiónicos.

II.1.2.3. Tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos son compuestos químicos que en disolución acuosa no originan iones. Su solubilidad en agua se debe a la presencia en su molécula de grupos funcionales con una elevada afinidad para el agua.

Constituyen un grupo de tensioactivos de amplia y variada aplicación.

Son compatibles con todos los tipos de tensioactivo y normalmente se pueden disponer de ellos como 100% en materia libre de electrólitos.

En la figura II.1.4 se indican las principales familias de los tensioactivos no iónicos en relación con sus formas moleculares genéricas [García, 1986].

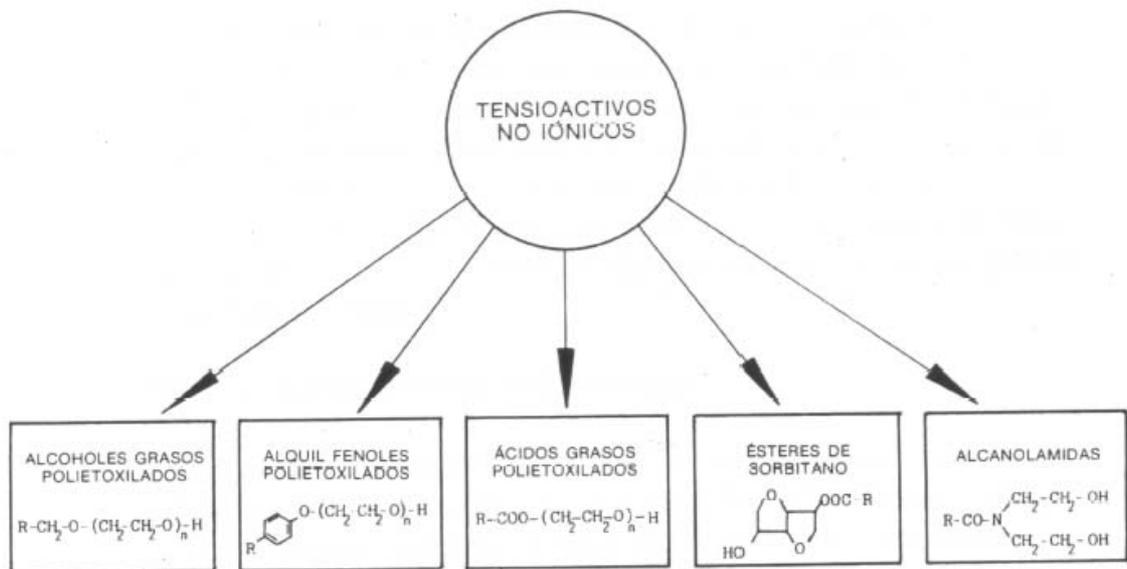


Fig. II.1.4. Clasificación genérica de los tensioactivos no iónicos

II.1.2.4. Tensioactivos anfotéricos.

Los tensioactivos anfotéricos poseen en su estructura molecular uno o más grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa, confiriendo al compuesto el carácter de tensioactivo aniónico o catiónico, según las condiciones del medio.

En la figura II.1.5 se indican las fórmulas moleculares genéricas correspondientes a las familias de tensioactivos anfotéricos más representativas [García, 1986].

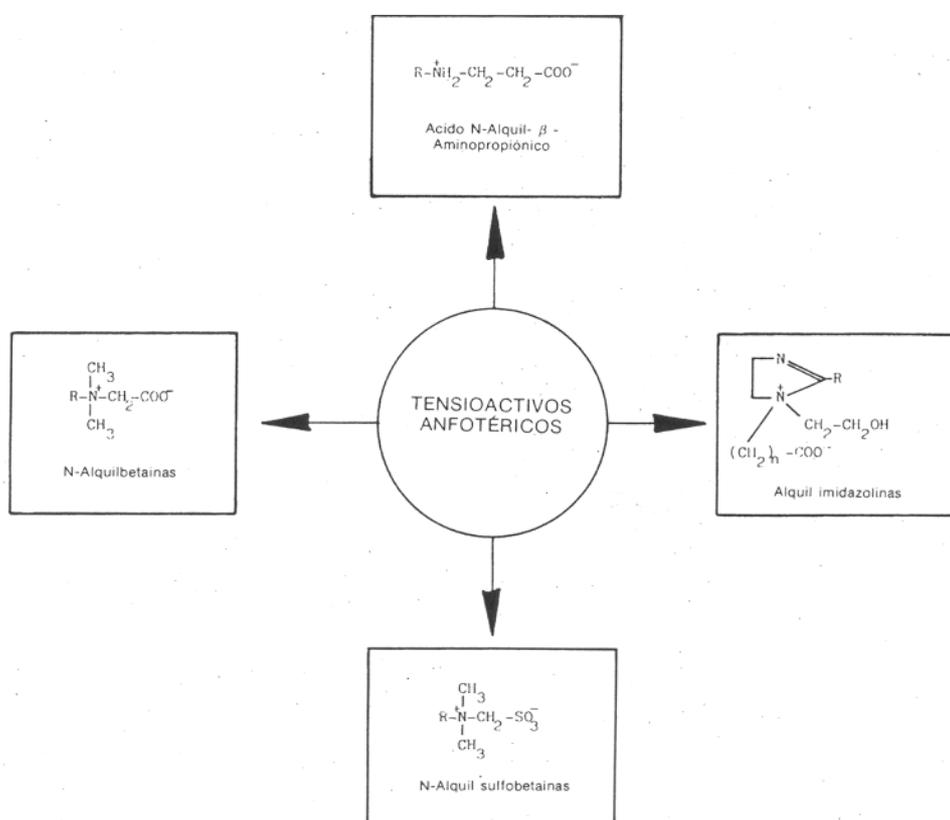


Fig. II.1.5. Clasificación genérica de los tensioactivos anfotéricos

II.1.3. Agregación de los tensioactivos.

Existen varios miles de tensioactivos diferentes producidos químicamente que se clasifican según la naturaleza de la parte hidrófila, denominándose tensioactivos iónicos aquellos cuyo grupo de cabeza es iónico y se disocian en disolventes polares, y tensioactivos no iónicos aquellos para los que no hay separación de cargas y en disolución acuosa no originan iones. Dentro de los tensioactivos iónicos se distingue entre aniónicos y catiónicos. Al mezclar cantidades equimolares de ambos se obtiene otro tipo de tensioactivo con nuevas propiedades, denominado cataniónico. Además los tensioactivos iónicos pueden estar doblemente cargados, con cargas de signos opuestos, denominados *zwitterionicos* o anfotéricos.

Cuando se añade un tensioactivo a un disolvente, a pequeñas concentraciones, inicialmente las moléculas de tensioactivo se disuelven en el disolvente, pero a partir de una concentración mínima denominada concentración micelar crítica, CMC, comienzan a agregarse formando micelas. Estas asociaciones de monómeros de tensioactivo en la micela es un proceso reversible. Los grupos de cabeza polares de estos agregados se colocan en contacto con el medio acuoso, mientras las colas hidrocarbonadas se extienden por el interior para permanecer lejos de los contactos desfavorables del agua. Las micelas se forman debido al balance de fuerzas opuestas. La interacción hidrofóbica atractiva entre las colas proporciona la fuerza conducente a la agregación de moléculas de tensioactivo, mientras la repulsión electrostática entre los grupos de cabeza polares limita el tamaño que una micela puede alcanzar. Como resultado, las características de estos agregados son fácilmente controladas por los cambios en las condiciones de la disolución tales como la temperatura, concentración y fuerza iónica [Aswal y Goyal, 2002].

Al aumentar la concentración de tensioactivo, el tamaño de las micelas también va aumentando y esto afecta a su estructura, produciéndose una gran variedad de morfologías tanto en disolventes acuosos como no acuosos. La formación de las distintas estructura puede explicarse usando el concepto de parámetro de empaquetamiento del tensioactivo introducido por Israelachvili, Mitchell y Ninham [Israelachvili y col., 1976]. El parámetro de empaquetamiento del tensioactivo, v_0/al_0 , está basado en consideraciones geométricas, donde v_0 y l_0 son el volumen y la longitud de la cola del tensioactivo y a es el área de la superficie de la micela. La naturaleza del contraion en el caso de tensioactivos iónicos, la presencia de electrólitos y la temperatura son factores que pueden afectar la termodinámica de la formación de las estructuras micelares. En las disoluciones acuosas diluidas de tensioactivos, las estructuras más estables formadas por encima de la CMC pueden ser micelas esféricas cuando el parámetro de empaquetamiento es $1/3$, pero hay casos donde la morfología micelar es cilíndrica desde el principio (parámetro de empaquetamiento aproximadamente igual a $1/2$) [Magid, 1998].

Para muchos tensioactivos, las micelas esféricas o esferoidales tienden a aumentar de tamaño al incrementar la concentración o la temperatura, produciéndose, además, un cambio de forma. Las micelas se alargan y pueden alcanzar grandes longitudes. Tales micelas han sido denominadas en la literatura científica como gigantes “giant”, en forma de barra “rodlike”, gusano “wormlike”, filamento “threadlike” y micelar semejantes a un polímero “polymer-like”. Cada uno de estos adjetivos representa un intento para captar la forma o alguna de las propiedades de estas micelas [Bernheim-Groswasser, A. y col., 2000].

Muchos estudios informan que la transformación de micelas esféricas en otras alargadas ocurre por encima de un cierto valor de concentración de tensioactivo, a menudo conocida como “segunda CMC” [Imae, y Ikeda, 1986; Imae y col., 1988; Porte y col., 1984; Quirion y Magid, 1986].

Por encima de cierta concentración, las soluciones micelares entran en el régimen semidiluido en el que las micelas alargadas pueden entrelazarse y muchas de las propiedades estáticas y dinámicas de las soluciones son análogas a las de soluciones de polímeros [Magid, 1998].

En la siguiente figura se muestran los diferentes agregados micelares que se forman en sistemas acuosos de tensioactivos. La formación de los distintos agregados y la forma de interaccionar entre ellos depende fuertemente de la naturaleza del tensioactivo y de la presencia de sal en el sistema.

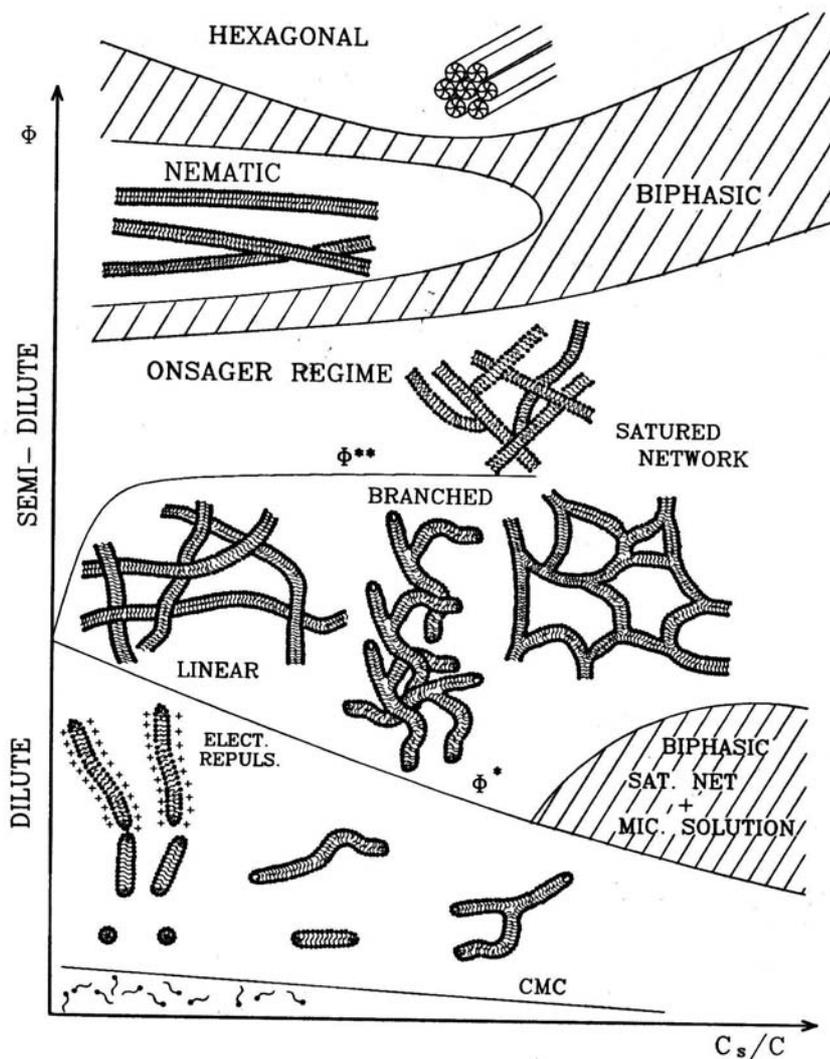


Fig.II.1.6. Diagrama esquemático: fracción en volumen de tensioactivo (ϕ , frente a la relación molar entre la concentración de sal y la concentración de tensioactivo (C_s/C). ϕ^*, ϕ^{**} (C_s/C , delimitan los diferentes dominios)[Lequeux y Candau, 1994]

A concentraciones superiores de tensioactivo se forman fases de cristales líquidos liotrópicos o mesofases, que pueden llegar a ser muy viscosas. Estos cristales líquidos se llaman liotrópicos porque se forman al variar la composición del sistema y se clasifican en laminar, hexagonal y cúbico. La fase de cristal líquido laminar (L_α) es la que aparece más frecuentemente y en ella, las moléculas de tensioactivo se ordenan en bicapas separadas por una capa de agua (fig.II.1.7.a). En una fase de cristal líquido hexagonal (H) (fig.II.1.7.b) las moléculas de tensioactivos forman cilindros que se empaquetan de modo hexagonal. Según sea el disolvente polar o apolar se formarán las fases de cristal líquido directo H_1 o inverso H_2 , respectivamente.

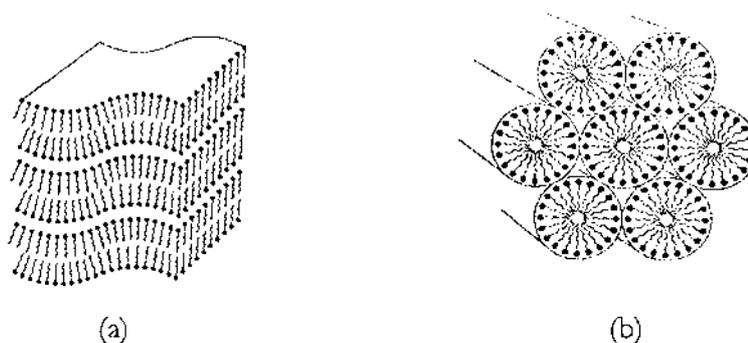


Fig.II.1.7. Esquemas de las estructuras de: (a) fase de cristal líquido laminar; (b) fase de cristal líquido hexagonal.

La fase de cristal líquido hexagonal es muy viscosa ya que las moléculas de tensioactivo en los agregados sólo pueden moverse libremente a lo largo de su eje principal. Tanto la fase cristal líquido hexagonal como la fase de cristal líquido laminar son anisótropas.

La fase de cristal líquido cúbico es ópticamente isótropa pero se distingue fácilmente de la fase de micelas porque posee una gran viscosidad y elasticidad [Hoffmann y Ebert, 1988]. Dentro de la fase de cristal líquido cúbico se han descrito distintos tipos de estructuras que están relacionadas con la estructura de las fases adyacentes a éstas [Fontell, 1990; Fontell, 1992]. Si la fase de cristal líquido cúbico antecede a la fase de cristal líquido hexagonal se denominan I_1 e

I_2 , y su estructura son micelas esféricas gigantes con un empaquetamiento cúbico centrado en las caras o en el cuerpo (fig.II.1.8.a). Si la fase de cristal líquido cúbico se forma entre las mesofases laminar y hexagonal se denomina V_1 y V_2 y posee una estructura bicontinua tipo esponja (fig.II.1.8.b) donde las capas de tensioactivo separan dominios de disolvente.

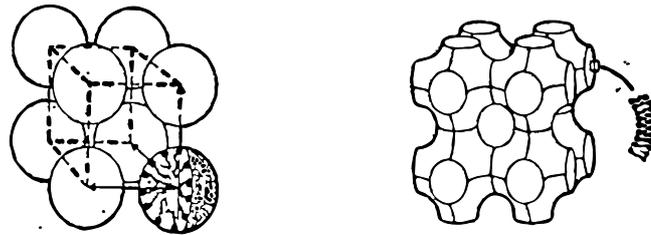


Fig.II.1.8. Esquemas de las estructuras de: (a) fase de cristal líquido cúbico de agregados esféricos con empaquetamiento cúbico; (b) fase de cristal líquido cúbico bicontinuo.

II.1.4. Estructuras tipo membrana.

En determinados sistemas de tensioactivos de diferente naturaleza, a concentraciones diluidas, se forman fases de cristales líquidos con estructura tipo bicapa o membrana. La unidad básica es una bicapa plana de moléculas de tensioactivo en dos dimensiones que forma una membrana, que se puede ordenar adoptando diferentes simetrías y dan lugar a varias fases, como la fase de cristal líquido laminar diluida y la fase esponja (L_3). La variación de los parámetros termodinámicos tales como la temperatura o la fuerza iónica pueden provocar cambios en las propiedades de estas fases [Roux y col., 1992]. También la cizalla puede provocar cambios en la colocación de las bicapas. Se ha demostrado que la cizalla estacionaria prolongada provoca una transición dinámica desde la fase laminar (L_α) a una de vesículas multilaminares tipo “cebolla” [Arrault y col.,1999] cuyo tamaño es controlado por dicha velocidad de cizalla.

La fase laminar diluida posee una estructura semejante a la descrita anteriormente (fig.II.1.7.a), con bicapas de tensioactivo abiertas y apiladas. También las bicapas pueden organizarse de diferentes formas, como cerrarse sobre sí mismas dando lugar a agregados que se denominan vesículas.

Inicialmente se le atribuyó a la fase esponja una estructura de micelas en forma de disco con fusión y fisión rápida de los agregados [Nilsson y Lindman, 1984]. Posteriormente, se ha demostrado que se trata de una fase laminar desordenada donde las bicapas de tensioactivo dividen el espacio en regiones de disolvente sin interpenetraciones y cuyo volumen puede ser diferente. Se trata pues de una estructura bicontinua en tres dimensiones semejante a la de los cristales líquidos cúbicos bicontinuos (fig.II.1.8.b) [Hoffmann y col., 1992(a); Hoffmann y col., 1992(b); Hoffmann y col., 1994(b)].

II.1.4.1. Vesículas

La subregión laminar en la que las bicapas de tensioactivo de esta fase se cierran sobre sí mismas para formar vesículas se denomina L_{cl} .

Inicialmente, se pensó que las vesículas sólo se formaban en sistemas formados por lípidos, pero posteriormente se pudo comprobar que estos agregados existen en multitud de sistemas con tensioactivos de diferente naturaleza [Montalvo, 1999]. Pueden formarse vesículas en sistemas formados por un único tensioactivo [James y col., 1984], o sistemas formados por dos tensioactivos (cataniónicos [McKelvey y col., 2000; Marques y col., 1998; Yacilla y col., 1996; Hao y col., 2004; Kaler y col., 1989; Wang y col., 2006], catiónico/catiónico [Viseu y col., 2000], zwitteriónico/aniónico [Limin y col., 2001], no iónico/iónico [Edwards y Amgren, 1992], sistemas con tensioactivos iónicos de doble cadena [Kakizawa y col., 2001], o adición de co-tensioactivos en mezclas iónicas [Berstrom y Ericsson, 1996; Gradzielski y col., 1999; Hoffmann y col., 1994(b)].

La formación de esta estructura se puede explicar también usando el concepto de parámetro de empaquetamiento. Es de esperar que se formen vesículas cuando $\frac{1}{2} < v_0/a_0 \leq 1$ [Sönke, 2004].

Las vesículas son termodinámicamente estables y pueden ser agregados unilaminares con una sola bicapa cerrada [Menger y Lee, 1996] o multilaminares que, en general, son polidispersas [Nilsson y Lindman, 1984; Hoffmann y col., 1992(a); Hoffmann y col., 1992(b)]. En las vesículas multilaminares, las diferentes bicapas de tensioactivo pueden distribuirse bien como una cebolla o bien una vesícula grande puede contener otras menores en su interior, denominándose oligovesículas [Menger y Lee, 1996].

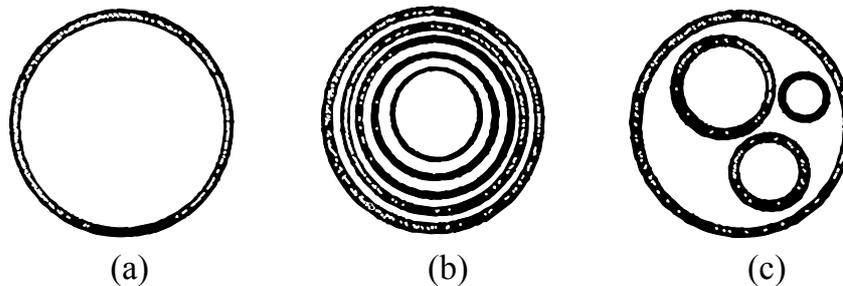


Fig.II.1.9. Esquemas de los diferentes tipos de vesículas: (a) unilaminares; (b) multilaminares tipo cebolla; (c) oligovesículas.

II.2. REOLOGÍA DE TENSIOACTIVOS.

II.2.1. Introducción

La palabra Reología proviene de los vocablos griegos *rheos* que significa corriente o flujo y *logos*, estudio o tratado y se puede definir como la ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia.

El término Reología fue acuñado por Bingham en 1929 para designar la mecánica de los cuerpos deformables. Hasta esa fecha los cuerpos deformables se clasificaban en dos grupos: sólidos elásticos y fluidos viscosos (líquidos y gases) que obedecen a la ley de Hooke de la elasticidad y de Newton de la viscosidad, respectivamente. Sin embargo, los materiales plásticos, los líquidos poliméricos, los geles, los fluidos biológicos, así como sistemas coloidales y multifásicos tales como dispersiones, emulsiones, espumas y disoluciones de tensioactivos, presentan propiedades tanto elásticas como viscosas, por lo que se denominan fluidos viscoelásticos. No es de extrañar el amplio desarrollo de esta Ciencia como consecuencia del interés industrial de estos materiales, aunque su comportamiento complejo no pueda ser caracterizado propiamente en términos de parámetros simples como la viscosidad o el módulo de elasticidad del material.

El estudio reológico de cualquier producto industrial tiene una gran importancia porque proporciona una valiosa información que puede usarse en:

- 1.- El control de calidad.
- 2.- La estabilidad durante el almacenamiento.
- 3.- Las estimaciones sensoriales relacionadas con la extensibilidad, dureza y firmeza que determina su aceptabilidad por parte del consumidor.
- 4.- El conocimiento de los efectos de los tratamientos mecánicos.

- 5.- El diseño de operaciones básicas tales como bombeo, mezclado y envasado.
- 6.- El conocimiento y diseño de texturas.
- 7.- El control del procesado, pues con un mismo material de partida se puede obtener productos finales de propiedades diferentes.

El alcance de la Reología moderna es, pues, más extenso que el que se deduce de su nombre y se puede considerar como la ciencia que estudia la respuesta interna de los materiales reales sometidos a fuerzas externas [Ferguson y Kemblowski, 1991].

La determinación de las propiedades reológicas de un material consiste en encontrar la relación entre la acción externa sobre dicho material y su respuesta, ya sea como deformación o como flujo. Por deformación se entiende el cambio de forma o de volumen que experimenta un cuerpo bajo la acción de un sistema de fuerzas; y por flujo, una deformación continua en el tiempo. Todos los materiales se deforman, en una extensión mayor o menor, cuando son sometidos a fuerzas externas. Si el material es un fluido se deformará continuamente, es decir fluirá.

II.2.2. Viscosidad en flujo estacionario.

II.2.2.1. Generalidades.

El flujo en condiciones de cizalla estacionaria es de gran importancia en reología, ya que se da en un gran número de procesos industriales. Para explicar de forma sencilla este tipo de flujo, se utiliza el modelo de las placas paralelas entre las cuales se encuentra un fluido genérico (figura II.2.1.).

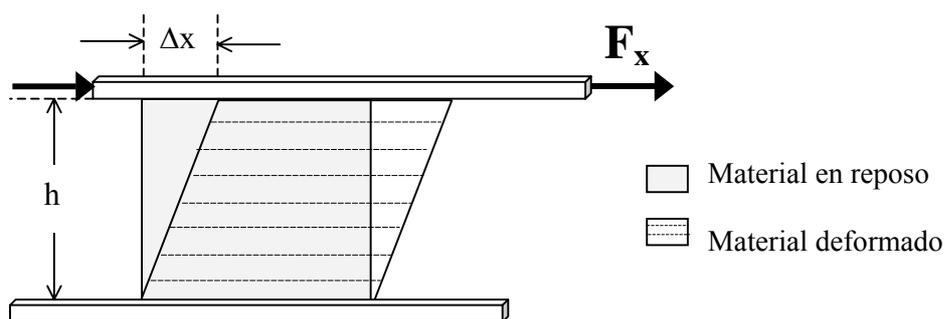


Fig.II.2.1. Deformación de un material bajo un esfuerzo.

Inicialmente ambas placas se encuentran en reposo y el fluido no fluye. En el tiempo $t=0$, la placa superior alcanza instantáneamente velocidad constante (v). Como resultado de este desplazamiento se genera un esfuerzo de cizalla τ en el fluido. Si el fluido es homogéneo e isótropo todos los elementos del fluido experimentarán la misma deformación, a dicha deformación se la define como deformación por cizalla (γ).

La deformación por cizalla se puede considerar como la relación entre el desplazamiento de la superficie superior del elemento de fluido con respecto a la superficie inferior (dx) y la altura del elemento (dh). Como la deformación es uniforme e independiente del tamaño de las placas, puede representarse por:

$$\gamma = x/h \quad (\text{II.2.1.})$$

Aplicando el concepto de velocidad a un elemento:

$$dv = dx/dt \quad (\text{II.2.2.})$$

La velocidad de cizalla para ese mismo elemento vendrá dada por:

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt = d(dx/dh)/dt = d(dx/dt)/dh = dv/dh \quad (\text{II.2.3.})$$

Como la velocidad de deformación es constante a través del fluido,

$$\dot{\gamma} = v/h \quad (\text{II.2.4.})$$

A partir de experimentos de flujo en cizalla estacionaria podemos obtener la viscosidad (η) que puede definirse como:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma} \quad (\text{II.2.5.})$$

Donde η es dependiente de la velocidad de cizalla y se le denomina viscosidad aparente.

Se pueden distinguir diferentes comportamientos reológicos de los fluidos desde el punto de vista de la dependencia de su viscosidad en estado estacionario con el gradiente de velocidad o el esfuerzo aplicado.

En las siguientes figuras se representan las curvas de flujo y viscosidad características para cada tipo de comportamiento.

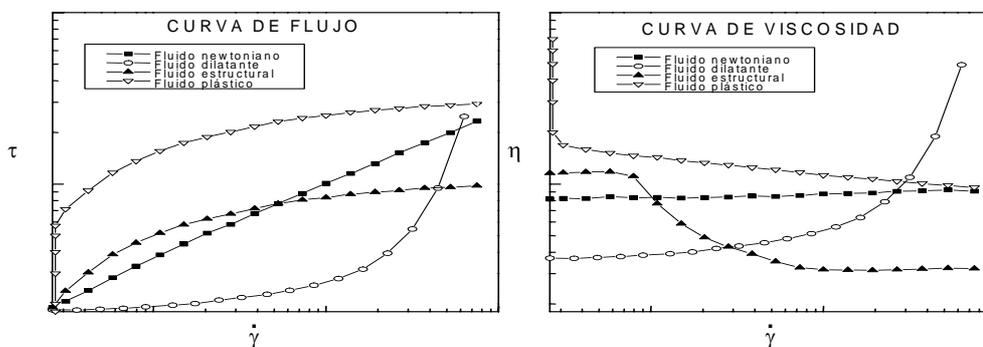


Figura II.2.2. Curvas de flujo y de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento.

El tipo más simple de respuesta en estado estacionario es el comportamiento newtoniano, el cual implica una viscosidad constante para el sistema, independientemente de la velocidad de cizalla. Dicho comportamiento

manifiesta una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla, descrita por la ley de Newton.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II.2.6.})$$

La viscosidad, η , es una propiedad intrínseca del material y sólo depende de la naturaleza del material y de las variables presión y temperatura.

La mayoría de los líquidos con bajo peso molecular, los sistemas con estructuras sencillas, compuestos por moléculas simples y los gases muestran comportamientos newtonianos.

Existe una gran variedad de fluidos cuyo comportamiento no se ajusta al de un líquido newtoniano, al menos en un cierto intervalo de velocidad de cizalla, cualquier fluido cuyo comportamiento reológico no pueda ser descrito mediante la ecuación de Newton se le llama fluido no newtoniano.

En los fluidos no newtonianos la relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad de cizalla deja de ser lineal (ecuación II.2.5.). Los materiales no newtonianos se clasifican como pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham y plásticos generales (figura II.2.2.).

El comportamiento no newtoniano más común es el pseudoplástico, el cual implica una disminución de viscosidad bajo un intervalo de velocidad de cizalla. La mayoría de las soluciones poliméricas exhiben este comportamiento [Ferry, 1980], también lo exhiben un gran número de sistemas coloidales [Russel y col., 1989].

Un ejemplo muy extendido de pseudoplasticidad, es el comportamiento estructural (figura II.2.2), relacionado con un cambio en la estructura del material al aumentar la velocidad de cizalla, caracterizado por tres zonas bien

diferenciadas [Reiner, 1960]. En la primera zona, el comportamiento es newtoniano a bajas velocidades de deformación con una viscosidad constante η_0 . La zona intermedia posee características pseudoplásticas. La zona tercera, a altas velocidades de deformación, presenta un comportamiento newtoniano caracterizado por una viscosidad límite η_∞ .

El comportamiento dilatante es una forma de comportamiento no newtoniano que es observado con mucha menos frecuencia [Barnes y col., 1989]. Este comportamiento implica un aumento de la viscosidad bajo un aumento de la velocidad de cizalla.

El fenómeno de la dilatancia se observa en suspensiones concentradas de partículas sólidas, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes [Ferguson y Kemblowski, 1991].

El comportamiento plástico lo presentan aquellas sustancias que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de esfuerzo menor que un cierto esfuerzo umbral. Eugene Bingham fue el primero que describió este fenómeno en los años 20.

Como ejemplo de fluidos plásticos se encuentran pastas, suspensiones, emulsiones, grasas, pinturas, cristales líquidos, etc. [Van Wazer y col., 1963; Yoshimura y col., 1987; Cheng, 1986].

En 1985 Barnes y Walters cuestionaron la existencia real del umbral de fluencia como propiedad reológica [Barnes y Walters, 1985; Barnes, 1992]. Se matiza la definición de este concepto como “esfuerzo de cizalla por debajo del cual no se observa flujo bajo las condiciones experimentales utilizadas”. Si se utilizaran reómetros capaces de medir velocidades de deformación del orden de 10^{-6} s^{-1} podría apreciarse como fluyen materiales aparentemente plásticos. No

obstante, la utilidad práctica del umbral de fluencia sigue vigente en la práctica industrial.

II.2.2.2. Modelos empíricos no newtonianos: dependencia de las curvas de flujo respecto a la velocidad de cizalla.

Existen diversas ecuaciones empíricas o modelos matemáticos para expresar la relación existente entre el esfuerzo y velocidad de cizalla, o entre la viscosidad y la velocidad de cizalla [Dolz y Durán, 1997]. Entre ellos se encuentran los siguientes:

- Modelo de Ostwald- de Waele o Ley de la potencia:

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{II.2.7.})$$

donde K y n son los parámetros reológicos del modelo. K recibe el nombre de índice de consistencia y n, índice de flujo. Como para n=1, la expresión se reduce a la ley de Newton con $\eta = K$, se puede considerar que la diferencia entre n y la unidad es una medida de la desviación del comportamiento newtoniano. Si $n < 1$, el fluido es pseudoplástico, mientras que si $n > 1$, es dilatante.

Teniendo en cuenta que la viscosidad aparente viene definida por el cociente entre esfuerzo y la velocidad de cizalla, el modelo de Ostwald- de Waele puede expresarse como:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{II.2.8.})$$

Para fluidos pseudoplásticos ($n < 1$), que es el caso más frecuente, el modelo predice que $\eta(0)$ tiende a infinito y que $\eta(\infty)$ tiende a cero, por lo tanto

la ecuación no es válida para describir la viscosidad en comportamiento estructural.

- Modelo para fluidos de comportamiento estructural:

El modelo de Cross viene dado por la expresión (II.2.9)

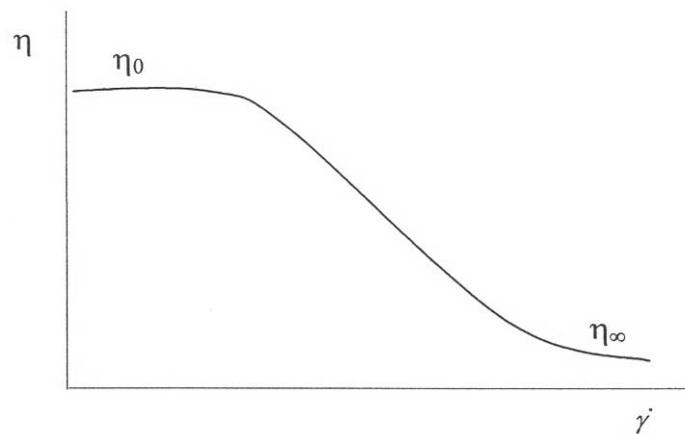


Figura II.2.3. Curva de viscosidad del comportamiento estructural.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{1-n}} \quad (\text{II.2.9.})$$

En este modelo $\dot{\gamma}_c$ coincide aproximadamente con la velocidad de cizalla crítica que limita la zona de respuesta newtoniana y el inicio de la zona pseudoplástica, mientras $n-1$ predice la pendiente de la zona pseudoplástica y η_0 y η_{∞} son las viscosidades newtonianas a baja y alta velocidad de cizalla, respectivamente (ecuación II.2.9).

A velocidades de cizalla intermedias, la expresión puede reducirse al modelo de Sisko (ecuación II.2.10):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (\text{II.2.10.})$$

Donde

$$K = \frac{\eta_0}{\left(\dot{\gamma}_c\right)^{n-1}} \quad (\text{II.2.11.})$$

Un modelo alternativo al de Cross es el de Carreau (ecuación II.2.12), que responde a la ecuación:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right]^s} \quad (\text{II.2.12.})$$

El producto $2 \cdot s$, cambiado de signo, es la pendiente de la recta de la caída de viscosidad, en la representación doblemente logarítmica frente a la velocidad de cizalla.

- Modelo para comportamiento plástico o viscoplástico:

En estos casos se emplean modelos que introducen un umbral de fluencia σ_0 .

El modelo de Herschel – Bulkley sigue la expresión (ecuación II.2.13):

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{II.2.13.})$$

Si $n=1$ se obtiene la ecuación conocida como modelo de Bingham (ecuación II.2.14.)

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma} \quad (\text{II.2.14})$$

K representa en este caso la viscosidad del sistema cuando está fluyendo y se conoce con el nombre de viscosidad plástica.

Dentro de los modelos que describen el comportamiento plástico uno de los más empleados es el de Casson (ecuación II.2.15):

$$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + \left(K \dot{\gamma} \right)^{1/2} \quad (\text{II.2.15})$$

En esta expresión σ_0 y K tienen el mismo significado que en el modelo de Bingham [Dolz y Durán, 1997].

II.2.2.3. Viscosidad en flujo estacionario de sistemas tensioactivos.

En las disoluciones de tensioactivos, la viscosidad del sistema depende de la concentración del tensioactivo, del disolvente, de la presencia de grupos ionizables, de la densidad de carga superficial, de la fuerza iónica del fluido, del pH. En general, la viscosidad newtoniana de disoluciones micelares varía con la temperatura según una ecuación tipo Arrhenius. No obstante, los tensioactivos no iónicos son una excepción debido a que se forman puentes de hidrógeno con el agua, siendo entonces de utilidad el modelo de Goodwin [Berjano y col.; 1993]. Además el comportamiento viscoso depende del peso molecular y de la geometría del tensioactivo y muestra una fuerte dependencia con la forma y tamaño de las micelas [Rounds, 1997].

Las disoluciones de tensioactivos formadas por micelas esféricas muestran un comportamiento Newtoniano en un intervalo de velocidad de cizalla menor a

10^4 s^{-1} . Este comportamiento puede explicarse porque las esferas tienen un diámetro ligeramente mayor que la longitud de la molécula de tensioactivo. Sin embargo la viscosidad es mucho mayor que la del agua debido al volumen de fase ocupado por el tensioactivo. Este tipo de disoluciones tienen viscosidades del orden de cien milipascales por segundo [Barnes, 2000].

Los sistemas formados por ciertas mezclas de tensioactivo que forman micelas cilíndricas aumentan la viscosidad de la disolución micelar debido a los puntos de entrelazamiento. Este tipo de sistemas tienen propiedades viscoelásticas significativas y muestran un comportamiento pseudoplástico debido a que las micelas se alinean en el sentido del flujo [Barnes, 2000]. Además, la viscosidad a baja velocidad de cizalla depende fuertemente de la concentración de sal en disolución. Normalmente, la viscosidad primero aumenta con la concentración de sal, pasa a través de un máximo y después disminuye [Raghavan y Kaler, 2001; Cappelaere y Cressely, 1998; Hartmann y Cressely, 1998; Cappelaere y Cressely, 2000]. Como resultado de un crecimiento uniaxial debido al efecto de la sal en disoluciones acuosas de tensioactivos iónicos, se produce un aumento de la longitud de la micela cilíndrica y como consecuencia la viscosidad de la disolución aumenta y las micelas forman una red de micelas entrelazadas [Cappelaere y Cressely, 1998; Hartmann y Cressely, 1998; Cappelaere y Cressely, 2000]. La disminución de la viscosidad con la adición de sal, sin embargo, es más difícil de explicar. Varios autores [Magid, 1998; Cappelaere y Cressely, 1998; Lin, 1996; Khatory y col., 1993(b)] han postulado que esta disminución a altas concentraciones de sal puede ser debida a la formación de una red multiconectada en el que la relajación del esfuerzo puede ocurrir por el desplazamiento de los entrecruzamientos a lo largo de las micelas cilíndricas, dándoles movilidad y por tanto disminuye la viscosidad. Así que, el máximo en viscosidad puede indicar un cambio desde micelas lineales a micelas ramificadas [Croce y Cosgrove, 2003].

Un tipo de organización más complejo en sistemas acuosos con tensioactivos es la fase laminar. Este tipo de sistemas tienen un comportamiento pseudoplástico y parecen tener un esfuerzo umbral [Barnes, 2000].

II.2.3. Viscoelasticidad.

El término viscoelasticidad se usa para describir situaciones comprendidas entre los límites clásicos de la respuesta elástica descrita por la ley de Hooke:

$$\tau = G\gamma \quad (\text{II.2.16})$$

y el comportamiento viscoso newtoniano, descrito por la ley de Newton (ecuación II.2.6).

El estudio de viscoelasticidad implica relacionar el esfuerzo de cizalla, la deformación y el tiempo mediante una ecuación reológica de estado. En el caso de que tanto el esfuerzo como la deformación sean infinitesimales, las relaciones entre ambas magnitudes a lo largo del tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes. Se estará definiendo un comportamiento viscoelástico lineal, lo cual implica que en un determinado ensayo la relación entre la deformación y el esfuerzo es únicamente función del tiempo y no depende de la magnitud del esfuerzo [Dealy, 1982]. En este caso particular, las ecuaciones de estados son sencillas. Ahora bien, si las deformaciones son grandes, de manera que la relación entre el esfuerzo de cizalla y la deformación depende de este esfuerzo, entonces el material tiene un comportamiento viscoelástico no lineal y su ecuación de estado se vuelve más compleja.

El comportamiento viscoelástico lineal de un fluido puede relacionarse con su estructura. Por eso, el estudio de viscoelasticidad lineal de los fluidos es

de gran utilidad para conocer la microestructura de los sistemas a nivel molecular.

II.2.3.1. Viscoelasticidad lineal. Generalidades.

La forma más extendida actualmente de describir el comportamiento viscoelástico lineal de un material es mediante ensayos dinámicos, en los que la deformación aplicada a la muestra varía sinusoidalmente [Ferry, 1980]:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \tag{II.2.17}$$

Donde γ_0 es la amplitud de la deformación y ω es la frecuencia angular de la oscilación.

En la siguiente figura se representa el flujo dinámico de cizalla.

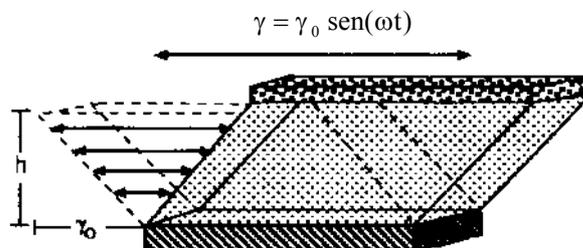


Figura II.2.4. *Flujo dinámico de cizalla.*

El esfuerzo de cizalla generado por la cizalla oscilatoria será sinusoidal, pero estará desplazado con respecto a la deformación en un ángulo de fase δ :

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \tag{II.2.18}$$

Usando relaciones trigonométricas, se puede descomponer el esfuerzo en dos componentes, uno de ellos en fase y el otro desfasado 90^0 con respecto a la deformación:

$$\tau = \tau_0 \cos(\delta) \sin(\omega t) + \tau_0 \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (\text{II.2.19})$$

Se puede escribir la expresión anterior en términos de funciones que definen el comportamiento viscoelástico del material (G' y G''):

$$\tau = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (\text{II.2.20})$$

Siendo el módulo elástico o de almacenamiento,

$$G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta \quad (\text{II.2.21})$$

Y el módulo viscoso o de pérdidas,

$$G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta \quad (\text{II.2.22})$$

El módulo elástico da información sobre la naturaleza elástica del material y, debido a que el comportamiento elástico implica el almacenamiento de energía de deformación en el sistema, este parámetro también se llama módulo de almacenamiento. El módulo viscoso caracteriza la naturaleza viscosa del material y puesto que la deformación viscosa se debe a la disipación de energía, dicho módulo también es conocido como módulo de pérdidas.

Un material puramente elástico solamente tiene componente elástica y por tanto el módulo de pérdidas es nulo. De igual forma, un material puramente viscoso sólo exhibe componente viscosa y su módulo de almacenamiento es nulo. Para un material viscoelástico, ambos módulos tienen valores finitos.

Para el análisis anterior se asume que las medidas están hechas en régimen viscoelástico lineal del material [Ferry, 1980]. Las condiciones para viscoelasticidad lineal son que el esfuerzo sea linealmente proporcional a la deformación impuesta y la respuesta del par torsor implica solamente al primer armónico. La primera condición implica que ambos módulos son independientes de la amplitud de la deformación. La ausencia de armónicos más grandes en la respuesta del esfuerzo, como se estipula en la segunda condición, asegura que la respuesta permanezca sinusoidal. En este caso, los módulos de pérdidas y almacenamiento serán funciones del material y de la frecuencia angular de oscilación (ω). A la representación gráfica de ambos módulos como función de la frecuencia angular se conoce como espectro mecánico dinámico del material. Tal representación es extremadamente útil porque da información sobre la microestructura del material.

II.2.3.2. Modelos analógicos.

Los modelos más simples para comportamiento elástico y viscoso son definidos por las leyes de Hooke y Newton, respectivamente. Su validez, sin embargo se restringe generalmente a pequeñas deformaciones y, para muchos fluidos, a bajos valores de la velocidad de cizalla. Diversas combinaciones de elementos de Newton y Hooke llevan a la formulación de modelos viscoelásticos lineales.

- Modelo de Maxwell (1867).

Un modelo mecánico simple que se usa para describir el comportamiento viscoelástico lineal es el modelo de Maxwell, propuesto por James Clerk Maxwell en 1867. En este modelo (figura II.2.5), la relación entre el esfuerzo y la deformación sobre un fluido viscoelástico se asemeja a la que habría en un dispositivo mecánico constituido por un muelle elástico y un amortiguador

conectados en serie [Macosko, 1994]. El muelle tiene una constante de Hooke (G) y el componente viscoso tiene una viscosidad (η). A este tipo de fluidos con un comportamiento reológico simple se le llaman fluidos de Maxwell [Cates, 1987(a)].

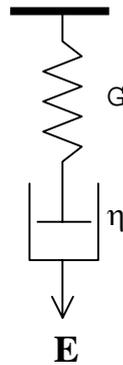


Figura II.2.5. *Esquema del modelo de Maxwell.*

Los parámetros reológicos significativos son el esfuerzo de cizalla, σ , la deformación γ y su variación con el tiempo $\dot{\gamma}$. Cuando se aplica un esfuerzo σ al elemento de Maxwell, la deformación total es el resultado de sumar la parte elástica y la viscosa: $\gamma = (\gamma)_e + (\gamma)_v$.

La velocidad de deformación total vendrá dada por:

$$\dot{\gamma} = \left(\dot{\gamma} \right)_e + \left(\dot{\gamma} \right)_v = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{II.2.23})$$

La ecuación constitutiva del fluido de Maxwell se puede expresar:

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II.2.24})$$

λ es un parámetro característico de un sistema viscoelástico, su tiempo de relajación, que en el caso del modelo de Maxwell es igual a η/G .

El modelo de Maxwell es útil para sistemas viscoelásticos simples, tales como algunas disoluciones de tensioactivo las cuales presentan en un amplio intervalo de frecuencia un único tiempo de relajación.

- Modelo de Kelvin-Voigt.

El modelo representa la respuesta de un sólido por combinación en paralelo, de un muelle de Hooke de constante elástica G y un amortiguador de viscosidad η (figura II.2.6).

El esfuerzo total se puede obtener mediante la suma de la componente elástica y la viscosa:

$$\sigma = (\sigma)_e + (\sigma)_v = \eta \frac{d\gamma}{dt} + G\gamma \quad \text{de donde} \quad \sigma/G = \lambda_r \dot{\gamma} + \gamma \quad (\text{II.2.25})$$

La relación η/G recibe, en este caso, el nombre de tiempo de retardación, λ_r .

Los sólidos y fluidos reales son mucho más complicados, por lo que son necesarios, para simbolizar su comportamiento viscoelástico, combinaciones de muelles y amortiguadores. Así, el modelo de Kelvin-Voigt generalizado, representa el comportamiento viscoelástico con un conjunto de elementos de Kelvin-Voigt en serie (figura II.2.7), mientras el modelo de Maxwell generalizado está constituido por un conjunto de elementos de Maxwell en paralelo (figura II.2.8) [Lapasin y Prich, 1995].

La ecuación del modelo de Kelvin – Voigt generalizado consiste en una suma de términos exponenciales de la forma:

$$\gamma = \sigma_0 \left[\frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} + \sum_i \frac{1}{G_i} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \right) \right] \quad (\text{II.2.26})$$

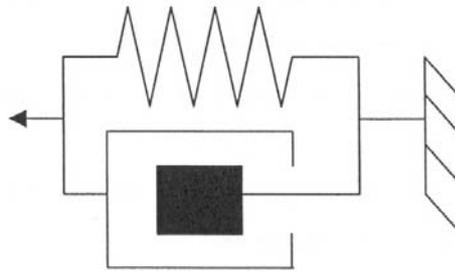


Figura II.2.6. Esquema del modelo de Voigh.

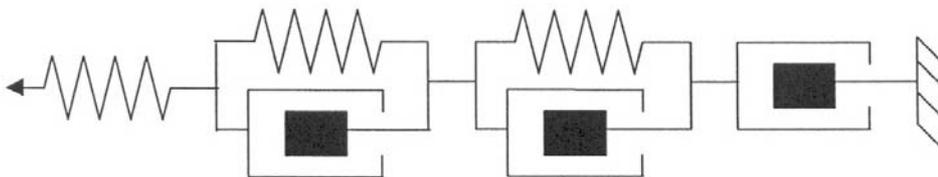


Figura II.2.7. Esquema del modelo de Voigh generalizado.

II.2.3.2.1. Modelos Maxwell Generalizado. Espectros de relajación

El modelo de Maxwell generalizado implica una distribución de tiempos de relajación. Cada elemento de Maxwell está caracterizado por un tiempo de relajación, λ_i y un coeficiente G_i , que indica la densidad o peso relativo de ese elemento de relajación e^{-t/λ_i} .

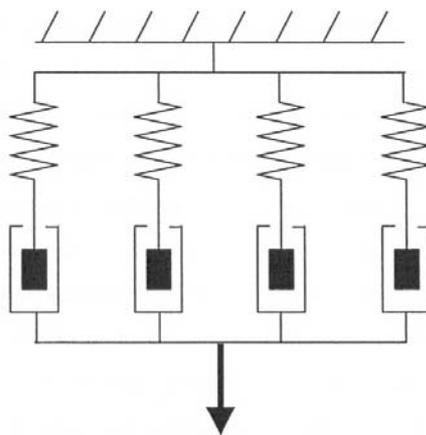


Figura II.2.8. Esquema del modelo de Maxwell generalizado.

La función matemática respuesta del modelo de Maxwell Generalizado a un ensayo de relajación del esfuerzo es:

$$G(t) = \sum G_i e^{-t/\lambda_i} \quad (\text{II.2.27})$$

La función matemática respuesta del modelo para un ensayo en cizalla oscilatoria de baja amplitud es la siguiente:

$$G' = \sum G_i \omega^2 \lambda_i^2 / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad (\text{II.2.28})$$

$$G'' = \sum G_i \omega \lambda_i / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad (\text{II.2.29})$$

Es evidente que se puede obtener información del espectro discreto de un material (los valores de la pareja de λ_i y G_i) tanto por los ensayos de relajación del esfuerzo como de viscoelásticos dinámicos, interpretando estos últimos en lugar de en función de la frecuencia, en el dominio del tiempo. No obstante, es recomendable obtener dicha información a partir de ensayos viscoelásticos dinámicos al ser más fácil trabajar en condiciones lineales y ofrecer los resultados una mayor precisión, utilizando reómetros de un costo razonable. En la práctica no es tarea simple el ajuste de las funciones dinámicas al modelo de Maxwell Generalizado. Diversos autores han tratado el tema de los problemas inherentes a la determinación de espectros de relajación a partir de resultados viscoelásticos dinámicos: Honerkamp y Jesé (1993), Jesé y Friedrich (1994), Madiedo (1996)...los métodos utilizados se pueden clasificar en:

- a) Métodos de regresión lineal sencilla, iterativa y con regularización.
- b) Regresión no lineal.
- c) Métodos aproximados.

La aplicación del método de regresión lineal sencilla se puede consultar en el libro de Bird y col. (1987). Se basa en seleccionar un número reducido de tiempos de relajación, uno o dos por década, distribuidos igualmente en escala logarítmica a lo largo del intervalo experimental de frecuencias.

El método de regularización introduce un factor en la función a minimizar (método de regularización de Tikhonov) con el fin de reducir los riesgos de que, en ciertas condiciones, un amplio intervalo de valores de G_i sea incompatibles con los resultados experimentales. El método que se podría considerar de

regresión iterativa, implica varias etapas hasta obtener la representación del espectro de relajación discreto (Partal y col, 1999). La primera consiste en aplicar el método de regresión lineal sencilla, seleccionando N tiempos de relajación. En la segunda se repite la etapa 1, seleccionando un nuevo conjunto de tiempos de relajación igualmente espaciados a lo largo de la escala logarítmica y desplazados respecto a los tiempos de relajación originales utilizados en la etapa 1. En la etapa tercera se repite la etapa 2, Q veces, para así obtener una representación del espectro con $Q \times N$ tiempos de relajación discretos. La función objetivo se basa en que los valores de G_i correspondientes deben recalcular el espectro mecánico con un error mínimo.

Quizás, el método más idóneo disponible hoy en día es el de Baumgaertel y Winter que utilizan regresión no lineal, seleccionando el menor número posible de tiempos de relajación convenientemente localizados. Desafortunadamente no se conocen los detalles concretos del método, que en cualquier caso puede aplicarse con el programa informático comercial IRIS (Baumgaertel y Winter, 1989).

Los métodos aproximados se basan en las interrelaciones existentes entre las funciones viscoelásticas lineales. Se puede encontrar un amplio conjunto de ecuaciones para estimar espectros de relajación a partir de las funciones viscoelásticas lineales en el libro de Ferry (1980).

II.2.3.3. Viscoelasticidad lineal en sistemas con tensioactivos.

La complejidad del comportamiento reológico de los sistemas de tensioactivos ha sido estudiada durante décadas. La elasticidad de determinados tensioactivos en presencia de electrólitos se dedujo inicialmente a partir de medidas de viscosidad en estado estacionario. La investigación continuó para determinar la naturaleza de este fenómeno, estudiando la morfología de

disoluciones acuosas de tensioactivos en presencia de diversos aditivos. Este tipo de disoluciones tienen por lo general una alta viscosidad a bajas concentraciones de tensioactivo, de lo que se deduce que las moléculas de tensioactivos se organizan para formar estructuras tridimensionales [Rounds, 1997].

En 1954 Pipel especuló sobre la presencia de micelas cilíndricas interrelacionadas formando estructuras tipo red como base para la formación de geles de tensioactivos viscoelásticos [Rounds, 1997; Pilpel, 1966].

Estos sistemas viscoelásticos de micelas cilíndricas entrelazadas pueden obtenerse prácticamente a partir de todos los sistemas de tensioactivos [Hoffmann, 1994(a)].

La combinación de tensioactivos iónicos con un contraión (mezclas de tensioactivos aniónico-catiónico, mezclas de tensioactivo con co-tensioactivo y mezclas de un tensioactivo iónico con altas concentraciones de sal) o disoluciones de tensioactivos no iónicos dan lugar a sistemas viscoelásticos de micelas cilíndricas entrelazadas [Hoffmann, 1994(a); Rehage, 1994].

Un esquema de este tipo de estructura se muestra en la siguiente figura.

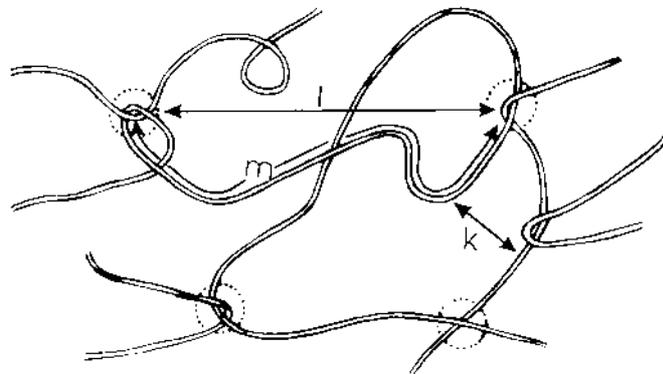


Figura II.2.9. Esquema de la estructura formada por un entramado de micelas cilíndricas.

Los puntos de entrelazamiento son los responsables del comportamiento elástico de este tipo de sistemas [Candau y col., 1989]. Sin embargo, esto podría no ser siempre la causa en todos los sistemas. Los puntos que forman la red podrían tener su origen en contactos adhesivos entre micelas [Hoffmann y col., 1992(c); Khatory y col., 1993(a)].

Las propiedades viscoelásticas de este tipo de sistemas son análogas a las disoluciones de polímeros flexibles [Croce y Cosgrove, 2003].

En la estructura de este tipo de disoluciones, las micelas cilíndricas tienen una conformación de equilibrio. Dichas micelas sufren constantemente procesos de difusión traslacional, es decir continuamente están rompiéndose y formándose en una escala de tiempo que depende del sistema y de las condiciones físico-químicas [Raghavan, 2001; Cappelaere, 1998; Cates, 1987(b)].

La viscosidad depende de la estructura del sistema, la constante elástica viene determinada por los puntos de entrelazamientos y el comportamiento dinámico del sistema está relacionado con el tiempo de relajación estructural (λ).

Ambas cantidades se determinan mediante ensayos reológicos oscilatorios [Barnes y col., 1989].

Muchos de los resultados reológicos que se obtienen de disoluciones de tensioactivos con comportamiento viscoelástico se pueden representar, en un amplio intervalo de frecuencia, con un único tiempo de relajación estructural, λ , es decir, se comportan como fluidos de Maxwell. Sin embargo, existen otras situaciones en las cuales los reogramas son muy diferentes, no existe una independencia entre los módulos G' y G'' y la frecuencia y los resultados no pueden ajustarse con una única G y λ . En este tipo de situaciones, el comportamiento viscoelástico se ajusta a una ecuación exponencial.

$$\tau = \tau^0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\lambda}\right)^\alpha} \quad (\text{II.2.30})$$

En la siguiente figura se comparan los módulos G' y G'' en función de γ para dos tipos de disoluciones acuosas de tensioactivos. Por un lado una disolución viscosa A y por otro lado un fluido viscoelástico tipo gel B [Rounds, 1997].

Para el sistema A, $G'' > G'$ y ambos parámetros son independiente de la deformación. La estructura tipo gel B, sin embargo, tiene una respuesta diferente $G' > G''$ y ambas son función del esfuerzo.

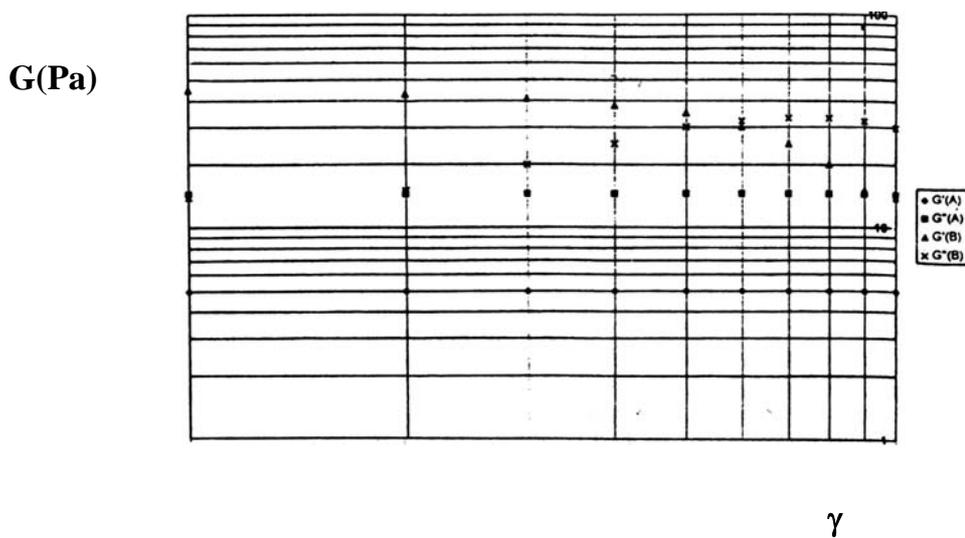


Figura II.2.10. *Espectro mecánico de dos tipos de sistemas con tensioactivo.*

II.2.4. Tixotropía.

II.2.4.1. Generalidades.

La palabra tixotropía está formada por dos palabras griegas *thixis*, que significa “agitación”, y *trepo*, que significa “cambiante”.

El concepto de tixotropía ha sido redefinido a lo largo de los años. El término tixotropía lo utilizaron al principio Freundlich y Rawitzter en 1927 para describir la transición sol-gel, isoterma y reversible, producida en algunos sistemas por agitación mecánica [Barnes, 1997].

Más adelante, sin embargo, Jones introdujo en la definición la idea del tiempo de respuesta o adaptación de la microestructura a un cambio de flujo [Barnes, 1997]. Esta definición es la más aceptada en la actualidad.

El fenómeno de la tixotropía se debe a los cambios estructurales que tienen lugar en un material al someterlo a una fuerza exterior. Cuando un fluido es no newtoniano, su viscosidad estacionaria cambia con el gradiente de velocidad porque varía su estructura de equilibrio. Si el cambio de una estructura de equilibrio a otra al modificar el gradiente es muy rápido, se dice que el material no presenta una tixotropía significativa. En cambio, si al variar el gradiente, el material necesita un tiempo medible para adaptar su estructura a la nueva estructura de equilibrio, se dice que el material presenta una tixotropía significativa. Desde este punto de vista, en sentido estricto todos los materiales no newtonianos serían tixotrópicos, porque el cambio de estructura requiere siempre un tiempo finito. Pero en la práctica se consideran tixotrópicos aquellos materiales en los que la evolución de la viscosidad con el tiempo al cambiar el esfuerzo o el gradiente se pueda cuantificar, es decir, aquellos con tixotropía significativa.

Los fluidos tixotrópicos son emulsiones, suspensiones o soluciones de macromoléculas, entre las que se establecen fuerzas de unión físicas relativamente débiles, por lo que son fáciles de destruir al aplicar un esfuerzo sobre el fluido. Con frecuencia, estas moléculas son cadenas largas o con ramificaciones, y es esta morfología la que provoca que los cambios estructurales inducidos por cambios de gradiente muchas veces necesiten un período de tiempo para producirse lo suficientemente grande como para ser observable. Estos cambios estructurales consisten en formación o destrucción de estructura tridimensional, formación o destrucción de uniones físicas o de entrecruzamientos entre moléculas, o simplemente cambio de orientación de las moléculas en el seno del fluido. El máximo de estructura se da cuando la orientación de las moléculas y la distribución espacial son aleatorias en las tres direcciones del espacio, o cuando las uniones físicas entre moléculas son máximas. El mínimo de estructura tiene lugar cuando las moléculas están formando las agrupaciones más pequeñas posibles, y con un grado de orientación máximo en el sentido del flujo que ofrece una mínima resistencia al fluir. La tixotropía es una medida de la cinética con la que un material cambia de una estructura a la otra al variar el gradiente.

II.2.4.2. Tixotropía en sistemas con tensioactivos.

Los sistemas con tensioactivos exhiben un gran número de propiedades reológicas dependientes de la estructura interna del sistema. Incluso disoluciones diluidas pueden manifestar comportamiento no lineal dependiente del tiempo en flujo de cizalla simple.

La caracterización reológica de las funciones del material dependientes de la velocidad de cizalla y del tiempo para sistemas de tensioactivos puede llegar a ser un proceso dificultoso y de larga duración. Sin embargo, los efectos de la cizalla se pueden observar fácilmente aplicando una función escalón. Este ensayo

consiste en mantener una velocidad de cizalla fija en el fluido, de manera que llegue al equilibrio, y entonces cambiarlo bruscamente, de forma que pueda considerarse instantánea, como función escalón, a una nueva velocidad, midiendo el esfuerzo de cizalla necesario. En la figura II.2.11 se observan un ejemplo de este tipo de ensayo y en la figura II.2.12 las respuestas típicas obtenidas para un sistema tixotrópico y uno antitixotrópico, respectivamente. En la respuesta, el esfuerzo de cizalla se representa como función del tiempo.

Para un sistema tixotrópico, si el salto es hacia una velocidad de cizalla mayor, en un primer instante se necesitará un esfuerzo muy elevado, porque el material está muy estructurado, pero éste irá disminuyendo con el tiempo, a medida que la estructura va siendo destruida, hasta llegar a una nueva situación de equilibrio. Si el salto es desde una velocidad de cizalla elevada hacia una inferior, al principio el esfuerzo necesario será pequeño, porque hay poca estructura, para luego ir subiendo a medida que la estructura se va formando, hasta llegar de nuevo al equilibrio. Para un sistema antitixotrópico, la respuesta tiene signo opuesto. En ambos casos, sin embargo, los comportamientos dependientes del tiempo ilustrados en la figura II.2.12 son reversibles, ya que, a cualquier velocidad de cizalla, el valor del esfuerzo en estado estacionario es independiente de la historia reológica previa y corresponde a una situación de equilibrio, en el cual hay un balance entre procesos antagonistas que implican la estructura supramolecular o microscópica del sistema [Lapasin y Pricl, 1995].

