

**Universidad de Granada**

Facultad de Ciencias

Departamento de Ingeniería Química



*Tesis Doctoral:*

**COMPORTAMIENTO REOLÓGICO  
DE DISOLUCIONES ACUOSAS  
DE SURFACTANTES COMERCIALES NO IÓNICOS**

**Mario Ortega Rodríguez**

*Dirigida Por:*

**Doctor D. Vicente Bravo Rodríguez**

**Doctora Dña. Ana Isabel García López**

**Doctor D. José María Vicaria Rivillas**

Granada, octubre de 2009

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Mario Ortega Rodríguez  
D.L.: Gr. 90-2010  
ISBN: 978-84-692-8372-1

## **COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE SURFACTANTES COMERCIALES NO IÓNICOS**

Memoria que presenta el Licenciado en Ciencias Químicas Mario Ortega Rodríguez para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias y Tecnología del Medio Ambiente. En Granada, octubre de 2009.

Fdo. Mario Ortega Rodríguez

**Dña. ENCARNACIÓN JURADO ALAMEDA**, Catedrática de Ingeniería Química y Directora del Departamento del mismo nombre.

**CERTIFICA:** Que el presente trabajo “Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos” ha sido realizado en este Departamento bajo la dirección del Dr. Vicente Bravo Rodríguez, la Dra. Ana Isabel García López y el Dr. José María Vicaria Rivillas por el Licenciado en Ciencias Químicas Mario Ortega Rodríguez para aspirar al grado de Doctor en Ciencias y Tecnología del Medio Ambiente.

Fdo. Encarnación Jurado Alameda

### **LOS DIRECTORES DE LA TESIS**

Fdo. Vicente Bravo Rodríguez  
Catedrático de Ingeniería Química

Fdo. Ana Isabel García López  
Profesora Titular de Ingeniería Química

Fdo. José María Vicaria Rivillas  
Profesor Contratado Doctor en Ingeniería Química



Algunos de los resultados obtenidos en este trabajo han sido incluidos en las siguientes publicaciones:

- Rheological Behaviour of aqueous comercial alkylpolyglucosides surfactant solutions (2007). V. Bravo, E. Jurado, A.I. López, J.M. Vicaria, M. Ortega, A. Reyes, M. Cuevas y A. Fernández. *Afinidad*, 64 (532): 709-717.



## **Agradecimientos**

A mis compañeros y compañeras de laboratorio por hacerme agradable la tarea, Alejandro Fernández, Miguel García, Deisi Altmajer, Nadia Sabahi, Nela Lechuga y Juanfra Martínez. También a los que en algún momento colaboraron conmigo, Alejandro Sotelo y Javier Pérez.

A mis directores de tesis, Ana Isabel García, Vicente Bravo y José María Vicaria.

A todo el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, y muy particularmente a su Directora Encarnación Jurado.



## **Dedicatoria**

Para Antonia y Marina, ellas saben que aquí sobran las palabras.



# **INDICE**



<b>INDICE</b>	<b>página</b>
<b><u>OBJETIVOS</u></b> .....	O.1
<b><u>RESUMEN</u></b> .....	R.1
<b><u>I. INTRODUCCIÓN</u></b> .....	I.1
I.1. LOS PRODUCTOS SURFACTANTES .....	I.3
I.2. TIPOS DE TENSIOACTIVOS .....	I.5
I.3. SURFACTANTES DE ORIGEN NATURAL.....	I.9
I.4. APLICACIONES DE LOS TENSIOACTIVOS .....	I.13
I.5. EVOLUCIÓN Y TENDENCIA DE LA UTILIZACIÓN DE TENSIOACTIVOS INDUSTRIALES .....	I.20
I.5.1. Consumo total de tensioactivos en el mercado español.....	I.21
I.6. IMPLICACIONES AMBIENTALES DEL USO DE TENSIOACTIVOS.....	I.24
I.6.1. Biodegradación .....	I.26
I.6.2. Toxicidad .....	I.27
I.7. ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS Y ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS .....	I.28
I.7.1. Alcoholes Grasos Etoxilados (AGE) .....	I.28
I.7.2. Alquilpoliglucósidos (APG) .....	I.30
I.8. PROPIEDADES DE LOS TENSIOACTIVOS.....	I.34
I.8.1. Concentración micelar crítica .....	I.37
I.8.2. Temperatura de Krafft (tensioactivos iónicos) .....	I.39
I.8.3. Punto de turbidez de los tensioactivos no iónicos .....	I.39
I.8.4. Agregación de tensioactivos .....	I.40
I.8.5. Parámetro de empaquetamiento.....	I.40
I.8.6. Cristales líquidos.....	I.43
I.8.7. Diagramas de fases .....	I.44
I.8.8. Diagramas de fases tensioactivo-agua .....	I.49
I.9. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA .....	I.57

I.9.1. Fluidos reales, modelos de comportamiento reológico .....	I.63
I.9.1.1. Comportamiento viscoso estructural o pseudoplástico .....	I.64
I.9.1.2. Comportamiento viscoso plástico .....	I.68
I.9.1.3. Comportamiento viscoso dilatante .....	I.70
I.9.1.4. Tixotropía y reopexia .....	I.70
I.9.2. Influencia de la temperatura en la viscosidad .....	I.78
I.9.3. Los orígenes moleculares del comportamiento viscoso .....	I.81
I.9.3.1. Modelo del volumen libre para el flujo líquido.....	I.84
I.9.3.2. Modelo de la energía de activación.....	I.85
<b><u>II. TÉCNICA EXPERIMENTAL</u></b> .....	II.1
II.1. TENSIOACTIVOS UTILIZADOS.....	II.3
II.2. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD .....	II.4
II.3. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES.....	II.6
II.4. MEDIDA DE VISCOSIDADES.....	II.7
II.5. MÉTODO DE REALIZACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASES .....	II.12
<b><u>III. RESULTADOS EXPERIMENTALES</u></b> .....	III.1
III.1. GLUCOPONES .....	III.4
III.1.1. Glucopón 215 .....	III.4
III.1.2. Glucopón 600 .....	III.24
III.1.3. Glucopón 650 .....	III.45
III.2. FINDET.....	III.65
III.2.1. Findet 1214N23 .....	III.65
III.2.2. Findet 1214N16.....	III.80
III.2.3. Findet 1618A23.....	III.100
III.2.4. Findet 1018.....	III.115
<b><u>IV. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</u></b> .....	IV.1
IV.1. SISTEMAS ACUOSOS DE ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS .....	IV.3
IV.1.1. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Glucopón 215 .....	IV.4

IV.1.2. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 .....	IV.11
IV.1.3. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Glucopón 650 .....	IV.19
IV.1.4. Parámetro $\beta$ de la ecuación de Carreau-Yasuda para Glucopón 600 .....	IV.25
IV.1.5. Influencia de la concentración en disoluciones de APG.....	IV.26
IV.1.6. Diagrama de fases de los APG. Análisis conjunto con los resultados obtenidos en reología.....	IV.33
IV.1.7. Dependencia de la energía de activación de cizalla con la concentración .....	IV.42
IV.1.8. Dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla .....	IV.46
IV.2. SISTEMAS ACUOSOS DE ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS .....	IV.48
IV.2.1. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23..	IV.48
IV.2.2. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16..	IV.54
IV.2.3. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23..	IV.62
IV.2.4. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1018.....	IV.70
IV.2.5. Parámetro $\beta$ de la ecuación de Carreau-Yasuda para los AGE.....	IV.81
IV.2.6. Influencia de la concentración en disoluciones de AGE .....	IV.84
IV.2.7. Diagrama de fases de los AGE. Análisis conjunto con los resultados obtenidos en reología.....	IV.90
IV.2.8. Dependencia de la energía de activación de cizalla con la concentración .....	IV.105
IV.2.9. Dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla ...	IV.109
<b><u>CONCLUSIONES</u></b> .....	C.1
<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b> .....	B.1



# **OBJETIVOS**



## **- OBJETIVOS**

Los objetivos de esta Tesis Doctoral se enmarcan dentro de los proyectos de investigación “Formulación de detergentes líquidos específicos para el sector industrial agroalimentario y hostelería” (1FD97-0931), “Preparaciones enzimáticas para la degradación de residuos alimentarios” (PB98-1293), “Formulaciones específicas de detergentes biodegradables de base enzimática” (Plan Andaluz de Investigación 2003-2004) y “Actuación del ozono para la degradación de tensioactivos y suciedades alimentarias grasas en procesos de lavado” (Plan Nacional de I+D 2006-2009 CTQ2006-12089), proyectos realizados en los grupos de investigación de la Junta de Andalucía “Tensioactivos, enzimas y emulsiones” (TEP-212) e “Ingeniería de interfases y tecnología bioquímica” (RNM-332).

La línea general de estos proyectos se dirige al desarrollo de formulaciones de detergentes líquidos industriales de base enzimática para diferentes suciedades alimentarias, altamente biodegradables y por tanto respetuosas con el medioambiente, mediante la utilización de tensioactivos provenientes de fuentes naturales como los alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados. En esta línea también se incluye el análisis del proceso de detergencia.

El comportamiento reológico de las disoluciones acuosas de estos tensioactivos es complejo, y a pesar de la gran importancia que tienen en sus aplicaciones técnicas, solo existen algunos estudios referentes a su comportamiento fásico, siendo pocos los que analizan la reología de estos sistemas de forma conjunta con el diagrama de fases. El estudio reológico proporciona información sobre las fases ya que cambios en el comportamiento reológico podrían indicar cambios estructurales.

El objetivo general de esta investigación es la caracterización reológica de diferentes tensioactivos comerciales alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados, tensioactivos que provienen de fuentes naturales, son biodegradables y no presentan problemas desde el punto de vista toxicológico.

El objetivo final es su inclusión en formulaciones detergentes de base enzimática medioambientalmente adecuadas, que sean eficaces como agentes de lavado, y utilizables en distintas aplicaciones de carácter tecnológico e industrial.

Los objetivos específicos que se pretenden conseguir con el desarrollo de esta Tesis Doctoral son los siguientes:

- Estudio del comportamiento reológico de disoluciones acuosas de tres alquilpoliglucósidos comerciales (GLUCOPÓN 215, GLUCOPÓN 650 y GLUCOPÓN 600) y cuatro alcoholes grasos etoxilados (FINDET 1214N23, FINDET 1214N16, FINDET 1618A23 y FINDET 1018).
- Estudio de la viscosidad de estos sistemas y su dependencia con la concentración del tensioactivo, la temperatura y la velocidad de cizalla.
- Estudio de la relación entre el comportamiento viscoso y la energía de activación a la cizalla o energía mínima necesaria para la fluencia.
- Estudio de diagramas de fases binarios tensioactivo-agua en un rango de temperaturas entre 20 y 60 °C que puede indicarnos posibles aplicaciones de estos sistemas.
- Estudio de la evolución reológica de los sistemas tensioactivo-agua y su interpretación junto a los diagramas de fase, relacionándolo con la posible estructura micelar existente.

# **RESUMEN**



**- RESUMEN**

Las moléculas de tensioactivo (surfactante) tienen una parte hidrófila y una parte hidrófoba (lipófila). Esto les permite formar desde concentraciones muy bajas, determinadas por la concentración micelar crítica (CMC), agrupaciones de moléculas en disolución llamadas micelas. En las micelas las partes hidrófila e hidrófoba o apolar de cada molécula interacciona directamente con el fragmento análogo del resto de moléculas de tensioactivo que la forman. A mayores concentraciones las moléculas de tensioactivo forman estructuras cristalinas ordenadas.

Para estudiar el comportamiento reológico de siete surfactantes comerciales no iónicos, tres alquil poliglucósidos (glucopones) y cuatro alcoholes grasos etoxilados (findet), se han planificado experimentos reológicos utilizando un viscosímetro de rotación con camisa termostática. El sistema utiliza un dispositivo de cilindros coaxiales, sistema SEARLE, siendo posible programar la velocidad de cizalla, el tiempo de actuación de la misma, así su gradiente. El viscosímetro ofrece el esfuerzo cortante, la viscosidad, la temperatura y el tiempo.

Tanto los Glucopones como los Findet comerciales incorporan una cantidad de agua significativa. Por este motivo se determinó la humedad que contienen por balanza de infrarrojos para los Glucopones o, dado que su contenido en humedad es menor, por el método de Karl Fisher para los Findet,.

El estudio de la dependencia del comportamiento reológico con la concentración y la temperatura se ha relacionado con el comportamiento fásico. Los cambios estructurales inducidos por la variación de la concentración y de la temperatura se han analizado determinando la energía de activación del flujo para cada tensioactivo a cada una de las concentraciones ensayadas. Cuando se han encontrado comportamientos no newtonianos se ha estudiado la variación de la energía de activación del flujo con la velocidad de cizalla.

Para establecer la relación entre el comportamiento reológico y las diferentes formas estructurales que aparecen en las disoluciones, dispersiones o mezclas, tensioactivo/agua, ha sido necesario establecer los diagramas de fase binarios tensioactivo/agua, bien obteniéndolos de la bibliografía, bien de trabajos anteriores, o determinándolos específicamente para este trabajo.

El estudio reológico se realizó a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60 °C. Las concentraciones de tensioactivo ensayadas han variado entre el 1 y 100% en peso húmedo, seleccionando diferentes valores intermedios según el tensioactivo en cuestión. Los diagramas de fases se han establecido entre las temperaturas de 20 a 60 °C y las concentraciones del 0 al 100%.

El estudio conjunto de los diagramas de fase y del comportamiento reológico de las disoluciones a las distintas concentraciones y temperaturas permitirá caracterizar las distintas fases observadas. Las disoluciones de tensioactivos muestran diferentes comportamientos físicos que dependen de la estructura o la microestructura que formen en disolución. Las formas estructurales pueden determinar un tipo u otro de comportamiento reológico y viceversa; por otro lado, un comportamiento reológico determinado puede informarnos de las características estructurales de una disolución de tensioactivo.

Los datos obtenidos para el esfuerzo cortante,  $\tau$ , en función, de la velocidad de cizalla,  $\gamma$ , se han relacionado con la viscosidad,  $\eta$ . Cuando  $\eta$  permanece constante en todo el rango de velocidades de cizalla el comportamiento es newtoniano. Cuando la viscosidad varía con la velocidad de cizalla se han ajustado los valores obtenidos a la ecuación de Carreau-Yasuda:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left[1 + (\lambda \cdot \gamma)^{\alpha}\right]^{\frac{1-\beta}{\alpha}}}$$

donde:

$\gamma$ , la velocidad de cizalla en ( $s^{-1}$ ).

$\eta_0$ , la viscosidad para velocidad de cizalla nula (Pa·s).

$\eta_{\infty}$ , la viscosidad a velocidad de cizalla infinita (Pa·s).

$\lambda$ , es un parámetro característico de la ecuación que define el tiempo de relajación relacionado con el comportamiento no newtoniano.

$\alpha$  y  $\beta$ , son parámetros característicos del modelo reológico, cuando  $\alpha$  toma el valor de 2,  $\beta$  está relacionado con el comportamiento reológico del sistema (newtoniano–pseudoplástico). Así para:

$\beta < 1$ , el comportamiento es estructural (pseudoplástico), la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de cizalla.

$\beta = 1$ , el comportamiento es newtoniano, la viscosidad permanece constante,  $\eta = \eta_0$ .

$\beta > 1$ , el comportamiento es dilatante, la viscosidad aparente aumenta con la velocidad de cizalla.

A partir de los valores de viscosidad obtenidos para cada concentración se ha establecido la dependencia de la viscosidad con la concentración en peso seco, C, a cada una de las temperaturas estudiadas, estableciendo la ecuación de ajuste,  $\eta=f(C)$ , para cada tensioactivo

Los cambios de temperatura afectan a los valores de la viscosidad. Para estudiar esta dependencia se ha usado la ley de Arrhenius (Ecuación de Andrade):

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

donde A es el factor preexponencial y  $E_a$  la energía de activación de cizalla.

Los cambios en la energía de activación de cizalla para una concentración, y en el rango de temperaturas estudiado, pueden indicar cambios en el comportamiento de fase con la temperatura. Cuando el signo de la energía de activación de cizalla es negativo en un rango de temperaturas indica que la viscosidad aumenta con el aumento de la temperatura.

Cuando se han detectado comportamientos no newtonianos se ha estudiado la dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla. Para determinar esta dependencia se han utilizado los valores de viscosidad calculados a distintas velocidades de cizalla, de acuerdo con el modelo de Carreau-Yasuda. Posteriormente se ha aplicado la ecuación de Andrade a datos obtenidos a una velocidad de cizalla y una concentración dada obteniéndose la energía de activación en cada caso. Los valores obtenidos de energía de activación se han ajustado con la velocidad de cizalla, de acuerdo con la Teoría cinética de Eyring para líquidos a la ecuación:

$$E_a = E_0 e^{-k\dot{\gamma}^m}$$

El comportamiento reológico está determinado por el tipo de estructura micelar o cristalina existente en la mezcla o disolución tensioactivo-agua. La longitud de la cadena alquílica, el tipo y tamaño del grupo polar, y el balance hidrófilo/lipófilo (HLB) son determinantes de las estructuras micelares y las fases presentes en las disoluciones de tensioactivo-agua. A su vez, el comportamiento fásico depende de la temperatura y la concentración.

# **I. INTRODUCCIÓN**



## I.1. LOS PRODUCTOS SURFACTANTES

Los productos surfactantes, también denominados tensioactivos, son sustancias compuestas por moléculas anfifílicas. La palabra recoge el significado de las raíces griegas *anfi* que significa doble y *filos* que significa atracción o afinidad. Estas moléculas poseen un grupo hidrofílico –atracción por el agua– enlazado a un grupo hidrofóbico –repulsión al agua–. Así, en general, la estructura química de una molécula tensioactiva tiene una zona polar, denominada hidrófila, y una zona apolar o de polaridad débil, denominada hidrófoba o lipofílica. A menudo el grupo hidrofóbico es denominado también lipofílico (atracción por la grasa). El grupo polar suele ser de menor longitud que el grupo apolar, aunque más voluminoso, por lo que se le llama grupo de cabeza. El grupo apolar está formado por una cadena carbonada de tipo alquílico o alquilbencénico, aunque dada la versatilidad de la química de carbono podemos encontrar cadenas insaturadas, ramificadas o que contengan otros átomos distintos del carbono o del hidrógeno.

La característica básica de los tensioactivos es su capacidad de modificar la tensión superficial de la superficie de los líquidos a los que se añaden. La doble afinidad de la molécula le obliga a migrar a la superficie del líquido dejando sumergido el grupo hidrófilo o el hidrófobo, en función de si el disolvente es polar o apolar. En el interior de la disolución, y para una concentración mínima de surfactante (concentración micelar crítica), las moléculas se agrupan en agregados denominados micelas. Este proceso espontáneo minimiza las fuerzas repulsivas entre el solvente y las moléculas de surfactante y maximiza las interacciones atractivas. Si el solvente es polar, tal como el agua, las moléculas de surfactante orientan su cadena apolar hacia el interior de la micela, quedando el grupo polar orientado hacia el exterior. La tendencia de los tensioactivos a situarse en las interfases tiene enorme importancia y un gran interés tanto en los procesos y estructuras biológicas como en procesos tecnológicos. Así, cuando en el medio líquido existe una fase acuosa y otra fase grasa u orgánica inmiscibles, al añadir un surfactante, las moléculas de éste se disponen intercaladas en la interfase entre el agua. De esta forma, se pueden obtener mezclas estables de especies químicas inmiscibles que forman emulsiones, soles, geles, cristales líquidos, vesículas y soluciones micelares con características fisicoquímicas específicas.

Hay que resaltar que no todas las moléculas anfífilas tienen propiedades tensioactivas, aunque sí todas las moléculas tensioactivas han de ser anfífilas. Las propiedades interfaciales intrínsecas de un tensioactivo están determinadas por su estructura, el tamaño de cada uno de sus grupos, y su balance hidrófilo/hidrófobo; este último determinado básicamente por la polaridad de su grupo de cabeza. Las moléculas de tensioactivo han de poseer una longitud mínima de cadena hidrófoba, normalmente superior al de ocho átomos de carbono enlazados, y su carácter hidrófilo no debe ser excesivo, lo que les permite formar agregados con moléculas de su misma especie. Atendiendo a su estructura y funcionalidad podemos definir un producto tensioactivo como aquel cuyas moléculas son anfífilas y tiene actividad interfacial y capacidad de formar agregados micelares.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas, las sustancias surfactantes pueden usarse como detergentes, emulsionantes, espesantes o viscosantes, espumantes o antiespumantes, humectantes, estabilizantes, encapsulantes y lubricantes entre otras muchas aplicaciones. Por otro lado, estos productos tienen capacidad para modificar el modo de fluencia de las disoluciones y mezclas en las que participan, confiriéndoles diferentes tipos de comportamiento viscoso. Por ello, las industrias de los productos de limpieza y detergencia, la cosmética, la farmacología, la fabricación de productos textiles, de lubricantes, de recubrimientos de superficie, tales como pinturas y barnices, y la industria alimentaria han utilizado y mostrado tradicionalmente un fuerte interés tecnológico por sus propiedades y aplicaciones, (**Schlösser, K. 1988**). Las aplicaciones más novedosas se encuentran en los campos de la catálisis, los superconductores, los plásticos, la bioquímica de las membranas celulares y otras estructuras orgánicas (**Evans, D. & Wennerström, H. 1994.**)

En la naturaleza existen multitud de moléculas surfactantes implicadas en las estructuras y los procesos de la vida. Su función biológica es determinante en la conformación de las membranas de las células y de los órganos que contienen, el transporte de metabolitos y la actividad enzimática, por citar solo algunas funciones. En este sentido cabe destacar el descubrimiento reciente de surfactantes pulmonares, implicados en el intercambio de oxígeno y de dióxido de carbono, o el papel de los ácidos biliares con propiedades tensioactivas en la emulsión y digestión de la materia grasa. El conocimiento de estas funciones orgánicas permite diseñar productos

cosméticos o farmacéuticos en los que las moléculas surfactantes actúen del mismo modo a como lo hacen en los procesos de la vida en los que intervienen.

La combinación de diferentes tensioactivos produce, en general, efectos sinérgicos que mejoran la actividad o la propiedad deseada, así, es posible crear vesículas útiles como agentes de transporte de principios activos en aplicaciones de cuidado personal y médico (Schlösser, K. 1988; Hexal AG, 2006.)

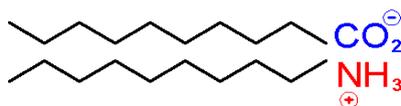
## I.2. TIPOS DE TENSIOACTIVOS

Desde el punto de vista de la carga eléctrica que pueda presentar el grupo de cabeza en disolución acuosa, los agentes tensioactivos se clasifican en cinco grupos: aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos y cataniónicos, **Tabla I.1.**

- *Tensioactivos aniónicos:* compuestos que poseen uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, generando iones orgánicos con carga negativa que son los responsables de su actividad superficial. Suelen contener grupos solubles como el sulfato o el sulfonato de sodio.
- *Tensioactivos catiónicos:* compuestos que poseen uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, generando iones orgánicos con carga positiva responsables de su actividad superficial. Suelen ser compuestos orgánicos con amonio cuaternario.
- *Tensioactivos no iónicos:* compuestos que no se disocian en disolución acuosa. Su solubilidad en medio acuoso se debe a la presencia de grupos funcionales, como el grupo hidroxilo, -OH, capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. En esta familia se agrupan los alcoholes grasos etoxilados y los alquil poliglucósidos objeto de esta tesis.
- *Tensioactivos anfotéricos:* poseen una estructura molecular con 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. El pH es el principal inductor de que se comporten como aniónicos (en condiciones de alcalinidad) o catiónicos (en condiciones de acidez). Para estos tensioactivos puede definirse un punto isoeléctrico cuando tienen igual carga negativa que positiva, en estas condiciones presentan una actividad superficial

mínima. En este grupo se encuentran los aminoácidos, las betainas y los fosfolípidos. Casi todos los surfactantes anfóteros contienen un grupo amonio o amino que se convierte en cuaternario en condiciones de acidez adquiriendo carga neta positiva.

- *Tensioactivos cataniónicos*: Están formados por la unión de un tensioactivo catiónico y otro aniónico que actúa como contra ión (**Figura I.1**). No tienen carga eléctrica neta pero disponen de un grupo polar formado por la unión del catión y del anión, ambos unidos a su respectiva cadena alquílica que contiene en torno a diez átomos de carbono. Presentan interesantes efectos sinérgicos, como la disminución de la concentración micelar crítica en relación a la de los tensioactivos aniónico y catiónico que los componen. Dadas sus peculiares características y sus propiedades diferenciadas están despertando un creciente interés (**Li & Kunieda, 2003**). Se utiliza el término de mezcla cataniónica cuando permanecen en el medio contraiones inorgánicos o cuando no están en condiciones de equimolaridad. La interacción eléctrica, y por tanto la distancia a la que se sitúe el anión del catión, depende de la salinidad del medio. En el caso de los tensioactivos anfóteros la distancia que separa al grupo aniónico del catiónico está determinada principalmente por sus características estructurales y el lugar de enlace de los grupos polares con el grupo apolar. Estos tensioactivos también se denominan “anfífilos de par iónico” (**Marques & al., 2003**).



**Figura I.1.** Estructura de un tensioactivo cataniónico

Teniendo en cuenta otros aspectos estructurales podemos referirnos a otros tipos de tensioactivos. Así, tenemos los *tensioactivos poliméricos* que se forman por asociación de estructuras poliméricas de tipo hidrófilo o lipófilo formando bloques o injertos (**Salager, 1993**). Estos tensioactivos se utilizan en procesos en los que están involucradas macromoléculas naturales como es el caso de la deshidratación del petróleo. Los polielectrolitos pueden tener estructura de injerto y, aunque no son estrictamente tensioactivos, son hidrosolubles o hidrodispersables por lo que tienen propiedades coloidales y se utilizan como agentes anti-redeposición o agentes viscosantes.

Tabla I.1. Principales tipos de tensioactivos

Tensioactivos aniónicos		Fórmula
		RCOOM
Sales de ácidos carboxílicos	Jabones	RCOONa
	Polialcoxicarboxilatos	R-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -OCH <sub>2</sub> COOH
	N-acil sarcosinatos	RCON(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> COONa
	N-acil-aminoácidos y/o péptidos	R-CO-NH-CHR'-COONa
Sales de ácidos sulfónicos	Alquil sulfonatos	RSO <sub>3</sub> M
	Alquilbenceno sulfonatos	R(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )SO <sub>3</sub> M
	Parafín sulfonatos	R-C(SO <sub>3</sub> Na)H-CH <sub>3</sub>
	α-Olefín sulfonatos	R-CH=CHSO <sub>3</sub> Na
	Naftalen sulfonatos	R-(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )-SO <sub>3</sub> Na
	Ésteres de ácidos grasos α-sulfonados	R-C(SO <sub>3</sub> Na)H-CO-OR'
	Alquil sulfosuccinatos	ROOC-C(SO <sub>3</sub> Na)H-CH <sub>2</sub> -COOR
	Alquil sulfosuccinamatos	NaO <sub>3</sub> S-(H)(CH-CO-NHRR')(CHCOOR'')
Ésteres de ácido sulfúrico	Alquil sulfatos	ROSO <sub>3</sub> M
	Alquil éter sulfatos	RO-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O) <sub>12</sub> SO <sub>3</sub> M
Alquifosfatos		R-CH <sub>2</sub> -PO <sub>4</sub> M
Aceites y grasas minerales sulfatadas		Variada

Tabla I.1 continuación. Principales tipos de tensioactivos

Tensioactivos catiónicos		Fórmula
Aminas grasas y sus sales	Monoaminas alifáticas	$RNR'R''$
	Diaminas alifáticas	$RR'R''NHX$
	Poliaminas alifáticas	$RNH(CH_2)_nNH_2$
Aminas grasas etoxiladas		$RN([CH_2-CH_{20}]_mH)[CH_2-CH_{20}]_nH$
Sales de amonio cuaternario		$RN([CH_3)_2-R'X$
Sales del alquil-piridino		$[R-N^+(C_6H_5)]X^-$
Imidazolinias catiónicas		$OH-R-Imidazolina-R$

Tensioactivos no iónicos		Fórmula
Alcoholes grasos etoxilados		$R-(CH_2)_m-O-(CH_2CH_2O)_nH$
Alquilpoliglucósidos		$RO-[C_5H_3O(OH)_2(CH_2OH)-O]_nH$
Alquilfenoles etoxilados		$R-(C_6H_4)-O-(CH_2CH_2-O)_nH$
Ésteres de ácidos grasos etoxilados		$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$
Alcanolamidas grasas		$RCON(R'-OH)(R''-OH)$
	Dietanolamida	$RCON(CH_2CH_2OH)_2$
Ésteres de sorbitano		$Sorbitol-O-CO-R$
Copolímeros óxido etileno/propileno		$H(OCH_2CH_2)_mO(CH_2C(CH_3)HO)_n(CH_2CH_2O)_mH$
Óxidos de amina		$R-N(CH_3)(CH_3)-O$

Otro grupo de surfactantes son los *tensioactivos siliconados*. Se forman introduciendo grupos siliconados en la molécula de tensioactivo. De este modo se aumenta el carácter hidrófobo, lo que permite disminuir la longitud de la cadena hidrocarbonada, en consecuencia se puede fabricar una “cola lipofílica” mas corta que la de su equivalente hidrocarbonado. Se usan en farmacología como agentes antilflatulentos ya que rebajan la tensión superficial de las burbujas de gas que se adhieren a la mucosa gastrointestinal. Por otro lado, son totalmente inertes desde el punto de vista biológico.

Cuando se sintetizan cadenas hidrocarbonadas en las que se han sustituido átomos de hidrógeno por átomos de fluor, se obtienen los denominados tensioactivos fluorados, pertenecen a la familia de los fluorocarbonados. Estos compuestos presentan propiedades térmicas y mecánicas extraordinarias, es el caso del politetrafluoroetileno denominado comúnmente TEFLON<sup>®</sup>. La introducción de hidrocarburos perfluorados en las partes lipofílicas aumenta el carácter hidrófobo y disminuye la reactividad química. Estos tensioactivos debido a su precio se utilizan en aplicaciones muy concretas como en las espumas para la extinción de incendios, donde su resistencia térmica y su fuerte carácter hidrófobo les permite actuar como aditivos específicos para controlar y extinguir incendios de líquidos inflamables no polares, como los hidrocarburos, con los que forma un sello acuoso, o polares miscibles en agua, como los alcoholes y las cetonas entre otros, con los que forma una película polimérica.

Los tensioactivos actuales proceden en su mayoría de fuentes petroquímicas, sin embargo, razones de carácter biotecnológico y medioambiental han aumentado recientemente el interés por los surfactantes de origen natural procedentes de fuentes renovables como aceites de origen animal o vegetal, o biosintetizados por microorganismos, los denominados *biosurfactantes*, (Deleu, M. 2004).

### **I.3. SURFACTANTES DE ORIGEN NATURAL**

Cuando la fuente o materia prima utilizada para la fabricación u obtención del tensioactivo es renovable de origen natural hablamos de *surfactantes* o *tensioactivos naturales*. El interés de los surfactantes naturales radica en dos aspectos, su utilidad para la investigación básica de tensioactivos y su cada vez mas amplio rango de aplicaciones. En cuanto a la investigación básica, el conocimiento de los surfactantes naturales y sus propiedades físico-químicas contribuye a conocer mejor los procesos biológicos y los aspectos medioambientales en los que las sustancias tensioactivas naturales están implicadas. Ejemplos recientes son los estudios sobre la superficie activa de surfactantes pulmonares, sobre los mecanismos de adhesión de surfactantes bacterianos sobre superficies minerales y sobre la formación de vesículas como microrreactores químicos. Y en cuanto a sus aplicaciones, la búsqueda de productos mas respetuosos con el medio ambiente y con mayor biodegradabilidad está impulsando la sustitución de surfactantes sintéticos tradicionales por otros procedentes de materias primas naturales.

Los alquilpoliglucósidos son un claro ejemplo de esto último; están contribuyendo al desarrollo de nuevas generaciones de detergentes de baja toxicidad y mejor biodegradabilidad, a pesar de que su precio aún es superior al de los tradicionales etoxilados o los alquilbenceno sulfonatos.

