

P5

## ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD FÍSICA, PROPIEDADES REOLÓGICAS Y MICROESTRUCTURA DE SISTEMAS AEROSIL 200/AGUA. INFLUENCIA DE UN TENSIOACTIVO NO IÓNICO

Santos, Jenifer; Calero, Nuria; Trujillo-Cayado, Luis A.; Alfaro, Maria del Carmen; Muñoz, José.

Reología Aplicada. Tecnología de Coloides. Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, C/ Virgen de África, 7, 41011, Sevilla, España.

### RESUMEN

Se han estudiado las propiedades reológicas, la estabilidad física y la microestructura de suspensiones de una sílice hidrofílica (Aerosil 200) en agua con potencial aplicación como fase continua de emulsiones ecológicas. Además, se analizó la influencia de la adición de Amidet N, un tensioactivo no iónico derivado del aceite de Colza, en las propiedades viscoelásticas y la microestructura de las dispersiones. Se muestran diferentes comportamientos reológicos dependiendo de la concentración de Aerosil 200 en los sistemas binarios. Existe un aumento importante del carácter gel del 8% al 9% de Aerosil 200 mejorando la estabilidad física. Este cambio está relacionado con el grado de interacción de las partículas, como se muestra en la microscopía electrónica de barrido (Cryo-SEM). La adición de Amidet N a la suspensión provocó un incremento de los módulos viscosos y elásticos mostrándose una estructura más compacta. El sistema que contiene 6% de Aerosil 200 y 3% de Amidet N mostró adecuadas propiedades reológicas para su uso como fase continua de emulsiones que respetan el medio ambiente. Finalmente, cabe destacar el interés del estudio de este tipo de sistemas intermedios como punto de partida para el desarrollo de emulsiones.

**Palabras clave:** *Aerosil 200, sílice, reología aplicada, fases continuas, tensioactivo.*

### ABSTRACT

Aerosil 200/water dispersions and Aerosil 200/water/Amidet N were studied by means of rheological, microstructural and multiple light scattering techniques. These systems can find application as continuous phase in emulsions. Rheological tests such as flow curve and small amplitude oscillatory shear tests detected an abrupt change of behaviour related to microstructural interaction grade reflected through the Cryo-SEM micrographs. The most concentrated systems turned out to be more physically stable. An increase of viscoelastic properties was detected as a consequence of addition of Amilet N, which led to more compact microstructure. Finally, it is worth noting the interest of studying this type of intermediate systems as a starting point for the development of emulsions

**Keywords:** *Applied rheology, Aerosil 200, fumed silica, continuous phase, gel.*

### INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La microestructura de la fase continua de una emulsión juega un papel muy importante, por ejemplo reduciendo o inhibiendo mecanismos de desestabilización como el cremado o la coalescencia. La incorporación de un espesante a la fase continua es una de las estrategias más usadas para mejorar las propiedades reológicas y la estabilidad física. Los polisacáridos, arcillas o geles oxidadas son los materiales más comunes para controlar la reología de la fase continua. Los geles óxidos más usados están basados en óxidos de silicio, y pueden dividirse en sílices precipitadas o pirógenas. Las sílices pirógenas (por ejemplo, Aerosil 200) son producidas por la reacción del tetracloruro de silicio con vapor de agua. La superficie de la sílice pirógena está compuesta por grupos silanoles y enlaces siloxanos (O-Si-O) y siempre existe un equilibrio entre SiO<sup>-</sup> y SiOH. Aerosil 200 es la sílice más hidrofílica y es extraordinariamente versátil: usado en plásticos, gomas, adhesivos, cementos y como modificador reológico. Sus principales características incluyen: escala nanométrica, estructura de cadenas y alto grado de adsorción de agua.

Pero la propiedad mas importante para su uso en emulsiones es su capacidad para formar redes 3D con comportamiento gel con un valor umbral debido a la formación de enlaces de hidrogeno. Estos enlaces son producidos por la interacción ácido-base entre los grupos silanoles y los Si-O<sup>-</sup> disociados (Amiri et al., 2009). En medio acuoso, es muy importante controlar el pH, la fuerza iónica y la concentración de partículas.

AMIDET® N (HLB=11) es un derivado de ácido graso que contiene principalmente C18 insaturado que proviene del aceite de colza renovable. AMIDET® N muestra buena biodegradabilidad e insignificante toxicidad acuática. Además, puede ser dispersado a temperatura ambiente. Este tensioactivo satisface los nuevos requerimientos de las leyes medioambientales europeas y los principios de la ingeniería verde. Además ha sido usado recientemente en formulaciones ecológicas (Trujillo-Cayado et al., 2017).

