

Transiciones microestructurales inducidas por cizalla en sistemas acuosos de un tensioactivo catiónico tipo esterquat

Nuria Calero¹, M^a Carmen Alfaro¹, M^a Ángeles Lluch², M. Berjano¹, J. Muñoz^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. ²Departamento de Tecnología de Alimentos. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Valencia.

Transicions microestructurals induïdes per cisallament en sistemes aquosos d'un tensioactiu catiónic tipus esterquat
Shear-induced microstructural transitions in aqueous systems containing an esterquat cationic surfactant

Recibido: 21 de septiembre de 2009; aceptado: 11 de enero de 2010

RESUMEN

Se presenta un estudio basado en técnicas reológicas y de microscopía electrónica de barrido de bajas temperaturas (cryo-SEM) sobre los cambios de microestructura provocados por el flujo en cizalla de dispersiones acuosas de un tensioactivo catiónico tipo esterquat. Se comparan micrografías de cryo-SEM y las respuestas bajo cizalla oscilatoria de dispersiones sin y con cloruro de calcio. Esta última no presenta zona de comportamiento viscoelástico lineal, apuntando su respuesta no lineal a un fenómeno de estructuración inducida por cizalla. Ensayos transitorios de inicio al flujo, entre $0,1\text{s}^{-1}$ y 2000s^{-1} , confirman que se producen aumentos de viscosidad más acusados con el tiempo de flujo a medida que aumenta la velocidad de cizalla. La técnica de cryo-SEM apoya que los resultados transitorios se deben a que un exceso de energía mecánica provoca transiciones de bicapas de tensioactivo a vesículas. Diferentes ensayos reológicos realizados en serie avalan la naturaleza irreversible, en la escala de tiempo de esta investigación, de las transiciones microestructurales inducidas por cizalla. Se demuestra que a pesar de la presencia de cloruro de calcio (0,1%), la aplicación de una velocidad de cizalla excesiva puede dar lugar a la aparición de respuestas viscoelásticas lineales significativas.

Palabras clave: Reología, viscoelasticidad, tensioactivos catiónicos, esterquats

SUMMARY

This paper deals with a rheological and microstructural (cryo-SEM) characterization of shear-induced microstructure transitions in aqueous dispersions of an esterquat cationic surfactant. Cryo-SEM micrographs and oscillatory shear results of systems containing or not calcium chloride are compared. The addition of calcium chloride precluded the occurrence of significant viscoelastic properties and the estimation of the linear viscoelastic range. The non-linear oscillatory response pointed to the occurrence of incipient shear-induced build-up phenomena. Start-up flow tests

between $0,1\text{s}^{-1}$ and 2000s^{-1} showed that the increase of viscosity with shear time was more marked as shear rate was increased. Cryo-SEM observations supported that build-up results in transient flow were due to an excess of mechanical energy, which resulted in transitions from surfactant bilayers to vesicles. Several series of rheological tests were carried out to demonstrate that shear-induced microstructure transitions were irreversible in the time scale of this investigation. Despite the addition of calcium chloride (0.1% wt), the shear-induced dispersion of vesicles may provoke the onset of significant linear viscoelasticity.

Keywords: Rheology, viscoelasticity, cationic surfactants, esterquats

RESUM

Es presenta un estudi basat en tècniques reològiques i de microscòpia electrònica d'escombratge de baixes temperatures (cryo-SEM) sobre els canvis de microestructura provocats pel flux en cisalla de dispersions aquoses d'un tensioactiu catiónic tipus esterquat. Es comparen micrografies de cryo-SEM i les respostes sota cisallament oscil·latòri de dispersions sense i amb clorur de calci. Aquesta darrera no presenta zona de comportament viscoelàstic lineal, apuntant la seva resposta no lineal a un fenomen d'estructuració induïda per cisallament. Assaigs transitoris d'inici al flux, entre $0,1\text{s}^{-1}$ i 2000s^{-1} , confirmen que es produeixen augmentos de viscositat més acusats amb el temps de flux a mesura que augmenta la velocitat de cisallament. La tècnica de cryo-SEM recolza que els resultats transitoris es deuen a que un excés d'energia mecànica provoca transicions de bicapes de tensioactiu a vesícules. Diferents assaigs reològics realitzats en sèrie avalen la naturalesa irreversible, a la escala de temps d'aquesta investigació, de les transicions microestructurals induïdes per cisallament. Es demostra que, tot i la presència de clorur de calci (0,1%), l'aplicació de una velocitat de cisallament excessiva pot donar lloc a l'aparició de respostes viscoelàstiques lineals significatives.

Mots clau: Reologia, viscoelasticitat, tensioactius catiónics, esterquats

INTRODUCCIÓN

Los esterquats son tensioactivos catiónicos consistentes en sales de amonio cuaternarias, que se caracterizan por una doble cadena grasa (C_{16} - C_{18}) con dos grupos éster, débilmente enlazados al grupo amino de cabeza⁽¹⁾. Sus aplicaciones principales se encuentran en el campo de las formulaciones de detergentes suavizantes ya que se caracterizan por su estabilidad física y química, facilidad de procesado, bajos costes de fabricación, capacidad de solubilizar perfumes oleosos, sus propiedades lubricantes y antiestáticas, así como su actividad microbicida^(2, 3). La inclusión de la función éster en las cadenas alifáticas mejora significativamente la cinética de biodegradación de los tensioactivos catiónicos, lo que les confiere una baja ecotoxicidad⁽⁴⁾. Por todo ello, combinan un buen perfil medioambiental con propiedades estructurales necesarias para que sean efectivos en el campo de los suavizantes textiles⁽⁵⁾, donde deben mantener su importancia frente a nuevos ingredientes como polímeros de silicona y arcillas especiales⁽⁶⁾.

