

ESPESAMIENTO AL CORTE DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CTAT Y SALES INORGÁNICAS

N. Tepale^{*}, E. R. Macías^{*}, J. I. Escalante^{*}, F. Bautista⁺, J. F. A. Soltero^{*}, O. Manero[‡], and J. E. Puig^{*}

^{*}Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara,
Boulevard M. García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco 44430, México

⁺Departamento de Física, CUCEI, Universidad de Guadalajara,
Boulevard M. García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco 44430, México

[‡]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70360, México, D. F. 04510, México

Introducción

Las moléculas de surfactante pueden agregarse para formar varios tipos de estructuras. A muy bajas concentraciones es posible obtener micelas esféricas y a concentraciones ligeramente superiores puede ocurrir la transición a micelas cilíndricas. A concentraciones moderadas las micelas cilíndricas sufren enredamientos. En sistemas concentrados, es posible obtener estructuras nemáticas, hexagonales y lamelares.

Soluciones diluidas de micelas elongadas frecuentemente exhiben espesamiento al corte, el cual se manifiesta por un incremento drástico de la viscosidad con el aumento de la velocidad de corte [1]. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado, [2,3,4,5,6]. En estos trabajos se propone que el espesamiento al corte es resultado de la formación de algún tipo de estructura inducida por el corte, sin embargo, el comportamiento de estas estructuras y el origen de este fenómeno aún no ha sido totalmente entendido. Hu y colaboradores [3] identifican cuatro diferentes regímenes llevados a cabo en estado estacionario, los cuales presentan comportamientos reológicos diferentes, así como diferente cinética de formación de la estructura inducida por el corte.

En este trabajo se reporta el espesamiento al corte de soluciones micelares en fase acuosa formadas con el surfactante catiónico tosilato de cetiltrimetilamonio (CTAT) a temperatura constante (30 °C). Destacando el efecto que tiene la valencia del contraión, monovalente (KBr), divalente (K₂SO₄) o trivalente (K₃PO₄), sobre el comportamiento reológico de éstos sistemas.

Experimentación

El CTAT proveniente de Sigma Chemical Co., con una pureza de 98%, se purificó a través de un proceso de recristalización, disolviéndolo en cloroformo y precipitándolo con éter etílico; posteriormente separado por filtración y secado en una estufa de vacío. El cloroformo y el éter empleados fueron de grado analítico y provenientes de Aldrich. Para la preparación de soluciones se utilizó agua desmineralizada.

Se prepararon soluciones de CTAT en agua y salmuera, las cuales se dejaron estabilizar dentro de un horno de temperatura a 40 °C durante una semana, agitando periódicamente para una mejor estabilización de las mismas.

Para las mediciones mecánicas se utilizó un reómetro modelo SR5 de Rheometrics Inc. con geometría de cono y plato, cuyo diámetro y ángulo son de 4 cm y 0.0384 grados respectivamente. Todas las mediciones se llevaron a cabo a 30 °C, previa estabilización de la muestras a esta temperatura.

Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el sistema CTAT/agua a diferentes concentraciones de surfactante, bajo condiciones de deformación controlada.

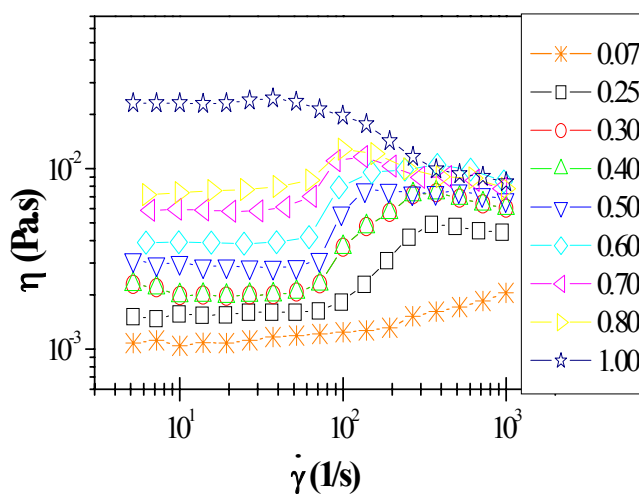


Fig. 1. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para el sistema CTAT/Agua a diferentes concentraciones de CTAT

En la figura 1 se puede observar el espesamiento al corte para soluciones a diferentes concentraciones de CTAT, excepto la correspondiente a 1% en peso, para la cual se observa adelgazamiento al corte. Se puede notar que a bajas velocidades de corte, la viscosidad es constante y aumenta con la concentración de surfactante. A velocidades de corte entre 80 y 300 s⁻¹ las soluciones exhiben espesamiento al corte, el cual aumenta con la concentración hasta un máximo en 0.8 % en peso. Se observa una transición en el comportamiento reológico de espesamiento al corte a adelgazamiento al corte entre 0.8 y 1 % en peso de surfactante. Cabe notar que en la región de espesamiento al corte, la diferencia entre viscosidades antes y después del espesamiento, se mantiene constante independientemente de la concentración de surfactante. Para velocidades de corte elevadas la viscosidad toma el valor de 0.006 ± 0.002 (Pa.s)

Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte para el sistema CTAT/Agua/KBr se muestran en la figura 2. En este caso se mantuvo constante la concentración de surfactante (0.5 % en peso) y se varió la concentración de sal. Con el aumento en la concentración del electrolito (KBr) se observa una transición de espesamiento al corte a adelgazamiento al corte entre 0.0025 y 0.005 M. A bajas velocidades de corte, la viscosidad aumenta con la concentración de sal, excepto a muy

elevadas concentraciones de sal. Cabe señalar que las soluciones que exhiben espesamiento al corte muestran un aumento en la viscosidad hasta 0.007 ± 0.001 Pa.s independientemente de la concentración de sal en el sistema.