En este estudio, una nueva fase continua con potencial aplicación en emulsiones ha sido desarrollada paso a paso. La estabilidad, comportamiento viscoelástico y microestructura de las dispersiones de Aerosil 200/agua han sido estudiadas a pH 7 en función de la concentración de Aerosil. Además, se ha explorado la incorporación de un nuevo tensioactivo para completar la fase continua. Este trabajo demuestra la idoneidad del sistema Aerosil 200/Amidet N/agua para ajustar las propiedades reológicas y estabilidad física en emulsiones.

## METODOLOGÍA

### *Materiales*

La sílice pirógena (Aerosil 200) fue suministrada por EVONIK Industries. Las partículas eran de 12 nm y tienen un área específica de 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y una densidad de 2.2 g cm<sup>-3</sup>. El tensioactivo utilizado fue Amidet N (Kao Chemicals). Todas las emulsiones se prepararon utilizando agua mili-Q.

### *Preparación de suspensiones*

Las suspensiones se prepararon al 6, 8, 9, 10 y 12% p/p de Aerosil 200. El tensioactivo ecológico fue añadido al 3% p/p en las dispersiones al 6 y al 10% de Aerosil. Las dispersiones se prepararon por agitación magnética durante dos horas. Luego se ajustó el pH con NaOH diluida hasta pH 7. Finalmente, la incorporación del tensioactivo se llevó a cabo utilizando agitación magnética a 1000 rpm durante 1 minuto.

### *Caracterización reológica*

Todas las medidas se hicieron con un reómetro de esfuerzo controlado Haake MARS II. Las suspensiones se midieron usando diferentes geometrías como doble cono de 60 mm de diámetro y 1 ° o placa-placa rugosa, según las viscosidades de las muestras. Las curvas de flujo se realizaron mediante un protocolo multipaso. Los barridos de esfuerzo se llevaron a cabo a 1 Hz para estimar el rango viscoelástico lineal. Finalmente, se condujeron ensayos SAOS de 20 rad/s a 0,05 rad/s.

### *Estabilidad física*

La cinética de desestabilización de las dispersiones fue estudiada mediante la técnica de Multiple Light Scattering (Turbiscan Lab Expert). Estas medidas fueron llevadas a cabo durante 40-60 días a 20°C.

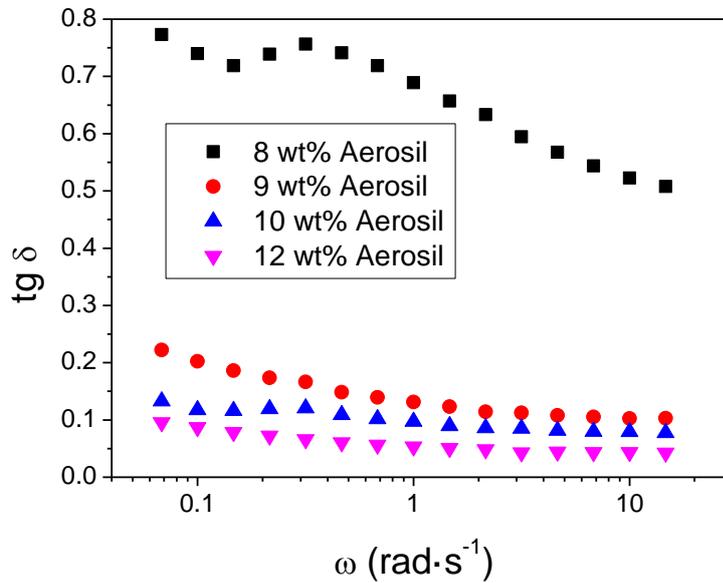
### *Microscopia electrónica de barrido (Cryo-SEM)*

Se observa la microestructura de las dispersiones y las fases continuas usando un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO a 8-10 kV. Las muestras fueron criofijadas a -120 °C con nitrógeno líquido. Luego se recubrieron con oro y se observaron al microscopio electrónico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la tangente de delta en función de la concentración de Aerosil 200 para todas las suspensiones estudiadas. Una disminución de este parámetro lleva asociado el incremento del módulo elástico o módulo de almacenamiento (G'). Por lo tanto, existe un incremento de G' al aumentar la concentración de Aerosil 200. Este proceso se conoce como gelificación y es debido a la agregación de partículas de la suspensión. Al aumentar la concentración, las partículas tienden a agregarse. Además, este incremento es muy llamativo desde el 8% de Aerosil al 9% de Aerosil. Previamente, algunos estudios

ya mencionaban la concentración crítica de Aerosil 200 para formar estructuras tipo gel (Heath & Tadros, 1983).