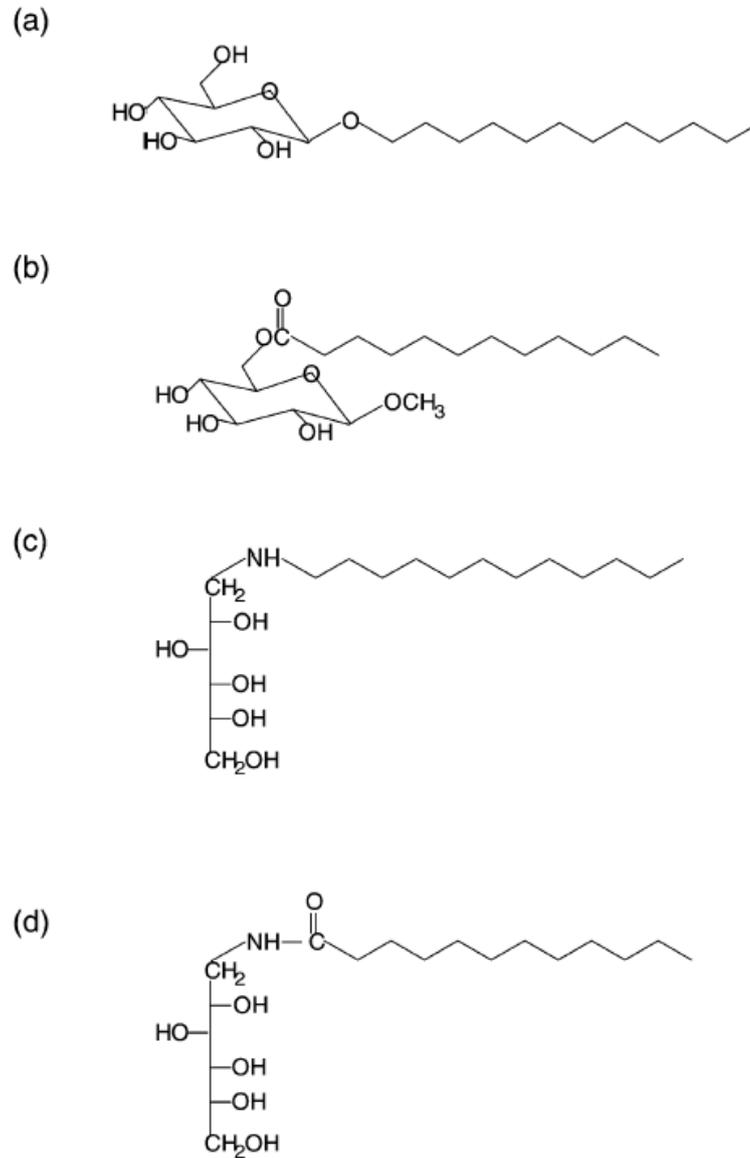
La expresión “*surfactante natural*” es necesario acotarla. En términos estrictos se puede considerar que un surfactante natural es aquel que proviene de una fuente natural renovable sin que haya sido sometido a síntesis química, o modificado por un tratamiento posterior a su extracción. Esto se aplicaría a todas aquellas sustancias tensioactivas procedentes de animales o plantas en cuyos procesos biológicos tengan un papel similar al de sus aplicaciones técnicas. Por su alto coste solo se conocen unas pocas aplicaciones técnicas de sustancias que cumplan con esta definición. Un ejemplo de ello es la lecitina obtenida a partir de semilla de soja o de yema de huevo.

Una definición mas amplia establece que los surfactantes naturales son todos aquellos que proceden de fuentes naturales renovables. Esto puede implicar a las dos partes de la molécula, tanto la hidrofílica como la hidrofóbica, o bien solo a una de ellas. Esta definición incluiría, por ejemplo, a los alquilpoliglucósidos derivados de azúcares naturales y que contienen una cadena hidrófoba procedente de alcoholes grasos, sea este de procedencia natural o no. El aceite de coco y otros triglicéridos son los principales productos naturales utilizados para aportar la cadena lipofílica en la síntesis y fabricación de tensioactivos naturales con fines comerciales (**Von Rybinski, W., 2001**).

**Holmberg, K., 2001**, hace hincapié sobre tres categorías de surfactantes naturales: anfífilos producidos por levaduras y bacterias, anfífilos que contienen un grupo de cabeza polar de origen natural y anfífilos que contienen una cadena hidrófoba de origen natural. Los microorganismos producen surfactantes de alto y bajo peso molecular. Los azúcares y los aminoácidos son los ejemplos mas importantes de surfactantes con grupo de cabeza polar de origen natural. Las investigaciones se centran principalmente en los azúcares surfactantes de tres tipos: los alquilglucósidos, las alquilglucamidas y los ésteres de azúcares. Las cadenas grasas que suelen incorporar por síntesis química son ácidos grasos monoetanolamidas y esteroides etoxilados.

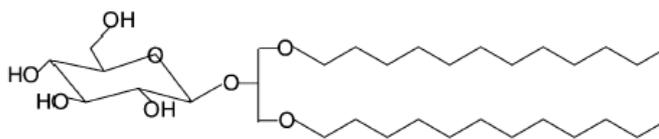
Los azúcares surfactantes no son simplemente una clase particular de surfactantes. Existen multitud de posibilidades diferentes de enlace entre el grupo de cabeza azúcar

hidrofílico y la cadena alquílica hidrofóbica. Las mas frecuentes se muestran en la **Figura I.2**. Además, el grupo hidrofílico puede estar formado por un número elevado de unidades de azúcar, en tanto que la parte hidrofóbica puede estar formada por una o mas cadenas.



**Figura I.2.** Ejemplos de los enlaces mas frecuentes entre el grupo hidrofílico y la fracción hidrofóbica en azúcares surfactantes: (a) enlace éter, dodecil  $\beta$ -D-glucósido; (b) enlace éster,  $\beta$ -metil-6-O-dodecanoil-D-glucosido; (c) enlace amino, N-dodecil-glucamina; (d) enlace amida, dodecil-glucamida (N-dodecanoil-glucamina).

Los azúcares surfactantes con dos o mas cadenas son los llamados glicolípidos, un ejemplo de ellos, con un grupo glicerol como enlace, se muestra en la **Figura I.3**.



**Figura I.3.** Ejemplo de un glicolípido: 1,3-di-O-dodecil-2-O- $\beta$ -D-glucosil-glicerol.

Es importante el estudio de las propiedades fisicoquímicas de azúcares surfactantes sencillos ( $C_mG_n$ ), que forman sistemas menos complejos, antes de acometer el de sistemas de glicolípidos mas complejos. Además de su procedencia renovable, el interés por los azúcares surfactantes está motivado por el hecho de que sus aplicaciones entran dentro de una multitud de campos. Otra característica que los hace interesantes es el hecho de la relativa insensibilidad térmica de sus propiedades fisicoquímicas. Esto deriva de la fuerza de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del azúcar y el agua, lo que evita la deshidratación en un amplio rango de temperaturas durante los procesos experimentales. Desde este punto de vista, por comparación con otros surfactantes no iónicos conocidos como los alquil-polietilenglicol éteres ( $C_iE_j$ ), los cuales son muy sensibles a los cambios de temperatura, son mejores para sistemas que requieran estabilidad térmica de los parámetros físico-químicos. La sensibilidad a la temperatura es una desventaja para muchas aplicaciones, por lo que es un parámetro a tener en cuenta a la hora de seleccionar el surfactante adecuado, (**Stubenrauch C., 2001.**)

Los alquilglicósidos y los ácidos grasos glicosídicos tienen un gran interés para la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética. Los surfactantes naturales representan una buena materia prima para la síntesis química de estos glicósidos. En los últimos años se ha avanzado significativamente en la comprensión de las propiedades físico-químicas de los alquilglicósidos. Particularmente interesantes son los estudios sobre su comportamiento de fase, la interfase agua/grasa, las microemulsiones y la adsorción de los nuevos tipos de surfactantes en las superficies sólidas. Se han mostrado interesantes diferencias entre los alquilglicósidos y otros surfactantes no iónicos. La creciente importancia de las mezclas de los alquilglicósidos con otros surfactantes permite observar la influencia de electrolitos y surfactantes en las propiedades de los alquilglicósidos. Por otro lado, los surfactantes tipo “Gemini” son una nueva generación de sustancias que poseen mas de una cadena hidrófoba y mas de un grupo de cabeza.

Estos surfactantes están siendo usados en la industria de la detergencia por sus magníficas propiedades. Igualmente muestran eficacia para el cuidado de la piel, como agentes anti-HIV, en la protección medioambiental, como agentes antibacterianos, en encapsulados de metal-porfiracina, en la formación de vesículas, y en la construcción de materiales de alta porosidad que aportan nuevas perspectivas a la medicina y la farmacología.

La ventaja del uso de biosurfactantes como emulsionantes químicos, frente a los surfactantes de origen mineral, es que son más selectivos, son más eficientes para aumentar la biodisponibilidad de compuestos hidrofóbicos (lo que permite usarlos en procesos de biorremediación para eliminar contaminación medioambiental causada por hidrocarburos y otros productos orgánicos), son menos estables y más biodegradables.

#### **I.4. APLICACIONES DE LOS TENSIOACTIVOS**

Las propiedades físico-químicas señaladas confieren a los productos tensioactivos una gran versatilidad por lo que se utilizan en multitud de aplicaciones tales como productos farmacéuticos, formulaciones detergentes, operaciones con metales, flotación, alimentación, pinturas, barnices y otros recubrimientos de superficie, entre otras muchas.

A continuación, se exponen algunas de las aplicaciones más importantes.

##### **- Detergentes**

La detergencia es, al menos en cuanto a cantidad de producto implicado, la aplicación principal de los tensioactivos. Un detergente se define como aquel agente que es capaz de realizar una acción detergiva, es decir, que es capaz de lavar. El agua pura es un detergente, ya que por sí sola puede lavar, aún sin ser ella misma un tensioactivo. Los detergentes comerciales suelen ser mezclas complejas de tensioactivos con otros aditivos: álcalis, secuestrantes de iones, dispersantes, oxidantes, blanqueantes, colorantes, perfumes, cargas, etc. Todos estos componentes sirven para dos funciones fundamentales: dar estabilidad y estructura a la formulación y favorecer, en muchos casos, un efecto sinérgico en el proceso de limpieza, **Tabla I.2. (Davidsohn, A. S. y Milwidsky, B., 1987).**

Tabla I.2. Composición de algunos detergentes.

PRODUCTO	COMPOSICIÓN
Detergente textil lavadora	Tensioactivos aniónicos (LAS y FAS), jabones, álcalis, secuestrantes, dispersantes, blanqueantes basados en oxígeno, activadores, blanqueantes ópticos, enzimas, colorantes, perfume, cargas
Suavizante textil	Tensioactivos catiónicos, perfume, colorante
Lavavajillas manual	Tensioactivos aniónicos (LAS y LESS), tensioactivos no iónicos (Dietanolamida de coco), conservante, perfume, colorante
Limpiahogar	Tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, glicoles, secuestrantes, perfume, colorante
Limpia cristales	Alcoholes, tensioactivos aniónicos, perfume
Lavavajillas de máquina	Álcalis, secuestrantes, dispersantes, oxidantes, colorantes.

### - Higiene corporal

La higiene corporal es otra de las principales aplicaciones de los tensioactivos. Los más importantes son los productos para el baño y la ducha, geles fundamentalmente, y para el lavado del pelo como los champús. La diferencia entre un gel de baño y un champú es, en cuanto a sus constituyentes, prácticamente nula. Si hay alguna diferencia, ésta estriba en que a la hora de formular un champú se tiene especial cuidado en que el pelo no quede ni con exceso ni con defecto de electricidad estática (encrepado o demasiado “lamido”), ni produzca a la larga efectos rebote con aparición posible de exceso de grasa o incluso de caspa.

Los componentes principales son los tensioactivos aniónicos, fundamentalmente el lauril éter sulfato sódico o LESS y el lauril sulfato amónico. También se añaden tensioactivos no iónicos tipo dietanolamida de ácidos grasos de coco, para mejorar la espuma, la viscosidad y como reengrasante, o anfóteros como las alquil betaínas que eliminan el exceso de electricidad estática. Son importantes los perfumes, debiendo estar muy bien elegidos, y los colorantes, opacificantes y/o nacarantes, **Tabla I.3.**

**Tabla.I.3.** Composición tipo de un champú.

COMPONENTE			%
Tensioactivos no iónicos	Detergentes	Alquiletersulfatos (LESS 27-30%)	15-40
		Alquilsulfatos (FAS 40%)	5-15
Tensioactivos anfóteros	Antiestático	Betaínas (40%)	5-10
Tensioactivos no iónicos	Reengrasante / espesante	Etanolamidas (DEA coco)	0,5-3
	Reengrasante	Cocoato de glicerilo PEG-7	0-3
	Detergentes	Alquilpoliglucósidos	0-5
Siliconas	Peinabilidad		0-1
Polímeros cuaternarios	Suavizante	Poliquaternium (varios tipos)	0-3
NaCl	Espesante		1-3
Conservante			0,1-0,3
Perfume			0,5-10,0
Colorantes			c.s.p.
Nacarantes	Opacificante / avivante	Estearato de etilénglicol	0-3
Agua			c.s.p.

### - Cosméticos

Los cosméticos están formulados siempre con tensioactivos, independientemente del estado físico en que se presenten. Cuando se trata de productos de una sola fase suelen actuar como solubilizantes de los principios activos o bien como detergentes, y cuando se trata de productos emulsionados, tales como leches y cremas, cumplen la función de emulsionantes.

Recientemente, está desarrollándose la cosmética basada en liposomas y en microemulsiones. Estas últimas formas cosméticas se caracterizan por su elevada estabilidad, mejora en su aplicación y como buenos vehículos de principios activos.

### - Alimentaria

Los tensioactivos comestibles juegan un papel esencial en la industria alimentaria. Normalmente, se trabaja con lecitina, presente por ejemplo en la yema del huevo o en la soja, ciertas proteínas con propiedades tensioactivas o polímeros alimentarios. Sin duda alguna la emulsión más importante es la mayonesa, pero también se emplean emulgentes –esta es la función de los tensioactivos en esta industria– en cacao soluble, chocolates, cremas de chocolate, mejorantes de la panificación (panadería, bollería y pastelería), salsas con mostaza, margarinas y helados entre otros.

### **- Pinturas, lacas y tintes**

Los barnices son emulsiones de aceite o cera en agua, y se suelen emulsionar con tensioactivos no iónicos, siendo la fase oleosa aceites minerales, siliconas y /o ceras.

Una pintura en emulsión es un sistema constituido por un vehículo, la fase líquida, y pigmentos, que le dan color y opacidad a la superficie pintada. A esto hay que añadir un diluyente volátil que ayude a su aplicación y son necesarios tensioactivos. Son corrientes los jabones, tensioactivos etoxilados, gelatinas, derivados de la celulosa y los polímeros acrílicos.

### **- Agricultura**

Los tensioactivos también se emplean para formular productos fitosanitarios, bien como solubilizantes, bien como emulsionantes. Normalmente, los pulverizados agrícolas se venden en forma de concentrados emulsionables o “aceites solubles”. Tales concentrados están formados por una solución del agente tóxico en un disolvente orgánico, al que se añade un emulsionante soluble en aceite. Para su aplicación, se añade agua al concentrado y mediante ligera agitación se genera una emulsión. Debido a que estas emulsiones se pueden preparar en condiciones muy adversas, con aguas de muy variada dureza, es importante emplear tensioactivos insensibles a los iones calcio y magnesio. Los tensioactivos aniónicos hay que considerarlos con precaución, siendo preferibles los no iónicos. La emulsión resultante debe mantenerse intacta en el depósito de pulverización, pero debe romperse casi instantáneamente en contacto con las hojas al pulverizarse. Si la emulsión no se rompe, gran parte del material gotea y no es efectivo para el fin propuesto.

### **- Farmacia**

Muchas de las formas cosméticas se aplican también en farmacología. Los fármacos pueden emplear vehículos como cremas o pomadas, o pueden ser mezclas autoemulsionables. Una de las aplicaciones más usuales emplea inyecciones con el principio activo emulsionado. Con ello se consigue un efecto medicamentoso retardado, por lo que se pueden aplicar de una sola vez dosis mayores a intervalos de tiempo más espaciados.

Otra de las ventajas de los tensioactivos se encuentra en la formación de liposomas. Como se sabe, un liposoma es una estructura hueca que puede contener en

su interior un principio activo. Mientras la temperatura se mantenga por debajo de un valor determinado, la estructura es estable, pero una vez superado, se rompe y libera la sustancia activa. Además, los liposomas presentan una capacidad de penetración a través de membranas biológicas elevadísima, por lo que una crema o una pomada formulada con liposomas penetra muy profundamente a través de la piel y las mucosas, llegando incluso al torrente sanguíneo.

#### **- Petróleo y derivados**

Las emulsiones de betún asfáltico tienen gran aplicación en campos donde el requisito principal es la producción de superficies repelentes al agua. Así, las emulsiones de betún asfáltico se emplean principalmente en la construcción de carreteras (mezcladas con arena), aunque también en tejados y suelos, para impregnación de papel y tejidos, aislamiento eléctrico y de calor, y como aglomerante de otros materiales aislantes, como corcho o amianto. Se emplean también como aglomerantes para briquetas de carbón y electrodos de carbono.

Como emulsionantes pueden emplearse tensioactivos catiónicos, ya que las partículas de la emulsión positivas interactúan con las cargas negativas de los áridos. También se emplean jabones, generados “in situ” por acción de álcalis sobre los ácidos nafténicos del betún, o bien tensioactivos no iónicos.

#### **- Plásticos y gomas**

La realización de reacciones de polimerización en emulsión presenta numerosas ventajas. El calor de la reacción se disipa rápidamente en la fase acuosa y, dado que la viscosidad aumenta menos, la agitación se lleva a cabo de forma más eficaz. Además, los catalizadores suelen ser solubles en agua, por lo que se mejora su efectividad y las polimerizaciones se pueden llevar a cabo a temperaturas inferiores (ahorro energético y ganancia en seguridad). Por último, en muchos casos se desea que el producto final sea una dispersión del polímero en agua, lo que se consigue con una reacción en emulsión. Los tensioactivos empleados suelen ser jabones si la reacción es a pH alcalino, aunque también pueden usarse emulsionantes catiónicos y no iónicos. Recientemente se están llevando a cabo polimerizaciones en medios microemulsionados, lo que añade algunas ventajas.

### **- Curtidos**

Tras el curtido de cueros y pieles, es imprescindible incorporar alguna cantidad de grasa o aceite para mejorar la ductilidad y el tacto. Esta incorporación puede llevarse a cabo directamente, proceso denominado “relleno” o “aceitado”, pero es mejor hacerlo en sistemas emulsionados. Los tensioactivos que se emplean son los aceites sulfonatos, lecitina, sulfatos de alcoholes grasos y sales cuaternarias de amonio. Dependiendo del tamaño de partícula de las emulsiones grasas, la penetración en el cuero será mayor o menor y el resultado en el ablandamiento será también más o menos intenso.

### **- Minería**

La separación de mena y ganga puede realizarse mediante pulverización del mineral y su posterior tratamiento en un baño tensioactivado. Normalmente la mena es más densa que la ganga, por lo que si hacemos burbujear aire sobre un sistema formado por mena, ganga y solución acuosa de tensioactivos, conseguimos formar una cantidad elevada de espuma que sobrenadará. La espuma arrastra a la ganga menos pesada y en el fondo se deposita por sedimentación la mena. Los tensioactivos más corrientemente empleado son las sales alcalinas del ácido dodecil benceno sulfónico (LAS), aunque pueden usarse otros tensioactivos con la condición de que sean suficientemente espumantes.

### **- Papelera**

Los tensioactivos se aplican en la industria papelera como agentes humectantes de pulpa, para la eliminación de espumas, la emulsión de ceras y en procesos de reutilización de papel. Los mas comunes en esta industria son los ésteres de poliglicoles, alcoholes grasos etoxilados, polipropilén-glicoles, aminas polietoxiladas, nonilfenoles polietoxilados.

### **- Textiles**

Los productos tensioactivos mas usados en la fabricación y procesamiento de textiles son los alquilbenceno sulfonatos, nonilfenoles polietoxilados, sales de amonio cuaternario, aceites naturales polietoxilados, alcoholes grasos poletoxilados, ésteres de poliglicol y ésteres sulfonados. Se utilizan como suavizantes y lubricantes, autoemulsionantes y como jabones de limpieza en seco.

En la **Tabla I.4** se muestran los diferentes campos de aplicación industrial y los tensioactivos mas utilizados (**García, J., 1986**).

**Tabla I.4.** Campos de aplicación de los tensioactivos en la industria.

<b>TIPO DE INDUSTRIA/TENSIOACTIVOS</b>	<b>CAMPOS DE APLICACIÓN</b>
<b>ALIMENTARIA</b> Acilgliceroles Esteres de sorbitano Copolímeros de óxido de etileno-propileno, Alquilsulfatos, Esteres de poliglicol	Emulsionantes
	Humectantes
	Antiespumantes
	Limpieza de instalaciones
<b>CURTIDOS</b> Nonilfenoles polietoxilados Alcoholes grasos polietoxilados Monoésteres de ácidos grasos sulfatados Alquilsulfatos Alquilnaftalensulfonatos, Lignin-sulfonatos, Aceites saturados	Humectación/penetración
	Desengrase
	Curtición
	Tintura
	Engrase
	Pastas de pigmento
<b>PINTURAS, LACAS Y TINTES</b> Condensados de naftalensulfonato y formaldehído Alquilsulfato, Dialquilsulfosuccinato sódico, Alcoholes grasos polietoxilados, Aminas polietoxiladas	Dispersión de pigmentos
	Modificadores de fluidez
	Emulsionantes de resinas
<b>AGRICULTURA</b> Alquilbenceno sulfonatos Esteres fosfatados, Poliglicoles, Aceites sulfatados	Emulsificación de plaguicidas y herbicidas
	Humectación y dispersión
	Emulsiones oleosas
<b>COSMÉTICA</b> Esteres de poliglicol Óxidos de amina Alcoholes grasos polietoxilados Alquilpoliéter sulfatos, Alcanolamidas, Alquilbetainas, Dialquilsulfosuccinatos	Emulsiones de cremas cosméticas
	Champúes, geles
	Jabones de tocador
	Solubilizante de perfumes
	Emulsionantes para aceites esenciales
<b>DETERGENTES</b> Alquilbenceno sulfonatos Olefin-silfonatos Parafin-sulfonatos Sulfatos de alcoholes grasos polietoxilados Alquil polieter sulfatos Oxidos de amina, Alquilfenoles polietoxilados, Alcanolamidas, Sulfonatos de ácidos grasos, Sales de aminio cuaternario	Detergentes en polvo
	Detergentes líquidos
	Estabilizadores de espuma
	Productos limpieza de superficies duras
	Sanitarios
	Productos lavavajillas
	Limpiadores de alfombras y tapicerías
	Agentes humectantes de la pulpa de papel
<b>PAPELERA</b> Esteres de poliglicoles Alcoholes grasos polietoxilados Polipropilen-glicoles, Aminas polietoxiladas, Nonilfenoles polietoxilados	Eliminación de espuma de la pulpa
	Emulsionantes de ceras
	Reutilización del papel
	Agentes humectantes de la pulpa de papel
<b>PETRÓLEO Y DERIVADOS, ESTERES DE POLIGLICOL</b> Alquilpoliéter sulfatos Lignino-sulfonatos Alcanolamidas Imidazolin, Poliglicoles, Ésteres sulfonados, Alquilbenceno sulfonatos	Solubilizantes del agua e inhibidores de corrosión
	Ruptura de emulsiones
	Dispersantes
	Recuperación del petróleo
	Eliminación de mareas negras

Tabla I.4. Continuación . Campos de aplicación de los tensioactivos en la industria.

TIPO DE INDUSTRIA/TENSIOACTIVOS	CAMPOS DE APLICACIÓN
<b>PLÁSTICOS Y GOMAS</b> Alquilbenceno sulfonatos Alcoholes grasos polietoxilados Alquilsulfatos Copolímeros óxido de etileno-propileno Amidas polietoxiladas, Dialquilsulfosuccinato sódico, Sales de amonio cuaternario	Emulsionantes para la producción de emulsiones de polímeros
	Agentes antielectrostáticos
	Modificadores de viscosidad
	Controladores del olor
	Polimerización en emulsión
<b>TEXTILES</b> Alquilbenceno sulfonatos Sales de amonio cuaternario Aceites naturales polietoxilados, Alcoholes grasos polietoxilados, Esteres de poliglicol, Esteres sulfonados, Sulfonatos de petróleo	Detergentes y auxiliares de humectación
	Agentes antielectrostáticos
	Suavizantes y lubricantes
	Aceites autoemulsionables
	Jabones para limpieza en seco

## I.5. EVOLUCIÓN Y TENDENCIA DE LA UTILIZACIÓN DE TENSIOACTIVOS INDUSTRIALES

En los años cincuenta el jabón fue desplazado por los detergentes sintéticos. Las aguas duras con presencia de cationes metálicos como el calcio y el magnesio limitan las propiedades limpiadoras de los jabones al aparecer precipitados de sales. Estas sales producen cercos y manchas amarillas con el planchado o reducen el brillo de los cabellos lavados, por lo que los detergentes sintéticos comenzaron a ser preferidos por los consumidores, (Dorado, 1996). Los detergentes sintéticos forman compuestos solubles con los cationes metálicos disueltos en las aguas duras, evitando las deposiciones, por otro lado pueden actuar a menor temperatura consiguiendo mejores resultados que los jabones.

Actualmente, la demanda de tensioactivos está cubierta por menos de diez tipos de tensioactivos, siendo los alquilbenceno sulfonatos, (LABS), sulfatos de alcoholes grasos (FAS), los sulfatos éteres de alcoholes grasos (FAES), alcoholes grasos etoxilados (FAEO) y los jabones, los que ocupan las principales posiciones, **Tabla I.5**. Estos tensioactivos son utilizados en distintos segmentos del mercado para la fabricación de productos de consumo (detergentes y cosméticos) y para aplicaciones industriales (alimentos, textiles y pieles, plásticos, etc.), (Bailón, 2003.)

**Tabla I.5.** Evolución y perspectivas de distintos tensioactivos

<b>JABONES</b>	En 1994, el consumo mundial total fue de 4,5 millones Tm, 2 millones Tm se utilizó en detergentes, la principal demanda se concentró en Asia y Sudamérica, el resto 2,5 millones Tm en se dedicó la fabricación de jabón de tocador
<b>LABS, BABS</b> <i>Alquilbenceno sulfonatos</i>	Son los principales componentes de la industria de detergentes, aunque en Latinoamérica y Asia, está permitido el consumo de alquilbenceno sulfonatos de cadena ramificada, en la mayoría de los países se sustituyen, debido a que no son biodegradables, por los alquilbenceno sulfonatos de cadena lineal
<b>FAS</b> <i>Sulfatos de alcoholes grasos</i>	Los sulfatos de alcoholes grasos, aumentan en importancia, especialmente combinados como cosurfactantes en diferentes formulaciones, se espera que sustituyan a los jabones en Asia, lo que incrementaría su consumo y utilización en un futuro próximo
<b>FAES</b> <i>Etersulfatos de alcoholes grasos</i>	Están experimentando una velocidad de crecimiento media en los últimos años del 4,5 %, se utilizan fundamentalmente para la fabricación de detergentes líquidos, champús y geles de baño
<b>FAEO</b> <i>Alcoholes grasos etoxilados</i>	Experimentan un crecimiento medio anual del 4%, la razón fundamental es la sustitución de los alquilfenoles etoxilados por motivos ecológicos

Las principales materias primas para la producción de tensioactivos son aceites y grasas de origen animal y vegetal y el petróleo. Actualmente hay un exceso de producción, en relación a la demanda industrial, de alcoholes grasos y ácidos grasos que se obtiene a partir de fuentes naturales. La producción de glicerina, obtenida por hidrólisis de grasas, y utilizada en la fabricación de jabón es constante en el tiempo, excepto en los países asiáticos donde se experimenta un aumento de la demanda.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos, se obtienen exclusivamente a partir de alcoholes grasos naturales. El incremento en la utilización de tensioactivos como FAS, FAES y FAEO, obtenidos a partir de materias primas naturales, puede conducir a que sean los mas comercializados en el futuro.

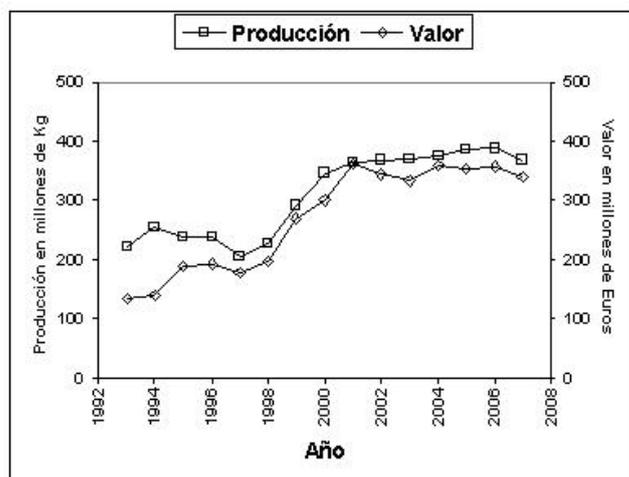
### **I.5.1 Consumo total de tensioactivos en el mercado español**

Los datos que se exponen a continuación se han tomado de la Encuesta Industrial de Productos hasta el año 2007 realizada por Instituto Nacional de Estadística (INE), y ponen de manifiesto la importancia económica de estas sustancias en el mercado español (INE 2008).

La evolución de la producción de tensioactivos (excluidos jabones) como materia prima entre los años 1993 a 2007, es la que se muestra en la **Figura I.4**. Pasa de un valor de 222 millones de kg en 1993 a 369 millones de kg en 2007, es decir, un incremento del 66% durante este periodo, aunque se observa un crecimiento mas suave desde el año 2000. No obstante, durante el periodo 1994 hasta 1997, el consumo

disminuyó hasta un valor de 207 millones de kg. Este descenso coyuntural corresponde exactamente con la crisis económica de esos años. Esto significa que el consumo de tensioactivos podría considerarse como un índice de la actividad industrial y económica de un país.

En la **Figura I.6** se muestra también el consumo expresado en millones de euros. La curva mantiene un perfil similar al del consumo expresado en peso, pero se observa en el periodo de recesión como se va acercando cada vez más a ella. Esto, evidentemente, indica que la recesión vino acompañada con una fuerte inflación en este mercado. El descenso en la producción de 2007 quizá anuncie el comienzo de una crisis económica.



**Figura I.4.** Producción y valor de mercado total de tensioactivos en España desde 1993 hasta 2007.

Si se descompone el mercado de los tensioactivos en aniónicos, catiónicos, no iónicos y otros, según informa el Instituto Nacional de Estadística, la evolución de cada uno de estos grupos es la que se muestra en la **Figura I.5**. Se destacan dos situaciones: la primera es el consumo oscilante de los tensioactivos aniónicos, muy sensible a los ciclos económicos, sin apenas incremento en valores absolutos durante toda la década. La segunda es que el resto de los tipos de tensioactivos aumenta claramente, presentando una mayor fortaleza los catiónicos que, en peso, superan ligeramente a los aniónicos en el año 2002 (en valor lo hacen mucho más). Es verdaderamente llamativa esta situación, si se tiene en cuenta que los tensioactivos aniónicos son la base de la mayor parte de los detergentes (textiles, lavavajillas manuales, limpiadores en general, geles de baño, champúes, etc.). En cambio, los catiónicos se aplican fundamentalmente en suavizantes, y pequeñas cantidades en desinfectantes y en champúes acondicionadores. En pocas palabras, se consume más tensioactivo para suavizar que

para lavar. Esto implica un problema medioambiental a tener en cuenta, ya que los tensioactivos catiónicos son los menos biodegradables, por lo que puede ser previsible de continuar la tendencia problemas medioambientales a medio y largo plazo.

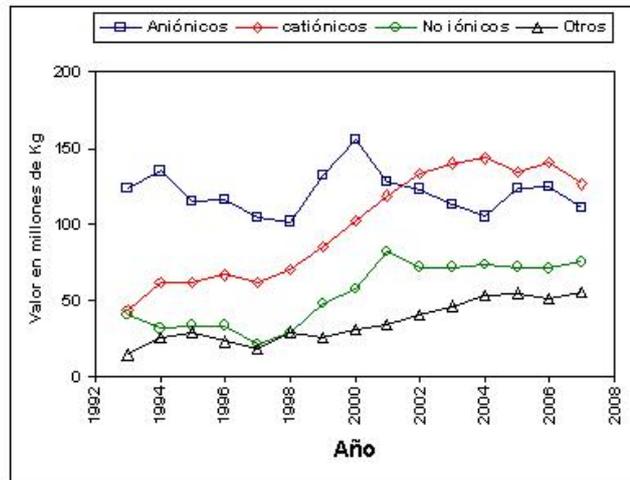


Figura I.5. Evolución de la producción de tensioactivos por categoría.

La evolución del valor de mercado de cada tipo de tensioactivo es la que se muestra en la **Figura I.6**. Aquí se aprecia el fuerte y continuado descenso de los aniónicos, que pierden mercado por término medio a razón de un 2.2 % anual. En cambio, los catiónicos incrementan de forma continuada un 1.5 % todos los años. Los no iónicos han mostrado dos tendencias en el periodo en estudio. En la primera mitad, durante la recesión, han disminuido en su cuota a razón de un 1.4 % anual, para luego incrementar a partir de 1998 a un ritmo de un 2.2 % cada año para luego disminuir aproximadamente en la misma proporción, esto puede ser debido precisamente a su sustitución por otros tipos de tensioactivos menos dañinos para el medioambiente.