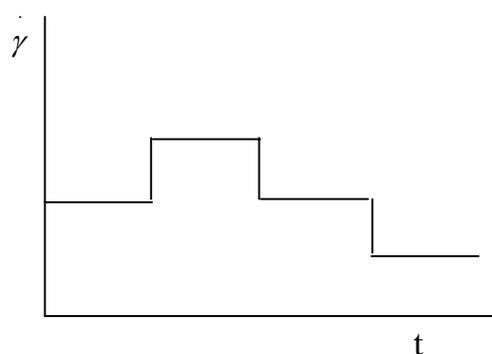


Fig.II.2.11. Ensayo de saltos. Perturbación tipo escalón en la velocidad de cizalla.

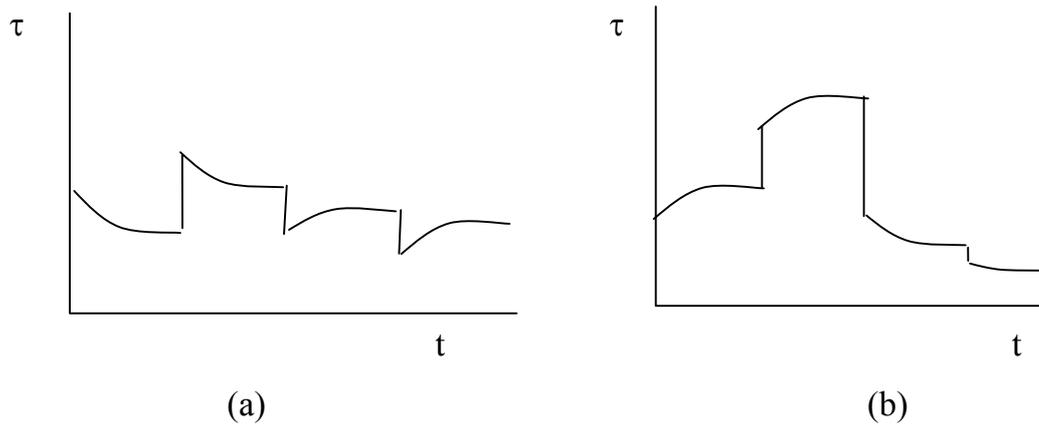


Fig.II.2.12. Respuestas de un material a un ensayo de saltos. (a) Tixotropía, (b) antitixotropía

Por otro lado, las medidas del ciclo de histéresis se pueden usar para evaluar cualitativamente los efectos de la cizalla. Este tipo de medidas consiste en aplicar una rampa de velocidad de cizalla en función del tiempo (figura II.2.13) y como en el ensayo anterior, el esfuerzo de cizalla es la variable respuesta. Este tipo de medidas son difíciles de interpretar, debido a la pareja de variables independientes tiempo y velocidad de cizalla.

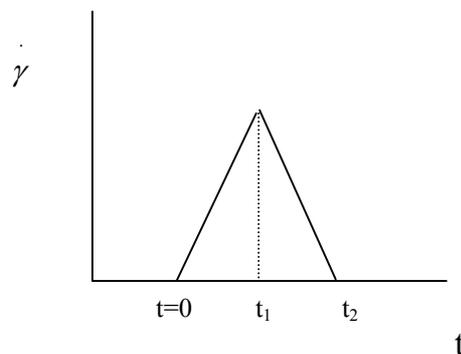


Fig.II.2.13. Rampa de velocidad de cizalla en medidas de ciclo de histéresis.

En la figura II.2.14 se pueden observar diferentes respuestas para las medidas de ciclo de histéresis.

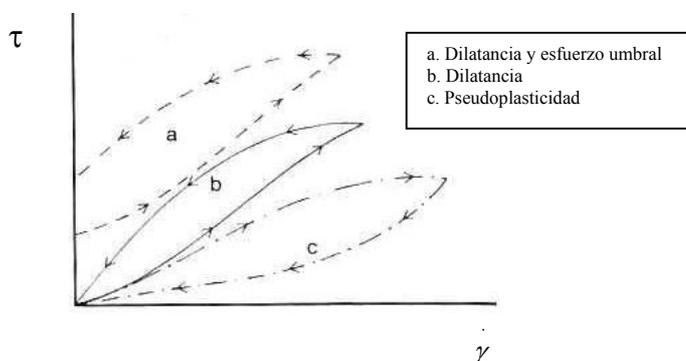


Fig.II.2.14. Respuestas a las medidas de ciclo de histéresis.

No obstante, su principal desventaja radica en las dificultades en cuanto a repetibilidad del ensayo que precisa mantener siempre la misma historia.

Actualmente se emplea en mayor grado el estudio de la variación del esfuerzo a una velocidad de cizalla constante, finalizando cuando éste alcanza un estado estacionario.

La característica más destacable que presentan los fluidos que exhiben este comportamiento es que aparece un esfuerzo máximo o sobreesfuerzo hasta alcanzar el estado estacionario [Kokini y Dickie, 1981].

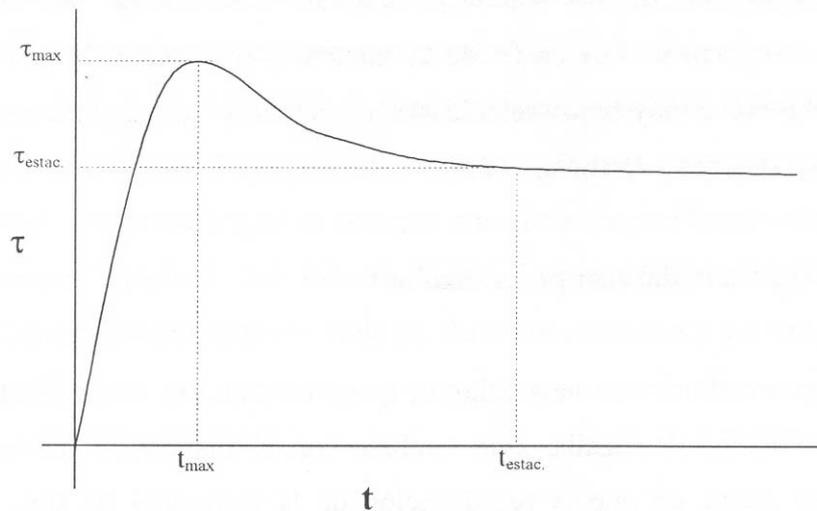


Figura II.2.15. Curva característica de un ensayo de flujo transitorio a velocidad de cizalla constante.

Esta variación característica del esfuerzo de cizalla con el tiempo, a velocidad de cizalla constante, se puede justificar mediante cambios estructurales en el material (tixotropía), pero también hay autores que lo atribuyen a la viscoelasticidad del material o a ambos simultáneamente [Gallegos y Franco, 1999].

Los tensioactivos catiónicos son singulares por las propiedades reológicas complejas que exhiben, incluso aquellos sistemas diluidos cercanos a la concentración micelar crítica tienen comportamientos viscoelásticos no lineal y efectos de cizalla.

Muchos investigadores atribuyen el comportamiento viscosimétrico inusual de estos sistemas de tensioactivos catiónicos a la formación de cadenas de micelas cilíndricas inducida por cizalla, que dan lugar a la formación de estructuras tridimensionales [Rehage y Hoffmann, 1991]. Cuando del segmento de tensioactivo, L , se iguala a la distancia media de separación entre segmentos, D , se pueden observar efectos antitixotrópicos y viscoelásticos [Rounds, 1994].

Los sistemas diluidos de tensioactivos aniónicos no suelen exhibir dependencia del tiempo y comportamiento de viscosidad no lineal. Sin embargo, en combinación con tensioactivos catiónicos en un medio iónico adecuado, pueden tener comportamientos dilatantes y antitixotrópicos como consecuencia de las estructuras de micelas cilíndricas inducidas por el flujo [Yuntao y col., 1993].

También, cristales líquidos de tensioactivos pueden tener propiedades reológicas en determinadas condiciones, tales como dependencia del tiempo y de la velocidad de cizalla [Rounds, 1994].

II.2.5. Clasificación de los materiales.

El comportamiento real de los materiales es intermedio entre el de un fluido ideal y el de un sólido ideal. Un sólido ideal se deforma elásticamente, es decir responde a un esfuerzo externo deformándose y recupera su forma original cuando dicho esfuerzo cesa.

Por otro lado, el líquido ideal no recupera la deformación sufrida, fluye irreversiblemente. La energía que se requiere para su deformación se disipa en forma de calor y no se recupera aunque cese el esfuerzo externo. Su comportamiento es viscoso [Schramm, 1994].

La caracterización reológica de un material consiste en determinar la relación que liga la sollicitación (esfuerzo o deformación) y la respuesta dinámica resultante (deformación o velocidad de deformación, en primer caso, o esfuerzo, en el segundo). En cizalla simple la relación entre el esfuerzo y la deformación o velocidad de deformación conduce a una clasificación de materiales que es de gran importancia práctica [Darby, 1976].

Sólido rígido (Euclides) $\gamma = 0$
Sólido elástico lineal (Hooke) $\tau = G \gamma \quad (G = \text{cte.})$
Sólido elástico no lineal $\tau = G(\gamma)\gamma$
Viscoelástico $\tau = f(\gamma, \dot{\gamma}, t, \dots)$
Fluido viscoso no lineal (no newtoniano) $\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$
Fluido viscoso lineal (newtoniano) $\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\eta = \text{cte.})$
Fluido no viscoso (Pascal) $\eta = 0$

Figura II.2.16. Clasificación de materiales según su comportamiento reológico en cizalla simple.

Una clasificación rigurosa debe tener en cuenta que un material puede presentar un comportamiento u otro dependiendo de la magnitud del esfuerzo o de la deformación aplicada así como la historia de cizalla previa. Así pues, las disoluciones acuosas de tensioactivos según su concentración y el esfuerzo o deformación aplicados podrían estar encuadrados como fluidos viscosos lineales, no lineales o viscoelásticos.

II.2.6. Reología de tensioactivos catiónicos.

Los tensioactivos catiónicos en disolución acuosa diluidas pueden formar largas micelas cilíndricas que le confieren propiedades reológicas inusuales. Estas micelas forman sistemas dinámicos con una redistribución constante de especies monoméricas. Este cambio permanente provoca un movimiento constante en los puntos de entrelazamiento y es por ello que se le conocen como sistemas “living network” [Drye y Cates, 1992].

El comportamiento reológico y la elasticidad de las disoluciones diluidas de tensioactivos catiónicos han sido estudiadas durante décadas [Hoffmann y col., 1981; Rehage y Hoffmann, 1982; Ulmius y col., 1979; Rehage y Hoffmann, 1983]. Estos estudios incluyen ensayos dinámicos, viscosidad en cizalla estacionaria, relajación del esfuerzo y medidas de esfuerzos normales.

Se ha observado en ciertas disoluciones acuosas diluidas de determinados tensioactivos catiónicos, la formación de estructuras inducidas por el flujo y el comportamiento dependiente del tiempo de cizalla. Además Gravsholt, identificó en un pequeño intervalo de concentraciones, diferentes comportamientos reológicos: reopexia, tixotropía y comportamientos newtoniano y no newtoniano [Rounds, 1997].

La formación de largos filamentos de micelas cilíndricas se ha identificado como un mecanismo convincente para explicar la elasticidad en este tipo de sistemas [Rounds, 1997]. Los tensioactivos aniónicos, contraiones orgánicos específicos y compuestos no iónicos inducen la formación de sistemas con comportamiento viscoelástico en disoluciones de tensioactivos catiónicos [Hyde y Johnstone, 1975]. La eficiencia de estos compuestos es crítica para el desarrollo de estructuras supramoleculares formadas por micelas cilíndricas que presentan un comportamiento viscoelástico. También es de gran importancia las interacciones polares o hidrofóbicas por la influencia en el aumento de viscosidad que exhiben los tensioactivos catiónicos en presencia de sal u otro

tensioactivo. Se ha postulado que el aumento de viscosidad del sistema sería debido al aumento de estabilidad entre el par de iones [Rounds, 1997].

Hoffmann y sus colaboradores especularon sobre la idea de que para definir la reología de las disoluciones de tensioactivos catiónicos eran necesario solamente dos parámetros; los módulos G' y G'' , representativos de la estructura del sistema y el tiempo de relajación, λ , representativo de la naturaleza dinámica del sistema [Rounds, 1997].

Experimental

III. EXPERIMENTAL.

III.1. MATERIALES.

III.1.1. Tensioactivos.

Se usaron tal como fueron recibidos dos tensioactivos catiónicos (T_1 , T_2), del tipo esterquat, procedentes de ácido graso de sebo parcialmente hidrogenado, metilsulfato de N,N-di(sebocarboxietil)N-(2-hidroxietyl)N-metilamonio, fabricado por Goldschmidt (Granollers, España). El contenido aproximado en peso en los tensioactivos comerciales es de un 90% en sólidos totales y un 10 % de 2-propanol. La riqueza de activos (esterquat) en estos productos es del 85% y están formados por mezclas de tensioactivos de diferentes cadenas carbonadas. La distribución típica de cadena (% en peso) facilitada por el fabricante es: 2% C12+C14, 28% C16, 28% C18, 37% C18/1, 1% C18/2, 4% Otros. El tensioactivo T_2 se diferencia del tensioactivo T_1 en que lleva incorporado un aditivo que permite obtener dispersiones acuosas a mayores concentraciones.

Ambos tensioactivos fueron almacenados a temperatura ambiente hasta el momento de preparar las muestras.

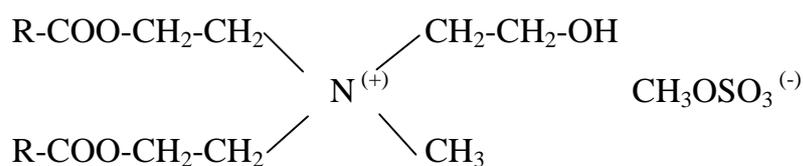


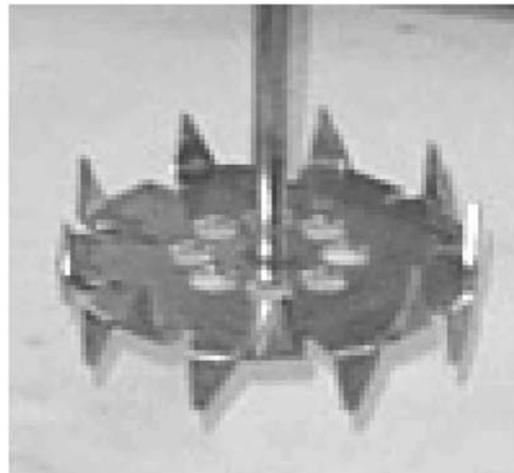
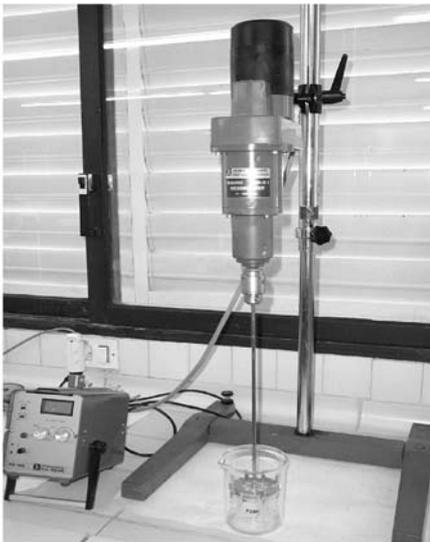
Fig.III.1.1. Estructura de los tensioactivos.

III.2. PROCESADO.

III.2.1. Equipo.

El procesado de las mezclas estudiadas se llevó a cabo a escala laboratorio empleando los aparatos que se detallan a continuación:

- Baño para calentar el tensioactivo y el agua hasta la temperatura adecuada.
- Baño para enfriar las muestras antes de añadirles el perfume.
- Agitador tipo “sawtooth”.
- Mezclador de vidrio de 500ml.



III.2.2. Condiciones.

Todos los sistemas objeto de estudio fueron sometidos a las mismas condiciones de procesado, que se detallan a continuación:

- Temperatura de los tensioactivos: 55°C.
- Temperatura del agua desionizada: 60°C.
- Temperatura hasta la que se enfrían las muestras: 30°C.

- Tiempo de agitación: 3 minutos antes de enfriar y 3 minutos una vez enfriadas las muestras.
- Velocidad de agitación: 500 rpm.

Las condiciones empleadas proporcionan una adecuada homogeneización de todos los sistemas estudiados.

III.2.3. Procedimiento.

1. Calentar el agua desionizada a una temperatura tal que al añadir el tensioactivo la mezcla alcance unos 50°C. (Calentar sobre 60°C).
2. Calentar el tensioactivo a 55°C y añadirlo sobre el agua.
3. Agitar la mezcla durante 3 minutos.
4. Enfriar la mezcla hasta 30°C en un baño con hielo.
5. Volver a agitar la mezcla durante otros 3 minutos.
6. Almacenar la muestra a temperatura ambiente hasta su uso.

Se prepararon sistemas tipo A (tensioactivo-H₂O), B (tensioactivo- H₂O - perfume), C (tensioactivo- H₂O -CaCl₂) y D (tensioactivo- H₂O-CaCl₂-perfume).

- En la etapa 3 se añade la disolución (20% p/p) de CaCl₂ mientras se agita la mezcla en los sistemas C.
- En la etapa 5 se añade el perfume mientras se agita la muestra en los sistemas B y D.

III.2.4. Sistemas estudiados.

En primer lugar se estudiaron diferentes suavizantes comerciales para conocer el comportamiento del sistema con todos sus componentes. Las composiciones de los sistemas se detallan en las tablas III-2.1 y III-2.2.

(*) *Activos (esterquat): mezcla de tensioactivos de diferentes cadenas carbonadas.*

Tabla III-2.1. Sistemas comerciales formulados con el tensioactivo T₁.

(%p/p activos) Tensioactivo T ₁	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. F
Comercial 4%	4	95,05	-	0,25
Comercial 14%	14	82,53	0,10	0,90

Tabla III-2.2. Sistemas comerciales formulados con el tensioactivo T₂.

(%p/p activos) Tensioactivo T ₂	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. G/M
Comercial 18%	18	76,90	0,20	0,12 (**)
Comercial 22%	22	71,81	0,80	0,15(***)

(**) El sistema comercial 18% lleva incorporado perfume tipo G.

(***) El sistema comercial 22% lleva incorporado perfume tipo M.

En el laboratorio se prepararon sistemas A a diferentes tiempos y velocidades de agitación, cuyo contenido en activos se indica en las tablas III-2.3 y III-2.4:

Tabla III-2.3. Mezclas tensioactivo T₁/agua a diferentes velocidades de agitación.

Sistemas A (%p/p activos)	Velocidad de agitación (r.p.m.)		
	200	250	500
4%	200	250	500
12%	200	250	500
14%	200	250	500
16%	200	250	500

Tabla III-2.4. Mezclas tensioactivo T₁/agua a diferentes tiempos de agitación.

Sistemas A (%p/p activos)	Tiempo de agitación (minutos)		
	4%	2	3
12%	2	3	5
14%	2	3	5
16%	2	3	5

Además de los sistemas A se prepararon sistemas B, sistemas C y sistemas D. Las composiciones se muestran a continuación en las tablas III-2.5, III-2.6, III-2.7, III-2.8, III-2.9, III-2.10, III-2.11, III-2.12 y III-2.13.

Tabla III-2.5. Sistemas con tensioactivo T₁ (4% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. F
TENS. T ₁ +AGUA (sistema A)	4	95,30	-	-
TENS. T ₁ +AGUA+PERF. F (sistema B)	4	95,05	-	0,25

Tabla III-2.6. Sistemas con tensioactivo T₁ (12% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. F
TENS. T ₁ +AGUA (sistema A)	12	85,88	-	-
TENS. T ₁ +AGUA+PERF. A (sistema B)	12	85,13	-	0,75
TENS. T ₁ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	12	85,82	0,06	-
TENS.T ₁ +AGUA+CaCl ₂ +PERF. F (sistema D)	12	85,07	0,06	0,75

Tabla III-2.7. Sistemas con tensioactivo T₁ (14% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. F
TENS. T ₁ +AGUA (sistema A)	14	83,53	-	-
TENS. T ₁ +AGUA+PERF. F (sistema B)	14	82,63	-	0,90
TENS. T ₁ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	14	83,43	0,10	-
TENS.T ₁ +AGUA+CaCl ₂ +PERF. F (sistema D)	14	82,53	0,10	0,90

Tabla III-2.8. Sistemas con tensioactivo T₁ (16% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. F
TENS. T ₁ +AGUA (sistema A)	16	81,18	-	-
TENS. T ₁ +AGUA+PERF. F (sistema B)	16	80,13	-	1,05
TENS. T ₁ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	16	81,04	0,14	-
TENS.T ₁ +AGUA+CaCl ₂ +PERF. F (sistema D)	16	79,99	0,14	1,05

Tabla III-2.9. Sistemas con tensioactivo T₂ (16% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. G/M
TENS. T ₂ + AGUA (sistema A)	16	81,18	-	-
TENS. T ₂ +AGUA+PERF .G (sistema B)	16	80,13	-	1,05
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. M (sistema B)	16	80,13	-	1,05
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	16	81,06	0,12	-
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERF.G (sistema D)	16	80,01	0,12	1,05
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PER.M (sistema D)	16	80,01	0,12	1,05

Tabla III-2.10. Sistemas con tensioactivo T₂ (18% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. G/M
TENS. T ₂ + AGUA (sistema A)	18	78,80	-	-
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. G (sistema B)	18	77,60	-	1,20
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. M (sistema B)	18	77,60	-	1,20
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	18	78,60	0,20	-
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERF.G (sistema D)	18	77,40	0,20	1,20
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERFM (sistema D)	18	77,40	0,20	1,20

Tabla III-2.11. Sistemas con tensioactivo T₂ (20% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. G/M
TENS. T ₂ + AGUA (sistema A)	20	76,47	-	-
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. G (sistema B)	20	75,12	-	1,35
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. M (sistema B)	20	75,12	-	1,35
TENS. B+AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	20	75,97	0,50	-
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERF.G (sistema D)	20	74,62	0,50	1,35
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERFM (sistema D)	20	74,62	0,50	1,35

Tabla III-2.12. Sistemas con tensioactivo T₂ (22% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. G/M
TENS. T ₂ + AGUA (sistema A)	22	74,12	-	-
TENS. T ₂ +AGUA+PERF .G (sistema B)	22	72,62	-	1,50
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. M (sistema B)	22	72,62	-	1,50
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	22	73,32	0,80	-
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERF.G (sistema D)	22	71,12	0,80	1,50
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERFM (sistema D)	22	71,12	0,80	1,50

Tabla III-2.13. Sistemas con tensioactivo T₂ (24% de activos).

TIPO DE SISTEMA	(% p/p)			
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl ₂	PERF. G/M
TENS. T ₂ + AGUA (sistema A)	24	71,76	-	-
TENS. T ₂ +AGUA+PERF .G (sistema B)	24	70,11	-	1,65
TENS. T ₂ +AGUA+PERF. M (sistema B)	24	70,11	-	1,65
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	24	70,66	1,10	-
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERF.G (sistema D)	24	69,01	1,10	1,65
TENS.T ₂ +AGUA+CaCl ₂ +PERFM (sistema D)	24	69,01	1,10	1,65

También se prepararon muestras para cada concentración de tensioactivo con diferentes concentraciones de CaCl₂ para estudiar su influencia en las formulaciones. Las composiciones de todos los sistemas estudiados se muestran en las tablas III-2.14, III-2.15, III-2.16, III-2.17, III-2.18, III-2.19, III-2.20 y III-2.21.

Tabla III-2.14. Sistemas Tens. T₁/agua/CaCl₂ (12% de activos).

SISTEMA C	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₁ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	12	85,80	0,08
TENS. T ₁ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	12	85,82	0,06
TENS. T ₁ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	12	85,84	0,04

Tabla III-2.15. Sistemas Tens. T₁/agua/CaCl₂ (14% de activos).

SISTEMA C	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₁ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	14	83,47	0,06
TENS. T ₁ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	14	83,43	0,10
TENS. T ₁ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	14	83,37	0,16

Tabla III-2.16. Sistemas Tens. T₁/agua/CaCl₂ (16% de activos).

SISTEMA C	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₁ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	16	81,06	0,12
TENS. T ₁ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	16	81,04	0,14
TENS. T ₁ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	16	81,02	0,16

Tabla III-2.17. Sistemas Tens. T₂/agua/CaCl₂ (16% de activos).

SISTEMA C	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	16	81,10	0,08
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	16	81,06	0,12
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	16	81,02	0,16

Tabla III-2.18. Sistemas Tens. T₂/agua/CaCl₂ (18% de activos).

SISTEMA C	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	18	78,70	0,10
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	18	78,60	0,20
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	18	78,50	0,30

Tabla III-2.19. Sistemas tens. T₂/agua/CaCl₂ (20% de activos).

SISTEMA	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	20	76,17	0,30
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	20	75,97	0,50
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	20	77,77	0,70

Tabla III-2.20. Sistemas Tens T₂/agua/CaCl₂ (22% de activos).

SISTEMA	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	22	73,52	0,60
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	22	73,32	0,80
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	22	73,12	1,00

Tabla III-2.21. Sistemas tens. T₂/agua/CaCl₂ (24% de activos).

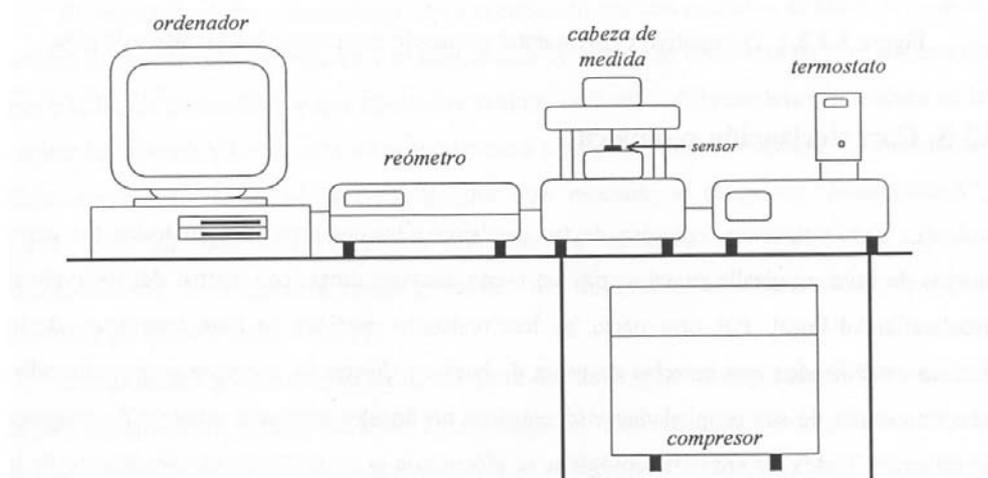
SISTEMA	(% p/p)		
	ACTIVOS (*)	AGUA	CaCl₂
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	24	70,86	0,90
TENS. T ₂ +AGUA+ CaCl ₂ (sistema C)	24	70,66	1,10
TENS. T ₂ +AGUA+CaCl ₂ (sistema C)	24	70,46	1,30

III.3. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.

La caracterización reológica de los sistemas ha comprendido, ensayos de flujo en cizalla estacionaria, así como ensayos dinámicos dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal. Por otra parte se han realizado medidas de ciclo de histéresis y flujo transitorio de diferentes sistemas A (tensioactivo-agua) y C (tensioactivo-CaCl₂-agua).

En todos los casos las medidas se han efectuado a 25°C y se ha mantenido un tiempo de espera de 10 minutos después de colocar la muestra en el sistema sensor.

Todos los dispositivos empleados para determinar las propiedades reológicas de los sistemas están constituidos por los mismos elementos, consistentes en un compresor, que mantiene la presión necesaria para reducir la fricción entre las partes móviles de la cabeza de la medida y centrar su eje interno, un termostato, que mantiene constante la temperatura durante el ensayo y el reómetro que es el equipo que realmente realiza la medida, aplicando la velocidad o el esfuerzo de cizalla que corresponda en cada caso y registrando la respuesta de la muestra. Éste se encuentra conectado a la cabeza de medida donde se colocan el sistema sensor y el sistema que se va a estudiar. La adquisición de datos se realiza a través de un ordenador personal con un programa que controla la medida y permite almacenar y tratar los resultados obtenidos



III.3.1. Equipos

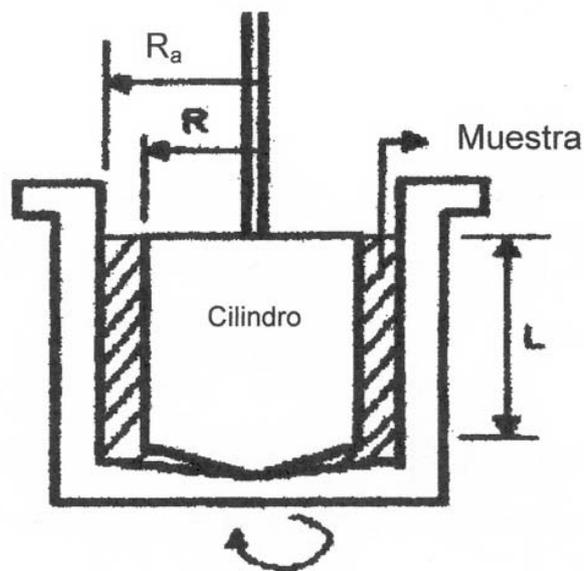
Los reómetros utilizados fueron cuatro, dependiendo del tipo de ensayo a realizar.

- **HAAKE ROTOVISCO RV-20/CV-100.**

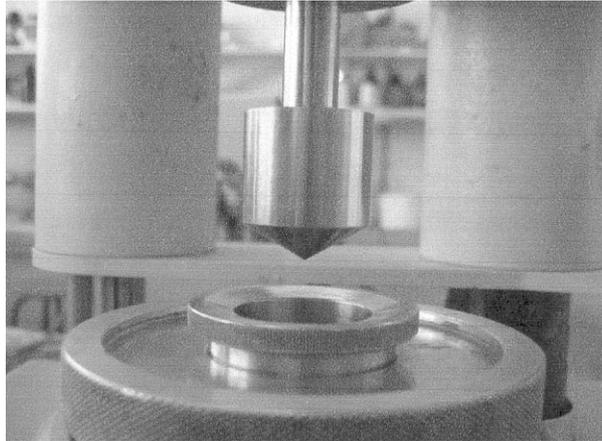
Este reómetro trabaja en régimen de gradiente controlado. No permite el control del esfuerzo de cizalla.

Los sistemas sensores utilizados han sido cilindros coaxiales del tipo Money– Ewart (ME). Son cilindros con base cónica, basado en un sistema Couette, es decir que el cilindro que gira es el exterior, mientras que el interno permanece estático.

Para controlar la temperatura de medida se usó un baño provisto de un criostato D1 (Haake).



	ME 45	ME 31	ME 15
R_a (mm)	22,5	15	7,5
R (mm)	20,87	14,465	6,955
L (mm)	36	24	12

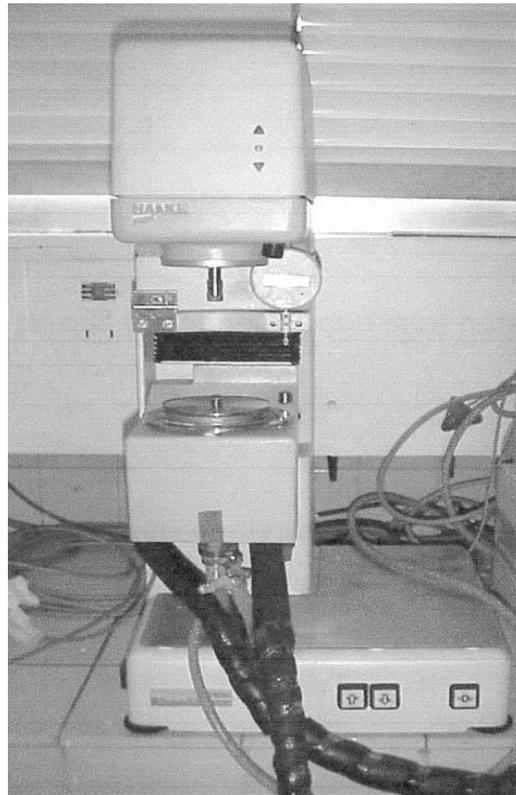


○ **RHEOSTRESS HAAKE RS100.**

Se trata de un reómetro de esfuerzo controlado que opera conectado a un ordenador que recoge y procesa los datos mediante un software propio. Se utiliza un baño termostático HAAKE CH y un controlador de temperatura HAAKE F3 para mantener la muestra a la temperatura deseada.

El reómetro de esfuerzo controlado fija un esfuerzo de cizalla y mide la deformación resultante. Esto resulta ventajoso, ya que los reómetros de este tipo son capaces de aplicar esfuerzos de cizalla muy pequeños, con lo cual pueden medir deformaciones mucho menores. El RS100 permite realizar ensayos a esfuerzo controlado no oscilatorios y oscilatorios. Está diseñado de forma que es capaz de proporcionar una sensibilidad elevada, incluso a esfuerzos de cizalla muy pequeños. Esto es posible gracias a que el esfuerzo de cizalla es proporcionado por un motor de torsión de inercia muy baja. La utilización de un cojinete de aire asegura una transmisión del esfuerzo casi sin fricción.

Para realizar los ensayos con este reómetro, se utilizó un sensor doble cono, DC60/1.

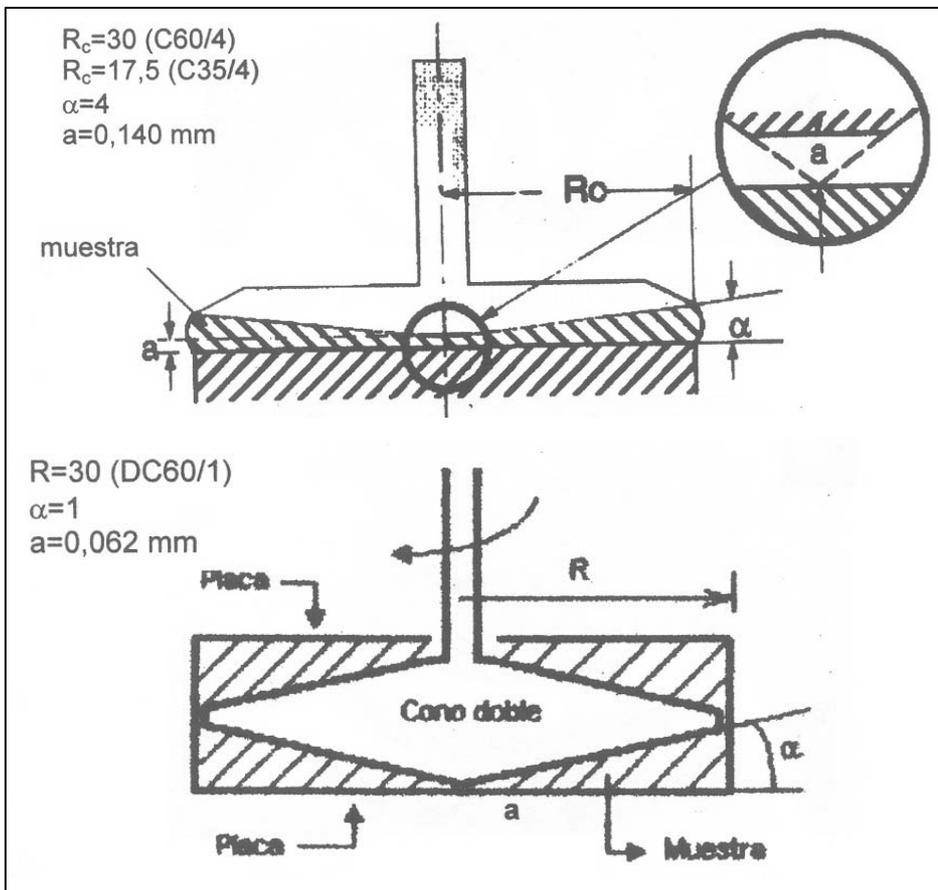


○ **RHEOSTRESS HAAKE RS150.**

Se trata de un reómetro de esfuerzo controlado, muy similar al RS100 en cuanto a forma de operación y prestaciones, pero con mejoras importantes. Entre ellas, cabe destacar un aumento significativo de la resolución de deformación, con 10^7 impulsos por revolución y la capacidad de aplicar un par de fuerza menor, de hasta 10^{-7} Nm, lo cual permite aplicar esfuerzos más pequeños que el RS100 con una mayor precisión.

Para controlar la temperatura de medida se usó el baño Phoenix (Haake).

Las geometrías seleccionadas fueron un doble cono DC60/1, un cono-placa C35/4 y C60/ 1.





○ **ARES LS.**

El aparato es un reómetro de velocidad controlada de la firma TA Instruments, Inc. (Estados Unidos).

La geometría seleccionada fue un cono-placa, C50.

La temperatura se controla mediante un sistema Peltier conectado a un baño temostatizado.



Sistema sensor	C50
Diámetro D_i (mm)	50
Ángulo (rad)	0,04
Tamaño del hueco (mm)	0,0508



III.3.2. Ensayos.

- **Ensayos de flujo en cizalla estacionaria.**

Las curvas de viscosidad en cizalla estacionaria se obtuvieron utilizando el reómetro Haake RS 150 con sistemas sensores DC60/1 y C35/4, en un intervalo de esfuerzos fijado para cada sistema, dependiendo de sus características. También se determinaron curvas de viscosidad en el reómetro Haake RV 20 con sistemas sensores Money Ewart ME45, ME31 y ME15, según las características de los sistemas estudiados. El intervalo de velocidad aplicado fue en todos los casos de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 300 s^{-1} .

Se obtuvieron curvas de viscosidad de todos los tipos de sistemas estudiados (sistemas A, B, C y D) formulados con ambos tipos de tensioactivos y para todas las concentraciones estudiadas.

○ **Ensayos en cizalla oscilatoria.**

a) **Barridos de tiempo.**

El barrido de tiempo ha permitido determinar si el empleo de un fluido de sellado influye sobre los resultados experimentales, mediante comparación del ensayo realizado con un aceite de vaselina (Panreac Química SA, Barcelona (España)) con otro efectuado sin fluido de sellado.

El ensayo se realizó a una frecuencia de 1 Hz.

b) **Barridos de esfuerzo.**

Los barridos de esfuerzo se llevaron a cabo sobre los sistemas comerciales formulados con ambos tipos de tensioactivos y sobre todos los sistemas A, también con ambos tipos de tensioactivos, para determinar aproximadamente el intervalo en el que se extiende la zona viscoelástica lineal. Con este propósito se ha barrido el intervalo de esfuerzo desde el esfuerzo mínimo permitido por el reómetro RS150, 0,004019 Pa hasta 20 Pa para los sistemas comerciales y los sistemas C. Para los sistemas A con ambos tensioactivos, el intervalo de esfuerzos fue desde dicho esfuerzo mínimo permitido hasta 50 Pa.

Para realizar los barridos de esfuerzo en los sistemas comerciales, en el sistema A con un 4% de activo y en los sistemas C con 14%, 18% y 22% de activos se utilizó el sensor DC60/4 y en el resto de sistemas A se utilizó el sensor C60/4.

c) **Barridos de frecuencia.**

Los barridos de frecuencias entre 0,00147 y 14,7 Hz, a un esfuerzo fijado dentro del intervalo viscoelástico lineal, se realizaron sobre todos los sistemas A formulados con ambos tipos de tensioactivos, excepto para el sistema con 4% de tensioactivo T₁, puesto que estaba fuera del intervalo viscoelástico lineal para el esfuerzo mínimo permitido por el reómetro.

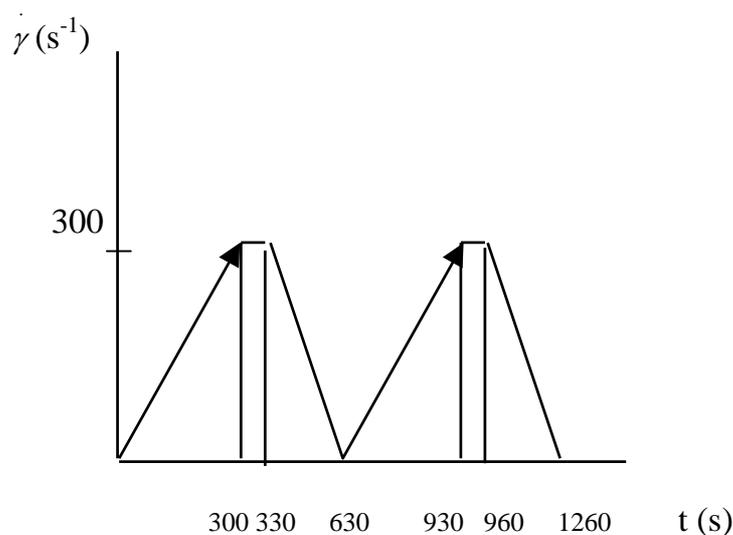
Para realizar dichos barridos de frecuencia se utilizó el reómetro RS150 con el sensor C60/4.

○ **Ensayos de flujo para detectar ciclos de histéresis.**

Se realizaron medidas de ciclos de histéresis como ensayo previo a los ensayos transitorios para evaluar cualitativamente los efectos de la cizalla sobre sistemas que pueden tener un comportamiento dependiente del tiempo. Con estos ensayos se pueden detectar rápidamente comportamientos tixotrópicos o antitixotrópicos en los sistemas.

Se realizaron ensayos de aumento y descenso del esfuerzo a algunos sistemas A con diferentes concentraciones de tensioactivos T_1 y T_2 utilizando el reómetro ARES con el sensor cono-placa C50.

La velocidad de cizalla se incrementó desde 0 s^{-1} hasta 300 s^{-1} durante un tiempo de 300 s, y después se disminuía desde 300 s^{-1} hasta 0 s^{-1} durante el mismo tiempo, después de cizallar durante 30 s en el valor más alto de velocidad de cizalla. Posteriormente se repitió el mismo ciclo a la misma muestra sin esperar tiempo entre ambos.



También se han realizado ensayos de ciclo de histéresis a diferentes sistemas C en el reómetro RS100 con el sensor doble cono DC60/1.

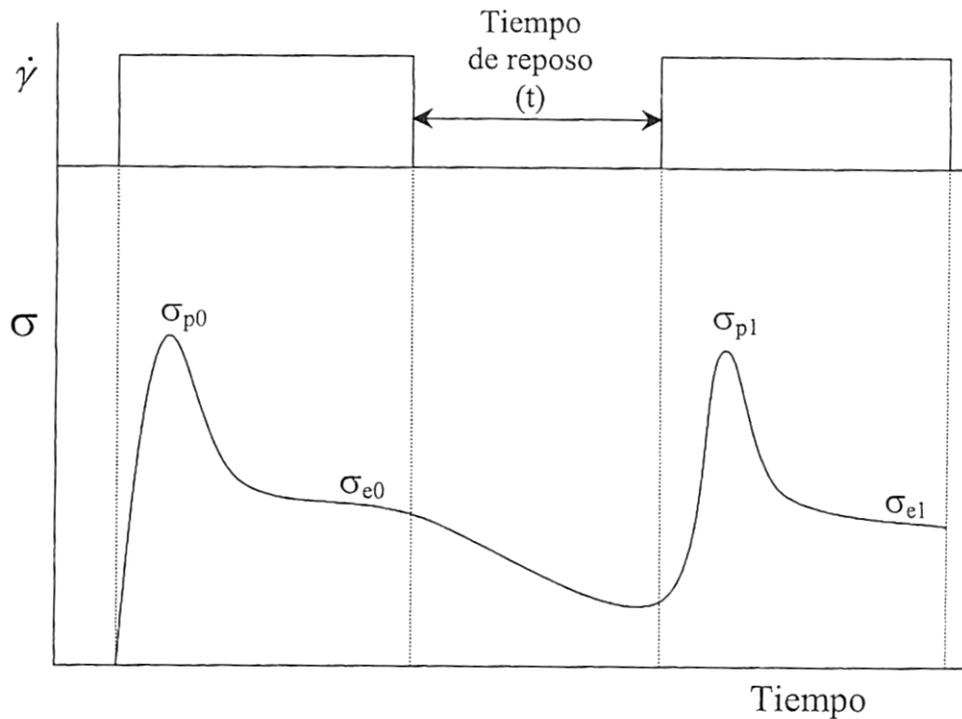
En este caso, la velocidad de cizalla máxima alcanzada en el ensayo variaba de un sistema a otro dependiendo de las características de los mismos, sin embargo se llevó a cabo en el mismo tiempo, 300 s. También se varió el tiempo de la pausa en el valor más alto de velocidad. Además, se repitió el mismo protocolo a la misma muestra sin tiempo de espera entre ambos ciclos.

○ **Ensayos transitorios.**

Los ensayos transitorios realizados a los sistemas A con diferentes concentraciones de tensioactivos T_1 y T_2 , se llevaron a cabo en el reómetro ARES a velocidades de cizalla constante de 0,001; 0,01; 0,1; 1; 10 y 100 s^{-1} y con el sensor C50. En estos ensayos se estudia la evolución de la viscosidad con el tiempo. El tiempo de duración de los ensayos ha sido de 900 s, comprobándose que en todos los casos dicho tiempo es suficiente para alcanzar el flujo estacionario.

A diferentes sistemas C y D también se han realizado ensayos transitorios, σ -t, en el reómetro RS100 empleando el sensor DC60/1a diferentes velocidades de cizalla constante, dependiendo de las características de dichos sistemas.

Para estudiar la capacidad de recuperación estructural de los sistemas C después de someterlos a cizalla constante, se realizaron ensayos con tiempos de reposo de 300, 600, 900, 1800 y 3600 s entre dos ensayos transitorios a velocidad de cizalla constante. Se utilizó muestra nueva para cada uno de los ensayos.



○ **Secuencia de ensayos transitorios.**

También se realizaron ensayos en el reómetro ARES utilizando el sensor C50, que consistieron en someter a una secuencia de velocidades de cizalla en escalón a los sistemas A con 14% de activos de tensioactivo T_1 y 18% y 22% de activos de tensioactivo T_2 . De esta forma se pretende evitar la confusión en la interpretación de los resultados debida a un comportamiento viscoelástico enmascarado.

En todos los casos, las muestras se sometieron a una velocidad constante de 20 s^{-1} durante 900 s, seguidamente se incrementó la velocidad hasta los valores 50, 100 y 300 s^{-1} y cada una de las velocidades se mantuvo durante 900 s. A continuación, se disminuyó la velocidad desde 300 s^{-1} hasta 200, después hasta 100, 50 y 10 s^{-1} .

○ **Ensayos combinados: transitorio/oscilatorio.**

a) Transitorio/barrido de tiempo.

Se realizaron ensayos transitorios a diferentes sistemas C formulados con tensioactivo T_1 y T_2 a velocidades de cizalla constantes tales que permitan la creación de estructura en los sistemas. A continuación, a la misma muestra se sometía a un barrido de tiempo durante 1800s para comprobar que éstas no se secaban en el tiempo de duración del ensayo.

b) Transitorio/barrido de esfuerzo.

Se realizaron los mismos ensayos transitorios y a continuación, a la misma muestra se sometía a un barrido de esfuerzo desde el esfuerzo mínimo permitido por el reómetro, 0.008038 Pa hasta 5 ó 10 Pa dependiendo del sistema, para determinar el intervalo viscoelástico lineal.

c) Transitorio/barrido de frecuencia.

Se realizaron los mismos ensayos transitorios y a continuación, a la misma muestra se sometía a un barrido de frecuencias de ida y vuelta entre 0,00147 Hz y 14,7 Hz, a un esfuerzo fijado dentro del intervalo viscoelástico lineal.

Todos los ensayos combinados (transitorio/oscilatorio) se realizaron en el reómetro RS100 y se utilizó el sensor DC60/1.

III.4. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

III.4.1. Microscopía óptica.

Se usó un microscopio óptico, Leica TCS SP2 de Leica Microsystems (Heidelberg, Alemania) con un objetivo 100 ×.



III.4.2. Criomicroscopía electrónica de barrido (cryo-sem).

Se realizó en un equipo Cryostage CT-1500C de Oxford Instruments acoplado a un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5410. Una pequeña cantidad de las muestras se sumergió en nitrógeno nieve a una temperatura de 210 °C y se transfirió rápidamente al Cryostage a 1 kPa, donde se fracturó. La sublimación (etching) se realizó a -95 °C. A continuación, de nuevo en la unidad Cryostage, se metalizó a vacío (0,2 kPa) con oro durante 2 minutos, con una

corriente de ionización de 2 mA. Finalmente la observación en el microscopio electrónico de barrido se realizó a 15 kV, 15 mm de distancia de trabajo y a una temperatura de $<-130^{\circ}\text{C}$.



Resultados y Discusión

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. ENSAYOS PRELIMINARES.

IV.1.1. SISTEMAS COMERCIALES.

En primer lugar, se estudiaron y caracterizaron cuatro suavizantes comerciales, suministrados por el fabricante (PERSÁN S.A.), con objeto de conocer el comportamiento reológico de los sistemas con todos sus componentes y así tener una referencia para el estudio de los sistemas que posteriormente se prepararon en el laboratorio. Dos de los suavizantes comerciales estaban formulados con el tensioactivo T_1 y otros dos con el tensioactivo T_2 , ambos del tipo esterquat.

IV.1.1.1. Curvas de viscosidad.

En las figuras IV-1.1 y IV-1.2 se representan las viscosidades experimentales de los sistemas comerciales formulados con los tensioactivos T_1 y T_2 , respectivamente, en función de las velocidades de cizalla ensayadas.

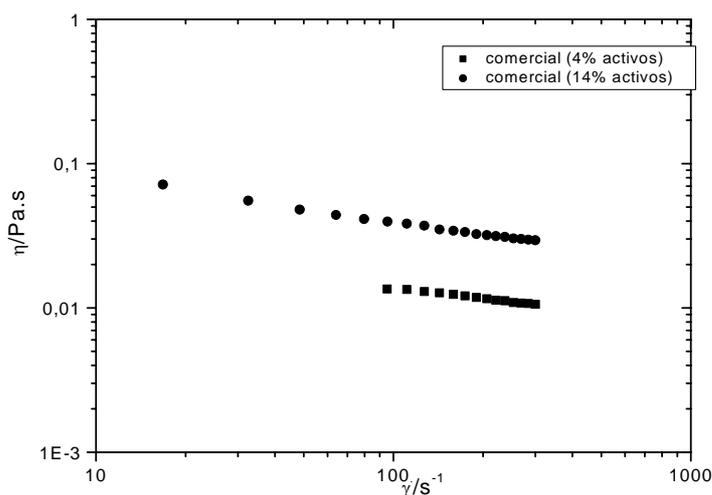


Fig. IV-1.1. Curvas de viscosidad para sistemas comerciales formulados con tensioactivo T_1 .

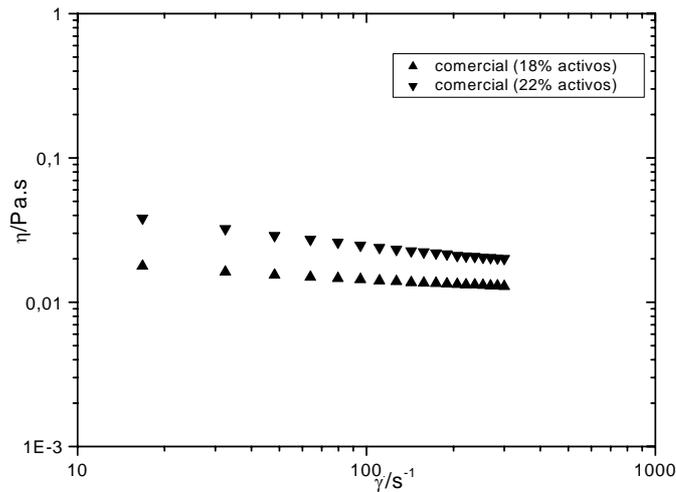


Fig. IV-1.2. Curvas de viscosidad para sistemas comerciales formulados con tensioactivo T₂.

En ambas figuras se observa que la viscosidad aumenta en todo el intervalo de velocidad de cizalla con la concentración de tensioactivo.

Todos los sistemas tienen un comportamiento pseudoplástico en el intervalo de velocidad de cizalla estudiado.

Los cuatro suavizantes han sido pues formulados para que su viscosidad se mantenga entre ciertos límites (0,01-0,1 Pa·s) en el intervalo de velocidad de cizalla experimental.

III.1.1.1.1. Influencia del tiempo de almacenamiento.

Para conocer la estabilidad del producto, se ha realizado un seguimiento de las propiedades reológicas con el tiempo, es decir se ha estudiado la influencia del tiempo de almacenamiento en las muestras y para ello se han medido las propiedades de flujo el día siguiente de su recepción, a los 50 y a los 90 días. Los resultados obtenidos se representan en las figuras IV-1.3 y IV1-1.4.

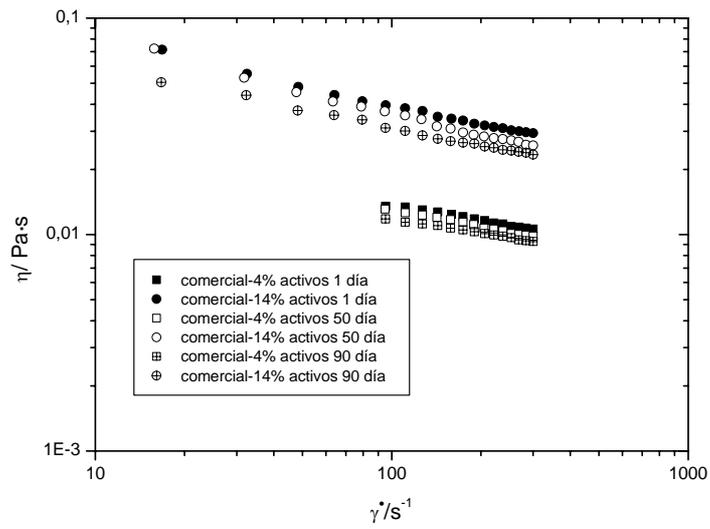


Fig. IV-1.3. Curvas de viscosidad para sistemas comerciales formulados con tensioactivo T₁.

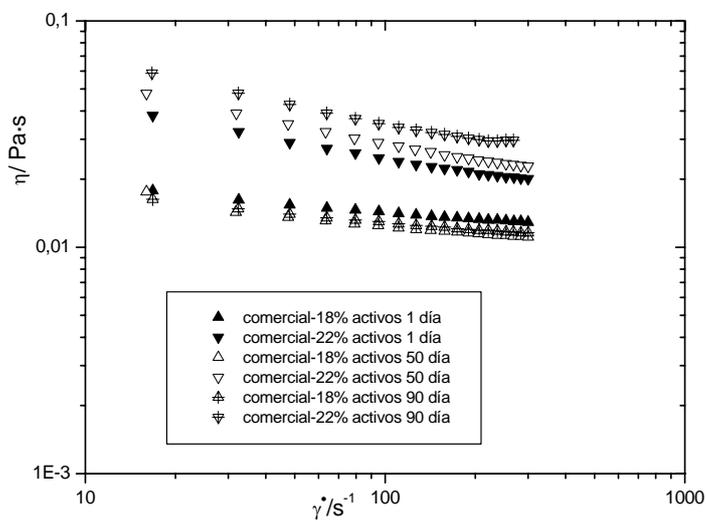


Fig. IV-1.4. Curvas de viscosidad para sistemas comerciales formulados con tensioactivo T₂.

Para las formulaciones preparadas con el tensioactivo comercial T_1 , se produce una disminución de la viscosidad con el tiempo de almacenamiento para un mismo intervalo de velocidad de cizalla, como se observa en la figura IV-1.3.

En el caso de las formulaciones preparadas con el tensioactivo T_2 , existen diferencias en la influencia del tiempo de almacenamiento sobre las curvas de viscosidad. Para el comercial concentrado del 18% de activos, se observa una disminución de la viscosidad a los 50 días de almacenamiento, mientras que a los 90 días de almacenamiento hay una ligera recuperación de la viscosidad que presentaba el primer día, en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado. Sin embargo, para el sistema comercial concentrado del 22% de activos, se observa un aumento de la viscosidad con el tiempo para el mismo intervalo de velocidad de cizalla (figura IV-1.4).

IV.1.1.2. Propiedades viscoelásticas.

Para determinar el intervalo viscoelástico lineal se realizaron barridos de esfuerzo en todas las muestras comerciales estudiadas. Los resultados obtenidos se representan en las gráficas IV-1.5 y IV-1.6.

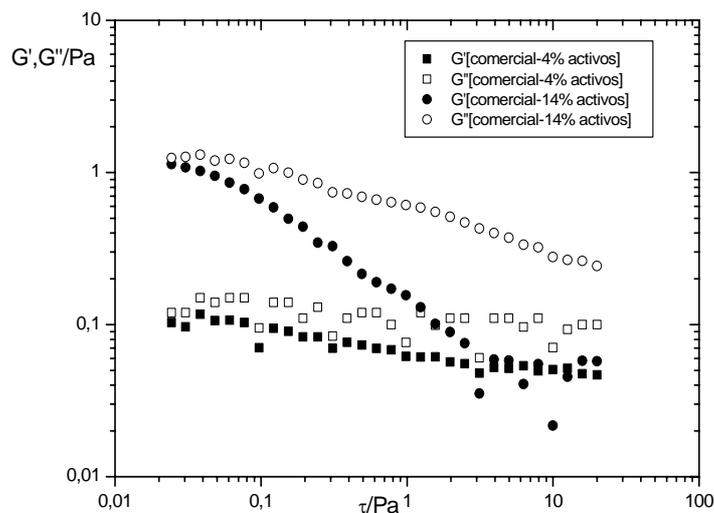


Fig. IV-1.5. Barridos de esfuerzo para sistemas comerciales formulados con tensioactivo T_1 .

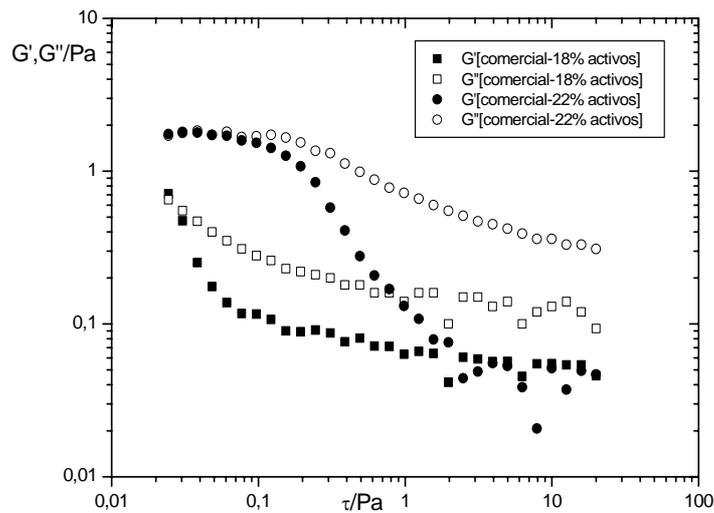


Fig. IV-1.6. Barridos de esfuerzo para sistemas comerciales formulados con tensioactivo T_2 .

En las gráficas anteriores IV-1.5 y IV-1.6, se puede observar que los sistemas más diluidos están fuera del intervalo viscoelástico lineal para el esfuerzo mínimo permitido por el reómetro, por lo que se puede concluir que dichos sistemas comerciales no presentan viscoelasticidad significativa. Tan sólo el sistema comercial más concentrado (22% activos) presenta una pequeña zona de viscoelasticidad lineal para valores de $\tau < 0,05$ Pa.

IV.1.2. INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN EN LOS SISTEMAS A (TENSIOACTIVO-AGUA).

El proceso de mezclado de las formulaciones suavizantes es una operación compleja debido a que muchas variables influyen en las propiedades y estabilidad del producto final.

Para conocer la relación entre las propiedades de flujo y las condiciones de agitación de la mezcla, se prepararon distintas muestras a diferentes tiempos (2, 3 y 5 minutos) y velocidades de agitación (200, 250 y 500 rpm). Los resultados obtenidos se detallan a continuación.

IV.1.2.1. Influencia del tiempo de agitación. Curvas de viscosidad.

En este apartado se muestran todos los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del tiempo de agitación sobre el comportamiento de flujo en estado estacionario de las formulaciones preparadas con el tensioactivo comercial T₁ figuras IV-1.7 – IV-1.8.

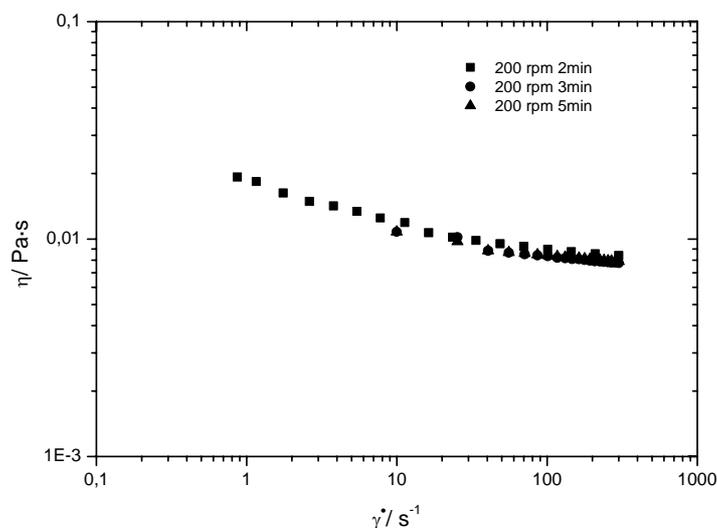


Fig. IV-1.7. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (4% activos).

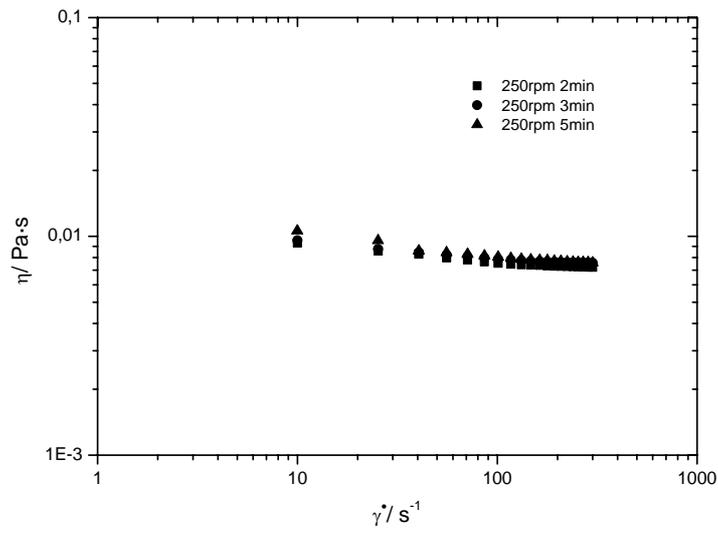


Fig. IV-1.8. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (4% activos).

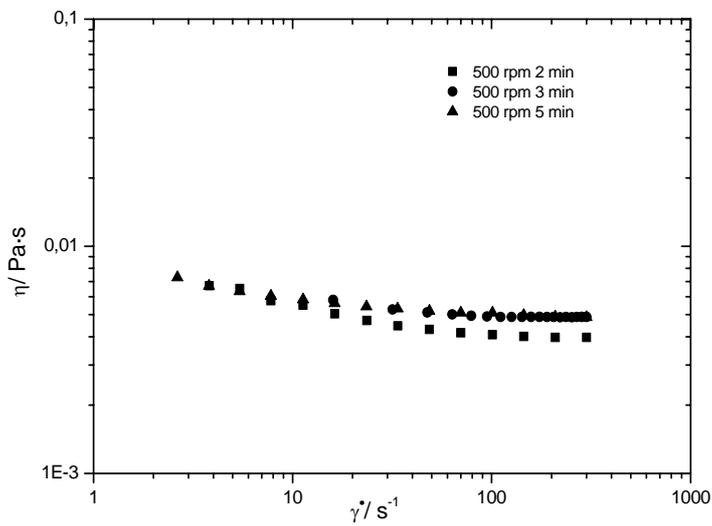


Fig. IV-1.9. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (4% activos).

