



COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CTAB/NASAL

JESÚS RAMIRO ARAGÓN GUAJARDO*, KEREN HAPUC GUTIÉRREZ ACOSTA, ROGELIO GÁMEZ CORRALES, VÍCTOR VLADIMIR AMÍLCAR FERNÁNDEZ ESCAMILLA, YOKIUSHIRDHILGILMARA ESTRADA GIRÓN

RESUMEN

En este trabajo se lleva a cabo un estudio de los comportamientos viscoelásticos lineales de disoluciones acuosas de Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB)/Salicilato de Sodio (NaSal) variándose tanto la temperatura como la concentración de NaSal. La concentración de CTAB se mantuvo constante en 100 mM, mientras que la concentración de NaSal se varió en el intervalo de 35 a 500 mM a las temperaturas de medición de 25, 30 y 35°C. Los resultados de viscosidad estática indican que el sistema exhibe cuatro regiones con igual número de transiciones estructurales de micelas alargadas filiformes en función de la concentración de NaSal y de la temperatura. Los análisis viscoelásticos fueron llevados a cabo utilizando los modelos mecánicos de Maxwell y Hess, permitiendo obtener una correlación entre la viscoelasticidad lineal oscilatoria, por medio de los espectros de tiempos de relajación, y las diferentes estructuras micelares de cada una de las diferentes regiones del diagrama fisicoquímico dinámico.

Palabras clave: Tensoactivos, nanotubos de carbono, reología lineal, geles físicas.

ABSTRACT

This paper reports linear rheological measurements of aqueous solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)/Sodium Salicylate (NaSal) as a function of the temperature and the concentration of NaSal. CTAB concentration it was remained constant at 100mM, where as NaSal concentration varied in the range of 35 to 500 mM. The measuring temperatures were 25, 30 and 35 °C.

Static viscosity results indicate that the system exhibits four regions with an equal number of elongated structural transitions filiform micelles depending NaSal concentration and temperature. Viscoelastic analyzes were carried out using mechanical models of Maxwell and Hess, allowing to obtain a correlation between oscillatory linear viscoelasticity, using spectra relaxation times, and different micellar structures of each of the different regions of dynamic physicochemical diagram.

Keywords: Surfactants, carbon nanotubes, linear rheology, physical gels.

L.F. JESÚS RAMIRO ARAGÓN GUAJARDO
Departamento de Investigación en Física,
Universidad de Sonora

Correo: jraragon@correo.fisica.uson.mx
M.C. KEREN HAPUC GUTIÉRREZ ACOSTA

Departamento de Investigación en Física,
Universidad de Sonora

Correo: khgutierrez@correo.fisica.uson.mx
DR. ROGELIO GÁMEZ CORRALES

Departamento de Física, Universidad de Sonora

Correo: rogelio@correo.fisica.uson.mx
DR. VÍCTOR VLADIMIR AMÍLCAR
FERNÁNDEZ ESCAMILLA

Departamento de Ciencias Tecnológicas,
Universidad de Guadalajara

Correo: vladkrm@hotmail.com

DRA. YOKIUSHIRDHILGILMARA ESTRADA GIRÓN
Departamento de Ingeniería Química,

Universidad de Guadalajara
Correo: mara.estrada@cupei.udg.mx

*Autor para correspondencia: L.F. Jesús Ramiro Aragón Guajardo

Correo electrónico: jraragon@correo.fisica.uson.mx

Recibido: 15 de Marzo del 2015

Aceptado: 8 de Junio del 2015

ISSN: 2007-4530



INTRODUCCIÓN

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas constituidas por un grupo hidrófilo (cabeza) el cual tiene una carga y una cadena de carbonos hidrófoba relativamente corta (cola). Cuando las moléculas de tensoactivo son disueltas en agua por encima de su concentración micelar crítica (c.m.c.), éstas pueden auto ensamblarse espontáneamente en agregados nanométricos, denominados micelas, de aproximadamente 2.0 nm de diámetro [1]. Estos agregados micelares presentan diferentes formas complejas dependiendo del tamaño de la cabeza del tensoactivo, el número de átomos de carbono que constituyen las colas, así como también la salinidad de la solución y las condiciones de flujo [1]. De las estructuras micelares formadas, las micelas alargadas tipo gusano han recibido mucha atención como sistema modelo en el estudio de transiciones de fase inducidas por esfuerzos externos, aunado a sus potenciales aplicaciones en recuperación de aceites, reductores de arrastre en flujo, etcétera [3].