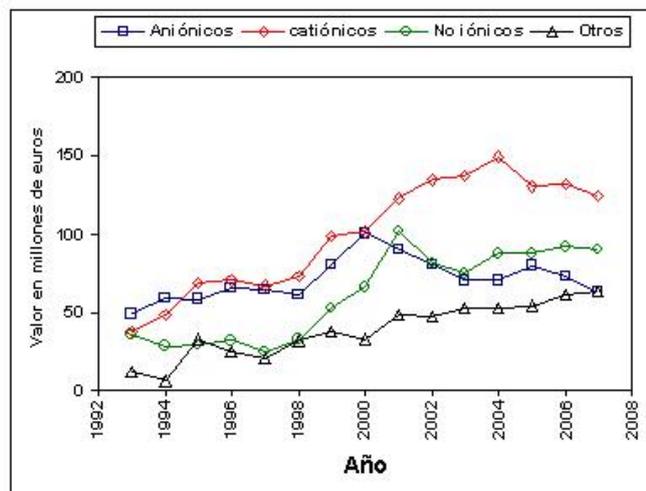


Figura I.6. Cuota de mercado por categoría de tensioactivo

En conclusión, el mercado de los tensioactivos, independientemente de los ciclos económicos coyunturales, ha crecido un 66% en peso en los últimos años. Muestran una mayor fortaleza los tensioactivos catiónicos, seguidos de los no iónicos, un debilitamiento por parte de los aniónicos y bastante estabilidad el resto.

## **I.6. IMPLICACIONES AMBIENTALES DEL USO DE TENSIOACTIVOS**

La calidad de las aguas puede verse afectada por el vertido de detergentes y jabones al medio. El aumento en su consumo doméstico e industrial es un factor que coadyuva negativamente en esta dirección aumentando el riesgo potencial de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas disminuyendo su calidad y poniendo en riesgo otras actividades humanas como la agricultura o contribuyendo a la pérdida de biodiversidad natural afectando gravemente a los ecosistemas.

La escala de producción mundial de detergentes es enorme y toda ella es arrojada al medio mediante los sistemas de canalización de aguas residuales, tanto domésticas como industriales, o por vertidos incontrolados. Esto implica una gran dispersión de los mismos en el entorno acuático. Por otro lado la gran variedad de tensioactivos de uso comercial (**Hollis, 1979; Ash, 2000**), mas de 1.500 en Estados Unidos, de los cuales son relativamente puros unos setecientos (**Myers, 1992**) y el resto son mezclas de ellos o composiciones isoméricas de un mismo agente de superficie, hace necesario el control de sus riesgos potenciales para el medio y consecuentemente el conocimiento de su biodegradabilidad y su toxicidad (ecotoxicidad).

Una vez usados, los tensioactivos se vierten directamente al medio acuático (sin tratamiento) o son tratados en estaciones depuradoras de aguas residuales junto con otros productos de desecho. Los problemas medioambientales que provoca un detergente industrial, como consecuencia de su presencia en las aguas, pueden resumirse en los siguientes:

1. Aumento del pH de las aguas residuales hasta valores superiores a 12.
2. Eutrofización de cauces receptores debido a los altos niveles de fósforo procedente del tripolifosfato, principal secuestrante de las formulaciones detergentes.
3. La sustitución de los fosfatos por otros secuestrantes como el NTA y el

EDTA no evita la eutrofización, provocando un problema añadido al solubilizar cationes pesados como el plomo y el mercurio, tóxicos y mutagénicos, integrándolos en el ciclo del agua.

4. Aumento de los niveles de cloro y de compuestos organoclorados de naturaleza dudosa y con potenciales efectos tóxico/carcinógenos.

5. Disminución del oxígeno disuelto en las aguas al estar implicado en la degradación de los compuestos orgánicos que forman el detergente, lo que puede conducir a condiciones anóxicas que afectan la vida de las especies que habitan el medio.

6. Efectos tóxicos sobre el metabolismo vivo de microorganismos y organismos superiores.

7. Influencia en la coagulación y sedimentación en plantas de depuración.

8. Contaminación de aguas subterráneas, aunque esto suele ser un indicador de otra contaminación de mayor importancia.

9. Producción de espuma en los ríos y en las estaciones depuradoras.

La primera evidencia de contaminación por detergentes no fue su efecto tóxico, sino la aparición de una gran cantidad de espuma en los cauces receptores. El impacto visual de la espuma degrada el valor paisajístico del medio. Además, las aguas procedentes de pozos localizados cerca de puntos de vertido producían espumas al salir por el grifo. De este modo las mismas características que les confieren su utilidad hacen de los tensioactivos un producto distorsionador del paisaje y de la calidad de las aguas de consumo. La propiedad espumante en los tensioactivos sintéticos es mucho mas evidente que la de los jabones (**Perales, 2001**). Para resolver estos problemas ambientales y técnicos es necesario conseguir tensioactivos y detergentes que cumplan su función eficazmente con menor agresividad, lo que implica actualmente un reto tecnológico de primer nivel, determinado tanto por la presión de los consumidores como por las normativas medioambientales cada vez mas rigurosas. Consecuentemente el desarrollo de nuevos procedimientos y maquinaria de aplicación y lavado es determinante (**Lechuga, M. 2005**).

### **I.6.1. Biodegradación**

Desde hace aproximadamente 40 años, el comportamiento de los contaminantes químicos en el medio ambiente es un tema crucial que afecta al desarrollo tecnológico, dada su incidencia sobre la salud humana y ambiental, la dinámica natural y la vida en los ecosistemas. El control y vigilancia de numerosos compuestos, entre ellos los tensioactivos, ha sido desarrollado con este fin (**Battersby, 1990**). La eliminación de estos productos en el medio acuático puede producirse mediante procesos abióticos como la absorción, la hidrólisis o la fotólisis, sin embargo, la eliminación total de la materia orgánica y su conversión a productos inorgánicos se debe a procesos de biodegradación microbiana (**Swisher, 1987**).

Resultado de las primeras observaciones de espuma en los ríos fue la determinación de su agente causante, el tetrapropileno benceno sulfonato sódico, tensioactivo muy utilizado en la formulación de los detergentes de los años 50 del pasado siglo. Debido a su estructura compleja y ramificada la acción biológica de las bacterias era muy limitada, no siendo biodegradable y conservando su carácter humectante y espumante. Este fue el motivo de la introducción de tensioactivos más biodegradables como el LAS, lo que se produjo en el plazo de una década y requirió de una importante inversión en investigación aplicada. No obstante el problema de las espumas no quedó del todo resuelto dada la multiplicidad de factores naturales que actúan y la influencia de otros productos de desecho de carácter proteínico. Por ello los alcoholes lineales más biodegradables han reemplazado a los alcoholes y alquifenoles de cadena altamente ramificada en la fabricación de polietoxilados no iónicos, alquilsulfatos y alquiltolueno para aplicaciones detergentes de uso doméstico.

Los tensioactivos pueden dividirse en “duros” y “blandos” según su velocidad y resistencia a la biodegradación. La biodegradación puede definirse como la “destrucción de un compuesto químico por la acción biológica de microorganismos vivos” (**Swisher, 1987**). Estos organismos vivos son principalmente bacterias capaces de alimentarse en su metabolismo de una gran variedad de compuestos orgánicos. Las bacterias se adaptan a distintos medios dado que tienen capacidad para revisar y modificar sus rutas metabólicas, debido a esta “aclimatación”, las bacterias pueden vivir y reproducirse en medios muy hostiles como la gasolina, el benceno o el fenol, considerados normalmente tóxicos.

A partir del concepto de biodegradación podemos deducir el de biodegradabilidad, y definirlo como “la susceptibilidad de una sustancia a la degradación biológica”. Para el caso de los tensioactivos podemos hablar de biodegradabilidad primaria, la cual representa una oxidación tal que haga desaparecer sus propiedades tensioactivas; biodegradabilidad final o mineralización, considerada como la destrucción total de la molécula para convertirla en CO<sub>2</sub>, sales inorgánicas y otros productos asociados al metabolismo de las bacterias. En la práctica la biodegradabilidad final se evalúa en sistemas aerobios con la medida del dióxido de carbono producido, el oxígeno consumido durante el proceso de biodegradación (demanda biológica de oxígeno, DBO) o mediante la medida de los niveles de carbono orgánico que permanecen en disolución durante el proceso de biodegradación.

Por otro lado podemos hablar de biodegradabilidad ambientalmente aceptable como aquella que hace que los metabolitos resultantes sean ambientalmente inocuos, es decir presentan una muy baja ecotoxicidad. La velocidad de biodegradación debe ser al menos igual a la que se puede producir en plantas de tratamiento o en la naturaleza de los cauces receptores. Numerosos trabajos muestran como, en el caso de los tensioactivos, la biodegradación conduce a tanto al aumento de la toxicidad como a su disminución (**Kimerle, 1977; Manzano, 1999**), lo cual es determinante a la hora de decidir si un tensioactivo posee una biodegradabilidad ambientalmente aceptable.

La OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) define los términos Biodegradabilidad fácil o rápida (Ready Biodegradability) o Biodegradabilidad intrínseca o inherente (Inherent Biodegradability). Estas dos expresiones hacen referencia a los compuestos que comienzan a biodegradarse inmediatamente al ponerlos en contacto con la población microbiana, o precisan de un periodo de aclimatación del metabolismo microbiano (horas, días o semanas).

### **I.6.2. Toxicidad**

El término toxicidad se limita estrictamente a los efectos tóxicos causados por los tensioactivos en el medio acuático. Hablamos, por tanto, de toxicidad acuática dejando al margen otros efectos como la irritación de la piel o la ingestión accidental. Existe una gran diferencia entre los ensayos de toxicidad llevados a cabo en el laboratorio y los que se realizan en el medio natural (ecotoxicidad), dado que en este último caso los

resultados están muy determinados por las variaciones de temperatura, oxígeno disuelto, pH, sólidos en suspensión, etc...

Se diferencian dos tipos de toxicidad, la toxicidad crónica y la toxicidad aguda. Los ensayos de toxicidad crónica determinan la concentración de una sustancia potencialmente tóxica, que causa algún efecto adverso durante una prolongada exposición a lo largo de la vida o ciclo biológico de una determinada especie. Las variables observadas son la mortalidad, el retraso en el crecimiento, la pérdida de peso, las deformaciones, el efecto sobre la reproducción, entre otras. Los ensayos suelen realizarse sobre peces, daphnias y algas.

La toxicidad aguda trata de determinar la concentración de un compuesto tensioactivo que produce un efecto adverso a corto plazo (entre 24 y 96 horas) en un grupo de organismos expuestos al mismo.

La evaluación de la toxicidad se realiza mediante correlaciones entre sucesivas dosis del compuesto tóxico y el efecto adverso producido. Las medidas comúnmente empleadas son la  $EC_{50}$  y la  $LC_{50}$ , definidas como la concentración del producto que inactiva o causa una mortalidad, respectivamente, del 50% de los organismos con los que se ensaya (Sánchez-Leal, 1995).

La bibliografía existente en torno a la toxicidad acuática de tensioactivos es abundante, aunque se observa poca unicidad de criterios por la gran variedad de especies empleadas y por las diversas condiciones en que se realizan los ensayos. No obstante, en algunos trabajos publicados se recogen, en forma de tablas, datos de toxicidad de productos tensioactivos y del resto de componentes de una formulación detergente.

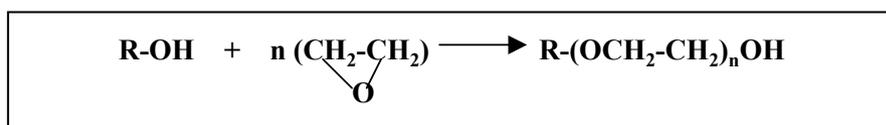
## **I.7. ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS Y ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS**

### **I.7.1. Alcoholes Grasos Etoxilados (AGE)**

Son tensioactivos no iónicos que se obtienen por reacción de alcoholes grasos con óxido de etileno o propileno por condensación, **Figura I.7**. Los alcoholes grasos son insolubles en agua y carecen de propiedades tensioactivas, al hacerlos reaccionar con polioxietileno aparecen moléculas anfifílicas con carácter tensioactivo solubles en agua. La solubilidad en agua se debe a la hidratación de la cadena etoxilada cuyos oxígenos

actúan como núcleos de iniciación y anclaje de cadenas de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno.

Los productos naturales normalmente utilizados como fuente de alcoholes grasos son el aceite de coco y de sebo, también pueden utilizarse alcoholes grasos de cadena lineal de origen sintético.



**Figura I.7.** Reacción de etoxilación del alcohol graso.

Las cadenas alquílicas suelen tener entre 8 y 18 átomos de carbono, en tanto que el tamaño del grupo hidrofílico viene determinado por el número de unidades de oxietileno, OE. Es necesario indicar que el valor de  $n$  representado en la **Figura I.7** indica el valor promedio de moles de óxido de etileno una vez finalizada la síntesis, aunque lo verdaderamente importante desde el punto de vista estructural será la proporción en la que se encuentren las distintas longitudes de cadena hidrófila en la mezcla. Como resultado del método de síntesis, aparece una mezcla compleja de oligómeros, cuya longitud media se encuentra entre 1 y 20 unidades OE, la proporción de cada oligómero en la mezcla generalmente adopta la forma de una distribución de Poisson (**Swisher, 1987; Pilc, 1987**), afectando a las propiedades físico-químicas, a la biodegradabilidad y a su aplicación final (**Ahel, 2000; Wang, 1993**).

Los AGE de uso comercial son igualmente mezclas complejas de homólogos con un número par de átomos de carbono de la cadena alquílica, entre 12 y 18, son los llamados alcoholes etoxilados oleoquímicos, los cuales representan un 40 % de la producción total de AGE. También se comercializan oxo-alcoholes etoxilados procedentes de olefinas lineales y de tetrapropileno. Los oxoalcoholes lineales son mezclas de alcoholes monoramificados con cadenas alquílicas de 11 a 15 carbonos, constituyendo estos el 60 % restante de la producción mundial, (**Marcomini, 2000**).

Una característica de estos tensioactivos es que sus disoluciones en agua se vuelven turbias cuando se calientan apareciendo un precipitado insoluble. El movimiento molecular a alta temperatura rompe los hidratos formados por enlaces de hidrógeno. La temperatura a la que aparece la turbidez, temperatura de enturbiamiento depende del grado de etoxilación. Estas sustancias presentan características líquidas o

sólidas a temperatura ambiente dependiendo de su grado de etoxilación.

Los AGE se usan como emulsionantes O/W (aceite-agua) o W/O (agua-aceite). La utilización de mezclas aumenta la capacidad para estabilizar emulsiones. Son útiles particularmente aquellos compuestos con mayor balance hidrófilo-lipófilo (HLB), que les permite solubilizar con facilidad fases orgánicas en un medio acuoso. Por otro lado, son buenos detergentes, aunque su baja capacidad para formar espumas los hace menos atractivos para su uso en geles y champús, lo que por otro lado los hace muy interesantes para aplicaciones donde la formación de espumas deba ser controlada. La dureza del agua les afecta poco en su actividad tensioactiva debido a su carácter no iónico.

En definitiva, las propiedades de estos tensioactivos dependen del balance hidrófilo–hidrofobo de su molécula; del peso molecular del radical hidrofóbico y del número de moles de óxido de etileno; cuantos mas moles de óxido de etileno tenga la molécula, mas carácter hidrofílico tendrá el tensioactivo correspondiente y más soluble será en agua.

La eliminación de los AGE de las aguas residuales se realiza mediante los habituales procesos biológicos de tratamiento, por oxidación con ozono, ozonización, (**Branmbilla, 1993**) o por adsorción en carbón activo. El proceso de degradación de los AGE se realiza por hidrólisis del enlace éter, seguido de la oxidación de las dos porciones resultantes.

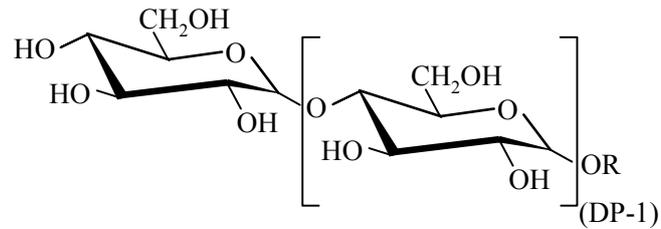
Los tensioactivos comerciales mas conocidos de este grupo son los FINDET de la casa japonesa KAO CORPORATION S.A.

### **I.7.2. Alquilpoliglucósidos (APG)**

Los alquilpoliglucósidos, APG, son tensioactivos no iónicos derivados de carbohidratos y de aceites vegetales a los que la comunidad científica le está prestando gran atención en la actualidad. Esto es debido a que, además de poseer interesantes propiedades interfaciales (**Nickel, 1992**), muestran excelentes propiedades ecológicas y toxicológicas (**Andree, 1991; Sánchez-Leal, 1997**). Por otro lado pueden obtenerse a partir de productos de origen natural renovable (**Von Rybinski & Hill, 1998**).

Emil Fischer, en 1893, sintetizó e identificó el primer alquilpoliglucósido, APG.

Sin embargo estos productos sólo tuvieron interés académico y no fueron utilizados de manera comercial, hasta que en los años 40-50 varias compañías desarrollaron los procesos comerciales para su fabricación. Fue en 1992 cuando se inauguró la primera planta por Henkel en EE.UU. cuya producción fue de 25.000 toneladas al año y en 1995 la segunda planta con igual capacidad por HENKEL KgaA en Alemania. La fórmula molecular de un alquilpoliglucósido se muestra en la **Figura I.8**.



**Figura I.8:** Fórmula molecular de alquil poliglucósidos.

La mejora del proceso de síntesis desarrollado por Fischer en 1893, basado en la catálisis ácida de glucosa con alcoholes ha permitido alcanzar una producción mundial de 80.000 toneladas (**Eichhorn, 1999**).

Las materias primas para la fabricación de APG son los alcoholes grasos y distintas fuentes de carbohidratos. Los alcoholes grasos se pueden obtener a partir de fuentes petroquímicas o de fuentes naturales renovables, tales como grasas y aceites; estos alcoholes grasos que proporcionan al APG la parte hidrofóbica de la molécula se obtienen después de la transesterificación y fraccionamiento de grasas y aceites, por hidrogenación posterior de los correspondientes ésteres metílicos de ácidos grasos. Dependiendo del tipo de aceite o grasa de partida la composición del APG es distinta. La parte hidrofílica la proporciona el correspondiente carbohidrato. En el proceso de producción se pueden utilizar como materias primas carbohidratos poliméricos o monoméricos, tales como glucosa, almidón, jarabes de glucosa con bajo contenido en dextrosa, entre otras.

La fórmula general de los APG suele representarse por  $C_xG_y$ , donde  $x$  representa el número de carbonos de la cadena alquílica e  $y$  el número de unidades de glucosa. La estructura formal es del tipo acetal con un grupo alquílico de entre 8 y 16 carbonos, y un grado de polimerización (número medio de unidades de glucosa por radical alquílico) superior a 1 y normalmente inferior a 2, entre 1.3 y 1.7.

Los APG comerciales son mezclas más o menos complejas de homólogos e

isómeros de los compuestos descritos. Las estructuras presentes se diferencian tanto en el número de unidades de glucosa como en la longitud de las cadenas alquílicas, e incluso pueden contener variedades isoméricas del tipo  $\alpha$  o  $\beta$ . Las características físico-químicas de la mezcla comercial depende de la proporción de la mezcla, aunque un factor determinante es el grado de polimerización del grupo hidrófilo de cabeza.

Se han desarrollado diferentes técnicas analíticas para la determinación de la composición y estructura de los APG, debido a su importancia para relacionar sus características estructurales y la composición con las propiedades físico-químicas correspondientes (Czichocki, 2002).

Los APG presentan un 100 % de biodegradación en los sistemas tradicionales, sin embargo en condiciones de degradación metanogénica (anaerobia o anóxica) los APG lineales se degradan en un 70 % y los ramificados presentan mayor resistencia a la biodegradación.

Las ventajas de los APG desde el punto de vista industrial, comercial y para la salud y el medioambiente se describen en la **Tabla I.6**.

**Tabla I.6.** Ventajas e inconvenientes de los APG

<b>CARACTERÍSTICAS POSITIVAS</b>
Pueden obtenerse a partir de materias primas renovables
Son los tensioactivos con mayor biodegradabilidad de todos los conocidos
Presentan excelentes propiedades interfaciales y de comportamiento de fase (Platz, 1995)
Su poder espumante es mejor que el de otros tensioactivos no iónicos
Son químicamente compatibles con todo tipo de sustancias y para todo el rango de pH
Poseen una excelente compatibilidad con la piel y las mucosas
Son aplicables en detergencia textil, de superficies y cosmética
Tienen una concentración micelar crítica muy baja
Presentan sinergismos con algunos tensioactivos aniónicos
<b>CARACTERÍSTICAS NEGATIVAS</b>
Actualmente su precio todavía es relativamente elevado

**Stubenrauch C. (2001)** realizó una revisión de los resultados de las últimas investigaciones en materia de azúcares surfactantes observando que su comportamiento respecto de otros surfactantes no iónicos, tales como los alcoholes grasos etoxilados, era diferente en algunos aspectos. Por ello, los azúcares surfactantes pueden ser complementarios de los AGE. Además, debido a sus destacadas propiedades ecológicas están jugando un papel importante en productos técnicos y en productos biotecnológicos de alta especificidad.

Un problema conocido en aplicaciones para obtener microemulsiones en productos técnicos es la baja eficiencia de estos surfactantes. Para microemulsiones con azúcares de cadena corta  $C_8G_1$ , es necesario al menos un 10 % en peso para solubilizar una cantidad igual de agua y grasa en una microemulsión de una fase y, aunque los APGs de grado técnico son ligeramente más eficientes, estas altas concentraciones no son aceptables para muchas aplicaciones. Recientemente se ha desarrollado una técnica que reduce en un factor de 10 la cantidad necesaria de surfactante mediante la adición de bloques de polímeros anfífilicos. La formulación de microemulsiones no tóxicas, eficientes y baratas con azúcares surfactantes es solo una cuestión de tiempo.

También debe mencionarse el desarrollo de microemulsiones basadas en azúcares surfactantes como microrreactores, y el fuerte efecto de los azúcares surfactantes sobre la formación de organogeles de lecitina.

En cuanto a las aplicaciones biotecnológicas, cabe mencionar el interés de los azúcares surfactantes en los sistemas de lipasas huésped/anfitrión en los que la actividad enzimática depende fuertemente de las propiedades de agregación del anfitrión micelar. El uso de micelas y microemulsiones como microrreactores biológicos con propiedades químicas ajustables es muy prometedor. Por otro lado, los azúcares surfactantes están siendo usados ampliamente para extraer y solubilizar lípidos mediante procesos enzimáticos. Uno de los problemas más importantes es que la mezcla surfactante-lípido no forme vesículas (liposomas). El conocimiento de las condiciones bajo las cuales pueden formarse las vesículas en ausencia de enzimas es el primer paso para entender y optimizar el proceso enzimático.

Algunos productos comerciales que pertenecen a este tipo de tensioactivos son los APG estudiados en este trabajo, GLUCOPÓN 215, 600 y 650, de la casa HENKEL-COGNIS, con un grado de polimerización de 1.1, 1.3 y 1.4, respectivamente.

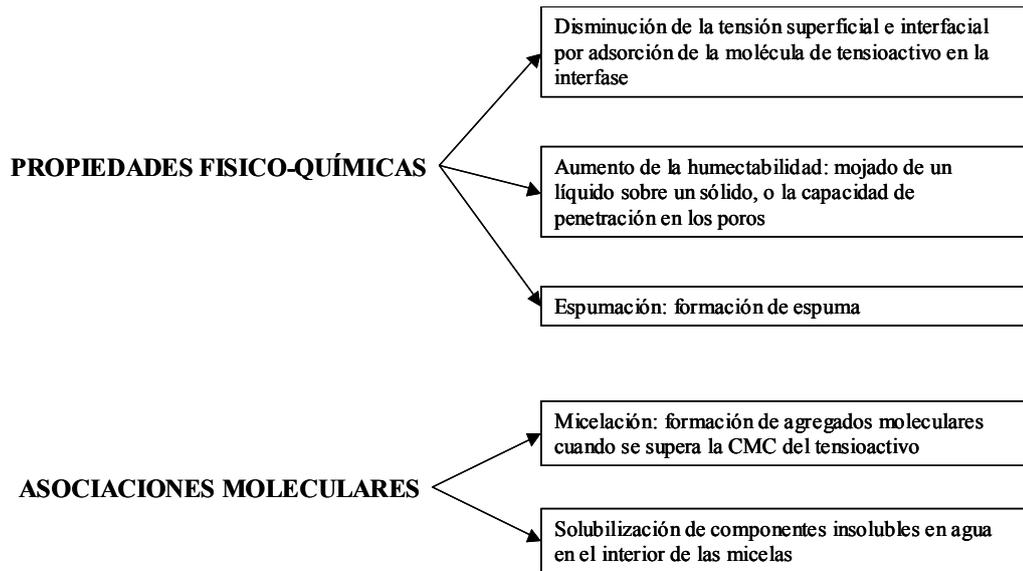
**Von Rybinski W. & al. (1998)** estudiaron la influencia del tipo de cosurfactante en microemulsiones de grasa y agua en las que se usaban APG como agentes emulsionantes hidrofílicos y un coemulsionante lipofílico. Cuando se usan AGE como surfactante no iónico solo se pueden obtener emulsiones estables en un pequeño rango de temperaturas. El uso de alquilpoliglucósidos como emulsionante muestra una débil dependencia de la temperatura. En este caso, la formación de microemulsiones depende de la relación entre los componentes hidrofílicos y los lipofílicos del sistema. Utilizaron los alquilpoliglucósidos C<sub>12-14</sub> y C<sub>8-10</sub>, y una serie de estereatos de alcoholes glicéridos y triglicéridos. Mediante medidas de conductividad, de turbidez, de viscosidad, de tensión interfacial y de dispersión de luz concluyeron que las emulsiones basadas en la combinación de APG/GMO (gliceril monooleato) como agentes emulsionantes forman microemulsiones transparentes muy estables con la temperatura en un amplio rango de concentraciones, al contrario que con el uso de otros sistemas coemulsionantes. El GMO es el mejor cosurfactante lipofílico para los APG. Esto depende posiblemente de que se produce un empaquetamiento óptimo entre las moléculas de APG y las del glicerol monooleato en la interfase.

## **I.8. PROPIEDADES DE LOS TENSIOACTIVOS**

La tensión superficial de un líquido puede definirse como el trabajo necesario por unidad de superficie para retirar las moléculas del líquido de dicha superficie.

Ya se ha indicado que los agentes tensioactivos tienen capacidad de modificar la tensión superficial de las disoluciones a las que se añaden y, a partir de una cierta concentración, de formar agregados moleculares llamados micelas. La modificación de la tensión superficial les confiere propiedades espumantes y humectantes, potencian la formación de espumas y mejoran la adherencia o mojado de un líquido sobre una superficie sólida. La formación de agregados moleculares por micelación ocurre a partir de la concentración micelar crítica, CMC. Esta propiedad permite utilizarlos para solubilizar componentes o moléculas insolubles en agua por introducirse los mismos en el interior de las micelas. (**Figura I.9.**)

*Formación de espumas:* la disminución de la tensión superficial entre un líquido y el aire hace que la superficie del líquido pueda deformarse con extrema facilidad y provocar la inclusión de burbujas de aire (**Hedreul, C. y Frens, G. 2001**).



**Figura I.9.** Propiedades de los agentes tensioactivos

*Formación de emulsiones, microemulsiones y liposomas*, cuando dos líquidos inmiscibles entre sí se encuentran en presencia de tensioactivos, uno de ellos, por efecto de la disminución drástica de la tensión interfacial, puede dividirse, mediante acción mecánica, en partículas de pequeño tamaño (del orden de algunas micras). Este sistema de dos fases dividido en pequeñas gotitas (fase dispersa) inmersas en otra fase (fase continua) se denomina emulsión. Se reconoce por su aspecto lechoso o cremoso. Es termodinámicamente inestable y con el tiempo termina separándose en sus dos fases originales (proceso de coalescencia). Cuando la fase dispersa está formada por una fase apolar y la continua es polar se dice que la emulsión es aceite en agua (O/W), y a la inversa, cuando la fase dispersa son gotitas de agua o una sustancia polar, se denomina emulsión agua en aceite (W/O).

Si la tensión interfacial es muy baja, pueden conseguirse sistemas dispersos con un tamaño de las gotas inferior a una micra. En este caso, el sistema es estable termodinámicamente y se denomina microemulsión. Su aspecto es translúcido o totalmente transparente y de viscosidad normalmente elevada. Las emulsiones y microemulsiones son de gran aplicación en cosmética, farmacia, tecnología de los alimentos, entre otras.

Los liposomas son estructuras complejas huecas, similares a una estructura celular, formadas artificialmente mediante un sistema agua, aceite y tensioactivo (intervienen sustancias como el colesterol, la fosfatidilcolina y la lecitina). Se caracterizan por poder transportar en su interior principios activos, y sobre todo por su capacidad de penetrar intactos a través de membranas biológicas y posteriormente liberar, una vez producida la penetración, ese principio activo. Los liposomas son muy apreciados en farmacia y cosmética (**Forgiarini, A. & al., 2002; Kunieda, H., 1998; Solans, C., 2001**).

*Solubilización*, si la cantidad de tensioactivo es suficientemente elevada, se pueden solubilizar de forma completa sustancias normalmente inmiscibles entre sí. En el tránsito, pueden formarse disoluciones verdaderas y aparecer estructuras complejas tipo coloide o gel. En perfumería, esta propiedad es fundamental para conseguir que los aceites aromáticos se estabilicen en los productos comerciales como perfumes, cosméticos, detergentes, e incluso plásticos, que requieren un carácter oloroso. (**Edwards, D. A., 1.994; Friberg, S. E. & al., 1999**).

*Detergencia*, los tensioactivos pueden evitar que las partículas de suciedad se adhieran a las superficies que “ensucian”, gracias a la modificación del equilibrio de tensiones interfaciales del sistema formado por el substrato (lo que está sucio), la suciedad y el baño de lavado en el que está disuelto el tensioactivo. Por esta razón, son el componente principal de los detergentes (**Drachev, G. Y., 1994; Prieto, N. E., 1996; Verma, S., 1998**).

*Transferencia de oxígeno y otros gases*, otro de los efectos más interesantes de los tensioactivos es la modificación de la transferencia de oxígeno, y en general de cualquier gas, a través de membranas. Dos son los sistemas que hay destacar por su relevancia. El primero es el caso de los pulmones; la transferencia de oxígeno sólo es posible por la presencia de los denominados tensioactivos pulmonares (**Hallman M. & al. 1982**).

Ciertas propiedades, tales como la tensión superficial, la tensión interfacial, la presión osmótica, la conductividad equivalente o la detergencia, presentan curvas especiales frente a la concentración de tensioactivo en disolución. En todos los casos hay una zona, más o menos estrecha de concentración en que la curva toma una forma singular (un mínimo, un máximo o un cambio brusco), **Figura I.10**. Esta concentración

coincide con la concentración micelar crítica (CMC) ya que se asocia a la formación de estructuras micelares, normalmente globulares.

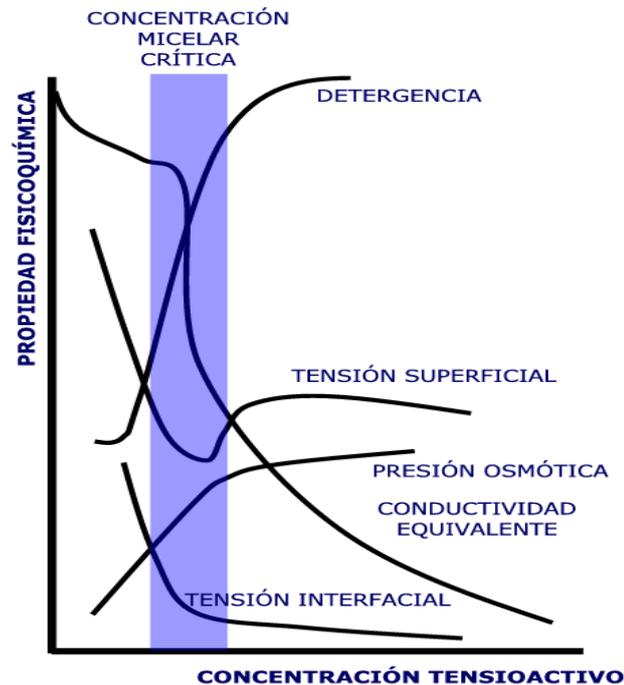


Figura I.10. Concentración Micelar Crítica.

La determinación de la CMC, así como la estructura interna de las micelas, que no siempre es globular, es de vital importancia en el estudio de los tensioactivos. Las técnicas van desde medidas de tensiones superficiales hasta métodos de difusión de luz como Rayos X o neutrones.