Los sistemas acuosos de tensioactivos son fluidos complejos que pueden formar una amplia variedad de asociaciones moleculares de estructuras ordenadas en función de las condiciones termodinámicas (temperatura, composición y fuerza iónica)⁽⁷⁾. Determinadas disoluciones de tensioactivos, entre otras las formadas por tensioactivos de doble cadena, son capaces de formar fases líquido-cristalinas incipientes con estructura de bicapas flexibles o vesículas, dependiendo de la energía mecánica aplicada durante la operación de mezclado necesaria para su formación, además de las condiciones termodinámicas. De hecho, es bien conocido que es posible localizar en el denominado diagrama de orientación de la fase laminar, tres estados de orientación estructural de las bicapas de tensioactivos en función de las fuerzas de cizalla aplicadas⁽⁸⁾. Las vesículas formadas por tensioactivos no son más que un tipo especial de bicapas laminares, las cuales se han cerrado sobre sí mismas, gracias a su flexibilidad, formando estructuras esféricas unilaminares o multilaminares^(9,10). Los tensioactivos catiónicos van acompañados de agentes reductores de viscosidad en los suavizantes textiles. Se usan sales inorgánicas, tales como cloruros de sodio, potasio, calcio o magnesio, que apantallan las interacciones electrostáticas entre las micelas, evitando la formación de mesofases líquido-cristalinas completamente desarrolladas⁽¹¹⁾. Estas dan lugar a productos con consistencia de gel y propiedades reológicas complejas, que pueden provocar problemas durante la producción y tiempo de vida útil de los suavizantes. Los intervalos típicos de viscosidades no newtonianas pueden cambiar drásticamente con el tipo de estructura líquido-cristalina formada⁽¹²⁾. Se pueden encontrar productos viscoelásticos con comportamientos de flujo newtonianos de alta viscosidad que se transforman a pseudoplástico a partir de velocidades de cizalla críticas dependientes de la concentración de tensioactivo⁽¹³⁾ o el comportamiento inverso⁽¹⁴⁾. Por otro lado, se pueden producir aumentos de viscosidad inducidos por cizalla⁽¹⁵⁾, aparición de tixotropía o antitixotropía, dependiendo de la velocidad de flujo en cizalla⁽¹⁶⁾, comportamientos de flujo extremadamente sensibles a la historia mecánica reciente del producto⁽¹⁷⁾; comportamientos viscoelásticos no lineales que producen importantes esfuerzos normales,

además de esfuerzos de cizalla⁽¹⁸⁾; comportamientos viscoelásticos con dominio de la componente viscosa sobre la elástica, dependiendo de la frecuencia de estudio en cizalla oscilatoria⁽¹⁹⁾ o con componente elástica dominante en todo el intervalo experimental de estudio⁽²⁰⁾.

El análisis bibliográfico realizado justifica que los productores de detergentes suavizantes utilicen sales inorgánicas para evitar la formación de fases líquido-cristalinas viscoelásticas y de alta viscosidad⁽¹⁾, lo que facilita el control de la operación de mezclado durante la fabricación de dichos productos.

En este trabajo se utiliza un tensioactivo catiónico tipo esterquat comercial y cloruro de calcio, como sal inorgánica. Se comparan las propiedades viscoelásticas y la microestructura de un sistema binario esterquat/agua y la de uno ternario esterquat/cloruro cálcico/agua, preparados a escala de laboratorio, simulando las condiciones de producción industrial. Por otro lado, se realizan ensayos transitorios de inicio al flujo a velocidades de cizalla constantes, que abarcan valores de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 2000 s^{-1} , para evaluar el efecto de la aplicación de velocidades de cizalla sobre el sistema ternario caracterizado por la historia mecánica asociada a las condiciones de preparación utilizadas. Asimismo se demuestra la utilidad de la realización de ensayos reológicos en serie para profundizar en el efecto causado por la cizalla.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha usado un tensioactivo catiónico comercial de tipo esterquat suministrado por PERSAN, S.A. (Sevilla), metil-sulfato de N,N- di(sebocarboxietil)N-(2-hidroxi)etil)N metilamonio, para el que se usará el acrónimo T1 en este trabajo. Su contenido aproximado es de un 90% en peso de sólidos totales y un 10 % de 2-propanol. La riqueza de activos (esterquat) en estos productos es del 85% en peso y están formados por mezclas de tensioactivos de diferentes cadenas hidrocarbonadas. La distribución típica de cadena (% en peso) facilitada por la empresa suministradora es: 2% de ($C_{12}+C_{14}$), 28% de C_{16} , 28% de C_{18} , 37% de $C_{18:1}$, 1% de $C_{18:2}$ y 4% de otros.

Se prepararon muestras de 200 g en un tanque provisto de un agitador tipo "sawtooth". La relación diámetro del agitador a diámetro del tanque de mezclado ha sido de 0,85. El tensioactivo se ha mezclado a 55°C con el agua desionizada a 60°C , posteriormente se ha añadido CaCl_2 en forma de disolución con un 20% en peso del mismo. La mezcla resultante se ha agitado durante 3 minutos a la velocidad constante de 500 rpm, posteriormente se ha enfriado en un baño con hielo hasta la temperatura de 30°C y a continuación se ha vuelto a agitar durante 3 minutos a 500 rpm. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos para un sistema binario esterquat/agua con un 14% (en peso) de activos y un sistema ternario con la misma concentración de activos y 0,10% de CaCl_2 .