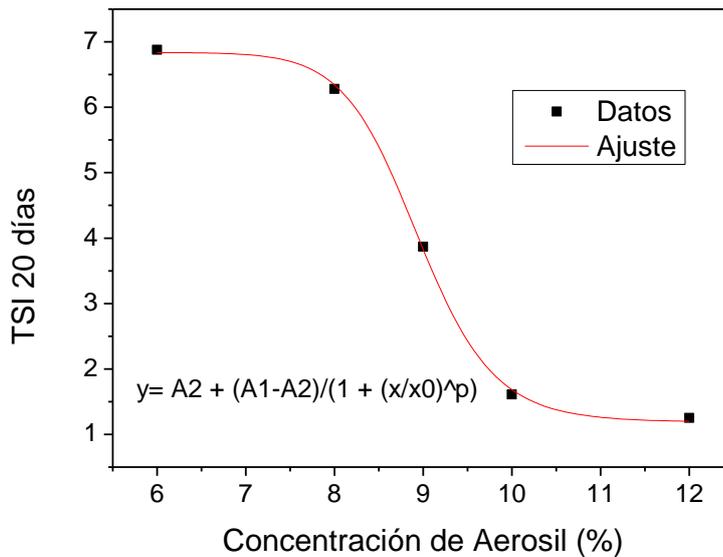
**Figura 24:** Tangente de delta en función de la concentración de Aerosil 200 para todos los sistemas estudiados.

Estas suspensiones mostraron procesos de desestabilización con el tiempo de envejecimiento. La cinética de desestabilización fue estudiada mediante la técnica de Multiple Light Scattering. Las suspensiones mostraron un incremento de la transmisión con el tiempo de envejecimiento en la zona alta de la célula de medida. Este hecho está relacionado con un proceso de sedimentación. Para poder cuantificar el proceso de desestabilización se ha utilizado un parámetro llamado “Turbiscan Stability Index” (TSI) en la zona alta del vial a los 20 días. Este parámetro viene determinado por la fórmula:

$$TSI = \sum_j |scan_{ref}(h_j) - scan_i(h_j)| \quad (Ec. 1)$$

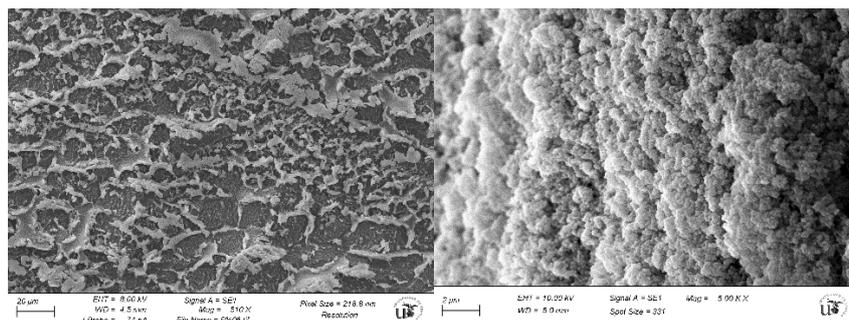
donde  $scan_{ref}$  y  $scan_i$  son los valores iniciales y a 20 días del tiempo de envejecimiento de la transmisión, respectivamente y  $h_j$  es la altura de 40 mm en el vial.

Teniendo en cuenta esta fórmula, un valor elevado de TSI conlleva una estabilidad pobre de la suspensión. Por lo tanto, existe un incremento de la estabilidad de las suspensiones con la concentración de Aerosil 200. Al aumentar el carácter gel de las suspensiones, las partículas tienen mayor resistencia al movimiento y a su sedimentación. Además el parámetro TSI tiende a estabilizarse a partir de la concentración de 10% de Aerosil, por lo que ya el sistema parece que no podría estructurarse más. Este hecho también se ve reflejado en la tangente de delta (Figura 1) ya que cada vez la disminución de ella con la concentración de Aerosil parece menor.