### I.8.1. Concentración micelar crítica

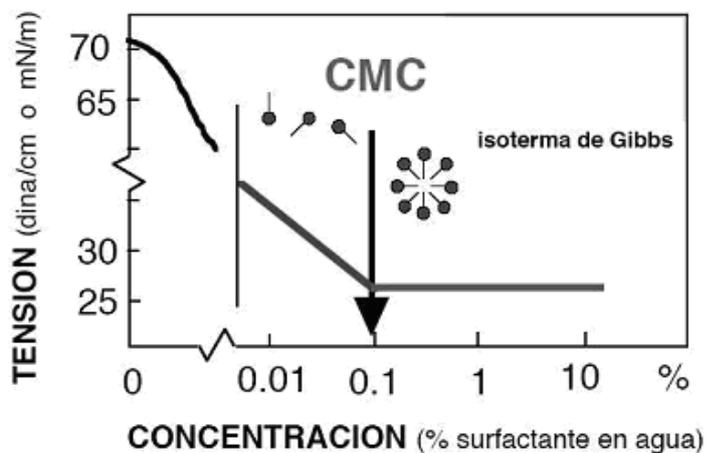
El proceso de micelación ocurre cuando la interfase de una fase acuosa se “satura” de moléculas de tensioactivo, a partir de esta concentración de “saturación” la adición de tensioactivo a la disolución provoca una solubilización por formación de agrupaciones de moléculas anfífilas a las que llamamos micelas. Este proceso implica que las interacciones entre las partes hidrófobas de la molécula cobren importancia respecto de las hidrófilas entre el tensioactivo y el agua. Una vez alcanzado este punto de “saturación” al que se llama Concentración Micelar Crítica (en adelante CMC), la tensión superficial de la disolución permanece constante. La CMC no tiene un valor exacto, sino que se corresponde con una zona de transición dentro de un cierto rango de concentración que puede variar en función de la especie tensioactiva en

cuestión y cuya amplitud aumenta cuando se mezclan moléculas tensioactivas diferentes entre sí. No obstante la CMC es una característica del tensioactivo en disolución acuosa a la cual se produce la formación de micelas por encima de una determinada temperatura (punto de Krafft).

Los valores de CMC recogidos en la bibliografía se corresponden con la concentración a partir de la cual comienza el proceso de micelación. Este proceso tiene características de equilibrio dinámico, por lo que existe un intercambio constante de monómeros entre la disolución y las micelas y viceversa.

Como se ve en la **Figura I.10**, la CMC se detecta por cambios en las propiedades físicas de las disoluciones acuosas tales como tensión superficial, presión osmótica, conductividad eléctrica o detergencia. Las curvas presentan una forma característica en la zona de CMC (un mínimo, un máximo o un cambio brusco). En la **Figura I.11** se muestra un ejemplo de determinación de CMC mediante medidas de tensión superficial observada.

La CMC oscila dependiendo de la molécula entre  $10^{-2}$  y  $10^{-4}$  mol/L. El tamaño micelar puede variar considerablemente, normalmente entre 2 y 100 nm, aunque pueden formarse agregados micelares de mayor tamaño que pueden alcanzar los 900 nm. La geometría y dimensiones de los agregados micelares depende de múltiples factores, siendo determinantes la estructura del tensioactivo, su concentración y el ambiente físico-químico, incluida la temperatura. De este modo, tenemos micelas con forma globular o esférica, tipo disco, tipo bastón o varilla, tipo gusano, y agregados que conforman vesículas y redes cristalinas líquidas cúbicas, hexagonales o laminares.



**Figura I.11.** Determinación de la CMC a partir de la variación de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo.

### **I.8.2. Temperatura de Krafft (tensioactivos iónicos)**

La temperatura o punto de Krafft es un valor característico de cada tensioactivo (Demarcq, 1946; Ogino & al. 1976; Spinolo & al., 1977; Ohta & al., 2003) y queda definido, según la definición de la IUPAC de 1997, como el punto de intersección entre las curvas de solubilidad y la de CMC, ambas dependientes de la temperatura.

Las variables de las que depende la CMC son las mismas de las que depende el punto de Krafft. Por ello, se observa que la temperatura de Krafft aumenta con la longitud del grupo lipofílico del tensioactivo. La dependencia del punto de Krafft con la adición de electrólitos es más difícil de interpretar, ya que estos afectan tanto a la CMC como a la curva de solubilidad. Si hay un aumento de solubilidad se puede llegar a la solubilización de las micelas, por el contrario, si la solubilidad disminuye, puede precipitar parte del tensioactivo.

### **I.8.3. Punto de turbidez de los tensioactivos no iónicos**

Cuando se calienta progresivamente una disolución de tensioactivo no iónico, llegado un punto de temperatura, se produce una transición del comportamiento de fase observable por la aparición de turbidez u opalescencia en la muestra. El punto de turbidez puede determinarse de un modo sencillo con una precisión de 1°C sin más que aumentar la temperatura de la muestra en un tubo de ensayo con una velocidad de 1 ó 2 °C/min y observar su transparencia comparándola con una muestra patrón.

Por encima del punto de turbidez aparecen gotas de una fase diferenciada que sedimentan separándose la disolución acuosa en dos fases, una de las cuales contiene al surfactante con una pequeña cantidad de agua.

El punto de turbidez es prácticamente independiente de la concentración de tensioactivo. Esto es debido a que con el aumento de la temperatura la parte hidrofílica de las moléculas de tensioactivo no iónico se va desolvatando progresivamente reduciendo la hidrofilia de las moléculas, la CMC disminuye y el número de agregación crece, aumentando el tamaño de las micelas, cuando se alcanza un tamaño del orden del centenar de angstroms la interacción con la luz produce la turbidez observada. El aumento posterior de la temperatura hace que los agregados micelares alcancen tamaños próximos a 1 µm cuyo peso es suficiente para que sedimenten por gravedad,

produciéndose la separación de fases.

El punto de turbidez se modifica por cualquier variable que favorezca o desfavorezca la formación de micelas. La adición de electrolitos disminuye las interacciones hidrofílicas con el agua, rebajando la CMC y por tanto disminuyendo la temperatura a la que se produce la separación entre fases.

El efecto es parecido cuando a la disolución acuosa se añade un soluto apolar, como un hidrocarburo. Las moléculas apolares se solubilizan en el interior de las micelas con una disminución de la energía libre y un aumento de su tamaño, lo que favorece la separación de la fase rica en tensioactivo.

#### **I.8.4. Agregación de tensioactivos**

A concentraciones muy bajas de tensioactivo tenemos una disolución molecular. Con el aumento de la concentración se alcanza la CMC y, por consiguiente, comienza la formación de micelas en un primer estadio en el que aparecen los fenómenos de autoagregación.

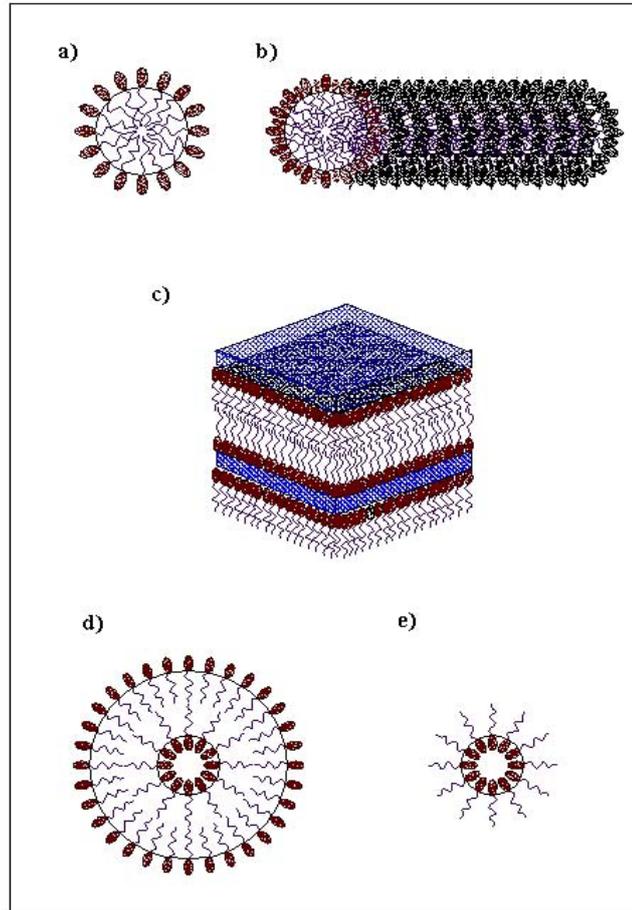
El tipo de micelas depende de la especie tensioactiva, de su estructura molecular y de la concentración. El tamaño de las micelas es variable según el caso y, en general, aumenta con la concentración en el medio acuoso. Las micelas pueden tener forma globular o esférica, tipo bastón, con forma de filamento, tipo gusano o con forma de disco o plato, por mencionar las formas más básicas. El incremento de la concentración puede conducir a la agregación ordenada de las micelas formando fases de cristal líquido hexagonal, cúbico, laminar o incluso formar en algunos casos fases vesiculares. Además de estas fases a concentraciones altas de tensioactivo pueden aparecer estructuras inversas en las que la parte hidrófoba se sitúa hacia el exterior. El tipo de agregación determina las propiedades macroscópicas de sus disoluciones. (**Figura I.12**).

#### **I.8.5. Parámetro de empaquetamiento**

La teoría del parámetro de empaquetamiento  $N$ , definido por la relación entre el volumen  $v$  de la cadena hidrofóbica del tensioactivo y el producto entre el área ocupada por la cabeza polar  $a$  y la longitud  $l$  de la cadena hidrofóbica del tensioactivo, fue introducida por **Israelachvili y Ninham en 1976, Figura I.13**. Esta teoría es útil para

ayudar a la comprensión de las formas en las que los tensioactivos se auto-agregan.

$$N = \frac{v}{a \cdot l} \quad [I.1]$$



**Figura I.12.** Algunos ejemplos de agregados de agentes tensioactivos en disolución: a) Micelas directas. b) Micela cilíndrica directa. c) Cristal líquido con estructura laminar. d) Vesícula. e) Micela inversa.

El valor de  $N$  es un indicador del tipo de estructura que las moléculas de tensioactivo tienden a formar en el proceso de agregación (**Figura I.13**). Si la forma de la molécula es cónica tenderá a formar micelas esféricas, con valores de  $N$  próximos a 0.33. Si la forma es parecida a la de un cono truncado las micelas serán cilíndricas y el valor de  $N$  estará entre 0.33 y 0.5. Cuando la molécula es cilíndrica el agregado mas favorable es una bicapa, con valor de  $N$  próximo a 1. Por último, las estructuras en forma de disco y de vesícula, los valores de  $N$  se encuentran entre 0.5 y 1. Si la molécula tensioactiva tiene forma de cono truncado con la parte hidrófoba mas voluminosa que la hidrófila, el valor de  $N$  es superior a 1 y podrían formarse micelas o estructuras inversas. La formación de vesículas es entonces posible cuando el tensioactivo tenga tendencia a formar bicapas y se den otras condiciones propias de la

especie tensioactiva y del medio en el que se encuentra, (Figura I.14).

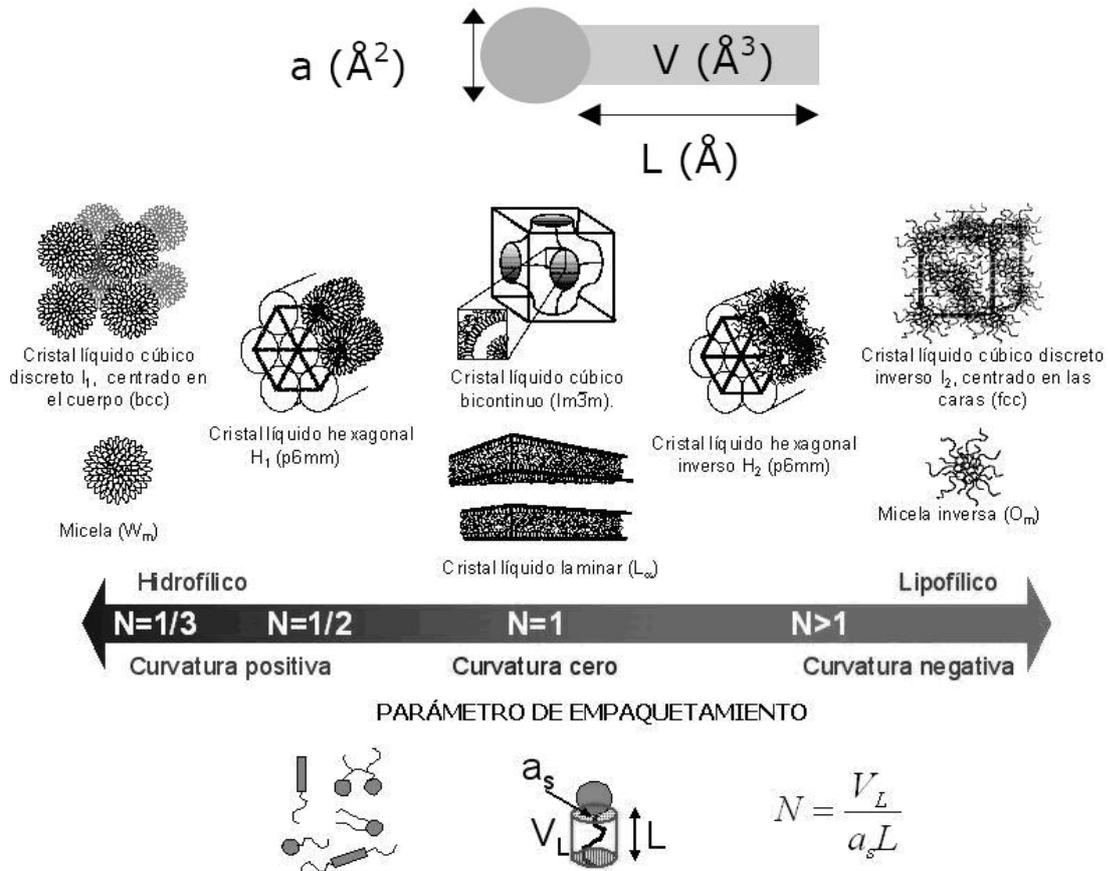


Figura I.13. Parámetro de empaquetamiento y su relación con diferentes estructuras de agregación.

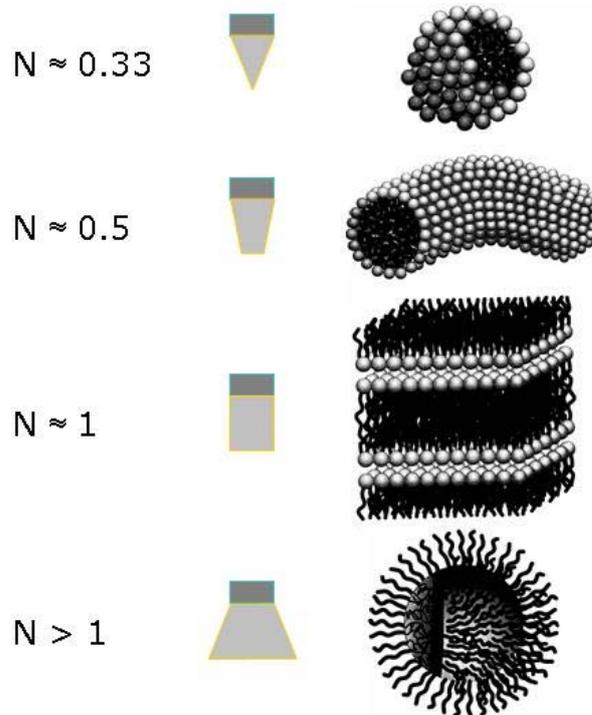


Figura I.14. Correlación entre la geometría de la molécula tensioactiva y la forma de la estructura de agregación.

La determinación del valor de  $N$  es complicada y hay que entenderlo solo como un indicador de tendencia debido al margen de error y a la intervención de otras variables ajenas a la forma molecular.

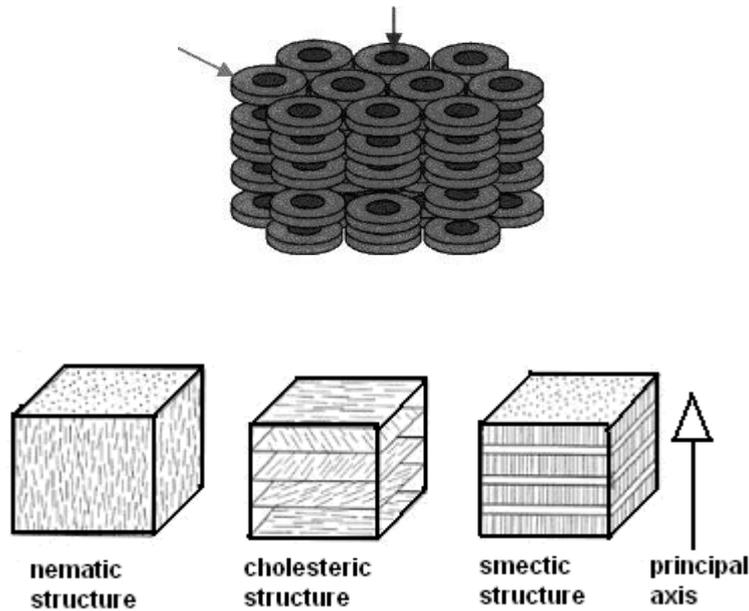
### **I.8.6. Cristales líquidos**

El cristal líquido, considerado el cuarto estado de agregación de la materia, muestra una semejanza con los líquidos en cuanto a su fluidez y un parecido con los cristales sólidos por su anisotropía. Las estructuras líquido cristalinas presentan un orden de una o dos dimensiones, no así en tres como los cristales sólidos, siendo este orden de largo alcance en relación al tamaño de la molécula. En la dimensión no ordenada es donde la movilidad es similar a la de un líquido. Puede decirse que los cristales líquidos presentan un orden orientacional pero no posicional, a las fases que presentan esta característica se les llama cristal líquido o mesofase. La ordenación no es nunca perfecta y solo ocurre a temperaturas moderadas, en las que la agitación térmica no es lo suficientemente intensa como para destruir la estructura líquido cristalina. Las distintas fases en las que puede presentarse un cristal líquido, conocidas como mesofases, se encuentran entre el punto de fusión y el punto de “clarificación”, en el cual aparece la isotropía óptica. Las moléculas o grupos atómicos que favorecen la formación de mesofases se conocen como grupos mesogénicos.

Según que sea la temperatura (y la presión) o la concentración la que induzca la aparición de la estructura líquido cristalina, los cristales líquidos pueden ser termótropos o liótropos, cuando ambas variables son determinantes para la formación de la mesofase tenemos los cristales líquido anfótropos. Los cristales termótropos son sistemas monocomponente. En los liótropos el mesomorfismo es consecuencia de la mezcla de determinadas sustancias, los cambios de fase tienen lugar a temperatura constante por variación de la composición de la mezcla. No obstante, las mesofases liotrópicas pueden presentar un cierto grado de termotropismo, los cambios de temperatura pueden modificar la composición de la mezcla y producir cambios de fase e incluso generar la aparición de alguna fase. En los sistemas multicomponente liotrópicos (p.e. tensioactivo-agua), las mesofases aparecen como consecuencia de las interacciones entre las especies mezcladas, sin embargo en los sistemas termotrópicos, las mesofases son determinadas por la estructura molecular de las especies que los forman, sin que sea

necesaria su mezcla. Los cristales termotrópicos pueden darse en sustancias sin carácter anfifílico. Los sistemas con tensioactivo forman principalmente mesofases del tipo cristal líquido liotrópico.

Atendiendo al tipo de molécula que constituye el cristal líquido tenemos cristales líquidos calamíticos (moléculas alargadas tipo bastón) o discóticos (tipo plato o disco). Las fases calamíticas se dividen en nemáticas, esmécticas y colestéricas (**Figura I.15**), que a su vez pueden clasificarse en estructuras secundarias (**Dörfler, 1994; Baum & al., 1970**). Estos fenómenos estructurales han sido discutidos en diferentes artículos (**Spinolo & al., 1982; Ferloni & al., 1981; Tracey & Radley, 1990; Sanesi & Franzosini, 1984**).



**Figura I.15.** Correlación entre la geometría de la molécula tensioactiva y la forma de la estructura de agregación.

### I.8.7. Diagramas de fases

Se define **fase** como la parte o zona homogénea de un sistema. Una sistema puede estar constituido por varias fases líquidas y/o sólidas, pero solo puede tener una fase gaseosa. Se define el **número de grados de libertad** de un sistema en equilibrio como el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar su estado intensivo, que implica la especificación de su estado termodinámico, independientemente del tamaño de sus fases.

La **regla de las fases** de Gibbs establece que:

$$L = C - F + 2 \quad [I.2]$$

donde L es el número de grados de libertad o variables independientes, C el número de componentes y F el número de fases presentes en el sistema (**Ficini & al., 1973; Levine, 1996**).

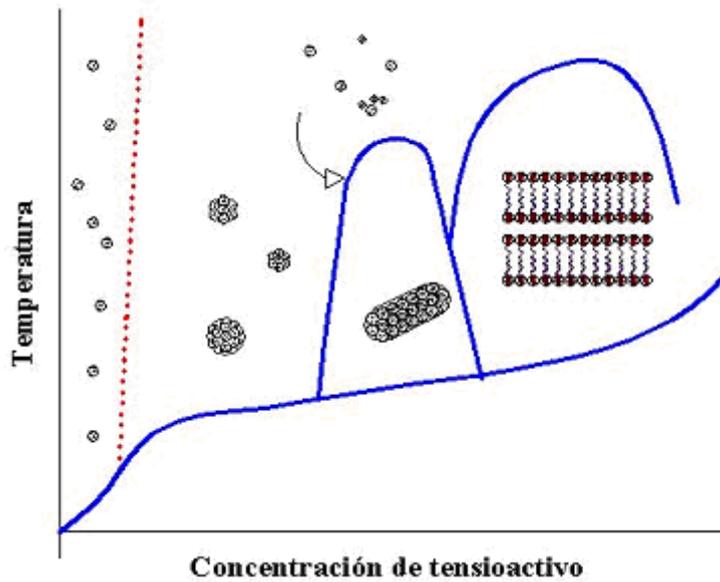
En el caso de una sustancia pura en un estado de agregación determinado C y F tienen el valor de 1, tenemos un **sistema monocomponente**, es el caso de un tensioactivo puro, en este caso puede definirse el estado del sistema conociendo dos variables de estado. Así en el estado gaseoso la presión y la temperatura definen el estado del sistema. Cuando llevamos a un gráfico de coordenadas la temperatura absoluta en las abscisas y la presión en las ordenadas, el estado del sistema queda representado por un punto. En un sistema de dos fases en equilibrio, por ejemplo fase sólida y fase líquida, la variación de la entalpía libre correspondiente al paso del estado sólido al estado líquido es nula. En el equilibrio existe una relación entre las dos variables P y T, lo que quiere decir que en el estado de equilibrio solo tenemos una variable independiente. La dependencia en el estado de equilibrio entre P y T vendrá dada por una función  $P = f(T)$ , curva que representará los diferentes estados de equilibrio. A un lado de esta curva se encontrará el estado sólido, y al otro el estado líquido.

Existen tres curvas del tipo  $P = f(T)$ , una relativa al equilibrio sólido-líquido, otra al líquido-gas, y otra al equilibrio sólido-gas. Estas curvas no pueden ser paralelas, coincidiendo en un punto de intersección al que se denomina punto triple, y en el cual conviven las tres fases sin ningún grado de libertad. El conjunto de las tres curvas constituye el diagrama de estado o diagrama de fases de la sustancia, en el quedan delimitadas tres regiones del plano donde la sustancia existe en cada uno de los tres estados.

Un **sistema binario** consta de dos componentes, es el caso de un sistema tensioactivo-agua. Estos sistemas tienen tres grados de libertad, presión, temperatura y fracción molar de uno de los componentes del sistema. Dado que en sistemas abiertos la presión se corresponde con la atmosférica, el sistema vendría determinado por la temperatura y la fracción molar de un componente. Normalmente se representan gráficamente en un sistema de coordenadas rectangular con la temperatura en el eje de

ordenadas y la concentración en el eje de abscisas. En la **Figura I.16** se representa un diagrama de fases típico de un sistema binario agua/tensioactivo.

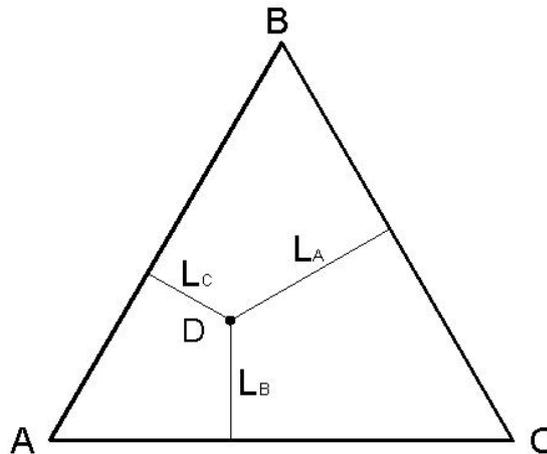
Un **sistema ternario** consta de tres componentes, por ejemplo un sistema aceite-tensioactivo-agua, tendría cuatro grados de libertad, la presión, la temperatura y la fracción molar de dos de los componentes. Igualmente en sistemas abiertos la presión se correspondería con la atmosférica por lo que el sistema vendría definido por la temperatura y dos fracciones molares.



**Figura I.16.** Diagrama de fases de un sistema agua/tensioactivo.

Para realizar una representación gráfica bidimensional de los sistemas ternarios es necesario mantener la presión y la temperatura constante, construyendo un diagrama triangular, sugerido por Gibbs y que se ha convertido en la forma estándar de representar los sistemas ternarios. El diagrama triangular de la **Figura I.17** se basa en el siguiente teorema:

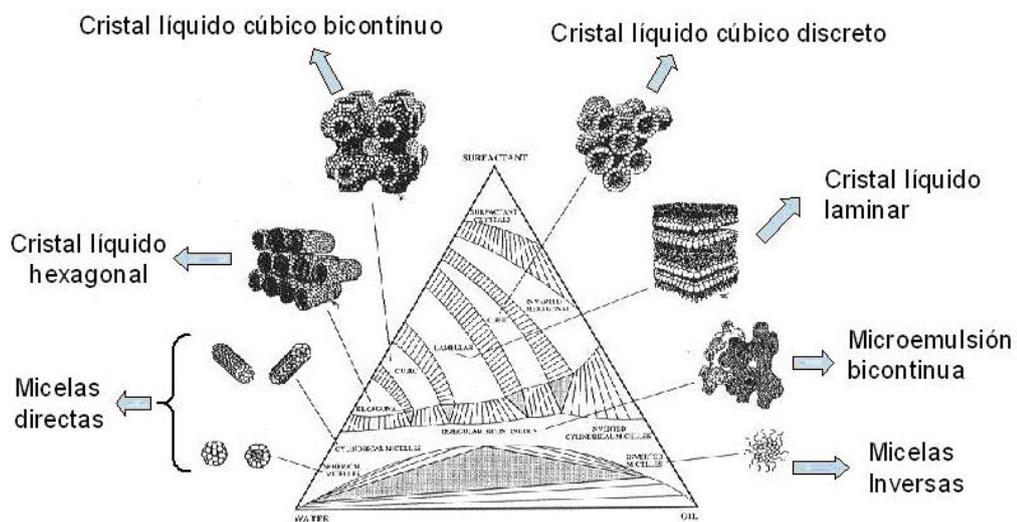
$$\begin{aligned}
 x_A &= L_A / (L_A + L_B + L_C) \\
 x_B &= L_B / (L_A + L_B + L_C) \\
 x_C &= L_C / (L_A + L_B + L_C)
 \end{aligned}
 \tag{I.3}$$



**Figura I.17.** Representación de un sistema ternario en un diagrama triangular.

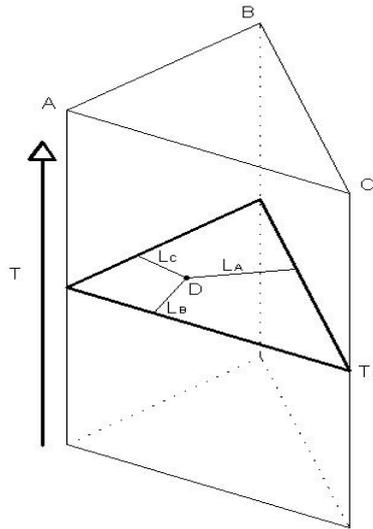
Normalmente los sistemas ternarios con tensioactivo se representan de esta forma a distintas temperaturas. Otra forma de representación frecuente es la que mantiene la relación agua/aceite constante y toma como variable la temperatura en ordenadas y la fracción molar del tensioactivo en abscisas.

En la **Figura I.18** se representa un sistema ternario agua/tensioactivo/grasa en un diagrama triangular, donde pueden observarse las diferentes estructuras de agregación en función de las fracciones molares de sus componentes.



**Figura I.18.** Diferentes estructuras de agregación posibles en un sistema ternario agua/tensioactivo/grasa, (Davis, 1994).

Cuando se quieren representar las cuatro variables, incluyendo la temperatura, pueden hacerse representaciones tridimensionales en forma de prisma de base triangular en el que la altura es representa la temperatura del sistema, **Figura I.19**.



**Figura I.19.** Sistema ternario representado en un diagrama tridimensional.

Para **sistemas cuaternarios**, se suelen utilizar representaciones tetraédricas en las que se mantiene constante la temperatura, o se fija la relación de concentración entre dos de sus componentes y se recurre al diagrama de prisma triangular.

**Kunieda & al. (2001)** investigaron sistemas homogéneos de hexaetilén glicol dodecil éter ( $C_{12}EO_6$ ) y mezclas del mismo AGE con  $C_{12}EO_4$ - $C_{12}EO_8$ ,  $C_{12}EO_2$ - $C_{12}EO_8$  y  $C_{12}EO_0$ - $C_{12}EO_8$  para determinar el punto de turbidez, el comportamiento de fase y las estructuras líquido cristalinas. La variación del punto de turbidez es pequeña y prácticamente independiente del tipo de sistema, sin embargo el comportamiento de fase cambia sucesivamente con el aumento de diferencia en la longitud de las cadenas EO de los surfactantes implicados en la mezcla. La región laminar líquido cristalina aparece en todos los diagramas de las mezclas introduciéndose en la región de dos fases por encima del punto de turbidez. Los modelos de comportamiento de fase de estas mezclas se parecen al sistema  $C_{12}EO_5$ , aunque el punto de turbidez y la región en la que conviven las micelas y la fase  $L_\alpha$  aparecen a temperaturas más altas. A pesar de que el balance hidrofílico/lipofílico de los surfactantes no cambia mucho con las mezclas ensayadas, por medidas de rayos X de pequeño ángulo (SAXS) se comprueba que el grado de empaquetamiento es mayor en las fases hexagonal y laminar de los sistemas mezclados. Los surfactantes de diferente longitud de cadena EO presentan una disminución de las fuerzas repulsivas entre las fracciones hidrofílicas ordenadas en las fases líquido cristalinas.

### **I.8.7.1. Diagramas de fases tensioactivo-agua**

#### *- Determinación del comportamiento de fase*

La determinación de los comportamientos de fase se puede realizar fundamentalmente de dos formas. La primera de ellas puede considerarse una aproximación o barrido, consiste en ir añadiendo pequeñas cantidades de un componente, que no representen más de un 1 % en peso del total sobre el otro componente del sistema (si es un sistema binario) o sobre una relación fija de los otros componentes (si es un sistema ternario o multicomponente). De este modo se barre todo el diagrama. Una vez realizada la adición se agita la mezcla para garantizar una completa homogeneización, y se coloca en un baño termostatizado para conseguir la temperatura a la que se realiza el estudio (**Sadurní & col., 2005**). En determinadas ocasiones es necesario recurrir a la centrifugación o la ultracentrifugación para lograr una buena homogeneidad. Una vez realizado este proceso se analiza la mezcla para determinar las fases presentes, lo que se hace por observación visual o con microscopio.

Este procedimiento se usa como buena aproximación al comportamiento fásico de un sistema, y puede ser un punto de partida para un estudio más riguroso. Sin embargo, cuando se requiere más precisión, se preparan muestras con composiciones diferentes de modo que se correspondan con puntos repartidos por todo el diagrama. Las muestras se preparan en ampollas de vidrio que se cierran herméticamente y se agitan vigorosamente o se centrifugan para, finalmente, alojarlas en un baño termostatizado a la temperatura a la que se realizará la observación (**Morales & col., 2003**). Este procedimiento tiene la ventaja de que se puede seguir la evolución de la muestra hasta el equilibrio y se puede realizar el estudio a distintas temperaturas con el mismo conjunto de muestras estudiando la influencia de la temperatura en el comportamiento fásico. Por otro lado, el sellado de las muestras asegura con mayor certeza que se ha alcanzado el estado de equilibrio, permitiendo obtener resultados más rigurosos.

La determinación de los puntos críticos se realiza con temperaturas ascendentes, aunque a veces se intentan corroborar los valores con temperaturas descendentes.