Todas las medidas reológicas se han llevado a cabo a la temperatura de $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$, utilizando para ello un termostato-criostato Phoenix (Thermo-Fisher). Se han realizado al menos dos replicados de cada ensayo. Todas las muestras han estado sometidas a la misma historia termomecánica reciente. Las muestras previamente termostatazadas, durante al menos 2 horas a 25°C , se han dejado en reposo tras colocarlas en el sistema sensor durante 10 minutos en posición de medida a la temperatura de medición.

Ensayos en cizalla oscilatoria.

Se ha usado un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS150 de Thermo-Scientific (Alemania) y un sensor tipo doble cono, DC60/1 (1° de ángulo, Ri= 32,0 mm, Re= 32,35 mm) en el caso del sistema con CaCl₂ y un conoplaca, C60/4 (4°, Rc= 30,0 mm) para el sistema que no contiene dicha sal.

Los barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria necesarios para determinar el intervalo viscoelástico lineal se realizaron a 1 Hz.

Ensayos de inicio al flujo.

Se han realizado para los sistemas ternarios tensioactivo T1/CaCl₂/agua, usando un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS-100, de la firma Thermo-Scientific (Karlsruhe, Alemania), con el sistema sensor de doble cono, DC60/1. Se presentan los esfuerzos de cizalla correspondientes a las velocidades de cizalla de 0,1; 1,0; 10, 100, 200, 300, 500, 1000 y 2000 s⁻¹, para valores de tiempo de flujo iguales o superiores a 900 s.

Ensayos en serie.

La primera etapa consistió en realizar un ensayo transitorio de inicio al flujo, imponiendo una velocidad de cizalla constante de 500 s⁻¹ durante 900 s.

A) Ensayos de inicio al flujo/ flujo interrumpido/ inicio al flujo. Tras la primera etapa siguió inmediatamente un proceso de relajación tras el cese del flujo, durante un tiempo que se varió entre 300 s y 3600 s y finalmente se realizó un nuevo ensayo de inicio al flujo con el mismo protocolo que el primero.

B) Ensayos de inicio al flujo/barrido de esfuerzos en cizalla oscilatoria. La segunda etapa consistió en aplicar, inmediatamente después de la primera, un barrido de esfuerzos en cizalla oscilatoria a 1Hz para determinar si existía un intervalo de valores de amplitud de esfuerzo de cizalla que garantizara un comportamiento viscoelástico lineal, y por tanto si se podía abordar la determinación de un espectro mecánico.

C) Ensayos de inicio al flujo/barrido de tiempo en cizalla oscilatoria. Tras el ensayo transitorio se realizó un ensayo oscilatorio de baja amplitud a 1Hz, en función del tiempo de cizalla a lo largo de 1800 s, seleccionando un valor del esfuerzo dentro del intervalo viscoelástico lineal anteriormente determinado ($\sigma^0 = 0,08$ Pa). El objetivo de este ensayo fue determinar si tras el primer ensayo de inicio al flujo, se producían efectos de modificación estructural causados por la cizalla previa.

D) Inicio al flujo/barrido de frecuencia en cizalla oscilatoria. Se realizó el mismo ensayo transitorio y a continuación, la muestra se sometió a un barrido de frecuencias, tanto en sentido ascendente como en descendente, entre 0,00147 Hz y 14,7 Hz, a un esfuerzo fijado dentro del intervalo viscoelástico lineal ($\sigma^0 = 0,08$ Pa).

Crio-microscopía electrónica de barrido (Cryo-SEM).

Para obtener información sobre la microestructura de los sistemas estudiados, se usó la microscopía electrónica de barrido en condiciones criogénicas. Para ello, se utilizó un equipo Cryostage CT-1500C de Oxford Instruments acoplado a un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5410, realizándose las observaciones a -190°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los valores de la tangente de pérdidas ($\text{tg } \delta$) en función de la amplitud del esfuerzo aplicado en cizalla oscilatoria con objeto de estimar la región viscoelástica lineal dinámica, tanto del sistema binario (tensioactivo T1 y agua), como del ternario (tensioactivo T1, agua y CaCl₂). El ángulo δ define el desfase entre la señal estímulo (esfuerzo en cizalla oscilatoria) y la señal respuesta (deformación en cizalla oscilatoria). El valor de la tangente de pérdidas es igual al cociente (G''/G'), siendo G' y G'' , los denominados módulos de almacenamiento o carga y módulo de pérdidas, respectivamente. G' se relaciona con la componente elástica de la muestra bajo estudio y G'' con la componente viscosa, siendo proporcional a la energía disipada por ciclo completo de deformación en cizalla oscilatoria y por unidad de volumen⁽²¹⁾.