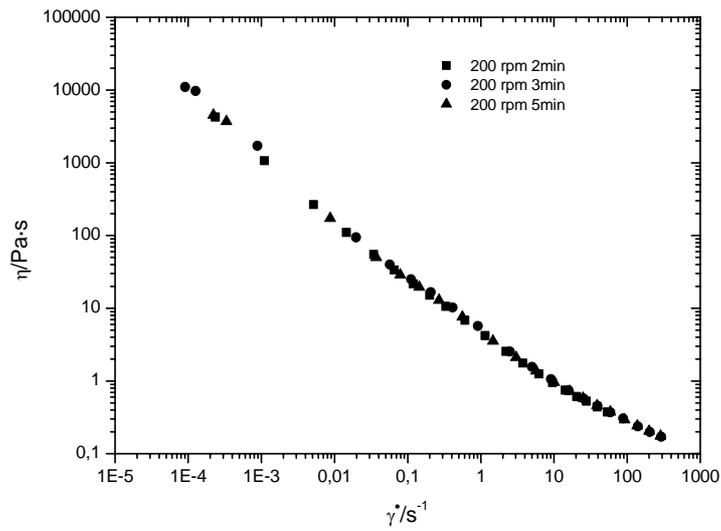


Fig. IV-1.10. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (12% activos).

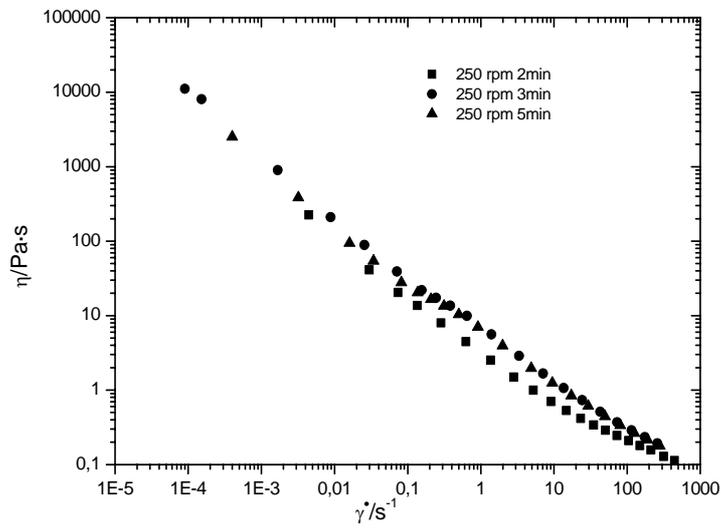


Fig. IV-1.11. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (12% activos).

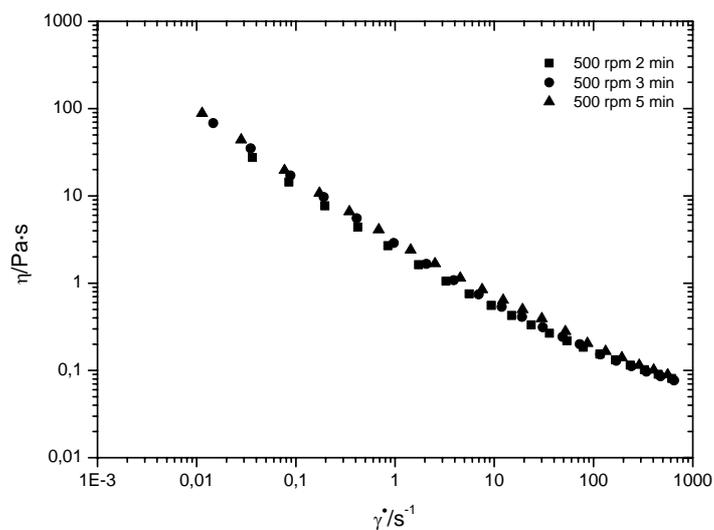


Fig. IV-1.12. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (12% activos).

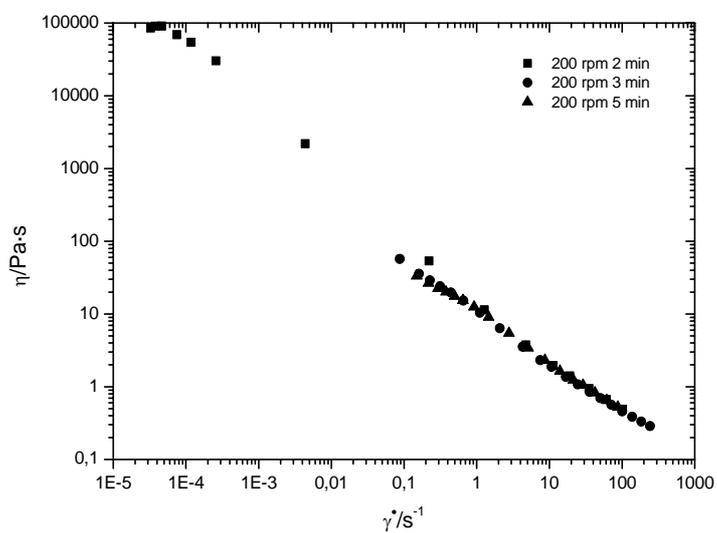


Fig. IV-1.13. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

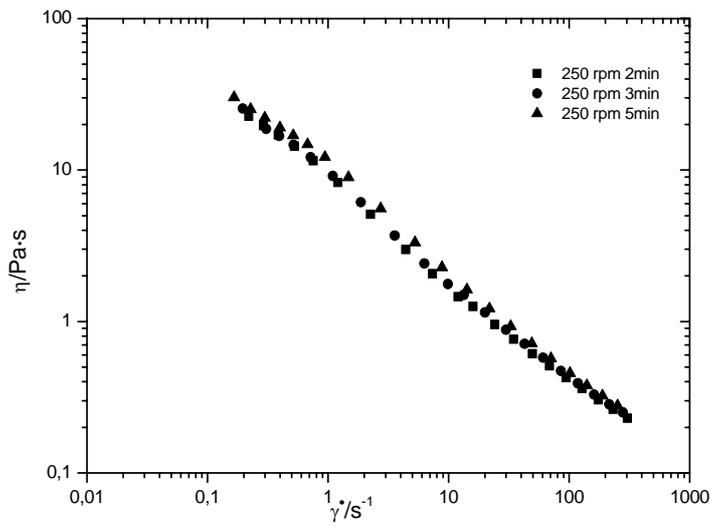


Fig. IV-1.14. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (14% activos).

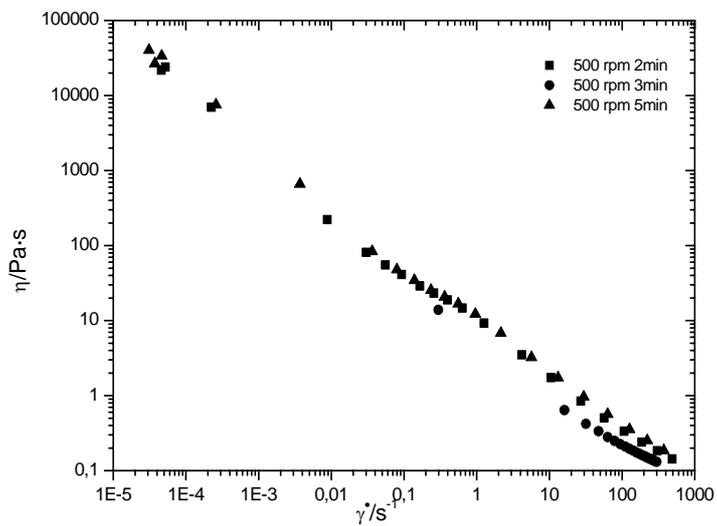


Fig. IV-1.15. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (14% activos).

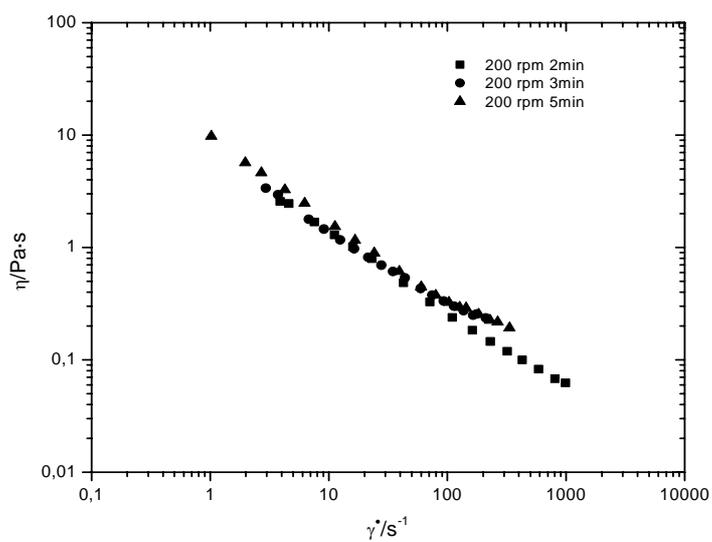


Fig. IV-1.16. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

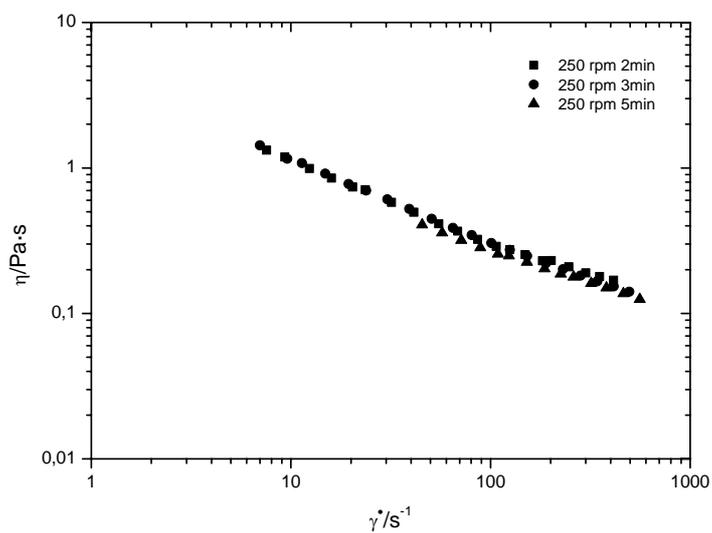


Fig. IV-1.17. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

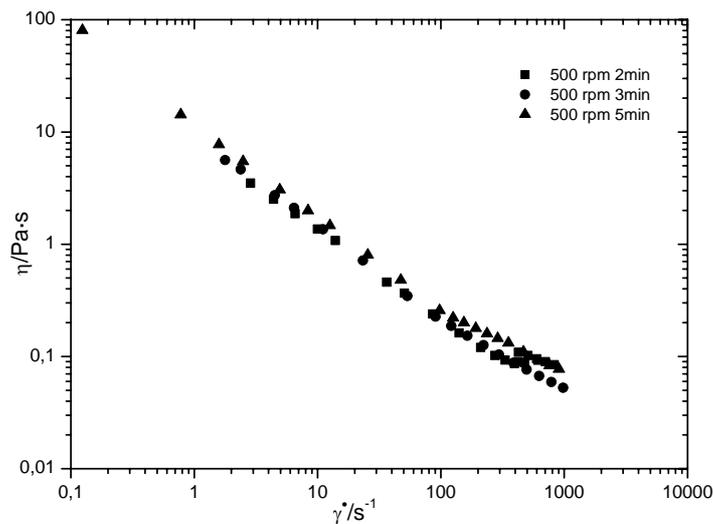


Fig. IV-1.18. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

Es de destacar que al aumentar el intervalo de velocidad de cizalla desaparece el carácter pseudoplástico y el comportamiento reológico de los sistemas se asemeja al de los fluidos estructurales, sobre todo a bajas velocidades de cizalla.

Los resultados obtenidos para todos los sistemas formulados con distintas concentraciones de activos a diferentes tiempos de agitación, muestran que no existe por lo general, dependencia del comportamiento de flujo con el tiempo de agitación de las mezclas para las distintas velocidades de agitación estudiadas. Sin embargo, en algunos casos se observa una ligera tendencia al aumento de viscosidad con el tiempo de agitación.

IV.1.2.2. Influencia de la velocidad de agitación. Curvas de viscosidad.

En este apartado se representan en las figuras comprendidas entre IV-19 y IV-30 todos los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la

velocidad de agitación a distintos tiempos de las formulaciones preparadas con el tensioactivo comercial T₁.

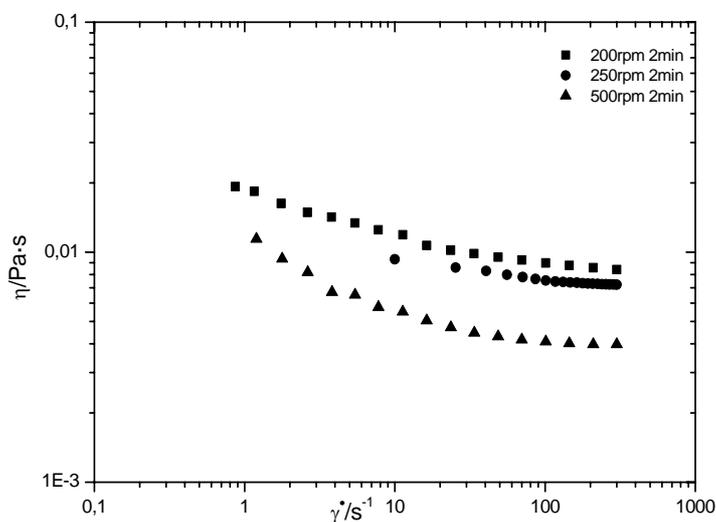


Fig. IV-1.19. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (4% activos).

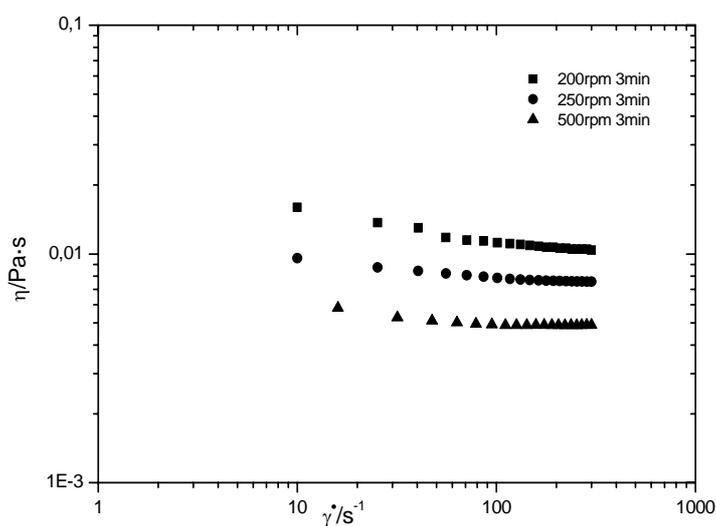


Fig. IV-1.20. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (4% activos).

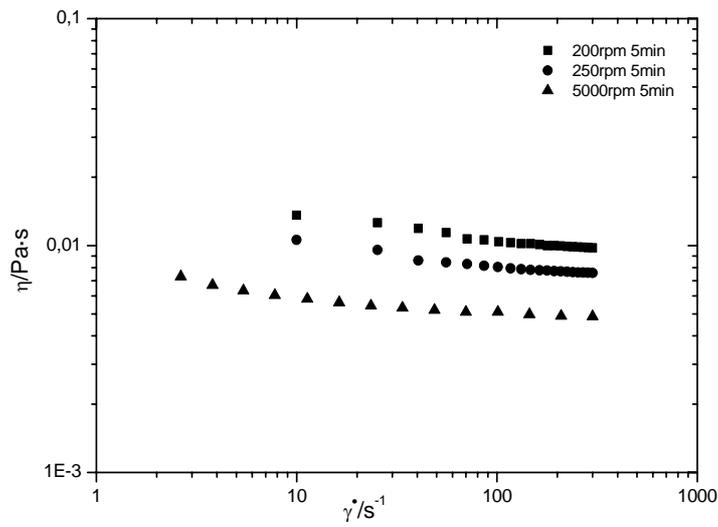


Fig. IV-1.21. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (4% activos).

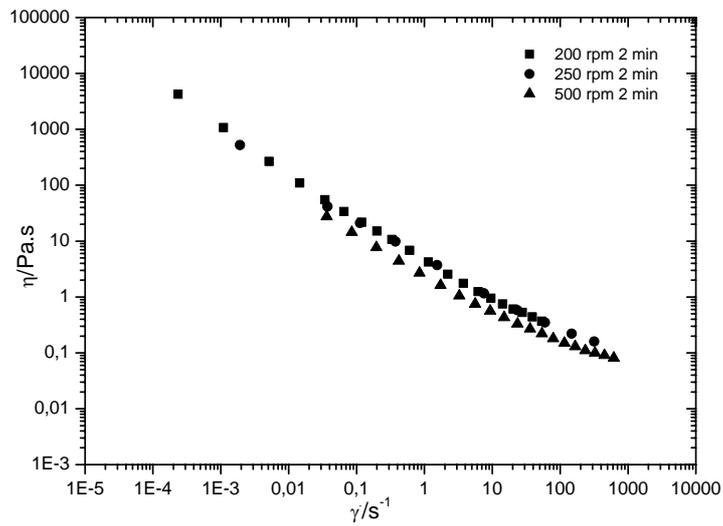


Fig. IV-1.22. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T1 (12% activos).

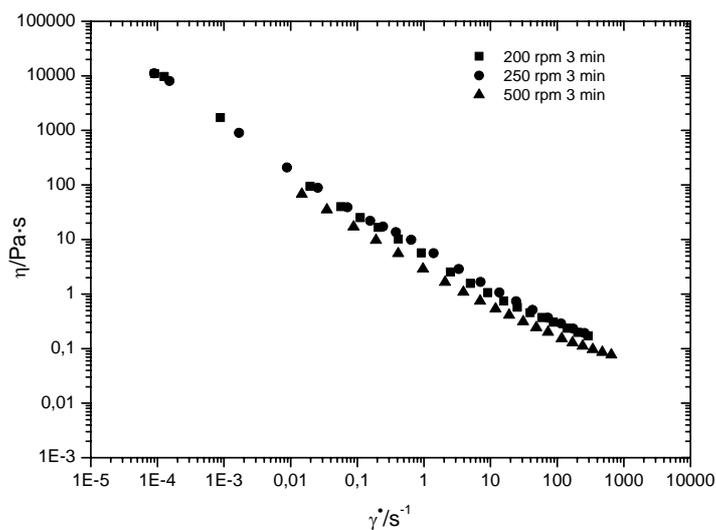


Fig. IV-1.23. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (12% activos).

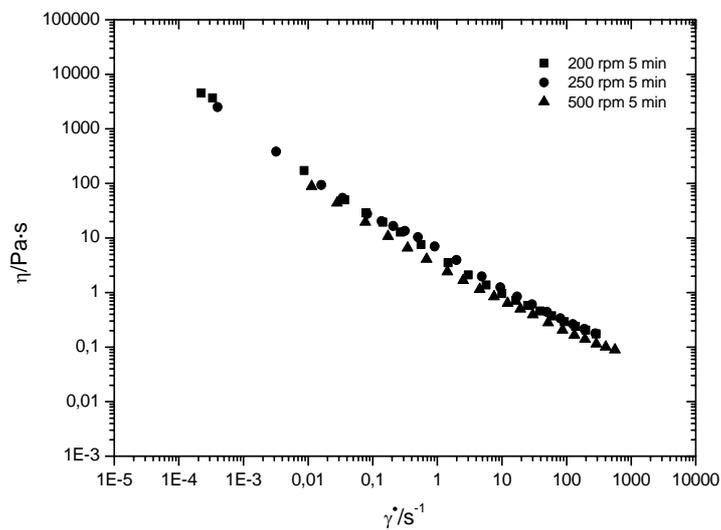


Fig. IV-1.24. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (12% activos).

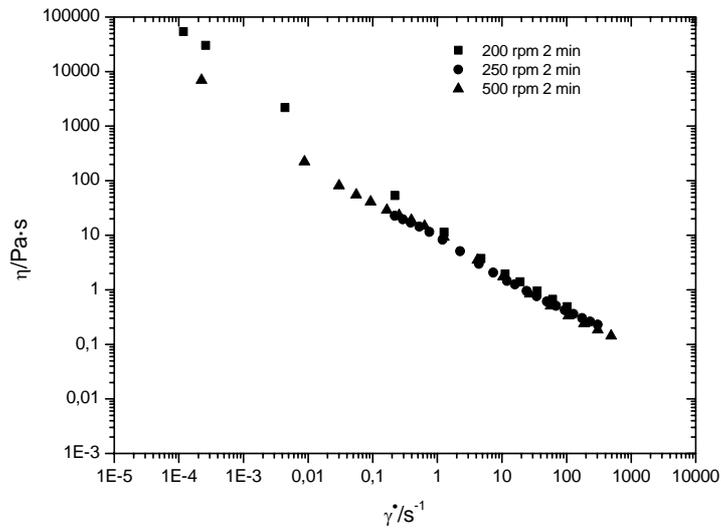


Fig. IV-1.25. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

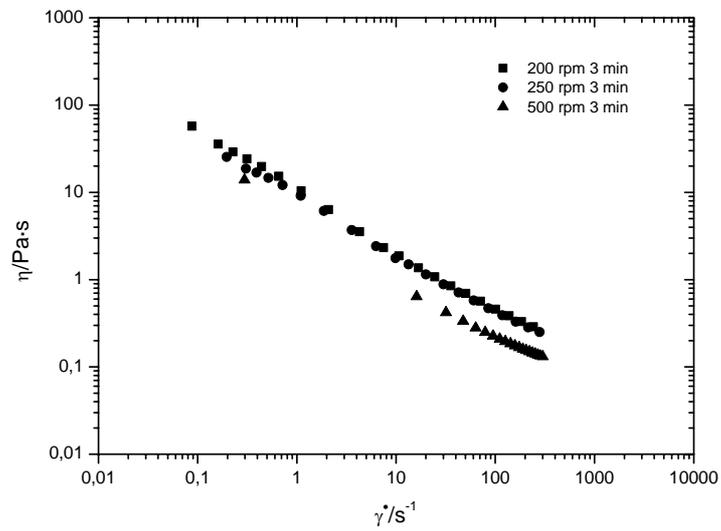


Fig. IV-1.26. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

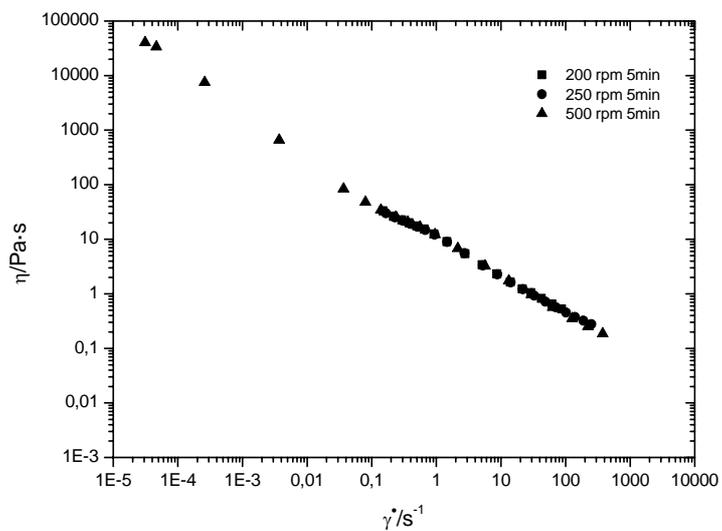


Fig. IV-1.27. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (14% activos).

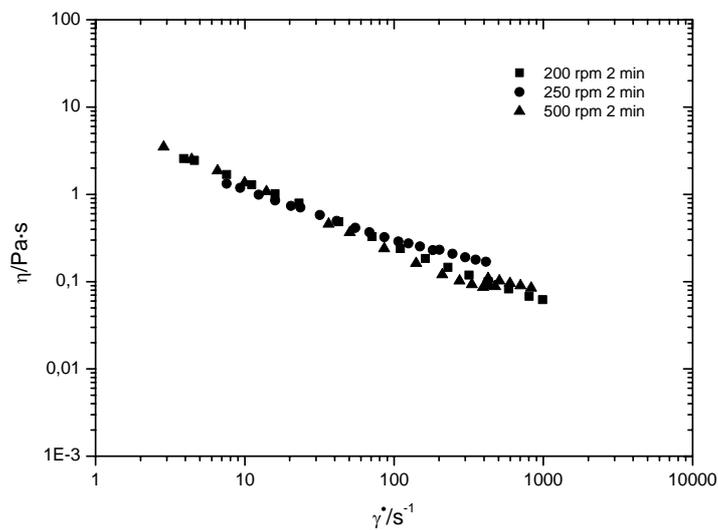


Fig. IV-1.28. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (16% activos).

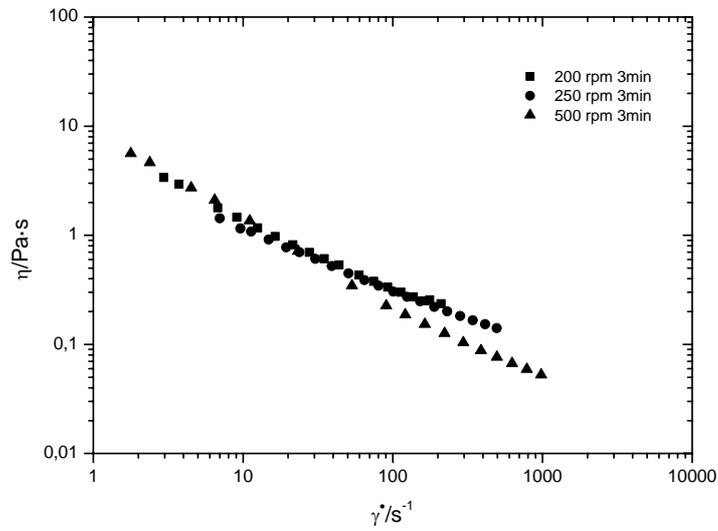


Fig. IV-1.29. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

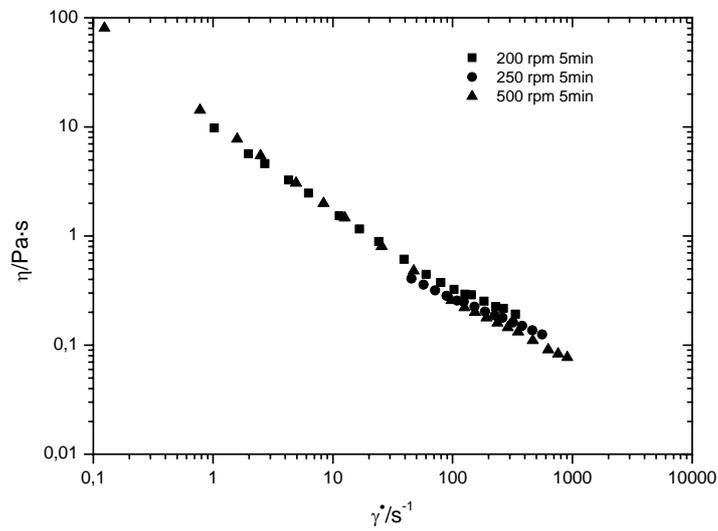


Fig. IV-1.30. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

En las figuras IV-1.19, IV-1.20 y IV-1.21 se observa que a medida que aumenta la velocidad de agitación para un mismo tiempo de agitación, la viscosidad del sistema disminuye en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado. Este mismo comportamiento lo muestran los sistemas formulados con 12% de activos (figuras IV-1.22 a IV-1.24). Sin embargo, la disminución de la viscosidad con la velocidad de agitación se hace menos pronunciada para esta concentración de activos.

Para los sistemas formulados con 14% y 16% de activos (figuras IV-1.25 a IV-1.30), la variación de la viscosidad con la velocidad de agitación no parece significativa. Por tanto, se puede concluir que la velocidad de agitación influye en mayor medida en el comportamiento viscoso de los sistemas menos concentrados.

IV.2. SISTEMAS BINARIOS TENSIOACTIVO/AGUA

IV.2.1. Ensayos dinámicos por cizalla oscilatoria.

IV.2.1.1. Barridos de tiempo.

Para comprobar si el resultado de los ensayos se alteraba debido a las pérdidas de agua, se realizaron ensayos previos que consistían en comparar los resultados obtenidos en un barrido de tiempo utilizando un fluido de sellado y los resultados obtenidos en el mismo ensayo sin utilizar dicho fluido (figuras. IV-2.1 y IV-2.2).

En la figura IV-2.1, se muestran los resultados obtenidos en los barridos de tiempo donde no se empleó aceite de vaselina como fluido de sellado y puede observarse que los módulos de almacenamiento y pérdidas aumentan ligeramente, lo que indica que la muestra está sufriendo un efecto de secado. Sin embargo, en los resultados obtenidos en el ensayo con fluido de sellado se comprueba que tanto el módulo de almacenamiento como el módulo de pérdidas permanecen constantes, lo cual indica que el aceite de vaselina está evitando que la muestra sufra un efecto de secado. Este hecho hizo que en todos los ensayos realizados en sistemas sensores del tipo cono-placa se utilizara un fluido de sellado, aceite de vaselina, para evitar así alteraciones significativas en el comportamiento de la muestras como consecuencia de pérdidas de agua.

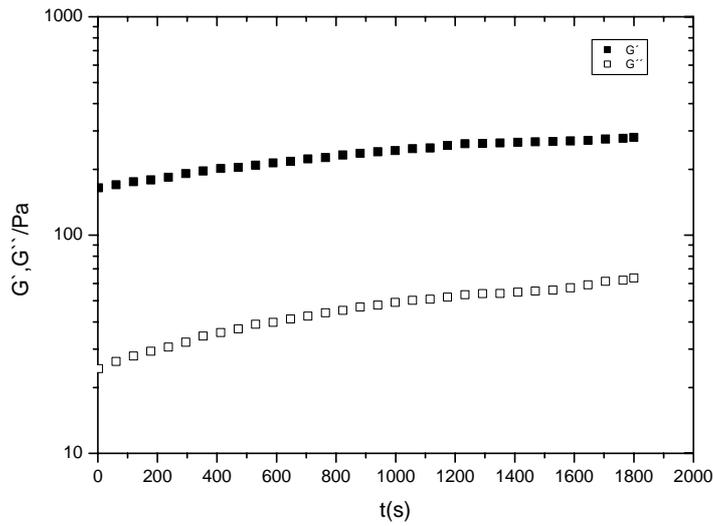


Fig. IV-2.1. Barridos de tiempo para el estudio del secado de las muestras sin utilizar fluido de sellado. Amplitud del esfuerzo: 0,7 Pa. Frecuencia: 1 Hz. Temperatura: 25°C

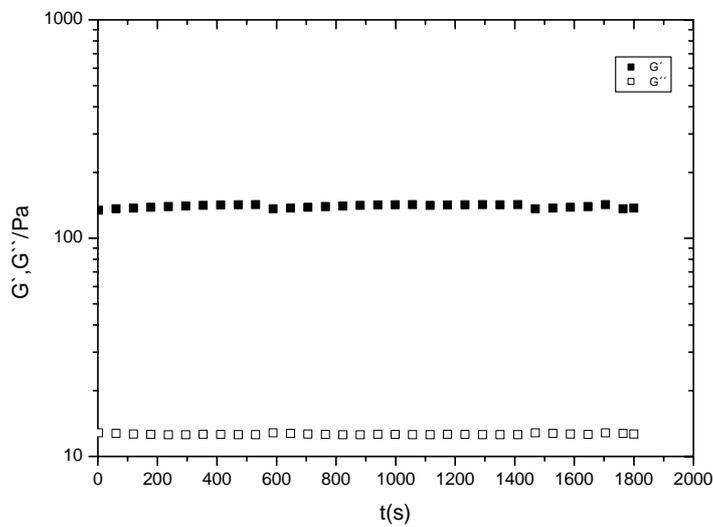


Fig. IV-2.2. Barridos de tiempo para el estudio del secado de las muestras empleando aceite de vaselina. Amplitud del esfuerzo: 0,7 Pa. Frecuencia: 1 Hz. Temperatura: 25°C

IV.2.1.2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal: barridos de esfuerzo.

Para localizar los valores de la amplitud máxima de la función sinusoidal del esfuerzo de cizalla aplicado que garantiza un comportamiento viscoelástico lineal se ha realizado un barrido de esfuerzos a la frecuencia fijada de 1 Hz.

Existen diferentes métodos para determinar el intervalo viscoelástico lineal. Un primer método se basa en realizar barridos de frecuencias en sentido ascendente y descendente, a un esfuerzo de cizalla fijado. Si los valores de las funciones viscoelásticas dinámicas a cada frecuencia son equivalentes, tanto en la rampa de subida como en la de descenso de la frecuencia, se estará en el dominio viscoelástico lineal. Este método tiene el inconveniente de que se puede duplicar el tiempo empleado en determinar un barrido de frecuencias, lo cual es desaconsejable para muestras que se deterioran con el tiempo. En cualquier caso, la determinación de la extensión máxima de la zona viscoelástica lineal implica repetir el procedimiento anterior para valores crecientes del esfuerzo de cizalla. Es pues, un método exhaustivo pero implica una gran inversión de tiempo.

Un segundo método, ampliamente utilizado, consiste en realizar barridos de esfuerzo de cizalla a una frecuencia fijada; generalmente se escoge una frecuencia intermedia del intervalo posible, por ejemplo 1 Hz. Se representa una o varias funciones viscoelásticas dinámicas frente al esfuerzo de cizalla. El intervalo de esfuerzos de cizalla en los que la función viscoelástica se mantiene esencialmente constante delimita la región viscoelástica lineal. Las funciones viscoelásticas que se suelen emplear son: el módulo complejo, G^* , la viscosidad compleja, η^* , la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, y los módulos de almacenamiento y pérdidas, G' y G'' .

El criterio de G' y G'' resulta ser más conveniente que el resto ya que las demás funciones viscoelásticas contemplan simultáneamente la influencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas de tal modo que puede tener lugar una

compensación de valores de G' y G'' y proporcionar intervalos superiores al real.

Por este motivo, y aún cuando siempre se trabaja por debajo del límite superior del intervalo viscoelástico lineal, se ha elegido el criterio de G' y G'' como el más conveniente.

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras IV-2.3 y IV-2.4, donde se representan el módulo de almacenamiento (G') y el de pérdidas (G'') frente al esfuerzo de cizalla para todos los sistemas binarios tensioactivo/agua con ambos tipos de tensioactivos. Como se puede observar en dichas figuras, la forma en que G'' sale generalmente del intervalo viscoelástico lineal presenta la peculiaridad de sufrir un ligero aumento con el esfuerzo de cizalla seguido de un acusado descenso [Tadros, 1990; Partal, 1995].

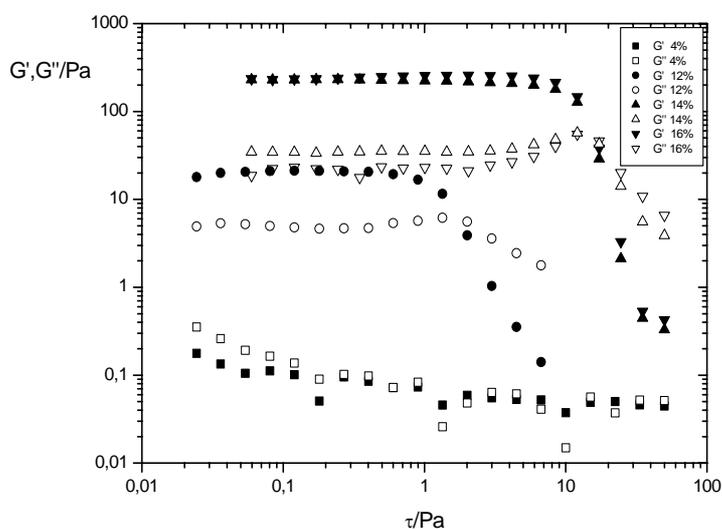


Fig. IV-2.3. Barridos de esfuerzo para sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

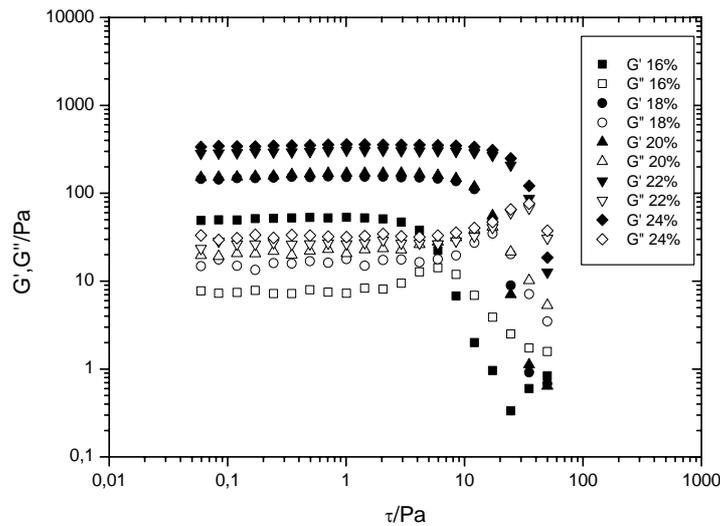


Fig. IV-2.4. Barridos de esfuerzo para sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

En la figura IV-2.3 se observa que el sistema formulado con 4% de activos de tensioactivo T_1 está fuera del intervalo viscoelástico lineal para el esfuerzo mínimo permitido por el reómetro, por lo que se puede concluir que este sistema no presenta viscoelasticidad significativa. Los barridos de esfuerzos de los sistemas con 14% y 16% de activos muestran un mejor comportamiento del carácter sólido respecto a la destrucción estructural por cizalla que el de 12% de activos. Igualmente, en la figura IV-2.4 se observa la misma diferencia entre el sistema con 16% de activos de tensioactivo T_2 y los demás sistemas formulados con este tensioactivo.

En todos los sistemas, no sólo G' descende con el esfuerzo de cizalla al salir de la zona de comportamiento viscoelástico lineal sino que también G'' descende. Sin embargo, analizando con más detalle los resultados, se observa en los sistemas formulados con T_1 y el sistema con 16% de activos de tensioactivo T_2 , que si bien a esfuerzos bajos G' es mayor que G'' , la pendiente

de caída de G' es mucho mayor que la de G'' , siendo progresivamente más pequeña G' en relación a G'' . Es decir, la aplicación de cizalla fuera de la zona lineal causa la práctica desaparición de la componente elástica [Alfaro, 1997].

El esfuerzo crítico a partir del cual las funciones viscoelásticas dependen del valor de dicho esfuerzo, relacionado con una destrucción de la estructura del sistema, se ha calculado a partir de la representación de la deformación frente al esfuerzo, y posteriormente se ajustaron los primeros puntos a una línea recta ($R^2=0,999$); el primer punto que se desvía de este ajuste fue el que proporcionó los valores τ_c y γ_c (figura IV-2.5) [Miranda, 1998].

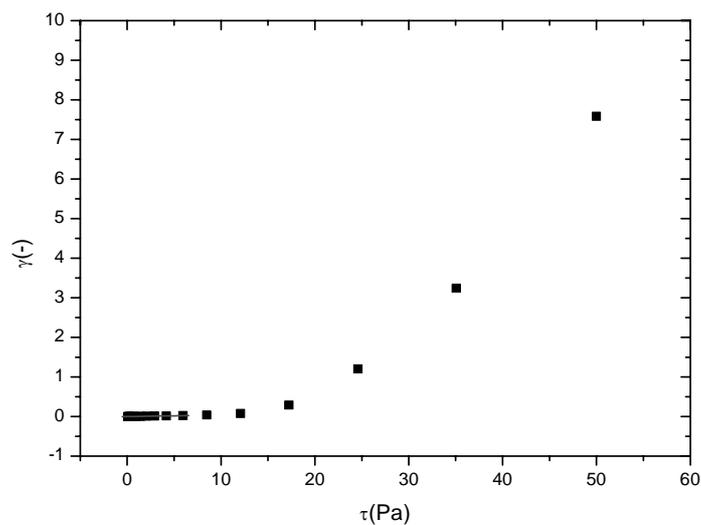


Fig. IV-2.5. Cálculo de τ_c y γ_c . Sistema A-16% activos (Tensioactivo T₁).

En las tablas IV-2.1 y IV-2.2 se detallan los valores correspondientes de τ_c y γ_c para los sistemas formulados con tensioactivo T₁ y T₂ respectivamente, calculados por el método descrito anteriormente.

Tabla IV-2.1. Valores de τ_c y γ_c . Sistemas formulados con tensioactivo T₁.

SISTEMA A	τ_c (Pa)	γ_c (-)
12% activos	0,90	0,05
14% activos	5,95	0,03
16% activos	8,48	0,04

Tabla IV-2.2. Valores de τ_c y γ_c . Sistemas formulados con tensioactivo T₂.

SISTEMA A	τ_c (Pa)	γ_c (-)
16% activos	2,92	0,06
18% activos	8,48	0,06
20% activos	12,4	0,06
22% activos	14,2	0,06
24% activos	17,2	0,06

Puede comprobarse como a medida que la concentración de ambos tensioactivos aumenta, el esfuerzo necesario para salir de la región viscoelástica lineal, esfuerzo crítico, es mayor, es decir, los sistemas más concentrados presentan un carácter sólido más acusado en tanto en cuanto son más resistentes a la destrucción estructural por cizalla. Sin embargo, no parece que exista ninguna tendencia con la deformación crítica.

Si se comparan los valores de esfuerzo crítico para los sistemas con 16% de activos de ambos tensioactivo, se puede apreciar que a igual concentración de activos con tensioactivos distintos, el esfuerzo crítico es mayor en el caso del sistema formulado con T₂. Esto es debido a que este tensioactivo lleva incorporado un aditivo que permite obtener dispersiones acuosas menos viscosas a mayores concentraciones de tensioactivo.

IV.2.1.3. Barridos de frecuencias.

En las figuras IV-2.6 y IV-2.7 se presentan los valores de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') frente a la frecuencia para sistemas binarios tensioactivo-agua con ambos tipos de tensioactivos estudiados.

La dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia para los sistemas formulados con tensioactivo T₁ se presentan en la figura IV-2.6. Como se puede observar esta dependencia es propia de sistemas muy estructurados en los que G' presenta valores muy superiores a los G'' . A las frecuencias más bajas se puede observar la zona plateau del espectro mecánico, con un mínimo en G'' que se corresponde con valores de G' esencialmente constantes. A partir de la frecuencia que localiza el mínimo de G'' , aumentan los valores tanto de G' como de G'' , de forma más pronunciada para esta última. Esta frecuencia crítica localiza el inicio de la zona de transición [Collyer y Clegg, 1988]. Este tipo de comportamiento es típico de un pseudo-gel o del tipo gel débil [Richardson y Ross-Murphy, 1981a, 1981b; Hoffmann, 1994c]. No se observa tendencia alguna a que los valores de G' y G'' se crucen a baja frecuencia por lo que la zona terminal debe estar muy alejada de 0,01 Hz.

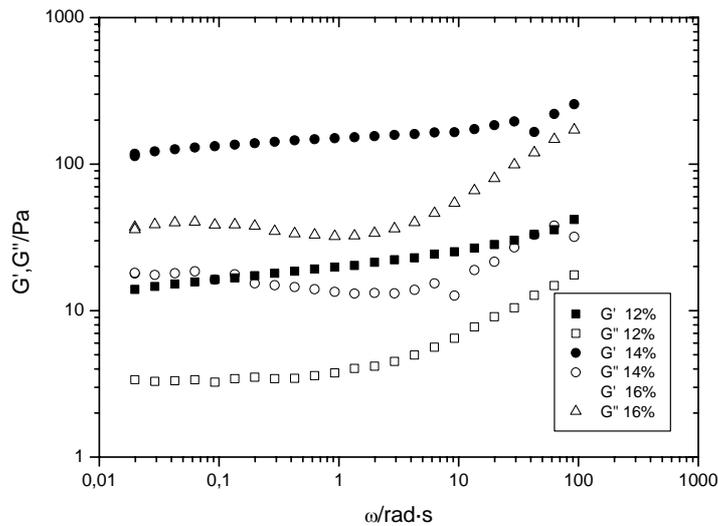


Fig. IV-2.6. Barridos de frecuencia para sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

Si se comparan los espectros mecánicos para los distintos sistemas con diferentes concentraciones de tensioactivo T_1 se observa que la dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas respecto a la frecuencia depende, en gran medida de la concentración de tensioactivo en el sistema. Téngase en cuenta que para los sistemas que contienen concentraciones más bajas, se produce un substancial descenso tanto de G' como de G'' . Se produce por tanto un descenso de estructuración [Ferry, 1980], es decir de interacciones entre los distintos agregados que conforman la estructura de los sistemas. En definitiva, un aumento de la concentración de tensioactivo provoca un claro incremento de G' y G'' , es decir, se produce un aumento del grado de estructuración con la concentración de tensioactivo.

Para los sistemas formulados con tensioactivo T_2 se observa un comportamiento ligeramente diferente al que presentaban los sistemas

formulados con tensioactivo T_1 con respecto a la dependencia del módulo de almacenamiento con la frecuencia. La pendiente de la línea correspondiente a la representación doblemente logarítmica de G' frente a la frecuencia disminuye buscando un valor nulo. Es decir, la componente elástica, G' , es prácticamente independiente de la frecuencia. Sin embargo, la dependencia de G'' con la frecuencia es similar a la de los sistemas con tensioactivo T_1 , aparece la zona “plateau” con un mínimo en G'' , típico de un gel débil o pseudogel.

La región de la zona “plateau” ha sido ampliamente descrita en reología de polímeros en término de un entramado reticular entre cadenas poliméricas en el cual el movimiento de las moléculas está obligado por las moléculas vecinas [Ferry, 1980; Wu, 1989]. Este fenómeno a gran escala ha sido además encontrado para disoluciones de micelas cilíndricas [Hoffmann, 1994d] y para cristales líquidos laminares en forma de capas extendidas o vesículas. [Lauger y col., 1996]

Un aumento de la concentración de tensioactivo T_2 provoca un claro incremento de G'' . La situación con respecto a G' es un poco más complicada ya que aunque existe una tendencia a aumentar, hay muy pocas diferencias entre los valores de G' para el sistema con 18% de activos y 20% de activos. Lo mismo ocurre en los sistemas con 22% y 24% de activos. A pesar de las pequeñas diferencias observadas, parece ser que se produce un aumento del grado de estructuración con la concentración de tensioactivo.

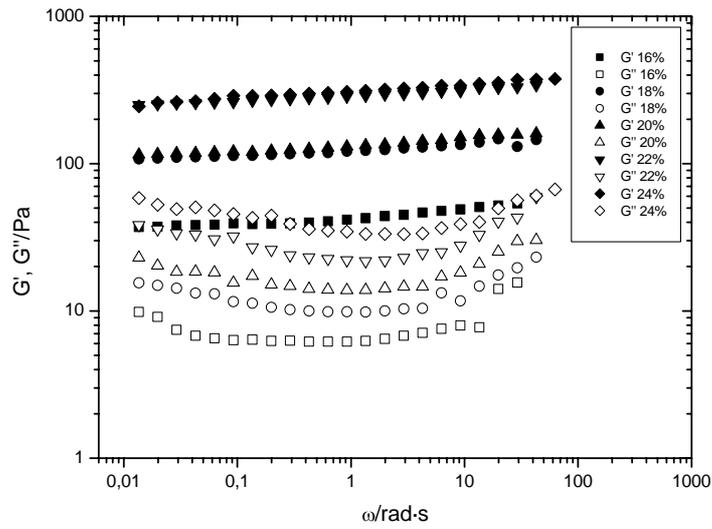


Fig. IV-2.7. Barridos de frecuencia para sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

La existencia de la zona “plateau” se puede observar con más claridad en las representaciones de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia, en las que se observa la aparición de un mínimo (figuras IV-2.8 y IV-2.9).

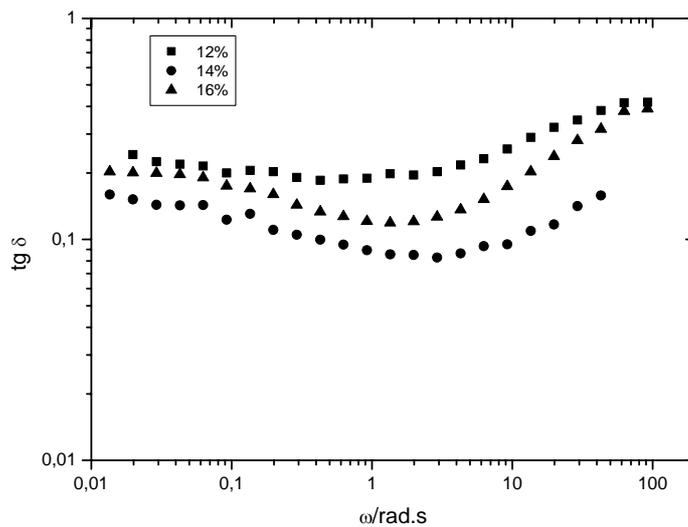


Fig. IV-2.8. Valores de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia para sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

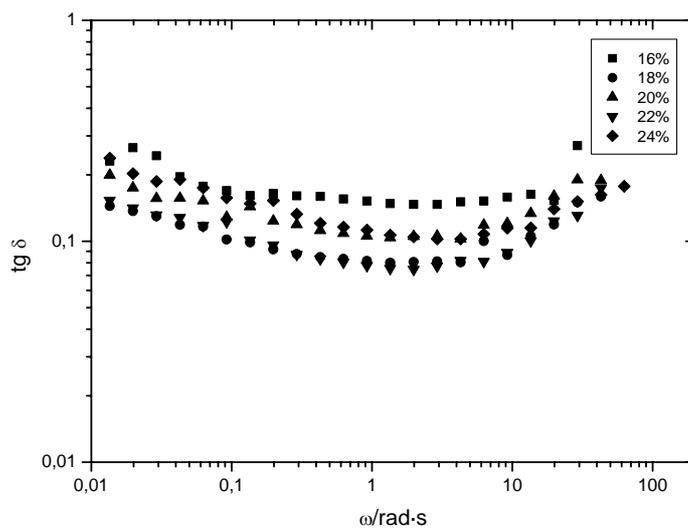


Fig. IV-2.9. Valores de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia para sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

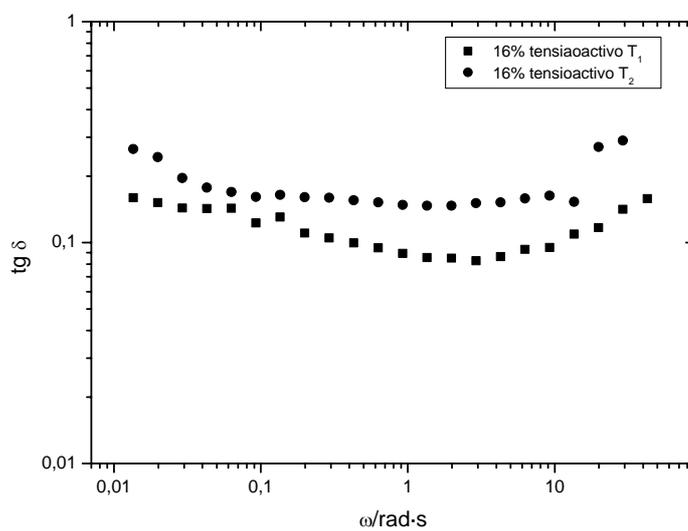


Fig. IV-2.10. Valores de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia para sistemas con 16% de activos formulados con tensioactivos T_1 y T_2 .

En la figura IV-2.10 se comparan los valores de la tangente de pérdidas para dos sistemas con la misma concentración de activos de ambos tensioactivos (T_1 y T_2). Se puede apreciar que el valor de la tangente de pérdidas en todo el intervalo de frecuencias es menor para el sistema formulado con tensioactivo T_1 , lo que implica una mayor relación componente elástica/componente viscosa, es decir es un sistema más estructurado que el formulado con el tensioactivo T_2 . Este hecho se explica por la incorporación en el tensioactivo T_2 de un aditivo que permite obtener dispersiones menos viscosas.

La existencia de una zona “plateau” permite obtener el valor del módulo “plateau”, G_N^0 , que de forma aproximada puede obtenerse a partir del valor de G' correspondiente al mínimo de G'' [Wu, 1989; Arrendt y col., 1994]. Lamentablemente, la determinación de G_N^0 por este método irá acompañada de un error considerable en las condiciones experimentales. Sin embargo si se representan los valores de la tangente de pérdidas ($\text{tg}\delta$), se observa un valor mínimo que también corresponde a la zona “plateau” y que resulta mucho mejor definido que el procedente de G'' (figuras. IV-2.8 IV-2.9).

$$G_N^0 = [G']_{\text{tg}\delta \rightarrow \text{mínimo}} \quad (\text{IV.2.1})$$

El parámetro G_N^0 , relacionado en reología de polímeros con parámetros estructurales [Ferry, 1980; De Rosa y Winter, 1994], permite obtener una curva que incluye los valores reducidos de los módulos de almacenamiento y pérdidas (G'/G_N^0 , G''/G_N^0) (figuras. IV-2.11 a IV-2.16). En estas representaciones podemos comprobar que, para los sistemas formulados con tensioactivo T_1 y sobre todo a altas frecuencias, los valores de G' no se superponen. Esto es debido a la no existencia de una zona de valores constantes de G' al aumentar la

frecuencia, como se podía observar en la representación de los correspondientes barridos de frecuencias (figura IV.2.6). Sin embargo, para los sistemas formulados con tensioactivo T₂, los valores de G' prácticamente se superponen debido a que la componente elástica, G', es prácticamente independiente de la frecuencia en estos casos. En general la superposición de valores de G'' es peor a la encontrada para G'.

G_N^0 es interesante para comparar mediante un solo parámetro las diferencias de niveles de valores de G' de los sistemas. Los valores del módulo plateau de los sistemas formulados con ambos tipos de tensioactivos se representan en las figuras IV-2.17 y IV-2.18 en función de la concentración de tensioactivo. En todos los casos, el módulo "plateau", G_N^0 , aumenta con la concentración de tensioactivo.

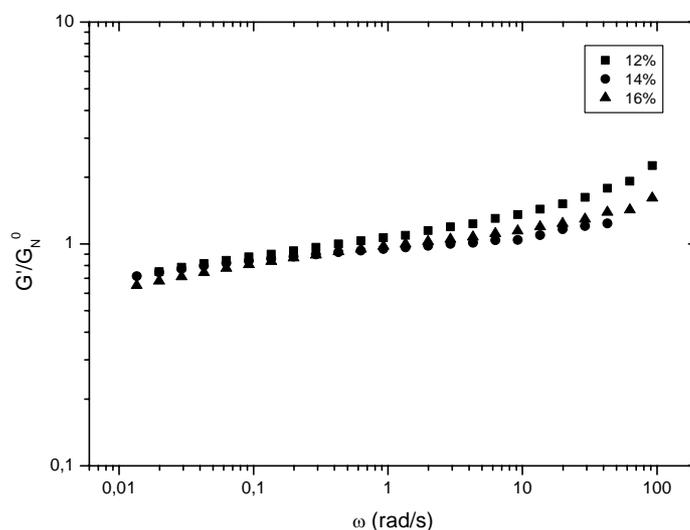


Fig. IV-2.11. Módulo reducido obtenido para sistemas formulados con tensioactivo T₁.

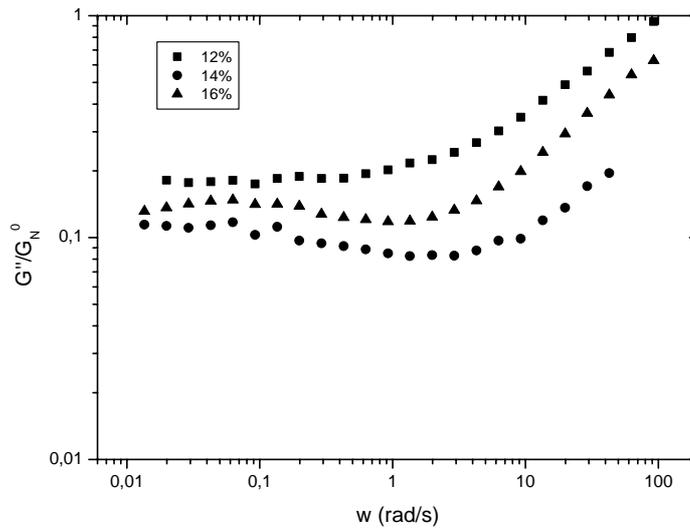


Fig. IV-2.12. Módulo reducido obtenido para sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

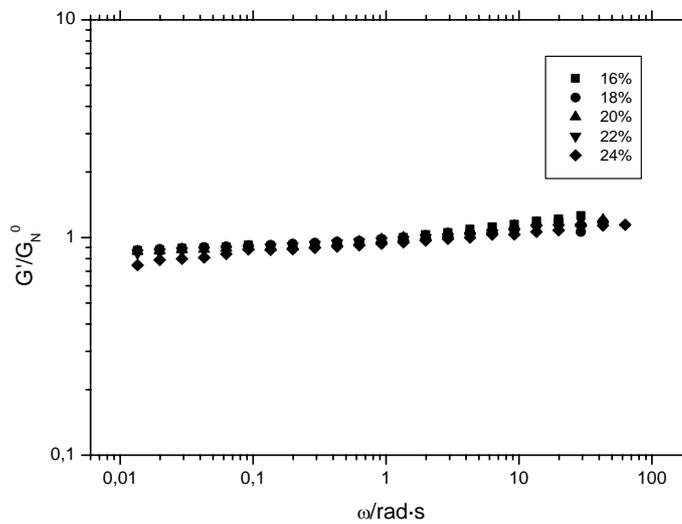


Fig. IV-2.13. Módulo reducido obtenido para sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

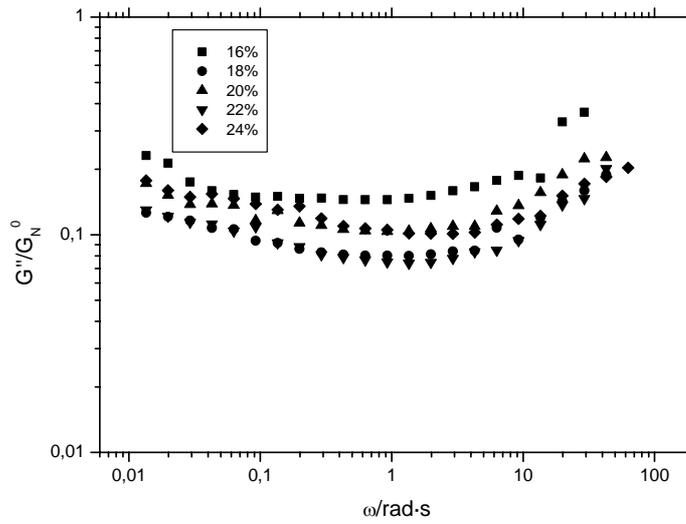


Fig. IV-2.14. Módulo reducido obtenido para sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

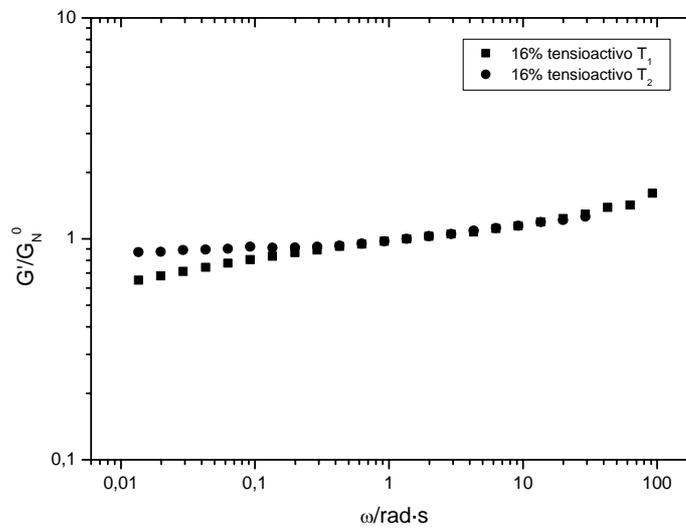


Fig. IV-2.15. Módulo reducido obtenido para sistemas con 16% de activos formulados con tensioactivos T_1 y T_2 .

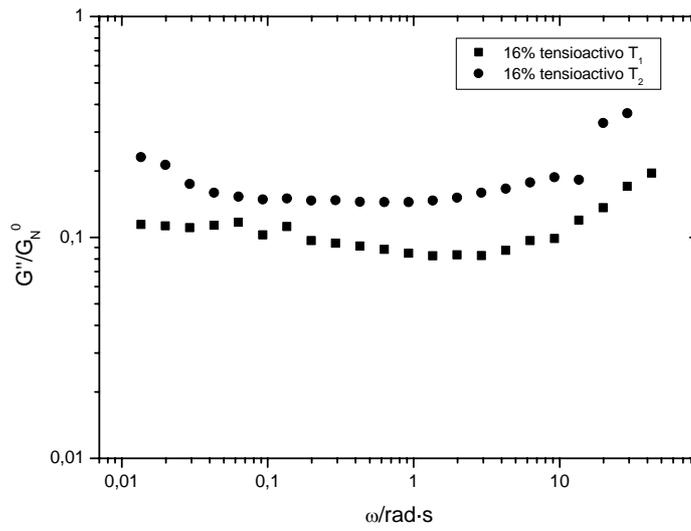


Fig. IV-2.16. Módulo reducido obtenido para sistemas con 16% de activos formulados con tensioactivos T₁ y T₂.

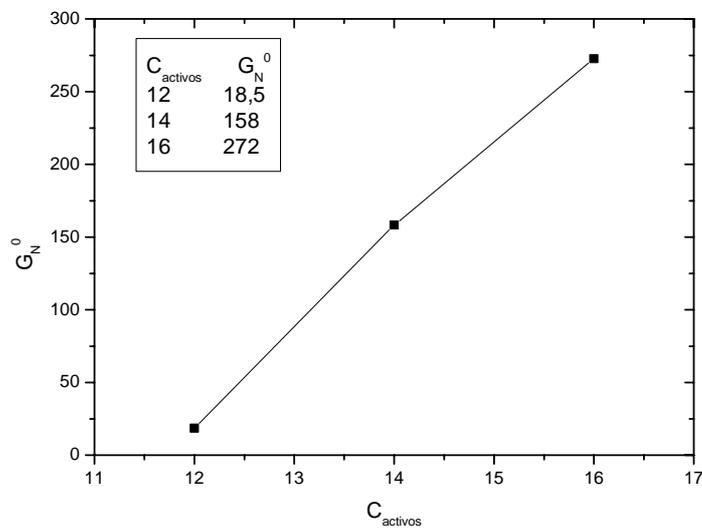


Fig. IV-2.17. Valores del módulo plateau para sistemas formulados con tensioactivo T₁.

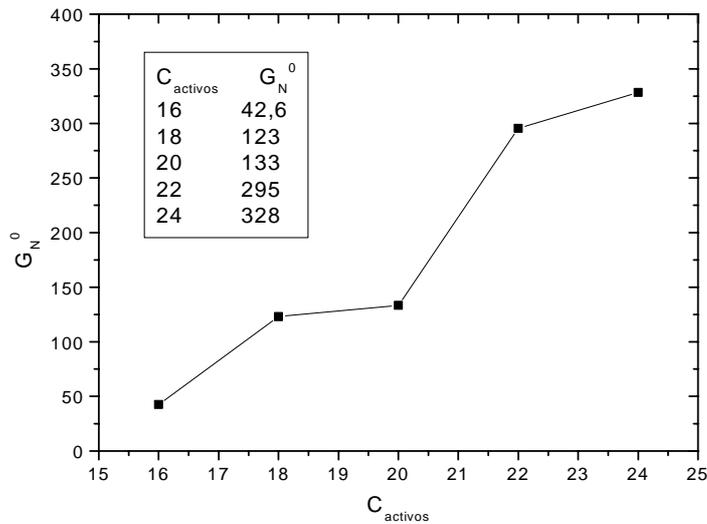


Fig. IV-2.18. Valores del módulo plateau para sistemas formulados con tensioactivo T₂.