La determinación de las fases presentes en cada punto observado suele hacerse en un primer momento por observación directa. De este modo se determina el número de fases presentes, la turbidez o transparencia de las mismas, su fluidez o su carácter isotrópico. A continuación pueden observarse con luz polarizada para comprobar si hay

birrefringencia y si existe anisotropía de los cristales líquidos.

La birrefringencia es un fenómeno óptico por el cual cuando se sitúa un cuerpo entre dos polarizadores cruzados iluminándolo, este adquiere un aspecto brillante respecto de su entorno que permanece oscuro. Esto se produce porque el cuerpo con estructura anisotrópica desvía la luz polarizada que lo atraviesa permitiendo que gran parte de la luz llegue hasta el otro polarizador, en tanto que el entorno isotrópico al no desviar la luz impide que esta llegue al polarizador enfrenteado y orientado en su eje perpendicular, quedando de este modo opaco. La anisotropía de polarización es una característica propia de los cristales líquidos que provoca la existencia de una doble refracción o birrefringencia.

En caso de detectar birrefringencia, el paso siguiente es la observación de las estructuras al microscopio con el fin de determinar las texturas presentes. En muchos casos no es difícil distinguir los cristales líquidos hexagonales de los laminares debido a las configuraciones típicas de cada uno de ellos, **Figura I.20**. Con este procedimiento es posible alcanzar una buena aproximación al comportamiento de fases, para estudios más rigurosos y en sistemas más complejos, es preciso recurrir a técnicas más costosas como el SANS o el SAX, que nos permiten determinar con precisión el tipo de fases presentes y su caracterización (**Bergström & Pedersen, 1999; Yamashita, 2004**).



**Figura I.20.** Texturas típicas de cristales líquidos laminares (izquierda) y hexagonales (derecha).

Dado que la viscosidad varía con el tipo de fase del medio, puede utilizarse la reología para completar el estudio de fases, pudiendo establecer el límite entre las zonas donde se presentan unas y otras (**Schulte & al., 1999; Häntzchel & al., 1999**). Otra técnica a la que se puede recurrir es la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para detectar cambios o transiciones entre fases de cristal líquido (**Filipovic-Vincekovic & al., 1997**).

- *Nomenclatura de las fases*

Son muchos los símbolos utilizados para representar las diferentes estructuras de fases presentes en los sistemas con tensioactivos. Esta simbología ha sido propuesta fundamentalmente por tres grupos de investigación en el área de los tensioactivos: Ekwall & al. de Suecia (Ekwall & al., 1969; Ekwall, 1971), Winsor del Reino Unido (Winsor, 1954 y 1968) y Luzzati & al. de Francia (Luzzati, 1968; Tardieu & al., 1973). El resto de investigadores usa normalmente la nomenclatura propuesta por estos grupos, siendo la más frecuente la de Luzzati con algunas variaciones pequeñas debidas a Tiddy (Tiddy, 1980). En la **Tabla I.7** se reproduce la simbología más común con la que se representan las fases encontradas en los sistemas con tensioactivo.

**Tabla I.7.** Nomenclatura para simbolizar las fases en los sistemas con tensioactivo

<b>SIMBOLOGÍA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
<b>W</b>	Agua pura
<b>O</b>	Fase grasa pura
<b>W<sub>m</sub>, L<sub>1</sub></b>	Fase micelar directa isotrópica o microemulsión O/W
<b>O<sub>m</sub>, L<sub>2</sub></b>	Fase micelar inversa isotrópica o microemulsión W/O
<b>I<sub>1</sub></b>	Meso fase de cristal líquido discontinuo, globular o micelar
<b>V<sub>1</sub></b>	Mesofase de cristal líquido cúbico bicontinuo
<b>H<sub>1</sub>/H<sub>2</sub></b>	Mesofase de cristal líquido hexagonal directa / inversa
<b>L<sub>α</sub></b>	Mesofase de cristal líquido lamelar
<b>D, μE, ME</b>	Microemulsión bicontinua
<b>L<sub>3</sub>, D'</b>	Fase de tipo esponja (estructura bicontinua con bicapas frecuentemente interconectadas)
<b>M<sub>LC</sub>, M</b>	Región multifásica con equilibrio no determinado
<b>I, II, III</b>	Región mono-, bi- o trifásica
<b>L<sub>C</sub></b>	Cristal hidratado
<b>S</b>	Fase sólida
<b>L<sub>α1</sub>, L<sub>αh</sub>, L<sub>α1-h</sub></b>	Subtipos de cristal líquido lamelar
<b>V</b>	Disolución vesicular
<b>I</b>	Disolución isotrópica

**Wang S. Q. (1990)** estudió la formación de estructuras supermoleculares en disoluciones diluidas de micelas tipo varilla inducidas por movimientos de cizalla. Para ello utilizó disoluciones de tetradecil-trimetil-amonio salicilato (TTAS). Encontró que, en el caso de un flujo extensional, para una concentración dada de moléculas de surfactante, existía una velocidad de cizalla crítica a partir de la cual aparecía una estructura supermolecular tipo gel.

**J. Muñoz & al (1991)** estudiaron la estructura y reología de sistemas surfactantes acuosos formados por dos Alcoholes Grasos Etoxilados (AGE), polioxietileno con grado de polimerización 8 (EO<sub>8</sub>) y con grado de polimerización 12 (EO<sub>12</sub>), ambos unidos por enlaces éter con cadenas alquílicas de 10 a 12 carbonos (C<sub>12-14</sub>). Los resultados de la investigación condujeron a las siguientes conclusiones:

1. Las regiones micelares (L<sub>1</sub>) mostraban comportamiento reológico newtoniano. Esto se atribuyó a la existencia de agregados globulares. La dependencia de la viscosidad con la temperatura estaba determinada por el grado de etoxilación.
2. El comportamiento reológico de las regiones líquido cristalina era mas complejo. Las fases hexagonal (H<sub>1</sub>) y cúbica (I<sub>1</sub>) mostraron comportamientos plásticos, ajustándose al modelo de Herschel-Bukley. La fase laminar (L<sub>α</sub>) mostró comportamiento pseudoplástico que podía predecirse con el modelo de Ostwald-de Waele. Comparando cuantitativamente los parámetros reológicos de las regiones líquido cristalinas, comprobaron que cuando el área molecular superficial aumenta se ve favorecido el cambio de fase: laminar → hexagonal → cúbica, aumentando la consistencia reológica (viscosidad) y el punto de fusión, disminuyendo los valores del índice de la ley de potencia y la velocidad de cizalla a la que se produce la ruptura de la estructura plástica y ralentizando la respuesta a la variación del esfuerzo cortante.

**Balzer B. (1993)**, estudió la relación del punto de turbidez con el comportamiento de fases de disoluciones de alquil poliglucósidos (APG) en agua comparándolo con el comportamiento de fase de disoluciones de alcoholes grasos etoxilados (AGE). Para ello utilizaron medidas del punto de turbidez, del punto de co-solubilidad y de conductividad para elaborar los correspondientes diagramas de fases temperatura-concentración. Igualmente comprobaron el efecto sobre los mismos al añadir electrolitos inorgánicos y álcalis. Las disoluciones acuosas de APG muestran a bajas

concentraciones bajos puntos de co-solubilidad. La influencia de la temperatura en la miscibilidad de los APG en agua es mucho mas dependiente de la estructura molecular que para el caso de los AGE. Esta diferencia se debe probablemente a que las interacciones del grupo de cabeza con el disolvente son completamente diferentes. La adición de sales inorgánicas produce un efecto sobre la coacervación de los APG superior en varios ordenes a los de los AGE. Por lo general la adición de sales produce una disminución del punto de turbidez, el efecto de los cationes es superior al de los aniones. Cuando se añade álcalis se observan efectos hidrotropicos, que son diferentes para los AGE. Estas investigaciones sugirieron que las micelas formadas por los APG tienen carga negativa superficial para pH entre 3 y 9, por el contrario las micelas formadas por los AGE no están cargadas o tienen una ligera carga positiva.

**Platz & al. (1995)** estudiaron los tipos de agregados micelares, las propiedades reológicas y el comportamiento de fase de dos alquil poliglucósidos comerciales mediante técnicas de dispersión de luz y medidas de viscosidad. Comprobaron que el APG-C<sub>8/10</sub> (n=8-10) forma micelas esféricas hasta concentraciones muy altas, del orden del 95 % en peso, las cuales están fuertemente hidratadas, sin embargo el APG-C<sub>10/12</sub> (n=12-14), con cadenas alquílicas más largas forma micelas tipo varilla desde concentraciones muy bajas, del orden de 0.04 % en peso. La fase isotrópica micelar del APG-C<sub>8/10</sub> es un líquido con comportamiento reológico newtoniano. Las disoluciones de APG-C<sub>12/14</sub>, tienen un comportamiento viscoelástico desde concentraciones muy bajas. Las fases líquido cristalinas que comienzan a aparecer a temperatura inferior a 20 °C y concentración del 75 % en peso para el APG-C<sub>8/10</sub> y a temperatura superior a 20 °C y concentración del orden del 60 % en peso para el APG-C<sub>12/14</sub>, fueron caracterizadas mediante microscopio de luz polarizada. Para el APG de menor longitud de cadena alquílica encontraron una fase doble refringente L<sub>α</sub> por encima del 95 % en peso, y para el APG de cadena alquílica más larga aparecieron tres texturas diferentes, en similitud con otras investigaciones sobre alcoholes grasos etoxilados. Las tres texturas observadas se corresponden con tres fases liotrópicas L<sub>α1-h</sub>, L<sub>αh</sub> y L<sub>α1</sub>. El comportamiento de fase está fuertemente influido por las variaciones de concentración y por la longitud de la cadena alquílica. El tipo de agregación micelar determina el comportamiento reológico. Las disoluciones con viscosidad baja contienen micelas esféricas, en tanto las micelas tipo varilla producen sistemas con altas viscosidades. El tipo de micela está determinado por los efectos combinados del área superficial del grupo de cabeza, la longitud de la

cadena alquílica y el volumen. Por este motivo los APG con cadenas cortas forman disoluciones con baja viscosidad y los APG con cadenas largas forman disoluciones con viscosidades muy altas. Las fuertes interacciones estéricas de las micelas tipo varilla hace que a concentraciones del orden del 60 % en peso comiencen a aparecer fases líquido cristalinas.

**Nilsson F. & al. (1995)** determinaron el diagrama de fases (temperatura frente a concentración) de mezclas binarias de n-Octil- $\beta$ -D-Glucósido ( $C_8G_1$ ) con agua, así como los parámetros de agregación de cada fase. Este mono alquil glucósido forma cuatro fases diferentes en mezclas con agua. Por encima de 22 °C y hasta una concentración del 60 % en peso se forma una región isotrópica. Por encima de esta concentración se suceden tres fases líquido cristalinas: hexagonal, cúbica y laminar. Para concentraciones superiores al 93 % la fase laminar está en equilibrio con cristales hidratados. Por encima de los 20 °C la fase hexagonal desaparece. La disolución isotrópica fue investigada mediante H-RMN para calcular el coeficiente de difusión en agua. A partir de estas medidas es posible establecer conclusiones del comportamiento de agregación del surfactante en las regiones diluidas y a medida que se aumenta la concentración. Los autores compararon los datos con los de los procesos de difusión de agua en disoluciones de glucosa encontrando un efecto de obstrucción debido al corazón de hidrocarburos (hidrofóbico) de la micela. Las fases líquido cristalinas se investigaron por medidas SAXS para obtener las distancias y el área del grupo de cabeza ocupada según el tipo de agregación cristalina.

Las principales conclusiones de este estudio fueron:

- (i) El área requerida por el grupo glucosa de cabeza en la interfase hidrofóbica/hidrofílica está muy restringida. La interacción lateral dentro de la interfase hidrofóbica/hidrofílica y entre las dos interfases es muy pequeña. En consecuencia, la energía libre del sistema aumenta por el hecho de que el área del grupo de cabeza es sorprendentemente pequeña en relación a la voluminosa unidad de glucosa, además se minimiza el contacto de la parte alquílica con el agua. Las micelas son esféricas en un gran rango de concentraciones y solo cuando la concentración es muy alta pueden aparecer micelas cilíndricas con una relación axial pequeña. Si la concentración de  $G_8C_1$  aumenta se forma la fase líquido cristalina permaneciendo el área por

unidad de glucosa prácticamente invariable.

(ii) La difusión del agua puede modelizarse como la de un medio con glucosa, apareciendo unas leves obstrucciones forzadas por las cadenas de hidrocarburo del interior de las micelas.

(iii) El análisis mediante SAXS prueba que las interacciones entre los agregados de  $G_8C_1$  son muy pequeñas. Existen fuerzas de solvatación pequeñas que se muestran a la distancia de unas pocas moléculas de agua. Esta característica determina el diagrama de fases a altas concentraciones.

**Bonicelli M. G. & al (1998)** establecieron el diagrama de fases, temperatura-concentración, de las mezclas binarias de octyl- $\beta$ -D-glucopiranosido y agua y determinaron los límites de fase. Utilizaron medidas de microscopía óptica por luz polarizada para definir las diferentes fases, RMN para definir las regiones en la que se daban y para obtener información sobre la posición axial y la solvatación de los grupos hidrofílicos de cabeza. También realizaron medidas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para determinar la transición térmica de la fase sólida a las fases líquido-cristalinas termotrópicas de octyl- $\beta$ -D-glucopiranosido, alquilglucósidos y alquilmaltósidos, así como para obtener información sobre el papel que juegan las unidades de azúcar en la termodinámica de tales transiciones de fase.

El comportamiento mesomórfico de los sistemas acuosos de surfactantes está controlado por la longitud de su cadena alquílica, el volumen, y el área por grupo polar de cabeza. La secuencia de fases sigue los requerimientos de la teoría R junto con la del parámetro de empaquetamiento. Estas teorías tienen en cuenta la relación entre las propiedades interfaciales y algunas propiedades de los componentes. La fase laminar se toma como estado de referencia, debido a que su curvatura interfacial es cero. En todos los sistemas de azúcares surfactantes no se observan todas las transiciones de fase, la información sobre las fuerzas que conducen la autoorganización del surfactante pueden deducirse de comparaciones experimentales y de las predicciones teóricas. Con el incremento de la concentración de surfactante y la temperatura la secuencia de fases es:  $L_1$  con micelas no esféricas que llega hasta concentraciones superiores al 60 % en peso, en esta fase la viscosidad aparente aumenta con la concentración de surfactante; la fase hexagonal H; la fase cúbica  $I_1$  y la fase laminar L.

El grupo polar juega un papel muy importante en el polimorfismo de las fases

liotrópicas. La interacción entre el agua y el grupo de cabeza depende de las características moleculares del surfactante, por lo que pequeñas variaciones controlan la secuencia de fases. Los alquilglucósidos tienen un voluminoso azúcar como grupo polar de cabeza con muchos grupos hidroxilo orientados hacia el ambiente acuoso. La formación de puentes de hidrógeno entre los glucósidos y el agua, o con otras moléculas anfífilas adyacentes, no proporciona una compresión significativa y/o una desolvatación del área por grupos polares de cabeza.

**Häntzschel D. & al (1999)** estudiaron el comportamiento de fase termotrópico y liotrópico de varios monoalquil glicósidos utilizando técnicas de microscopio de luz polarizada, calorimetría de barrido diferencial (DSC) y medidas reológicas. Comprobaron la dependencia con la longitud de la cadena alquílica hidrófoba, de la temperatura de transición del cristal líquido y la formación de la mesofase. La fusión de cada uno de los alquil glicósidos secos se corresponde con una o dos transiciones sólido-sólido, una transición sólido-líquido cristalino y una transición de líquido cristalino a líquido isotrópico. El comportamiento liotrópico sigue el modelo clásico establecido para los surfactantes. Para el sistema  $C_XG_1$  ( $X=8,10$ )-agua, las mesofases observadas, cuando la concentración aumenta, son una primera fase hexagonal, una segunda fase cúbica y una tercera fase laminar. A causa de una fuerte repulsión cinética, las fases cúbica y hexagonal del sistema  $C_{10}G_1$  (n-decil- $\beta$ -D-glucopiranosido)-agua son visibles solo al microscopio de luz polarizada. Los experimentos reológicos de oscilación permiten detectar la transición entre fases; a bajas frecuencias los datos reológicos son consistentes con el modelo de Maxwell.

Los procesos de fusión dependen fuertemente de la longitud de la cadena hidrófoba. El número de picos elevados que surgen durante el primer DSC es función del número de carbonos en la cadena alquílica. A baja hidratación, las moléculas de agua se enlazan con los grupos polares de cabeza formando una red intermolecular de puentes de hidrógeno. Si se añade una mayor cantidad de agua, el aumento del volumen efectivo del grupo de cabeza incrementa la curvatura de la lámina, desestabilizando la fase laminar y provocando la transición hacia la fase cúbica, primero, y después a la fase hexagonal. Tanto el  $C_8G_1$  como el  $C_{10}G_1$  forman una fase cúbica y una fase hexagonal. Las disoluciones diluidas siguen la ley de Newton, en tanto que con altas concentraciones de surfactante el comportamiento es estructural y puede describirse por la ley de Ostwald. La energía de activación al flujo de la región micelar, para el mismo

rango de concentraciones, resultaba para el  $C_{12}G_1$  mucho mas alta que para el  $C_8G_1$ , aunque era inferior que la del  $C_{10}G_1$ .

**Hoffmann B. y Platz G. (2001)** presentan una revisión de las nuevas contribuciones sobre los alquipoliglucósidos, para entender las propiedades de cristalización y termotrópicas, el comportamiento de fase y de agregación, dado su interés central para entender los productos técnicos en los que participan. Los compuestos  $\beta$  solo pueden ser enriquecidos hasta aproximadamente el 50 % debido a la formación de cristales 1:1 con moléculas de agua. En esta proporción todos los alquilpoliglucósidos forman cristales bicapa. A presión atmosférica los cristales se degradan cerca de su punto de fusión perdiendo el agua de hidratación. La longitud de la cadena alquílica influye de modo importante en el punto de fusión y en la distancia entre capas. Los sistemas binarios presentan secuencias de fase que siguen la pauta hexagonal, cúbica y laminar, cuando aumenta la longitud de la cadena alquílica la fase hexagonal es mas inestable con la temperatura llegando a desaparecer. Cuando la relación axial de las moléculas de alquilpoliglucósido es de 11:1 o superior, no se forman micelas esféricas. El tamaño de las micelas, el número de moléculas tensioactivas que las forman, aumenta con la concentración, esta dependencia disminuye si aumenta la salinidad del medio.

## **I.9. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA**

La reología es una disciplina científica que estudia y describe como se deforman los cuerpos, sólidos o fluidos, cuando se someten a fuerzas externas. Se dice que un sólido es ideal cuando después de haber sido deformado, al aplicarle una fuerza exterior, recupera su forma al desaparecer el esfuerzo. Por el contrario un fluido ideal se deforma irreversiblemente, fluye, cuando es sometido a fuerzas exteriores. La reología se definió desde sus orígenes como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, definición que fue aceptada cuando se fundó la American Society of Rheology en 1929 (**Barnes, 1997**).

Sólidos y líquidos reales presentan toda una gama de comportamientos que dependen tanto de sus características físico-químicas intrínsecas, como del tamaño y modo del esfuerzo al que son sometidos. Los sólidos pueden someterse a esfuerzos de tracción, normal a su superficie, o a esfuerzos de cizalladura, tangentes a su superficie.

Los líquidos, que adquieren la forma de su continente, sólo pueden ser sometidos a esfuerzos de cizalladura.

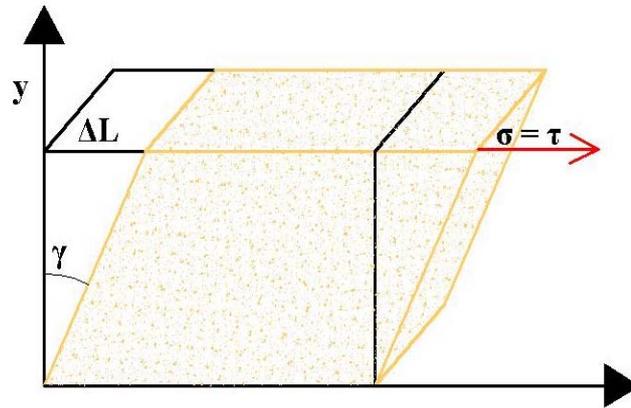
La caracterización del comportamiento reológico de disoluciones de uso cotidiano o industrial puede ser útil para la determinación estructural y composición de las mismas. De igual modo, es también útil para el diseño optimizado de los procesos industriales en los que intervienen, conducciones, bombas, válvulas, y para la realización de estimaciones de fenómenos de transporte de cantidad movimiento, calor y materia. La caracterización reológica permite predecir comportamientos en el uso y aplicación de sustancias líquidas o semilíquidas. La reología interviene en multitud de campos como el de las pinturas, los cosméticos, los detergentes, los asfaltos, las lacas, los plásticos, los aceites lubricantes, los alimentos, los productos farmacéuticos, los fluidos y materiales biológicos (biorreología), los polímeros y las suspensiones; es decir prácticamente en todos los campos de la industria y de la ciencia, por ello en su estudio se encuentran implicados especialistas en diversas disciplinas científicas, como matemáticos, físico-químicos, ingenieros, químicos, bioquímicos, entre otros. De modo que la reología, tal y como se conoce hoy día interviene en campos tan diversos como la ingeniería de las reacciones, la ciencia computacional, la termodinámica y el diseño de nuevos materiales, por citar sólo algunos de ellos.

En 1678, Robert Hooke presenta su '*True Theory of Elasticity*', encaminada a explicar el comportamiento elástico de los sólidos, Hooke formula el siguiente principio básico: "la potencia de un muelle es proporcional a la tensión de deformación aplicada", si duplicamos la tensión  $\sigma$ , duplicamos la longitud. Para un sólido que siga el modelo de Hooke, un sólido elástico, cuando se aplica un esfuerzo (fuerza/superficie) sobre un punto de su superficie situado a una altura sobre el eje  $y$ , se produce una deformación  $dL/dy$  (**Figura I.21**).

Si el ángulo de deformación es muy pequeño, entonces la tangente de  $\gamma$  puede sustituirse por  $\gamma$ , y:

$$\sigma = G \frac{dL}{dy} = G \cdot \operatorname{tg} \gamma = G \cdot \gamma \quad [I.4]$$

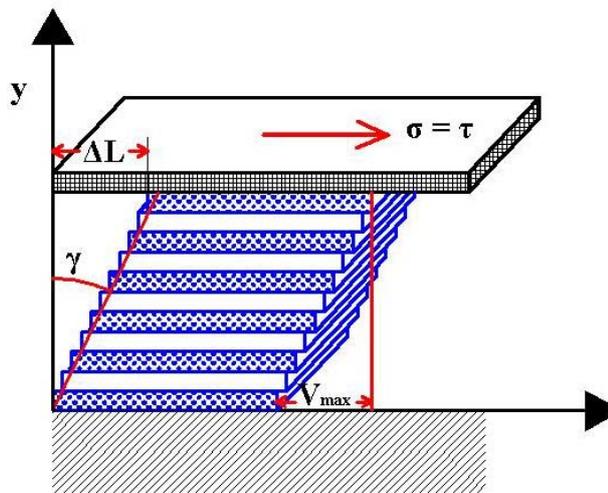
En la que  $G$  es el módulo de Young, o módulo de rigidez, en  $\text{N/m}^2$ , que define la resistencia del sólido frente a un esfuerzo de deformación en unas condiciones termodinámicas dadas.



**Figura I.21.** Deformación de un sólido elástico de Hooke

En 1687 Isaac Newton publica su *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*. En esta obra presta atención, entre otros muchos temas, al comportamiento de los líquidos, y formula una hipótesis relativa al flujo estacionario debido a la aplicación de un esfuerzo cortante, o de cizalladura, permanente (**Figura I.22**). “La resistencia que se deriva de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido, manteniendo constantes el resto de variables, es proporcional a la velocidad con la que se separan entre ellas”. Si se duplica la tensión ( $\tau$ ), se duplica el gradiente de velocidad ( $\dot{\gamma}$ ). Siendo el gradiente de velocidad:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dv}{dy} \quad [I.5]$$



**Figura I.22.** Deformación de un líquido con comportamiento Newtoniano

Entonces según Newton:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [I.6]$$

donde  $\eta$  representa la viscosidad, o resistencia del líquido al flujo, sinónimos de rozamiento o fricción interna. La magnitud que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad a la que se produce la cizalladura o deformación es lo que llamamos *viscosidad dinámica*. El esfuerzo cortante tiene unidades de fuerza por unidad de superficie, se utiliza normalmente el Pascal (N/m<sup>2</sup>). La velocidad de cizalla se mide en s<sup>-1</sup>. Y la viscosidad en s·N/m<sup>2</sup>.

Durante dos siglos la Ley de Hooke para sólidos y la Ley de Newton para líquidos fueron los únicos modelos que explicaban su comportamiento ante esfuerzos externos.

Navier en 1823 y Stokes en 1845, trabajaron sobre las leyes del movimiento de fluidos reales, con viscosidades finitas, y ampliaron el concepto newtoniano de viscosidad a flujos multidireccionales. Las ecuaciones de Navier-Stokes permitieron predecir la distribución de velocidades y el flujo entre cilindros rotativos concéntricos y en tubos cilíndricos, (**Batchelor, 1997**):

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \rho g_x + \eta \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \rho g_y + \eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left( \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g_z + \eta \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad [I.7]$$

La consideración en las mismas de un fluido con viscosidad  $\eta = 0$  nos lleva a las ecuaciones de Euler para fluidos ideales no viscosos, si la velocidad es cero aparece la ecuación de la presión hidrostática. Un fluido stokesiano queda definido como un fluido viscoso puro (incompresible) e isotrópico, es decir, con propiedades independientes de la dirección que se considere. Un fluido newtoniano es un fluido stokesiano en el que la relación entre tensión y velocidad de deformación es lineal. En las ecuaciones anteriores aparece la densidad,  $\rho$ , que al ser constante en un fluido incompresible permite definir la viscosidad cinemática  $\nu$ , como el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [I.8]$$

Sin embargo ya durante el siglo XIX, incluso antes de los trabajos de Stokes, que ampliaron el modelo lineal de Newton, se observó el comportamiento de materiales que reunían las características de elásticos y viscosos, más tarde se les denominaría materiales viscoelásticos. Lo más habitual en el campo de los fluidos reales es la no linealidad, solo para algunos líquidos, y normalmente para intervalos de tensión o de deformación pequeños se mantiene la linealidad. Todos los fluidos que no cumplen los postulados de Navier-Stokes son no newtonianos. Sin embargo estos líquidos pueden o no tener propiedades viscoelásticas. Es decir, todos los fluidos viscoelásticos son no newtonianos, pero no todos los fluidos no newtonianos son viscoelásticos.

En 1835 Wilhelm Weber experimentando la respuesta a los esfuerzos de deformación con hilos de seda que se utilizaban para la construcción de aparatos de medición en electromagnetismo, comprobó que el comportamiento de estos no era perfectamente elástico, la respuesta no era lineal. Este comportamiento no queda descrito únicamente por la ley de Hooke y parte de la respuesta a la deformación resulta similar a la de los fluidos. De ahí que a este tipo de comportamiento, tanto de sólidos como de líquidos se le llame viscoelasticidad.

El desarrollo de la teoría matemática de la viscoelasticidad se basó en “el principio de superposición”, según el cual la respuesta (deformación) en el tiempo es directamente proporcional al valor de la señal inicial (esfuerzo). Para la teoría lineal de la viscoelasticidad, la ecuación diferencial es lineal. Por ello, los coeficientes de las derivadas respecto del tiempo son constantes. Estas constantes son características del material en cuestión, tales como la viscosidad y el módulo de rigidez, los cuales no cambian con el tiempo.

#### *Los modelos del Kelvin y de Maxwell*

El modelo de Kelvin para el comportamiento viscoelástico, también llamado de Kelvin-Voigt, suponía que los efectos elásticos y viscosos debidos a la aplicación de un esfuerzo cortante  $\sigma$ , se superponían, utilizando un símil eléctrico, en paralelo (**Goodwin, 2000**). De este modo la ecuación que relaciona el esfuerzo con la deformación y el gradiente de deformación queda:

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad [I.9]$$

En 1867 Maxwell hizo una importantísima contribución a la reología, propuso un modelo matemático del comportamiento de fluidos con propiedades viscoelásticas, que suponía que la deformación total era la suma de la deformación elástica más la deformación viscosa:

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad [\text{I.10}]$$

Derivando:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v \quad [\text{I.11}]$$

Y utilizando las leyes de Hooke y Newton para elementos elásticos y viscosos:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad [\text{I.12}]$$

De forma que:

$$\eta\dot{\gamma} = \frac{\eta}{G}\dot{\sigma} + \sigma \quad [\text{I.13}]$$

Por otro lado, según el modelo de Maxwell, el esfuerzo que producía la deformación elástica y la deformación viscosa era el mismo y equivalente al esfuerzo total:

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_v \quad [\text{I.14}]$$

Y de la ecuación I.13 se deduce:

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} - \frac{\eta}{G}\dot{\sigma} \quad [\text{I.15}]$$

Denominando  $\lambda$  a  $\eta/G$ , e integrando la ecuación diferencial resulta:

$$\sigma = \eta\gamma(1 - \exp(-t/\lambda)) \quad [\text{I.16}]$$

La constante  $\lambda$ , cuya unidad es el segundo, se denomina tiempo de relajación, y físicamente significa el tiempo que transcurre desde que deja de aplicarse el esfuerzo que produce la deformación hasta que el material vuelve a su estado inicial.

### I.9.1. Fluidos reales: modelos de comportamiento reológico

Se puede encuadrar el comportamiento de bastantes materiales tanto en los modelos lineales de Hooke y Newton como en los modelos lineales de la viscoelasticidad. Cuando se mide la viscosidad de los fluidos sometidos a esfuerzos de cizalla a temperatura y presión constante, estos tienen un comportamiento newtoniano si presenta las siguientes características:

(i): El único esfuerzo que genera un flujo por cizalla entre capas de un fluido es el esfuerzo cortante, siendo cero las componentes normales al flujo del fluido.

(ii): La viscosidad dinámica no varía con la velocidad de cizalla.

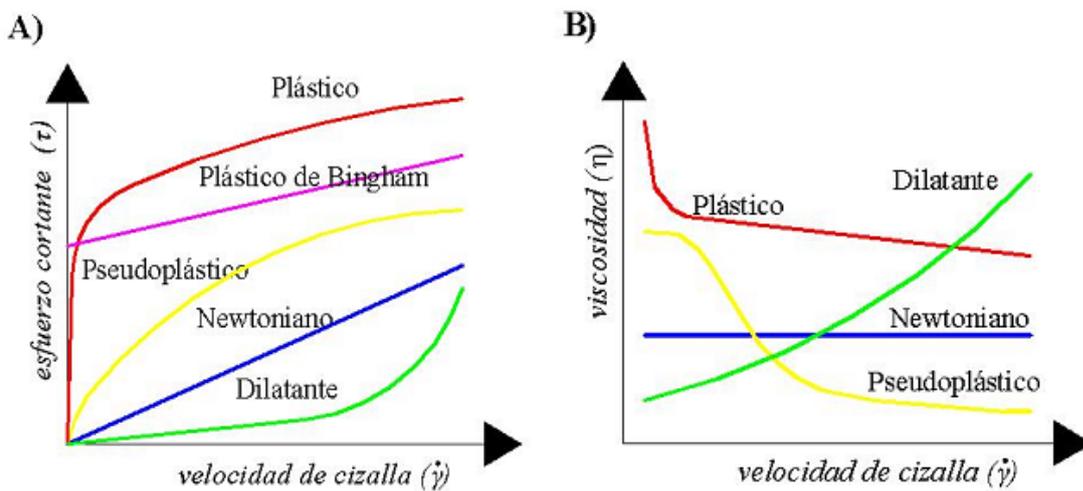
(iii): La viscosidad se mantiene constante e independiente del tiempo durante el que se mantenga la aplicación del esfuerzo cortante sobre el líquido, haciéndose cero en el momento en que deja de aplicarse la cizalladura. Si se vuelve a medir la viscosidad, incluso después de un largo periodo de tiempo, ésta vuelve a resultar del mismo valor.

(iv): Las viscosidades medidas para los distintos tipos de deformación, sobre dos ejes y flujo en un eje, sobre un eje y flujo en un eje, y sobre un eje y flujo en dos ejes, llamadas viscosidades extensionales, son siempre proporcionales unas a otras. Esto significa un comportamiento isotrópico desde el punto de vista de la viscosidad.

Cualquier líquido que se desvíe de las características señaladas es un líquido de comportamiento viscoso no newtoniano.