Estos comportamientos viscoelásticos se ven modificados, como se verá más adelante en este trabajo, al adicionarle una sal orgánica al sistema de micelas alargadas en disoluciones acuosas. Así, al adicionar sal orgánica a un sistema de tensoactivos catiónicos se observa en el sistema una transición de fase de estructuras de micelas esféricas a cilíndricas; a bajas y moderadas concentraciones, y posteriormente a micelas alargadas de tipo gusano a altas concentraciones [4]. La transición de esferas a cilindros y posteriormente a micelas alargadas puede modificarse a bajas concentraciones mediante apantallamiento electrostático adicionando sales (hidrótopas) orgánicas e inorgánicas [2, 5].

La adición de sales orgánicas a disoluciones acuosas de tensoactivos catiónicos como el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en agua muestra una gran diversidad de comportamientos reológicos. El fenómeno de espesamiento de viscosidad inducido por flujo externo es uno de los que más ha inquietado a la comunidad científica debido a su complejidad [6]. Este fenómeno aparece muy frecuentemente acompañado al flujo bandedo (coexistencia de una fase nemática y una fase desorientada, respecto a las líneas de flujo). La influencia de la sal orgánica denominada NaSal (Salicilato de sodio) en disoluciones de CTAB ha sido ampliamente estudiada debido a la abundancia de comportamientos reológicos, sobre todo en lo referente a transiciones de fase y/o aumento de viscoelasticidad [9]. En un afán de los investigadores

por establecer una correlación entre los comportamientos viscoelásticos lineales y las diversas tipos de agregados nanométricos de tensoactivos, han estudiado diversas concentraciones de NaSal en CTAB/H₂O. Para tener una mejor comprensión de los diversos comportamientos viscoelásticos, utilizaron el modelo de Maxwell (consiste en un modelo de un resorte conectado con un pistón con una constante elástica y viscosidad estática constantes, respectivamente) con un solo tiempo de relajación (λ) para simular la respuesta viscoelástica, donde reportaron que λ disminuye al incrementarse la proporción de CTAB/NaSal. Sin embargo, el módulo elástico en el plateau (G_0) fue independiente de la proporción de CTAB/NaSal [7]. Por otra parte, se ha estudiado la viscosidad estática, η_0 , para soluciones de CTAB de 50 mM, variando la concentración de NaSal desde el intervalo de 10 a 1000 mM [8].



En este trabajo se reporta el comportamiento reológico lineal oscilatorio de disoluciones micelares de CTAB/NaSal, como una función de la concentración de NaSal y de la temperatura, manteniendo la concentración constante de CTAB (a 100 mM), utilizando una función de tiempos de relajación en lugar de un solo tiempo, λ . Para ello, se realizaron mediciones viscoelásticas obtenidas a partir de

reología oscilatoria, manteniendo una deformación constante en el régimen lineal.

DETALLES EXPERIMENTALES

El CTAB y el NaSal, ambos de Sigma-Aldrich con una pureza de 99% y 98%, respectivamente, fueron utilizados sin tratamiento de purificación. Las soluciones acuosas de CTAB/NaSal se prepararon en frascos de vidrio manteniéndose constante la concentración de CTAB a 100 mM, y pesando las cantidades necesarias de NaSal y agua para producir la concentración deseada. El intervalo de concentración estudiada de NaSal fue de 35 a 500 mM. Los frascos fueron agitados en forma manual para formar las soluciones y colocados en una estufa a 30°C durante una semana, agitando periódicamente para acelerar la estabilización de las mismas. El agua utilizada en la preparación de las muestras fue de calidad ultra pura provista por un sistema Milli-Q ultrapure presentando una conductividad eléctrica de 18.2 M Ω /cm. Las mediciones de reología lineal oscilatoria fueron llevadas a cabo en un reómetro modelo MCR 300 de Anton Paar, bajo condiciones de deformación controlada, con una geometría de cono y