Mientras que el sistema binario presenta una zona viscoelástica lineal perfectamente delimitada, el sistema ternario no presenta un intervalo viscoelástico lineal detectable. Así, el sistema binario (sin CaCl₂) presenta una zona donde la función tangente de pérdidas permanece constante hasta un determinado valor de esfuerzo crítico, relacionado con el inicio de la destrucción estructural inducida por cizalla del sistema. El aumento de la tangente de pérdidas a valores superiores al esfuerzo crítico de 2 Pa refleja una caída progresivamente más importante de la componente elástica que la de la viscosa, como consecuencia de que las fuerzas de cizalla superan a las fuerzas Brownianas e interacciones electrostáticas responsables del orden estructural del sistema coloidal formado por asociaciones de moléculas de tensioactivos catiónicos. Por el contrario, los valores de las funciones viscoelástica dinámicas del sistema con CaCl₂ (por ejemplo, la tangente de pérdidas) dejan de ser constantes al valor del esfuerzo de cizalla mínimo permitido por el reómetro. Este comportamiento se puede atribuir a que el aumento de la fuerza iónica por la presencia de iones cloruro y calcio provoca un efecto de apantallamiento de las interacciones electrostáticas entre los diferentes agregados con carga que conforman la estructura (bicapas extendidas y vesículas multilaminares) del tensioactivo catiónico⁽²²⁾. Por tanto, las débiles interacciones entre los agregados de tensioactivo pueden ser superadas por fuerzas de cizalla muy bajas, modificando irreversiblemente la estructural coloidal del sistema ternario existente en condiciones estáticas. No obstante, por encima de un valor crítico de la amplitud del esfuerzo se produce un descenso de la tangente de pérdidas, que se puede atribuir al inicio de transiciones de bicapas planas de tensioactivo a vesículas, por un exceso de energía mecánica.

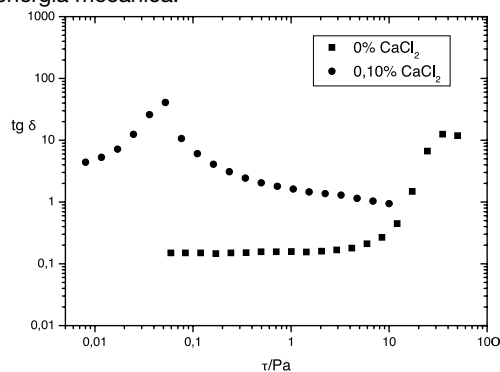


Fig. 1. Evolución de la tangente de pérdidas durante barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria a 1Hz para un sistema binario (14% de tensioactivo T1/agua) y un ternario (14% de tensioactivo T1/0,1% CaCl₂/agua). T = 25°C

Los resultados reológicos obtenidos se pueden avalar por las micrografías obtenidas por cryo-microscopía electrónica de barrido (Cryo-SEM), figuras 2 A y B, donde la estructura del sistema binario se caracteriza por ser un medio continuo tipo red que presenta una estructura fundamentalmente constituida por grandes dominios de bicapas laminares. También pueden apreciarse, incrustadas en la matriz laminar, vesículas probablemente formadas por las condiciones de preparación de las muestras, debido a la aportación de energía mecánica. Sin embargo, el sistema ternario presenta una matriz continua formada por bicapas planas mucho menos compacta que la del sistema binario correspondiente. Además, es importante mencionar que el sistema ternario presenta una menor densidad de vesículas con las condiciones de procesamiento utilizadas. Esto se puede explicar por un descenso de flexibilidad de las bicapas debido a la adición de CaCl_2 , suficiente como para dificultar la formación de vesículas ⁽²³⁾.

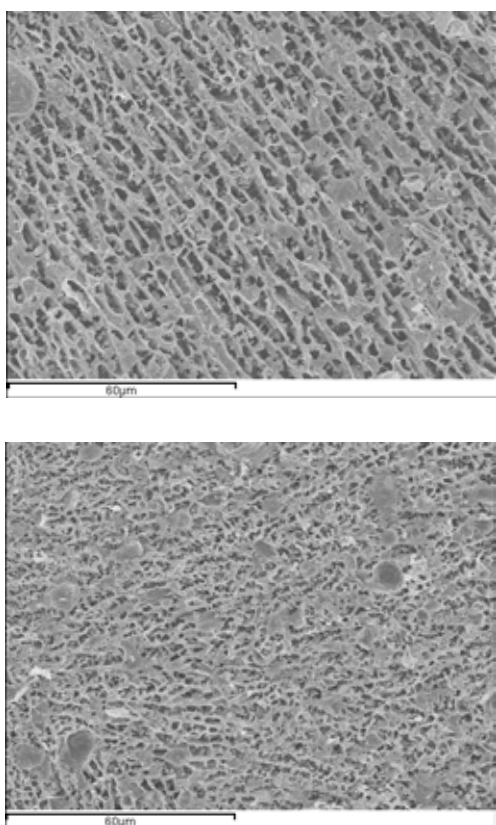
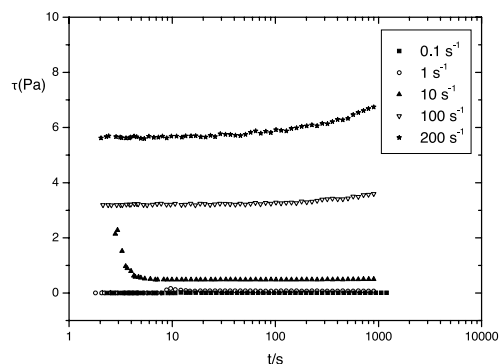


Fig. 2. Micrografías obtenidas por cryo-SEM. A Sistema binario (14% de tensioactivo T1/agua). B Sistema ternario (14% tensioactivo T1/0,1% CaCl_2 /agua)