La mayoría de los sólidos y de los fluidos presentan comportamientos no lineales, por lo que los modelos lineales están bastante restringidos a determinados rangos de esfuerzo o de deformación. Esto quiere decir que en muchos casos el módulo de rigidez  $G$  y la viscosidad  $\eta$ , dependen del esfuerzo aplicado, del gradiente de velocidad de deformación o cizalla, e incluso del tiempo durante el que se mantenga el mismo. Cuando alrededor de comienzos del pasado siglo fue posible medir mediante viscosímetros la influencia del gradiente de velocidad  $\dot{\gamma}$  sobre la viscosidad, se comenzó a trabajar con multitud de materiales como dispersiones, emulsiones y disoluciones de polímeros. En la inmensa mayoría de los casos se comprobó que la viscosidad decrecía con el aumento del gradiente de velocidad, comportamiento al que en la actualidad se le denomina *viscosidad estructural* o *comportamiento pseudoplástico*, aunque para algunos autores éstas denominaciones no son las más

adecuadas para las características que pretenden representar. No obstante el comportamiento de los fluidos y las disoluciones es muy variado, clasificándose según su dependencia del gradiente de velocidad de cizalla y del tiempo durante el que se aplique la misma en: *plásticos*, *pseudoplásticos*, *dilatantes*, *tixotrópicos*, *reopéxicos*, cada uno de ellos con posibilidad de ajustarse a algún modelo experimental que podría ser explicado desde el punto de vista de la organización o de la estructura molecular, macromolecular o microscópica del fluido y su modificación al ser sometido a esfuerzo o presiones externas. En los gráficos de la **Figura I.23** podemos observar las curvas de flujo y de viscosidad para los distintos modelos de comportamiento reológico citados.



**Figura I.23.** A) Curvas de flujo típicas de cada comportamiento reológico. B) Curvas de viscosidad típicas de cada comportamiento reológico.

#### I.9.1.1. Comportamiento viscoso estructural o pseudoplástico.

El comportamiento estructural o pseudoplástico, supone una disminución de la viscosidad con el aumento del esfuerzo de cizalladura, o, lo que es lo mismo, cuando se eleva el gradiente de velocidad. Por este motivo a las sustancias o combinaciones líquidas que presentan este comportamiento se les denomina fluidificantes, **Figura I.24**.

Técnicamente la fluidificación significa que podemos aumentar la eficiencia energética en el transporte, pulverizado, extendido o efluencia del líquido en cuestión, aumentando el gradiente de velocidad para un caudal dado. Multitud de sustancias presentes en el mercado como emulsiones, suspensiones, o dispersiones, pertenecen a

este grupo de fluidificantes. Desde un punto de vista macromolecular este comportamiento puede explicarse por un cambio en la orientación, ordenación, forma o agregación de las moléculas o agregados moleculares con el aumento de la velocidad de cizalla. (Figura I.25).

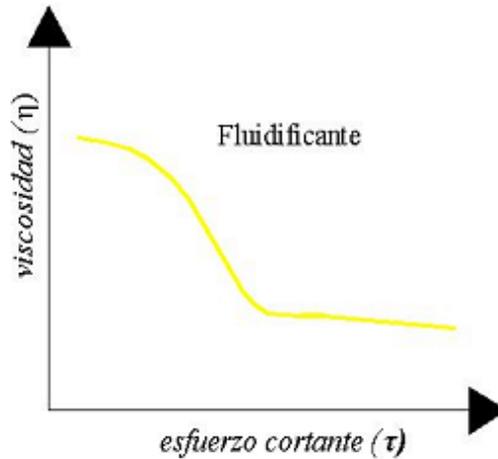


Figura I.24. Curvas de flujo típicas de un material con comportamiento reológico estructural.

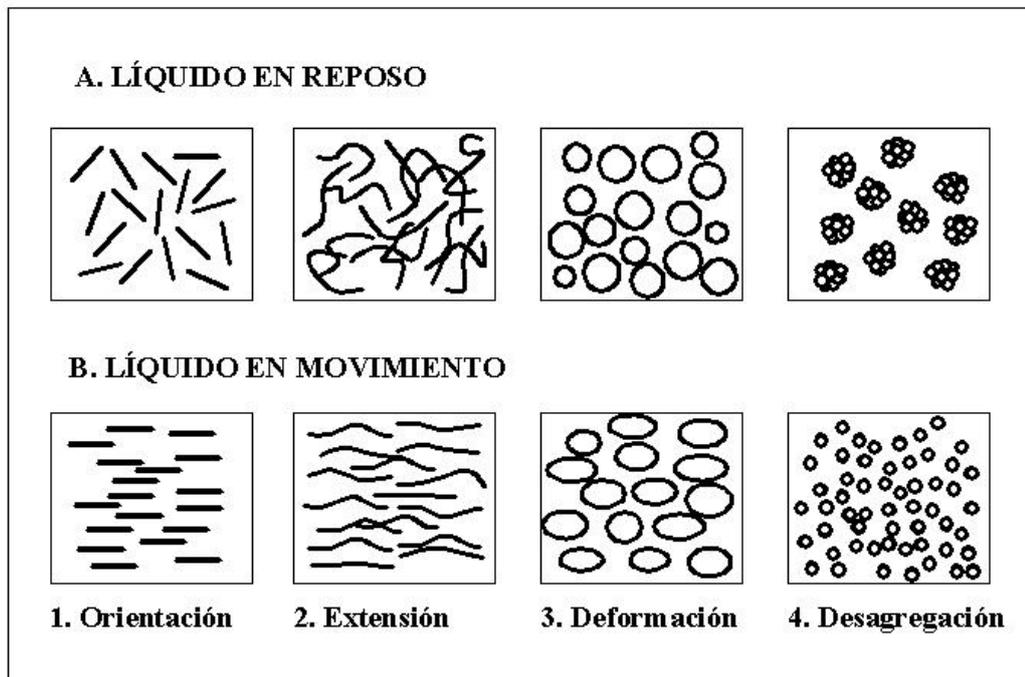


Figura I.25. Dispersiones en estado de reposo y de fluencia.

La mayoría de los líquidos que aparentan un aspecto homogéneo a simple vista están formados por distintas moléculas o componentes que se agrupan o disponen adquiriendo formas estables que dependen de factores diversos como la forma, la polaridad, las características hidrofílicas o hidrofóbicas de cada molécula y las fuerzas

de atracción o repulsión que se den entre ellas. Así se forman disoluciones, dispersiones, mezclas coloidales estables, geles, soles entre otras estructuras. Las dispersiones están formadas por varios componentes –partículas de forma irregular o gotitas de un líquido que están dispersas en otro líquido–. Podemos tener en estado líquido disoluciones de polímeros con largas cadenas moleculares ramificadas o plásticos fundidos. En reposo los componentes de estos productos tienden a mantener un estado altamente desordenado debido al movimiento molecular browniano. En este estado de desorden el material tiene una gran resistencia interna frente a un flujo forzado. Al aumentar la velocidad, las partículas se orientan en la dirección del flujo. Las moléculas en forma de cadena de un plástico fundido o de una disolución se desenredan, se estiran o se orientan paralelas a la dirección de flujo, gracias al alineamiento de las partículas y moléculas, éstas pueden deslizarse mejor unas con respecto a otras y esto se traduce en un menor rozamiento o viscosidad. Los efectos atenuadores de la viscosidad no son apreciables con la misma intensidad para todo el campo de gradientes de velocidad. Se observa experimentalmente que para gradientes de velocidad de cizalladura bajos, los líquidos con viscosidad estructural se comportan como newtonianos, presentando una viscosidad constante. Una vez alcanzada la orientación o alineación completa de las moléculas, el incremento del gradiente de velocidad no hace disminuir mas la viscosidad.

De este modo se observan en toda la curva de viscosidad o fluidez dos regiones de comportamiento lineal, como se ve en la **figura I.26.**, denominadas 1ª y 2ª región newtoniana. El valor de viscosidad más alto es el denominado viscosidad a cizalla cero.

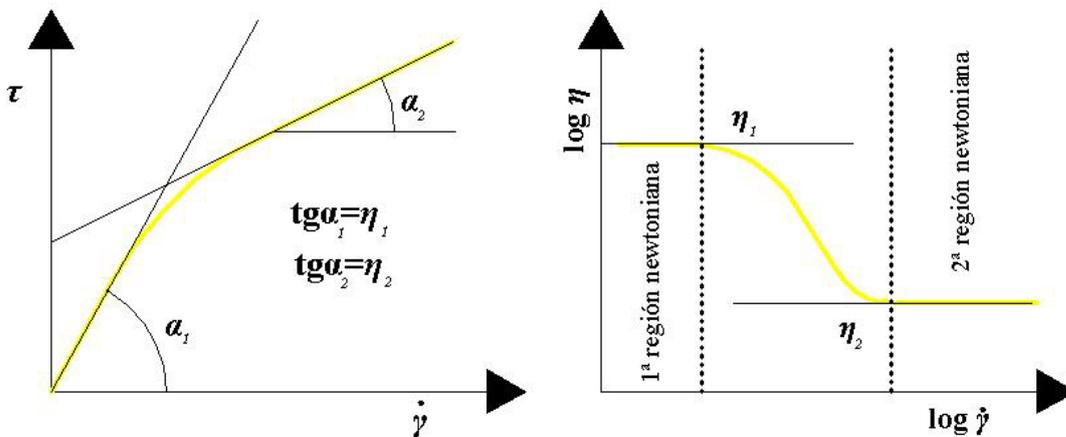


Figura I.26. Comportamiento viscoso estructural

Uno de los primeros modelos matemáticos propuestos para ajustar el comportamiento viscoso estructural fue el de **Cross (1965)**:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (K\dot{\gamma})^m} \quad [\text{I.17}]$$

donde  $\eta_0$ , y  $\eta_{\infty}$  son los valores de las pendientes de las asíntotas a gradiente de velocidad muy bajo y a gradiente de velocidad muy alto,  $K$  tiene dimensiones de tiempo y  $m$  es una constante adimensional.

Si  $\eta \ll \eta_0$  y  $\eta \gg \eta_{\infty}$ , y por lo tanto que  $\eta_0 \gg \eta_{\infty}$ , entonces el modelo de Cross se reduce:

$$\eta = \frac{\eta_0}{(K\dot{\gamma})^m} \quad [\text{I.18}]$$

O lo que es lo equivalente:

$$\eta = K_2 \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad [\text{I.19}]$$

Que corresponde al modelo de la ley de la potencia, o de Ostwald-de-Waele, siendo  $n$  el índice de la ley y  $K_2$  la consistencia con unidades de Pa·s<sup>n</sup>.

Por otro lado, si se considera sólo que  $\eta \ll \eta_0$ , entonces:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0}{(K\dot{\gamma})^m} \quad [\text{I.20}]$$

O lo que es lo mismo:

$$\eta = \eta_{\infty} + K_2 \dot{\gamma}^{n-1} \quad [\text{I.21}]$$

Correspondiendo esta última ecuación con el modelo de **Sisko (1958)**.

No obstante el modelo matemático más utilizado para ajustar el comportamiento viscoso estructural es el propuesto por Carreau y Yasuda en 1979, que propusieron la siguiente ecuación con cuatro parámetros:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^{\alpha}\right]^{\frac{1-\beta}{\alpha}}} \quad [\text{I.22}]$$

En términos de esfuerzo resulta:

$$\tau = \left[ \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^{\alpha}]^{\frac{1-\beta}{\alpha}}} \right] \cdot \dot{\gamma} \quad [I.23]$$

donde:

$\tau$ , es el esfuerzo cortante en (Pa).

$\dot{\gamma}$ , la velocidad de cizalla en ( $s^{-1}$ ).

$\eta_0$ , la viscosidad para velocidad de cizalla nula (Pa·s).

$\eta_{\infty}$ , la viscosidad a velocidad de cizalla infinita (Pa·s).

$\lambda$ , es un parámetro característico de la ecuación que define el tiempo de relajación relacionado con el comportamiento no newtoniano.

$\alpha$  y  $\beta$ , son parámetros característicos del modelo reológico, cuando  $\alpha$  toma el valor de 2,  $\beta$  está relacionado con el comportamiento reológico del sistema (newtoniano–pseudoplástico). Así para:

$\beta < 1$ , el comportamiento es estructural (pseudoplástico) , la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de cizalla.

$\beta = 1$ , el comportamiento es newtoniano, la viscosidad permanece constante,  $\eta = \eta_0$ .

$\beta > 1$ , el comportamiento es dilatante, la viscosidad aparente aumenta con la velocidad de cizalla.

Por otro lado, si el valor de  $\eta_{\infty}$  es cero, entonces, modificando la forma de la expresión resulta el modelo de la ley de potencia si  $(\lambda \dot{\gamma})^{\alpha}$  es mucho mayor que 1.

### **I.9.1.2. Comportamiento viscoso plástico**

Llamamos fluidos plásticos a aquellos que teniendo viscosidad estructural presentan un límite de fluidez. Estos materiales pueden considerarse tanto sólidos como líquidos. Suelen ser dispersiones que cuando están en reposo forman una red

intermolecular construida con fuerzas de cohesión polares y de van der Waals. En estado sólido la viscosidad resulta prácticamente infinita. Si se le aplica un esfuerzo de magnitud inferior a las fuerzas de cohesión el estado sólido presenta un comportamiento plástico. Cuando el esfuerzo es capaz de vencer las fuerzas de unión, se supera el llamado *límite de fluidez*, la estructura se destruye y el sólido pasa a ser un líquido que se deforma de modo irreversible. Muchas sustancias presentan este comportamiento, entre las más conocidas están el chocolate, el lápiz de labios, las ceras y la pasta de dientes.

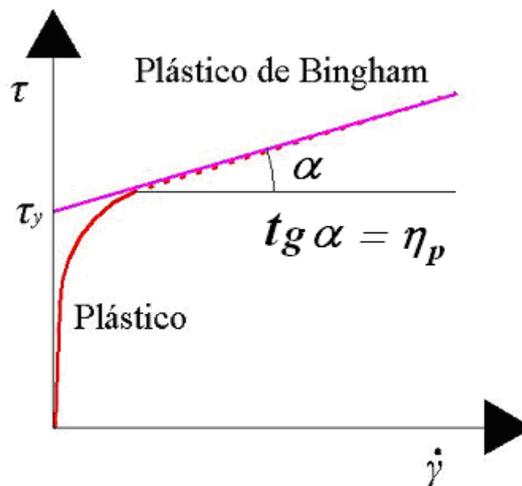
Si en el modelo de Sisko se considera  $n = 0$ , entonces queda:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{K_2}{\dot{\gamma}} \quad [I.24]$$

Redefiniendo parámetros se obtiene el modelo de Bingham para materiales de comportamiento reológico plástico:

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad [I.25]$$

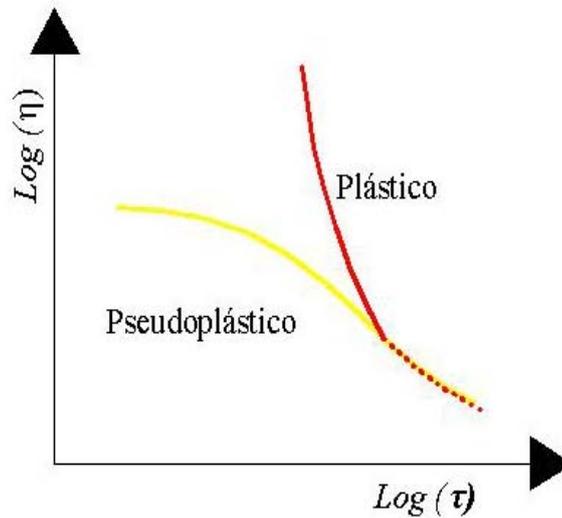
Donde  $\tau_y$  es el *punto de fluidez*, que significa el esfuerzo a partir del cual el material fluye, y  $\eta_p$  es la viscosidad plástica, **Figura I.27**.



**Figura I.27.** Punto de fluidez de Bingham,  $\tau_y$ .

Se puede distinguir experimentalmente un comportamiento pseudoplástico de un comportamiento plástico representando  $\log \eta$  en función de  $\log \tau$ . En la **Figura I.28** se observa esta diferenciación. La curva de un material plástico tiene una tendencia asintótica en la dirección creciente de ordenadas, que significa que en un tramo de

aumento del esfuerzo cortante la viscosidad es infinita, siendo el punto de fluidez el valor del esfuerzo cortante para el que el material comienza a fluir. En tanto la de un material pseudoplástico tiende a un valor conocido de la viscosidad en su intersección con el eje de ordenadas.



**Figura I.28.** Elucidación entre comportamiento pseudoplástico o plástico.

### I.9.1.3 Comportamiento viscoso dilatante

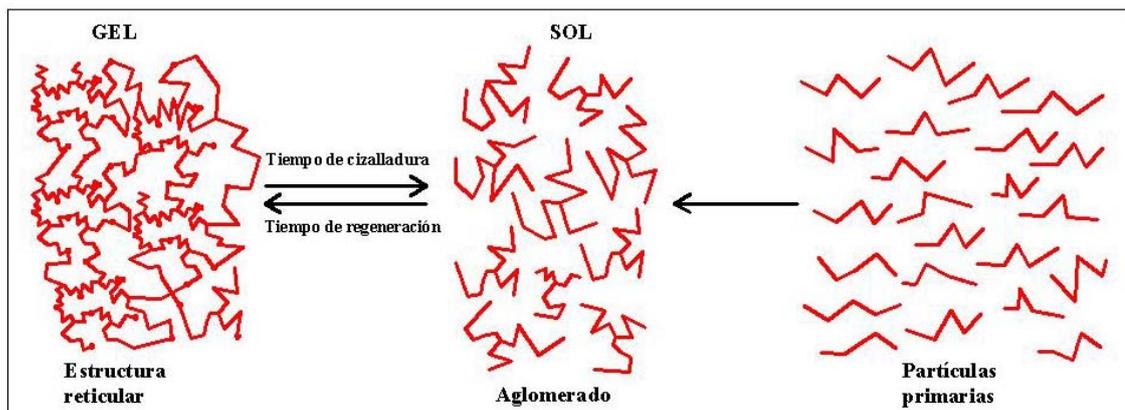
Es posible encontrar materiales fluidos que cuando son sometidos a esfuerzos de deformación sufren reordenaciones microestructurales que provocan el aumento de la viscosidad. A este tipo de comportamiento viscoso se le llama dilatancia, pues el cambio estructural va acompañado de un aumento del volumen que ocupa el fluido. Las sustancias dilatantes muestran un aumento de la viscosidad al aumentar el gradiente de velocidad tal y como se ha representado en la **Figura I.23**. Un ejemplo de comportamiento dilatante lo encontramos en plastisoles de PVC que son suspensiones de alta viscosidad a los que se le añade un fluidificante.

### I.9.1.4. Tixotropía y reopexia

La definición de la tixotropía ha cambiado a lo largo de los años. La American Society of Rheology la definió como “La propiedad de un cuerpo en virtud de la cual la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación -la viscosidad- disminuye en función del tiempo durante el que se aplique la deformación”. Más tarde, la tixotropía se definió como “una recuperación relativamente lenta de la consistencia

perdida como consecuencia de la deformación”. No obstante, la tixotropía ha sido definida por Barnes, Hutton y Walter (siguiendo las prescripciones de 1975 de la British Standards Institution) como “la disminución de la viscosidad con el tiempo bajo un esfuerzo cortante o una velocidad de cizalla constante, seguido de una recuperación gradual cuando deja de aplicarse el esfuerzo o la velocidad”. En tanto la mayoría de los reólogos mantienen una visión de la tixotropía que tiene que ver con los efectos del tiempo sobre los cambios microestructurales, la vieja idea de transición sol-gel por agitación-reposo permanece. Hablando estrictamente, la tixotropía puede considerarse un caso extremo de viscosidad estructural. La sustancia presenta propiedades de sólido en estado de reposo en tanto fluye cuando se le aplica un esfuerzo. **(Barnes, 1997)**

En la **Figura I.29** se describe macroscópicamente la tixotropía. Las moléculas o agregados de algunas dispersiones o disoluciones forman en reposo estructuras tridimensionales de carácter reticular debido a fuerzas de unión débiles, fuerzas de Van der Valls que no suponen enlace químico, a este estado suele denominarse Gel. Estas estructuras se rompen con cierta facilidad cuando se les trasmite energía por cizalladura o incluso por agitación, por ello la viscosidad disminuye hasta que se alcanza un valor mínimo para un valor constante del gradiente de velocidad. Este valor de viscosidad mínimo describe el estado de Sol.



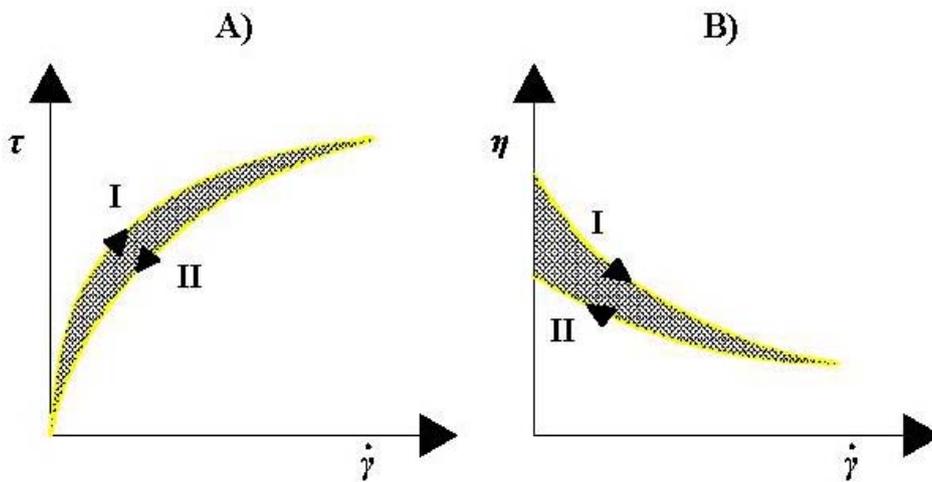
**Figura I.29.** Descripción macroscópica de la Tixotropía.

Se dice que existe tixotropía o comportamiento tixotrópico cuando se observa una disminución de la viscosidad dependiente del tiempo en que se aplica una velocidad de cizalla constante. Una vez que se deja de aplicar la deformación, se produce una recuperación de la estructura o de la disposición inicial de las moléculas, con lo que resulta que las variaciones de viscosidad son reversibles. La tixotropía, solo puede presentarse en líquidos no newtonianos, los cuales al finalizar el esfuerzo de

deformación recuperan la viscosidad inicial tras un lapso de tiempo variable según el tipo de fluido. Estos líquidos presentan en su mayoría un límite de fluidez, (Mewis, J. 1979).

La tixotropía supone no solo que la viscosidad varíe con el tiempo, sino que la sustancia recupere su estructura de Gel después de un tiempo de reposo típico (tiempo de regeneración). Si la estructura y forma molecular o macromolecular, o la conformación del agregado es suficientemente estable termodinámicamente y durante el proceso de cizalladura no ha sufrido cambios químicos irreversibles el efecto de la disminución de la viscosidad es reversible (recuperando la viscosidad anterior al cizallamiento) las cadenas moleculares vuelven a su estado de partida natural de ovillo, las gotas deformadas recuperan su forma esférica, se forman de nuevo algunos agregados o sistemas reticulares.

Según se observa en la **Figura I.30**, las curvas de fluidez y de viscosidad presentan una superficie de histéresis.



**Figura I.30.** Comportamiento tixotrópico. A) Curva de fluidez. B) Curva de viscosidad.

Si a la superficie de histéresis de la curva de fluidez, encerrada entre la curva ascendente y la descendente, se designa por  $S$ , su valor define la magnitud del comportamiento tixotrópico.

$$S = \tau \cdot \dot{\gamma} \text{ (Pa}\cdot\text{s}^{-1}) \quad [I.26]$$

Como se observa,  $S$  tiene unidades de  $\text{N}/\text{m}^2\text{s}$ , que expresadas de otro modo son  $\text{N}\cdot\text{m}/\text{s}\cdot\text{m}^3$ , o lo que es lo mismo potencia/volumen. Luego si el valor de la superficie de

histéresis  $S$  se multiplica por el tiempo que se invierte en el trayecto ascendente de velocidad de cizalla, se obtiene el trabajo necesario para destruir la estructura tixotrópica por unidad de volumen, de donde se podría deducir la energía implicada en la formación de la estructura reticular.

La tixotropía es una característica importante en pinturas, productos alimenticios, cosméticos, medicamentos, líquidos industriales similares, etc. Si se aplica una pintura con pincel a una pared vertical, la cizalladura destruye rápidamente la estructura tixotrópica de la pintura, de tal manera que se hace “mas líquida” y se puede pintar fácilmente, en cuanto se ha formado la capa de pintura sobre la pared, tiene que recuperar lo mas rápidamente posible su estructura de Gel, a fin de que la pintura no escurra por la pared. Las escalas de tiempo en las que ocurren estos cambios van de segundos a horas, normalmente el tiempo necesario para la destrucción de la microestructura es menor que para su reconstrucción.

Al comportamiento contrario, al aumento de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la velocidad de deformación, siendo éste reversible, se le llama tixotropía negativa, anti-tixotropía, o reopexia; la reopexia es un comportamiento muy raro. Al contrario que en la tixotropía, las curvas de fluidez y de viscosidad de una sustancia reopéxica presentarían un sentido antihorario, siendo las líneas inferiores las que representan la trayectoria ascendente del gradiente de velocidad y las superiores las que representan la trayectoria descendente.

Si se toma una sustancia tixotrópica y se somete en un viscosímetro a una velocidad de cizalla constante, se observa que el esfuerzo cortante disminuye hasta alcanzar un valor de equilibrio. Si, alcanzado este valor, se disminuye la velocidad bruscamente y se mantiene constante durante un nuevo tiempo, se comprueba que el esfuerzo disminuirá para alcanzar un nuevo valor de equilibrio, **Figura I.31**.

La respuesta típica a cambios relacionados con el tiempo de aplicación de la deformación, desde un estado estacionario hasta otro, en relación a la viscosidad, se caracteriza a menudo por el llamado modelo de estiramiento exponencial:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})(1 - e^{-(t/\tau)^r}) \quad [\text{I.27}]$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad al comienzo de la cizalla,  $\eta_{\infty}$  la viscosidad después de la cizalla para un tiempo infinito,  $\tau$  es una constante de tiempo y  $r$  una constante adimensional (en

el caso más sencillo tiene el valor unidad).

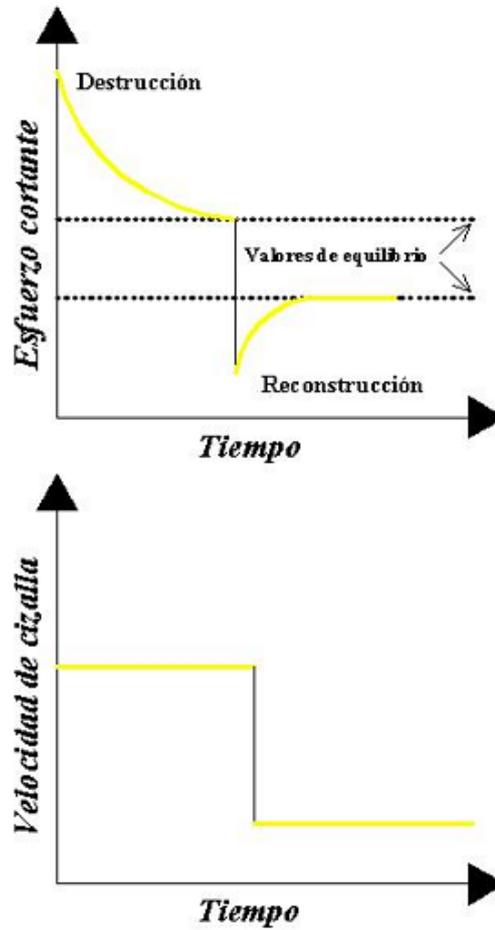


Figura I.31. Comprobación del comportamiento tixotrópico.

La tixotropía suele asociarse a comportamientos de viscosidad estructural, en tanto la reopexia suele coincidir con comportamientos dilatantes. Cuando la aplicación de un esfuerzo cortante favorece la aparición de uniones intermoleculares que refuerzan la microestructura o cuando la destrucción de flóculos grandes provoca la aparición de otros, o de moléculas con mayor asimetría, la viscosidad aumenta. En este caso, cuando el grado de destrucción o de restitución de la estructura original depende del tiempo, tenemos el raro fenómeno de la reopexia. No debe confundirse la reopexia a nivel experimental con la pérdida de diluyente por evaporación en el transcurso de un experimento, lo que provocaría un aumento de la concentración con el consiguiente aumento de la viscosidad. Han de establecerse las condiciones experimentales para que esto no ocurra.

En la literatura científica se han estudiado los efectos de la tixotropía en el manejo

de una gran cantidad de materiales y sistemas, (**Mewis, 1979**). Cuando se aplican pinturas, tintas o revestimientos, sobre una superficie inclinada, si el tiempo de reconstrucción de la microestructura es muy grande el material puede escurrir provocando la aparición de texturas no deseables. La tixotropía es importante en las pinturas para mojar los rodillos o brochas, para que no goteen con facilidad, pero al mismo tiempo es necesario que se puedan aplicar con facilidad en capas finas.

El comportamiento tixotrópico de detergentes comerciales puede causar importantes problemas al ser vertidos en contenedores o en máquinas lavadoras. La aparición de dispersiones puede ser un problema. Cuando el proceso de reconstrucción de la estructura es muy lento pueden aparecer fenómenos de sedimentación y sobrenadantes debidos a la inestabilidad física del producto agitado o cizallado. **Wolf (1994)**, estudió la tixotropía en disoluciones de surfactantes miscelares que contenían solubilizadores aromáticos. **Rounds (1994)**, estudió la tixotropía en disoluciones de surfactantes que forman micelas del tipo varillas. **Moreno & al. (1983, 1984)**, han trabajado con sistemas que contenían surfactantes aniónicos, alcohol etoxilado, y sulfato sódico o sulfato trietanol-amónico; así mismo han estudiado los efectos del etanol, la urea y el silicato de sodio, sobre las propiedades tixotrópicas de detergentes industriales agresivos comercializados en estado líquido.

**Wan-Guo H. & al. (1998)** comprobaron la existencia de un nuevo tipo de tixotropía al que denominaron tixotropía compleja. Las suspensiones acuosas de aluminio y magnesio, que mantienen carga positiva permanente y montmorillonita sódica, con carga negativa, pueden tener comportamientos tixotrópicos negativos o positivos en función de la relación de la concentración de hidróxido respecto de la de montmorillonita. De esto dedujeron que la concentración de electrolito podía influir sobre el tipo de comportamiento reológico tixotrópico de determinadas suspensiones.

### ***Modelos matemáticos y teorías estructurales***

El modelo ideal que describiría el comportamiento tixotrópico partiría de un hecho fundamental, en reología se supone que una entidad física toma un tiempo para cambiar cuando el campo de flujo del entorno ha cambiado o está cambiando. Podría ser el tamaño del flóculo; el ángulo o alineamiento, la orientación de una partícula enredada o la densidad de enredamientos transitorios. En los modelos más sencillos todos los parámetros fundamentales cambian con la deformación, la velocidad de cizalla o el

esfuerzo cortante. Se debe conocer a qué velocidad tienen lugar estos cambios para predecir como está relacionada la microestructura con el esfuerzo de deformación.

*Teoría microestructural indirecta*

Muchos investigadores han desarrollado teorías matemáticas basadas en una medida escalar de la estructura. Con un parámetro simple, llamado habitualmente  $\lambda$ , que puede variar entre 0 y 1, se establece si la microestructura está totalmente conformada, valor 1, o totalmente destruida, valor 0. Para un líquido no elástico de comportamiento no newtoniano y viscosidad estructural,  $\lambda=0$  para  $\eta_0$  y  $\lambda=1$  para  $\eta_\infty$  en las dos regiones de comportamiento newtoniano a muy alta y muy baja viscosidad.

Se introduce el significado de la tixotropía mediante la derivada temporal del parámetro estructural. Si consideramos que el efecto tixotrópico es la suma de un término de destrucción y otro de reconstrucción de la estructura, la velocidad de destrucción de la microestructura viene dada por el producto del actual nivel estructural y la velocidad de deformación elevada a una potencia, en tanto que la fuerza que contribuye a la reconstrucción dependería del alejamiento del valor máximo,  $(1-\lambda)$ , elevado a otra potencia. Entonces:

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\dot{\gamma}, \lambda) = a(1-\lambda)^b - c\lambda\dot{\gamma}^d \quad [I.28]$$

donde a, b, c y d son valores constantes para un sistema dado. Si  $g(\dot{\gamma}, \lambda)$  es negativo el sistema se reconstruye hacia el equilibrio. En el equilibrio la derivada tiene el valor cero y cualquier valor del parámetro estructural se corresponde con otro de velocidad de cizalla (**Godfrey 1983**).

A continuación es necesario relacionar el parámetro estructural expresado por la ecuación anterior con ecuaciones de flujo que definan la viscosidad relacionada con el esfuerzo cortante y la deformación. **Bavarian & al. 1996**, establecieron que la relación entre la viscosidad y la estructura viene dada por:

$$\eta(\sigma, t) = \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_\infty}{(1-K\lambda)^2}, \quad K = 1 - \left( \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad [I.29]$$

en la que  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  son los valores límites de la viscosidad a muy alta y muy baja velocidad de cizalla respectivamente. Tienen en cuenta que la influencia del esfuerzo

sobre la viscosidad por el valor del parámetro estructural  $\lambda$ , que estaría definido como:

$$\lambda = \frac{\left(1 - \left(\frac{\eta_\infty}{\eta(\dot{\gamma})}\right)^{1/2}\right)}{K} \quad [\text{I.30}]$$

donde  $\eta$  es la viscosidad instantánea. Si se conocen los valores de  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  se puede determinar  $K$  y utilizando la ecuación anterior calcular el parámetro  $\lambda$ . Para cada valor del esfuerzo o de velocidad de cizalla existiría un valor del parámetro estructural  $\lambda_{equil}$ .