plato de 50 mm de diámetro y un ángulo $\alpha = 0.98^\circ$. Para evitar evaporación del disolvente se utilizó una trampa de humedad. La temperatura se controló por medio de un sistema Peltier (TEK150P-C) con una precisión de 0.1°C . Las temperaturas estudiadas fueron de 25, 30 y 35°C .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los módulos elástico (G') y viscoso (G'') como una función de la frecuencia ($0.1\text{s}^{-1} \leq \omega \leq 100\text{s}^{-1}$) para disoluciones acuosas de CTAB/NaSal a una concentración de 100mM/150mM y medidas a una temperatura de 25°C . Cabe mencionar que por encima de 40°C no se realizaron mediciones para evitar la evaporación excesiva del disolvente, mientras que por debajo de 25°C fueron restringidas debido a la temperatura de Krafft (formación de cristales de CTAB). A frecuencias altas, G' presenta una dependencia lineal con ω , en una representación tipo log-log. Esto indica que el sistema presenta un tiempo de relajación rápido con un comportamiento predominantemente elástico. Por otra parte, a frecuencias intermedias, G' presenta un valor de plateau constante (G_0), el cual muestra una dependencia con la concentración de NaSal (ϕ_{NaSal}) y la temperatura; mientras G'' disminuye a medida que ω aumenta manteniendo una pendiente de -1, es decir sigue la proporción $G''(\omega) \propto \omega^{-1}$. En la región terminal de relajación, la cual está delimitada para valores de frecuencias inferiores al cruce de los módulos en donde $G'(\omega) = G''(\omega)$, G' es proporcional a ω^2 , mientras que G'' es proporcional a ω . Es en esta región en donde el sistema muestra un comportamiento predominantemente viscoso. La transición de la región terminal a la región intermedia, y de la región intermedia a la región de altas frecuencias, se realiza de una manera continua, es decir, no aparece un tiempo único de relajación, por lo que puede asociarse a un espectro de tiempos de relajación.

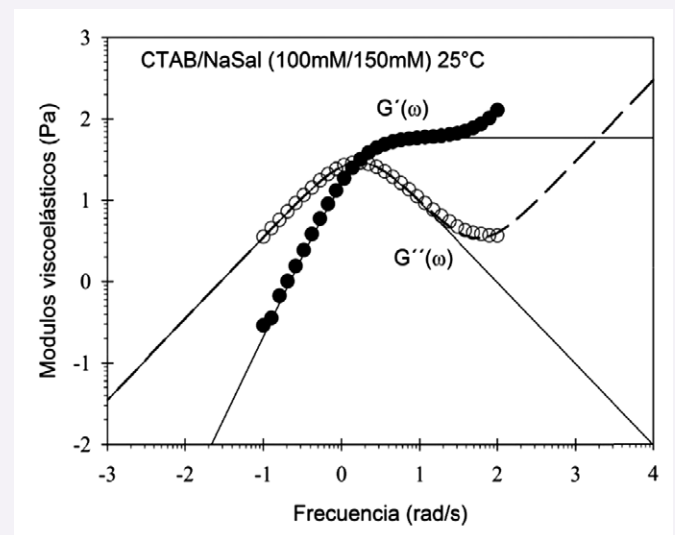


Figura 1. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') como una función de la frecuencia (ω) para soluciones acuosas de CTAB/NaSal a una concentración de 100 mM/150 mM medido a 25°C .