IV.2.2. Espectros de relajación.

La conversión de resultados viscoelásticos dinámicos en término del espectro de relajación permite interpretar las propiedades viscoelásticas en el dominio del tiempo en lugar del de la frecuencia.

Como se ha discutido en la sección de antecedentes bibliográficos, el modelo de Maxwell generalizado implica un conjunto discreto de tiempos de relajación. De hecho, el módulo de relajación se puede expresar como:

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp(-t/\lambda_i) \quad (\text{IV.2.2.})$$

G_i puede ser considerado como la densidad de los elementos de relajación de la forma $\exp(-t/\lambda_i)$ que conforman los valores del módulo de relajación, $G(t)$. Un conjunto de parejas G_i - λ_i define lo que se denomina un espectro discreto de

tiempos de relajación, $H(\lambda)$. Esta misma información se puede obtener de la aplicación del modelo de Maxwell generalizado a ensayos oscilatorios de baja amplitud. La mayor precisión de los resultados oscilatorios y facilidad para trabajar en condiciones viscoelásticas lineales, hacen que sean más recomendable la determinación del espectro de relajación a partir de datos en cizalla oscilatoria que de ensayos directos de relajación del esfuerzo. Para ello se han propuesto diversos métodos a los que se hizo referencia en la sección de antecedentes bibliográficos.

En la presente memoria se han calculado los espectros de relajación mediante el método de regresión lineal iterativo desarrollado por Martínez Boza (1996). Este método consiste en seleccionar N valores de λ_i distribuidos regularmente, en escala logarítmica, en el intervalo experimental de frecuencias. A continuación, se repite el procedimiento para otro conjunto de N valores de λ_i desplazados respecto a los anteriores. El procedimiento se repite un total de Q veces, consiguiéndose una distribución de Q espectros con N valores de λ_i desplazados. El espectro final es el resultante de promediar los Q espectros, presentando un número $Q \times N$ tiempos de relajación y siendo capaz de recalcular la dependencia respecto a la frecuencia de G' y G'' .

En el espectro de relajación correspondiente a este tipo de sistemas pueden distinguirse como máximo tres zonas cuando éste se representa en escala doblemente logarítmica. Una primera zona correspondiente a bajos tiempos de relajación en la que el espectro disminuye de forma continua que corresponde a la zona de transición. Una segunda zona, correspondiente a la zona "plateau" a valores intermedios de tiempos de relajación, en la que el espectro o bien permanece prácticamente constante o bien aumenta con el tiempo de relajación. Finalmente, a partir de un determinado tiempo de relajación denominado tiempo de relajación terminal, el espectro vuelve a disminuir potencialmente (figura. IV-2.19). En ciertos casos, a tiempos superiores al de la zona plateau, aparece una

amplia zona denominada región pseudoterminal antes de alcanzar el inicio de la zona terminal propiamente dicha. Este tipo de comportamiento se ha encontrado en sistema con una alta polidispersidad de tamaños en sus unidades de flujo, como por ejemplo en ciertas emulsiones con una gran dispersión de tamaños de gota [Franco, 1995].

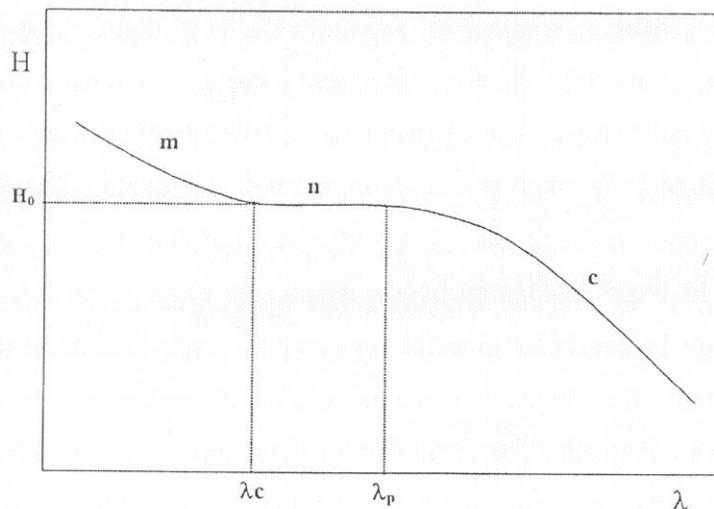


Figura IV-2.19. Representación típica de un espectro de relajación.

Los espectros de relajación se pueden ajustar a diversos modelos. De Rosa y Winter (1994) propusieron una expresión para $H(\lambda)$ que ajusta el amplio intervalo de tiempos que comprende la zona de transición, “plateau” y terminal (modelo BSW-CW) para fundidos de polímeros:

$$H(\lambda) = A \left[\left(\lambda / \lambda_c \right)^m + \left(\lambda / \lambda_p \right)^n \right] \quad \text{para } 0 < \lambda < \lambda_p \quad (\text{IV-2.3.})$$

$$H(\lambda) = A \left(\lambda / \lambda_p \right)^c \quad \text{para } \lambda_p < \lambda < \infty \quad (\text{IV-2.4.})$$

donde λ_c y λ_p son los tiempos para el inicio de las zonas “plateau” y terminal respectivamente; “m”, “n” y “c” son exponentes relacionados con las pendientes de las distintas zonas y “A” es una constante empírica.

Otra ecuación alternativa a la anterior que engloba las tres zonas previamente descritas es la ecuación de Madiedo (1996).

$$H(\lambda) = \frac{\alpha\lambda^m + \beta\lambda^n}{1 + (\lambda/\lambda_t)^p} \quad (\text{IV-2.5.})$$

donde m, n y p son las pendientes de cada una de las tres zonas que componen el espectro y λ_t es el tiempo de relajación pseudoterminal y α y β se definen de la forma siguiente:

$$\alpha = \frac{H_0 n}{(n - m)\lambda_0^m} \quad (\text{IV-2.6.})$$

$$\beta = \frac{H_0 m}{(m - n)\lambda_0^n} \quad (\text{IV-2.7.})$$

El parámetro H_0 viene dado por el valor que toma el espectro en el mínimo que separa la zona correspondiente a la caída inicial de la zona intermedia o bien por el valor constante que toma el mismo en la zona intermedia si dicho mínimo no existe. λ_0 es un tiempo de relajación crítico que define la transición entre la zona de caída inicial (transición) y la región intermedia (“plateau”).

Si algún espectro no presenta las tres zonas que describe este modelo los parámetros relacionados con esa o esas zonas aparecen degenerados [Reich, 1992]. Nótese que en este caso en que no exista la zona correspondiente a la caída a altos tiempos de relajación (zona de relajación terminal), la ecuación que

se aplicaría sería $H(\lambda) = \alpha\lambda^n + \beta\lambda^m$, similar a la del modelo BSW, donde $\alpha = A/(\lambda_c)^m$ y $\beta = A/(\lambda_p)^n$.

Para comprobar que el espectro tiene validez tanto cualitativa como cuantitativamente se han recalculado a partir de los valores de (G_i, λ_i) del espectro discreto, G' y G'' [Ferry, 1980], utilizando las ecuaciones correspondientes al modelo de Maxwell generalizado.

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \omega^2 \lambda_i^2 / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad (\text{IV-2.8.})$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \omega \lambda_i / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad (\text{IV-2.9.})$$

En las figuras IV-2.20 a IV-2.27 se muestran los resultados obtenidos poniéndose de manifiesto el alto grado de ajuste en el recálculo de las funciones viscoelásticas dinámicas con alguna excepción como el sistema con 16% de tensioactivo T_2 . En este caso el grado de ajuste en el recálculo no es tan bueno como en el resto de los sistemas. Sin embargo, se ha considerado puesto que en el resto de los sistemas el ajuste es satisfactorio.

En las tablas de IV-2.3 a IV-2.10 se presentan los valores correspondientes de G_i y λ_i para todos los sistemas anteriores.

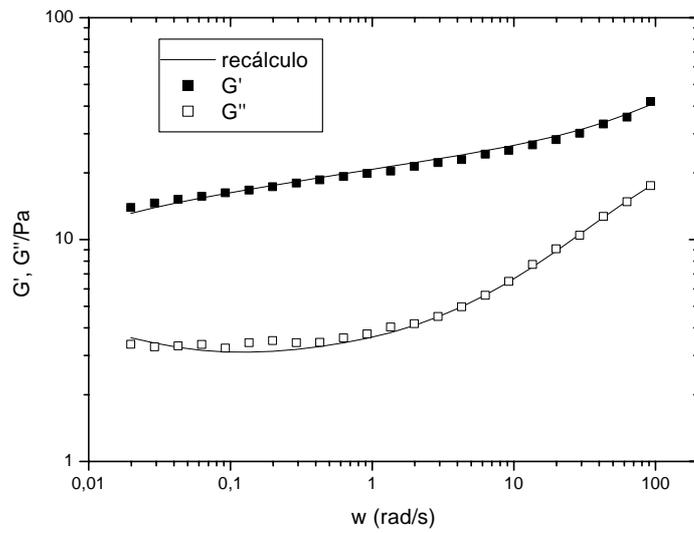


Fig. IV-2.20. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 12% de activos de tensioactivo T_1 .

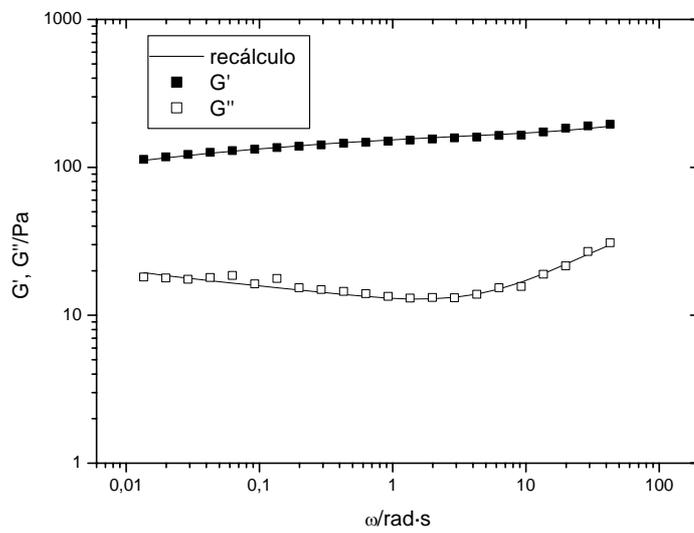


Fig. IV-2.21. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 14% de activos de tensioactivo T_1 .

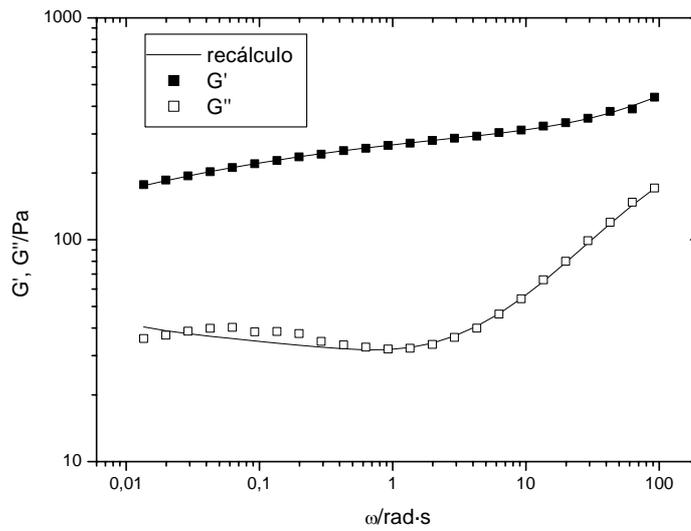


Fig. IV-2.22. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 16% de activos de tensioactivo T_1 .

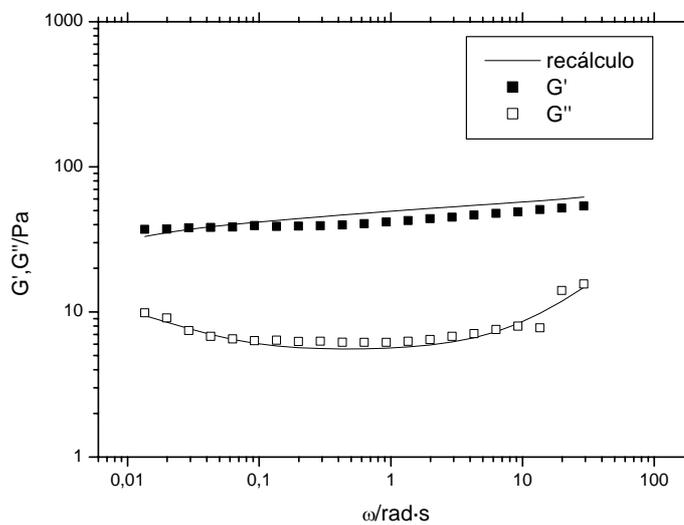


Fig. IV-2.23. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 16% de activos de tensioactivo T_2 .

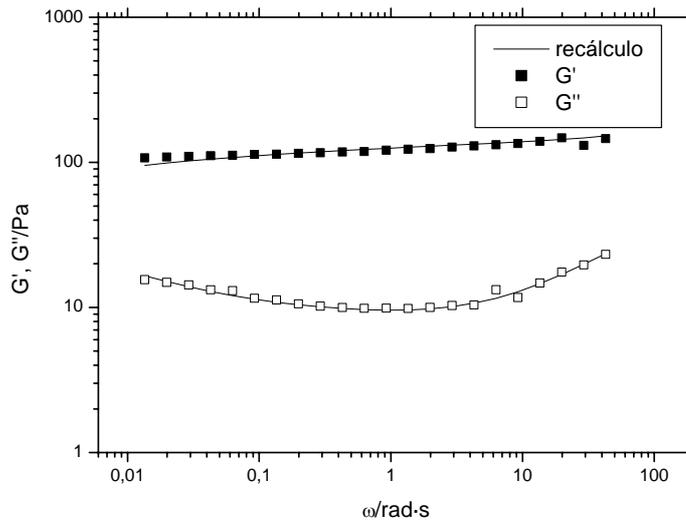


Fig. IV-2.24. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 18% de activos de tensioactivo T₂.

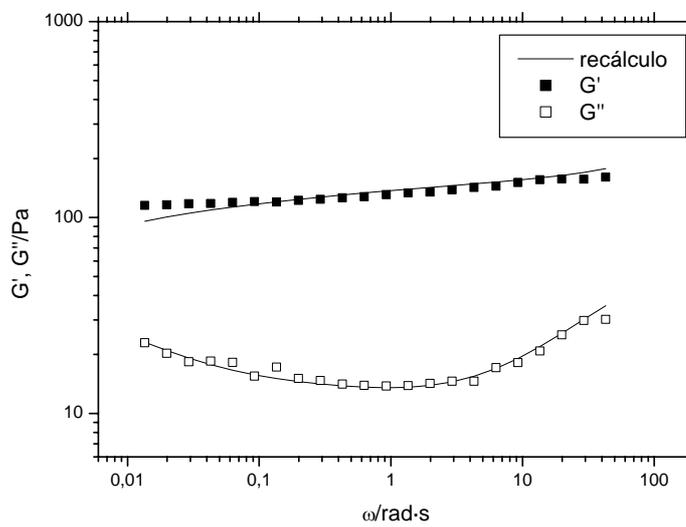


Fig. IV-2.25. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 20% de activos de tensioactivo T₂.

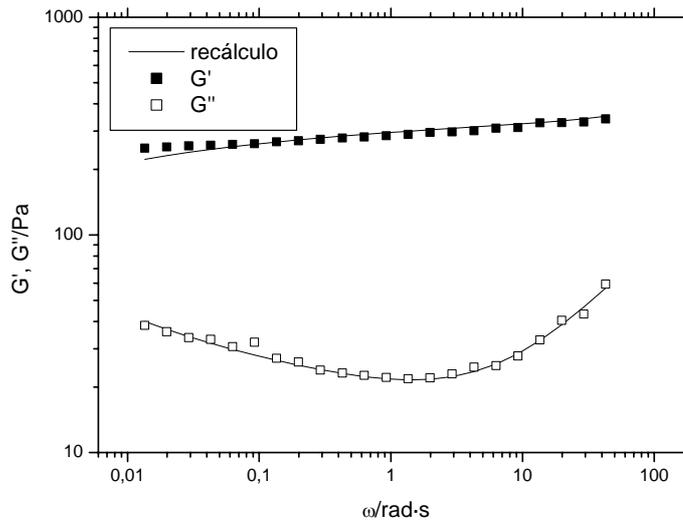


Fig. IV-2.26. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 22% de activos de tensioactivo T_2 .

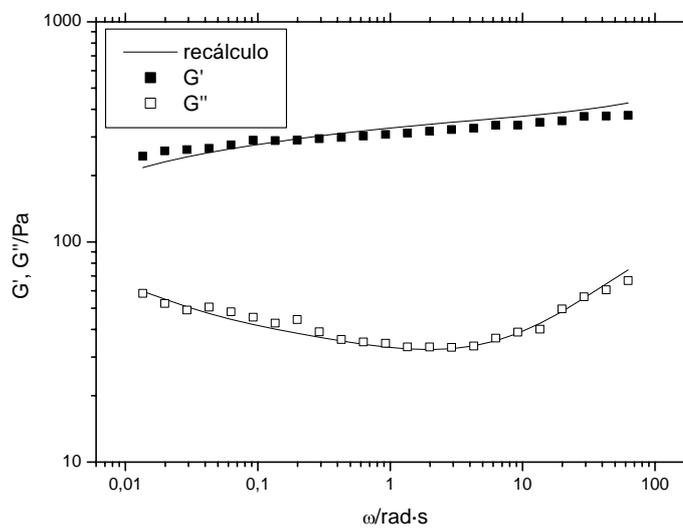


Fig. IV-2.27. Recálculo de los módulos de almacenamiento y pérdidas a partir del espectro de relajación para un sistema con 24% de activos de tensioactivo T_2 .

Sistemas binarios

Tabla. IV-2.3. Valores G_i y λ_i para el sistema 12% activos de tensioactivo T_1

λ_i (s)	G_i (Pa)
37,8549	1,3065
18,8476	1,2610
9,3840	1,2161
4,6722	1,2863
2,3262	1,3660
1,1582	1,4387
0,5767	1,4620
0,2871	1,6611
0,1429	1,9078
0,07118	2,2658
0,0355	2,9017
0,0176	5,6073
0,0088	7,5210
0,0044	11,1901
0,0022	17,6723
0,0010	26,1281

Tabla. IV-2.5. Valores G_i y λ_i para el sistema 16% activos de tensioactivo T_1

λ_i (s)	G_i (Pa)
48,1193	15,5656
23,5779	17,0078
11,5529	15,7886
5,6608	15,2472
2,7737	14,2752
1,3591	13,0619
0,6659	11,4130
0,3263	12,0898
0,1599	13,5849
0,0783	16,3404
0,0384	21,9165
0,0188	50,4464
0,0092	71,1789
0,0045	110,1478
0,0022	183,0942
0,0011	292,3181

Tabla. IV-2.4. Valores G_i y λ_i para el sistema 14% activos de tensioactivo T_1

λ_i (s)	G_i (Pa)
32,4651	7,9351
16,4246	6,9330
8,3094	6,6407
4,2039	6,3481
2,1268	5,8899
1,0760	4,9960
0,5444	4,7301
0,2754	4,5218
0,1393	4,4919
0,0705	4,9610
0,0357	9,7463
0,0180	12,636
0,0091	18,5298
0,0046	29,3025
0,0023	44,8989

Tabla. IV-2.6. Valores G_i y λ_i para el sistema 16% activos de tensioactivo T_2

λ_i (s)	G_i (Pa)
53,1043	3,2567
26,2767	2,7418
13,0020	2,1228
6,4335	2,2662
3,1834	2,3885
1,57524	2,4019
0,7794	2,3601
0,3857	2,3261
0,1908	2,2610
0,0944	2,2318
0,0467	2,4510
0,0231	2,6109
0,0114	9,1569
0,0057	14,6983
0,0028	24,8116
0,0014	44,5964

Tabla. IV-2.7. Valores G_i y λ_i para el sistema 18% activos de tensioactivo T₂

λ_i (s)	G_i (Pa)
414,8332	10,8063
228,6913	8,6005
126,0741	6,3533
69,5027	4,9342
38,3158	4,9543
21,1229	4,1787
11,6448	3,9197
6,41958	3,7882
3,5390	3,6441
1,9510	3,4363
1,0756	3,3490
0,5929	3,2285
0,3269	3,1502
0,1802	3,2544
0,0993	3,4033
0,0548	3,8927
0,0302	5,4119
0,0167	9,1627
0,0092	10,4849
0,0051	18,7468
0,0028	26,1007
0,0015	27,9523

Tabla. IV-2.8. Valores G_i y λ_i para el sistema 20% activos de tensioactivo T₂

λ_i (s)	G_i (Pa)
14,8332	16,4215
228,6913	12,5553
126,0741	9,2778
69,5027	7,3230
38,3158	6,1703
21,1229	5,5587
11,6448	5,4116
6,4196	5,3533
3,5390	5,1469
1,9510	4,9040
1,0756	4,6949
0,5929	4,4734
0,3269	4,3121
0,1802	4,4864
0,0993	4,9213
0,0548	5,8767
0,0302	8,5897
0,0166	15,8214
0,0092	23,5394
0,0051	25,9328
0,0028	34,3601

Tabla. IV-2.9. Valores G_i y λ_i para el sistema 22% activos de tensioactivo T_2

λ_i (s)	G_i (Pa)
414,8332	24,9340
228,6913	20,5726
126,0741	15,6190
69,5027	12,2966
38,3158	12,5166
21,1229	10,7194
11,6448	10,0191
6,4196	9,3914
3,5390	8,7233
1,9510	7,9333
1,0756	7,4364
0,5929	6,9824
0,3269	6,7479
0,1802	6,8248
0,0993	6,9725
0,0548	8,0172
0,0302	10,8993
0,0166	16,7337
0,0092	14,8922
0,0051	46,6985
0,0028	67,7148
0,0015	85,4051

Tabla. IV-2.10. Valores G_i y λ_i para el sistema 24% activos de tensioactivo T_2

λ_i (s)	G_i (Pa)
383,1702	40,7425
208,4591	31,3979
113,4097	23,7522
61,6992	19,5937
33,5667	16,9593
18,2616	15,6366
9,9350	15,2562
5,4050	14,7578
2,9405	13,6552
1,5998	12,5936
0,8703	11,6942
0,4735	10,8591
0,2576	10,3524
0,1401	10,7331
0,0762	11,4436
0,0415	13,3458
0,0226	18,8198
0,0123	32,9228
0,0067	43,6116
0,0036	54,3761
0,0020	72,2270

Los espectros normalizados calculados a partir del método de regresión lineal iterativo se presentan en las figuras IV-2.28 y IV-2.29. Junto a los espectros se muestra el ajuste correspondiente a la ecuación BSW, resultando ser muy satisfactorio en todos los casos. Los parámetros de dicho ajuste se presentan en las tablas IV-3.11 y IV-3.12.

Los espectros discretos resultantes se encuentran en la zona de transición y plateau, lejos de la zona terminal. Por esto, los espectros han sido ajustados a dicho modelo.

Como se observa, el modelo se puede expresar estableciendo una proporcionalidad directa entre el valor del espectro y el módulo “plateau”.

$$H(\lambda) = nG_N^0 \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^{-m} + \left(\frac{\lambda}{\lambda_p} \right)^n \right] \quad (\text{IV-2.10.})$$

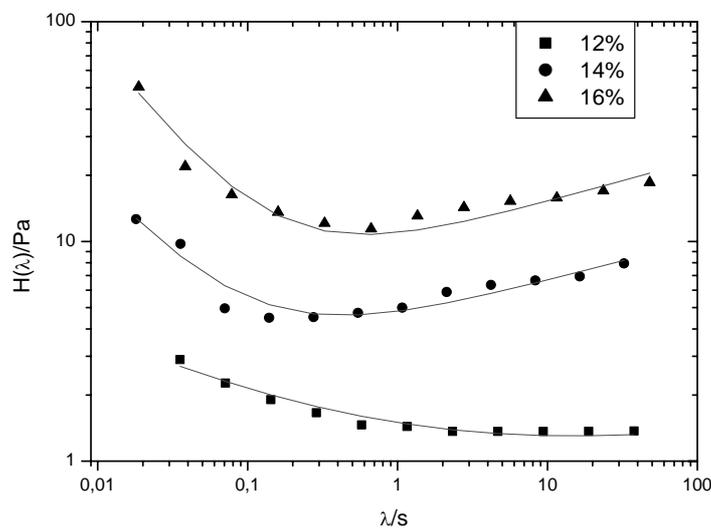


Fig. IV-2.28. Espectro de relajación y ajuste del mismo para los sistemas con tensoactivo T_1 .

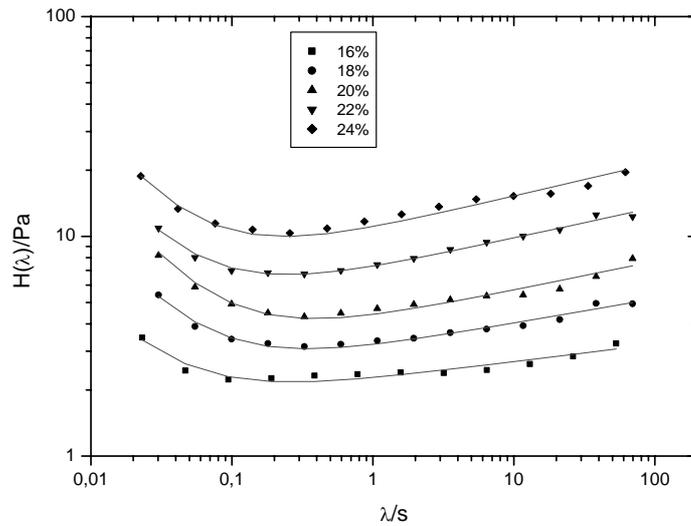


Fig. IV-2.29. Espectro de relajación y ajuste del mismo para los sistemas con tensioactivo T_2 .

Tabla IV-3.11. Parámetros de ajuste correspondientes a la ecuación BSW. Sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

sistema	G_N^0 (Pa)	λ_c (s)	m	n
12% activos	18,59	0,092	0,32	0,10
14% activos	158,3	0,005	0,9	0,18
16% activos	272,6	0,015	0,92	0,19

Tabla IV-3.12. Parámetros de ajuste correspondientes a la ecuación BSW. Sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

sistema	G_N^0 (Pa)	λ_c (s)	m	n
16% activos	42,65	0,010	0,953	0,08
18% activos	123,1	0,007	0,953	0,11
20% activos	133,4	0,009	0,954	0,13
22% activos	295,4	0,004	0,954	0,14
24% activos	328,5	0,005	0,960	0,15

Puede deducirse de los valores de estos parámetros que los resultados experimentales corresponden claramente a la zona plateau del espectro de relajación. Así, los valores de λ_c son claramente inferiores al tiempo de relajación mínimo experimental y los valores de λ_p no han sido tabulados, puesto que son valores extrapolados y de escasa significación.

Se puede deducir, por tanto que el comportamiento viscoelástico de estos sistemas se encuentra bastante alejado de la zona terminal.

Tanto las pendientes de la zona de transición como de la zona “plateau” tienden a aumentar para los sistemas que presentan mayores módulos “plateau”, es decir para los sistemas con mayores concentraciones de tensioactivo. Esto indica un mayor grado de estructuración en los sistemas con mayor concentración de tensioactivo.

IV.2.3. Curvas de viscosidad.

En este apartado se estudia la influencia de la variable concentración de tensioactivo sobre la viscosidad en estado estacionario de los sistemas binarios tensioactivo/agua formulados con el tensioactivo comercial T_1 y los formulados con el tensioactivo comercial T_2 .

En las figuras IV-2.30 y IV-2.31 se comparan las curvas de viscosidad para distintas concentraciones de los sistemas formulados con cada uno de los tensioactivos mencionados.

Se observa en ambas figuras que al aumentar la concentración de tensioactivo se incrementa la viscosidad en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado. Este hecho es más notorio en los sistemas formulados con tensioactivo T_1 . En cambio, para los sistemas formulados con tensioactivo T_2 , a concentraciones mayores al 18% de activos, el aumento de viscosidad con la

concentración es menos acusado. Estos resultados son coherentes con la discusión realizada sobre los datos de G' y G'' obtenidos en los ensayos oscilatorios. Es importante destacar que el sistema con 18% de activos presenta valores de viscosidad superiores a los del sistema con 20% de activos, en la mayoría del intervalo de velocidades de cizalla estudiado, sin embargo se produce un cruce entre ambos a bajas velocidades de cizalla.

El aumento de viscosidad con la concentración del tensioactivo puede ser debido a la presencia de un mayor número de agregados micelares, que favorece las interacciones entre ellos y por tanto, refuerza la red micelar y aumenta la viscosidad del sistema.

Todos los sistemas estudiados muestran un comportamiento pseudoplástico en un amplio intervalo de velocidades de cizalla, exceptuando el de menor concentración (4% activos de tensioactivo T_1) que presenta un comportamiento newtoniano debido posiblemente a la falta de estructuración o de interacciones entre los agregados micelares. Así, los sistemas con comportamiento pseudoplástico presentan curvas de viscosidad con un descenso potencial de la viscosidad a las velocidades de cizalla más bajas seguido por una tendencia a alcanzar una viscosidad constante a altas velocidades de cizalla, η_∞ . El modelo de Sisko ha servido para correlacionar este tipo de comportamiento reológico, siendo el coeficiente de determinación, $R^2 > 0,999$, en todos los casos.

$$\eta = \eta_\infty + k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{IV-2.11.})$$

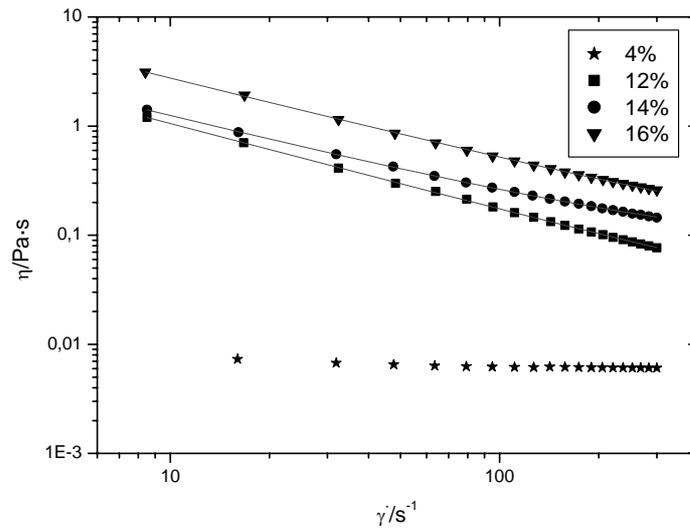


Fig. IV-2.30. Curvas de viscosidad para los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

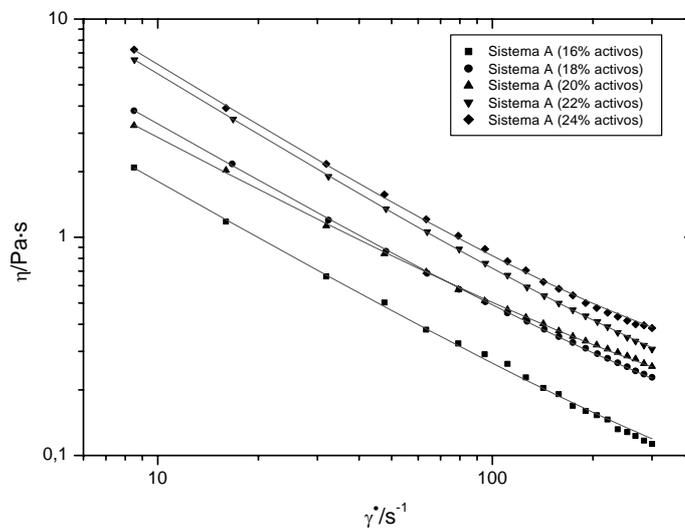


Fig. IV-2.31. Curvas de viscosidad para los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

La discusión de los resultados reológicos se realizará teniendo en cuenta la influencia de la variable considerada, concentración de activos, sobre los siguientes parámetros: η_{∞} , η_{10} , η_{100} y n , donde η_{10} es la viscosidad aparente a 10 s^{-1} , η_{100} es la viscosidad aparente a 100 s^{-1} obtenidas en el modelo de Sisko. El parámetro η_{10} y η_{100} se representan en las figuras IV-2.32 y IV-2.33 frente a la concentración de activos. Como se puede observar existe una tendencia a aumentar los valores de viscosidad, η_{100} y η_{10} , con la concentración de ambos tensioactivos. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esto no ocurre con el sistema que contiene 20% de activos de tensioactivo T₂.

Tabla IV-2.13. Parámetros del modelo de Sisko para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

% activos	$\eta_{100}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_{\infty}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$K(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n
12%	0,174	1,054	0,008	6,60	0,20
14%	0,268	1,266	0,058	6,95	0,24
16%	0,518	2,752	0,048	15,56	0,24

Tabla IV-2.14. Parámetros del modelo de Sisko para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

% activos	$\eta_{100}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_{\infty}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$k(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n
16%	0,262	1,793	0,029	13,38	0,12
18%	0,494	3,324	0,064	24,73	0,12
20%	0,511	2,868	0,086	18,55	0,18
22%	0,721	5,608	0,087	48,09	0,06
24%	0,838	6,269	0,152	54,52	0,05

La pendiente de la caída de la zona potencial, n-1, no está influida por la composición tanto para los sistemas formulados con tensioactivo T₁ como los formulados con T₂.

Respecto al parámetro η_{∞} de la ecuación de Sisko, hay que señalar que dicho parámetro muestra una tendencia a aumentar con la concentración de tensioactivo.

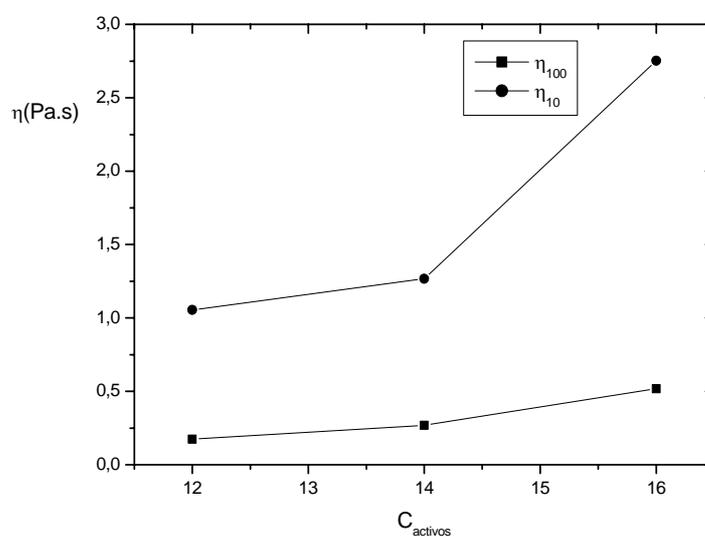


Fig. IV-2.32. Valores de η_{100} y η_{10} para los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

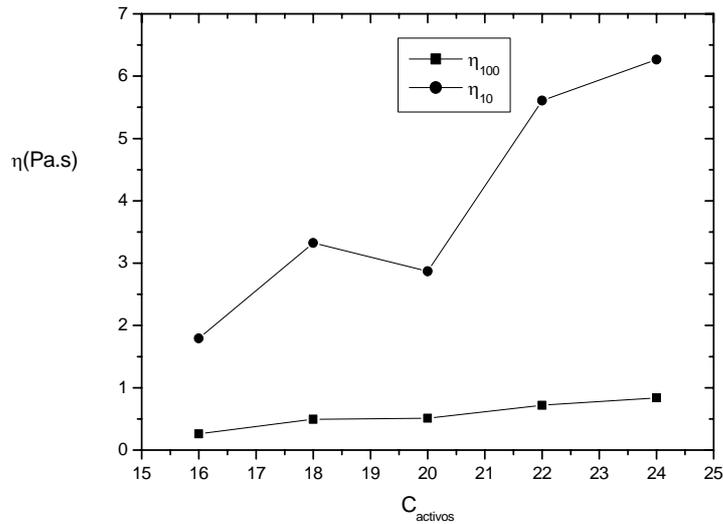


Fig. IV-2.33. Valores de η_{100} y η_{10} para los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

Cuando η_{∞} tienda a cero o bien a baja velocidad de cizalla, a la que η_{∞} pueda considerarse despreciable frente a η , el modelo de Sisko se hace igual al modelo de Ostwald. Por este motivo, con el objeto de conocer exactamente la pendiente de la caída potencial se ha ajustado a la ley de la potencia en el intervalo donde se cumple dicha ley con un coeficiente de determinación, $R^2 > 0,999$ (figuras IV-2.34 y IV-2.35).

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{IV-2.12.})$$

Para evitar que el índice de consistencia, k , tenga dimensiones que dependan del índice de flujo, n , la ley de la potencia o modelo de Ostwald-de Waele se puede expresar de siguiente forma:

$$\eta = \eta_{ref} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{ref}} \right)^{n-1} \quad (\text{IV-2.13.})$$

En este caso la velocidad de cizalla de referencia elegida es 10 s^{-1} , puesto que está dentro del intervalo de velocidad de cizalla en el que se ajusta la ley de la potencia.

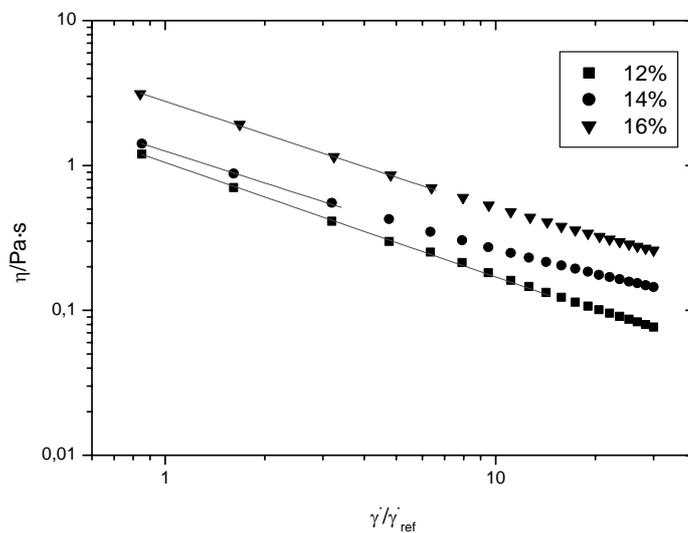


Fig. IV-2.34. Curvas de viscosidad para los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

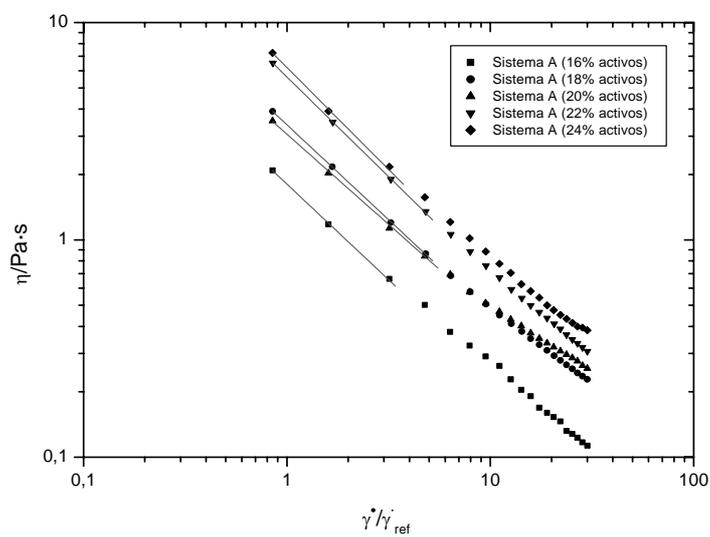


Fig. IV-2.35. Curvas de viscosidad para los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

Los parámetros correspondientes al ajuste potencial se muestran en las tablas IV-2.15 y IV-2.16.

Tabla IV-2.15. Parámetros del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

% activos	$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	n
12%	1,048	0,21
14%	1,257	0,27
16%	2,772	0,25

Tabla IV-2.16. Parámetros del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

% activos	$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	n
16%	1,805	0,12
18%	3,385	0,13
20%	3,064	0,17
22%	5,617	0,08
24%	6,205	0,06

Comparando los parámetros obtenidos por ambos modelos (tablas IV-2.13, IV-2.14, IV-2.15 y IV-2.16), se aprecia que sus valores no muestran diferencias significativas.

IV.2.3.1. Influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo.

En este apartado se muestran los resultados correspondientes al estudio de la estabilidad de los sistemas binarios tensioactivo/agua que se ha realizado midiendo las propiedades reológicas al día siguiente, a los 50 y a los 90 días después de la preparación de las muestras que se almacenaron a la temperatura ambiente.

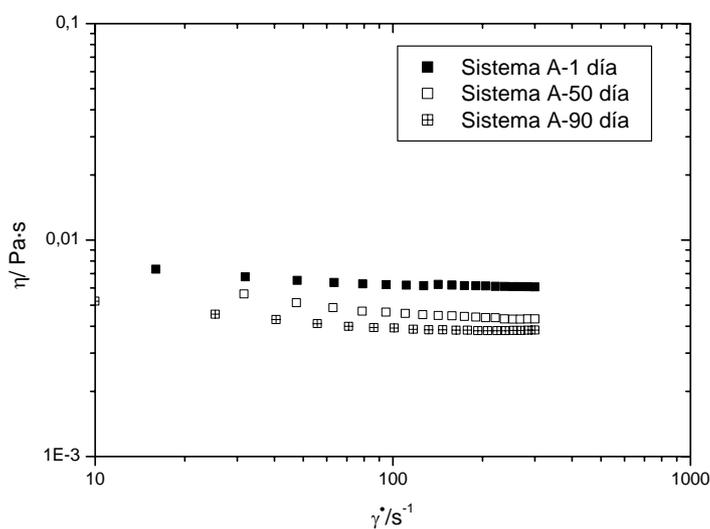


Fig. IV-2.36. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (4% activos).

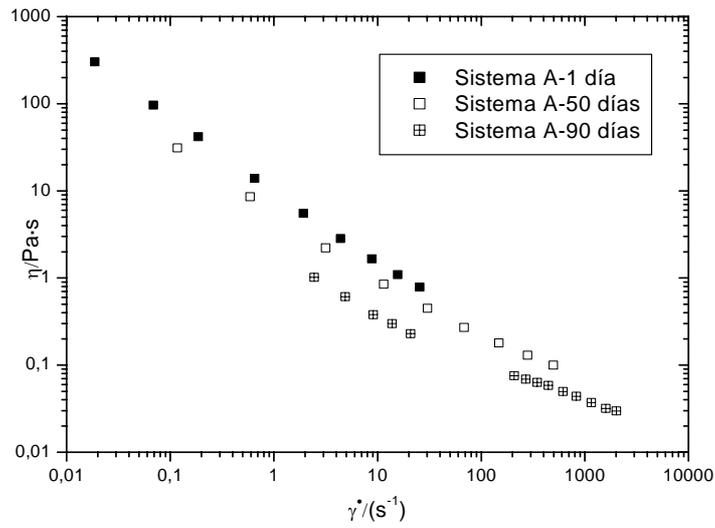


Fig. IV-2.37. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (12% activos).

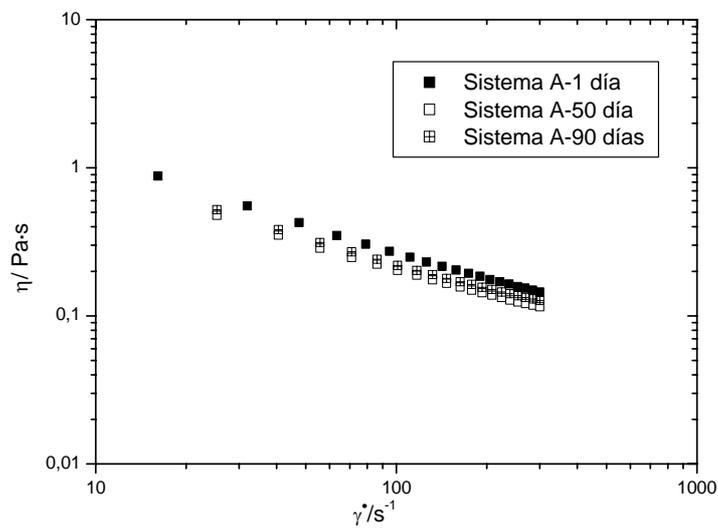


Fig. IV-2.38. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

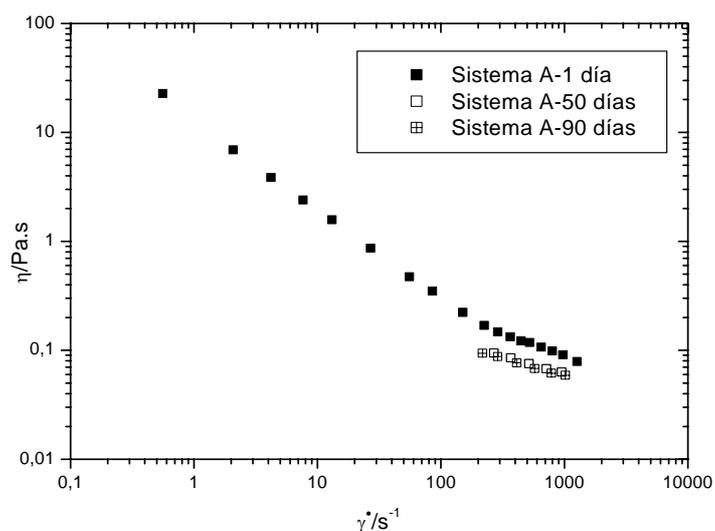


Fig. IV-2.39. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (16% activos).

En la figuras desde IV-2.36 hasta IV-2.39, se observan los efectos del tiempo de almacenamiento sobre los sistemas A formulados con el tensioactivo comercial T_1 . Todos los sistemas acuosos estudiados experimentan una disminución progresiva de la viscosidad con el tiempo de almacenamiento, siendo el efecto tanto más pronunciado cuanto menor es la concentración de tensioactivo catiónico.

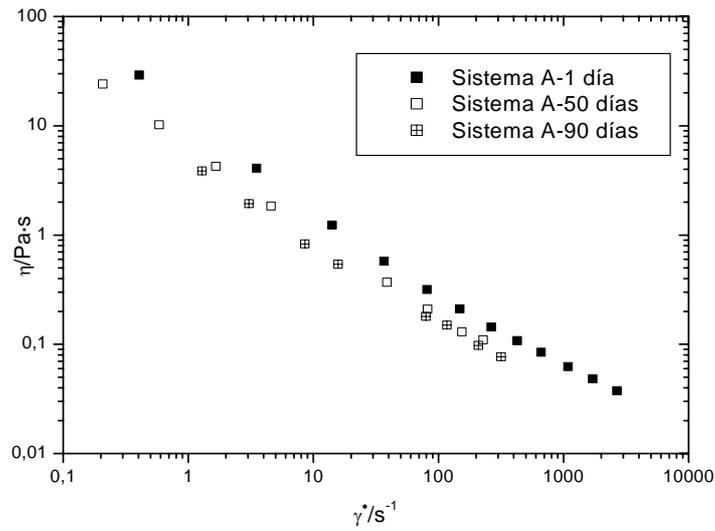


Fig. IV-2.40. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (16% activos).

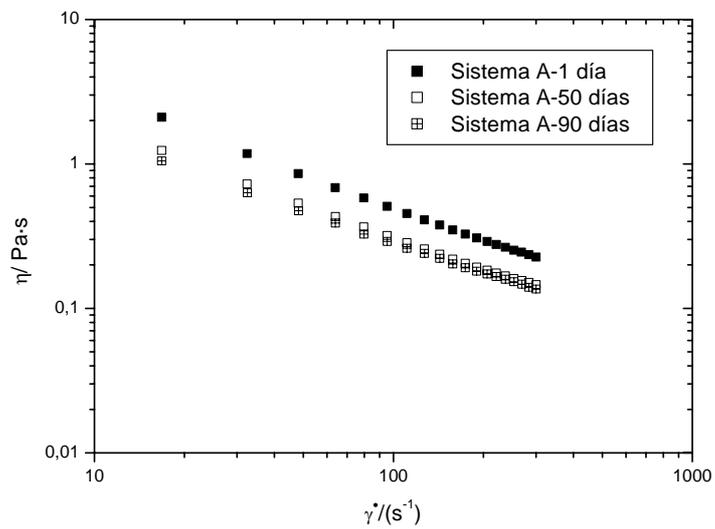


Fig. IV-2.41. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (18% activos).

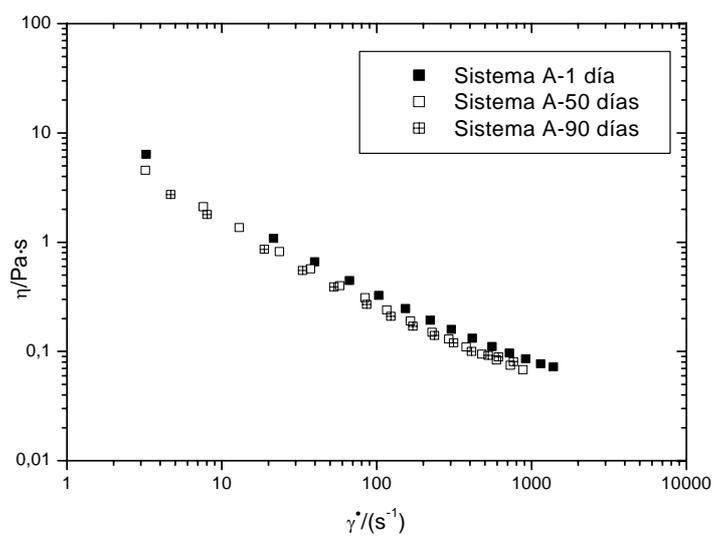


Fig. IV-2.42. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (20% activos).

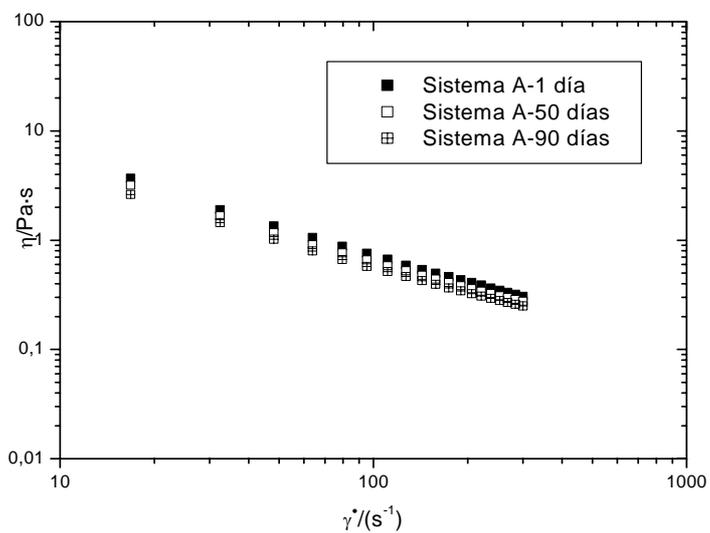


Fig. IV-2.43. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (22% activos).

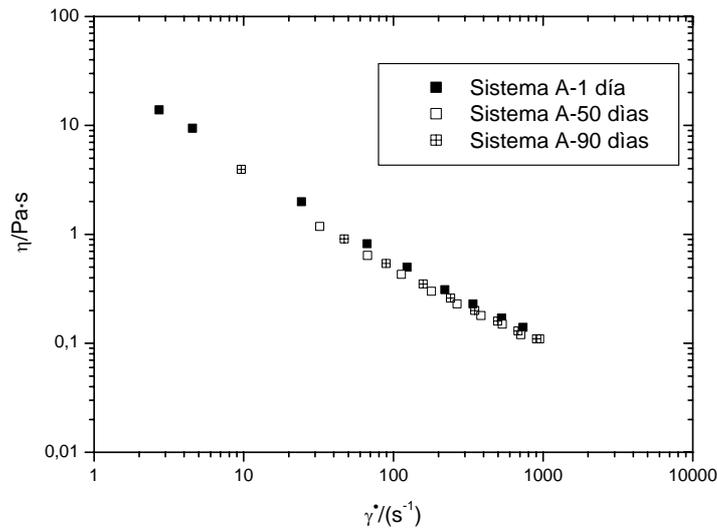


Fig. IV-2.44. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_2 (24% activos).

En las figuras desde IV-2.40 hasta IV-2.44, se observan los efectos del tiempo de almacenamiento sobre los sistemas A preparados con el tensioactivo comercial T_2 . En todos los casos, la viscosidad del sistema tiende a disminuir levemente con el tiempo de almacenamiento. Sin embargo, al igual que ocurría con los sistemas preparados con tensioactivo T_1 el efecto es tanto más pronunciado cuanto menor es la concentración de tensioactivo catiónico; incluso esta disminución no parece significativa a altas concentraciones de tensioactivo T_2 .

IV.2.4. Ciclos de histéresis.

Uno de los ensayos para medir los procesos dependientes del tiempo es el denominado ciclo de histéresis. Con este nombre se conocen las curvas esfuerzo frente a velocidad de cizalla obtenidas al variar la velocidad de cizalla (a veces el esfuerzo de cizalla) hasta un valor determinado y el retorno hasta cero. Este ensayo puede repetirse varias veces hasta que el ciclo desaparezca; es decir, hasta que las curvas de ida y la vuelta coincidan. El área comprendida entre las curvas de ida y vuelta puede cuantificarse automáticamente desde el reómetro como una medida de la tixotropía o la antitixotropía de la muestra.

Últimamente se tiende a hacer uso de este tipo de ensayos para evaluar cualitativamente los efectos de la cizalla sobre sistemas que pueden tener un comportamiento dependiente del tiempo.

Con este ensayo se pueden detectar fácil y rápidamente comportamientos tixotrópicos o antitixotrópicos en los sistemas.

Se ha realizado este ensayo a diversos sistemas representativos formulados con ambos tensioactivos y los resultados se representan a continuación, en las figuras IV-45, IV-46 y IV-47.

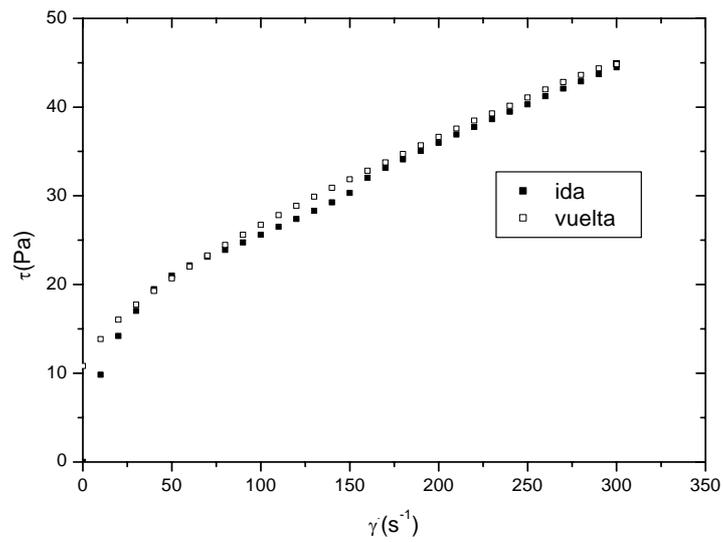


Fig. IV-2.45. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos).

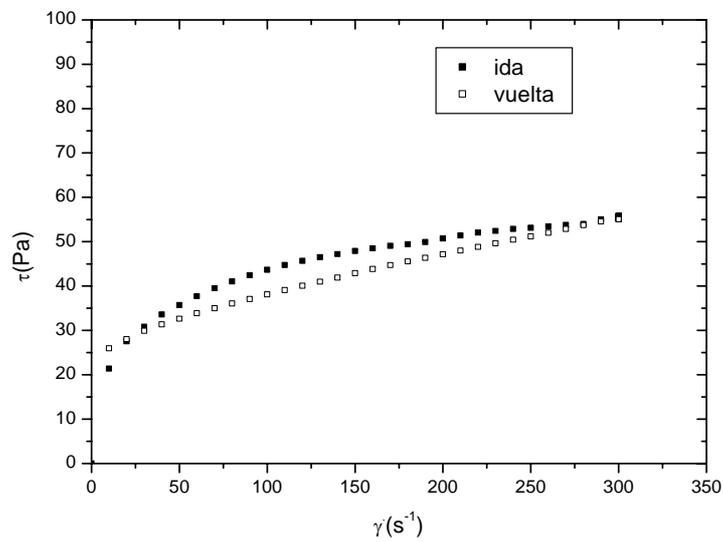


Fig. IV-2.46. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos).

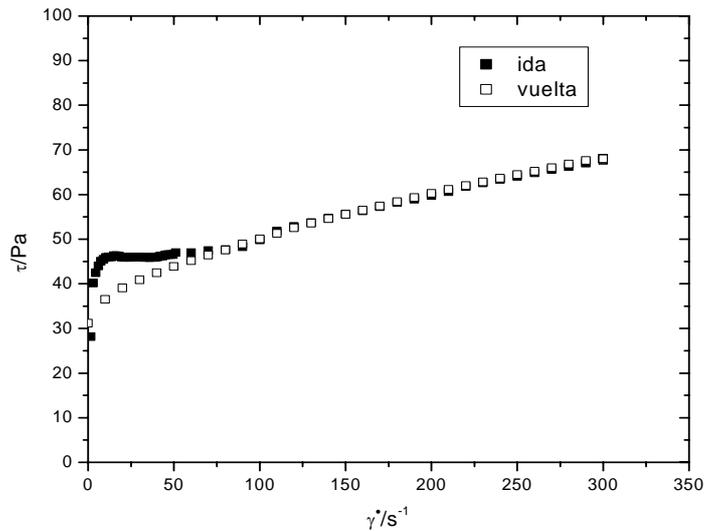


Fig. IV-2.47. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos).

La respuesta reológica global tras el protocolo de trabajo indicado en la sección experimental revela la siguiente información:

1. El sistema con 14% de tensioactivo T₁ no presenta prácticamente ciclo de histéresis. La curva obtenida con una rampa de descenso de la velocidad de cizalla demuestra la no influencia del tiempo en las condiciones en las que se ha llevado a cabo este ensayo.
2. El sistema con 18% de tensioactivo T₂ presenta ciclo de histéresis en estas condiciones. La curva de descenso de velocidad de cizalla demuestra la influencia del tiempo de cizalla con un comportamiento aparentemente tixotrópico. Se utiliza el término aparentemente porque no se ha constatado el carácter reversible de estos fenómenos.

3. El sistema con 22% de tensioactivo T₂ revela la presencia de ciclo a las velocidades de cizalla más bajas, es decir una parte importante de la estructura del sistema es destruida durante el período inicial del ensayo de flujo.
4. En todos los ensayos se puede observar la aparición de un esfuerzo umbral aparente el cual se puede asociar al limitado tiempo del ensayo si se considera la elasticidad de las muestras.
5. Una vez superado el efecto de la elasticidad las curvas presentan un comportamiento dependiente de la velocidad de cizalla, pseudoplástico, y en algunos casos del tiempo de cizalla.

IV.2.5. Ensayos de flujo transitorio.

Las propiedades reológicas dependientes del tiempo reflejan la naturaleza de un sistema estructurado y pueden deberse a viscoelasticidad, cambios estructurales o a ambos efectos [Cheng y Evans, 1965; Harris, 1972]. La viscoelasticidad se caracteriza por una respuesta no instantánea a una fuerza aplicada, mientras que un cambio estructural se caracteriza por una respuesta instantánea a una velocidad aplicada.

En este apartado se abordará el estudio de la dependencia con el tiempo de las propiedades reológicas desde el punto de vista de destrucción estructural, analizando la influencia de la velocidad de cizalla sobre diferentes sistemas con distintas concentraciones de tensioactivo.

Con estos ensayos se pretende estudiar de forma más rigurosa que en el apartado anterior, los efectos de la cizalla sobre sistemas que pueden tener un comportamiento dependiente del tiempo.

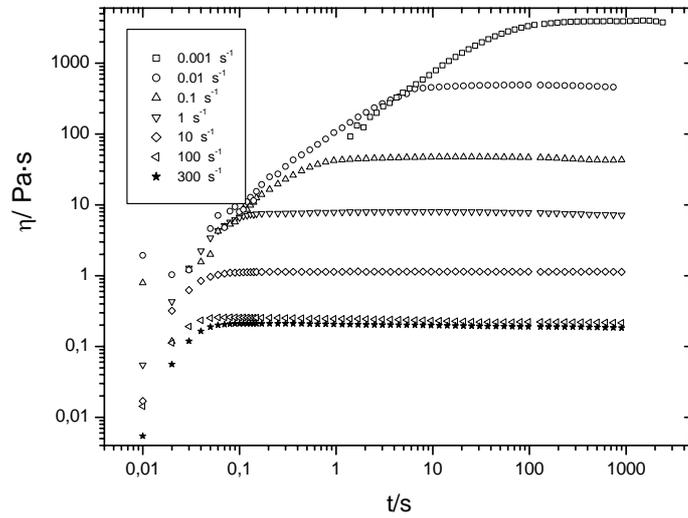


Fig. IV-2.48. Ensayo transitorio para un sistema formulado con tensioactivo T_1 (14% activos).

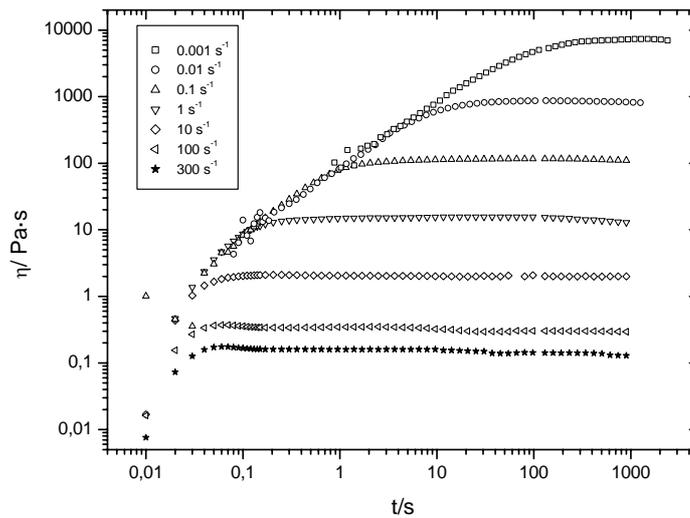


Fig. IV-2.49. Ensayo transitorio para un sistema formulado con tensioactivo T_2 (18% activos).

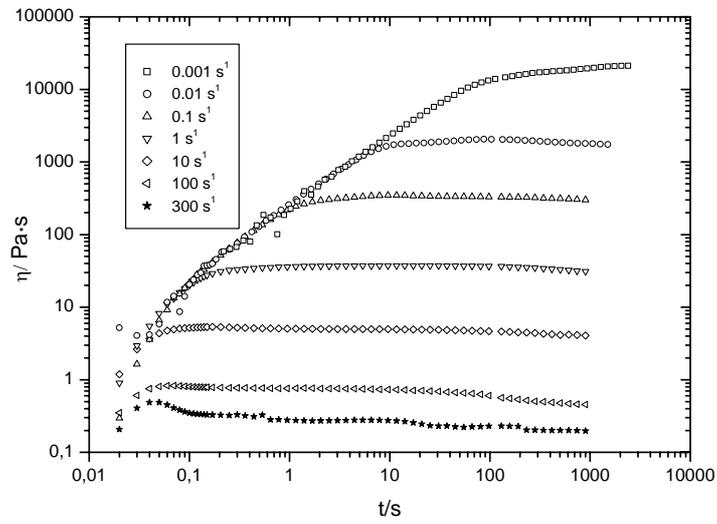


Fig. IV-2.50. Ensayo transitorio para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos).