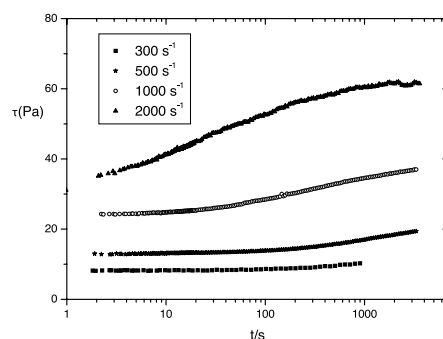
Estudios anteriores han demostrado que disoluciones acuosas con un único tensioactivo de doble cadena, pueden formar dispersiones en las que se encuentran vesículas en equilibrio con una red formada por bicapas extendidas interconectadas ⁽²⁴⁾. Este equilibrio no sólo se afecta por la concentración de sal ⁽²³⁾, como ha quedado patente en la gráfica y micrografías anteriores, sino también por la cizalla ⁽²⁵⁻²⁹⁾ y la concentración de tensioactivo ^(30, 31).

En las gráficas 3 A y B se muestran los resultados de ensayos transitorios de inicio al flujo realizados al sistema ternario con 0,10% de CaCl_2 , sometido a diferentes velocidades de cizalla. A las velocidades de cizalla más bajas

(0,1 - 1,0 s^{-1}), representadas en la figura 3A, el esfuerzo de cizalla (y por tanto, la viscosidad) permanece prácticamente constante, en todo el intervalo de tiempo. Este hecho indica que no se producen cambios estructurales dependientes de la deformación por cizalla a dichas velocidades en las condiciones experimentales utilizadas. Al aumentar la velocidad de cizalla a 10 s^{-1} , se aprecia una caída del esfuerzo de cizalla con el tiempo hasta alcanzar rápidamente (en unos 10 s) una respuesta estacionaria, fenómeno que podría asociarse a una ligera tixotropía. Sin embargo, a partir de 100 s^{-1} se puede observar que el esfuerzo de cizalla se mantiene constante durante un tiempo de cizalla del orden de 200 s, a partir del cual comienza a aumentar progresivamente (posible antitixotropía), debido a la creación de estructura inducida por cizalla. Estos resultados parecen indicar que el efecto de la cizalla implica un equilibrio entre un descenso del esfuerzo de cizalla, como consecuencia de procesos de orientación de las bicapas en el sentido del flujo y un aumento del mismo debido a la energía necesaria para la formación de vesículas a partir de las bicapas. A medida que aumenta la velocidad, el aumento del esfuerzo de cizalla con el tiempo se hace más evidente y el tiempo a partir del cual empieza a aumentar es menor (figura 3B). Este hecho no sólo pone de manifiesto la necesidad de una mínima velocidad de cizalla para la creación de vesículas, sino que las transiciones estructurales parecen estar controladas por la deformación causada ⁽³²⁾.



A



B

Fig. 3. Ensayos transitorios de inicio al flujo para el sistema 14% T1/0,1% CaCl_2 /agua. A) ensayos entre 0,1 y 200 s^{-1} . B) ensayos entre 300 y 2000 s^{-1} . $T = 25^\circ\text{C}$.

El cambio estructural provocado por un exceso de cizalla se pone claramente de manifiesto en la micrografía realizada al sistema ternario producido con un mayor aporte de energía mecánica durante el procesado que el utilizado en el protocolo habitual descrito en la parte experimental (figura 4). En ella pueden apreciarse vesículas multilaminares creadas por el efecto de la cizalla sobre las bicapas planas extendidas que forman la matriz continua.

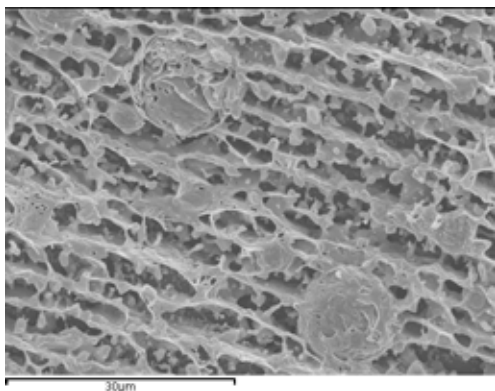


Fig. 4. Micrografía obtenida por cryo-SEM. Sistema ternario (14% tensioactivo T1/0,1% CaCl₂/agua) tras ser sometido a 1000 rpm durante 3 minutos adicionales al procedimiento de preparación estándar.

En la figura 5 se presenta un ejemplo de los resultados obtenidos en ensayos combinados de inicio al flujo/relajación del esfuerzo/inicio al flujo, realizados tal como se ha descrito en la parte experimental (ensayos en serie, A). Se escogió la velocidad de 500 s⁻¹ porque producía un claro aumento de esfuerzo de cizalla con el tiempo de flujo en cizalla. Se observa que tras un tiempo de relajación de una hora el valor inicial del esfuerzo de cizalla en el segundo ensayo de inicio al flujo coincide con el último del primer ensayo. Por tanto, la estructura de la muestra tras el período de relajación debe ser equivalente a la alcanzada al final del proceso de flujo en cizalla. No se produce recuperación de la respuesta inicial de la misma, indicando que la estructura inicial no se restituye en grado alguno en ese tiempo. Además, el esfuerzo se mantiene creciendo con el tiempo tras volver a imponer la velocidad de 500 s⁻¹, hecho que se puede atribuir a una progresiva creación de estructuras vesiculares a partir de bicapas planas.