Las líneas continuas que aparecen en la figura 1 representan el mejor ajuste con el modelo de Maxwell, mientras que las líneas punteadas el modelo de Hess (consiste resorte en serie con un pistón y este arreglo a su vez en paralelo con un pistón con viscosidad estática constante), donde los módulos viscoelásticos están descritos por las siguientes ecuaciones:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} + A \quad \text{y} \quad G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}, \quad (1)$$

$$A = 0 \quad \rightarrow \text{Maxwell}$$

$$A = G_\infty \omega \quad \rightarrow \text{Hess}$$

Donde λ es el tiempo de relajación principal obtenido a partir de la frecuencia de cruce donde los módulos son iguales ($G'(\omega) = G''(\omega)$), mientras que G_0 es el valor en el plateau, y G_∞ es el valor a frecuencia infinita. El tiempo de relajación macroscópico puede ser relacionado con el tiempo de reptación y el tiempo de ruptura y recombinación:

$$\lambda = \sqrt{\lambda_{rept} \lambda_b} \quad (2)$$

A medida que ϕ_{NaSal} se incrementa, los sistemas presentan transiciones micelares, en donde a bajas concentraciones se forman micelas cilíndricas transitando a micelas alargadas, y posteriores a micelas alargadas gigantes entrelazadas [6, 9]. Cabe resaltar que el diámetro en todos los sistemas de micelas alargadas que se presentan en este trabajo permanece constante y con un valor de 2.0 nm. Mientras los comportamientos viscoelásticos lineales oscilatorios de estas transiciones son mostrados en la figura 2, en donde $G'(\omega, \phi_{NaSal})/Go(\phi_{NaSal})$ y $G''(\omega, \phi_{NaSal})/Go(\phi_{NaSal})$ vs $\omega\lambda$. Note que a valores de $\omega\lambda \leq 1$, las curvas se superponen en una curva maestra. Mientras que para valores muy grandes, es decir $\omega\lambda \gg 1$ se observan desviaciones con una pendiente -1 y/o del valor del plateau del módulo elástico, los cuales se atribuyen a la aparición de tiempos de relajación rápidos o modos de respiración de Rouse [10]. A medida que ϕ_{NaSal} aumenta, los valores de $\omega\lambda$ van aproximándose a valores más cercanos a 1, es decir, a tiempos de relajación más lentos o terminales, mostrando el aumento en la longitud de las micelas alargadas [6, 11].

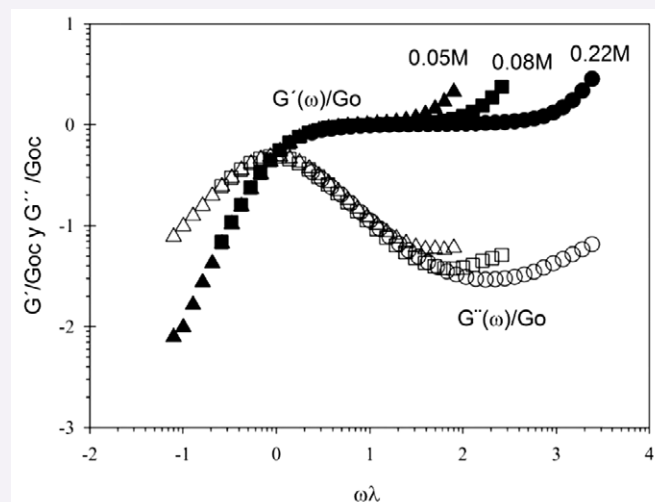


Figura 2. Curva maestra de superposición tiempo-Temperatura para (G'/G_0) y (G''/G_0) como una función de la frecuencia reducida ($\omega\lambda$) de soluciones acuosas de CTAB/NaSal a diferentes concentraciones de NaSal medidos a 25°C.

Los espectros de tiempos relajación ($H(\lambda)$) en todo el intervalo de ϕ_{NaSal} estudiados en este trabajo medidos

a 25°C se muestran en la figura 3. Todos los espectros de tiempos de relajación fueron determinados utilizando los experimentos dinámicos, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, por medio del software RheoPlus, con el cual se aplicó el modelo generalizado de Maxwell con un número infinito de resortes y pistones conectados en paralelos [13]. Los espectros de tiempos de relajación fueron obtenidos a través de la ecuación [3]:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln \lambda, \quad (3)$$

donde λ es el tiempo de relajación terminal, $H(\lambda)$ es el espectro de tiempos de relajación [14].