**Figura 2:** TSI (Turbiscan Stability Index) a los 20 días en función de la concentración de Aerosil 200. La línea roja ilustra el ajuste.

La figura 3A muestra la estructura de la dispersión de 10% de Aerosil en agua. Se muestra una estructura de aglomerados medianamente interconectados. Las dispersiones de Aerosil se prepararon a pH 7, muy por encima de su punto isoeléctrico ( $pI=3$ ). Por lo tanto, las partículas de Aerosil están cargadas negativamente en su superficie ( $SiO^-$ ) (Amiri et al., 2009). Este hecho provoca que no se puedan agregar más. Sin embargo, al añadir Amidet N a la dispersión se crea una estructura muy aglomerada (figura 3B) y con altos valores de  $G'$  y  $G''$  (datos no mostrados). Este comportamiento es bastante similar a cuando se ha añadido Polivinilalcohol (PVA) o Polietilenglicol (PEG) a dispersiones de Aerosil (Heath & Tadros, 1983; Fijan, 2009). Estos autores atribuyen este hecho a la formación de enlaces de hidrogeno entre grupos éter de los polímeros y grupos silanoles ( $SiOH$ ). Además también comentan la posible interacción hidrofóbica entre las cadenas de hidrocarburos y el grupo siloxano. Amidet N también posee grupos éter y cadenas de hidrocarburos que podrían desempeñar el mismo papel que en el PVA o PEG. Por lo tanto, el Amidet N se adsorbe de esta manera creando una estructura mucho mas compacta.



**Figura 3A,B:** Microfotografías de A) la dispersión de Aerosil al 10% y B) la dispersión de Aerosil al 10% y 3% de Amidet N tras su preparación.

## CONCLUSIONES

Fases continuas estables y reologicamente adecuadas fueron desarrolladas usando Aerosil 200 como espesante y amidet N como emulsionante. Los sistemas Aerosil/agua por encima del 6% mostraron propiedades viscoelásticas, las cuales fueron mas acentuadas con la concentración de Aerosil. De hecho, la dispersión con 8% de Aerosil mostró una tendencia a un punto de cruce a baja frecuencia en el espectro mecánico revelando una estructura muy débil. Mayores concentraciones de Aerosil provocaron sistemas con estructuras algo mas Fuertes mostrando una zona plateau en el espectro mecánico. La observación

por Cryo-SEM mostró detalles de la estructura manifestando un sistema menos compacto para la dispersión al 6% y un sistema más estructurado con cadenas interconectadas para la dispersión al 10%. Los sistemas binarios Aerosil/agua exhibieron comportamiento pseudoplástico que se ajusta al modelo de Cross. Los valores de la viscosidad Newtoniana calculados por el mencionado modelo variaron desde 0,95 al 45800 Pa-s, lo cual demuestra la habilidad del Aerosil como modificador reológico. Los sistemas poco concentrados presentaron un proceso de desestabilización por sedimentación, claramente detectado por medidas de transmisión mediante la técnica de "Multiple Light Scattering". Sin embargo, sistemas con altas concentraciones de Aerosil (> 9%) fueron estables durante el tiempo de estudio.

La incorporación de Amidet N al Sistema del 6% de Aerosil provocó valores de  $G'$  y  $G''$  similares a aquellos obtenidos para la dispersión del 10% Aerosil. Esto es debido a la interacción química resultante del Amidet N con el Aerosil 200, la cual es evidente observando la matriz formada mediante Cryo-SEM. Este hecho permite reducir la concentración de modificador reológico, lo cual satisface los principios de la ingeniería del producto.

## AGRADECIMIENTOS

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

## BIBLIOGRAFÍA

- Amiri, A., Øye, G., & Sjöblom, J. (2009). Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 349(1), 43-54.
- Heath, D., & Tadros, T. F. (1983). Influence of pH, electrolyte, and poly (vinyl alcohol) addition on the rheological behavior of aqueous silica (Aerosil) dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93(2), 320-328.
- Fijan, R., Basile, M., Lapasin, R., & Šostar-Turk, S. (2009). Rheological properties of printing pastes and their influence on quality-determining parameters in screen printing of cotton with reactive dyes using recycled polysaccharide thickeners. *Carbohydrate polymers*, 78(1), 25-35.
- Trujillo-Cayado, L. A., Alfaro, M. C., & Muñoz, J. (2017). Effects of ethoxylated fatty acid alkanolamide concentration and processing on d-limonene emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.