Se hicieron experimentos utilizando K_2SO_4 y K_3PO_4 y los resultados obtenidos fueron similares a los mostrados con KBr. Sin embargo, la concentración de electrolito a la cual ocurre la transición de espesamiento al corte a adelgazamiento al corte disminuye con el aumento de la valencia del electrolito.

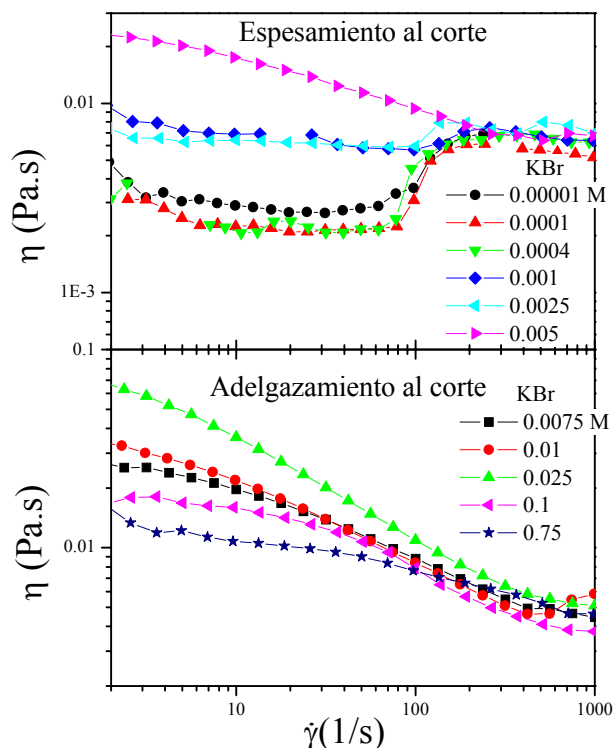


Fig. 2. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte para el sistema CTAT/Agua/KBr con 0.5% de CTAT

Una posible explicación de los resultados observados es el siguiente argumento. La presencia de pequeñas cantidades de iones negativos provenientes del electrolito causa un apantallamiento electrostático en los contraiones por lo que la longitud de persistencia de las micelas puede aumentar significativamente, causando que la intensidad de espesamiento aumente. Sin embargo, a concentraciones de electrolito ligeramente mayores aparecen equilibrios químicos adicionales, en los que el contraión es sustituido por el ión del electrolito causando que la longitud de persistencia de las micelas disminuya y en consecuencia una disminución en la viscosidad y en la intensidad del espesamiento, llegando incluso a la transición

Conclusiones

Los sistemas CTAT-agua y CTAT- agua- electrolito exhiben espesamiento al corte a bajas concentraciones de surfactante y adelgazamiento al corte a concentraciones moderadas. Así que existe una transición en el comportamiento reológico de éstos sistemas a una concentración crítica de surfactante.

La intensidad del espesamiento al corte entre las muestras que exhiben espesamiento, estimado por la diferencia entre viscosidades es casi constante.

El comportamiento reológico se modifica en presencia de electrolito. El espesamiento al corte se hace mas intenso en presencia de cantidades muy pequeñas de electrolito, en contraste, a concentraciones de electrolito ligeramente mas altas se presenta adelgazamiento al corte. De esta forma también existe una concentración crítica de electrolito a la que éstos sistemas exhiben una transición en el comportamiento reológico. El efecto del electrolito depende de la valencia, es mas intenso el efecto de un electrolito divalente y aun mas un trivalente. Dado que la concentración de electrolito de transición disminuye con el aumento de la valencia.

Bibliografía

- 1 Gravsholt, S.,
“Rheological properties on highly dilute viscoelastic aqueous detergent solutions”,
Proceedings International Congress on Rheology, **8**, 629-633 (1980).
- 2 Rehage H. and Hoffman H.
“Shear induced phase transitions in highly dilute aqueous detergent solutions”
Reol. Acta **21**, 561-563 (1982).
- 3 Hu Y. T., Boltenhagen P. And Pine D. J.
“Shear thickening in low concentration solutions or wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions”
J. Rheol. **42(5)**, 1185-1208 (1998).
- 4 Macías E. R., Bautista, F., Soltero, J. F. A., Puig, J. E., Attané P. and Manero O.
“On the shear thickening flow of dilute CTAT worm-like micellar solutions”
J. Rheol. **47(3)**, 643-658 (2003).
- 5 Protzl B. and Springer J.
“Light scattering experiments on shear induced structures of micellar solutions”
J. Colloid Interface Sci. **190**, 327-333 (1997).
- 6 Liu C. H. and Pine D. J.
“Shear-induced gelation and fracture in micellar solutions”
Phys. Rev. Lett. **77**, 2121-2124 (1996).