#### *Teoría microestructural directa*

**Denny y Brodsky (1962)**, aplicaron la cinética de reacción mediante un planteamiento sencillo que observaba la proporción entre la rotura y la restitución de los enlaces o las uniones que contribuyen a la conformación de la microestructura. El número de estas uniones es lo que se puede relacionar con la viscosidad. las constantes de velocidad directa e inversa  $k_1$  y  $k_2$  representan la cinética de destrucción por el flujo y la de reconstrucción respectivamente. Así establecieron que:

$$-\frac{d(\text{reconstrucción})}{dt} = k_1(\text{reconstrucción})^n - k_2(\text{destrucción})^m \quad [\text{I.31}]$$

y supusieron que la viscosidad es linealmente proporcional a la cantidad de estructura reconstruida, con un valor máximo cuando el material está completamente estructurado,  $\eta_0$ , y un valor mínimo cuando está completamente desestructurado,  $\eta_\infty$ . La constante  $k_2$  sería independiente de la velocidad de cizalla y describiría someramente las colisiones debidas al movimiento browniano que conducen a la reconstrucción de la estructura, en tanto la constante  $k_1$  estaría relacionada con la velocidad de cizalla por una ley potencial.

**Cross (1965)**, teniendo en cuenta que una estructura líquida tixotrópica está constituida por flóculos de cadenas de partículas aleatoriamente enlazadas, dedujo una ecuación del tipo:

$$\frac{dN}{dt} = k_2 P - (k_0 + k_1 \dot{\gamma}^m) N \quad [\text{I.32}]$$

siendo  $N$  el promedio de enlaces por cadena,  $k_2$  la constante de velocidad de las colisiones brownianas que contribuyen a la reconstrucción y  $k_0$  y  $k_1$  las constantes de

velocidad brownianas y de cizalla que contribuyen a la destrucción;  $P$  es el número de partículas simples por unidad de volumen,  $m$  una constante menor que la unidad. En el equilibrio  $dN/dt$  vale cero, de modo que:

$$N_e = \frac{k_2 P}{k_0 \left( 1 + \frac{k_1}{k_0} \dot{\gamma}^m \right)} \quad [I.33]$$

De este modo, considerando que la viscosidad venía dada por una constante,  $\eta_\infty$ , más una contribución viscosa proporcional al número de enlaces  $N_e$ , dedujo la conocida ecuación de su modelo:

$$\frac{\eta_e - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_0} \dot{\gamma}^m} \quad [I.34]$$

que se convierte en la ley de la potencia a velocidades de cizalla medias y altas cuando  $\eta_\infty$  se hace cero:

$$\eta_e \approx \eta_0 \frac{K_0}{K_1} \dot{\gamma}^{n-1} \quad [I.35]$$

**Yasuda & al. (1981)**, propusieron una modificación del modelo de Cross añadiendo un quinto parámetro, quedando la ecuación:

$$\frac{\eta_e - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{k_1}{k_0} \dot{\gamma} \right)^a \right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad [I.36]$$

cuando  $a = 2$ , la ecuación se transforma en el conocido modelo de Carreau-Yasuda, **Carreau (1972)**.

### **I.9.2. Influencia de la temperatura en la viscosidad**

El valor de la viscosidad, que es una variable termodinámica, presenta también dependencia de la presión y la temperatura. La viscosidad aumenta exponencialmente con la presión, salvo en el caso del agua a menos de 30 °C que presenta un primer tramo de decrecimiento hasta que comienza a aumentar. No obstante, variaciones de un bar

entorno a la presión atmosférica influyen muy poco en la viscosidad, por ello la mayoría de las aplicaciones de la viscosimetría no tienen en cuenta el efecto de la presión, aunque esto no quiere decir que no haya algunas aplicaciones prácticas en las que convendría conocer su efecto. Es el caso de aceites lubricantes que trabajan a alta presión en la industria y el bombeo de lodos a altas presiones.

En la industria la mayoría de las aplicaciones que utilizan fluidos acuosos trabajan a temperaturas entre 0 y 100 °C, los lubricantes y grasas se utilizan entre -50 y 300 °C, los polímeros fundidos entre 150 y 300 °C, y los vidrios fundidos se procesan por encima de 500 °C. Las medidas de la viscosidad en el laboratorio se realizan a las temperaturas que más interesen para cada caso. No obstante, la fricción del líquido durante el ensayo produce calor que debe ser disipado para que el calentamiento de la muestra no afecte a la medida.

En general para líquidos newtonianos, cuanto mayor es la viscosidad mayor es su dependencia de la temperatura. De modo que para obtener resultados precisos y fiables es necesario poner gran cuidado para limitar las oscilaciones térmicas durante el proceso de medida, para disoluciones acuosas es conveniente limitar las oscilaciones por debajo de  $\pm 0.3$  °C.

La viscosidad en líquidos de comportamiento newtoniano decrece con el aumento de la temperatura de acuerdo con la ley de Arrhenius (ecuación de Andrade):

$$\eta = Ae^{-B/T} \quad [I.37]$$

en la que  $T$  es la temperatura en grados Kelvin,  $A$  es un coeficiente característico del líquido, y el parámetro  $B$  está relacionado con la *energía de activación del flujo* a través de la constante de los gases perfectos:

$$B = \frac{E_a}{R} \quad [I.38]$$

Esta energía está relacionada con la conformación geométrica intermolecular del material que se somete a un esfuerzo cortante, por lo que puede ser un indicador de cambios de fase y modificaciones estructurales, ya sean éstas dependientes de la proporción de las sustancias que formen mezclas o disoluciones, de la temperatura, de la forma y longitud de las moléculas o asociaciones de ellas.

**İbanoğlu E. (2002)** investigó el comportamiento reológico de emulsiones de

suero de proteínas aisladas y estabilizadas en presencia de goma arábica (0-15% en peso). Observaron un comportamiento al flujo pseudoplástico para todas las concentraciones estudiadas. El aumento de la fuerza electrostática redujo la magnitud de la viscosidad aparente, indicando que las interacciones electrostáticas entre las moléculas de polisacárido de alto peso molecular influían en la reología del sistema. La viscosidad cambiaba con el tamaño de partícula y con la concentración de polisacárido desleído en la emulsión. Los datos empíricos de viscosidad aparente podían ajustarse a la ley de potencia. La dependencia de la viscosidad con la temperatura se comprobó con una expresión del tipo Arrhenius.

$$\eta_{app} = \eta_0 \exp \frac{E_a}{2.303RT} \quad [I.39]$$

en la que  $\eta_{app}=k\dot{\gamma}^{(n-1)}$  es la viscosidad aparente en Pa·s, para una velocidad de cizalla dada, y que puede obtenerse experimentalmente,  $\eta_0$  es la viscosidad a cizalla cero para una temperatura de referencia, y  $E_a$  es la energía de activación en kJ/mol.

Representando gráficamente los datos de la energía de activación calculada por la expresión anterior, como una función de la velocidad de cizalla, desarrollaron una ecuación empírica para predecir la energía de activación como una función de la velocidad de cizalla.

**Shulte J. & al (1999)** realizaron estudios reológicos de tres APG de grado técnico (C<sub>8/10</sub>-G<sub>x</sub>, C<sub>12/14</sub>-G<sub>x</sub> y C<sub>8/16</sub>-G<sub>x</sub>) comparándolos con dos alquil monoglucósidos puros (C<sub>8</sub>-G<sub>1</sub> y C<sub>10</sub>-G<sub>1</sub>). La comparación de los resultados demostró que las propiedades reológicas son mas dependientes de la longitud de la cadena alquílica que del grado de polimerización del grupo de cabeza. El cambio en las propiedades reológicas se ponía de manifiesto en las zonas de concentración del APG en las que se producían cambios de fase y donde podían coexistir dos fases. Estos autores calcularon, a partir de los datos de viscosidad y de temperatura, la energía de activación al flujo ( $E_a$ ) utilizando la ley de Arrhenius. Los datos obtenidos fueron correlacionados con la concentración de cada una de las disoluciones de APG estudiadas. Con este procedimiento encontraron que para los alquil poliglucósidos con cadenas alquílicas largas C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub>, la energía de activación al flujo asciende muy rápidamente a concentraciones bajas de surfactante, y a partir de un cierto valor de concentración del orden del 10 % en peso la energía se mantiene constante. Para los alquil poliglucósidos con cadenas alquílicas cortas C<sub>8</sub> y

C<sub>10</sub>, la energía de activación al flujo asciende muy lentamente hasta alcanzar concentraciones del orden del 55-65 % en peso, a partir de las cuales sube fuertemente. Los experimentos demostraron que las muestras con un buen porcentaje de cadenas alquílicas cortas forman micelas esféricas fuertemente hidratadas hasta altas concentraciones de surfactante (aproximadamente del 60 % en peso) a partir de las cuales aparecía una fase líquido cristalina. Por otro lado, las muestras con mayor porcentaje de cadenas alquílicas largas forman en las disoluciones acuosas micelas tipo varilla. En el primer caso se encontró comportamiento newtoniano, en tanto en el segundo el comportamiento fue estructural desde muy bajas concentraciones.

### **I.9.3. Los orígenes moleculares del comportamiento viscoso**

El estado líquido es un estado condensado en el que cada molécula interactúa con sus vecinas, difundiéndose rápidamente en su entorno próximo. Esta posibilidad de difusión es una pequeña contribución al flujo comparada con la resistencia a la fricción con las moléculas de las capas adyacentes. La causa de la resistencia al flujo está en las fuerzas de cohesión intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares en un líquido son fuertes. Considerando la superficie, la tensión superficial queda definida como el trabajo por unidad de área necesario para conformarla. Si se quiere extraer una capa de moléculas situada en medio de otras dos se debería emplear una energía por unidad de superficie doble de la tensión superficial. En el estado líquido ninguna molécula tiene un gran número de coordinación (número de moléculas de las que se rodea), esto implica que la estructura tiene una energía de configuración baja. El orden del estado líquido es pequeño, y el trabajo necesario para remover una molécula de su estructura tiene el significado del calor de vaporización.

Cuando un líquido fluye por la aplicación de un esfuerzo de deformación, cualquiera que sea su forma, las moléculas se mueven relativamente unas respecto de otras, pero, al contrario de lo que ocurre en los gases, la interacción de éstas con sus vecinas es más importante, al igual que las interacciones moleculares en un sólido son más fuertes que en un líquido. Esto significa que una molécula que fluye cambia de vecindad pero no cambia de relación de coordinación. La velocidad a la que una estructura líquida se reorganiza, impelida por un esfuerzo, depende de la fuerza de las interacciones moleculares y del volumen libre existente en el sistema.

Experimentalmente se ha comprobado que la viscosidad cambia exponencialmente con la temperatura y la presión.

Si se enfría un gas a presión constante la densidad aumenta hasta que se alcanza el punto de fusión. Si el enfriamiento es suficientemente lento podemos diferenciar el estado vapor del estado líquido debido a la formación de un condensado. Si se continúa enfriando, la densidad de la fase líquida aumenta en menor grado que para un mismo intervalo de enfriamiento de la fase gaseosa. Puede escribirse la densidad de la mayoría de los líquidos en un amplio rango de temperatura como:

$$\rho_T = \rho_o \left[ 1 - \frac{(T - T_o)}{A_1} \right] \quad [I.40]$$

En la que  $T_o$  es la temperatura inicial. Cuando esta temperatura es aproximadamente 273 °K, el coeficiente  $A_1$  es del orden de  $10^3$ . La temperatura puede seguir disminuyendo hasta el punto de fusión  $T_m$ . En este punto se forma un sólido cristalino cuya densidad es aproximadamente un 10 % mayor que la del líquido. La variación de la densidad con la temperatura para el caso del estado sólido puede describirse con una ecuación similar a la anterior pero en la que el coeficiente  $A_1$  es del orden de  $10^{15}$ . La causa de la expansión térmica de un cristal es el aumento de la amplitud de la vibración de las moléculas desde su posición principal, las fuerzas intermoleculares son mucho más fuertes y de corto alcance por lo que el movimiento molecular en los sólidos está bastante restringido.

Cuando sube la temperatura la energía vibracional aumenta, ésta viene dada por el producto  $K_B T$ , constante de Boltzman por la temperatura. En un cristal cúbico en el que el espacio intermolecular es  $r$ , el volumen molar viene dado por el producto de  $N_a r^3$ , donde  $N_a$  es el número de Avogadro. Si se tiene en cuenta el módulo de Young  $G$ , y se supone un comportamiento como el del sólido elástico de Hooke, se puede definir el esfuerzo sobre una molécula como:

$$\frac{F_m}{r^2} = G \frac{x}{r}; \quad F_m = rGx \quad [I.41]$$

donde  $x/r$  es la deformación provocada por la oscilación. Entonces la energía implicada sería:

$$K_B T = \int_{-x/2}^{+x/2} F_m dx = rY \int_{-x/2}^{+x/2} x dx \quad [I.42]$$

e integrando:

$$K_B T = \frac{1}{2} rY x^2 \quad [I.43]$$

**Lindemann en 1910** propuso que el punto de fusión se alcanzaría cuando  $x$  alcanza un valor significativo  $\alpha$ , fracción de  $r$ , el cual debería ser del orden de 0.1. De este modo puede escribirse la expresión en función del volumen molar  $V_m$  y  $\alpha$ :

$$RT_m = \frac{1}{2} YV_m \alpha^2 \quad [I.44]$$

donde  $R$  es la constante de los gases. Si  $V_m = M/\rho$ , el punto de fusión puede escribirse como:

$$T_m = \frac{YM}{2\rho} \alpha^2 \quad [I.45]$$

Este modelo concuerda bien con los resultados experimentales de una gran cantidad de materiales (hierro, cuarzo, cloruro sódico, entre otros) cuando  $\alpha$  es del orden de 0.14. Por ello, si conocemos el punto de fusión puede calcularse el módulo de elasticidad.

Los procesos de cristalización a partir de un material fundido o de una disolución concentrada están condicionados por el comportamiento reológico. Cuando se enfría el fluido se forman núcleos cristalinos que pueden crecer formando cristales. Los procesos de nucleación y agregación no siempre ocurren fácilmente. Si las moléculas son grandes y complejas como las de polímeros de alto peso molecular, o aun siendo pequeñas si su forma es ramificada o pueden formar entre ellas puentes de hidrógeno, los movimientos que deben de cooperar para la formación del núcleo son complicados, entonces el proceso será lento pudiendo llegar a formas fluidas superenfriadas o a sólidos vítreos. Por tanto, la facilidad de nucleación estará condicionada por la viscosidad del medio, la cual aumenta con la disminución de la temperatura pudiendo inhibir el crecimiento del cristal.

### I.9.3.1. Modelo del volumen libre para el flujo líquido

Este modelo parte de la idea de que cuando el volumen libre en el líquido es cero, el movimiento está restringido a oscilaciones locales y no puede haber fluencia, estaríamos en el estado sólido. Cuando la temperatura aumenta, disminuye la densidad, permitiendo el crecimiento del volumen libre y por tanto haciendo posible la fluencia. **Doolittle (1951)**, propuso una ecuación exponencial que expresaba la viscosidad en función de la relación entre el volumen molecular  $V_o$  y el volumen libre  $V_l$ :

$$\eta = Ae^{\left(\frac{V_o}{BV_l}\right)} \quad [I.46]$$

Dado que la relación de la densidad con la variación de temperatura puede describirse por una relación lineal del tipo:

$$\begin{aligned} \rho_T &= \rho_o \left(1 - \frac{\Delta T}{A_1}\right) \\ \frac{M}{V_T} &= \frac{M}{V_o} \left(1 - \frac{\Delta T}{A_1}\right) \end{aligned} \quad [I.47]$$

Entonces, teniendo en cuenta que  $V_T$  es el resultado de sumar el volumen inicial  $V_o$  más el volumen libre  $V_l$  consecuencia del aumento de la temperatura, se puede expresar la relación de volúmenes como:

$$\frac{V_o}{V_l} = \frac{A_1}{\Delta T} - 1 \quad [I.48]$$

Sustituyendo la relación de volúmenes por su expresión anterior:

$$\ln \eta = \frac{A_1}{B\Delta T} + \ln \left( \frac{A}{2,718^B} \right) \quad [I.49]$$

Y llamando al contenido del paréntesis  $a$ , y  $b$  al cociente entre los coeficientes  $A_1/B$ , queda una expresión del tipo:

$$\eta = a \cdot e^{\frac{b}{\Delta T}} \quad [I.50]$$

Cuando se representa gráficamente el logaritmo neperiano de la viscosidad en función de la inversa de la temperatura una línea recta denota la posibilidad de realizar

la interpretación de los resultados experimentales en base a este modelo.

**Hildebrand en 1978** propuso un modelo alternativo a este basado también en la relación entre el volumen libre y el volumen molecular. Trabajó en las condiciones de mayor empaquetamiento donde un ligero aumento del volumen libre aumenta rápidamente la fluidez. Para pequeños niveles de volumen libre, propuso que la inversa de la viscosidad era directamente proporcional a la relación entre el volumen molecular y el volumen libre:

$$\Phi = \frac{1}{\eta} = C \frac{V_l}{V_o} \quad [I.51]$$

Este modelo se ajustaba bien para el tetracloruro de carbono entre 5 y 65 °C, observando que el modelo exponencial no funcionaba bien en esta zona.

### 1.9.3.2. Modelo de la energía de activación

El concepto de una energía de activación al flujo fue introducido por Eyring en 1936. Considerando que en el estado líquido la estructura de la materia es como la del estado sólido salvo que el número de coordinación es inferior en una unidad, se tiene que la densidad es aproximadamente un 10% menor y que existe suficiente espacio libre para el movimiento de las moléculas, permitiendo de este modo la relajación (deformación) como consecuencia de la aplicación de un esfuerzo. La frecuencia de vibración de una molécula depende de la temperatura y viene dada según la ley de Boltzmann por la expresión  $k_B T/h$ , en la que  $h$  es la constante de Plank y  $k_B$  la constante de Boltzman. Si no existiera energía de activación al flujo cada molécula se movería de un lugar al espacio vacío contiguo con una frecuencia de vibración determinada por la temperatura. Pero ocurre que las moléculas contiguas se oponen al movimiento debido a su interacción con la molécula en cuestión. Esto implica que es necesario superar una energía de activación para provocar el flujo. La distribución de Boltzman nos da la fracción de moléculas que pueden realizar instantáneamente la transición. Por consiguiente, la fracción que puede realizar la transición en cada segundo viene dada por:

$$N = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \quad [I.52]$$

en la que  $E^*$  es la energía de activación por mol.

Si se aplica un esfuerzo cortante sobre el fluido, la fuerza sobre cada molécula vendrá dada por:

$$\frac{\text{Fuerza}}{\text{molécula}} = \sigma \bar{r}^2 \quad [\text{I.53}]$$

en la que  $\bar{r}$  es la distancia promedio entre los centros de las moléculas. El desplazamiento requerido para la transición es la mitad de esta distancia, que coincidirá con el máximo de energía  $E^*$ , con lo que se puede decir que la energía requerida por molécula es:

$$\frac{\text{Energía}}{\text{molécula}} = \frac{\sigma \bar{r}^3}{2} \quad [\text{I.54}]$$

Esta energía contribuye al movimiento hacia la derecha según se observa en la **Figura I.32**, y una vez superada se opondrá al retorno hacia la izquierda. Si se define  $V_m$ , como el volumen mínimo ocupado por el número de Avogadro de moléculas, producto de  $\bar{r}^3 N_{\text{Avogadro}}$ , se puede definir la frecuencia de salto como:

$$N = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E^* \pm (\sigma V_m)/2}{RT}\right) \quad [\text{I.55}]$$

Dado que la velocidad de cizalla es el cociente entre la distancia de desplazamiento por segundo y la distancia perpendicular de separación entre capas, y suponiendo que la separación entre capas es la misma que la separación entre los centros de las moléculas, se obtiene:

$$\dot{\gamma} = \frac{\bar{r} N}{\bar{r}} \approx N \quad [\text{I.56}]$$

Considerando la igualdad entre la velocidad de deformación y la frecuencia de salto y teniendo en cuenta que  $\text{senh } x = (e^x - e^{-x})/2$ , se puede escribir:

$$\dot{\gamma} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) 2 \text{senh}\left(\frac{(\sigma V_m)}{2RT}\right) \quad [\text{I.57}]$$

Y como cuando  $x \rightarrow 0$ ,  $\sinh x \rightarrow x$ , resulta que la viscosidad a cizalla 0 es:

$$\eta(0) = \frac{h}{V_m} \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right) \quad [I.58]$$

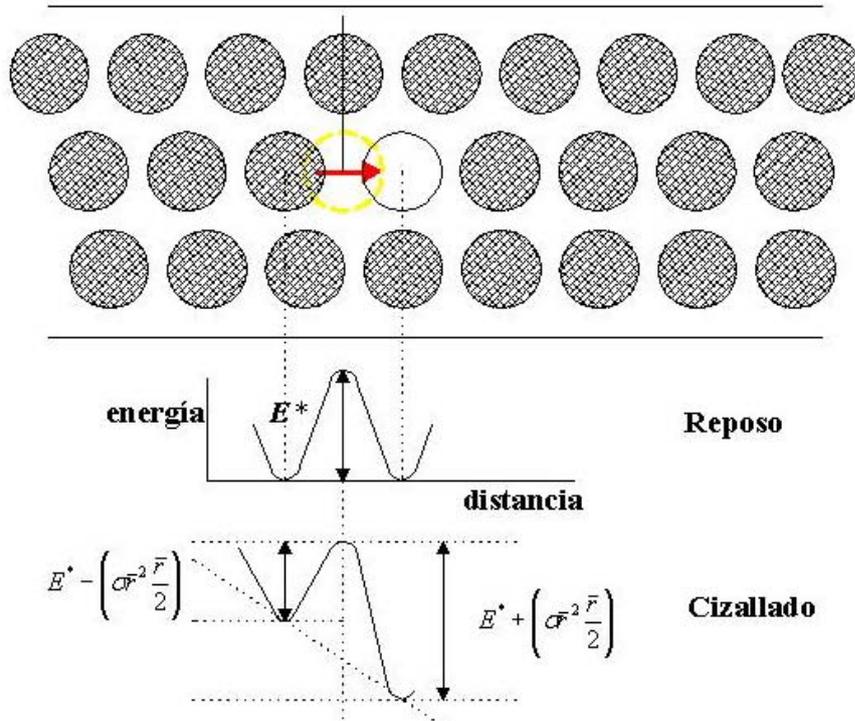


Figura I.32. Energía de activación al flujo

**Dolz M. & al. (2004)**, aplicaron la teoría cinética de Eyring para líquidos al estudio del comportamiento al flujo de mahonesas con bajo contenido en grasa a diferentes temperaturas.

El estudio del comportamiento al flujo de las emulsiones alimentarias desde una perspectiva práctica implica tener en cuenta el punto de fluencia, el esfuerzo necesario para iniciar el flujo,  $\sigma_0$ . Este dato puede considerarse relevante para determinar la estabilidad de las emulsiones durante su almacenamiento o su transporte, momentos en los que pueden ser sometidas a bajos esfuerzos de agitación. A grandes esfuerzos cortantes, la mayoría de las emulsiones alimentarias tiene un comportamiento pseudoplástico. A velocidades de cizalla intermedias la curva de flujo responde bien al modelo de Herschel-Bulckley:

$$\sigma = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n \quad [I.59]$$

Por otro lado, la teoría de Eyring parte de la base de que las moléculas de fluido

están en constante movimiento. Este movimiento está limitado a la vibración debido al compacto empaquetamiento de una molécula del fluido dentro de los límites de las moléculas adyacentes. Una molécula se mueve cuando escapa a un espacio vacío contiguo, para ello se debe vencer una barrera potencial de energía  $\Delta G_0^+$ . En consecuencia la capacidad de fluir está relacionada con el número de espacios contiguos y con la energía libre de activación al flujo  $\Delta G_0^+$ . Cuando se somete el fluido a un esfuerzo de cizalla, el confinamiento de las moléculas puede ser deformado y, por tanto, modificada la barrera de energía potencial, de modo que la energía de activación al flujo en función del esfuerzo cortante puede expresarse por:

$$\Delta G^+ = \Delta G_0^+ - \Delta G(\sigma) \quad [\text{I.60}]$$

De acuerdo con estas consideraciones, la viscosidad de un líquido puede expresarse como:

$$\eta = Ae^{(\Delta G^+ / RT)} \quad [\text{I.61}]$$

Donde  $A$  es un coeficiente que depende del volumen libre,  $V_L$ , del fluido en cuestión expresado como  $A=f(V_L)$ . La linealización de esta expresión permite obtener el parámetro  $A$  a distintas velocidades de cizalla, conocidos los valores experimentales de  $\eta$  como un función de  $T$  en Kelvin. Lo que posteriormente permite establecer la relación de  $A$  con la velocidad de cizalla, y conocer los valores de  $A_{max}$  y  $A_{min}$ , cuya relación  $A_{max}/A_{min}$ , es un indicador de la estabilidad de la emulsión.

Por otro lado, la dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla, puede ser evaluada también conociendo los valores de  $\Delta G$  para cada valor de la velocidad de cizalla, lo que permite establecer una ecuación empírica que de cuenta de esta relación.

La teoría cinética de Eyring permite estimar la viscosidad a partir de otros parámetros físicos o dar cuenta de la posible configuración estructural de un fluido si se conoce su comportamiento viscoso, para ello, esta teoría incluye en la actualidad otros términos, tales como el trabajo de arrastre de las gotitas, la energía superficial, la energía de deformación, el trabajo que hacen las fuerzas de repulsión de las moléculas adsorbidas por el hidrocoloide.

## **II. TÉCNICA EXPERIMENTAL**



## II.1. TENSIOACTIVOS UTILIZADOS

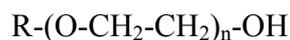
Se han utilizado tensioactivos no iónicos del tipo alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados. Sus estructuras moleculares son:

- *Alquilpoliglucósidos (APG)*; suministrados por Henkel–Cognis, cuya fórmula general es la representada en la **Figura II.1**.



**Figura II.1.** Fórmula general de los alquilpoliglucósidos.

- *Alcoholes grasos etoxilados (AGE)*; de la compañía Kao-Corporation S.A. de fórmula general:



En las **tablas II.1 y II.2** se presentan los nombres comerciales y la longitud de la cadena alquílica de los alquilpoliglucósidos y los alcoholes grasos comerciales utilizados. Igualmente se presentan el análisis elemental, la longitud promedio de la cadena alquílica  $n$ , el grado de polimerización de unidades de glucosa  $d$ , para los alquilpoliglucósidos, y el grado de etoxilación  $e$ , para los alcoholes grasos etoxilados, obtenidos en el trabajo de **Bravo y col. 2005** con el que se determinó la fórmula empírica como paso previo al cálculo del peso molecular.

**Tabla II.1.** Longitud promedio de la cadena alquílica  $n$ , grado de polimerización de unidades de glucosa  $d$ , análisis elemental y peso molecular estimado para los alquilpoliglucósidos utilizados.

NOMBRE COMERCIAL	Glucopón 215	Glucopón 600	Glucopón 650
Longitud de cadena, R	C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>
n	9.1	12.5	10.7
n, por cromatografía	9.32	11.71	10.99
d, calculado	1.4	1.2	1.3
C	35.61	32.65	29.09
H	10.20	8.81	10.88
O	54.19	58.54	59.83
Peso molecular	390	386	397

**Tabla II.2.** Longitud promedio de la cadena alquílica n, grado etoxilación e, análisis elemental y peso molecular estimado para los alcoholes grasos etoxilados utilizados.

<b>NOMBRE COMERCIAL</b>	<b>Findet 1018</b>	<b>Findet 1214N16</b>	<b>Findet 1214N23</b>	<b>Findet 1618A23</b>
<b>Nombre químico</b>	Deceth-6	Laureth-4 y Myreth-11	Laureth-11 y Myreth-11	Ceteth-11 y Steareth-11
<b>Longitud de cadena, R</b>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> 70% - C <sub>14</sub> 30%	C <sub>12</sub> 70% - C <sub>14</sub> 30%	C <sub>16</sub> - C <sub>18</sub>
<b>n</b>	10	12.6	12.6	20.7
<b>e, comercial</b>	6	4	11	11
<b>e, calculado</b>	5.2	4.0	9.9	-
<b>C</b>	62.37	66.11	61.13	59.49
<b>H</b>	12.81	13.74	12.56	11.76
<b>O</b>	24.82	14.00	26.31	28.75
<b>Peso molecular</b>	385	369	629	-

## II.2. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

Los glucozones comerciales incorporan una cantidad de agua significativa. Por este motivo se determinó la humedad de todos los productos utilizados.

Para la determinación de la humedad de las muestras comerciales de tensioactivos APG se usó una balanza de infrarrojos (AND modelo AD-4714A) previamente calibrada. Se estableció una temperatura de secado de 102 °C. El equipo ofrece el peso de la muestra cada 30 segundos y expresa en pantalla el porcentaje de humedad (por diferencia con la pesada inicial). Se registra el valor de humedad, hasta pesada constante.

Para la determinación de la humedad de los AGE comerciales, por ser reducida, se utilizó una determinación volumétrica de agua por el método de Karl Fisher. Este método se basa en la reacción de una base orgánica, RN, con el ácido metilsulfónico CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en presencia de un alcohol como el metanol para permitir la esterificación del SO<sub>2</sub>:



Para que el desplazamiento de esta reacción de equilibrio sea completo se usa el imidazol como base orgánica, pues presenta buenas características en su afinidad por el anión  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , y estabiliza el pH entre 5 y 7, desplazando el equilibrio de esta reacción hacia la derecha. El *HYDRANAL Solvent* es la disolución comercial que cumple esta función. La reacción de valoración propiamente dicha es:



La base no participa de la reacción de óxido-reducción, su papel es estabilizar los productos resultantes y actuar como sustancia tampón. El reactivo valorante es *HIDRANAL Tritant 5*, una disolución metanólica de yodo con un título de  $5.00 \pm 0.02$  mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$ .

El procedimiento de análisis queda descrito como sigue:

Se comienza introduciendo en la célula de valoración 20 mL de *HIDRANAL Solvent* (disolución de imidazol, dióxido de azufre y metanol con un contenido máximo de agua del 0.03%, aproximadamente 7 mg de  $\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$ ), que se cierra inmediatamente para evitar la entrada de humedad atmosférica.

*Desecado de la célula:* se realiza una prevaloración, para secar el disolvente *HIDRANAL Solvent*, que termina cuando el punto final se muestra estable.

*Estandarización del reactivo:* se realiza el cálculo del factor de corrección del reactivo *HIDRANAL Tritant*, por adición de 5 mL de *HIDRANAL Standard 5* a la célula de valoración mediante pipeta, y valoración con reactivo *HIDRANAL Tritant 5*; se programa para que se calcule el factor después de 5 valoraciones. El patrón es una mezcla de disoluciones con una presión parcial de agua definida, que bajo condiciones atmosféricas normales ni absorbe ni pierde humedad.

*Determinación del contenido en agua de Findet comerciales:* se pesa una jeringa de plástico vacía, y a continuación se introduce en ella una cantidad de Findet (aproximadamente 0.5 gr), y se vuelve a pesar la jeringa. Se calcula el peso por diferencia de pesada. A continuación, se introduce la muestra en el vaso de valoración. Se inicia la valoración introduciendo el peso de muestra en el aparato. Se realiza esta operación tres veces.

*Obtención de resultados:*

$$\% H_2O = \frac{aF}{10e} \quad [II.1]$$

donde

$\% H_2O$  es el tanto por ciento en peso (mg de agua/por 100 mg de muestra)

$a$ , es el volumen en L de agente valorante consumido

$F$ , es el factor de titulación corregido (mg de agua por L de reactivo valorante consumido)

$e$ , es el peso en g de la muestra

Se toma como valor la media de las tres medidas realizadas.

Los valores de humedad obtenidos tanto para los APG como para los AGE utilizados se recogen en la **Tabla II.3**.

**Tabla II.3.** Porcentaje de humedad para diversos tensioactivos comerciales.

<b>Surfactante comercial</b>	<b>% Agua</b>
Glucopón 215	37.0
Glucopón 600	46.6
Glucopón 650	50.4
Findet 10/18	0.87
Findet 1214N/16	0.33
Findet 1214N/23	0.31
Findet 1618 A/23	0.90

### II.3. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Las concentraciones para las siete sustancias surfactantes ensayadas se expresan en peso.