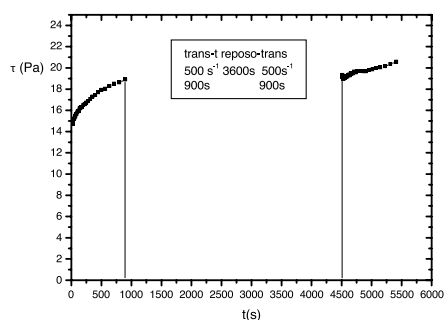


Fig. 5. Ensayo en serie de inicio al flujo a 500 s⁻¹ durante un tiempo de cizalla de 900 s, flujo interrumpido (3600 s) y nuevo inicio al flujo a 500 s⁻¹ durante otros 900 s, para el sistema tensioactivo T1 (14% activos)/ 0,1% CaCl₂/agua. T = 25°C.

En la figura 6 se representa el cociente de esfuerzos (primer valor de esfuerzo en el segundo ensayo transitorio entre último valor de esfuerzo en el primer ensayo transitorio), τ_2/τ_1 , frente al tiempo de reposo. Se observa que el cociente de esfuerzos, de valor próximo a la unidad, es independiente del tiempo de reposo para los tiempos ensayados. La estabilidad de las vesículas a tiempos largos se ha observado también para una mezcla de tensioactivos de cadena hidrófoba sencilla y doble, ambas de naturaleza ácida, con grupos polares y de óxido de etileno, como grupos hidrófilos.⁽³³⁾

La nula recuperación del esfuerzo inicial observada en el intervalo de tiempos de relajación estudiado, descarta la existencia en la práctica de verdaderos fenómenos de tixotropía o antitixotropía, que deberían ser de naturaleza reversible. Por tanto, los resultados obtenidos en este estudio demuestran que se produce un fenómeno de modificación estructural inducida por cizalla aparentemente irreversible o, con un tiempo de recuperación extremadamente largo.

Para una mejor caracterización de la estructura inducida por cizalla tras un ensayo transitorio, se realizaron ensayos en serie de inicio al flujo y oscilatorios.

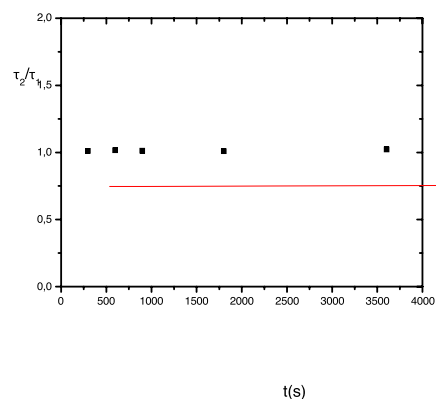


Fig. 6. Relación de esfuerzos de cizalla al principio del segundo ensayo de inicio al flujo (τ_2) respecto al último valor del primer ensayo de inicio al flujo (τ_1), en función del tiempo de la etapa de flujo interrumpido. T = 25°C.

En la figura 7 se comparan los resultados de barridos de esfuerzos del sistema ternario tras ser sometido a un ensayo transitorio a la velocidad de cizalla constante, 500 s⁻¹ (ensayo en serie, B) y del mismo sistema, sin haberlo sometido a cizalla previa.

Mientras el sistema que no ha sufrido la cizalla previa del ensayo transitorio no presenta un intervalo viscoelástico lineal medible, el mismo sistema después de haber sido sometido al ensayo transitorio correspondiente presenta una zona viscoelástica lineal, en la cual la función viscoelástica dinámica, $\text{tg}\delta$, es constante hasta aproximadamente 0,1 Pa y presenta menores valores que el sistema de referencia. Es decir hay un mayor predominio de la componente elástica sobre la viscosa. Este comportamiento reológico es debido a la creación de vesículas multilaminares inducida por la cizalla, descrita y mostrada en la micrografía anterior (figura 4).

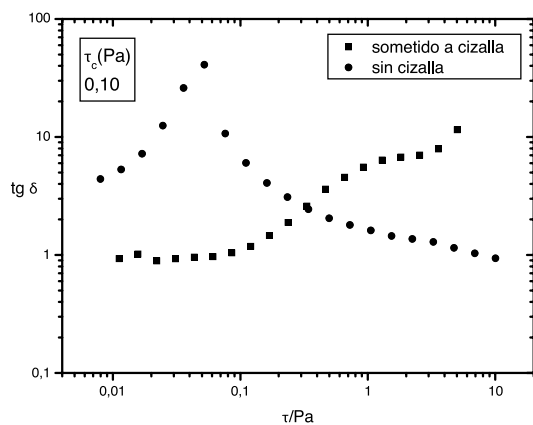


Fig. 7. Comparación de los barridos de esfuerzos a 1Hz realizado a una muestra del sistema ternario (14% de esterquat/ 0,1% de CaCl₂/agua) tras un ensayo de inicio al flujo a 500 s⁻¹ durante 900 s y a otra sin cizallar. T = 25°C.

En la figura 8 se presenta el resultado obtenido tras aplicar el protocolo C) de ensayos en serie (inicio al flujo seguido de barrido de tiempo en cizalla oscilatoria). La función viscoelástica dinámica, tgδ, permanece constante en todo el intervalo de tiempo estudiado. Esto demuestra la ausencia de cambios significativos estructurales durante el tiempo del ensayo y, por tanto, la ausencia de efectos inerciales en la modificación estructural del sistema y una estabilidad aparente en función del tiempo. Este resultado confirma el obtenido mediante ensayos de inicio al flujo y flujo interumpido (ensayos en serie tipo A), utilizando una técnica mucho más sensible, la cizalla oscilatoria de baja amplitud.