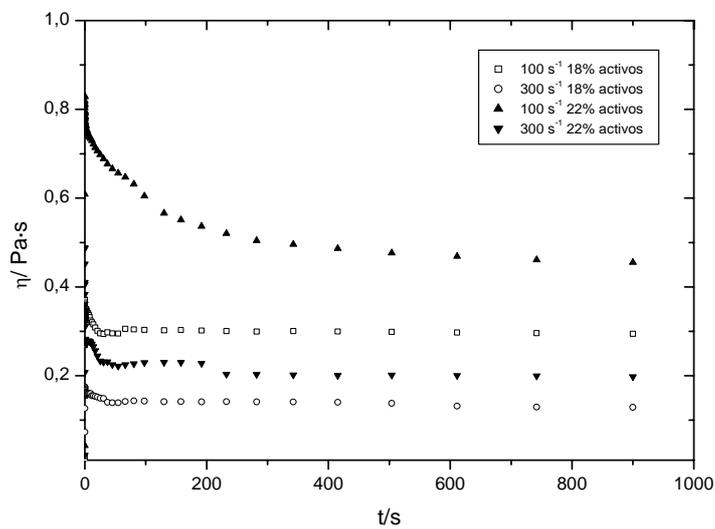


Fig. IV-2.51. Ensayos transitorios a alta velocidad de cizalla de dos sistemas formulados con tensioactivo T₂ (18% y 22% activos).

En las figuras IV-2.48, IV-2.49 y IV-2.50 se representan los resultados obtenidos en los ensayos transitorios para cada una de las velocidades de cizalla estudiadas y para diferentes sistemas con concentraciones distintas, de sistemas formulados con tensioactivo T_1 y tensioactivo T_2 . En la figura IV-2.48 se muestran las respuestas transitorias a diferentes velocidades de cizalla del sistema con tensioactivo T_1 y puede observarse un rápido crecimiento de la viscosidad hasta alcanzar un valor constante. No se observa en ningún caso un valor máximo, esto indica que no existe una dependencia con el tiempo y por tanto no existe destrucción estructural en las condiciones de velocidad de cizalla y tiempo a la que se han realizado los ensayos. Este resultado es coherente con el resultado obtenido en el correspondiente ciclo de histéresis descrito en el apartado anterior. En las figuras IV-2.49 y IV-2.50 se observan las respuestas transitorias a diferentes velocidades de cizalla de los sistemas con tensioactivo T_2 . En ambos casos a velocidades de cizalla inferiores a 100 s^{-1} puede observarse un rápido crecimiento de la viscosidad hasta alcanzar un valor constante y no aparece un valor máximo, por tanto no existe destrucción estructural. Sin embargo, si se observan las respuestas a las velocidades de 100 y 300 s^{-1} (figura IV-2.51), en ambos casos aparece un sobreesfuerzo a tiempos cortos, que se relaciona con un comportamiento elástico, seguido de un descenso de éste con el tiempo, correspondiente a una modificación estructural, hasta alcanzar un valor de equilibrio o estacionario.

A continuación se muestran las respuestas transitorias a una secuencia de velocidades de cizalla en escalón de los sistemas formulados con diferentes tensioactivos. De esta forma se pretende evitar la confusión en la interpretación de los resultados debida a un comportamiento viscoelástico enmascarado.

En todos los casos, las muestras se sometieron a una velocidad constante de 20 s^{-1} durante 900 s, seguidamente se incrementó la velocidad hasta los valores 50, 100 y 300 s^{-1} y cada una de las velocidades se mantuvo durante 900 s.

A continuación, se disminuyó la velocidad hasta 200, 100, 50 y 10 s⁻¹ en las diferentes secuencias.

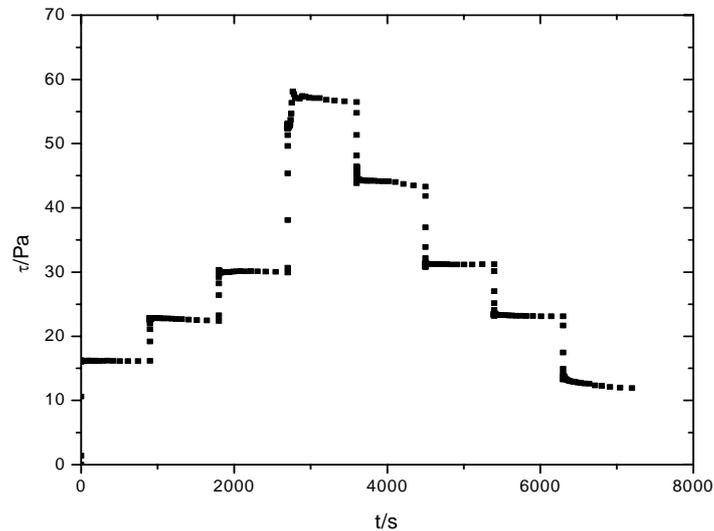


Fig. IV-2.52. Secuencia de ensayos transitorios del sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos).

En la figura IV-2.52 se muestran las respuestas transitorias a una secuencia de velocidades de cizalla del sistema con tensioactivo T₁. En ningún caso, se observa un valor máximo, se produce un rápido crecimiento del esfuerzo hasta alcanzar un valor constante. Esto indica que no existe una dependencia con el tiempo y por tanto no se producen cambios estructurales en las condiciones de velocidad de cizalla y tiempo a las que se han realizado los ensayos.

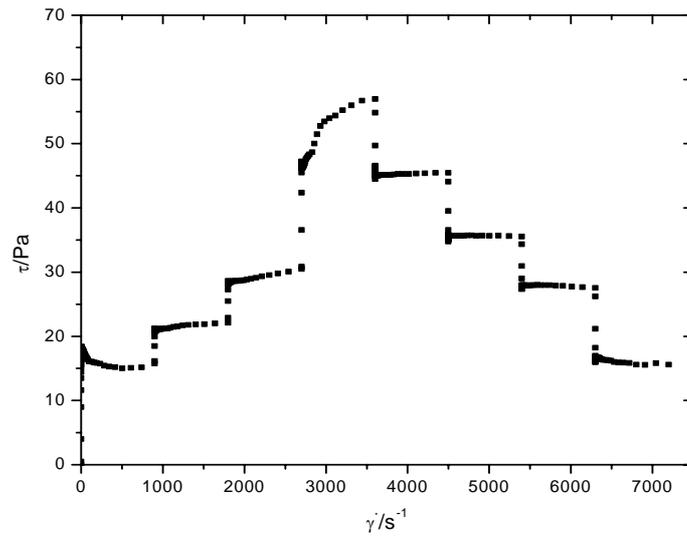


Fig. IV-2.53. Secuencia de ensayos transitorios del sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos).

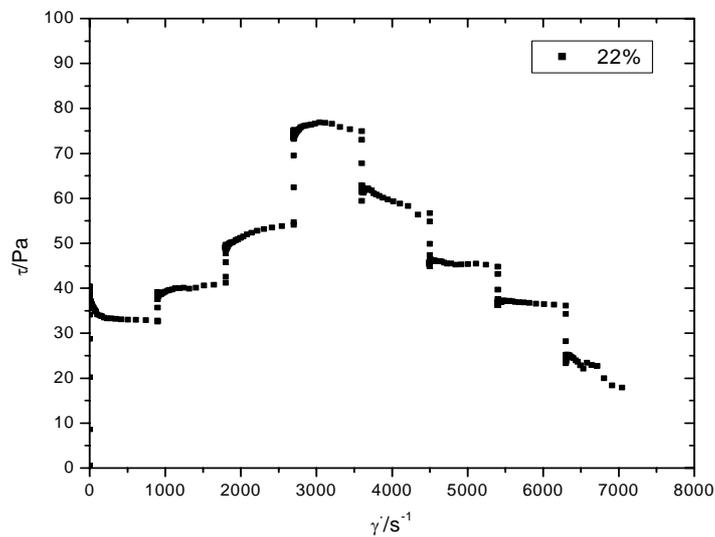


Fig. IV-2.54. Secuencia de ensayos transitorios del sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos).

En las figuras IV-2.53 y IV-2.54 se observan las respuestas transitorias a una secuencia de velocidades de cizalla de los sistemas con tensioactivo T₂.

Se observa que la cantidad de cizalla a la que se somete a la muestra es decisiva para que dicho sistema tenga un comportamiento tixotrópico o antitixotrópico. Este comportamiento se ha encontrado en sistemas similares de mezclas de tensioactivos en disolución acuosa [Goldszal y col., 1996; Partal y col., 2001]. En la primera secuencia a 20 s⁻¹, desde un valor máximo no muy acentuado, el esfuerzo va disminuyendo progresivamente hasta un valor constante, esto indica una pequeña destrucción de estructura con la cizalla. En las etapas posteriores, a medida que aumenta la velocidad de cizalla, el sistema parece que a una velocidad constante, el esfuerzo aumenta y por tanto la viscosidad. En este caso se está creando estructuras. Si se cizalla a velocidades inferiores, el sistema parece cambiar de comportamiento. La creación o destrucción de estructuras inducidas por cizalla parece ser un proceso reversible bajo la acción de la cizalla [Läuger, J. y col., 1996; Bergenholtz y col., 1996; Müller y col., 1999; Partal y col., 2001; Medronho y col., 2005].

A continuación se representan las viscosidades estacionaria y transitoria frente a la velocidad de cizalla en las figuras IV- 2.55, IV-2.56 y IV-2.57 En todos los casos se observa un comportamiento de tipo pseudoplástico en el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, es decir, se produce una disminución de la viscosidad con la velocidad de cizalla. Como se puede observar los valores de ambas viscosidades son bastante parecidos.

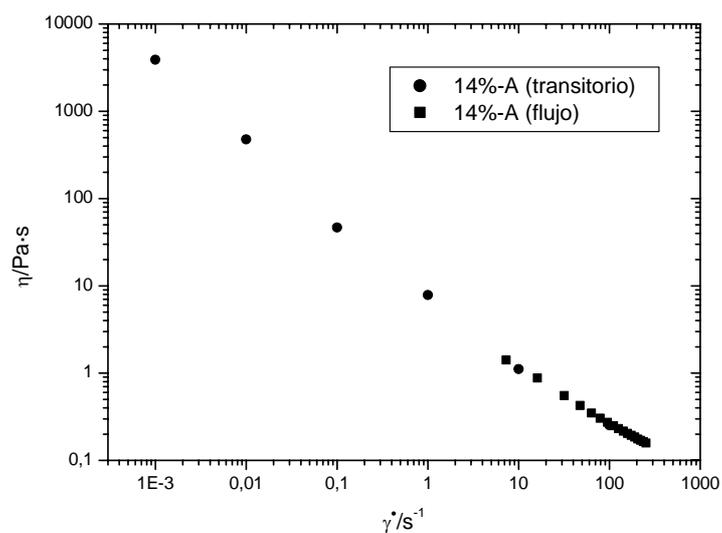


Fig. IV-2.55. Comparación de las viscosidades estacionaria y transitoria. Sistema con 14% de activo de tensioactivo T₁

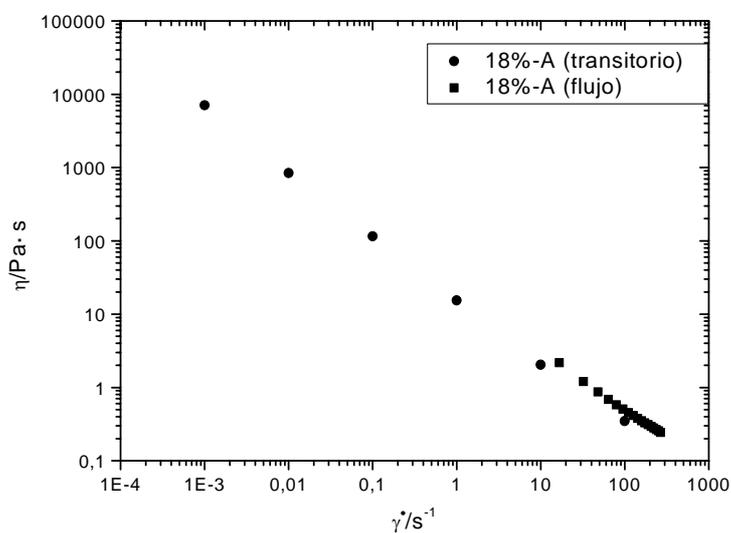


Fig. IV-2.56. Comparación de las viscosidades estacionaria y transitoria. Sistema con 18% de activo de tensioactivo T₂

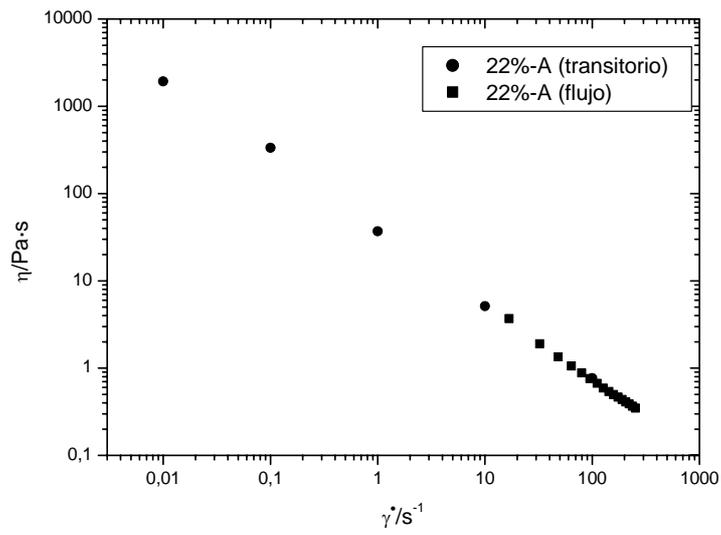


Fig. IV-2.57. Comparación de las viscosidades estacionaria y transitoria. Sistema con 22% de activo de tensioactivo T2

IV.3. SISTEMAS TERNARIOS TENSIOACTIVO/AGUA/CaCl₂.

En este apartado se estudia la influencia de la concentración de sal cálcica sobre las propiedades reológicas de los sistemas binarios A preparados con ambos tensioactivos T₁ y T₂ y la influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo de estos sistemas tipo C.

Las sales y en general cualquier electrolito influye profundamente en la viscosidad de los acondicionadores textiles, por tanto debe encontrarse a través de la experimentación el mejor nivel de concentración de sales para una formulación dada [Smith, 1974]. El intervalo de viscosidad de los sistemas comerciales estudiados ha sido fijado entre el límite 0,01 y 0,1 Pa·s para el intervalo de velocidad de cizalla experimental utilizado.

Se prepararon sistemas ternarios C con distintas concentraciones de CaCl₂ para cada una de las concentraciones de tensioactivo estudiadas, excepto para el sistema que contiene 4% de tensioactivo T₁, ya que la viscosidad del sistema A está dentro de los límites establecidos por el formulador y, por tanto no necesita CaCl₂.

IV.3.1. Ensayos dinámicos por cizalla oscilatoria.

IV.3.1.1. Determinación del intervalo viscoelástico lineal: barridos de esfuerzo.

En las figuras IV-3.1 y IV-3.2 se presentan a modo de ejemplo los barridos de esfuerzo obtenidos para un sistema formulado con tensioactivo T₁ y otro sistema formulado con tensioactivo T₂. Al igual que para los sistemas binarios, el criterio empleado para la determinación del intervalo viscoelástico lineal ha consistido en emplear los módulos de almacenamiento y pérdidas, de

modo que el intervalo de esfuerzos de cizalla en el que tanto G' como G'' se mantienen esencialmente constantes delimita la región viscoelástica lineal.

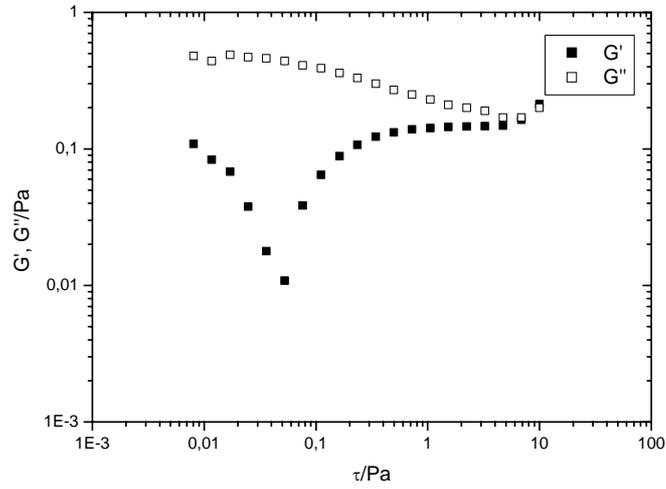


Fig. IV-3.1. Barridos de esfuerzo para el sistema con 14% de activos formulado con tensioactivo T_1 .

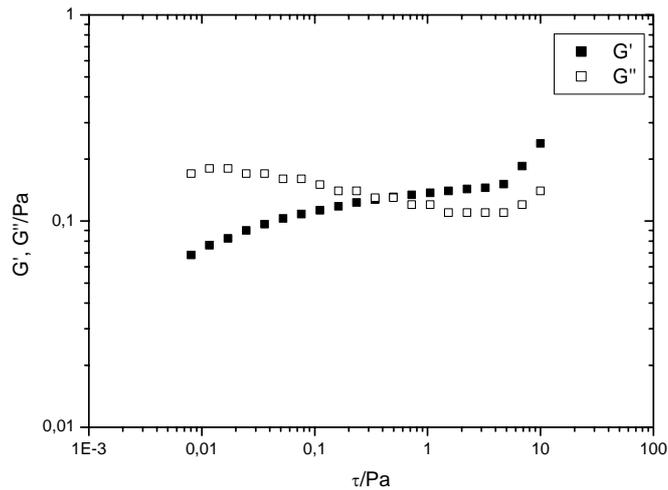


Fig. IV-3.2. Barridos de esfuerzo para el sistema con 22% de activos formulados con tensioactivo T_2 .

En ambos casos se produce la salida del intervalo viscoelástico lineal al dejar de ser constantes G' y G'' a un valor del esfuerzo inferior al mínimo permitido por el reómetro. Por tanto, se puede concluir que los sistemas no presentan viscoelasticidad significativa.

Desde el punto de vista estructural es importante destacar cómo la adición de sal, CaCl_2 , provoca la aparición de sistemas con una estructuración mucho más débil. Posiblemente los iones proporcionados por la adición de sal estén apantallando las interacciones entre los diferentes agregados micelares que contenían los sistemas binarios formados por tensioactivo y agua [Hoffmann, H. y col., 1994a]

IV.3.2. Curvas de viscosidad.

En las figuras IV-3.3, IV-3.4 y IV-3.5 se comparan las curvas de viscosidad de los sistemas A y de los sistemas C correspondientes para las muestras preparadas con el tensioactivo T_1 .

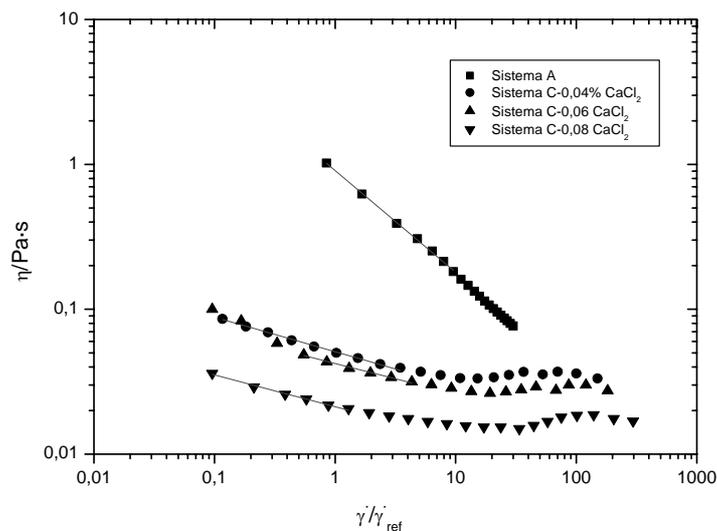


Fig. IV-3.3. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (12% activos).

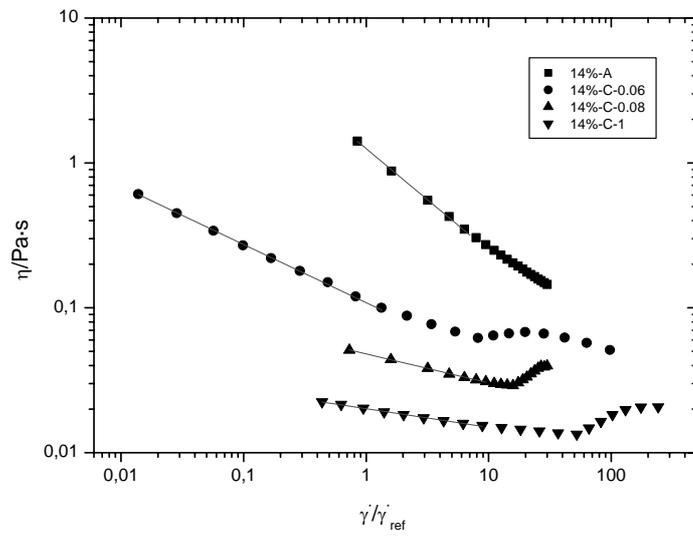


Fig. IV-3.4. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

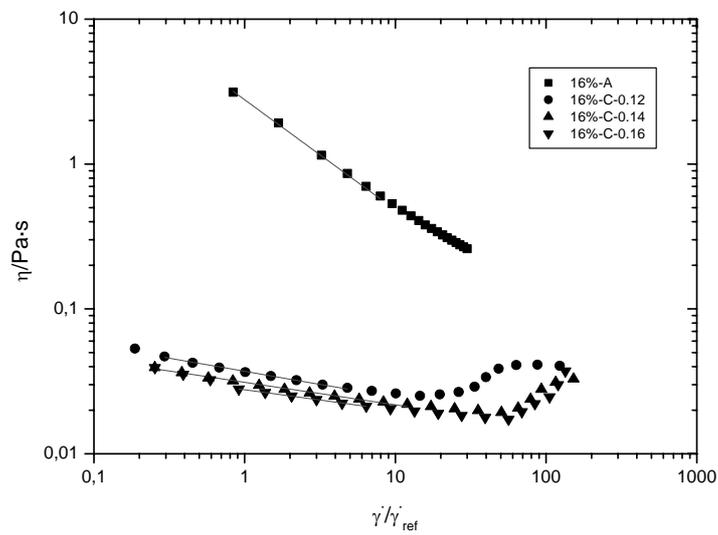


Fig. IV-3.5. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

En todos los casos se observa un comportamiento similar, donde la viscosidad ha disminuido más de una década en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. Dicha disminución es tanto mayor cuanto mayor es concentración de CaCl_2 añadida. Este hecho puede atribuirse al apantallamiento de las interacciones entre agregados micelares que produce el CaCl_2 en el sistema [Calero y col.; 2006].

Todos los sistemas C estudiados muestran un comportamiento pseudoplástico en un determinado intervalo de velocidad de cizalla. Sin embargo, a partir de cierta velocidad de cizalla crítica, aparece un efecto dilatante provocada por la adición de sal en los sistemas. Dicha velocidad de cizalla crítica aumenta al aumentar la concentración salina. Este comportamiento dilatante se puede atribuir a la formación de estructuras inducidas por cizalla. Así, los sistemas presentan curvas de viscosidad con un descenso potencial en un determinado intervalo de velocidad de cizalla que se ajusta al modelo de la potencia de Ostwald, seguido de un efecto dilatante a una determinada velocidad de cizalla crítica para cada uno de los sistemas [Calero y col.; 2007].

La ley de la potencia o modelo de Ostwald- de Waele ha servido para correlacionar este tipo de comportamiento reológico en el intervalo de velocidad de cizalla donde se cumple dicha ley, siendo el coeficiente de determinación, $R^2 > 0,999$, en todos los casos.

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{IV-3.1.})$$

La ley de la potencia o modelo de Ostwald-de Waele se puede expresar de siguiente forma, como ya se hizo en el apartado IV-2.3:

$$\eta = \eta_{ref} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{ref}} \right)^{n-1} \quad (\text{IV-3.2.})$$

La discusión de los resultados reológicos se realizará teniendo en cuenta la influencia de la variable considerada, concentración de CaCl_2 , sobre los siguientes parámetros: η_{10} , n y $\dot{\gamma}_c$, donde η_{10} es la viscosidad aparente a 10 s^{-1} obtenida en el modelo de Ostwald-de Waele, n es el índice de flujo y $\dot{\gamma}_c$ es la velocidad de cizalla crítica a la que aparece el efecto dilatante provocado por la sal. Los parámetros $\dot{\gamma}_c$, η_{10} y n se representan en las figuras IV-3.6, IV-3.7 y IV-3.8 frente a la concentración de CaCl_2 .

Tabla IV-3.1. Parámetro $\dot{\gamma}_c$ de los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

	12%-C(0,04% CaCl_2)	12%-C(0,06% CaCl_2)	12%-C(0,08% CaCl_2)
$\dot{\gamma}_c (\text{s}^{-1})$	207,3	261,2	444,5
	14%-C(0,06% CaCl_2)	14%-C(0,10% CaCl_2)	14%-C(0,16% CaCl_2)
$\dot{\gamma}_c (\text{s}^{-1})$	109,1	174,0	659,7
	16%-C(0,12% CaCl_2)	16%-C(0,14% CaCl_2)	16%-C(0,16% CaCl_2)
$\dot{\gamma}_c (\text{s}^{-1})$	263,3	652,0	691,3

Tabla IV-3.2. η_{10} obtenido del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

	12%-A	12%-C (0,04% CaCl_2)	12%-C (0,06% CaCl_2)	12%-C (0,08% CaCl_2)
$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,04809	0,05097	0,04221	0,02123
	14%-A	14%-C(0,06% CaCl_2)	14%-C(0,10% CaCl_2)	14%-C(0,16% CaCl_2)
$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1,25668	0,27294	0,04800	0,02012
	16%-A	16%-C(0,12% CaCl_2)	16%-C(0,14% CaCl_2)	16%-C(0,16% CaCl_2)
$\eta_{10}(\text{Pa}\cdot\text{s})$	2,77236	0,03711	0,03116	0,02767

Tabla IV-3.3. Índice de flujo del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₁.

	12%-A	12%-C 0,04% CaCl ₂	12%-C 0,06% CaCl ₂	12%-C 0,08% CaCl ₂
n	0,21	0,76	0,79	0,78
	14%-A	14%-C 0,06% CaCl ₂	14%-C 0,10% CaCl ₂	14%-C 0,16% CaCl ₂
n	0,27	0,60	0,80	0,87
	16%-A	16%-C 0,12% CaCl ₂	16%-C 0,14% CaCl ₂	16%-C 0,16% CaCl ₂
n	0,25	0,82	0,84	0,86

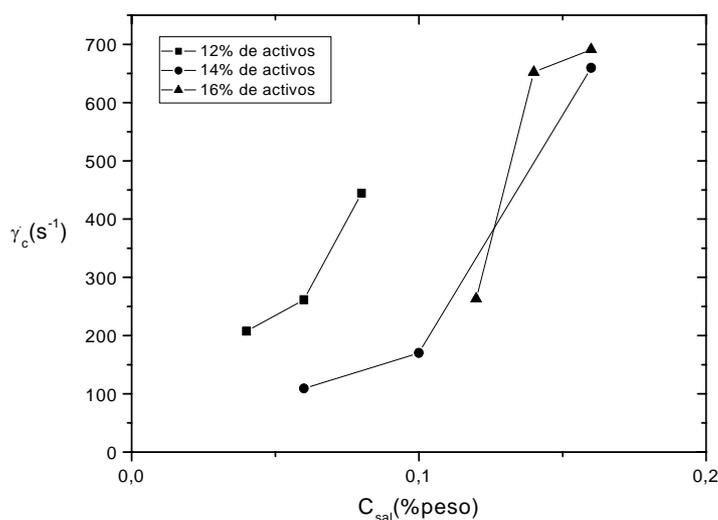


Fig. IV-3.6. Representación del parámetro $\dot{\gamma}_c$ frente a la concentración de CaCl₂. Sistemas formulados con tensioactivo T₁.

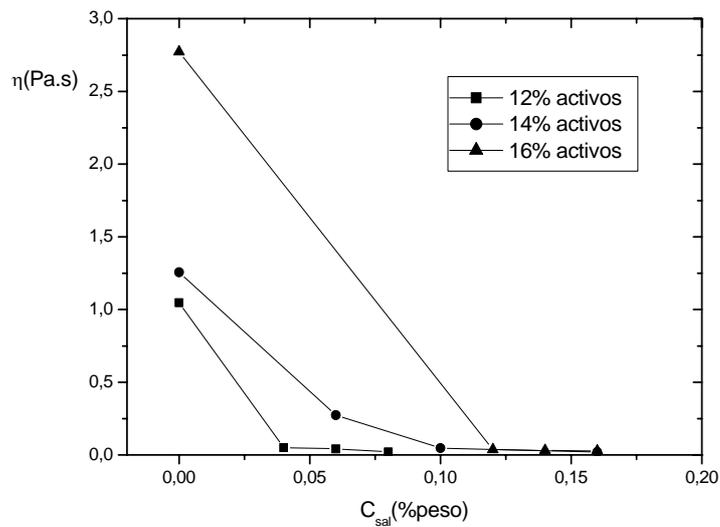


Fig. IV-3.7. Representación del parámetro η_{10} frente a la concentración de CaCl_2 . Sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

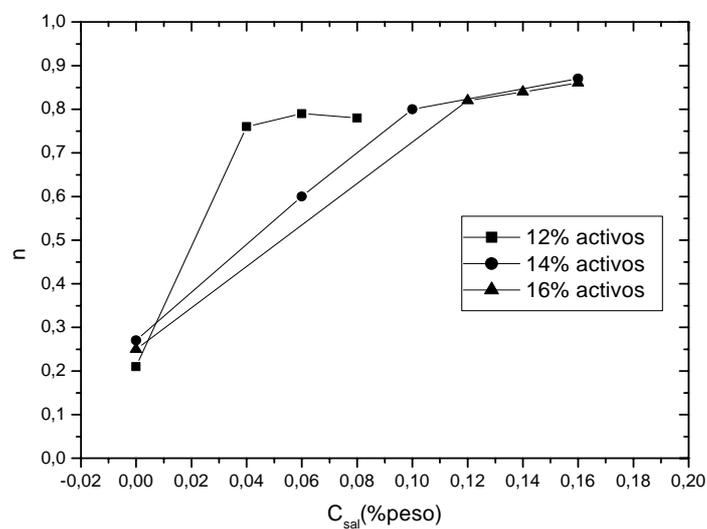


Fig. IV-3.8. Representación del parámetro n frente a la concentración de CaCl_2 . Sistemas formulados con tensioactivo T_1 .

Como se puede observar en la figura IV-3.6 los valores de la velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$, tiende a aumentar con la concentración de sal independientemente de la concentración de tensioactivo T_1 que contenga el sistema, es decir, un mayor contenido de sal en el medio provoca que las estructuras inducidas por la cizalla aparezcan a velocidades de cizalla más altas. Es necesario cizallar más a aquellos sistemas con mayor concentración de CaCl_2 para que se formen las estructuras provocadas por la cizalla.

Respecto a la viscosidad a velocidad de cizalla de referencia, η_{10} , hay que señalar que ésta disminuye conforme aumenta la concentración de sal en el sistema para una misma concentración de tensioactivo T_1 . En la figura IV-3.7 se representa los valores de dicha viscosidad con respecto a la concentración de sal y es necesario destacar la disminución brusca de viscosidad a la velocidad de referencia entre los sistemas que no contienen CaCl_2 y los sistemas que lo contienen. Dicha diferencia de viscosidad es mucho menor entre los sistemas que contienen sal a distintas concentraciones. Desde el punto de vista estructural, este hecho podría explicarse, como ya se ha mencionado anteriormente, si se considera que el CaCl_2 ejerce un efecto de apantallamiento sobre las interacciones entre los diferentes agregados micelares que componen el sistema, por lo que los sistemas que contienen sal fluyen con mayor facilidad.

Como puede comprobarse en la tabla IV-3.3, la pendiente de la caída de la zona potencial, $n-1$, en general, tiende a disminuir con la concentración de CaCl_2 .

En la figura IV-3.8 se representan los índices de flujo, n , para cada uno de los sistemas estudiados frente a la concentración salina. Como se puede observar existe una tendencia a aumentar los valores del índice de flujo, n , con la concentración de sal, debido a que la presencia de sal en los sistemas favorece el flujo de los mismos, de ahí el aumento del índice de flujo.

En las figuras IV-3.9, IV-3.10, IV-3.11, IV-3.12 y IV-3.13 se comparan las curvas de viscosidad de los sistemas A y de los sistemas C correspondientes para los sistemas preparados con el tensioactivo T₂.

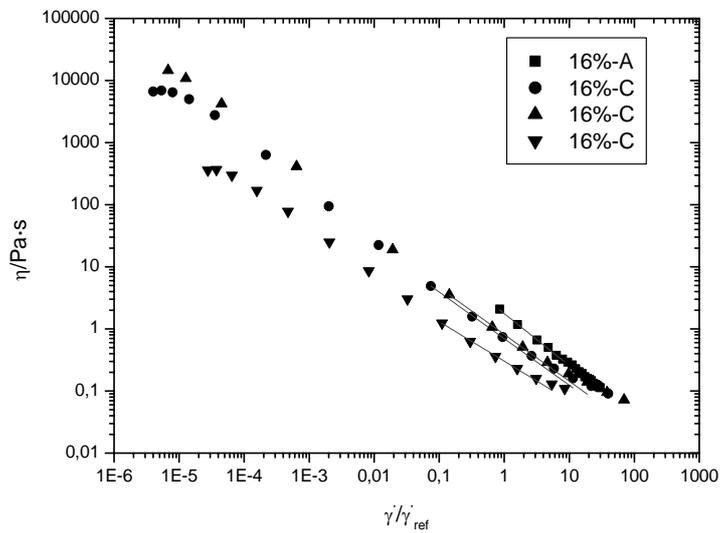


Fig. IV-3.9. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (16% activos).

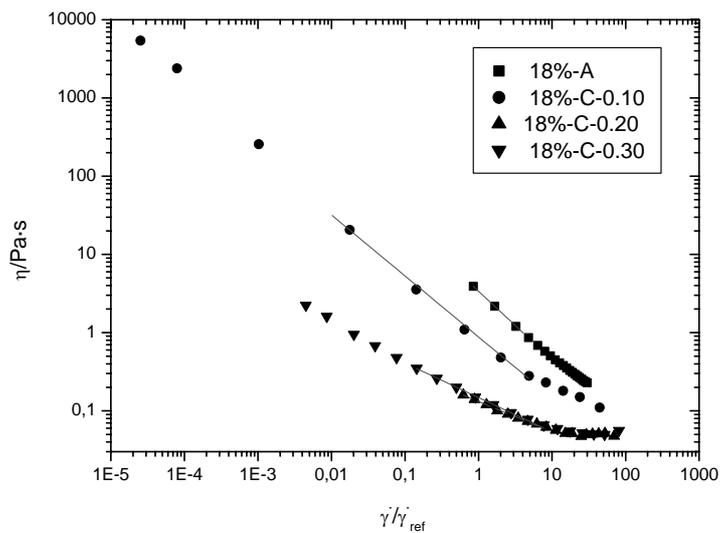


Fig. IV-3.10. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (18% activos).

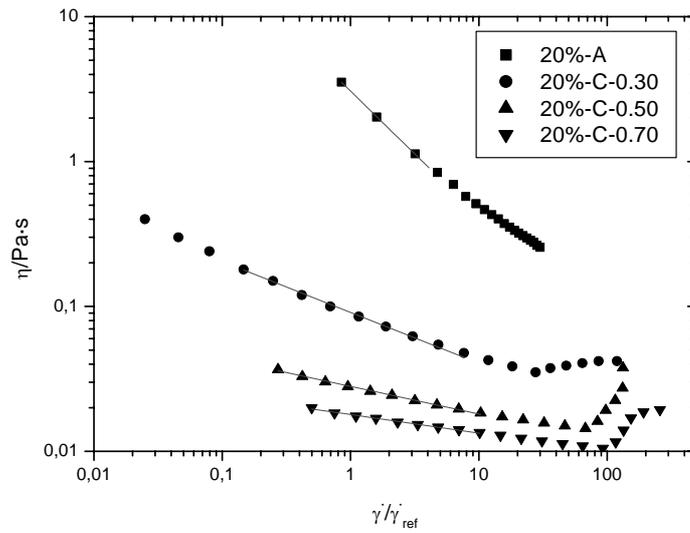


Fig. IV-3.11. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (20% activos).

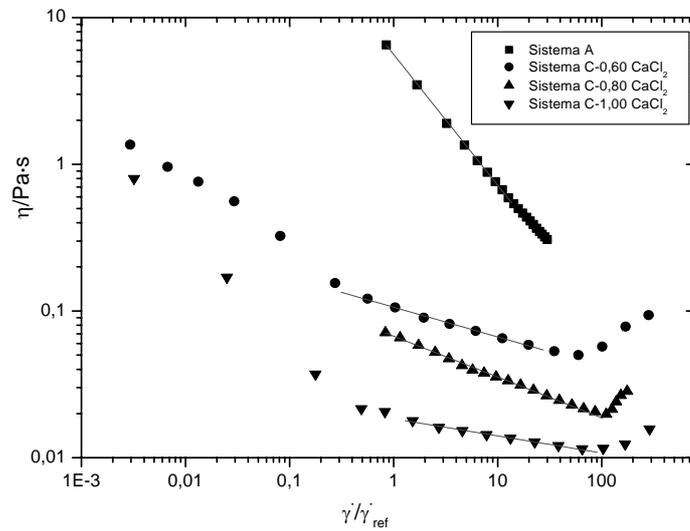


Fig. IV-3.12. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (22% activos).

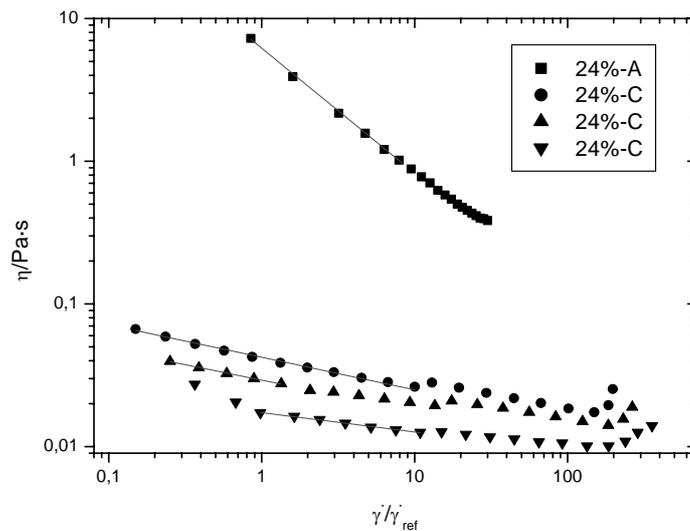


Fig. IV-3.13. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_2 (24% activos).

Al igual que ocurría con las formulaciones preparadas con el tensioactivo T_1 , en todos los casos se observa que la viscosidad ha disminuido más de una década en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado, excepto en el caso de la formulación que contiene un 16% de activos (fig. IV-3.9). Para el sistema con 18% de activos, al aumentar la concentración de sal desde 0,10% hasta 0,20%, se produce una disminución importante de viscosidad, sin embargo esto no ocurre cuando la concentración de sal se incrementa desde 0,20% hasta 0,30% donde la viscosidad en todo el intervalo de velocidad no sufre ningún cambio significativo (figura IV-3.10).

Se observa dilatancia a altas velocidades de cizalla excepto en el sistema que contiene 16% de activos. Dicha dilatancia aparece a velocidades más altas a medida que aumenta la concentración salina en los sistemas.

La función del CaCl_2 es disminuir la viscosidad del sistema hasta los límites fijados por el formulador. El intervalo de viscosidad de los sistemas

comerciales estudiados se fijó entre los límites 0,01 y 0,1 Pa·s en el intervalo de velocidad de cizalla experimental. Teniendo en cuenta dicho intervalo, se observa en las figuras IV-3.3, IV-3.4 y IV-3.13 que la viscosidad de todos los sistemas C con las distintas concentraciones de CaCl₂ se encuentra dentro de los límites (0,01-0,1 Pa·s) para el mismo intervalo de velocidad de cizalla. En los sistemas formulados con 14% de tensioactivo T₁ (figura IV-3.4) y los formulados con 18%, 20% y 22% de tensioactivo T₂ (figuras IV-3.10, IV-3.11 y IV-3.12), la viscosidad de los sistemas C con la concentración más baja de sal está por encima del límite superior de viscosidad fijada, para el mismo intervalo de velocidad de cizalla. Para el sistema formulado con 16% de tensioactivo T₂ (figura IV-3.9), se observa que la viscosidad de todos los sistemas C está también por encima del límite superior de viscosidad.

Al igual que con los sistemas formulados con tensioactivo T₁, la ley de la potencia o modelo de Ostwald- de Waele ha servido para correlacionar el comportamiento reológico en el intervalo de velocidad de cizalla donde se cumple dicha ley, siendo el coeficiente de determinación, $R^2 > 0,999$, en todos los casos. Los parámetros $\dot{\gamma}_c$, η_{10} y n se muestran en las tablas IV-3.4, IV-3.5 y IV-3.6.

Tabla IV-3.4. $\dot{\gamma}_c$ obtenido del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

	18%-C(0,10% CaCl ₂)	18%-C(0,20% CaCl ₂)	18%-C(0,30% CaCl ₂)
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	-	292,5	815,9
	20%-C(0,30% CaCl ₂)	20%-C(0,50% CaCl ₂)	20%-C(0,70% CaCl ₂)
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	360,8	840,6	1166,0

	22%-C(0,60% CaCl ₂)	22%-C(0,80% CaCl ₂)	22%-C(1,00% CaCl ₂)
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	1015	1259,0	1682

	24%-C(0,90% CaCl ₂)	24%-C(1,10% CaCl ₂)	24%-C(1,30% CaCl ₂)
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	1849,0	2312,0	2386,0

Tabla IV-3.5. η_{10} obtenido del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

	16%-A	16%-C 0,04% CaCl ₂	16%-C 0,06% CaCl ₂	16%-C 0,08% CaCl ₂
η_{10} (Pa·s)	1,80526	0,69659	0,81652	0,30222

	18%-A	18%-C 0,10% CaCl ₂	18%-C 0,20% CaCl ₂	18%-C 0,30% CaCl ₂
η_{10} (Pa·s)	3,38515	0,88123	0,13201	0,14815

	20%-A	20%-C 0,30% CaCl ₂	20%-C 0,50% CaCl ₂	20%-C 0,70% CaCl ₂
η_{10} (Pa·s)	3,06373	0,09094	0,02808	0,01793

	22%-A	22%-C 0,60% CaCl ₂	22%-C 0,80% CaCl ₂	22%-C 1,00% CaCl ₂
η_{10} (Pa·s)	5,61697	0,10622	0,06738	0,01842

	24%-A	24%-C 0,90% CaCl ₂	24%-C 1,10% CaCl ₂	24%-C 1,30% CaCl ₂
η_{10} (Pa·s)	6,20497	0,04229	0,02925	0,01734

Tabla IV-3.6. Índice de flujo obtenido del modelo de Ostwald de Waele para las curvas de flujo de los sistemas formulados con tensioactivo T₂.

	16%-A	16%-C 0,08% CaCl ₂	16%-C 0,12% CaCl ₂	16%-C 0,16% CaCl ₂
n	0,12	0,25	0,25	0,36

	18%-A	18%-C 0,10% CaCl ₂	18%-C 0,20% CaCl ₂	18%-C 0,30% CaCl ₂
n	0,13	0,22	0,61	0,56

	20%-A	20%-C 0,30% CaCl ₂	20%-C 0,50% CaCl ₂	20%-C 0,70% CaCl ₂
n	0,17	0,65	0,81	0,87

	22%-A	22%-C 0,60% CaCl ₂	22%-C 0,80% CaCl ₂	22%-C 1,00% CaCl ₂
n	0,08	0,80	0,73	0,88

	24%-A	24%-C 0,90% CaCl ₂	24%-C 1,10% CaCl ₂	24%-C 1,30% CaCl ₂
n	0,06	0,77	0,78	0,86

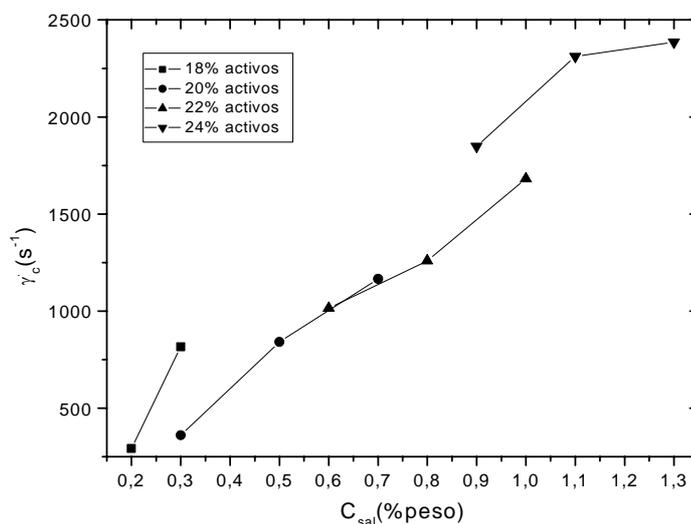


Fig. IV-3.14. Representación del parámetro γ_c frente a la concentración de CaCl₂. Sistemas formulados con tensioactivo T₂.

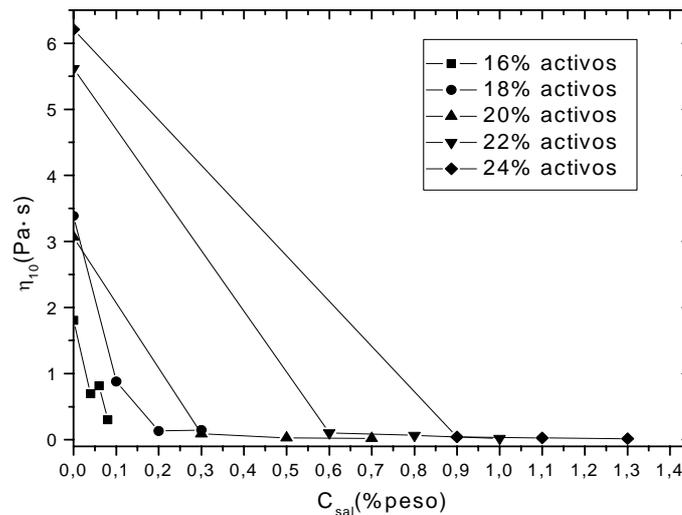


Fig. IV-3.15. Representación del parámetro η_{10} frente a la concentración de CaCl_2 . Sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

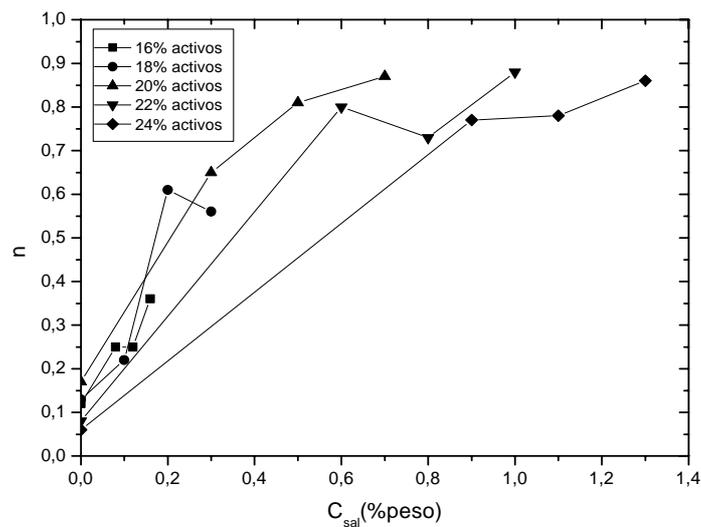


Fig. IV-3.16. Representación del parámetro n frente a la concentración de CaCl_2 . Sistemas formulados con tensioactivo T_2 .

Como se puede observar en la figura IV-3.14, al igual que ocurría con los sistemas con tensioactivo T_1 , existe una tendencia a aumentar los valores de la velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$, con la concentración de sal independientemente de la concentración de tensioactivo T_2 que contenga el sistema. Es importante

destacar que el sistema menos concentrado, con 16% de tensioactivo T₂, no muestra disminución brusca de viscosidad con la adición de CaCl₂ en las cantidades que es añadido. Consecuentemente, tampoco aparece la dilatancia a altas velocidades de cizalla, es decir, no se crea estructura inducida por la cizalla. Este mismo comportamiento, también lo presenta el sistema C con 18% de activo y 0,10% de CaCl₂.

En la figura IV-3.15 se representa los valores de la viscosidad a la velocidad de cizalla de referencia con respecto a la concentración de sal y es necesario destacar, que en general se produce una disminución brusca de dicha viscosidad entre los sistemas que no contienen CaCl₂ y los sistemas que lo contienen. Dicha diferencia de viscosidad es mucho menor entre los sistemas que contienen sal a distintas concentraciones. Existen algunas excepciones, como la mencionada anteriormente del sistema con 16% de activos. En este caso no existe la disminución brusca de la viscosidad con la adición de sal en las concentraciones que es añadida. Sin embargo, como se observa en la figura IV-3.15, en términos generales se puede concluir que la adición de sal a este tipo de sistemas provoca la disminución de la viscosidad a la velocidad de referencia.

Finalmente, puede observarse que para los sistemas con tensioactivo T₂, la pendiente de la caída de la zona potencial, n-1, tiende, en términos generales, a disminuir con la concentración de CaCl₂ y por tanto, el índices de flujo, n, como se observa en la figura IV-3.16 tiende a aumentar con la concentración de sal, aunque existan algunas excepciones.

IV.3.2.1. Influencia del tiempo de almacenamiento en los sistemas C.

En este apartado se muestran los resultados correspondientes al estudio de la estabilidad de los sistemas acuosos C que se ha realizado midiendo las propiedades reológicas al día siguiente, a los 50 y a los 90 días del a preparación de las muestras que se almacenaron a temperatura ambiente.

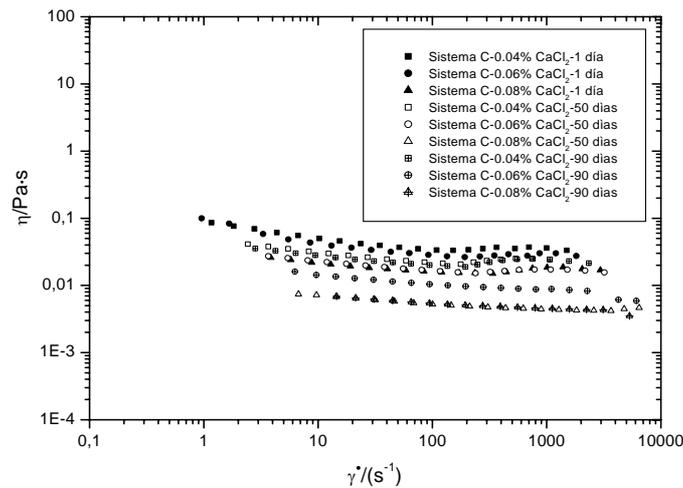


Fig. IV-3.17. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (12% activos).

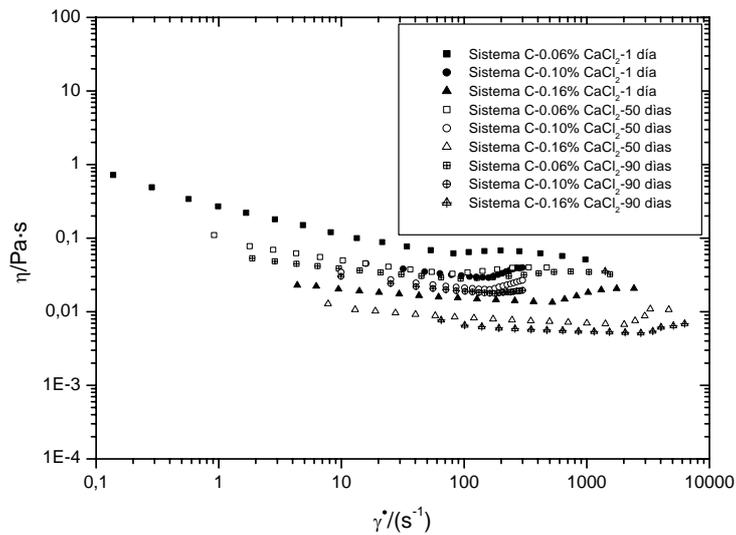


Fig. IV-3.18. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

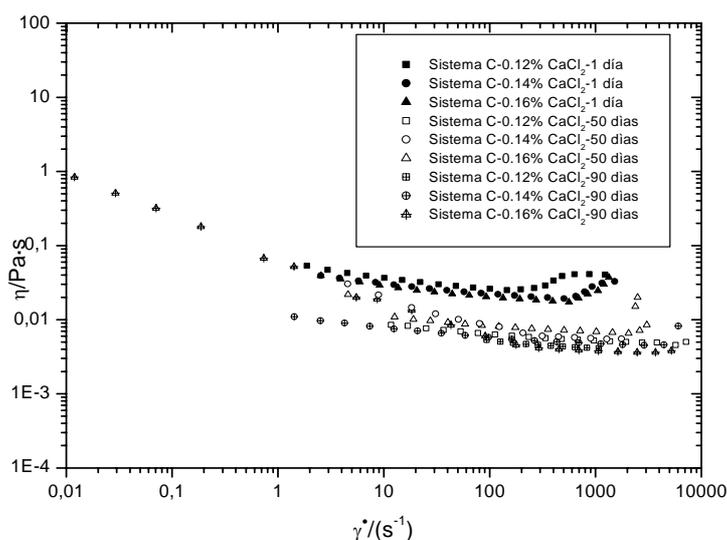


Fig. IV-3.19. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (16% activos).

En las figuras IV-3.17, IV-3.18 y IV-3.19, se observan los efectos del tiempo de almacenamiento sobre los sistemas C formulados con el tensioactivo comercial T_1 . Para todos los sistemas C estudiados, la viscosidad disminuye con el tiempo de almacenamiento en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado. Esto mismo ocurría con los correspondientes sistemas A como se explicó en el apartado anterior.

El tiempo de almacenamiento amortigua la dilatancia provocada por el $CaCl_2$ hasta hacerla desaparecer en algunos casos. Además el tiempo de almacenamiento hace que la dilatancia aparezca a velocidades de cizalla más altas.

En las figuras desde IV-3.20 hasta IV-3.24, se representan los mismos resultados correspondientes al estudio de la estabilidad de los sistemas acuosos C preparados con el tensioactivo T_2 . En todas las figuras, se observa que la

viscosidad aumenta con el tiempo de almacenamiento para todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, excepto en el caso del sistema que contiene un 16% de activos. Sin embargo, esto no ocurría en los correspondientes sistemas A cuyas viscosidades disminuían con el tiempo de almacenamiento. El aumento de viscosidad con el tiempo de almacenamiento se acentúa en los sistemas con concentraciones más altas de tensioactivo.

Lo mismo que ocurría con los sistemas C preparados con el tensioactivo T_1 , el tiempo de almacenamiento amortigua la dilatación provocada por el $CaCl_2$ e incluso la hace desaparecer.

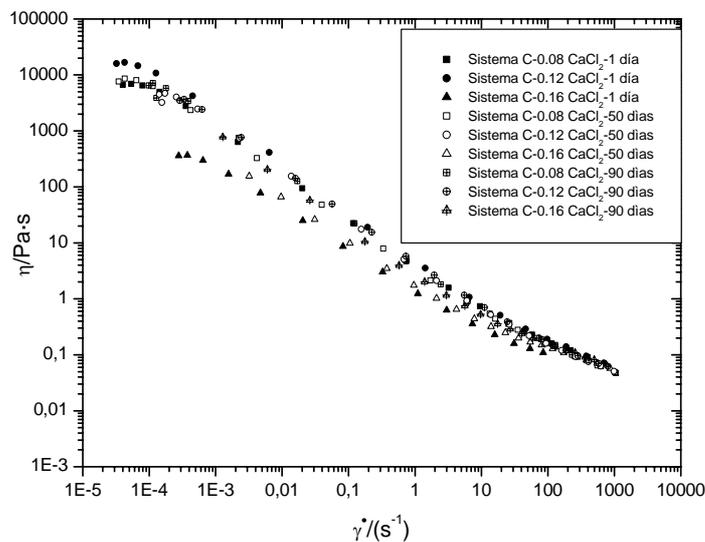


Fig. IV-3.20. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_2 (16% activos).

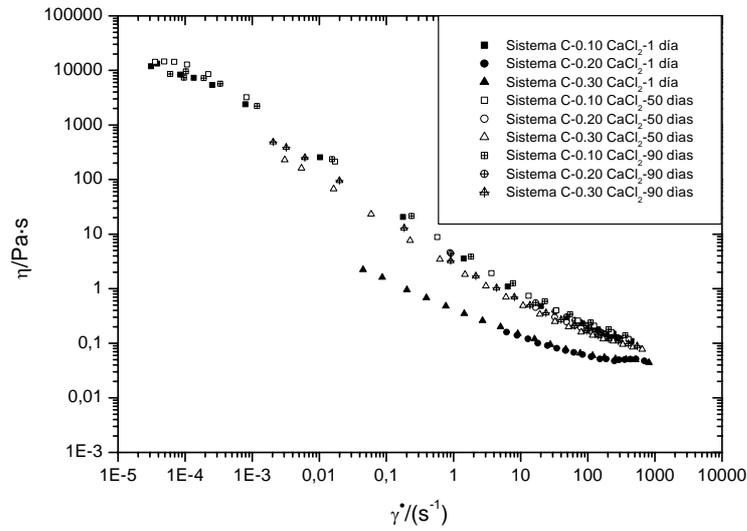


Fig. IV-3.21. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (18% activos).

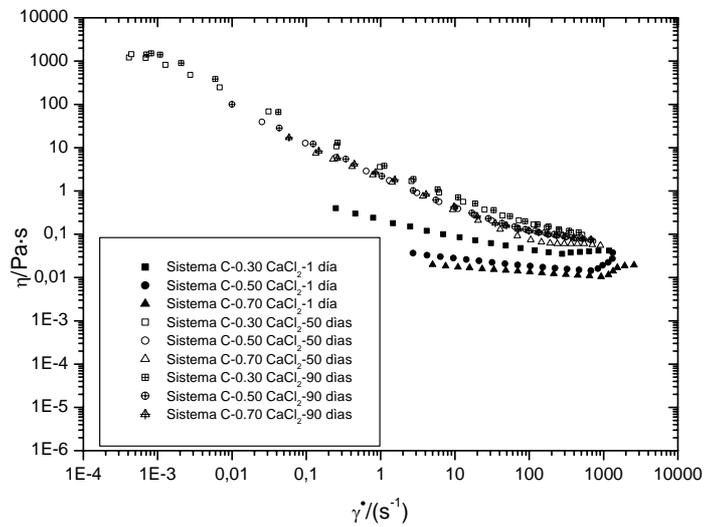


Fig. IV-3.22. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (20% activos).

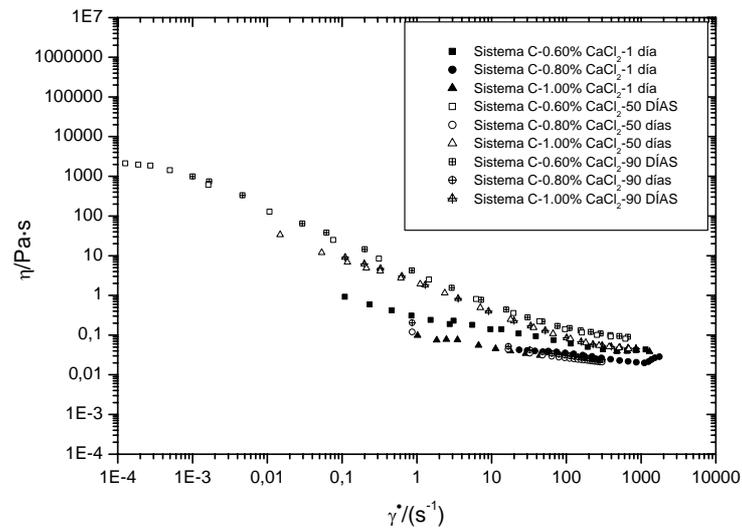


Fig. IV-3.23. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (22% activos).

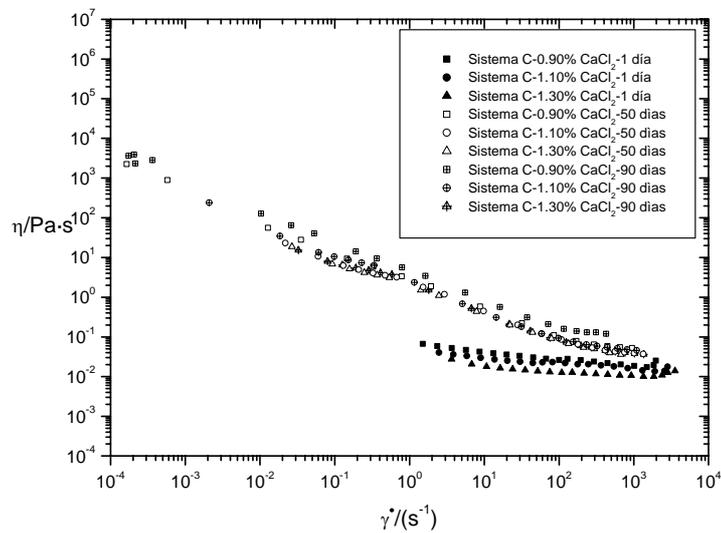


Fig. IV-3.24. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (24% activos).

IV.3.3. Ciclos de histéresis.

En la figura IV-3.25 se muestran el ensayo denominado ciclos de histéresis de un sistema con 14% de activos de tensioactivo T₁. Se realiza dicho ensayos para detectar fácil y rápidamente comportamientos tixotrópicos o antitixotrópicos.

El primer ciclo, realizado sobre una muestra fresca, revela la presencia de histéresis, el sistema presenta un comportamiento antitixotrópico. La velocidad de cizalla se incrementó hasta su valor máximo, 500 s⁻¹, durante un período de 300 s, posteriormente disminuyó hasta cero en el mismo período de tiempo después de una pausa de 30 s en el valor más alto. Las estructuras inducidas por cizalla han sido estudiadas previamente en disoluciones diluidas de tensioactivo catiónico [Wunderlich y col., 1987; Partal y col., 2001], en sistemas con tensioactivos no iónicos [Kato y col., 2005; Medronho y col., 2005] y en sistemas geles de tensioactivos catiónicos [Goldszal y col., 1996] y, efectivamente, se puede deducir que nuevas estructuras han sido creadas en el sistema durante el primer ciclo por la cizalla. En la bajada del ciclo, las estructuras permanecen y la viscosidad presenta valores más altos que en la subida del ciclo. Inmediatamente después del primer ciclo, se realiza un segundo ciclo, en el cual prácticamente la subida y la bajada coinciden, la histéresis es prácticamente inexistente, por tanto no se crean muchas más estructuras.