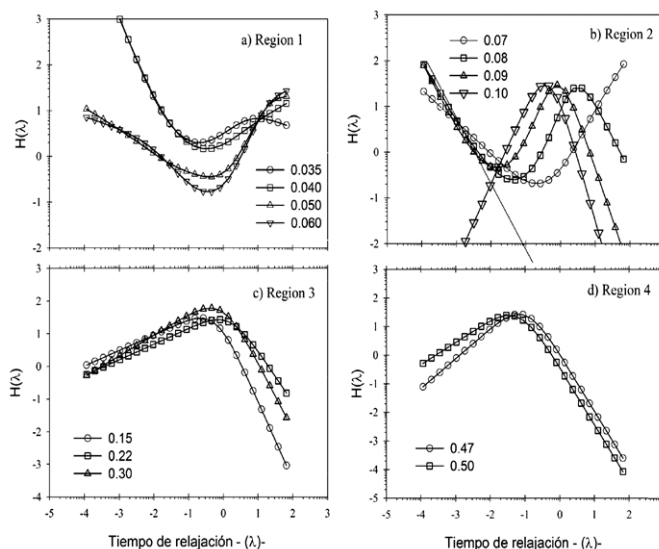


Figura 3. Espectros de tiempos relajación, $H(\lambda)$, de soluciones acuosas de CTAB/NaSal obtenidos a partir del mejor ajuste de la ec. (3).

En la figura 3a (Región 1), se muestra $H(\lambda)$ para soluciones a concentraciones de $\phi_{NaSal} < 60$ mM. A tiempos cortos los espectros de tiempos de relajación obedecen un decaimiento que siguen una ley de potencia con exponente negativo, donde la pendiente es asociada con los tiempos de relajación de dinámica de modos de respiración Rouse [10] o Zimm (modelo microscópico consistiendo en una serie de resortes de constante elástica constante que mimetizan a un polímero verdadero) [15]. Por otra parte, el valor mínimo de los espectros $H(\lambda)$ indica el inicio del plateau de $G'(\omega)$, es decir (G_0), y se extiende en el plateau en todo el intervalo de frecuencias estudiado con un exponente positivo (Figura 1). El tiempo de relajación terminal (valor máximo de $H(\lambda)$) proviene del cruce de los módulos $G'(\omega) = G''(\omega)$ y depende del tiempo de entrelazamiento de las micelas alargadas. Al incrementarse la concentración de ϕ_{NaSal} se observa que $H(\lambda)$ disminuye a tiempos cortos, mientras que a tiempos largos los espectros se desplazan a valores cada

vez mayores. Los espectros $H(\lambda)$ mostrados en la figura 3b (Región 2), presentan una pendiente negativa a tiempos cortos, la cual aumenta con ϕ_{NaSal} simultáneamente los tiempos largos se desplazan a valores más grandes. En esta región las cabezas de las micelas alargadas se encuentran apantalladas electrostáticamente lo que ocasiona que aparezcan curvaturas cóncavas en sus terminaciones, lo que provoca ramificaciones en el esqueleto principal de la micela. Así, debido a que las micelas ramificadas empiezan a aumentar en número conforme ϕ_{NaSal} aumenta, la viscosidad estática disminuye, de acuerdo al modelo de Lequeux [16], debido a que las ramificaciones se desplazan sobre el esqueleto de la micela. La figura 3c (Región 3) es caracterizada por un aumento en los tiempos de relajación, y por consecuencia, en la viscosidad estática, al incrementarse ϕ_{NaSal} . Esto se debe a que el apantallamiento electrostático entre las micelas es tan grande, que las ramificaciones crecen tanto que se fusionan con las ramificaciones de las micelas vecinas. Esta fusión de micelas ramificadas da por consecuencia la aparición de una red de micelas ramificadas fusionadas, produciéndose micro geles, lo que produce un aumento en los tiempos de relajación al impedirse la difusión micelar. Sin embargo, al incrementarse ϕ_{NaSal} (Figura 3d, Región 4) da por consecuencia la aparición de uniones "fantasmas" que producen una disminución en los tiempos de relajación, es decir, un aumento en el desplazamiento cuadrático medio y por consecuencia en la viscosidad estática del sistema [16].