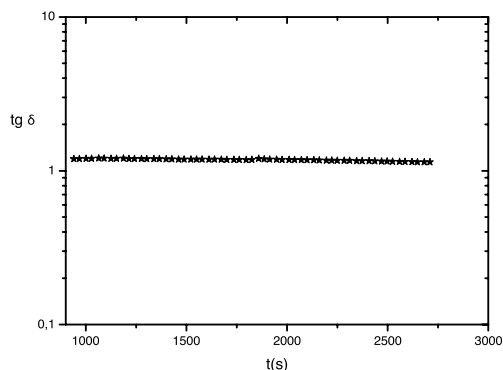


Fig. 8. Ensayo viscoelástico dinámico (tangente de pérdidas) en función del tiempo bajo cizalla oscilatoria a 1Hz y σ° de 0,08 Pa, realizado a una muestra del sistema ternario (14% de tensioactivo T1/ 0,1% de CaCl₂/agua), tras un ensayo de inicio al flujo a 500 s⁻¹ durante 900 s. T = 25°C.

Finalmente y para caracterizar la nueva estructura inducida por la cizalla, tras el ensayo transitorio, se realizó un barrido de frecuencias, para determinar el espectro mecánico (ensayo en serie tipo D). Los resultados se presentan en la figura 9, en la que se comparan las respuestas del sistema binario y del sistema ternario tras ser sometido a cizalla. Si bien en ambos casos se manifiestan propiedades viscoelásticas, los valores de la tangente de pérdidas del sistema ternario son claramente superiores a los del sistema binario (sin sal) en todo el intervalo de frecuencias. Esto significa que el sistema ternario se caracteriza por un mayor carácter fluido que el binario, caracterizado por un claro predominio de la componente elástica, es decir

de sus propiedades sólidas. La dependencia respecto a la frecuencia de la tangente de pérdidas del sistema binario es típica de materiales muy estructurados, tal como avaló la micrografía 2A, tipo pseudogel o geles débiles⁽³⁴⁻³⁶⁾. Es interesante resaltar que las pendientes características de la representación doblemente logarítmica de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia por debajo de 2 rad/s son negativas y relativamente bajas, tanto para el sistema binario (-0,14) como para el ternario (con CaCl₂), (-0,29). Esto refleja un comportamiento cualitativamente similar para tiempos de relajación largos (existe una relación inversa entre frecuencia de oscilación y tiempo de relajación). Esta similitud se puede atribuir a que ambos sistemas se basan en la existencia de una matriz de bicapas laminares, aunque con grados de orden, de interacciones diferentes. Por el contrario, las pendientes características a las frecuencias más altas (respuestas a tiempos de relajación cortos) son de signos opuestos (+0,25, para el sistema binario) y (-0,10, para el ternario), diferencia atribuible a la distinta concentración de vesículas generadas por cizalla y a la mayor elasticidad de las bicapas por la presencia de sal.

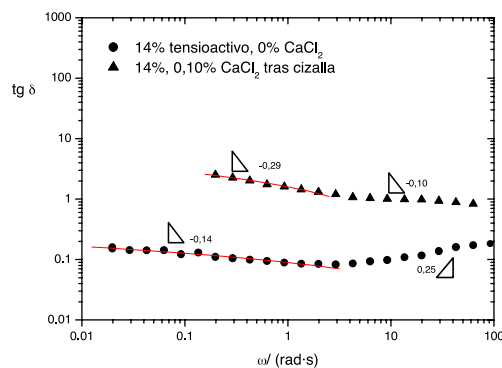


Fig. 9. Influencia de la frecuencia sobre la tangente de pérdidas en un ensayo viscoelástico dinámico para un sistemas binario (14% de tensioactivo T1/agua) y para el sistema ternario (14% de tensioactivo T1/agua/0.1% CaCl₂) realizado a σ° de 0,08 Pa, inmediatamente después de un ensayo de inicio al flujo a 500 s⁻¹, durante 900 s. T = 25°C.

CONCLUSIONES

La presencia de una pequeña concentración de CaCl₂ (0,1% p) en disoluciones acuosas concentradas de tensioactivos catiónicos tipo esterquat es suficiente para modificar la microestructura que se forma como consecuencia no sólo de la formulación sino también de las condiciones de procesado utilizadas. La adición de CaCl₂ en condiciones similares a las de fabricación de suavizantes textiles apantalla las interacciones electrostáticas entre las bicapas de tensioactivo y da lugar a una estructura de asociación con un menor grado de orden que en el sistema binario y menor concentración de vesículas, consiguiéndose no sólo una reducción de viscosidad, sino la práctica desaparición de propiedades viscoelásticas. No obstante, los estudios realizados demuestran que la aplicación de un exceso de energía mecánica durante las diferentes etapas de fabricación puede provocar un cambio drástico de comportamiento reológico. Dependiendo de la velocidad de cizalla y de la deformación por cizalla