En la figura IV-3.26, se repite el mismo ensayo aumentando la velocidad de cizalla hasta el mismo valor máximo del ensayo anterior, 500 s⁻¹, pero en este caso se mantiene a esta velocidad durante 300 s para después disminuirla hasta cero. En este caso, la histéresis en el primer ciclo es mucho mayor que en el ensayo anterior, parece que la creación de estructuras no sólo depende de la velocidad de cizalla a la que se somete a la muestra, sino que también depende del tiempo en el que se aplica la cizalla. En el segundo ciclo, como en el ensayo

anterior, la histéresis es mucho menor, por tanto no se crea mucha más estructura.

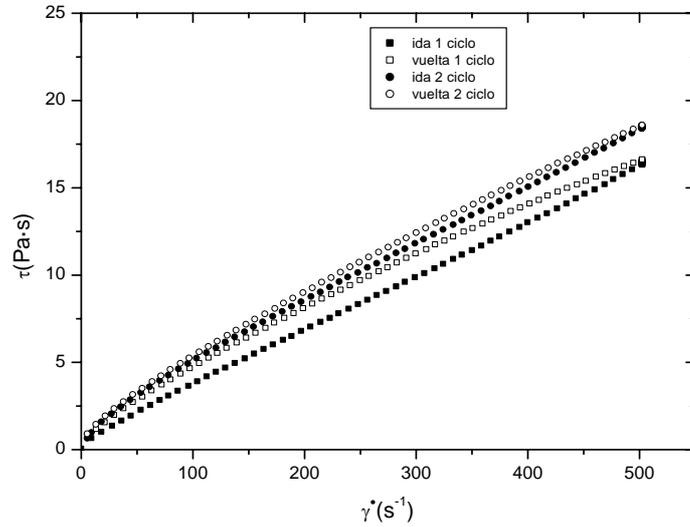


Fig. IV-3.25. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂), manteniendo la cizalla a 500s⁻¹ durante 30s.

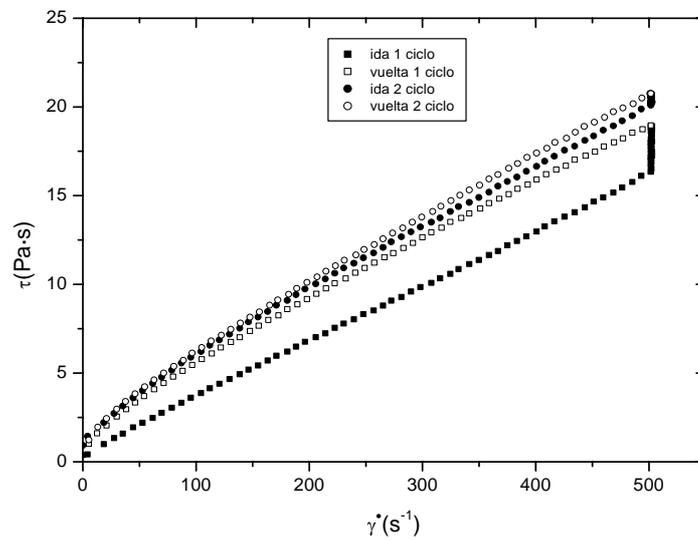


Fig. IV-3.26. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂), manteniendo la cizalla a 500s⁻¹ durante 300s.

En las figuras IV-3.27 y IV-3.28 se muestran los ciclos de histéresis de dos sistemas formulados con tensioactivo T₂. El comportamiento en ambos casos es similar al que presentaba el sistema formulado con tensioactivo T₁. Existe histéresis clara en el primer ciclo y prácticamente no existe en el segundo. Sin embargo, es necesario destacar que en el segundo ciclo del sistema con 22% de activos, donde se ha mantenido la cizalla en su valor máximo durante 300 s, la histéresis aunque es pequeña no es inexistente, cosa que sí ocurre con el sistema con 18% de activos.

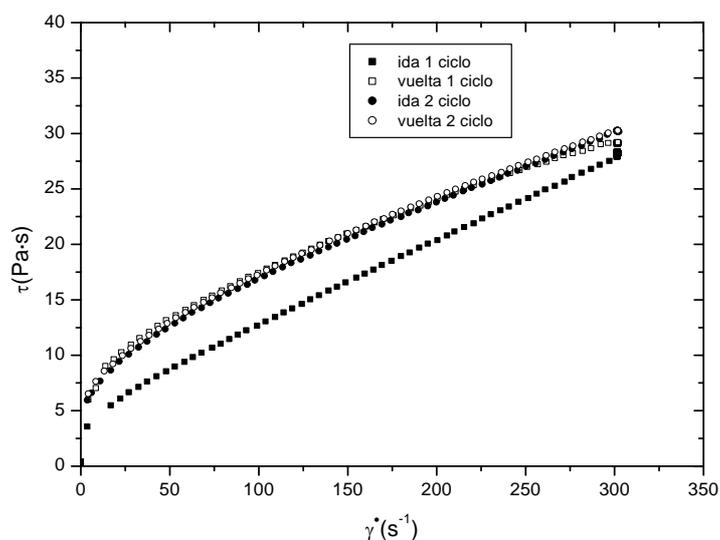


Fig. IV-3.27. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂), manteniendo la cizalla a 300s⁻¹ durante 300s.

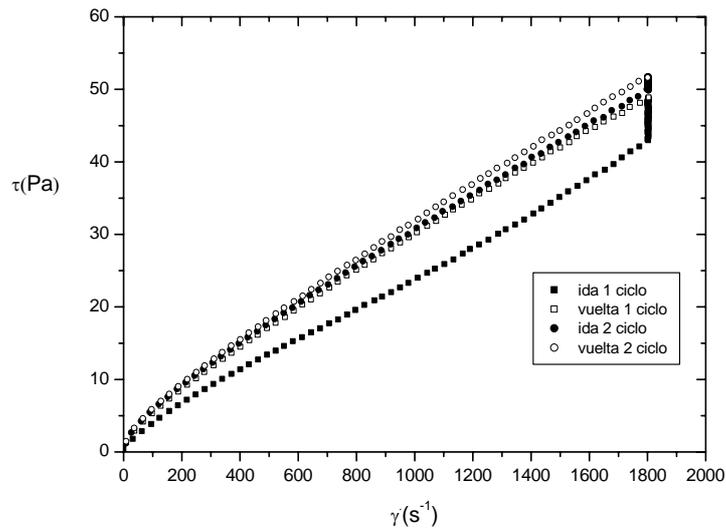


Fig. IV-3.28. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂), manteniendo la cizalla a 1800 s⁻¹ durante 300s.

En la figura siguiente, IV-3.29, se muestra un ensayo en el que se pone de manifiesto que es necesario un mínimo valor de velocidad de cizalla que depende del tipo de sistema, para crear estructuras inducidas por el flujo [Goldszal y col., 1996]. La velocidad máxima alcanzada en este ensayo es 300 s⁻¹ y en la figura se observa un comportamiento tixotrópico, la bajada del ciclo está por debajo de la subida. Esto indica que se está destruyendo parte de la estructura del sistema. En la figura anterior, el ensayo realizado al mismo sistema revelaba un comportamiento antitixotrópico. En dicho ensayo la velocidad de cizalla máxima alcanzada era 1800 s⁻¹. Por tanto, es necesario un valor de velocidad determinado para crear estructuras inducidas por cizalla. Según los resultados obtenidos, se concluye que en este tipo de sistemas, la cantidad de cizalla a la que se somete a la muestra es decisiva para que dicho sistema se comporte de una forma u otra. Este comportamiento se ha encontrado en sistemas similares de mezclas de tensioactivos en disolución acuosa [Goldszal y col., 1996; Partal y col., 2001; Medronho y col., 2005].

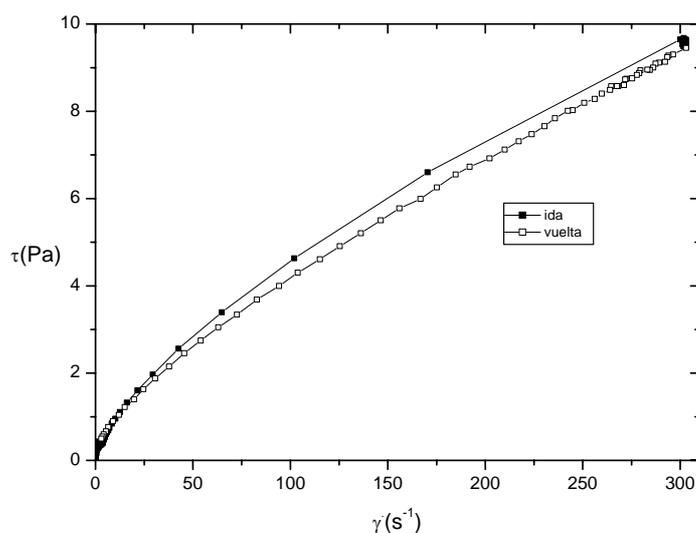


Fig. IV-3.29. Ciclo de histéresis para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂), manteniendo la cizalla a 300s⁻¹ durante 300s.

Una vez analizados los datos obtenidos en los ensayos anteriores, se puede concluir que los sistemas ternarios formados por tensioactivo, agua y CaCl₂ con ambos tensioactivos presentan un comportamiento similar y por tanto estructuras parecidas. También es importante destacar que la forma de la curva de bajada depende de la duración de la subida, del valor más alto de velocidad de cizalla alcanzado, del tiempo requerido para alcanzar este valor y del tiempo que dura la cizalla en el valor más alto de velocidad antes de la bajada. Este comportamiento ya ha sido observado en sistemas de tensioactivos con doble cola tales como bis(2etilhexilsulfosuccinato) sódico-agua y bromuro de didodecildimetilamonio-agua [Soltero y col, 1995].

IV.3.4. Ensayos de flujo transitorio.

Para profundizar sobre las conclusiones obtenidas en el apartado anterior, se realizaron ensayos transitorios a los mismos sistemas a diferentes velocidades de cizalla.

En las figura IV-3.30 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos transitorios realizados al sistema con 14% de activos de tensioactivo T₁. En esta figura se puede observar como a velocidades bajas, 0,1, 1 y 10 s⁻¹, la viscosidad permanece constante en todo el intervalo de tiempo estudiado. No se produce cambios en la estructura del sistema a esas velocidades de cizalla. Sin embargo, a partir de 100 s⁻¹ y a partir determinado tiempo de cizalla, la viscosidad comienza progresivamente a aumentar debido a la creación de estructuras inducidas por cizalla a esas velocidades. Este hecho pone de manifiesto que es necesario una velocidad de cizalla mínima para crear estructuras inducidas por cizalla como se explicó en el apartado anterior. Además se puede observar como el tiempo de cizalla también influye en la creación de las estructuras, es a partir de un determinado tiempo de cizalla cuando se produce el aumento de viscosidad.

Para observar el aumento de viscosidad con el tiempo de cizalla, se representan los ensayos transitorios a alta velocidad de cizalla en la figura IV-3.31. En ella se observa con mayor claridad el aumento progresivo de viscosidad debido a la formación de nuevas estructuras. Estos resultados son coherentes con los resultados obtenidos en el apartado anterior, en los ciclos de histéresis y con los resultados obtenidos en el apartado IV-3.2, en las curvas de viscosidad donde se podía observar la aparición de un efecto dilatante a altas velocidades de cizalla.

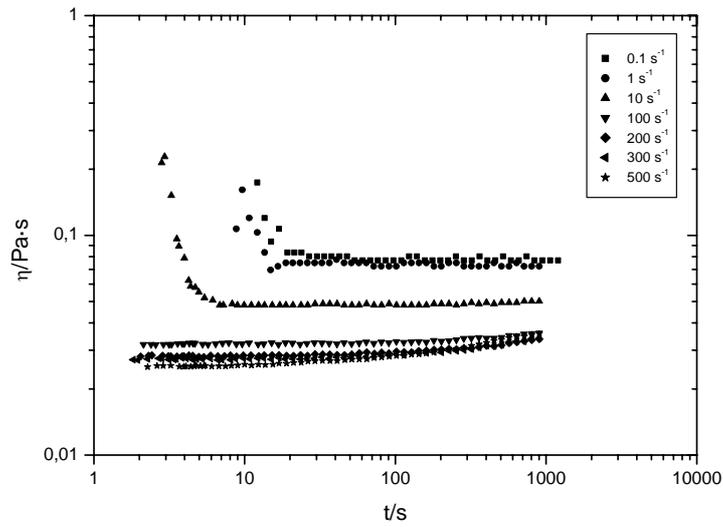


Fig. IV-3.30. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T_1 (14% activos, 0,10% $CaCl_2$).

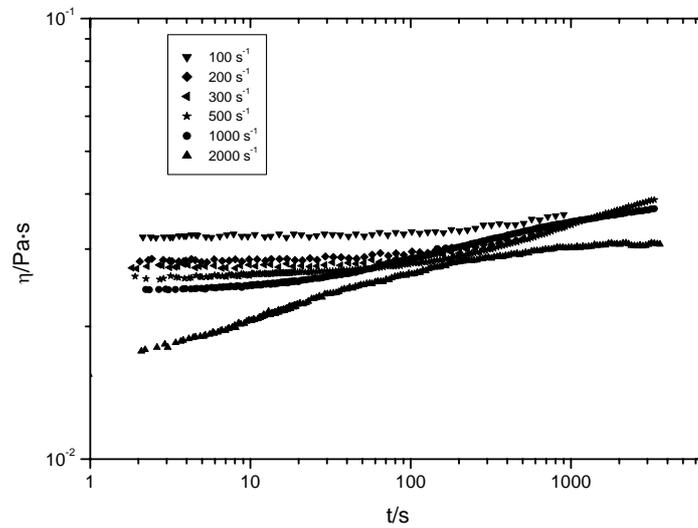


Fig. IV-3.31. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T_1 (14% activos, 0,10% $CaCl_2$).

También se realizaron ensayos transitorios a sistemas con 18% y 22% de activos de tensioactivo T_2 y los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en las figuras IV-3.32 y IV-3.33.

Si se comparan los resultados obtenidos para ambos sistemas, se observa que el sistema con 18% de activos necesita una velocidad de cizalla inferior al sistema con 22 % de activos para crear estructuras inducidas por cizalla. Comparando los resultados obtenidos a las velocidades de cizalla 100, 500 y 1000 s^{-1} en ambos sistemas, se observa que a estas velocidades, en el sistema con 18% de activos, la viscosidad aumenta a partir de cierto tiempo cizallando, es decir se está creando estructura. Por el contrario, a las mismas velocidades, el sistema con 22% de activos, la viscosidad prácticamente permanece constante en el tiempo de cizalla. Este sistema requiere una velocidad de cizalla mayor para empezar a crear estructuras. Esto podría explicarse no sólo teniendo en cuenta la influencia de la concentración de tensioactivo sino también la relación $\text{CaCl}_2/\text{tensioactivo}$ para ambos sistemas. El sistema con 18% de activos tiene una relación $\text{CaCl}_2/\text{tensioactivo}= 0,011$ y el sistema con 22% de activos tiene una relación $\text{CaCl}_2/\text{tensioactivo}= 0,036$. Teniendo en cuenta este dato, los sistemas no son comparables en sus comportamientos reológicos y en sus estructuras, dada la influencia que ejerce la sal en sistemas de tensioactivos.

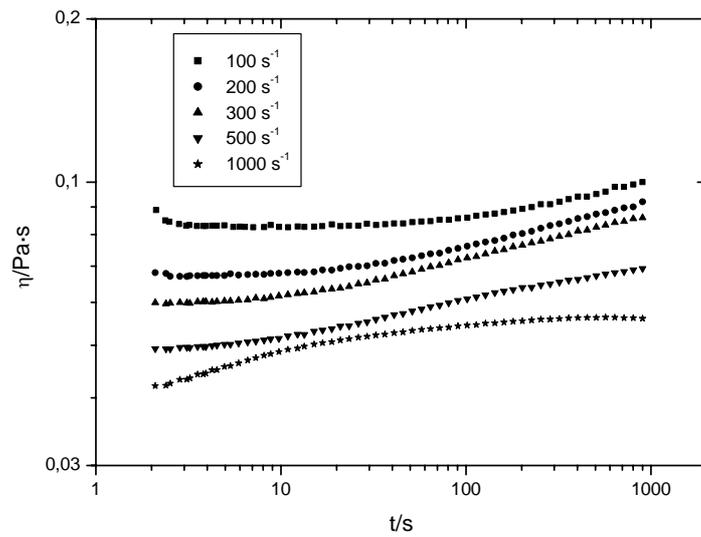


Fig. IV-3.32. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂).

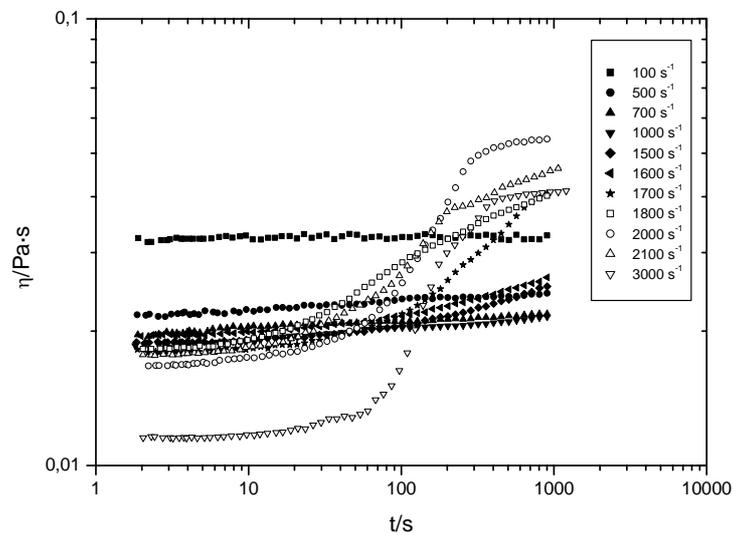


Fig. IV-3.33. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂).

IV.3.4.1. Influencia del contenido de sal en los ensayos transitorios.

Para conocer la influencia que contenido de sal en los sistemas ejerce sobre los ensayos transitorios, se estudiaron tres sistemas con la misma concentración de tensioactivo T₂ (22% de activos) y diferentes concentraciones de CaCl₂ (0,6%; 0,8% y 1% de CaCl₂).

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio y se observa, comparando las diferentes figuras, que a medida que aumenta el contenido de sal en el medio, se requiere una velocidad de cizalla mayor para empezar a crear estructuras. En el sistema con 0,6% de CaCl₂, a la velocidad de 1000 s⁻¹, la viscosidad comienza a aumentar a partir de cierto valor de tiempo de cizalla, es decir, se empieza a crear estructuras inducidas por la cizalla. A velocidades superiores, el aumento de viscosidad se produce a tiempos de cizalla menores y se alcanzan valores más altos de viscosidad. En el sistema con 0,8% de CaCl₂, es a partir de 1500 s⁻¹ cuando se aprecia un aumento claro de viscosidad a partir de un cierto tiempo de cizalla y en el sistema cuyo contenido de sal es de 1,0%, la viscosidad no sufre cambios significativos hasta velocidades superiores a 1800 s⁻¹. Una vez analizados los resultados obtenidos se puede concluir que la velocidad mínima necesaria para crear estructuras inducidas por cizalla aumenta con la concentración de CaCl₂. Esto se puede apoyar por la bibliografía, pues es conocido que en sistemas de tensioactivo donde la cizalla induce a la creación o destrucción de estructuras, la transición estructural se afecta por condiciones tales como la salinidad en el medio [Leon y col, 2000].

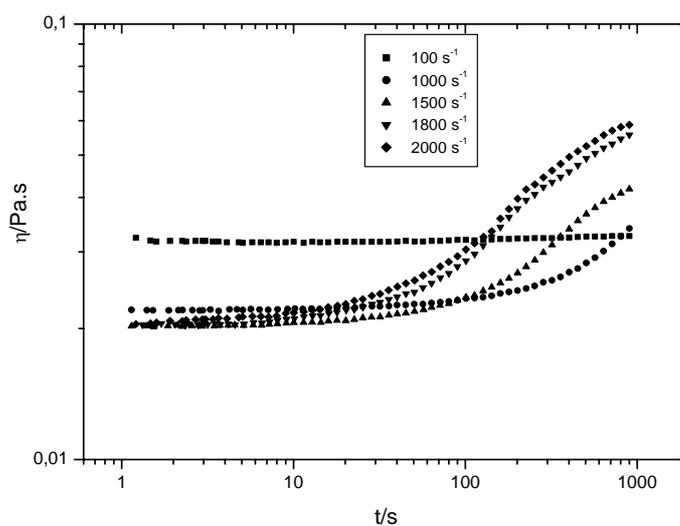


Fig. IV-3.34. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,60% CaCl₂).

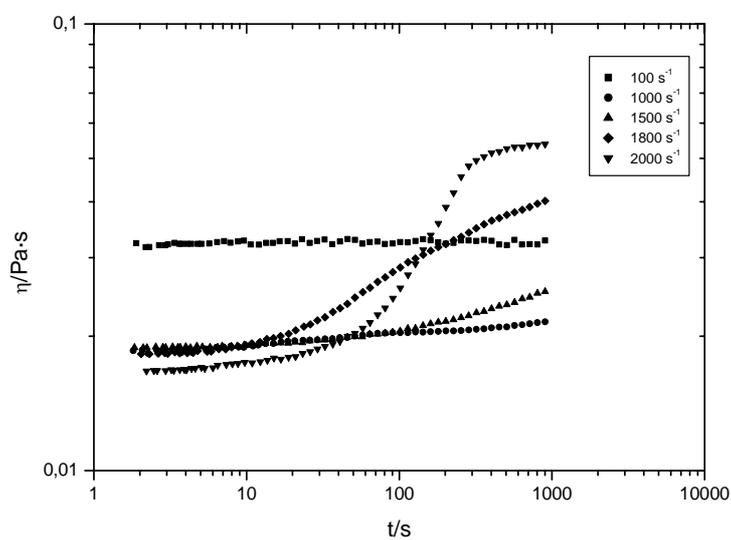


Fig. IV-3.35. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂).

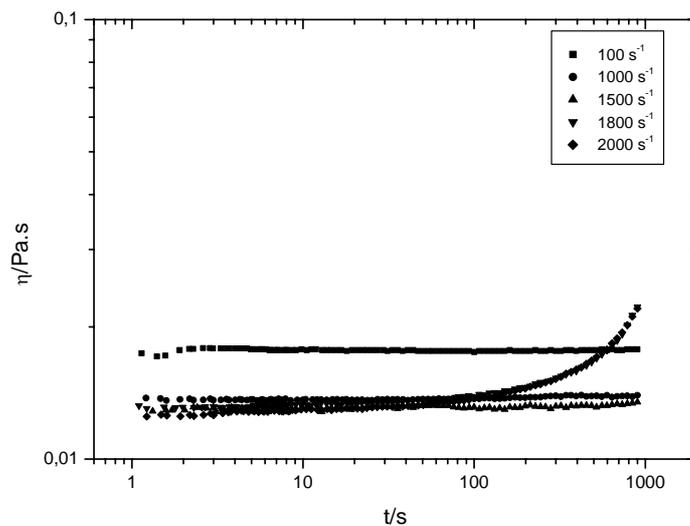


Fig. IV-3.36. Ensayo transitorio para un sistema C formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 1,00% CaCl₂).

IV.3.4.2. Recuperación estructural.

Los ensayos se realizaron sobre los sistemas con 14% de activos de tensioactivo T₁, 18% y 22% de activos de tensioactivo T₂ a una determinada velocidad de cizalla, dependiendo del tipo de sistema a la temperatura de 25°C.

Tras el primer ensayo transitorio a la velocidad de cizalla escogida se detiene la cizalla dejando a la muestra un tiempo de reposo tras el cual se reanuda la cizalla estudiando la respuesta del material (en forma de viscosidad con respecto al tiempo) y comparándola con el comportamiento anterior al reposo. Una vez finalizado el ensayo, la muestra se sustituye por otra nueva y se repite el ensayo modificando el tiempo de descanso. La comparación de resultados a distintos tiempos de reposo permite estudiar la recuperación estructural de la

muestra tras el cese de la cizalla. Se realizaron los ensayos para los siguientes tiempos de reposo 300, 600, 900, 1800 y 3600 s.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras desde IV-3.37 a IV-3.51 . En todos los casos se observa un aumento de viscosidad con el tiempo de cizalla, es decir, se está creando estructuras en la primera parte del ensayo, como se explicó en el apartado anterior. Tras el correspondiente tiempo de reposo, el valor de viscosidad al comenzar el segundo ensayo transitorio es prácticamente el mismo que el último valor de viscosidad en el primer transitorio. Esto ocurre siempre en los tres sistemas estudiados independientemente del tiempo de reposo. La estructura que se crea en el primer ensayo permanece al inicio del segundo e incluso a lo largo de éste puede volver a crearse estructuras de nuevo inducidas por la cizalla.

En las figuras IV-3.52, IV-3.53 y IV-3.54 se representa el cociente de viscosidades (primer valor de viscosidad en el segundo ensayo transitorio entre último valor de viscosidad en el primer ensayo transitorio), η_2/η_1 , frente al tiempo de reposo. En las tres figuras se aprecia cuantitativamente lo explicado anteriormente, no se vuelve a la estructura anterior transcurrido un determinado tiempo de reposo, la estructura creada permanece en el tiempo. A este comportamiento ya se hizo referencia en publicaciones anteriores [Medrohno y col., 2005; Zaiwu y col., 2006].

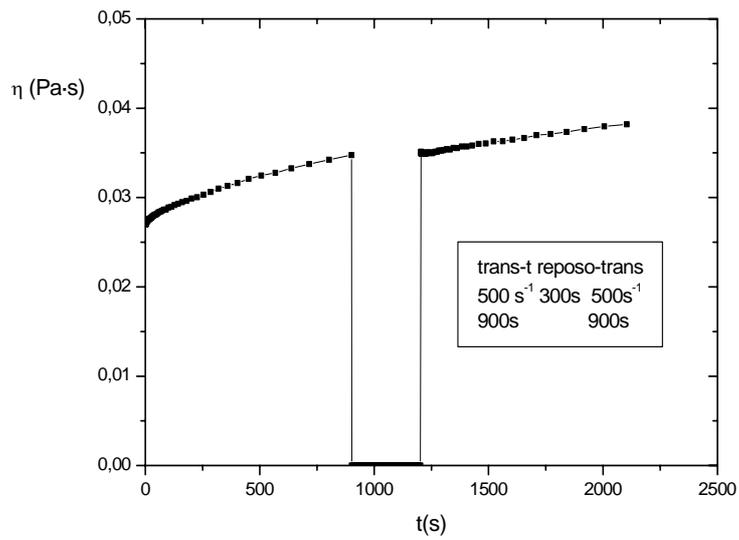


Fig. IV-3.37. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂). Tiempo de reposo 300 s

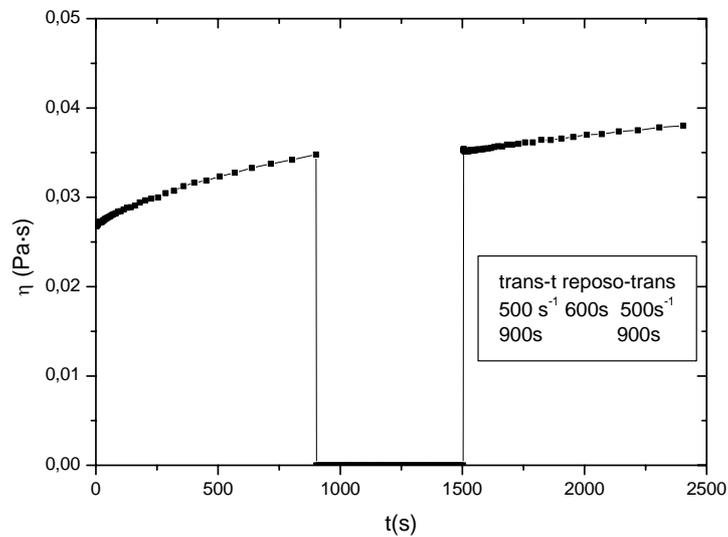


Fig. IV-3.38. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂). Tiempo de reposo 600 s

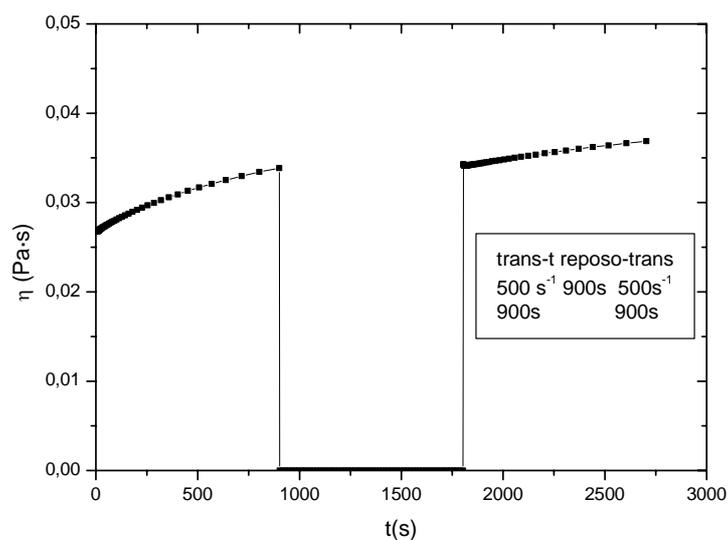


Fig. IV-3.39. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂). Tiempo de reposo 900 s

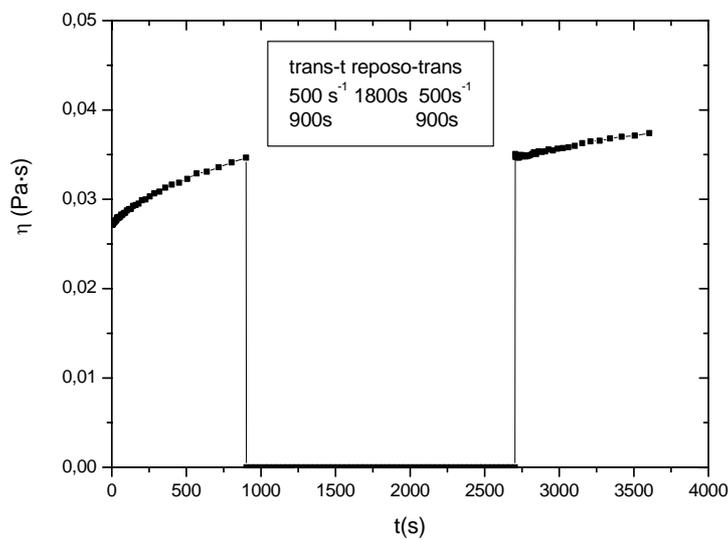


Fig. IV-3.40.. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂). Tiempo de reposo 1800 s

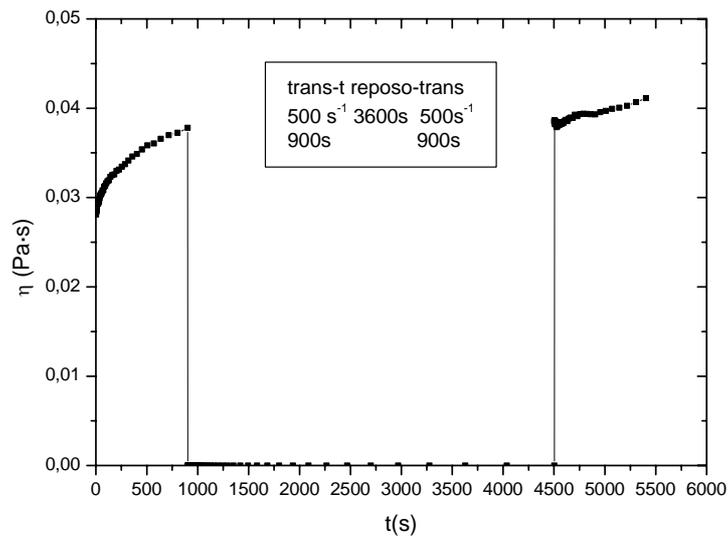


Fig. IV-3.41. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₁ (14% activos, 0,10% CaCl₂). Tiempo de reposo 3600 s

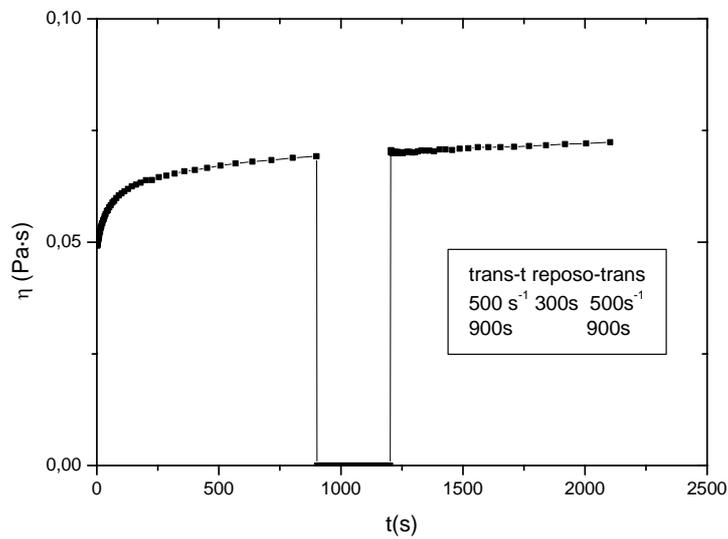


Fig. IV-3.42. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂). Tiempo de reposo 300 s

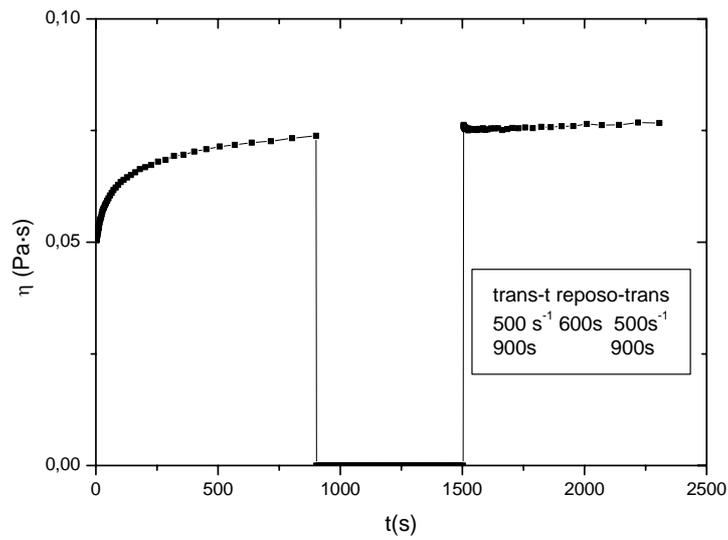


Fig. IV-3.43. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂). Tiempo de reposo

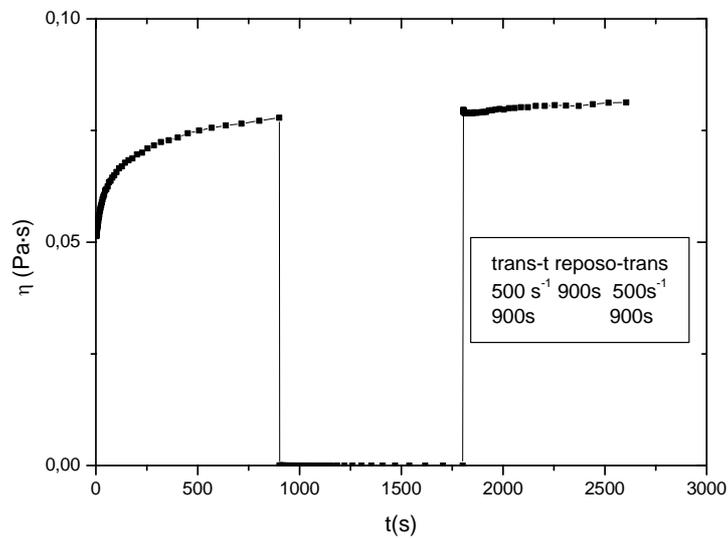


Fig. IV-3.44 Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂). Tiempo de reposo 900 s

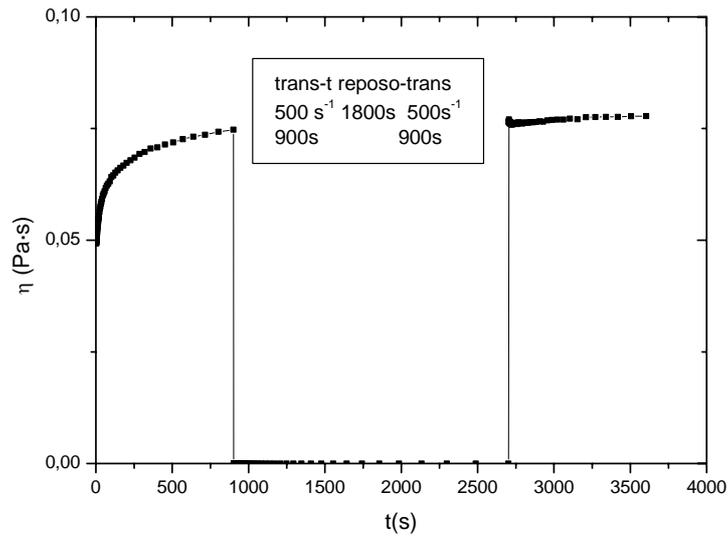


Fig. IV-3.45. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂). Tiempo de reposo 1800 s

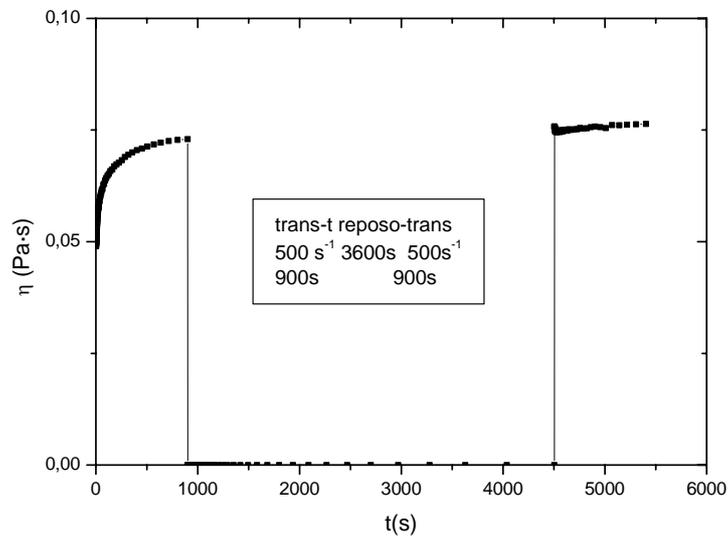


Fig. IV-3.46. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (18% activos, 0,20% CaCl₂). Tiempo de reposo 3600 s

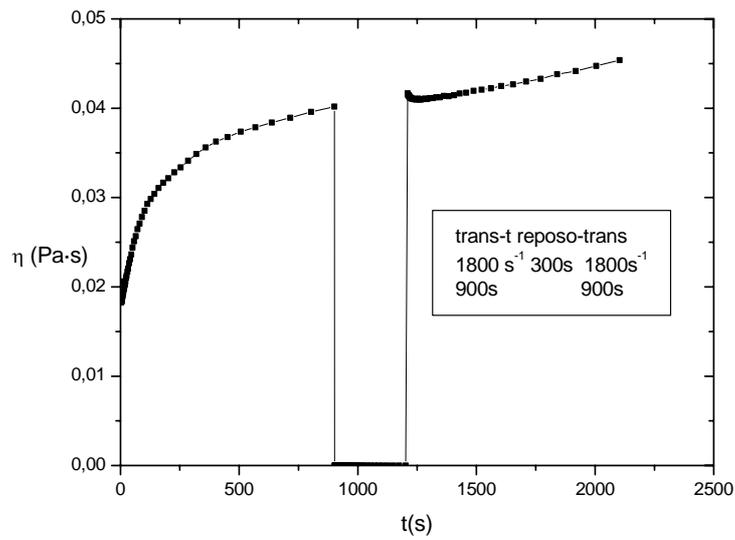


Fig. IV-3.47. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂). Tiempo de reposo 300 s

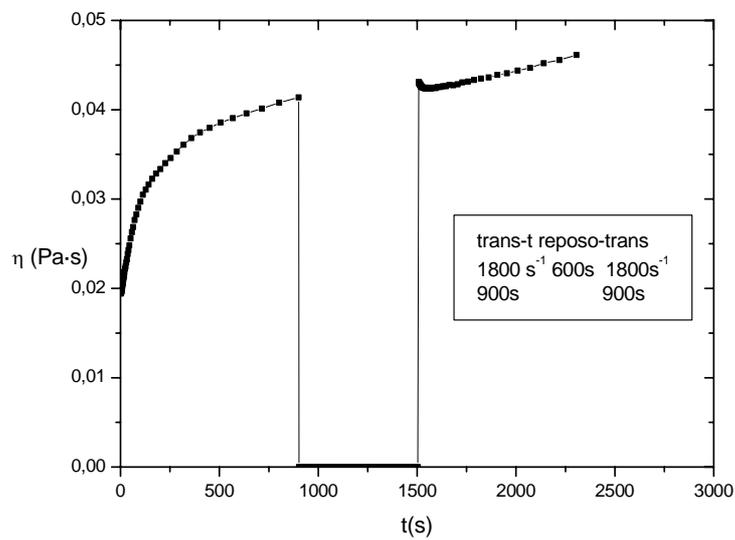


Fig. IV-3.48. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂). Tiempo de reposo 600 s

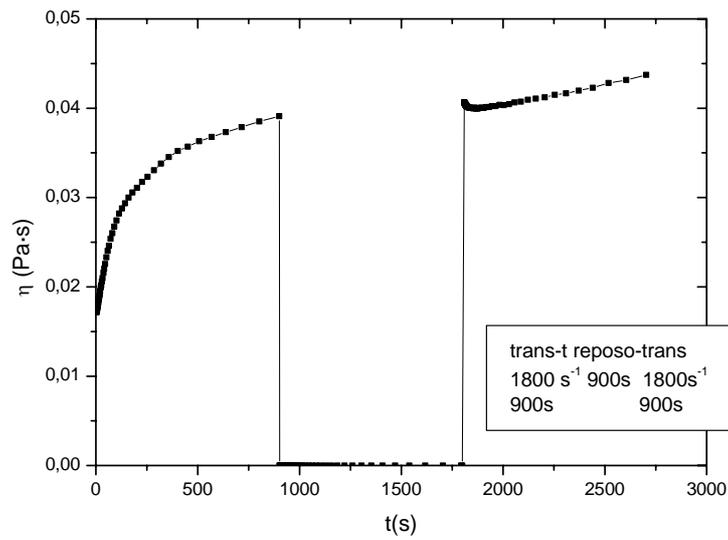


Fig. IV-3.49. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂). Tiempo de reposo 900 s

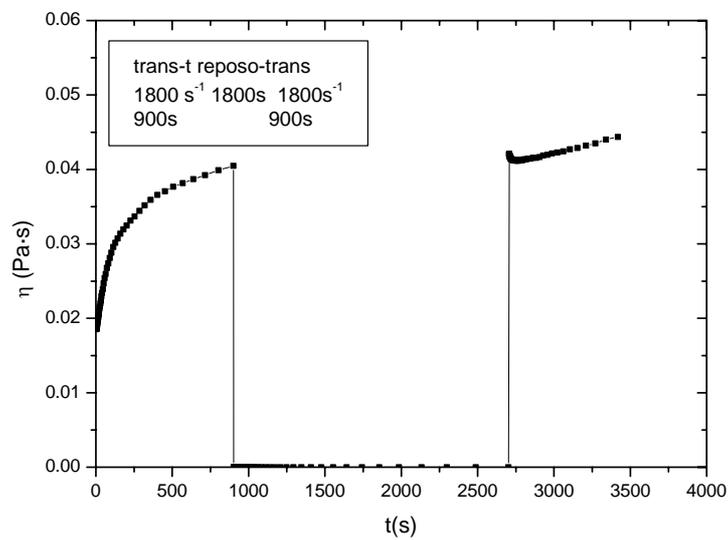


Fig. IV-3.50. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂). Tiempo de reposo 1800 s

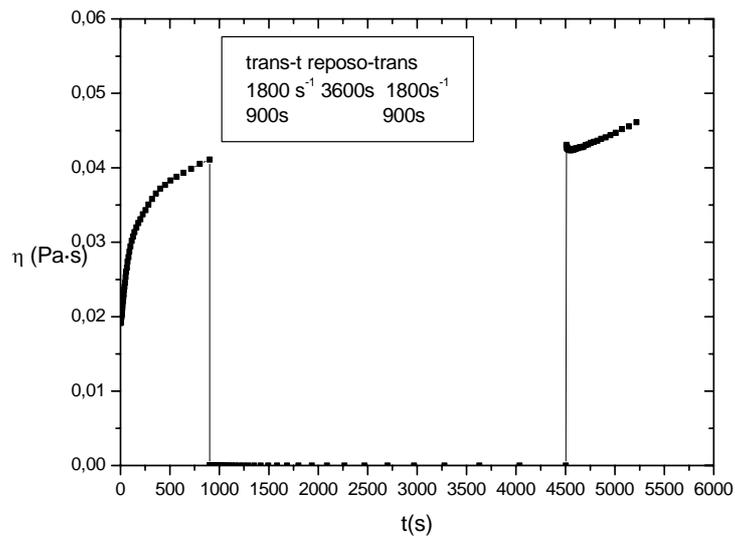


Fig. IV-3.51.. Recuperación estructural para un sistema formulado con tensioactivo T₂ (22% activos, 0,80% CaCl₂). Tiempo de reposo 3600 s

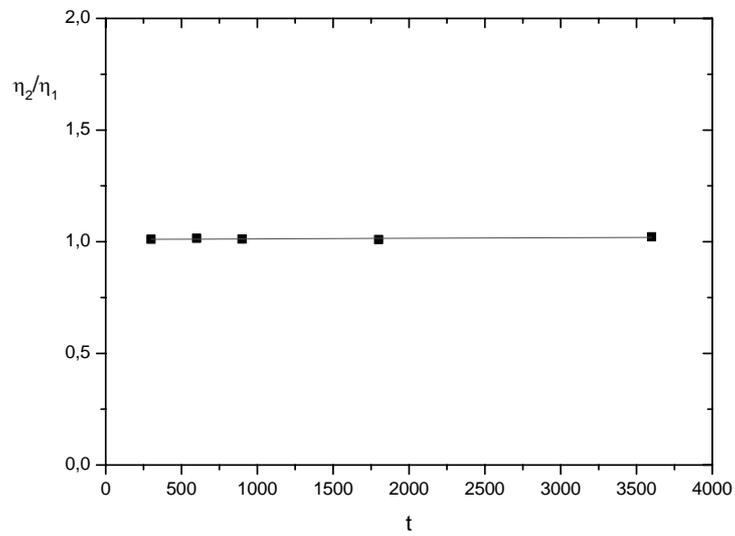


Fig. IV-3.52. η_2/η_1 frente al tiempo de reposo (Sistema 14% activos de tensioactivo T₁, 0,10% CaCl₂).

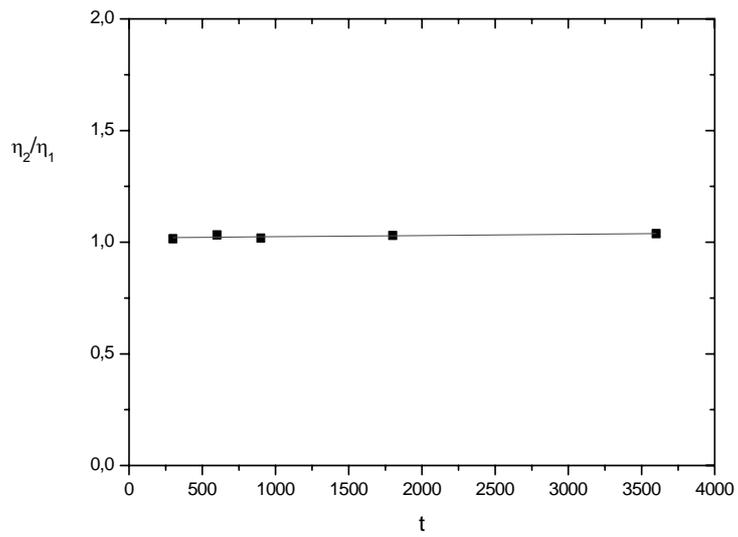


Fig. IV-3.53. η_2/η_1 frente al tiempo de reposo (Sistema 18% activos de tensioactivo T₂, 0,20% CaCl₂).

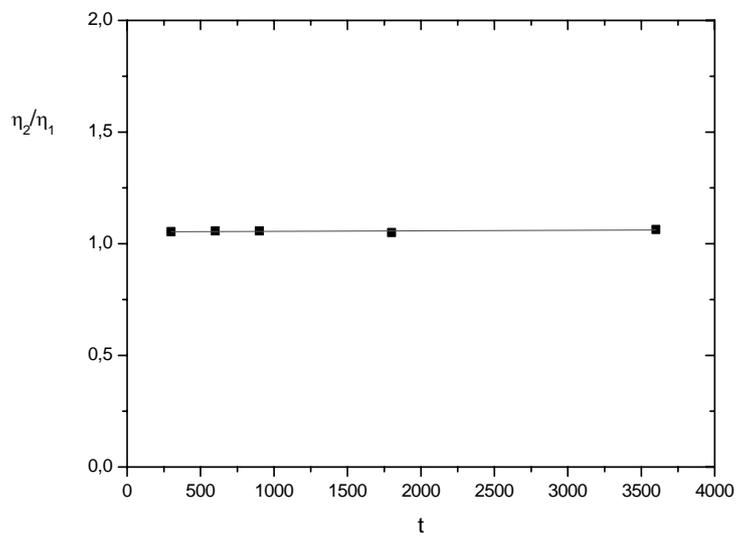


Fig. IV-3.54. η_2/η_1 frente al tiempo de reposo (Sistema 22% activos de tensioactivo T₂, 0,80% CaCl₂).

Para corroborar lo anteriormente mencionado, se prepararon muestras con 14% de tensioactivo T_1 y 22% de tensioactivo T_2 que posteriormente fueron sometidas a cizalla en el mismo dispositivo de preparación de las muestras. Se agitaron durante 3 minutos a 1000 rpm. Se realizaron a ambos sistemas ensayos transitorios antes y después de la cizalla y se almacenaron las muestras para observar la evolución. También se realizaron ensayos transitorios a los dos, cinco, diez y quince días después de haber sometido las muestras a cizalla.

En la figura IV-3.55, se muestran todos los ensayos transitorios realizados al sistema con 14% de tensioactivo T_1 a 50 s^{-1} durante 900s. En ella se observa como la viscosidad del sistema aumenta considerablemente al someterlo a cizalla debido a la creación de estructuras. Sin embargo, con el tiempo se observa como la viscosidad del sistema tiende a disminuir levemente. Este hecho posiblemente se debe a que la estructura creada va recuperándose con el tiempo con una cinética muy lenta. Aunque también es posible que nunca se vuelva a la estructura inicial.

En la figura IV-3.56, se muestran también los ensayos transitorios realizados al sistema con 22% de tensioactivo T_2 a 200 s^{-1} durante 900s. El comportamiento de éste es similar al encontrado en el sistema anterior.

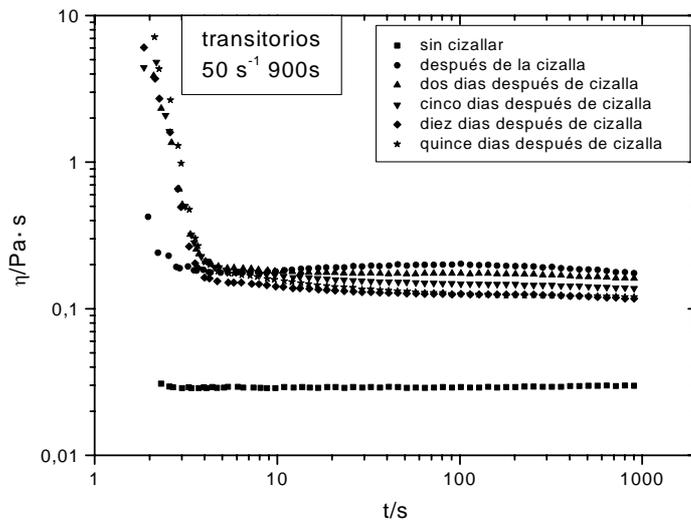


Fig. IV-3.55. Ensayos transitorios del sistema con 14% de activos de tensioactivo T_1 . Influencia del tiempo de reposo.

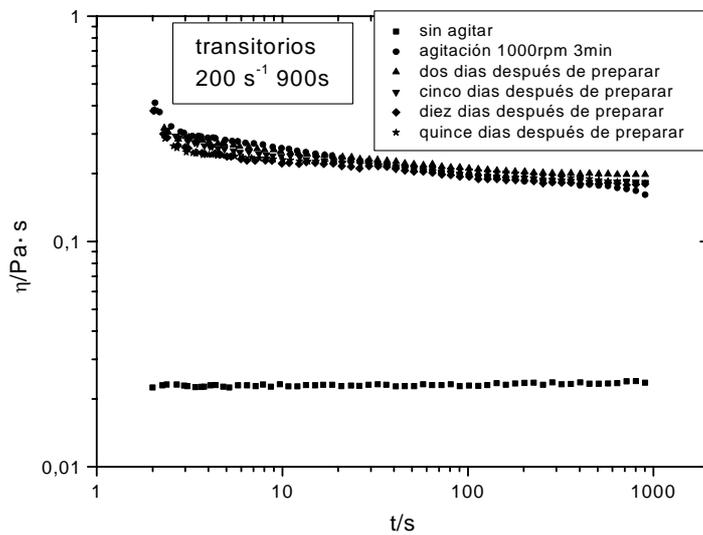


Fig. IV-3.56. Ensayos transitorios del sistema con 22% de activos de tensioactivo T_2 . Influencia del tiempo de reposo.

IV.3.5. Ensayos combinados: transitorio/oscilatorio.

En este apartado se estudian los resultados obtenidos de la combinación de ensayos transitorios con ensayos oscilatorios con el fin de caracterizar la estructura inducida por cizalla durante el transcurso del ensayo transitorio a una velocidad de cizalla determinada según el sistema.

IV.3.5.1. Transitorio/barrido de esfuerzo.

En las figura IV-3.57 se presenta el barrido de esfuerzo obtenidos tras realizar a la misma muestra un ensayo transitorio a velocidad de cizalla constante, 500 s^{-1} , para el sistema con 14% de activos formulado con tensioactivo T_1 .

El criterio empleado para la determinación del intervalo viscoelástico lineal ha consistido en emplear los módulos de almacenamiento y pérdidas de modo tal que el intervalo de esfuerzos de cizalla en el que tanto G' como G'' se mantienen esencialmente constantes, delimita la región viscoelástica lineal. El esfuerzo crítico a partir del cual las funciones viscoelásticas dependen del valor de dicho esfuerzo, se ha calculado por un método ya explicado anteriormente [Miranda, 1998].

Puede observarse como el esfuerzo necesario para salir de la zona viscoelástica lineal, esfuerzo crítico, es muy pequeño debido a que el sistema presenta poco carácter sólido y por tanto poca resistencia a la destrucción estructural por cizalla. Esto se puede constatar al observar los bajos valores que presentan tanto G' como G'' . Sin embargo, se puede apreciar como el sistema presenta viscoelasticidad lineal después de la creación de estructuras por la cizalla. En el apartado IV-3.11, se mostraba el barrido de esfuerzos del mismo sistema sin haberlo sometido a cizalla y se observaba que el sistema no mostraba zona lineal para el esfuerzo mínimo permitido por el reómetro y por tanto

viscoelasticidad significativa. Por tanto, es evidente el efecto que la cizalla ejerce en este tipo de cizalla, como se ha explicado anteriormente.

También, se sometieron a los mismos ensayos a dos sistemas con tensioactivo T₂ (18% y 22% de activos) y los resultados se muestran en las figuras IV-3.58 y IV-3.59. Se realizó un ensayo transitorio a la velocidad constante de 300 s⁻¹ al sistema con 18% de activos y posteriormente se le hizo el barrido de esfuerzos. Igualmente, se realizó un ensayo transitorio a 2000 s⁻¹ al sistema con 22% de activos y seguido del barrido de esfuerzos.

El sistema con 18% de activos presenta el intervalo viscoelástico lineal más amplio y un mayor valor del esfuerzo crítico, es decir, la cizalla ha creado una estructura con mayor carácter sólido que en el sistema con 22% de activos. La diferencia en la relación sal/tensioactivo en ambos sistemas hace que estos no puedan ser comparados desde el punto de vista reológico y estructural.

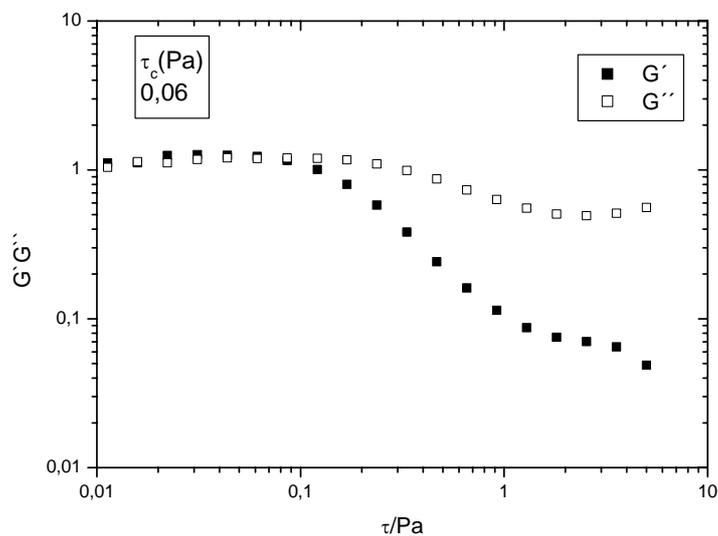


Fig. IV-3.57. Barrido de esfuerzos (Sistema 14% activos de tensioactivo T₁, 0,10% CaCl₂).

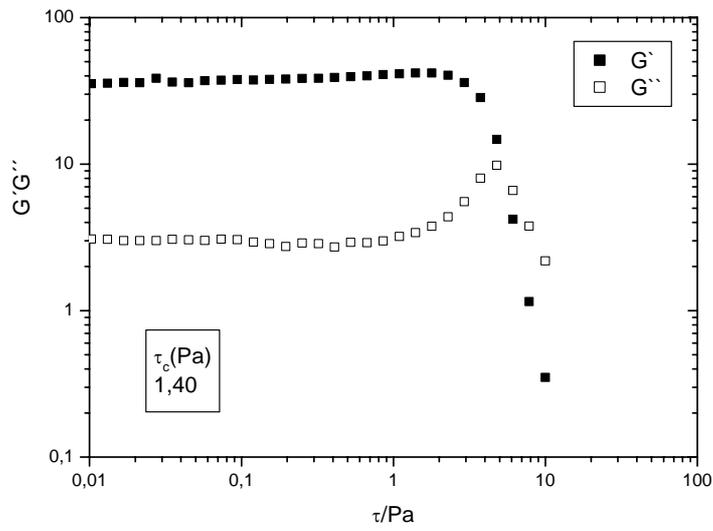


Fig. IV-3.58. Barrido de esfuerzos (Sistema 18% activos de tensioactivo T₂, 0,20% CaCl₂).

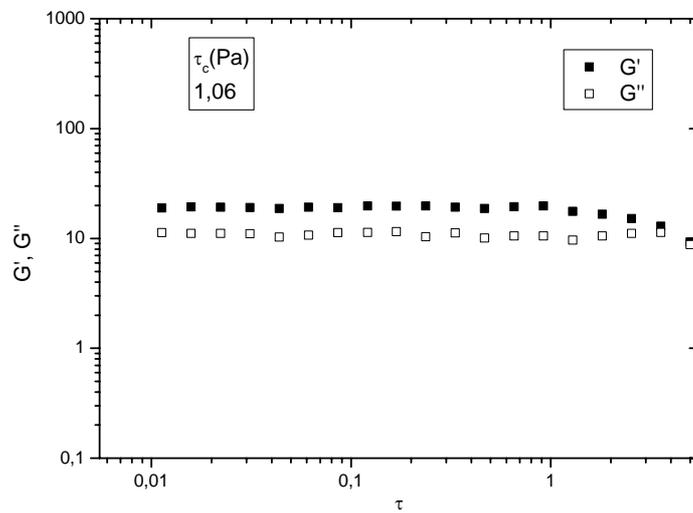


Fig. IV-3.59. Barrido de esfuerzos (Sistema 22% activos de tensioactivo T₂, 0,80% CaCl₂).

IV.3.5.2. Transitorio/barrido de tiempo.

Se realizaron los correspondientes ensayos transitorios, descritos en el apartado anterior y seguidamente, sobre las mismas muestras, se realizaron barridos de tiempo durante 1800 s a un esfuerzo dentro del intervalo viscoelástico lineal para comprobar que la estructura no sufría cambios y los resultados de los ensayos no se alteraban debido a las pérdidas de agua. En estos ensayos no se utilizó fluido de sellado pues el sensor utilizado fue un doble-cono, que es un sistema sensor cerrado y por tanto evita que las muestras sufran un proceso de secado como consecuencia de pérdidas de agua.

Como se observa en las figuras IV-3.60, IV-3.61 y IV-3.62, los barridos de tiempo, en todos los casos, revelan que las estructuras en el tiempo del ensayo no sufren cambios significativos puesto que G' y G'' permanecen prácticamente constantes.

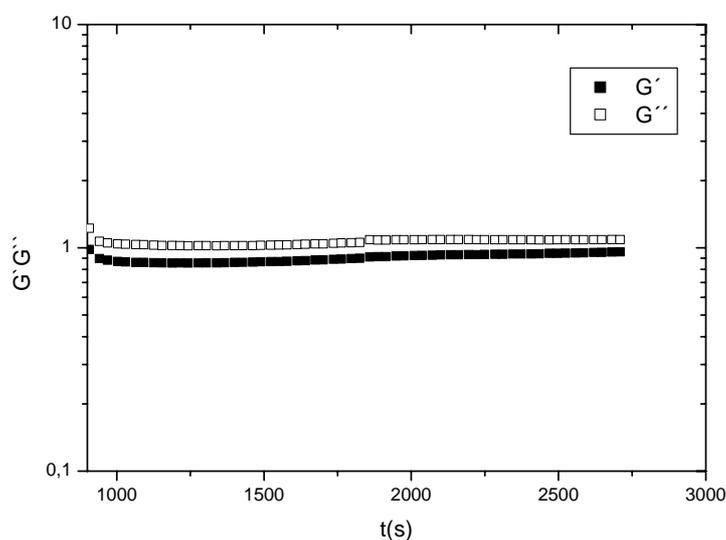


Fig. IV-3.60. Barrido de tiempo. Amplitud del esfuerzo: 0,08 Pa.
Frecuencia: 1 Hz (Sistema 14% activos de tensioactivo T₁, 0,10% CaCl₂).

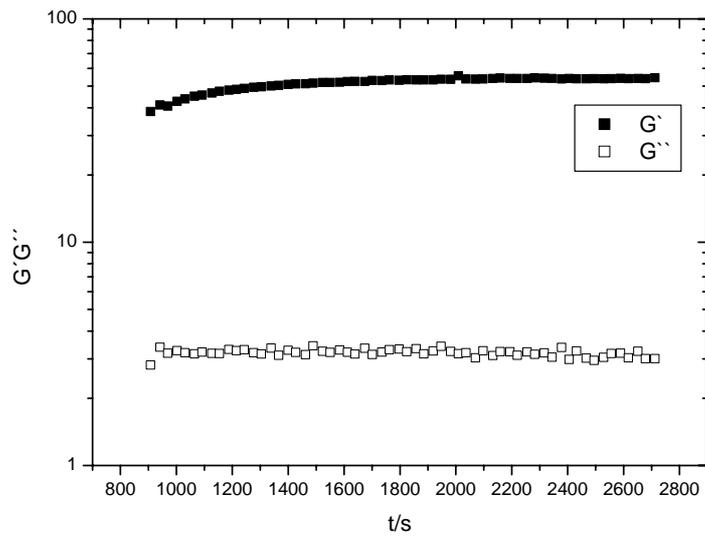


Fig. IV-3.61. Barrido de tiempo. Amplitud del esfuerzo: 0,3 Pa. Frecuencia: 1 Hz (Sistema 18% activos de tensioactivo T₂, 0,20% CaCl₂).