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades viscoelásticas de soluciones acuosas de CTAB/NaSal, como una función de la concentración de NaSal y de la temperatura a una concentración de CTAB=100mM constante, por medio de reología dinámica oscilatoria en el régimen lineal de deformaciones. Todas las muestras que se estudiaron en este trabajo se encuentran en el régimen semidiluido de concentraciones. En estos sistemas se observaron cuatro regiones características bien definidas que corresponden a la formación de estructuras micelares típicas: micelas cilíndricas, micelas alargadas gigantes, micelas ramificadas [12] y micelas ramificadas entrelazadas. Al estudiar los efectos de concentración de NaSal en los tiempos terminales de relajación, módulo elástico y viscosidad estática, mostraron comportamientos complejos, los cuales son atribuidos al apantallamiento de las micelas. Las viscoelasticidades de los diferentes sistemas micelares fueron asociadas a sus tiempos de relajación de cada uno, dando por consecuencia cambios de las viscosidades estáticas en función de la concentración de NaSal, y de la temperatura. Finalmente, se encontró que se puede correlacionar los espectros de tiempos de relajación con las estructuras micelares formadas en cada una de las diferentes regiones del diagrama fisicoquímico dinámico utilizándose la función de tiempos de relajación (Figura 3).

AGRADECIMIENTOS

Jesús R. Aragón Guajardo y Keren H. Gutiérrez Acosta, agradecen al CONACYT por el apoyo económico a través de becas de Maestría y Doctorado respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) J.N. Israelachvili, International and Surface Forces with Applications to Colloidal and Biological Systems, Academic Press, New York, 1985.
- 2) H. Rehage and H. Hoffmann, Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research, Mol. Phys., Vol. 74, Issue 5, 1991, pp. 933-973.
- 3) Z. Lin, Langmuir, 12, 1996, 1729.
- 4) R. Zana, ed. Surfactant Solutions, in D.N. Rubingh, P.M. Holland, eds., Cationic Surfactants. Physical Chemistry, Surfactant Science Series, Vol. 37, Marcel Dekker, New York, 1991.
- 5) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka, Langmuir, 4, 1988, 354.
- 6) V. Hartmann and R. Cressely, Colloid Polym. Sci. 276, 1998, 169.
- 7) W. J. Kim and S.M. Yang, J. Colloid Interface Sci. 232, 2000, 225.
- 8) H. Azzouzi, J.P. Decruppe, S. Lerouge and O. Greffer, Eur. Phys. J. E. 17, 2005, 507.
- 9) C.J. Pipe, N.J. Kim, P.A. Vasquez, L.P. Cook, G.H. McKinley, J. Rheol. 54, 2010, 881.
- 10) P.R. Rouse, J. Chem. Phys. 21, 1953, 1272.
- 11) P. Fischer, H. Rehage, Langmuir, 13, 1997, 7012.
- 12) M. Chellamuthu, J.P. Rothsein, J. Rheol. 52, 2008, 865.
- 13) J.D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, Wiley, New York, 1980.
- 14) N.W. Tschoegl, The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior, Berlin Heidelberg, New York, 1989.
- 15) B.H. Zimm, J. Chem. Phys. 24, 1956, 269.
- 16) F. Lequeux, S.J. Candau, Structural properties of wormlike micelles, on theoretical challenges, in the dynamics of complex fluids, edited by T. McLeish, Kluwer, Dordrecht, Vol. 339, 1997.