se producen efectos de aumentos de viscosidad dependientes del tiempo de flujo, aparentemente irreversibles y la aparición de propiedades viscoelásticas, aunque no tan fuertes como en ausencia de sal. Se ha demostrado la eficacia de la aplicación de ensayos de inicio al flujo en serie y combinados con ensayos viscoelásticos dinámicos en cizalla oscilatoria de baja amplitud, para comprender el efecto de la cizalla sobre estos sistemas. Se ha comprobado por microscopía electrónica de bajas temperaturas que el cambio de comportamiento reológico se debe a la formación de vesículas inducidas por cizalla a partir de bicapas de tensioactivo, con las que coexisten formando una nueva microestructura que presenta una prolongada estabilidad con el paso del tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco de la Cátedra de Detergencia de la Universidad de Sevilla, patrocinada por la empresa PERSAN, S.A. Los autores agradecen el apoyo recibido.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smulders, E.: Laundry detergents Wiley, John & Sons, Incorporated. New York. (2002)
2. Röring, H.; and Stephan R.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 21, 191-206. (1990)
3. Pi, R.; Bonastre, N.; Copete, T.; Prat, E.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 27, 257-268. (1997)
4. Ponsatí, O.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 23, 167-180. (1992)
5. Mishra, S. and Tyagi, V.K.: *Journal of Oleo Science*, 56, 269-276. (2007)
6. Watson, R.A.: *Laundry Detergents Formulations. Handbook of Detergents, part D: Formulation.* Ed. M.S. Showell, CRC Taylor & Francis. Boca Raton, Florida, Estados Unidos. (2006)
7. Aswal, V.K. and Goyal, P.S.: *Chemical Physics Letters*, 357, 491-497 (2002).
8. Diat, O.; Roux, D.; Nallet, F.: *J Phys. II France*, 3, 1427-1452. (1993)
9. Renoncourt, A.; Bauduin, P.; Kunz, W.; Azemar, N.; Solans, C.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 34, 273-282. (2004)
10. Zou, A.; Hoffmann, H.; Freiburger, N.; Glatter, O.: *Langmuir*, 23, 2977-2984. (2007)
11. Muñoz, J.; Alfaro, M.C.: *Grasas y Aceites*, 51, 6-25. (2000)
12. Muñoz, J.; Gallegos, C.; Flores, V.: *Tenside Surfactant Detergents*, 28, 204-207. (1991)
13. Calahorra, C.; Muñoz, J.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Gallegos, C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 660-666. (1992)
14. Alfaro, M.C.; Muñoz, J.; Guerrero, A.: *Afinidad*, LIV, 468, 116-122. (1997)
15. Alfaro, M.C.; Guerrero, A.; Muñoz, J.: *Langmuir*, 16, 4711-4719. (2000)
16. Franco, J.M.; Muñoz, C.; Gallegos, C.: *Langmuir*, 669 - 673. (1995)
17. Madiedo, J.M.; Muñoz, J.; Gallegos, C.: *Afinidad* LIV, 469, 200-206. (1997)
18. Gallegos, C.; Muñoz, J.; Guerrero, A.; Berjano, M.: *Structure and Flow in Surfactant solutions*, ACS Symposium Series, 578, 217-228. "Rheology of sucrose ester aqueous systems". (1994)
19. Cordobés, F.; Muñoz, J.; Gallegos, C.: *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 401-417. (1997)
20. Alfaro, M.C.; Muñoz, J.; Guerrero, A.: *Afinidad*, LV, 474, 109-114. (1998)
21. Malkin, A.; Isayev, A.: *Rheology. Concepts, Methods, & Applications.* ChemTec Publishing. Toronto, (2006).
22. Hoffman, H. *Structure and Flow in Surfactant solutions*, ACS Symposium Series, 578, 2-31. "Viscoelastic Surfactant Solutions". (1994)
23. Leon, A.; Bonn, D.; Meunier, J.; Al-Kahwaji, A.; Grefier, O.; Kellay, H.: *Phys. Rev. Lett.*, 84, 1335-1338. (2000)
24. Dubois, M.; Zemb, Th.: *Langmuir*, 7, 1352-1360. (1991)
25. Bergenholtz, J.; Wagner, N.J.: *Langmuir*, 12, 3122-3126. (1996)
26. Partal, P.; Kowalski, A. J.; Machin, D.; Kiratzis, N.; Berni, M.G.; Lawrence, C.J.: *Langmuir*, 17, 1331-1337. (2001)
27. Schmidt, G.; Muller, S.; Schmidt, C.; Richtering, W.: *Rheol. Acta*, 38, 486-494. (1999)
28. Medronho, B.; Shafaei, S.; Szopko, R.; Miguel, M. G.; Olsson, U.; Schmidt, C.: *Langmuir*, 24, 6480-6486. (2008)
29. Medronho, B.; Miguel, M. G.; Olsson, U.: *Langmuir*, 23, 5270-5274. (2007)
30. Zipfel, J.; Berghausen, J.; Lindner, P.; Richtering, W.: *J Phys. Chem. B*, 103, 284-2849. (1999)
31. Bergmeier, M.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; Mortensen, K.: *J. Phys. Chem. B*, 103, 1605-1917. (1999)
32. Escalante, J. I. and Hoffmann H. *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000)
33. Zaiwu, Y.; Jingchemg, H.; Hoffmann, H.: *J. Colloid Interface Sci.*, 302, 673-681. (2006)
34. Richardson, R.K.; Ross-Murphy, S.B.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 3, 315-322. (1981)
35. Richardson, R.K.; Ross-Murphy, S.B.: *Br. Poly. J.*, 13, 11-16. (1981)
36. Hoffmann, H.; Thunig, C.; Schmiedel, O.; Munkert, U.: *Langmuir*, 10, 3972-3981. (1994)