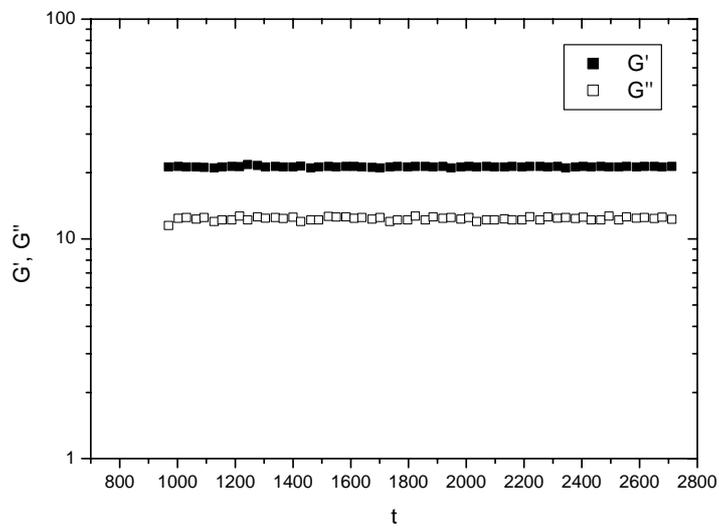


Fig. IV-3.62. Barrido de tiempo. Amplitud del esfuerzo: 0,1 Pa. Frecuencia: 1 Hz (Sistema 22% activos de tensioactivo T₂, 0,80% CaCl₂).

IV.3.5.3. Transitorio/barrido de frecuencia.

En este apartado se muestran los barridos de frecuencias realizados sobre los sistemas que previamente fueron cizallados a velocidad constante durante un determinado periodo de tiempo.

En la figura IV-3.63 se observa el espectro mecánico del sistema C con 14% de activos de tensioactivo T_1 y es de destacar la diferencia de comportamiento y estructural con respecto a los sistemas anteriores encontrados en este estudio. En primer lugar, obsérvese que alta frecuencia se produce el cruce entre G' y G'' y la frecuencia crítica que determina el inicio de la zona de relajación terminal es del orden de 2 Hz. Esto implica un valor aproximado del tiempo de relajación terminal de 0,5 s, valor muy pequeño que indica un carácter muy viscoso. Esto tiene sentido si se tiene en cuenta que la estructura que presenta el sistema ha sido creada por el efecto de la cizalla a partir de un sistema que no presentaba viscoelasticidad significativa y por tanto muy poca estructuración.

En la siguiente figura IV-3.64, se muestra el barrido de frecuencia para el sistema C con 18% de activos de tensioactivo T_2 . En este caso la cizalla a provocado la formación de un sistema más estructurado. Se puede observar como la pendiente de la línea correspondiente a la representación doblemente logarítmica de G' frente a la frecuencia presenta prácticamente un valor nulo. Es decir, la componente elástica, G' , se puede considerar independiente de la frecuencia. Sin embargo, a frecuencias bajas del espectro se puede observar la zona “plateau” del espectro mecánico, con un mínimo de G'' .

Además, se observa que la variación de G' con la frecuencia resulta ser similar a la que presenta el sistema A con 18% de activos, pero con valores de las funciones viscoelásticas, G' y G'' claramente inferiores para el sistema C con 18% de activos después de ser sometido a cizalla. Es decir, la cizalla ha

provocado la creación de una estructura parecida a la que presentaba el mismo sistema sin CaCl_2 .

En la figura IV-3.65, se muestra el barrido de frecuencia para el sistema C con 22% de activos de tensioactivo T_2 . En este caso, se observa como a baja frecuencia G' es del mismo orden que G'' , por lo tanto se puede suponer que se está muy próximo a la zona de relajación terminal. Este comportamiento también refleja un importante carácter viscoso. Además, las pendientes de las curvas G' y G'' respecto a la frecuencia en la representación doblemente logarítmica aumentan substancialmente. De esta forma, no aparece ni un mínimo de G'' ni tampoco una zona “plateau” clara, por lo que no se puede aceptar la existencia de una alta proporción de entrelazamientos entre las unidades estructurales.

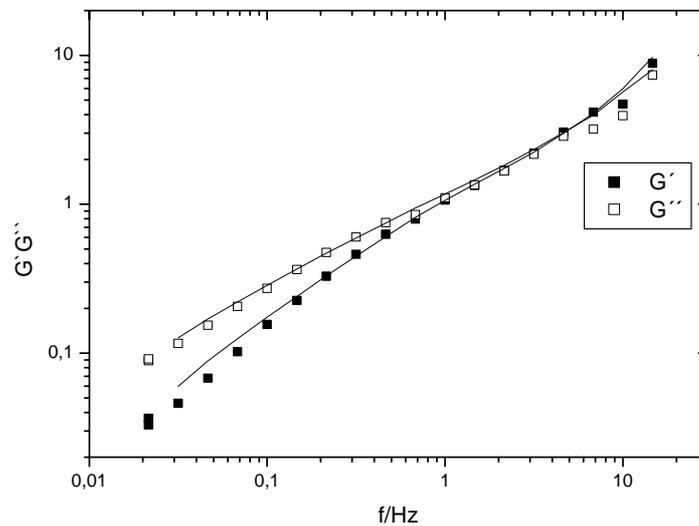


Fig. IV-3.63. Barrido de frecuencia. Amplitud del esfuerzo: 0,08 Pa. (Sistema 14% activos de tensioactivo T_1 , 0,10% CaCl_2).

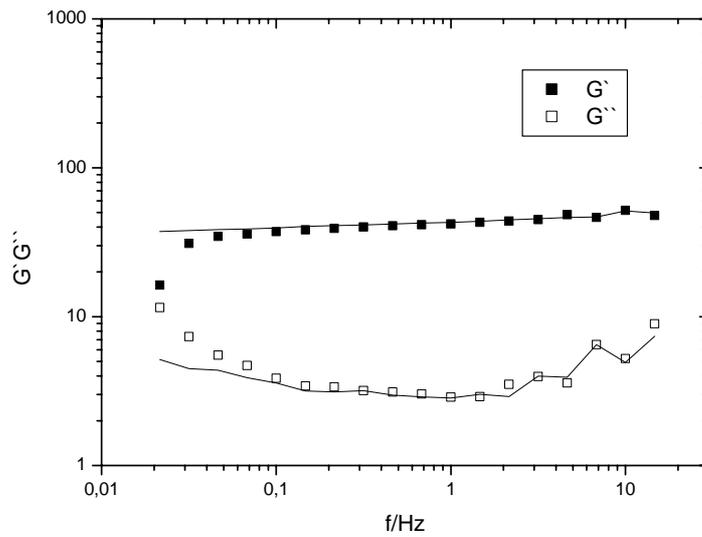


Fig. IV-3.64. Barrido de frecuencia. Amplitud del esfuerzo: 0,3 Pa.
(Sistema 18% activos de tensioactivo T₂, 0,20% CaCl₂).

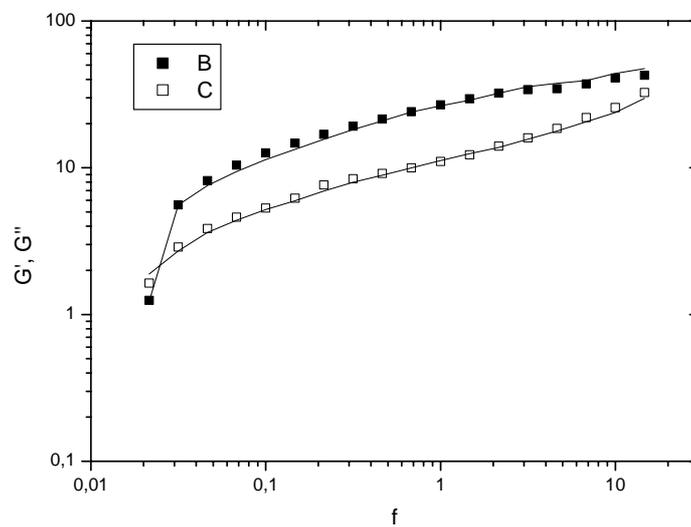


Fig. IV-3.65. Barrido de frecuencia. Amplitud del esfuerzo: 0,1 Pa.
(Sistema 22% activos de tensioactivo T₂, 0,80% CaCl₂).

IV.3.5.4. Influencia del contenido de sal en la creación de estructuras inducidas por cizalla.

Como ya se discutió en el apartado IV-3.4.1, en los sistemas con tensioactivo donde la cizalla induce a la creación o destrucción de estructuras, la transición estructural se afecta por condiciones tales como la salinidad. Es decir, sistemas con igual concentración de tensioactivo y concentraciones distintas de CaCl_2 sometidos a la misma velocidad de cizalla durante un mismo periodo de tiempo, dan lugar a estructuras diferentes.

Para demostrar este hecho, se realizaron ensayos transitorios a la velocidad de 2000 s^{-1} durante 900 s a tres sistemas con 22% de activos y diferentes concentraciones de sal. Seguidamente, las mismas muestras se sometieron a un barrido de esfuerzo con el fin de determinar el intervalo viscoelástico lineal.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura IV-3.66, donde se representan los módulos de almacenamiento (G') y el de pérdidas (G'') frente al esfuerzo de cizalla para los sistemas con 22% de activos de tensioactivo T_2 y diferentes concentraciones de CaCl_2 . Se puede observar como los barridos de esfuerzo de dos los sistemas con concentraciones más bajas de sal (0,6% y 0,8% de CaCl_2) muestran un mejor comportamiento del carácter sólido respecto a la destrucción estructural por cizalla que el sistema con mayor concentración de sal (1% de CaCl_2).

Puede observarse como a medida que la concentración de sal es menor en los sistemas, el esfuerzo necesario para salir de la región viscoelástica lineal, esfuerzo crítico, es mayor, es decir, los sistemas con menos concentración de CaCl_2 presentan un carácter sólido más acusado en tanto en cuanto son más resistentes a la destrucción estructural por cizalla.

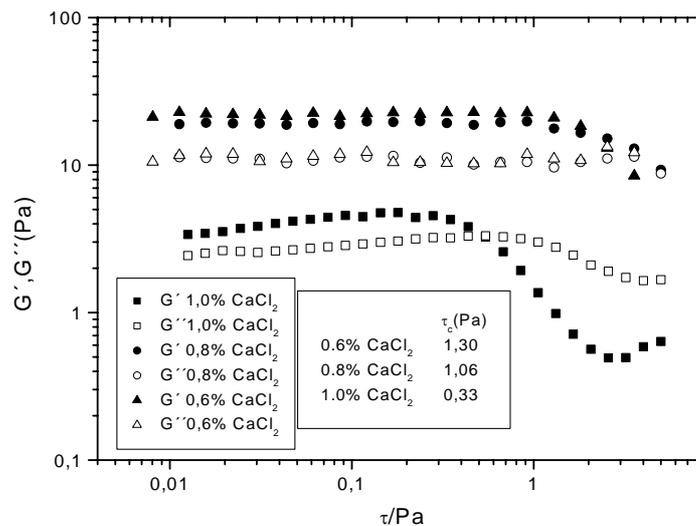


Fig. IV-3.66. Barridos de esfuerzos. Frecuencia: 1 Hz
Sistemas C- 22% activos de tensioactivo T₂

También se realizaron barridos de tiempo durante 1800 s a los sistemas después de someterlos a los mismos ensayos transitorios descritos anteriormente, con el fin de comprobar que la estructura no sufría cambios y los resultados de los ensayos no se alteraban debido a las pérdidas de agua.

En la figura IV-3.67 se comprueba que tanto el módulo de almacenamiento como el módulo de pérdidas permanecen constantes, lo cual indica que la estructura no sufre cambios significativos y las muestras no sufren un efecto de secado como consecuencia de pérdidas de agua.

Finalmente, en la figura IV-3.68 se muestran los barridos de frecuencia de los sistemas C con diferentes concentraciones de sal. En todos los casos, se observa como a baja frecuencia G' es del mismo orden que G'' , por lo tanto se puede suponer que se está muy próximo a la zona de relajación terminal. Este comportamiento refleja un importante carácter viscoso. Además, las pendientes

de las curvas G' y G'' respecto a la frecuencia en la representación doblemente logarítmica aumentan substancialmente. De esta forma, no aparece ni un mínimo de G'' ni tampoco una zona “plateau” clara.

Si se comparan los espectros mecánicos de los tres sistemas, se observa que la dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas respecto a la frecuencia depende, en gran medida de la concentración de sal. Téngase en cuenta que para el sistema con concentración más baja de CaCl_2 , se produce un importante descenso de tanto de G' como de G'' . Se produce por tanto una disminución de estructuración [Ferry, 1980], es decir de interacciones entre los distintos agregados que conforman la estructura del sistema. En los dos sistemas con concentraciones más altas de CaCl_2 (0,8% y 1%) se aprecian menores diferencias en los valores de G' y G'' . La disminución en la concentración de sal provoca un ligero incremento de G'' . Sin embargo, la situación con G' es un poco más complicada ya que aunque parece aumentar, hay muy pocas diferencias entre los valores de G' en ambos sistemas porque se produce un ligero cambio en la forma de la curva.

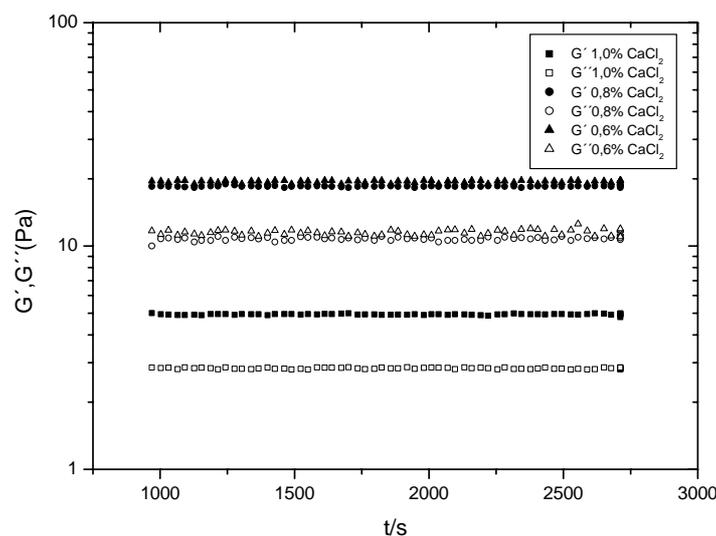


Fig. IV-3.67. Barridos de tiempo. Amplitud del esfuerzo: 0,1 Pa. Frecuencia: 1 Hz
Sistemas C-22% activos de tensioactivo T_2

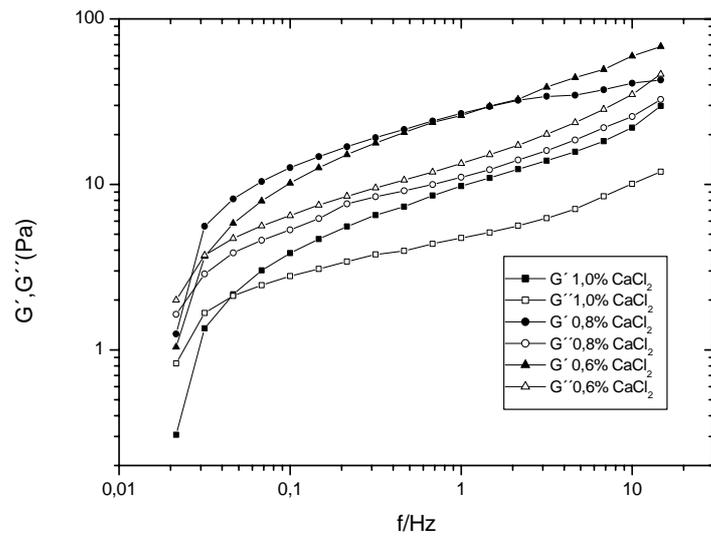


Fig. IV-3.68. Barridos de frecuencia. Amplitud del esfuerzo: 0,1 Pa.
Sistemas C- 22% activos de tensioactivo T_2

IV.4. INFLUENCIA DEL PERFUME EN LAS FORMULACIONES BINARIAS Y TERNARIAS.

El perfume en las formulaciones suavizantes siempre influye sobre el perfil de viscosidad y sobre otros parámetros de formulación [Röring, 1990]. Por ello, en este apartado se estudia la influencia en las propiedades de flujo de distintos tipos de perfumes (F, G y M) en los sistemas preparados con ambos tensioactivos T_1 y T_2 . Los sistemas formulados con tensioactivo T_1 se prepararon con el perfume F y los formulados con tensioactivo T_2 se prepararon con dos tipos de perfumes, G y M. Los perfumes F, G y M son comerciales y han sido suministrados por la empresa Persán SA.

Todos los sistemas D fueron preparados con la concentración intermedia de CaCl_2 para cada concentración de tensioactivo. (Ver apartado III.2.4. Sistemas estudiados)

IV.4.1. Curvas de viscosidad.

En las siguientes figuras se observan las curvas de viscosidad para los sistemas A, B, C y D para cada una de las concentraciones de tensioactivo T_1 .

Para la formulación con 4% de tensioactivo sólo se prepararon sistemas A y B, pues a este sistema no se le adiciona CaCl_2 para bajar su viscosidad.

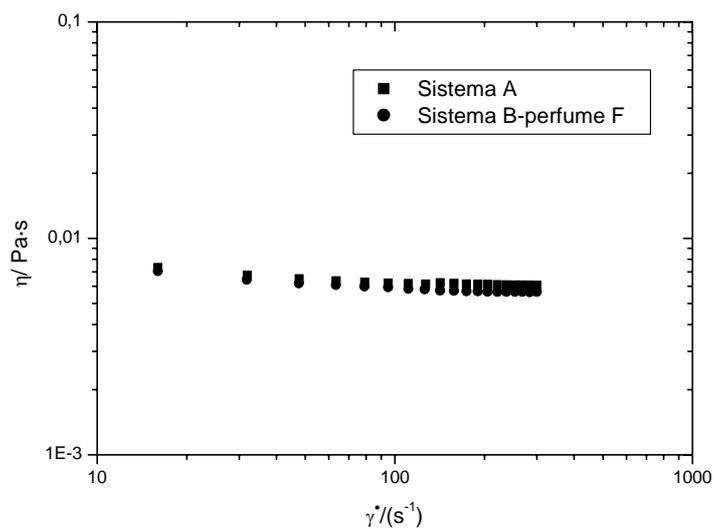


Fig. IV-4.1. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (4% activos).

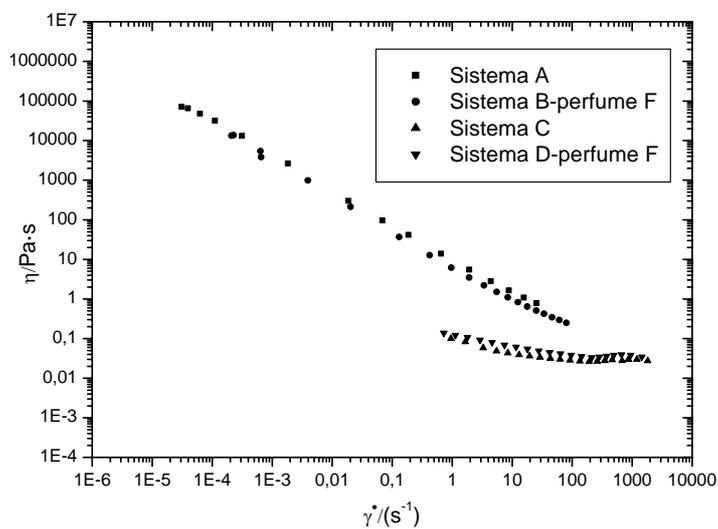


Fig. IV-4.2. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (12% activos).

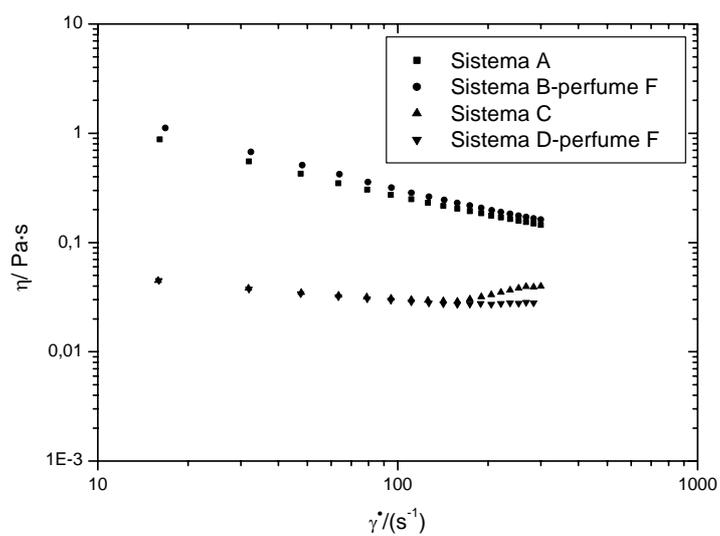


Fig. IV-4.3. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (14% activos).

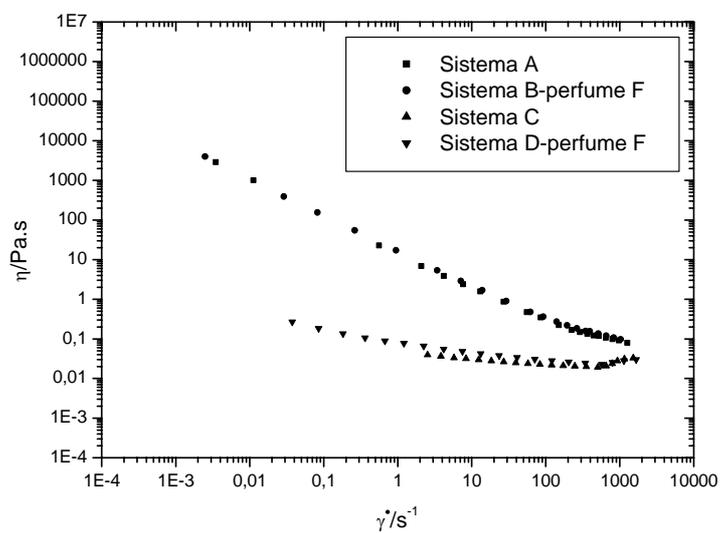


Fig. IV-4.4. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_1 (16% activos).

Los sistemas preparados con un 4% y 12% de activos y perfume comercial (sistemas B) presentan viscosidades ligeramente inferiores a las de los correspondientes sistemas A, en todos los intervalos de velocidades de cizalla ensayados (figuras IV-4.1 y IV-4.2). En cambio, en los sistemas cuya concentración es del 14% y 16 % se observa un ligero aumento de las respectivas viscosidades (figuras IV-4.3 y IV-4.4). En definitiva, aunque el perfil de viscosidades se vea ligeramente afectado, el efecto del perfume comercial sobre los sistemas acuosos preparados parece que no afecta prácticamente a su comportamiento de flujo.

Se observa en las figuras anteriores que el perfume, presente en los sistemas D, amortigua la dilatancia producida por la incorporación del CaCl_2 en los sistemas C.

En las figuras IV-4.5, IV-4.6, IV-4.7, IV-4.8 y IV-4.9, se observan las curvas de viscosidad para los sistemas A, B, C y D para cada una de las concentraciones de tensioactivo T_2 .

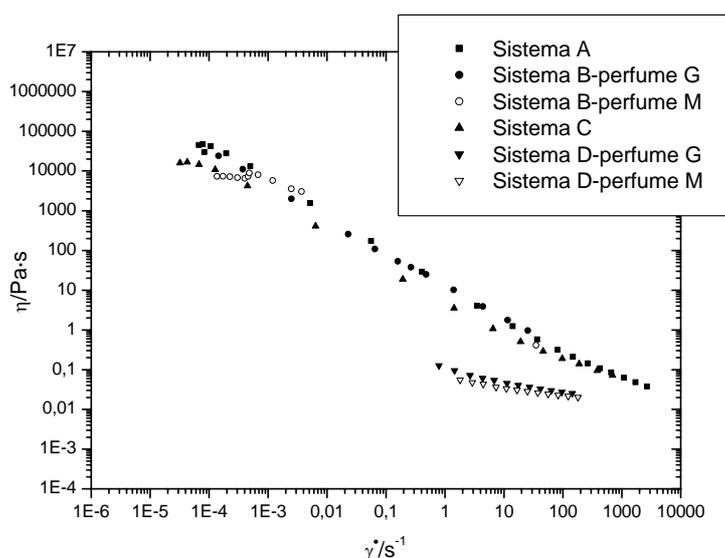


Fig. IV-4.5. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_2 (16% activos).

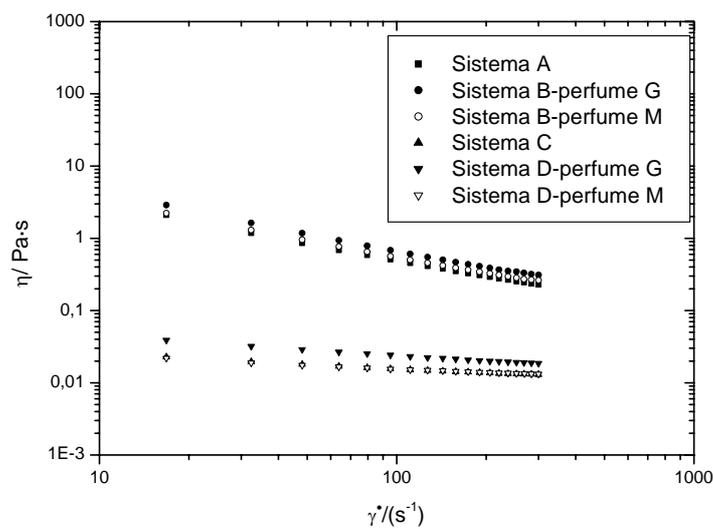


Fig. IV-4.6. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_2 (18% activos).

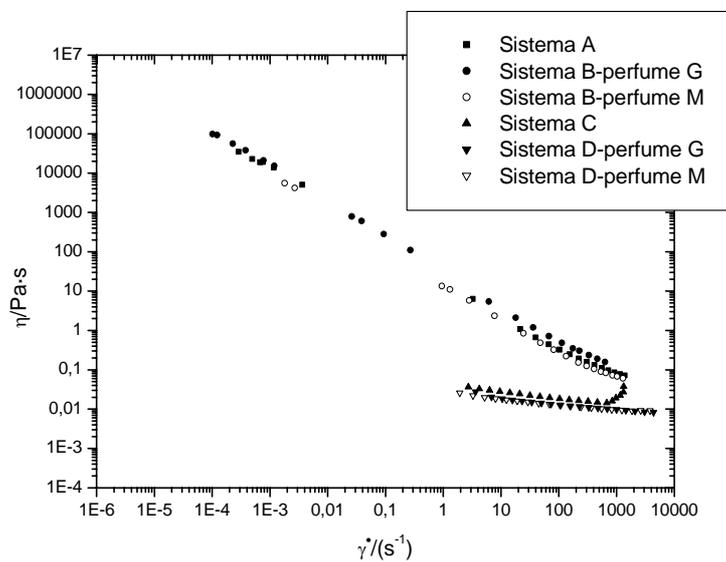


Fig. IV-4.7. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T_2 (20% activos).

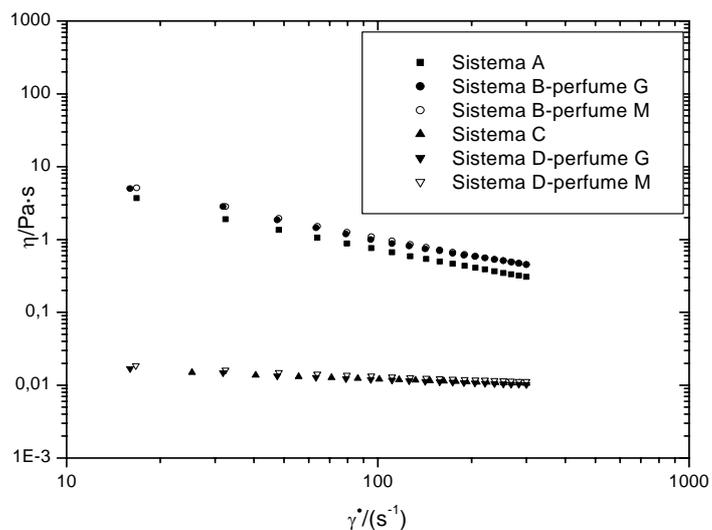


Fig. IV-4.8. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (22% activos).

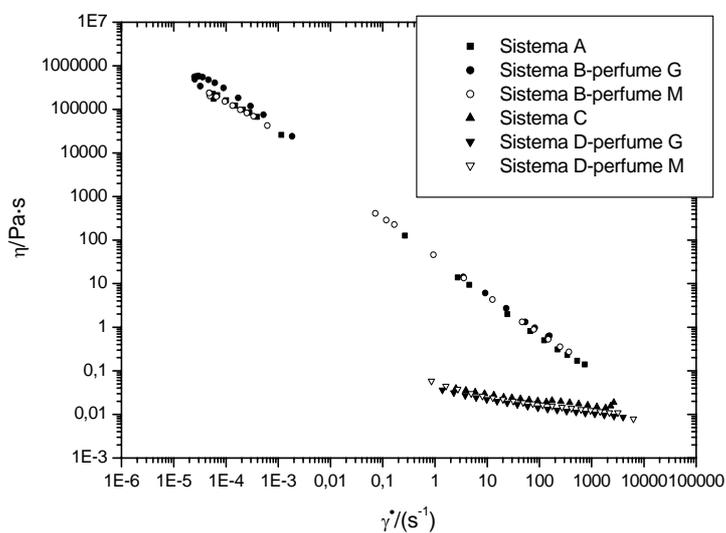


Fig. IV-4.9. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (24% activos).

Al igual que ocurría con los sistemas preparados con tensioactivo T_1 , en los sistemas formulados con tensioactivo T_2 , el efecto del perfume comercial sobre los sistemas acuosos preparados, parece que no afecta prácticamente a su viscosidad. Se produce una excepción en el caso del sistema que contiene 16% de activos, donde el perfume provoca una disminución brusca de viscosidad en el sistema C (figura IV-4.5).

Se observa en los sistemas C que presentaban dilatancia a altas velocidades de cizalla, debido al CaCl_2 , que el perfume, presente en los sistemas D, amortigua dicha dilatancia e incluso la hace desaparecer (figuras IV-4.7 y IV-4.9).

Según los resultados obtenidos, el perfume no afecta prácticamente a la viscosidad de las formulaciones, sin embargo modifica su comportamiento reológico, pues amortigua la dilatancia hasta hacerla desaparecer en algunos casos [Calero y col.; 2004].

IV.4.1.1. Influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo.

En este apartado se muestran los resultados correspondientes al estudio de la estabilidad de los sistemas acuosos con perfume que se ha realizado midiendo las propiedades reológicas al día siguiente, a los 50 y 90 días de la preparación de las muestras que se almacenaron a temperatura ambiente.

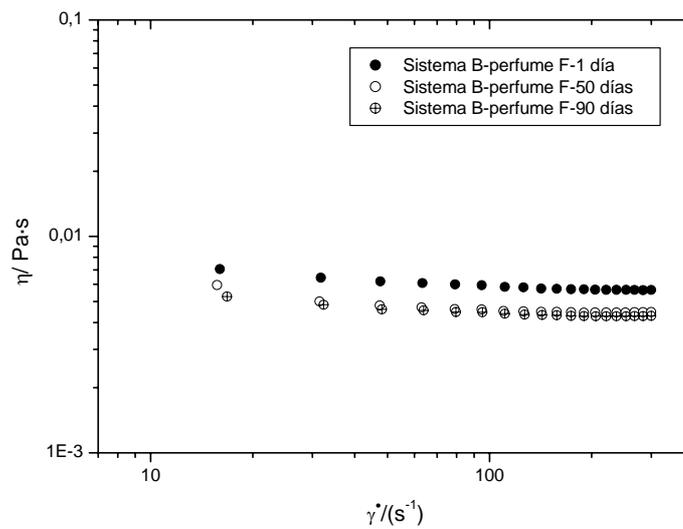


Fig. IV-4.10. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (4% activos).

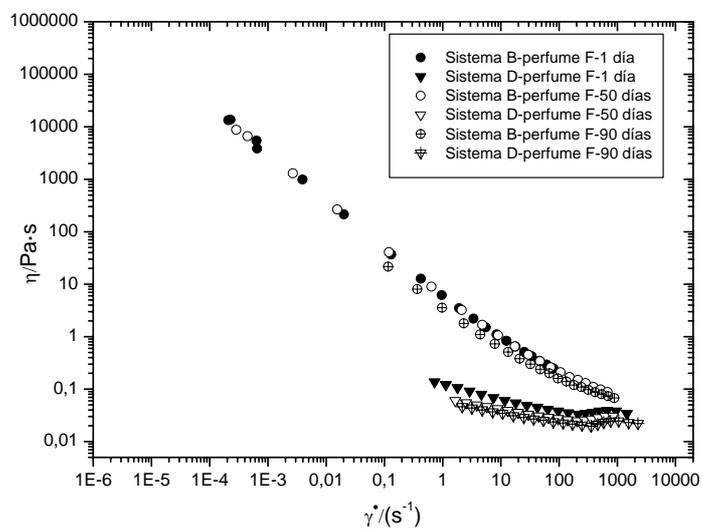


Fig. IV-4.11. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (12% activos).

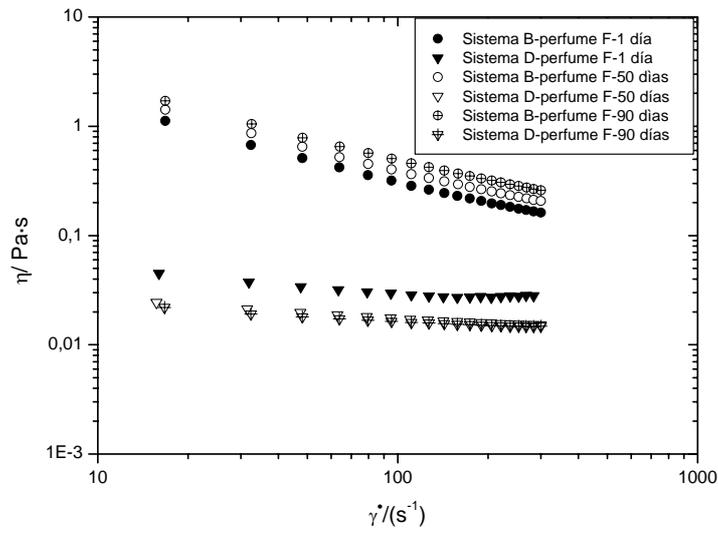


Fig. IV-4.12. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (14% activos).

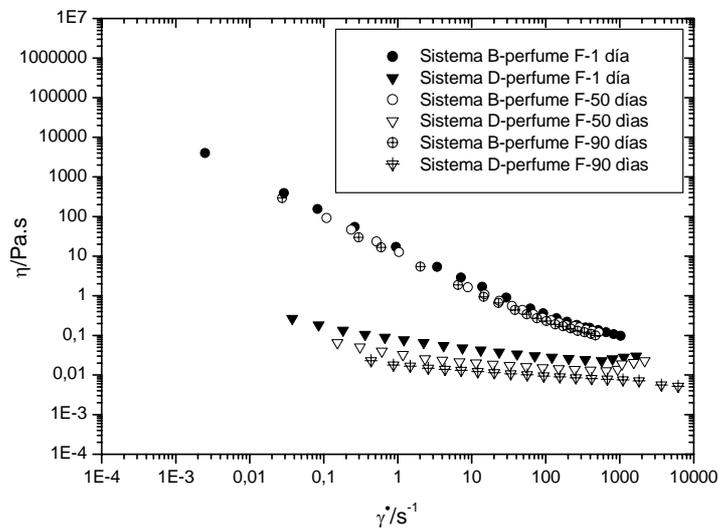


Fig. IV-4.12. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₁ (16% activos).

Todos los sistemas formulados con tensioactivo T_1 que contienen perfume (sistemas B y D), experimentan una disminución progresiva de la viscosidad con el tiempo de almacenamiento, excepto el sistema B con 14% de activos (figura IV-4.12). El efecto conjunto del perfume y el tiempo de almacenamiento hace desaparecer completamente la dilatancia a altas velocidades de cizalla.

En las figuras IV-4.14, IV-4.16, IV-4.18, IV-4.20 y IV-4.22, se representan los resultados correspondientes al estudio de la estabilidad de los sistemas acuosos B preparados con los perfumes G y M con el tensioactivo T_2 y en las figuras IV-4.15, IV-4.17, IV-4.19, IV-4.21 y IV-4.23, se representan los correspondientes sistemas D.

La viscosidad del sistema B formulado con 16% de activos y con perfume G tiene una ligera tendencia a disminuir con el tiempo de almacenamiento, sin embargo, el mismo sistema con perfume M sufre un aumento de viscosidad, apreciable a bajas velocidades de cizalla (figura IV-4.14)

La viscosidad del sistema B formulado con 18% de activos y con perfume G prácticamente no se ve afectada por el tiempo de almacenamiento, sin embargo, el mismo sistema con perfume M sufre una disminución brusca de viscosidad a los 50 días de la preparación de la muestra, que recupera a los 90 días (figura IV-4.16).

En el caso del sistema B formulado con 20% de activos y ambos perfumes, G y M, la viscosidad no sufre prácticamente cambios con el tiempo de almacenamiento (figura IV-4.18).

En los sistemas B formulados con 22% de activos se produce una ligera disminución de la viscosidad con el tiempo de almacenamiento, en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado (figura IV-4.20).

Los sistemas B formulados con 24% de activos no sufren prácticamente cambios en la viscosidad con el tiempo de almacenamiento (figura IV-4.22).

El efecto conjunto sobre los sistemas C del perfume G y el tiempo de almacenamiento hace desaparecer completamente la dilatación a altas velocidades de cizalla, sin embargo, el perfume M hace desaparecer la dilatación de los sistemas C en un primer momento pero dicha dilatación vuelve a aparecer a los 50 y 90 días de la preparación de las muestras (figuras IV-4.15, IV-4.19 y IV-4.23).

En todos los sistemas D formulados con perfume M, el tiempo de almacenamiento hace que la viscosidad aumente en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado (figuras IV-4.15, IV-4.17, IV-4.19, IV-4.21 y IV-4.23).

Los sistemas D formulados con perfume G son afectados de distinta forma por el tiempo de almacenamiento. En el sistema D formulado con 16% de activos y perfume G, la viscosidad disminuye con el tiempo de almacenamiento, en todo el intervalo de velocidad de cizalla ensayado (figura IV-4.15). Esta misma influencia se puede apreciar en el sistema D formulado con 18% de activos y perfume G a los 50 días de la preparación de la muestra, sin embargo, la viscosidad se recupera a los 90 días (figura IV-4.17).

Los sistemas D más concentrados (20%, 22% y 24% de activos) y formulados con perfume G, no sufren prácticamente cambios en la viscosidad con el tiempo de almacenamiento (figuras IV-4.19, IV-4.21 y IV-4.23).

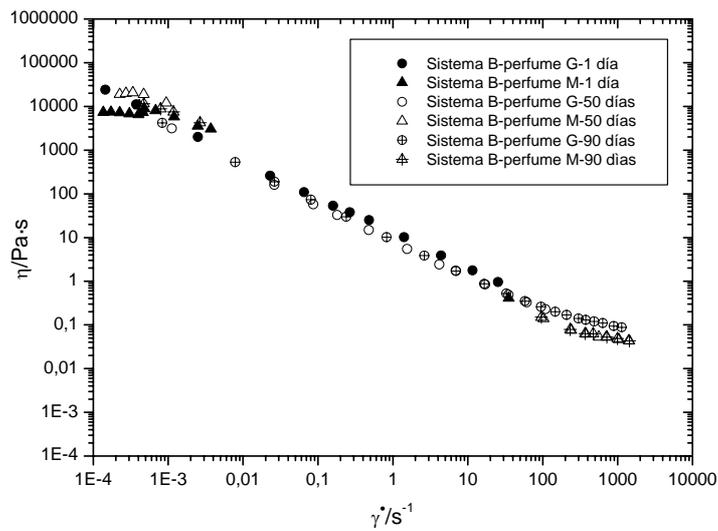


Fig. IV-4.14. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (16% activos).

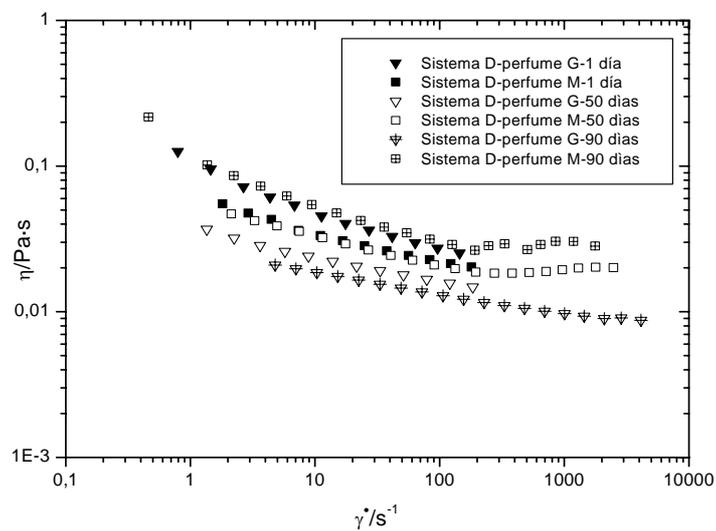


Fig. IV-4.15. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (16% activos).

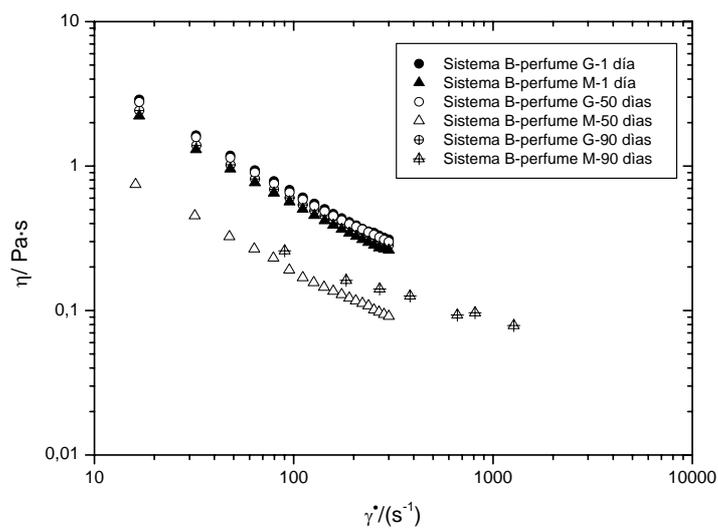


Fig. IV-4.16. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (18% activos).

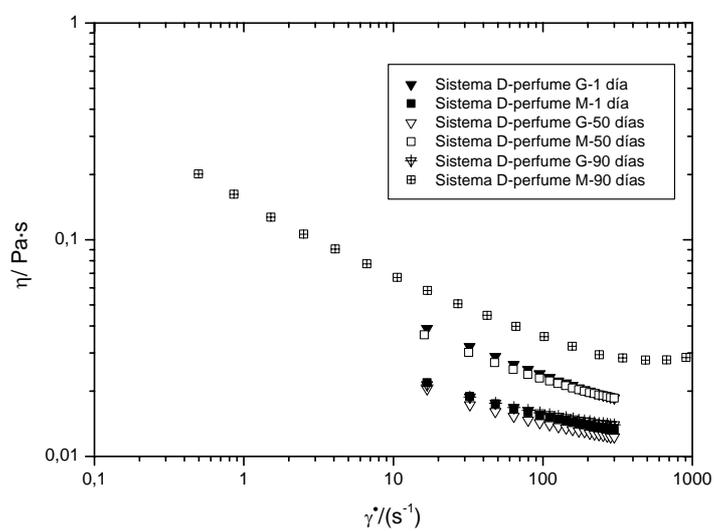


Fig. IV-4.17. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (18% activos).

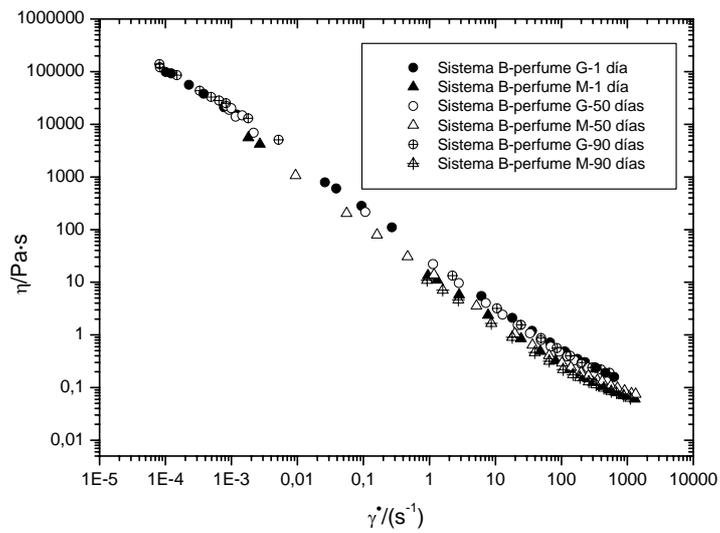


Fig. IV-4.18. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (20% activos).

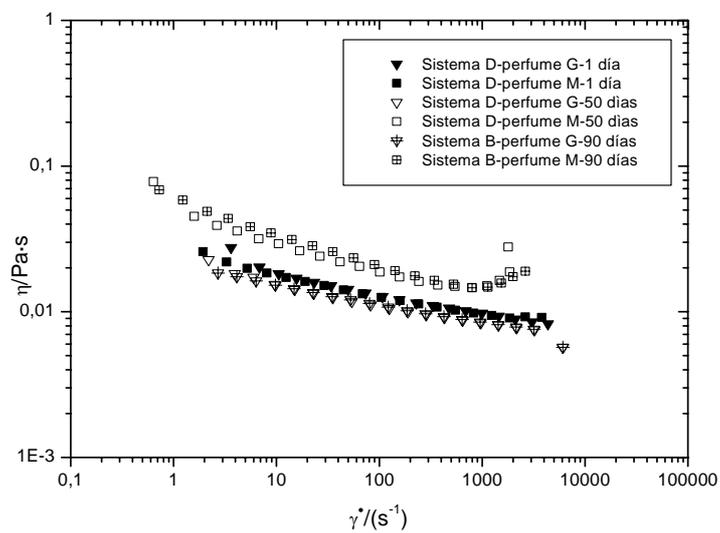


Fig. IV-4.19. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (20% activos).

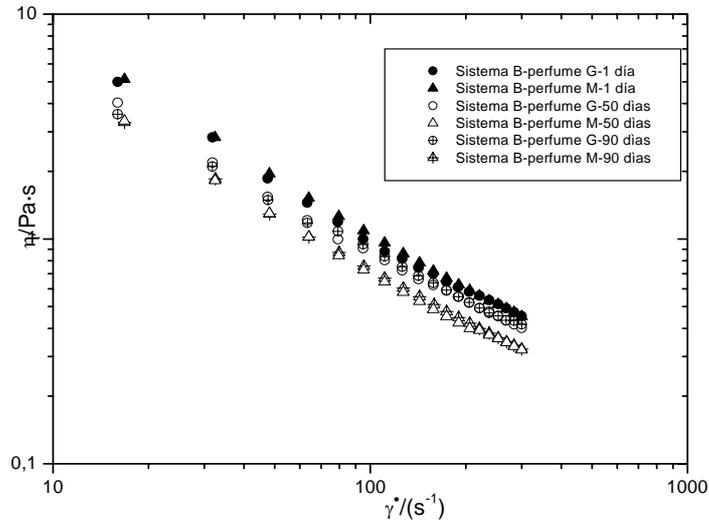


Fig. IV-4.20. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (22% activos).

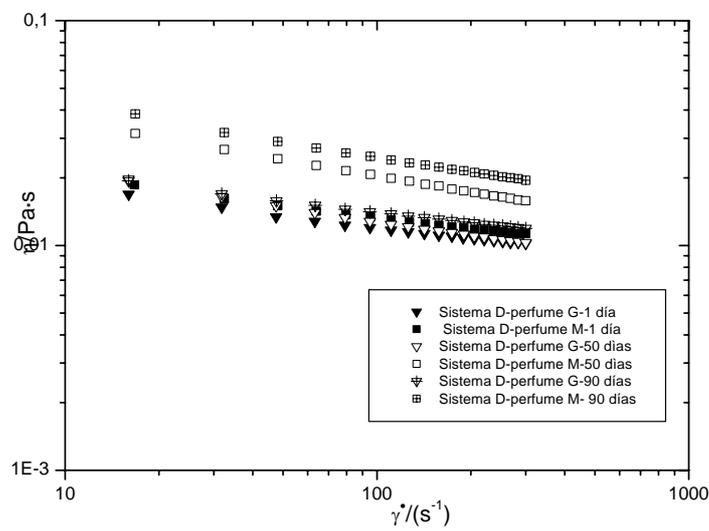


Fig. IV-4.21. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (22% activos).

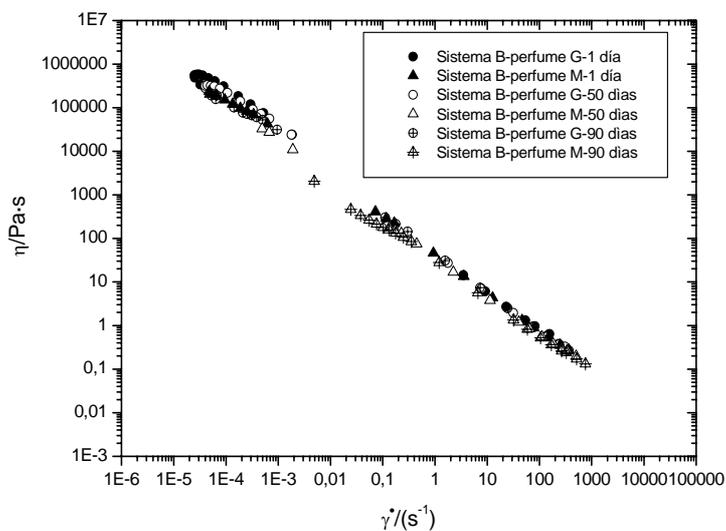


Fig. IV-4.22. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (24% activos).

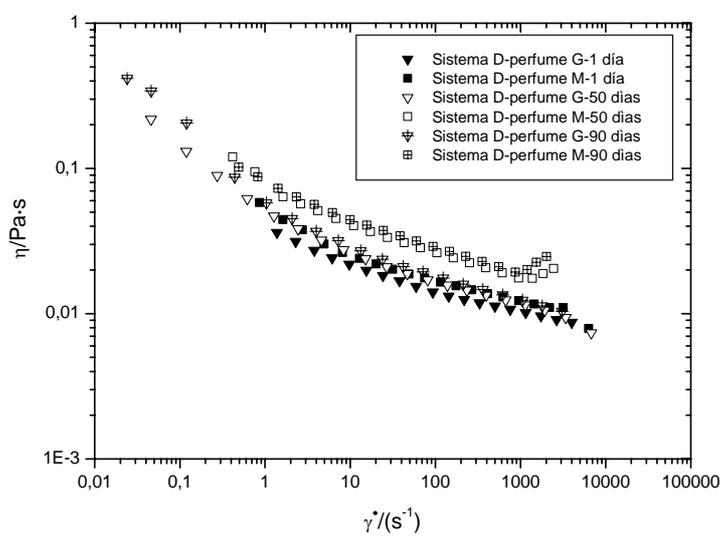


Fig. IV-4.23. Curvas de viscosidad para sistemas formulados con tensioactivo T₂ (24% activos).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el tipo de perfume afecta a la estabilidad de las formulaciones. Los sistemas D con perfume M envejecen de forma diferente que los mismos sistemas con perfume G.

IV.4.2. Ensayos transitorios.

Con el fin de profundizar sobre la influencia del perfume sobre los sistemas C y la influencia conjunta que ejerce el perfume con el tiempo de almacenamiento sobre las muestras, se realizaron a título de ejemplo, ensayos transitorios sobre dos sistemas D con 22% de activos de tensioactivo T_2 y que contenían perfumes diferentes. También se realizaron ensayos a dos muestras de los mismos sistemas que fueron almacenadas durante 90 días. Todos ellos se comparan en la figura IV-4.24 con los correspondientes ensayos transitorios realizados al sistemas C.

Todas las muestras fueron sometidas a una velocidad de cizalla constante de 1800 s^{-1} durante un periodo de tiempo de 900 s.

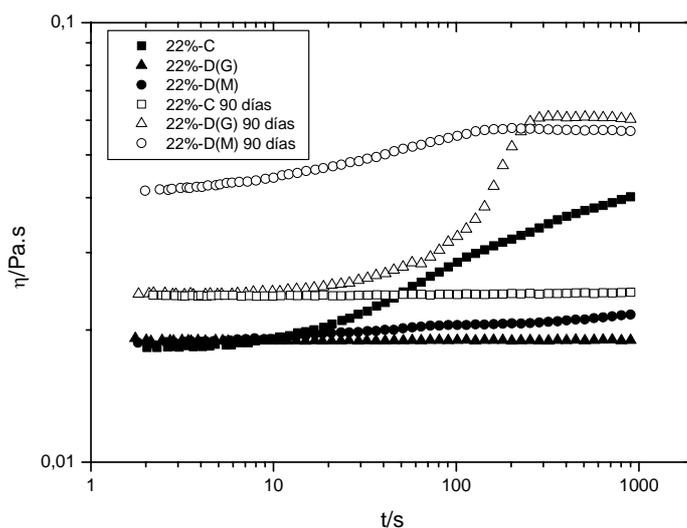


Fig. IV-4.24. Ensayos transitorios de sistemas formulados con tensioactivo T_2 (22% activos).

En primer lugar, si se comparan los sistemas C y los sistemas D con un día de almacenamiento, se observa como la adición de perfume influye en el efecto que ejerce la cizalla sobre los sistemas. Es decir, en el sistema C la cizalla provoca la creación de estructuras, sin embargo en los sistemas que contienen perfume la cizalla no provoca la creación de estructuras. Esto pone de manifiesto que el perfume está de alguna manera modificando la estructura de los sistemas. Además, se observan ligeras diferencias en el comportamiento de los sistemas con diferentes perfumes.

En segundo lugar, el tiempo de almacenamiento provoca en todos los sistemas, un aumento de viscosidad que es más acentuada en el sistema con perfume M, es decir los sistemas envejecen de forma distinta dependiendo del tipo de perfume que contengan. Esto se podría entender si se tiene en cuenta que los sistemas poseen estructuras diferentes y por tanto el efecto que provoca el tiempo sobre ellas es también diferente. Por otro lado, el tiempo de almacenamiento sobre los sistemas con perfume hace que éstos se afecten nuevamente por la acción de la cizalla como ocurría en el sistema C sin CaCl_2 al día de su preparación. Esto le afecta en mayor medida al sistema con perfume G. Por el contrario, el sistema C envejecido 90 días parece no afectarse por la acción de la cizalla, es decir no se crean nuevas estructuras. Con estos resultados, se puede concluir que el tiempo de almacenamiento provoca cambios substanciales en las estructuras de todos los sistemas.

IV.5. CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES

En la figura IV-5.1 se muestra lo que se conoce en la literatura con el nombre de diagrama de orientación [Diat y col.; 1993], en donde se observan los tres estados de orientación de la fase laminar en función de la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) y de la fracción en peso de bicapas, ϕ (%), que a su vez está relacionado con la concentración de tensioactivo en el sistema. Los tres estados de orientación son los siguientes:

Un primer estado (I) a baja velocidad de cizalla y alta concentración de tensioactivo donde las membranas están situadas principalmente en dirección paralela al flujo y en ellas se pueden encontrar defectos estructurales, también llamados dislocaciones. A velocidades de cizalla mayores o en sistemas más diluidos aparece un segundo estado (II) donde las bicapas forman agregados esféricos de multicapas, es decir las bicapas están enrolladas sobre sí mismas. Por último, a alta velocidad de cizalla y baja concentración, existe un tercer estado (III) donde las membranas son paralelas al flujo, pero a diferencia del primero las monocapas no presentan defectos en dirección al flujo.

Entre el segundo y tercer estado existe una zona en el diagrama (II+III) donde ambos estados coexisten, es decir se encuentran en equilibrio.

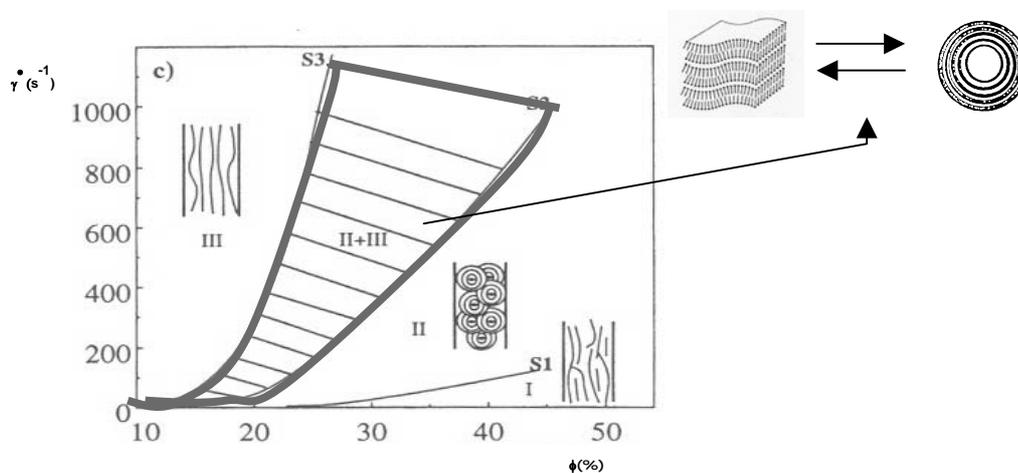


Fig. IV-5.1. Diagrama de orientación de la fase laminar

Las micrografías obtenidas de todas los sistemas estudiados en esta Tesis revelan la presencia de diversos tipos de estructuras: grandes partículas esféricas identificadas como vesículas multilaminares o unilaminares, estructuras globulares más pequeñas identificadas también como vesículas de menor tamaño y una matriz continua tipo red formada por bicapas laminares extendidas interconectadas.

Como se ha dicho anteriormente, muchos tensioactivos con baja solubilidad en agua, tales como los de doble cola o de colas especialmente largas, no tienden a formar micelas, sino que se ensamblan en láminas separadas por capas acuosas; estas láminas frecuentemente se enrollan sobre sí mismas originando estructuras multicapas denominadas vesículas. Otros autores han demostrado que un único tensioactivo de doble cadena en disolución acuosa, como los utilizados en este estudio, puede formar una dispersión en la cual las vesículas están en equilibrio con una red formada por bicapas extendidas interconectadas [Dubois y Zemb, 1991]. Este equilibrio se puede observar en la figura anterior entre las zonas II y III del mismo. Se ha demostrado que dicho equilibrio se afecta por condiciones tales como la salinidad [Leon y col.; 2000], la cizalla [Bergenholtz y Wagner, 1996] [Partal y col.; 2001] [Schmidt y col.; 1999] y la concentración de tensioactivo [Zipfel, y col.; 1999] [Bergmeier y col.; 1999].

Sistemas binarios tensioactivo-agua

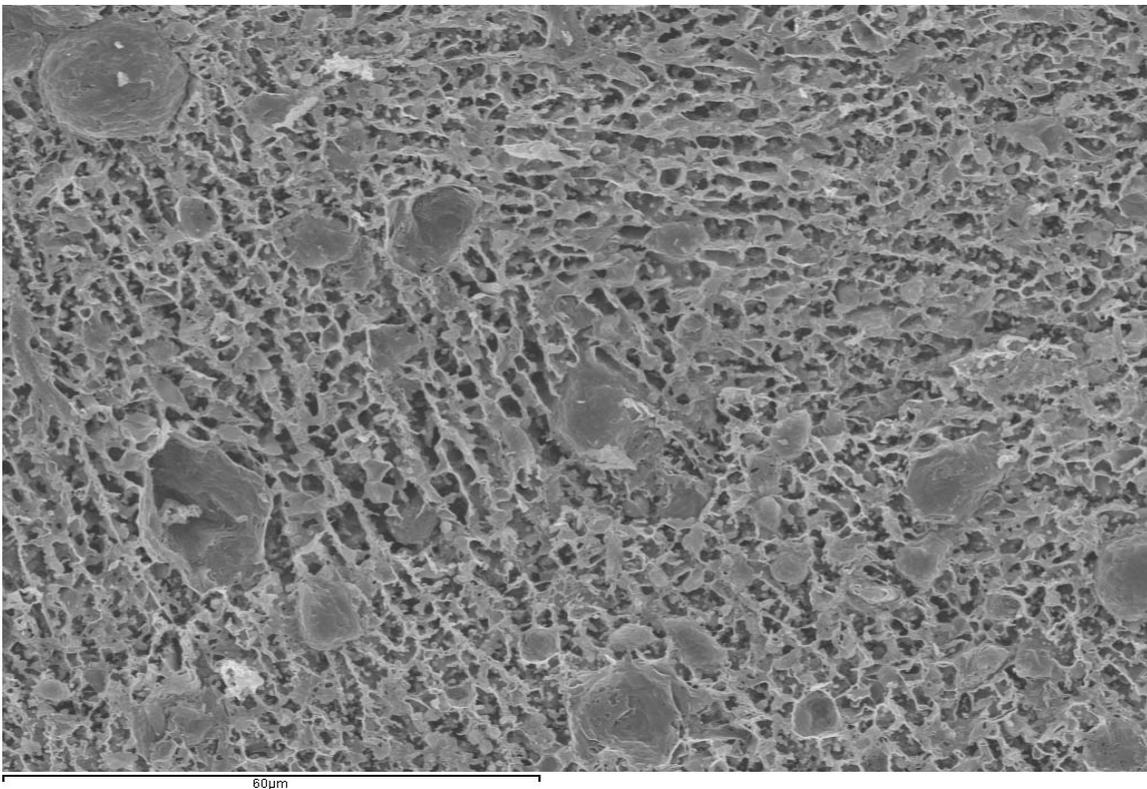
En el apartado IV.2 se describió el comportamiento reológico de los sistemas binarios formados por tensioactivo y agua. Todos ellos, independientemente del tensioactivo que contengan, se caracterizan por mostrar un comportamiento viscoelástico lo que indica la formación de una estructura en red. Las propiedades reológicas de este tipo de sistemas de tensioactivo están relacionadas con la estructura de la red formada por la asociación de las moléculas y las interacciones entre los diferentes agregados micelares [Goldszal y col.; 1996]

Como se ha descrito en la introducción de este apartado, en las micrografías obtenidas por Cryo-SEM se aprecia una dispersión caracterizada por un medio continuo tipo red que presenta una textura fundamentalmente constituida por grandes dominios laminares. Estos adoptan la forma de placas planas que colisionan, formando la imagen de pliegues o láminas estratificadas que se observa en algunas de ellas. Normalmente se puede visualizar para una misma muestra más de una textura. De hecho, se pueden observar también texturas blanquecinas poco definidas y la coexistencia de vesículas de diferentes tamaños. Hoffmann postula que la turbidez de las dispersiones con estructuras laminares por él estudiadas, se podría deber a la coexistencia de vesículas y bicapas [Hoffmann y Bunsenges; 1994 (c)]. En el presente estudio también se ha observado turbidez en las dispersiones, hecho que podría tener el mismo origen que el citado en el trabajo de Hoffmann y Bunsenges.

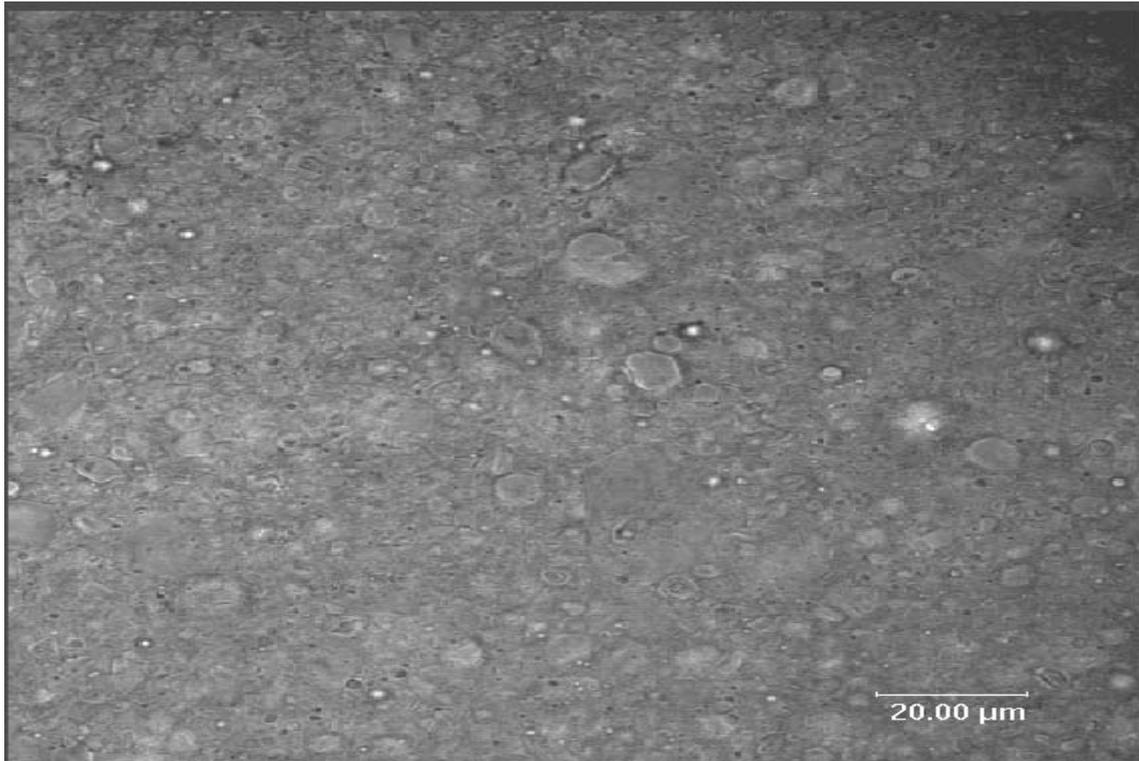
En las micrografías IV-5.1.a y IV-5.1.b se muestra la estructura correspondiente a un sistema binario tensioactivo-agua con 14% de activos de tensioactivo T₁. La primera (IV-5.1.a) se obtuvo por microscopía electrónica de barrido, cryo-SEM y la segunda (IV.5.2.b) se obtuvo por microscopía óptica. Dado que las micrografías obtenidas por la técnica cryo-SEM permiten ver con mejor resolución las vesículas multilaminares y que la matriz continua de bicapas

no se aprecia claramente con la microscopía óptica, en la siguiente discusión sólo se analizarán las micrografías obtenidas por cryo-SEM.

En la micrografía IV-5.1.a se observa claramente la coexistencia de una matriz formada por bicapas planas extendidas con vesículas multilaminares. Probablemente, las vesículas se habrán originado a partir de las bicapas extendidas durante el procesado de las muestras, debido a la aportación de energía mecánica.



Micrografía IV-5.1.a. Sistema binario con 14% activos de tensioactivo T_1 (Cryo-SEM).

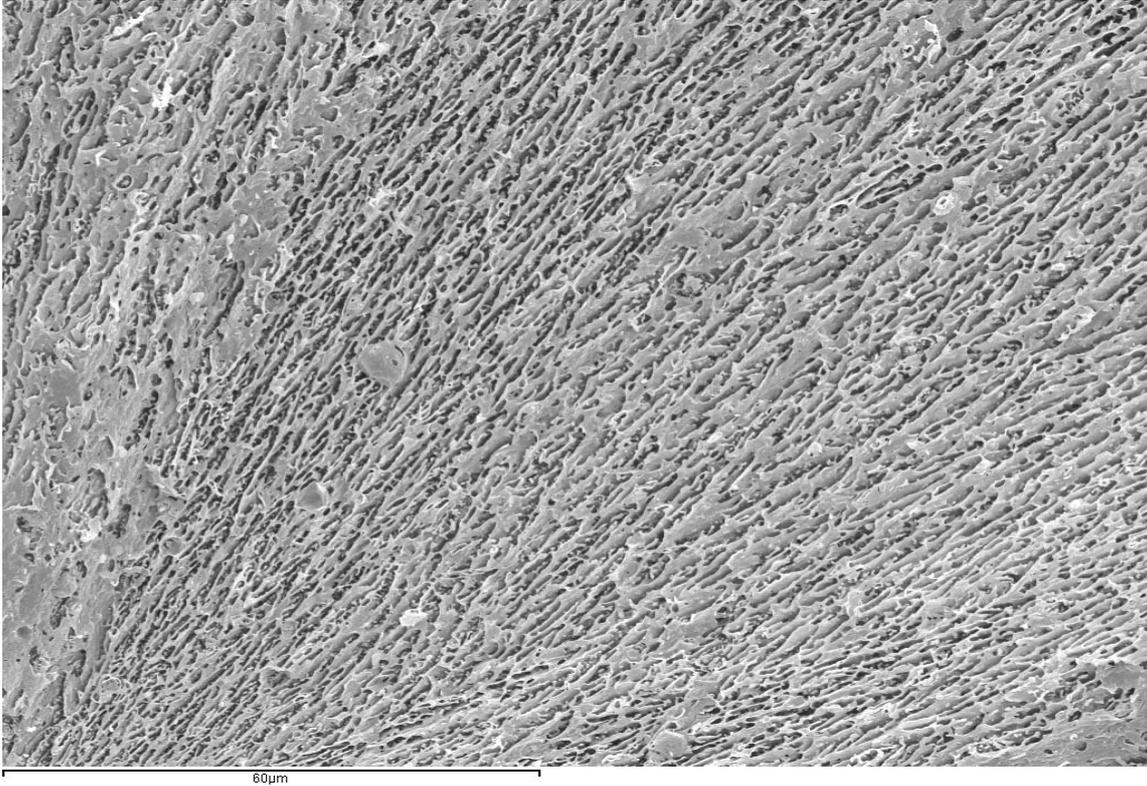


Micrografía IV-5.1b. Sistema binario con 14% activos de tensioactivo T_1 . Microscopía óptica

La influencia del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de flujo se estudió en apartados anteriores y se observó como la viscosidad de los sistemas disminuía en el transcurso del tiempo. En las micrografías obtenidas de los sistemas envejecidos no se observan cambios significativos de la estructura, sin embargo las técnicas reológicas empleadas han sido capaces de detectar la evolución lenta de la estructura inicial hacia un equilibrio. Probablemente, la estructura inicial influenciada por las condiciones de procesado sea de naturaleza metaestable y esté evolucionando con una cinética lenta hacia un estado más estable desde el punto de vista termodinámico. Este hecho ya se observó y comentó en el apartado IV.3.4.2, donde se explicó la recuperación estructural tras cizalla con el tiempo de reposo para sistemas con este mismo tensioactivo, pero en presencia de CaCl_2 .

En la micrografía IV-5.2, se observa la estructura que presenta un sistema con 22% de activos de tensioactivo T_2 . En ella se observa, a diferencia del sistema anteriormente comentado, una estructura dominada por bicapas

extendidas que dificultan la formación de vesículas tras aplicación de energía mecánica durante el procesado e incluso tras aplicación adicional de cizalla controlada en el reómetro, debido a la restricción de movimiento provocado por la presencia de una red mucho más compacta.



Micrografía IV-5.2. Sistema binario con 22% activos de tensioactivo T_2 .

En el apartado IV-2 se describieron los espectros mecánicos de los sistemas binarios. Para todos los casos la componente elástica, G' , es siempre mucho mayor que la componente viscosa, G'' , y prácticamente independiente de la frecuencia. Sin embargo, se produce un mínimo de G'' , es decir aparece la zona “plateau”. Este comportamiento es típico de un pseudo-gel o de un gel débil característico e indicativo de una estructura en red como las que se aprecian en las micrografías.

También, el parámetro, “n” (pendiente asociada a la zona “plateau”), obtenido en el apartado IV-2 gracias a la modelización de los espectros de relajación mediante la ecuación BSW, ha podido relacionarse con la

microestructura. Como ya se explicó en dicho apartado, un mayor valor de “n” se corresponde con un mayor desarrollo de entrelazamientos entre las unidades estructurales responsables del flujo, que relacionado con este tipo de estructura se asocia a la existencia de interacciones más fuertes entre las bicapas extendidas que constituyen el sistema.

Respecto a lo observado en el comportamiento de flujo, es interesante el hecho de que a las mayores velocidades de cizalla la viscosidad tienda en la mayoría de los casos a buscar un valor constante, η_{∞} , por lo que se pudieron ajustar los resultados a la ecuación de Sisko. Esto parece indicar que a las velocidades más altas se puede estar consiguiendo que las bicapas extendidas se dispongan de forma casi completamente alineadas en la dirección del flujo. Esta situación puede ser similar a la descrita por Diat (1993) y Roux (1994) respecto a la zona III del diagrama de orientación de este tipo de sistemas.

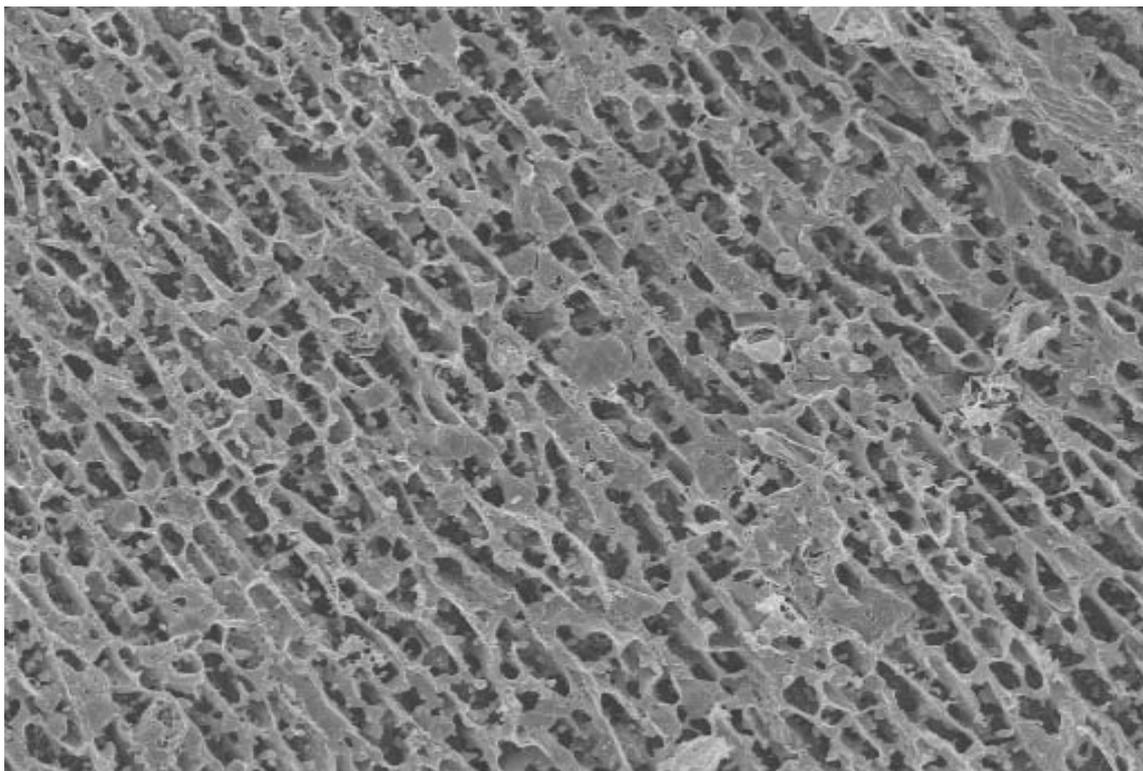
Sistemas ternarios tensioactivo-agua-CaCl₂

Se ha comprobado en el apartado IV-3 que los sistemas ternarios formados por tensioactivo, agua y CaCl₂ tienen un comportamiento reológico completamente diferente a los correspondientes sistemas binarios. Este hecho se explica por el efecto que ejercen los iones sobre la estructura de estos sistemas. Posiblemente los iones proporcionados por la adición de sal estén apantallando las interacciones entre los diferentes agregados con carga, vesículas y bicapas extendidas, que contenían los sistemas binarios formados por tensioactivo y agua [Hoffmann, H. y col., 1994a]. De hecho, en las micrografía IV-5.3, correspondiente al sistema ternario con 14% de activo de tensioactivo T₁, se aprecia que el sistema con CaCl₂ presenta una matriz continua formada por bicapas extendidas, como ya se explicó anteriormente, mucho menos compacta

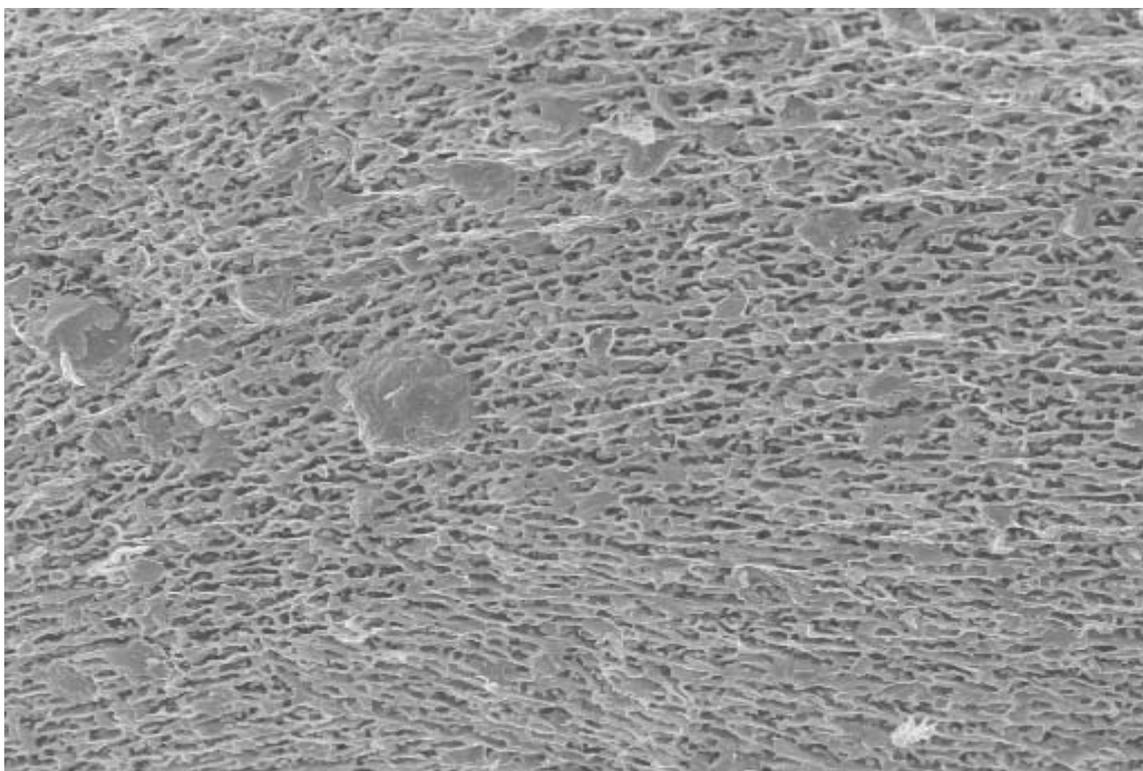
que el sistema binario que no contiene sal (micrografía IV-5.1). Además, es interesante observar que el sistema con CaCl_2 presenta una menor densidad de vesículas tras la aplicación de energía mecánica en las condiciones de procesado utilizadas. Esto parece confirmar que la aportación de sal ha provocado un descenso de la flexibilidad de las bicapas, suficiente como para dificultar la formación de vesículas [Leon y col.; 2000]. Esta misma interpretación explicaría el hecho de que las velocidades críticas para una transición de comportamiento pseudoplástico a dilatante aumenten con la concentración de CaCl_2 ya que al aumentar la rigidez de la bicapa con la concentración de dicha sal, es lógico que sea necesario aumentar la velocidad de cizalla (aumentar la energía mecánica aplicada) para conseguir la transición de algunas bicapas a vesículas.

En la micrografía IV-5.4 se muestra la estructura de un sistema ternario con 22% de activos de tensioactivo T_2 . En ella se observan algunas vesículas multilaminares dispersas en una matriz continua de bicapas menos compacta que en el correspondiente sistema binario. Como se explicó anteriormente, en el sistema binario con la misma concentración, la estructura estaba claramente dominada por bicapas extendidas (micrografía IV5.2) y no había opción a que se formaran vesículas tras las condiciones de procesado utilizadas. Sin embargo, la aportación de CaCl_2 hace que los iones apantallen las interacciones entre bicapas y como consecuencia aumenta la libertad de movimiento de las mismas. Esto justifica tanto la disminución de viscosidad como la desaparición de las propiedades viscoelásticas.

La aparición de algunas vesículas multilaminares dispersas se puede atribuir a la aportación de energía mecánica durante el procesado y a la mayor facilidad de movimiento de las bicapas flexibles, junto con el efecto del aditivo que lleva incorporado T_2 .



60µm
Micrografía IV-5.3. Sistema ternario con 14% activos de tensioactivo T₁.



60µm
Micrografía IV-5.4. Sistema ternario con 22% activos de tensioactivo T₂.

De los resultados obtenidos en ensayos oscilatorios para los sistemas ternarios se puede destacar como la salida del dominio viscoelástico lineal se produce a esfuerzos inferiores al esfuerzo mínimo permitido por el reómetro, por lo que se puede concluir que dichos sistemas no presentan viscoelasticidad significativa. Este hecho se podría explicar si se tiene en cuenta que la estructura que se observa presenta una matriz continua mucho menos densa provocada por el efecto pantalla que ejercen los iones de la sal entre las bicapas cargadas.

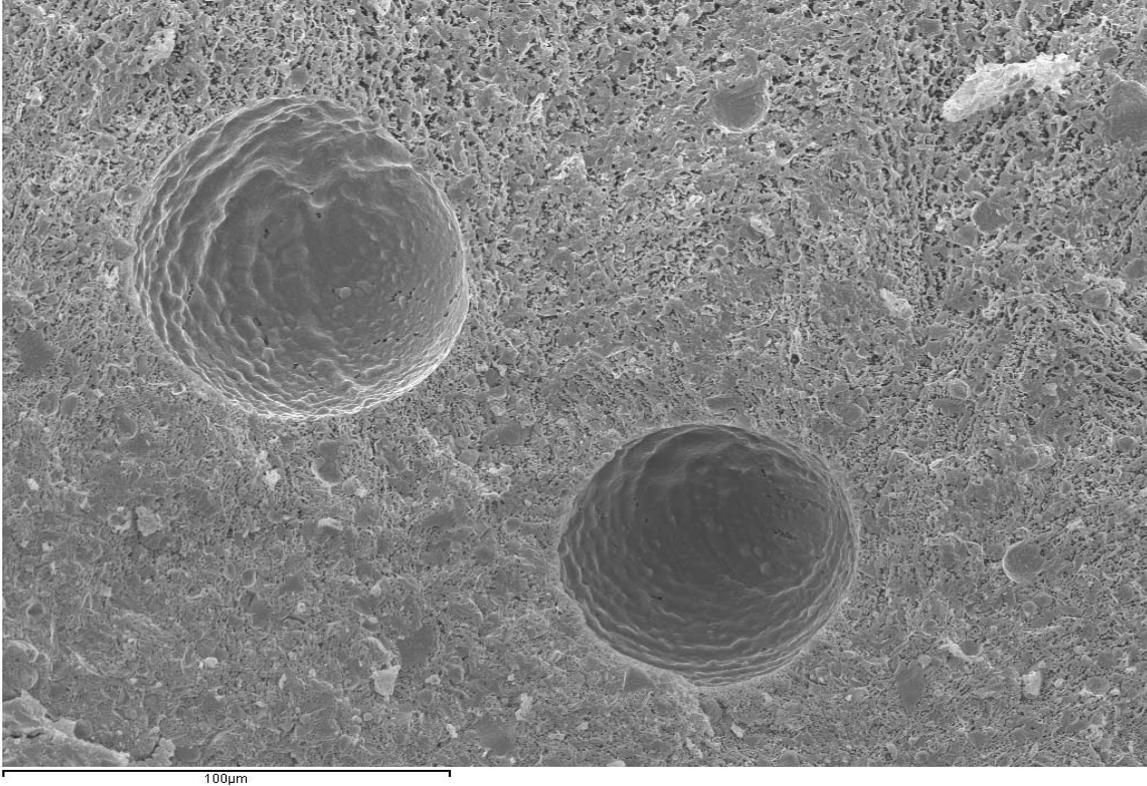
Por otro lado, el comportamiento de flujo encontrado en todos los sistemas ternarios se puede relacionar con el descrito por otros autores [Diat y col.; 1993; Roux y col.; 1994] para mesofases laminares diluidas en el sistema dodecilsulfato sódico/dodecano/pentanol/agua. Estos autores explican la respuesta dilatante como consecuencia de un reordenamiento de la estructura laminar, de bicapas con defectos básicamente orientadas en paralelo al flujo a bicapas formando vesículas multilaminares (agregados esféricos o elipsoidales de multicapas de tamaño bien definido, controlado por la velocidad de cizalla). Esta interpretación se puede utilizar para los resultados obtenidos en la presente Tesis, como se puede observar claramente en las micrografías IV-5.5 y IV-5.6, obtenidas para dispersiones acuosas de los tensioactivos T_1 y T_2 , en presencia de $CaCl_2$. Los autores antes mencionados atribuyeron la transición de comportamiento pseudoplástico a dilatante al hecho de que, a una cierta velocidad de cizalla crítica, las dislocaciones (defectos estructurales) orientadas de forma aleatoria y que justifican la estructura típica de polidominios de cristal líquido, no pueden seguir la dirección del flujo. Como consecuencia, se produce una inestabilidad ondulatoria que finalmente da lugar a una red de defectos provocados por la cizalla, responsables del incremento de viscosidad [Ostwald y Allain, 1988]. Se trata, en otras palabras, de un reordenamiento estructural debido a que el sistema tiene que encontrar una forma distinta de orientar las láminas para responder a las condiciones de flujo impuestas. La hipótesis de estos autores es que pueden formar esferulitas o vesículas que pueden rodar una sobre otras. También, predicen una dependencia respecto al nivel de dilución

para la velocidad de cizalla crítica a la que se produce dicho reordenamiento, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos con estos sistemas. Como se puede observar en las figuras del apartado IV-3, el aumento de los valores de la velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$, en curvas de flujo para la transición de comportamiento pseudoplástico a dilatante con la concentración de CaCl_2 es también coherente con la disminución de flexibilidad de las bicapas. Al aumentar la rigidez de las bicapas es lógico que sea necesario aumentar la velocidad de cizalla (aumentar la energía mecánica aplicada) para conseguir la transición de algunas bicapas a vesículas.

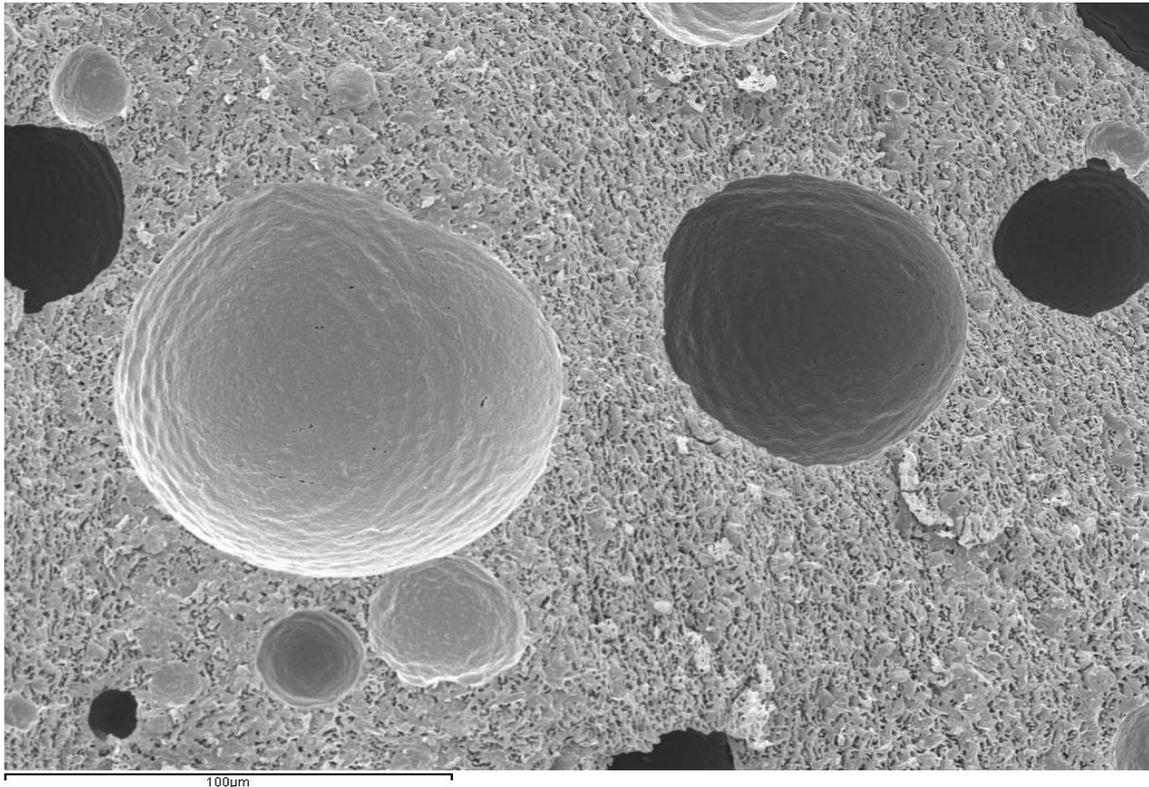
Además, tanto los ensayos de ciclo de histéresis como los transitorios de inicio al flujo (a velocidad de cizalla fijada) han puesto también de manifiesto que es necesario un mínimo valor de velocidad de cizalla que depende del tipo de sistema y de su composición, para observar la aparición de fenómenos tipo antitixotrópicos (no se ha comprobado que el comportamiento sea reversible tras el cese de la cizalla). Estos fenómenos se pueden asociar a la creación inducida por cizalla de vesículas a partir de bicapas extendidas. Sin embargo, a velocidades superiores de velocidad de cizalla, también se han encontrado comportamientos reológicos en los ensayos transitorios que se corresponden con una primera fase de estructuración inducida por cizalla seguida de una segunda de destrucción estructural. Este tipo de respuesta es similar a la encontrada para dispersiones concentradas de vesículas en una matriz líquido-cristalina laminar en un sistema tensioactivo no iónico, tolueno, agua [Alfaro y col, 2000]. Este hecho pone de manifiesto la gran influencia de la cizalla sobre la respuesta de estos sistemas, cuyo comportamiento dependiente del tiempo, tipo tixotrópico o tipo antitixotrópico, depende de la deformación por cizalla aplicada.

También se observó en los ensayos transitorios realizados en función del tiempo de almacenamiento que las estructuras provocadas por la transición bicapas extendidas a vesículas multilaminares presentan una elevada estabilidad

con el tiempo, aunque van evolucionando con una cinética muy lenta en ausencia de cizalla, indicando la existencia de un tiempo de relajación extremadamente alto.



Micrografía IV-5.5. Sistema ternario con 14% activos de tensioactivo T₁. Muestra sometida a cizalla (post-procesado).



Micrografía IV-5.6. Sistema ternario con 22% activos de tensioactivo T_2 . Muestra sometida a cizalla (post-procesado).

La creación de estructuras inducidas por cizalla provocó la aparición de un comportamiento viscoelástico en sistemas que no lo presentaban, como ya se había comprobado en el apartado IV.3.5.

Respecto a la influencia del tiempo de almacenamiento sobre los sistemas ternarios, es de destacar que no se aprecian en las micrografías obtenidas cambios estructurales significativos. Sin embargo, hay que tener en cuenta la evolución lenta de parte de la estructura hacia una termodinámicamente más estable, de ahí la disminución de viscosidad con el tiempo en todos los sistemas ternarios formulados con tensioactivo T_1

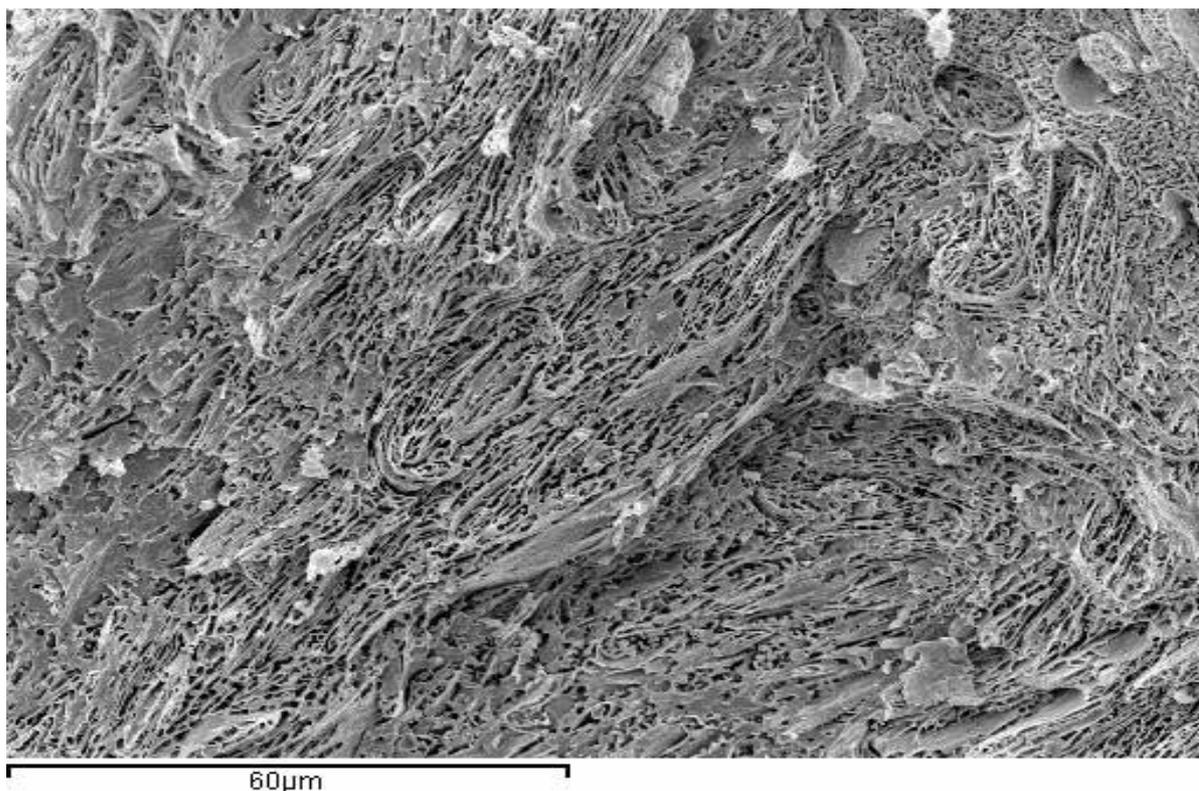
La evolución de los sistemas con tensioactivo T_2 con el tiempo es justamente la contraria, se produce un aumento de viscosidad con el tiempo. Este comportamiento no se ha podido relacionar con procesos de cristalización, mediante técnicas de microscopía, aunque sería interesante confirmar esta

interpretación realizando estudios de calorimetría diferencial de barrido. Para intentar explicar este comportamiento, se midieron las conductividades de diferentes sistemas a distintos tiempos de almacenamiento (tabla IV-5.1).

Como se observa, un sistema ternario con tensioactivo T_1 no sufre cambios importantes de la conductividad con el tiempo. Sin embargo, en el sistema con tensioactivo T_2 , la conductividad disminuye claramente con el tiempo de almacenamiento. Dado que la única diferencia entre los dos tensioactivos es la presencia del aditivo en T_2 , se puede proponer que dicho aditivo podría ejercer un efecto similar a la de los coadyuvantes, pero con una cinética muy lenta. Es decir, que tiende a formar complejos con los iones calcio. Esta progresiva retirada de iones del medio estaría favoreciendo de nuevo las interacciones electrostáticas entre los agregados (vesículas y bicapas) y de ahí, el aumento de viscosidad. Nótese como la micrografía IV-5-7, correspondiente al sistema envejecido, presenta una matriz mucho más compacta que la del sistema de referencia (micrografía IV-5.4).

Tabla IV-5.1. Valores de conductividad. Influencia del tiempo de almacenamiento.

sistema	1 día	90 días
14% activos T_1 -agua- CaCl ₂	2,33 mS/cm	2,46 mS/cm
22% activos T_2 -agua- CaCl ₂	9,75 mS/cm	7,30 mS/cm



Micrografía IV-5.7. Sistema ternario con 22% activos de tensioactivo T₂. Muestra envejecida (90 días).

La técnica microscópica utilizada no muestra diferencias con respecto a la estructura de los sistemas binarios y ternarios con perfumes. Sin embargo, las técnicas reológicas sí han sido capaces de apreciar cambios de comportamiento, que sugieren la existencia de cambios estructurales a causa de los perfumes, aunque no se aprecien en las micrografías. Es importante tener en cuenta que los perfumes son mezclas de componentes muy volátiles que posiblemente se hayan evaporado durante el proceso de preparación de las muestras para la observación de éstas en el microscopio electrónico. En este caso, la reología ha resultado ser fundamental para detectar diferencias entre estos sistemas, sin que la técnica Cyto-SEM haya podido aportar información complementaria.

Conclusiones

V. CONCLUSIONES

1. Los espectros mecánicos de los sistemas binarios formulados con los tensioactivos catiónicos comerciales tipo esterquats estudiados se caracterizan por presentar siempre una componente elástica, G' , mucho mayor que la componente viscosa, G'' , y prácticamente independiente de la frecuencia. Sin embargo, se produce un mínimo de G'' correspondiente a la zona “plateau”. Este comportamiento es típico de un pseudogel o gel débil e indicativo de una red estructural con propiedades viscoelásticas. Un aumento de la concentración de ambos tensioactivos provoca un claro incremento de G' y G'' , que desde el punto de vista estructural se puede atribuir a un mayor desarrollo de entrelazamientos entre las unidades estructurales, que en este caso son bicapas laminares y vesículas.

La respuesta viscoelástica lineal dinámica de los sistemas binarios se puede describir mediante el modelo de Maxwell generalizado. Los espectros de relajación se han ajustado a la ecuación BSW y sus parámetros se han relacionado con el grado de estructuración de dichos sistemas.

2. El comportamiento bajo flujo en cizalla estacionaria de los sistemas binarios se caracteriza por un descenso potencial de viscosidad seguido por una tendencia a alcanzar una viscosidad constante a altas velocidades de cizalla, habiéndose ajustado los resultados al modelo de Sisko. Se produce un aumento de viscosidad con la concentración de ambos tensioactivos debido a la presencia de un mayor número de agregados, que favorece las interacciones entre ellos y, por tanto, refuerza el entramado estructural formado.

3. La influencia del tiempo de cizalla sobre el comportamiento de flujo de los sistemas binarios es relativamente débil y depende de la historia de cizalla y de la deformación alcanzada.
4. Los sistemas binarios son dispersiones que presentan un aspecto lechoso y que observadas por microscopía óptica, o mejor por microscopía electrónica mediante la técnica Cryo-SEM se caracterizan por una matriz reticular estructurada en celdillas con paredes y huecos centrales que se corresponde con la existencia de grandes dominios laminares en forma de placas planas, que coexisten con vesículas multilaminares de diferentes tamaños. El número de vesículas en la matriz depende de la concentración, tipo de tensioactivo y condiciones de procesado.
5. Todos los sistemas ternarios tensioactivo/agua/ CaCl_2 , formulados con los tensioactivos catiónicos comerciales tipo esterquats utilizados presentan un comportamiento pseudoplástico en un determinado intervalo de velocidad de cizalla. Sin embargo, a partir de ciertas velocidades de cizalla críticas aparece un efecto dilatante provocado por la adición de la sal. Este comportamiento dilatante se atribuye a la formación de vesículas multilaminares a partir de bicapas flexibles.

La viscosidad de estos sistemas ternarios disminuye conforme aumenta la concentración de CaCl_2 , debido a un mayor efecto de apantallamiento de las interacciones electrostáticas entre los diferentes agregados de tensioactivo. Este efecto es además responsable de la desaparición de las propiedades viscoelásticas. La velocidad de cizalla crítica para la formación de vesículas aumenta con la concentración de sal debido probablemente a que la flexibilidad de las bicapas disminuye con la fuerza iónica.

6. Los ensayos de ciclos de histéresis y de flujo transitorio revelan la presencia de un comportamiento reológico dependiente del tiempo en todos los sistemas ternarios y ponen de manifiesto la gran influencia de la cizalla sobre la respuesta de estos sistemas. El comportamiento antitixotrópico encontrado por encima de una velocidad de cizalla crítica se puede asociar a la formación de vesículas a partir de bicapas flexibles. La creación de estructuras inducidas por cizalla provoca la aparición de un comportamiento viscoelástico en sistemas que no lo presentaban.

7. Todos los sistemas ternarios, estudiados mediante Cryo-SEM, presentan una estructura con una matriz continua de bicapas extendidas menos compacta que la de los sistemas binarios, debido al apantallamiento de interacciones entre los agregados de tensioactivo (bicapas extendidas flexibles y vesículas).

8. El tiempo de almacenamiento hace disminuir la viscosidad de los sistemas binarios formados por ambos tipos de tensioactivo. Aunque no se observan cambios significativos en las micrografías, la reología está indicando, posiblemente, la evolución de la estructura con una cinética muy lenta hacia otra más estable.

En los sistemas ternarios el tiempo de almacenamiento influye de forma diferente según el tensioactivo utilizado. Los sistemas ternarios con el tensioactivo T_1 disminuyen su viscosidad con el tiempo de almacenamiento, al igual que lo hacían los sistemas binarios. Sin embargo, los sistemas ternarios con tensioactivo T_2 aumentan su viscosidad con el tiempo de almacenamiento. Este hecho está relacionado con el secuestro de iones del medio, lo que favorece las interacciones entre agregados y, de ahí el aumento de la viscosidad. Se propone que el aditivo que contiene este tensioactivo, a diferencia del otro, está implicado en este fenómeno.

9. La técnica microscópica utilizada no muestra diferencias con respecto a la estructura de los sistemas binarios y ternarios con perfumes. Sin embargo, las técnicas reológicas sí han sido capaces de apreciar cambios de comportamiento ya que, si bien no afectan a la viscosidad a bajas velocidades de cizalla, amortiguan la dilatancia provocada por la adición de sal en los sistemas ternarios.

Bibliografía

VI. BIBLIOGRAFÍA.

- Alfaro, M.C. (1997) Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. “Comportamiento Físico y Reológico de un Sistema Tensioactivo no Iónico-Tolueno-Agua”.
- Alfaro, MC.; Martínez I.; Muñoz J. (2000) *Coloides e Interfases. Estado Líquido*. Eds: F.J. de las Nieves y A. Fernández. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Almería, 453 – 459. “Microestructuras inducidas por cizalla en dispersiones de cristales líquidos laminares”.
- Arrault, J.; Poon, W. C. K.; Cates, M. E. (1999) *Phys. Rev. E*, **59**, 3242–3252. “Structure and rheology of composite soft solids: Particles in lamellar phases”.
- Arendt, B. H.; Kannan, R.M.; Zewail, M.; Kornfield, J.A.; Smith, S.D. (1994) *Rheol. Acta*, **33**, 322. “Dynamics of each component in miscible blends of polyisoprene and polyvinylethylene”.
- Aswal, V.K.; Goyal, P.S. (2002) *Chemical Physics Letters* **357**, 491-497. “Role of counterion distribution on the structure of micelles in aqueous salt solutions: small-angle neutron scattering study”.
- Barnes, H.A. (1992) *Theoretical and Applied Rheology*. Moldenaers, P.Y.; Keunings, R. (eds.) Elsevier, Amsterdam, **2**, 576-578.
- Barnes, H.A.; Walters, K. (1985) *Rheol. Acta*, **24**, 323-326. “The yield stress myth”.
- Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. (1989) *An Introduction to Rheology*, Rheology Ser.3; Elsevier: New York.

-
- Barnes, H.A. (1997) *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **70**, 1-33. “Thixotropy- a review”.
 - Barnes, H.A. (2000) *A Handbook of Elementary Rheology*. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales.
 - Bergenholtz, J., Wagner, N.J. (1996) *Langmuir*, **12**, 3122. “Formation of AOT/Brine Multilamellar Vesicles”.
 - Bergmeier, M; Gradzielski, M; Hoffmann H; Mortensen, K. (1999) *J. Phys. Chem, B* , **103**, 1605-1917. “Behavior of Ionically Charged Lamellar Systems under the Influence of a Shear Field”.
 - Berjano, M.; Guerrero, A.; Muñoz, J.; Gallegos, C. (1993) *Colloid Polymer Sci.*, **271**, 600-606. “Temperature dependence of viscosity for sucrose laurate/water micellar systems”.
 - Bernheim-Groswasser, A.; Zana, R.; Talmon, Y. (2000) *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4005. “Spheres-to-Cylinder Transition in Aqueous Micellar Solution of a dimeric (Gemini) Surfactant”.
 - Berstrom, M.; Eriksson, J.C. (1996), *Langmuir*, **12**, 624. “The Energetics of Forming Equilibrated Bilayer Vesicles”.
 - Calero, N.; Sanromán, M; Muñoz, J; Berjano, M (2004) *Jorn. Com. Esp. Det.*, **34**, 231-242. “Viscosidad y Distribución de Tamaños de Partícula de Sistemas Acuoso de Tensioactivos Catiónicos”.
 - Calero, N.; Sanromán, M; Muñoz, J; Berjano, M (2006) *Jorn. Com. Esp. Det.*; **36**, 255-266 “Influencia de la salinidad, adición de perfume y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades reológicas de sistemas acuoso de tensioactivos cationicos”.

- Calero, N.; Sanromán, M; Muñoz, J; Berjano, M (2007) *Jorn. Com. Esp. Det. En prensa*. “Reología y Transiciones Microestructurales de Sistemas Acuosa de un Tensioactivo Catiónico Comercial”.
- Candau, S.; Hirsch, E.; Zana, R.; Delsanti, M. (1989) *Langmuir*, **5**, 1225. “Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide”.
- Cappelaere, E.; Cressely, R. (1998) *Colloid Polym. Sci.*, **276 (11)**, 1050. “Rheological behavior of an elongated micellar solution at low and high salt concentrations”.
- Cappelaere, E.; Cressely, R (2000) *Rheol. Acta*, **39(4)**, 346. “Influence of NaClO₃ on the rheological behaviour of a micellar solution of CPCl”.
- Cates, M, E. (1987(a)) *Contribution to an ACS Symposium on Polymeric Microemulsions and Polymer- Microemulsion Interactions*, New Orleans.
- Cates, M, E. (1987(b)) *Macromolecules*, **20**, 2289. “Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions”.
- Collyer, A.A.; Clegg, D.W. (1988) *Rheological Measurement*, **I**, Elsevier Applied Science, London and New York.
- Croce, V.; Cosgrove, T. (2003) *Langmuir*, **19**, 8536. “Rheology, Cryogenic Transmisión Electron Spectroscopy, and Small-Angle Neutron Scattering of Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions”.

-
- Cheng, D.C-H. (1986) *Rheol. Acta*, **25**, 542-554. “Yield stress - a time-dependent property and how to measure it”.
 - Cheng, D.C-H.; Evans, F. (1965) *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1599-1617. “Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids”.
 - Darby, R. (1976). *Viscoelastic Fluids*. Marcel Dekker Inc., Nueva York.
 - De Rosa, M.E.; Winter, H.H. (1994) *Rheol. Acta*, **33**, 221 “The effect of entanglements on the rheological behaviour of polybutadiene critical .
 - Dealy, J.M. (1982) *Rheometers for molten plastic*. Van Nostrand, New York.
 - Diat, O.; Roux, D.; Nallet, F. (1993) *J Phys. II France*, **3**, 1427-1452. “Effect of shear on a lyotropic lamellar phase”.
 - Dolz, M.; Durán, L. (1997) *Fundamentos de Reología. Los Materiales Viscoelásticos I*. Universidad Menéndez Pelayo, Valencia.
 - Drye, T.J.; Cates, M.E. (1992) *Journal of chemical physics*, **96** (2), 1367-1375. “Living networks - the role of cross-links in entangled surfactant solutions”.
 - Dubois, M.; Zemb, Th. (1991) *Langmuir*, **7**, 1352. “Phase behavior and scattering of double-chain surfactants in diluted aqueous solutions”.
 - Edwards. K.; Almgren, M. (1992) *Langmuir*, **8**, 824. “Surfactant-induced leakage and structural change of lecithin vesicles. Effect of surfactant headgroup size”.

- Ferguson, J.; Kemblowski, Z. (1991) *Applied fluid rheology*. Elsevier Applied Science, Cambridge.
- Ferry, J. D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & sons (Eds.) Inc. New York.
- Fontell, K. (1990) *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 264. “Cubic phases in surfactant in surfactant like-lipid systems”.
- Fontel, K. (1992) *Adv. Colloid Interface Sci.*, **41**, 127. “Some aspects on the cubis phases in surfactant like-lipid systems”.
- Franco, J.M. (1995) Tesis doctoral. Universidad de Sevilla “Comportamiento viscoso y viscoelástico de emulsiones alimentarias del tipo salsa fina que contienen una mezcla de emulsiones”.
- Gallegos, C.; Franco, J.M. (1999) *Advances in the Flow and Rheology of Non-newtonian Fluids, VIII-A*, Siginier, D.A.; De Kee, D.; Chhabra, R.P. (eds.), Elsevier science B.V., Amsterdam.
- García Domínguez, J.J. (1986) *Tensioactivos y Detergencia*. ADTA y AID. Barcelona.
- Goldszal, A.; Jamieson, A.M.; Mann, J. A.; Polak, J.; Rosenblatt, C. (1996) *J. Colloid and Interface Science*, **180**, 261-268. “Rheology, Optical Microscopy and Electron Microscopy of Cationic Surfactant Gels”.
- Gradzielski, M.; Muller, M.; Bergmeier, M.; Hoffmann H.; Hoinkis, E. (1999) *J. Phys. Chem. B* **103**, 1416–1424. “Structural and Macroscopic

Characterization of a Gel Phase of Densely Packed Monodisperse, Unilamellar Vesicles”.

- Hao, J.; Hoffmann, H. (2004) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **9**, 279. “Self-assembled structures in excess and salt-free cationic surfactant solutions”.
- Harris, J. (1972) *Rheol. Acta*, **11**, 130-132. “A similarity treatment of oscillatory flow in a pipe”.
- Hartmann, V.; Cressely, R. (1998) *Rheol. Acta*, **37(2)**, 115. “Linear and non linear rheology of a wormlike micellar system in presence of sodium tosylate”.
- Hein H. (1980) *Jorn.Com.Esp.Deterg.* **11**, 165-188. “Acerca de la relación entre la constitución y las propiedades de los suavizantes catiónicos”.
- Hoffmann, H. Platz, G. Ulbricht, W. (1981) *J. Phys. Chem.*, **85** (10), 1418. “Investigations on ionic detergents with unusual aggregation behavior”.
- Hoffmann, H.; Ebert, G.; (1988) *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **27**, 902. “Surfactants, micelles and fascinating phenomena”.
- Hoffmann, H.; Thunig, C.; Valiente, M. (1992 (a)) *Colloid Surfaces*, **67**, 223. “The different phases and their macroscopic properties in ternary surfactant systems of alkyldimethylamine oxides, intermediate chain n-alcohols and water”.
- Hoffmann, H.; Thunig, C.; Munkert, U.; Meyer, H. W.; Richter, W.; (1992 (b)) *Langmuir*, **8(11)**, 2629. “From vesicles to the L₃ (sponge) phase in alkyldimethylamine oxide/ heptanol systems”.

- Hoffmann, H.; Rauscher, A.; Gradzielski, M.; Schulz, S.F. (1992(c)) *Langmuir*, **8**, 9, 2140-2146. "Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions".
- Hoffman, H. (1994(a)) *Structure and Flow in Surfactant solutions*, ACS Symposium Series, **578**, 2-31. "Viscoelastic Surfactant Solutions".
- Hoffmann, H.; Thunig, C.; Schmiedel, O.; Munkert, U.; (1994(b)) *Langmuir*, **10(11)**, 3972. "Surfactant systems with charged multilamellar vesicles and their rheological properties".
- Hoffman, H. (1994(c)) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 1433-1455. "Hundred Years of Colloid Science Fascinating Phenomena in Surfactant Solutions".
- Hoffmann, H. (1994(d)) *Structure and flow in surfactant solution*; Herb, C.A.; Prud' Homme, R.K., Eds.; A. C. S. Symposium series 578, 2. "Viscoelastic Surfactant Solutions".
- Hyde, A.J.; Johnstone, D.W.M. (1975) *J. Coll. Interf. Sci.*, **53** (3), 349. "Effect of organic additives on paraffin chain electrolyte solutions .6. Light-scattering measurements on viscoelastic solubilized solutions of methyl naphthalene in aqueous hexadecyl trimethyl ammonium bromide".
- Imae, T.; Ikeda, S. (1986) *J. Phys. Chem.*, **90**, 5216. "Sphere-rod transition of micelles of tetradecyltrimethylammonium halides in aqueous sodium halide solutions and flexibility and entanglement of long rodlike micelles".

-
- Imae, T.; Abe, A.; Ikeda, S. (1988) *J. Phys. Chem.*, **92**, 1548. “Viscosity behavior of semiflexible rodlike micelles of alkyltrimethylammonium halides in dilute and semidilute solutions”.

 - Inglis, R.P. (1974) *Jorn.Com.Esp.Deterg.* **5** 195-202 “Recientes desarrollos en la fabricación y uso de agentes suavizantes cuaternarios”.

 - Israelachvili, J.; Mitchell D.J.; Ninham, B.W. J. (1976) *Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72** 1525–1568. “Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers”.

 - James, E.; Brady, J.E.; Evabs, D.F.; Kacharr, R.; Ninham, B.W. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106** p. 4279. “Spontaneous vesicles”.

 - Kakizawa, Y.; Sakai, H.; Yamaguchi, N.; Knodo, H. A. (2001) *Langmuir*, **17(26)**, 8044. “Electrochemical Control of Vesicle Formation with Double-Tailed Cationic Surfactant Bearing Ferrocenyl Moieties”.

 - Kaler, E. W.; Murthy, A.K. Rodríguez, B.E.; Zasadzinski J.A.N (1989). *Science*, **245**, 1371. “Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants”.

 - Kato, T.; Miyazaki, K.; Kosaya, Y.; Kawabata, Y. (2005) *Polymer Preprints, Japan*, **54(2)**, 3982-3983. “Shear-induced structural transition in lamellar phase of nonionic surfactant”.

 - Khatory, A.; Kern, F.; Lequeux, F.; Porte, G.; Morie, N.; Ott, A. ; Urbach, W. (1993(a)) *Langmuir*, **9**, 933. “Entangled versus multiconnected network of wormlike micelles”.

- Khatory, A.; Lequeux, F.; Kern, F.; Candau, S.J. (1993(b)) *Langmuir*, **9**, 1456. “Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content”.
- Kokini, J.L.; Dickie, A.M. (1981) *J. Texture Stud.*, **12**, 539. “An attempt to identify and model transient viscoelastic flow of fluid and semisolid food materials”.
- Lapasin, R.; Prici, S. (1995) *Chapman & Hall, London*. “Rheology of Industrial Polysaccharides. Theory and applications”.
- Lauger, J. ; Weigel, R.; Berger, K.; Hiltrop, K.; Richtering, W. (1996) *Journal of Colloid and Interface Sci.*, **181**, 521-529. “Rheo-small-Angle-Light-Scattering Investigation of Shear-Induced Structural Changes in a Lyotropic Lamellar Phase”.
- Leon, A.; Bonn, D.; Meunier, J.; Al-Kahwaji, A.; Greffier, O.; Kellay, H. (2000) *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1335-1338. “Coupling between Flow and Structure for a Lamellar Surfactant Phase”.
- Lequeux, F.; Candau, S.J. (1994) *Structure and Flow in Surfactant solutions*, ACS Symposium Series, **578**, 2-31. “Dynamical Properties of Wormlike Micelles”.
- Limin, Z.; Ganzuo L.; Zhiwei, S. (2001) *Colloids Surf. A* **190** (3), pp. 275–283. “Spontaneous vesicle formation in aqueous solution of zwitterionic and anionic surfactant mixture”.
- Lin, Z. (1996) *Langmuir*, **12(7)**, 1729. “Branched Worm-like Micelles and Their Networks”.

-
- Macosko, C.W. (1994) *Rheology: Principles, measurements and applications*. New York: VCH Publishers.

 - Madiedo, J.M. (1996) Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. “Caracterización Reológica de Emulsiones Mediante Espectros de Relajación y Retardación”.

 - Magid L.J. (1998) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4064-4074. “The surfactant-Polyelectrolyte Analogy”.

 - Marques, E.F.; Regev, O.; Khan, A.; Miguel M.G.; Lindman, B. (1998) *J. Phys. Chem. B* **102**, p. 6746. “Vesicle Formation and General Phase Behavior in the Catanionic Mixture SDS-DDAB-Water. The Anionic-Rich Side”.

 - McKay, K.W.; Miller, W.G.; Puig, J.E.; Frances, E.I. (1991) *Dispersion Sci. And Technology*, 12, 37-58. “Steady And Dynamic Shear Rheology of Dispersions of Lyotropic Liquid Crystals”.

 - McKelvey, C.A.; Kaler, E.W.; Zasadzinski, J.A.N.; Coldren B.; Jung, H.-T. (2000) *Langmuir* **16**, p. 8285. “Templating Hollow Polymeric Spheres from Catanionic Equilibrium Vesicles: Synthesis and Characterization”.

 - Medronho, B., Fujii, S., Richtering, W. Miguel, M.G., Olsson, U. (2005) *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 317-321. “Reversible size of shear-induced multilamellar vesicles”.

 - Menger, F.M.; Lee, S.J. (1996) *Langmuir*, **12(18)**, 4479. “Differentiating unilamellar, multilamellar and oligovesicular vesicles using a fluorescence dye”.

- Miranda, J. (1998) *Tesina de licenciatura*. Universidad de Sevilla. “Influencia de los procesos de deshidratación y extracción pseudocrítica con CO₂ en la reología de derivados del huevo”.
- Montalvo, G. (1999) *Tesis doctoral*. Universidad de Alcalá. Alcalá de Henares. “Comportamiento físico y reológico de los sistemas tensioactivos de CTAB y diluidos de C₁₂E₄ y C₁₂E₄/CpyCl con alcohol bencílico como cotensioactivo”.
- Müller, S., Börsching, C., Grönski, W., Schmidt, C. (1999) *Langmuir*, **15**, 7558. “Shear-Induced States of Orientation of the Lamellar Phase of C₁₂E₄/Water”.
- Nilsson, P. G.; Lindman, B. (1984) *J. Phys. Chem.*, **88(20)**, 4764. “Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of nonionic surfactant solution. Aggregate shape in isotropic solutions above the clouding temperature”.
- Ostwald, P.; Allain, M.J. (1988) *J. Colloid Interf. Sci.*, **126**, 45-53. “Rheology an structural defects in a lyotropic lamellar phase”.
- Partal, P. (1995) Tesis Doctora, Universidad de Sevilla. “Estudio Reológico de Emulsiones Alimentarias Aceite en Agua Estabilizadas con un Palmitato de Sacarosa de Alto HLB”
- Partal, P.; Kowalski, A. J.; Machin, D.; Kiratzis, N.; Berni, M.G.; Lawrence, C.J. (2001) *Langmuir*, **17**, 1331-1337. “Rheology and Microstructural Transitions in the Lamellar Phase of Cationic Surfactant”.

-
- Pi R., Bonastre N., Copete T., Prat E. (1997) *Jorn.Com.Esp.Deterg.* **27**, 257-268. “Formulaciones con esterquats”.
 - Pilpel, N. (1966) *Trans. Faraday Soc.* **62**:1015. “Viscoelasticity in aqueous soap solutions .3.”
 - Ponsatí O. (1992) *Jorn.Com.Esp.Deterg.* **23**, 167-180. “Tensioactivos catiónicos basados en esteres de trietanolamina”.
 - Porte, G.; Poggi, Y.; Appell, J.; Maret G. (1984) *J. Phys. Chem*, **88**, 5713. “Large micelles in concentrated solutions. The second critical micellar concentration”,
 - Quirion, F.; Magid, J. (1986) *J. Phys. Chem*, **90**, 5435. “Growth and counterion binding of cetyltrimethylammonium bromide aggregates at 25.degree.C: a neutron and light scattering study”.
 - Raghavan, S. R.; Kaler, E. W. (2001) *Langmuir*, **17** (2), 300. “Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions Formed by Cationic Surfactants with Long Unsaturated Tails”.
 - Rehage, H.; Hoffmann, H. (1982) *Rheologica Acta*, **21** (4-5): 561. “Shear induced phase-transitions in highly dilute aqueous detergent solutions”.
 - Rehage, H.; Hoffmann, H. (1983) *Faraday Discussions*, **76**, 363. “Viscoelastic detergent solutions”.
 - Rehage, H.; Hoffman, H. (1991) *Molecular Physics.*, **74**, 5. “Viscoelastic surfactant solutions - model systems for rheological research”.

- Rehage, H. (1994) *Structure and Flow in Surfactant solutions*, ACS Symposium Series, **578**, 63-84. “Interesting correlations between the Rheological properties and rod-shaped micelles and dye assembleis”.
- Reich, J.G.C. (1992) *Curve Fitting and Modeling for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill, Inc. New York.
- Reif I., Mulqueen M., and Blanskschtein D. (2001) *Langmuir*, **17(19)**, 5801-5812. “Molecular-Thermodymanic Prediction of Critical Micelle Concentrations of Commercial Surfactants”.
- Reiner, M. (1960) *Deformation, Strain and flow*. Lewis. Londres.
- Richardson, R.K.; Ross-Murphy, S.B. (1981a), *Int. J. Biol. Macromol.*, **3**, 315. “Mechanical properties of globular protein gel: I. Incipient gelation behaviour”.
- Richardson, R.K.; Ross-Murphy, S.B. (1981b), *Br. Poly. J.*, **13**, 11. “Mechanical properties of globular proteins gel: II Concentration, pH concentration, pH and ionic strength dependence”.
- Röring H.; Stephan R. (1990) *Jorn.Com.Esp.Deterg.* **21**, 191-206. “Cationic surfactants in organic acid based hard surface cleaners”.
- Rounds, R.S. (1994) *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, ACS Symposium Series, **578**, 260. “Shear Effects in Surfactants Solutions”.
- Rounds, R.S. (1997). *Surfactact Science Series*, **67**, 67-127. “Rheology of liquid detergent”.

-
- Roux, D.; Coulon, C. ; Cates, M.E. (1992) *J. Phys. Chem.*, **96**, 4174. “Sponge phases in surfactant solutions”.
 - Roux, D.; Nallet, F.; Diat, O. (1994) ACS Symposium Series, **578**, 300-305. “Relation Between Rheology and Microstructure of Lyotropic Lamellar Phases”.
 - Russel, W.B.; Saville, D.A.; Schowalter. (1989) *Colloidal dispersions*. Cambridge, U.K. Cambridge University Press.
 - Schmidt, G; Muller, S; Schmidt, C; Richtering, W. (1999), *Reol. Acta* , **38**, 486-494. “Rheo-optical investigations of lyotropic mesophases of polymeric surfactants”.
 - Schramm G. (1994). *A practical approach to rheology and rheometry*. Gebrueder Haake GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany.
 - Smith K. (1974) *Jorn.Com.Esp.Deterg*, **5**, 183-194. “Suavizantes Textiles”.
 - Soltero, J.F.A.; Robles-Vasquez, O.; Puig, J.E.; Manero, O. (1995) *J Rheol*, **39**, 1, 235-240. “Thixotropic-antithixotropic behavior of surfactant-based lamellar liquid crystals under shear flows”.
 - Sönke S.; (2004) *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **9(3-4)**, 201-212. “Controlling surfactant self-assembly”.
 - Tadros, T.F. (1990) *Langmuir*, **6**, 2. “Use of viscoelastic measurements in studying interactions in concentrated dispersions”.

- Ulmius, J.; Wennerstroem, H.; Johansson, L.; J.; Lindblom, G.; Gravsholt, S. (1979) *J. Phys. Chem.*, **83** (17), 2232. “Viscoelasticity in Surfactant Solutions. Characteristics of the Micellar Aggregates and the Formation of Periodic Colloidal Structures”.
- Van Wazer, J.R.; Lyons, J.W.; Kim, K.Y.; Corwell, R.E. (1963) *Viscosity and flow measurements*. John Wiley & sons (Eds.) Inc. New York.
- Viseu, M.I.; Edwards, K.; Campos, C.S.; Costa, S.M.B. (2000) *Langmuir* **16**, 2105. “Spontaneous Vesicles Formed in Aqueous Mixtures of Two Cationic Amphiphiles”.
- Wang, X.; Danoff, E. J.; Sinkov, N. A.; Lee, J-H.; Raghavan, S.R.; English, D.S. (2006) *Langmuir*, **22(15)**, 6461-6464. “Highly Efficient Capture and Long-Term Encapsulation of Dye by Catanionic Surfactant Vesicles”.
- Wu, S. (1989) *J. Polym. Sci.*, **27**, 723. “Chain structure and entanglement”.
- Wunderlich, I; Hoffmann, H.; Rehage, H. (1987) *Rheol. Acta*, **26**, 532-542. “Flow birefringence and rheological measurements on shear induced micellar structures”.
- Yacilla, M.T.; Herrington, K.L.; Brasher L.L.; Kaler, E.W. (1996) *J. Phys. Chem. B* **100**, p.5874. “Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS)”.
- Yoshimura, A.S.; Prud'Homme, R.K.; Pringen, H.M.; Kiss, A.D. (1987) *J. Rheol.*; **31**, 699-710. “A comparison of techniques for measuring yield stresses”.

- Yuntao, H.; Shi-Qing, W.; Alex, M. J. (1993) *J. of Colloid and Interface Sci.*, **156**, 31-37. “Kinetic Studies of a Shear Thickening Micellar Solution”.

- Zaiwu, Y.; Jingcheng, H.; Hoffmann, H. (2006) *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 673-681. “A promising system of mixed single- and double-short-tailed PEO ether phosphate esters: Phase behavior vesicle formation”.

- Zipfel, J; Berghausen, J; Lindner, P; Richtering; W. (1999) *J Phys. Chem. B*, **103**, 284-2849. “Influence of Shear on Lyotropic Lamellar Phases with Different Membrane Defects”.