El agua necesaria procede de un purificador marca Millipore, del cual se obtiene agua ultra pura, Milli-Q plus, libre de iones y materia orgánica, con una resistividad de

18.2 MΩcm (valor teórico del agua químicamente pura).

El agitador magnético utilizado es de la casa Bunsen S.A., modelo MC-8, con control de velocidad y de la temperatura de la placa.

La pesada se realiza en una microbalanza de precisión de la marca Mettler Toledo S.A.T., modelo AE 260S.

#### II.4. MEDIDA DE VISCOSIDADES

Para el estudio del comportamiento reológico de los tensioactivos utilizados, tres alquil poliglucósidos: Glucopón 215, Glucopón 600 y Glucopón 650, y cuatro alcoholes grasos etoxilados: Findet 1214N23, Findet 1214N16, Findet 1618A23 y Findet 1018, se ha utilizado un viscosímetro de rotación con camisa termostática, de la casa Haake, modelo VT500. Este modelo utiliza un dispositivo de cilindros coaxiales, sistema SEARLE, siendo posible programar la velocidad de cizalla y el tiempo de actuación de la misma. El viscosímetro proporciona el esfuerzo cortante, la viscosidad, la temperatura y el tiempo. Las características técnicas de modelo de viscosímetro y del sensor que se ha utilizado en esta experimentación se recogen en las **Tablas II.4 y II.5**.

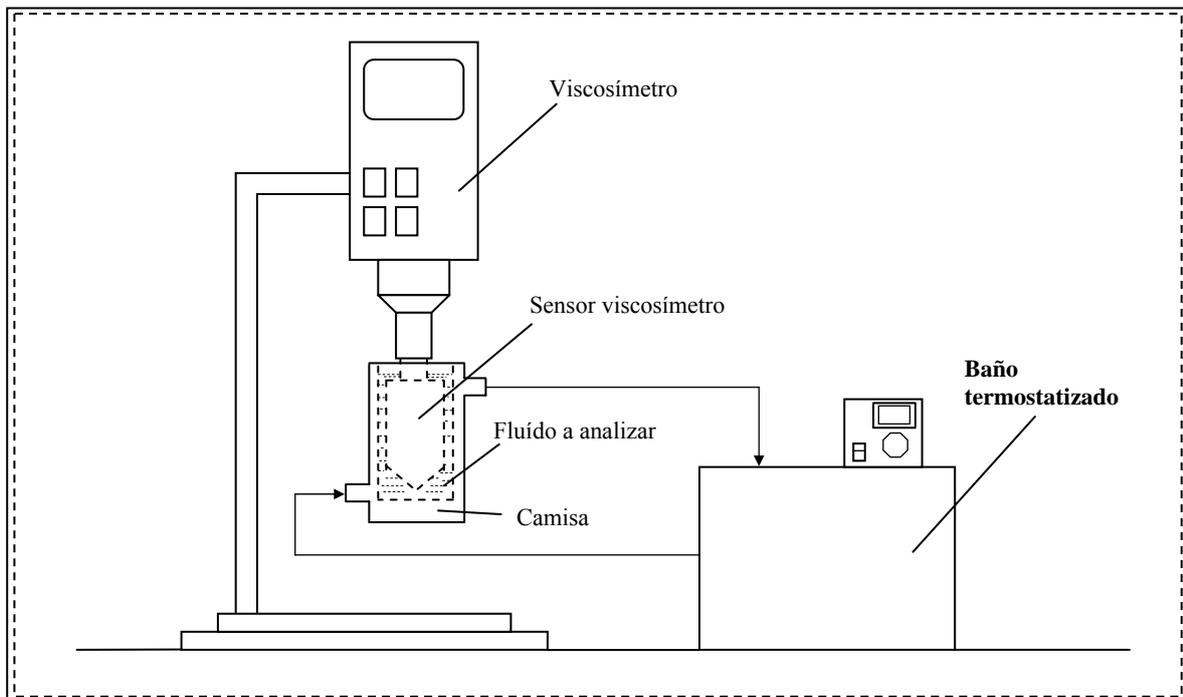
**Tabla II.4.** Características técnicas del viscosímetro Haake VT500

<b>RANGO DE VISCOSIDAD (mPa·s)</b>	1-10 <sup>9</sup>
<b>Esfuerzo cortante (Pa)</b>	1-10 <sup>5</sup>
<b>Velocidad de cizallamiento (s<sup>-1</sup>)</b>	0.6-3·10 <sup>4</sup>
<b>RANGO DE VELOCIDADES DE GIRO (rpm)</b>	0.5-800
<b>Error (%)</b>	± 0.1
<b>RANGO DE MOMENTOS (Nm):</b>	
<b>Hasta 400 rpm</b>	0.01-3
<b>Hasta 800 rpm</b>	0.01-2
<b>Error (%)</b>	± 0.5
<b>RANGO DE TEMPERATURA (°C)</b>	-50 / 250
<b>Tipo de sensor de temperatura</b>	Pt 100

**Tabla II.5.** Características técnicas del dispositivo

<b>Sensor</b>	<b>NV</b>
<b>Tipo de vaso</b>	NV
<b>Tipo de aplicación</b>	Baja viscosidad
<b>Rango de viscosidad (mPa·s)</b>	2-2000
<b>Rango recomendado de viscosidad (mPa·s)</b>	5-300
<b>Rango de velocidades de cizalla (s<sup>-1</sup>)</b>	27-27000
<b>Volumen de muestra (cm<sup>3</sup>)</b>	9
<b>Ancho de ranura, Gap (mm)</b>	0.35
<b>Relación radio/longitud (mm)</b>	20.1/60
<b>Reproducibilidad (%)</b>	± 3

Para poder determinar la viscosidad a diferentes temperaturas se emplea un baño termostático de la casa Selecta (Selecta Frigiterm 6000382) que se conecta a la camisa que envuelve al viscosímetro. De esta forma se hace necesaria la calibración previa del sensor de temperaturas que incorpora el medidor reológico. De la misma manera, una vez calibrado térmicamente el sistema es preciso comprobar si los datos reológicos que ofrece el viscosímetro son correctos; para ello se utiliza glicerina químicamente pura y se evalúa la viscosidad. (El equipo utilizado para la medida de viscosidades se esquematiza en la **Figura II.2.**).



**Figura II.2.** Viscosímetro Haake VT500

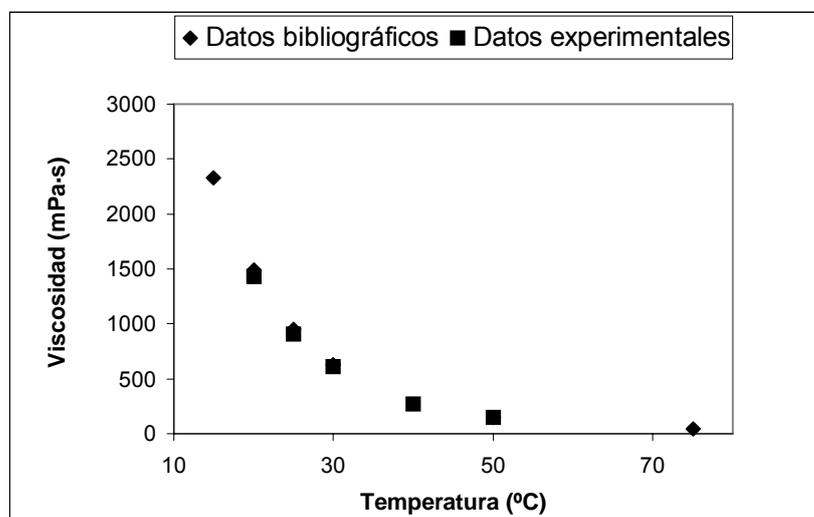
Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla II.6** y los datos bibliográficos se encuentran en la **Tabla II.7**. En la **Figura II.3** puede comprobarse la concordancia entre ambos valores.

**Tabla II.6.** Evolución reológica de la glicerina en el viscosímetro Haake VT500

<b>Muestra: Glicerina químicamente pura. Panreac. M: 92.10. Densidad a 20/4: 1257-1261</b>			
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Nº de repeticiones</b>	<b>Viscosidad promedio (mPa·s)</b>	<b>(r<sup>2</sup>)promedio</b>
<b>20</b>	6	1429	0.9999
<b>25</b>	6	910	0.9996
<b>30</b>	6	613	0.9998
<b>40</b>	6	266	0.9998
<b>50</b>	6	152	0.9950

**Tabla II.7.** Viscosidad de la glicerina (CRC Handbook of Chemistry and Physics).

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidad (mPa·s)</b>
<b>0</b>	12110
<b>15</b>	2330
<b>20</b>	1490
<b>25</b>	954
<b>30</b>	629
<b>50</b>	152
<b>75</b>	39.8
<b>100</b>	14.8



**Figura II.3.** Viscosidad de la glicerina obtenida con el viscosímetro y en bibliografía.

Las características técnicas del viscosímetro, combinadas con el rango de viscosidades de las disoluciones a estudiar permitió utilizar velocidades de cizalla comprendidas entre 10 y 3000 s<sup>-1</sup>. Los experimentos se realizaron en un rango de temperaturas comprendido entre 20 y 60 °C. El rango de concentraciones de

tensioactivo ensayado se encuentra entre el 1% y el 100% en peso húmedo. Para el análisis de los resultados se tendrá en cuenta la humedad que estos productos posee. Los experimentos realizados se recogen en las **Tablas II.8** a la **II.14**.

**Tabla II.8.** Variables ensayadas en disoluciones de GLUCOPÓN 215

Temperatura (°C)		20	30	40	50	60
% peso húmedo	% peso seco	Rango de velocidad de Cizalla (1/s)				
10	6.33	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
20	12.47	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	50-3000
30	19.67	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	500-3000
40	24.05	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	500-3000
50	29.65	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	50-3000
60	35.13	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	500-3000
70	40.55	50-700	50-700	50-1500	50-2000	50-3000
80	45.70	10-500	50-700	50-1200	50-1500	50-1500
90	50.82	10-150	10-120	50-900	50-700	10-1200
100	63	5-20	10-70	10-70	10-150	10-500

**Tabla II.9.** Variables ensayadas en disoluciones de GLUCOPÓN 600

Temperatura (°C)		20	30	40	50	60
% peso húmedo	% peso seco	Rango de velocidad de Cizalla (1/s)				
1	0.53	50-3000	50-3000	50-2500	50-3000	50-3000
2	1.07	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
3	1.64	50-3000	50-3000	50-2500	50-3000	50-3000
4	2.17	50-3000	50-2500	50-3000	50-3000	50-3000
5	2.68	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	50-3000
7.5	4.03	50-3000	50-2000	50-2200	50-3000	-
10	5.36	50-3000	50-2000	50-2000	50-1200	50-2000
12.5	6.68	50-2000	50-1000	50-3000	10-500	-
15	8.01	50-1200	10-100	10-100	10-500	50-700
20	10.74	10-30	10-70	10-100	10-400	50-700
40	21.40	-	10-30	5-50	10-200	50-700
60	32.09	-	2-20	2-50	10-150	10-300
100	53.40	-	2-8	2-20	10-50	10-100

**Tabla II.10:** Variables ensayadas en disoluciones de GLUCOPÓN 650

Temperatura (°C)		20	30	40	50	60
% peso húmedo	% peso seco	Rango de velocidad de Cizalla (1/s)				
10	4.99	50-3000	50-3000	50-2500	50-3000	50-3000
20	9.94	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	500-3000
30	14.88	50-3000	50-2000	50-2500	50-3000	50-3000
40	19.77	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	50-2000
50	24.70	50-3000	50-2000	50-3000	50-3000	50-3000
60	29.62	50-0100	50-1500	50-1800	50-2600	50-2000
70	34.71	10-400	50-700	50-900	50-1200	50-1800
80	39.48	10-200	50-200	10-400	10-500	500-900
90	44.42	10-80	10-100	10-200	10-300	10-600
100	49.60	-	10-70	10-80	10-150	50-250

Tabla II.11. Variables ensayadas en disoluciones de FINDET 1214N23

Temperatura (°C)		20	30	40	50	60
% peso húmedo	% peso seco	Rango de velocidad de Cizalla (1/s)				
1	0.997	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
3	2.990	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
5	4.984	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
10	9.969	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
15	14.95	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
20	19.94	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
30	29.91	50-3000	50-3000	50-3000	50-2000	50-3000
100	99.69	-	50-1000	50-1000	50-1000	50-3000

Tabla II.12. Variables ensayadas en disoluciones de FINDET 1214N16

Temperatura (°C)		20	30	40	50	60
% peso húmedo	% peso seco	Rango de velocidad de Cizalla (1/s)				
1	0.996	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
3	2.990	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
5	4.983	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
10	9.966	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
15	14.95	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
20	19.93	25-1500	25-1500	25-1500	25-1500	25-2500
30	29.90	25-1000	25-1000	25-1000	25-600	50-1500
90	89.70	50-750	50-750	50-750	50-1500	50-1500
100	99.67	50-1300	50-3000	50-2000	50-2000	50-2000

Tabla II.13. Variables ensayadas en disoluciones de FINDET 1618A23

Temperatura (°C)		20	30	40	50	60
% peso húmedo	% peso seco	Rango de velocidad de Cizalla (1/s)				
1	0.991	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
3	2.970	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
5	4.915	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
10	9.929	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
15	14.86	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
20	19.81	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
90	89.99	-	-	25-400	50-600	50-1500
100	99.68	-	-	25-1000	50-1500	50-1800

**Tabla II.14.** Variables ensayadas en disoluciones de FINDET 1018

<b>Temperatura (°C)</b>		<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>
<b>% peso húmedo</b>	<b>% peso seco</b>	<b>Rango de velocidad de Cizalla (1/s)</b>				
<b>1</b>	<b>0.991</b>	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
<b>3</b>	<b>2.974</b>	50-3000	50-3000	50-3000	-	50-3000
<b>5</b>	<b>4.957</b>	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
<b>10</b>	<b>9.891</b>	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
<b>15</b>	<b>14.87</b>	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
<b>20</b>	<b>19.84</b>	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000	50-3000
<b>30</b>	<b>29.74</b>	50-1000	50-1500	50-2000	50-3000	50-3000
<b>40</b>	<b>39.70</b>	25-350	25-400	50-1000	50-2000	50-2500
<b>50</b>	<b>49.54</b>	25-350	25-600	50-1000	50-2000	50-2500
<b>60</b>	<b>58.96</b>	25-400	50-600	50-1200	50-2000	50-3000
<b>70</b>	<b>69.34</b>	25-400	50-600	50-1200	50-2500	50-3000
<b>80</b>	<b>79.32</b>	50-600	50-1000	50-1200	50-2500	50-3000
<b>90</b>	<b>89.23</b>	50-600	50-1000	50-1500	50-3000	50-3000
<b>100</b>	<b>99.14</b>	50-800	50-1500	50-2500	50-3000	50-3000

## II.5. MÉTODO DE REALIZACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASES

Con objeto de establecer la relación entre el comportamiento reológico y las diferentes formas estructurales que aparecen en las disoluciones, dispersiones o mezclas tensioactivo/agua, se han establecido los diagramas de fase binarios tensioactivo/agua en los rangos de concentraciones y temperaturas estudiados. El estudio conjunto de los diagramas de fase y el comportamiento reológico de las disoluciones permitirá caracterizar las distintas fases observadas.

El procedimiento operativo es el siguiente:

- Se pesa en un tubo de ensayo la cantidad de tensioactivo correspondiente para obtener por adición de agua la concentración deseada.
- Se homogeneiza el sistema con ayuda de calefacción y agitación con Vibromixer.
- La mezcla se introduce en un baño termostatzado para que alcance el equilibrio a cada una de las temperaturas en las que va a ser observada, esperando el tiempo necesario para que no se manifiesten cambios en su aspecto.
- Una vez alcanzado el equilibrio a la temperatura deseada, se analiza visualmente su aspecto. Se atiende a la presencia de espumas, estratificación,

color, turbidez, transparencia, homogeneidad, así como cualquier otra característica que se manifieste.

- Posteriormente se analiza la posible existencia de birrefringencia mediante dos polarizadores cruzados. Si se observa el particular brillo birrefringente se toma una porción que, colocada entre dos portas, se observa al microscopio de luz polarizada para mejorar su caracterización.
- En algunos casos, las muestras se han sometido a temperaturas inferiores a 20°C y superiores a 60°C para comprobar el efecto de estos cambios de temperatura sobre el comportamiento fásico, particularmente la existencia de termotropismo (cambio o desorden de la estructura cristalina por efecto de la temperatura).

Los diagramas de fases de Glucopón 250 y Glucopón 600 se han obtenido de la bibliografía (**Platz, G. y col., 1995; Nieckel, D. y col., 1997**). Los diagramas de fases de Glucopón 650 y de Findet 1214N23 se han obtenido de un trabajo anterior de **Fernandez, A., 2006**.

El procedimiento descrito se ha aplicado a la obtención de los diagramas de fase de Findet 1214N16, 1618A23 y 1618A23.

Para Findet 1214N16 se han recogido los resultados en la **Tabla II.15**. A 10 °C y concentración del 1 al 10 % en peso húmedo, se observa un fluido blanquecino que se decanta en reposo que podría indicar la presencia de una fase sólida S y una fase líquida micelar L<sub>1</sub>. Por encima de estas concentraciones y a 10 °C se observa una fase sólida. A 20 °C y entre el 1% y el 30 % se observan dos fases, una de ellas traslúcida, que se mezclan con cierta estabilidad, no observándose birrefringencia, lo que puede indicar una región bifásica micelar L<sub>1</sub> y cúbica I<sub>1</sub>. Aumentando la temperatura y para las mismas concentraciones se mantiene este comportamiento fásico, salvo para las concentraciones del 1 y 3% y entre 30 y 50 °C donde se observa una única fase transparente líquida que puede corresponderse con una región micelar L<sub>1</sub>. Aumentando la temperatura hasta los 70 °C y para concentraciones de hasta el 15 % se observa una separación de fases entre los 55 y los 60 °C que se corresponde con la aparición del punto de turbidez, con lo que se tiene una zona bifásica L/S. En la región intermedia de concentraciones, entre el 30 y el 70% en peso húmedo se observa un aspecto blanco viscoso y birrefringencia, por lo que puede corresponderse con una región hexagonal

H<sub>1</sub>. Esta región se estrecha a medida que se sube la temperatura hasta los 50 °C. Por encima de esta temperatura aparece una mezcla del aspecto anterior y un líquido blanquecino viscoso, lo que puede indicar una región bifásica I<sub>1</sub>/H<sub>1</sub>. Entre 70 % y 80 % en peso húmedo aparece una zona de aspecto homogéneo traslúcido y birrefringente, lo que podría indicar la presencia de una fase de cristal líquido L<sub>α</sub>. A 90 y 100 % en peso húmedo no se observa birrefringencia, por lo que se podría tener una fase isotrópica rica en tensioactivo, L\*.

**Tabla II.15.** Caracterización de fases en disoluciones de FINDET 1214N16

Temperatura (°C)		10	20	30	40	50	60	70
% peso húmedo	% peso seco	Comportamiento de fase						
1	0.996	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /S
3	2.990	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /S
5	4.983	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /S			
10	9.966	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /S			
15	14.95	S	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /S			
20	19.93	S	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub> /S	L <sub>1</sub> /S				
30	29.90	S	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>				
40	39.84	S	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> /I <sub>1</sub>
50	49.80	S	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>
60	59.76	S	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> /H <sub>1</sub>
70	69.72	S/L <sub>α</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub> /L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>
80	79.68	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>
90	89.70	S	L*	L*	L*	L*	L*	L*
100	99.67	S	L*	L*	L*	L*	L*	L*

Para Findet 1618A23 se han recogido los resultados en la **Tabla II.16**. Entre 10 y 40 °C y para las concentraciones ensayadas del 1 al 15 % en peso húmedo se observa una región de dos fases inmiscibles, una líquida y otra sólida, pudiendo coexistir una fase líquida micelar L<sub>1</sub> y una fase sólida insoluble S. A 50 y 60 °C y para las concentraciones del 1 al 10 % en peso húmedo la fase sólida desaparece quedando una disolución transparente que puede corresponderse con una fase micelar líquida L<sub>1</sub>. a 20 y 30 °C y para una concentración del 20 % se observan dos fases líquidas de distinta densidad que se decantan, la mas traslúcida queda al fondo, además se observan ciertos grumos blanquecinos, no observándose birrefringencia, por lo que se podría estar en una región trifásica, L<sub>1</sub>/S/ I<sub>1</sub>. Para la misma concentración y a las temperaturas de 40 a 60 °C, el comportamiento observado es el mismo pero desaparecen los grumos blancos, por lo que la región podría ser bifásica L<sub>1</sub>/I<sub>1</sub>. A las concentraciones de 30 al 80 % y para las

temperaturas de 20 a 40 °C aparece una fase muy viscosa, blanquecina que presenta birrefringencia, por lo que se podría estar en una región con fase hexagonal  $H_1$ . Esto mismo ocurre a las concentraciones de entre el 40 y 80 % y las temperaturas de 50 y 60 °C. A las concentraciones de 90 y 100 % en peso húmedo se tiene una fase fluida traslúcida, no birrefringente, que podría corresponderse con una fase líquida cristalina rica en tensioactivo,  $L^*$ .

**Tabla II.16.** Caracterización de fases en disoluciones de FINDET 1618A23

Temperatura (°C)		10	20	30	40	50	60	70
% peso húmedo	% peso seco	Comportamiento de fase						
1	0.991	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1$	$L_1$	$L_1$
3	2.970	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1$	$L_1$	$L_1$
5	4.915	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1$	$L_1$	$L_1$
10	9.929	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$
15	14.86	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/S$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$
20	19.81	$H_1$	$L_1/S/ I_1$	$L_1/S/ I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$
30	29.73	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$
40	39.64	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	-
50	49.55	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	-
60	59.46	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	-
70	69.37	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	-
80	79.28	S	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	$H_1$	-
90	89.99	S	$H_1$	$H_1$	$L^*$	$L^*$	$L^*$	$L^*$
100	99.68	S	S	$L^*$	$L^*$	$L^*$	$L^*$	$L^*$

Para Findet 1018 se han recogido los resultados en la **Tabla II.17**. A las concentraciones del 1, 3, 5 y 10 % en peso húmedo y para las temperaturas entre 10 y 50 °C, se observa una disolución transparente isotrópica que podría corresponderse con una fase micelar  $L_1$ . A 60 °C y concentración hasta el 15 % se observa turbidez, una fase sólida y una líquida,  $L_1/S$ , en esta región se estaría por encima del punto de turbidez. A 20 °C y concentraciones de 10, 20 y 30 % se observa un líquido con dos fases que se decantan y se mezclan bien con una ligera agitación, no se observa birrefringencia por lo que se podría estar en una región bifásica  $L_1/I_1$ . A temperaturas superiores se tiene un líquido poco fluido y transparente que no presenta birrefringencia, se estaría en una fase cúbica isotrópica  $I_1$ . A concentraciones superiores al 40 % y temperaturas por encima de 20 °C se observa un líquido transparente mas fluido, no birrefringente, por lo que podría ser una región bifásica  $I_1/L^*$ . Al 70 % en peso y 20 °C se observa birrefringencia y un aspecto mas traslúcida, podría corresponderse con una fase cristal líquido  $L_\alpha$ . Lo anterior se observa también al 100 % en peso húmedo y 20

°C. A las concentraciones de 90 y 100 % en peso húmedo y todas las temperaturas ensayadas se observa una región líquida transparente isotrópica que se correspondería con una fase cristalina rica en tensioactivo  $L^*$ .

**Tabla II.17.** Caracterización de fases en disoluciones de FINDET 1018

Temperatura (°C)		10	20	30	40	50	60	70
% peso húmedo	% peso seco	Comportamiento de fase						
1	0.991	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1/S$	$L_1/S$
3	2.974	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1/S$	$L_1/S$
5	4.957	$L_1/I_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1/S$	$L_1/S$
10	9.891	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1/S$	$L_1/S$
15	14.87	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1$	$L_1$	$L_1/S$	$L_1/S$
20	19.84	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$L_1/S/I_1$	$L_1$	$L_1/S$	$L_1/S$
30	29.74	$L_1/I_1$	$L_1/I_1$	$I_1/L^*$	$I_1$	$I_1$	$I_1$	$I_1$
40	39.70	$L_1/I_1$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1$	$I_1$	$I_1$	$I_1$
50	49.54	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1$	$I_1$	$I_1$
60	58.96	$L_a$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1$
70	69.34	$L_a$	$I_1/L_a$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$
80	79.32	$L^*$	$L^*$	$L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$	$I_1/L^*$
90	89.23	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$
100	99.14	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$	$L_a$

# **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES**



Los resultados experimentales que se han obtenido en este trabajo quedan recogidos en las **Tablas III.1 a III.35** para los tensioactivos analizados Glucopón 215, 600 y 650, y Findet 1214N23, 1214N16, 1618A23 y 1018, en el rango de concentraciones de 1 a 100 % en peso húmedo y de temperaturas de 20 a 60 °C.

En las **Figuras III.1 a III.344** se muestran los gráficos que relacionan el esfuerzo cortante y la viscosidad con la velocidad de cizalla.

#### *DATOS REOLÓGICOS DE DISOLUCIONES DE TENSIOACTIVOS*

**Glucopón 215:**..... **Tablas III.1 a III.5**

**Glucopón 600:**..... **Tablas III.6 a III.10**

**Glucopón 650:**..... **Tablas III.11 a III.15**

**Findet 1214N23:**..... **Tablas III.16 a III.20**

**Findet 1214N16:**..... **Tablas III.21 a III.25**

**Findet 1618A23:**..... **Tablas III.26 a III.30**

**Findet 1018:**..... **Tablas III.31 a III.35**

#### *GRAFICOS*

**Glucopón 215:**..... **Gráficos figuras III.1 a III.50**

**Glucopón 600:**..... **Gráficos figuras III.51 a III.107**

**Glucopón 650:**..... **Gráficos figuras III.108 a III.156**

**Findet 1214N16:**..... **Gráficos figuras III.157 a III.194**

**Findet 12 14N16:**..... **Gráficos figuras III.195 a III.239**

**Findet 1618A23:**..... **Gráficos figuras III.240 a III.275**

**Findet 1018:**..... **Gráficos Figuras III.276 a III.344**

### III.1. GLUCOPONES

#### III.1.1. Glucopón 215

Temperatura 20 °C

**Tabla III.1. G215.** Temperatura: 20 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 20 °C									
10 %		20 %		30 %		40 %		50 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.145	49.77	-	49.77	-	49.77	0.327
246.7	0.436	246.7	0.581	246.7	0.653	246.7	0.508	246.7	2.359
443.1	0.653	443.1	0.908	443.1	1.234	443.1	1.488	443.1	4.392
640.0	0.871	640.0	1.270	640.0	1.793	640.0	2.541	640.0	6.788
837.4	1.089	837.4	1.670	837.4	2.505	837.4	3.557	837.4	8.894
1034	1.416	1034	2.178	1034	3.209	1034	4.574	1034	11.07
1231	1.779	1231	2.723	1231	3.957	1231	5.735	1231	13.31
1427	2.069	1427	3.049	1427	4.646	1427	6.788	1427	15.32
1625	2.360	1625	3.514	1625	5.336	1625	7.986	1625	17.57
1821	2.614	1821	3.884	1821	6.171	1821	9.184	1821	19.78
2015	2.940	2015	4.429	2015	6.897	2015	10.09	2015	21.93
2216	3.086	2216	4.973	2216	7.659	2216	11.36	2216	24.15
2408	3.449	2408	5.263	2408	8.422	2408	12.46	2408	26.28
2607	3.717	2607	5.844	2607	9.184	2607	13.65	2607	28.46
2805	4.320	2805	6.280	2805	9.910	2805	14.81	2805	30.71
2994	4.828	2994	7.042	2994	10.67	2994	16.04	2994	32.85

T = 20 °C									
60 %		70 %		80 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	1.016	49.77	4.066	10.82	0.762	10.82	1.162	10.82	38.55
246.7	5.046	142.8	12.27	80.61	9.278	38.41	6.897	12.98	46.32
443.1	9.111	235.9	20.26	150.4	17.39	66.54	12.38	15.15	54.70
640.0	13.54	328.4	28.39	220.7	25.99	94.13	18.04	17.85	64.00
837.4	17.86	422.0	36.45	290.5	34.30	122.3	23.45	20.02	71.73
1034	22.25	514.5	44.39	360.3	42.83	149.9	29.00		
1231	26.79	607.0	52.42	430.6	51.15				
1427	31.00	699.5	60.44	499.9	59.28				
1625	35.54								
1821	39.87								
2015	44.18								
2216	48.71								
2408	52.98								
2607	57.46								
2805	61.82								
2994	66.03								

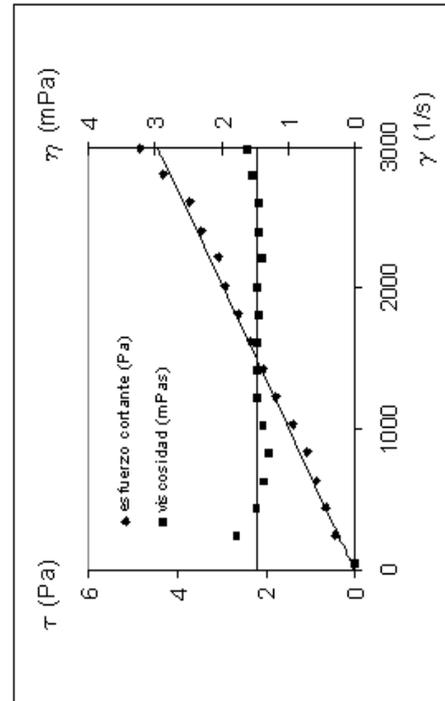


Figura III.1. Evolución reológica glucopón 215 al 10% en peso y 20°C

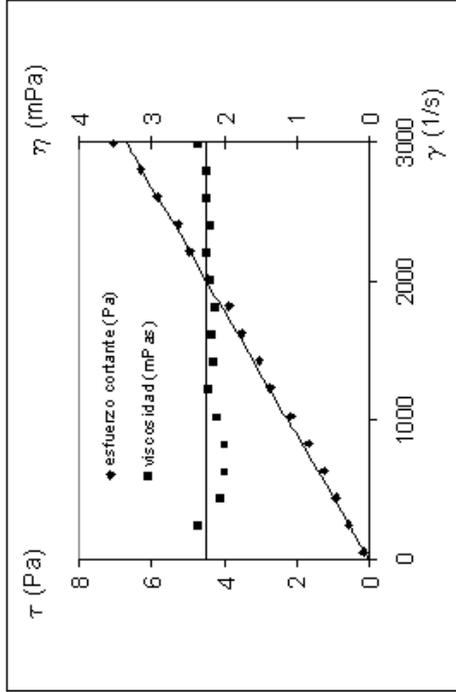


Figura III.2. Evolución reológica glucopón 215 al 20% en peso y 20°C

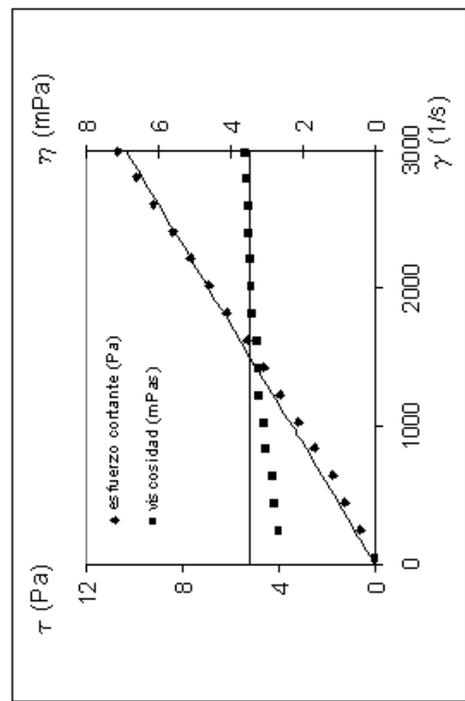


Figura III.3. Evolución reológica glucopón 215 al 30% en peso y 20°C

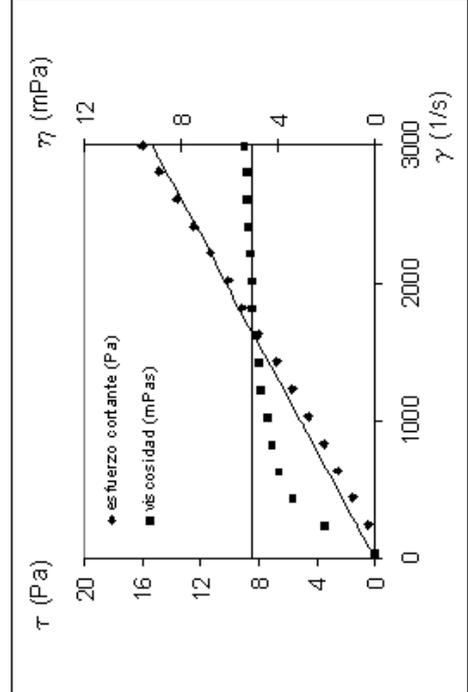


Figura III.4. Evolución reológica glucopón 215 al 40% en peso y 20°C

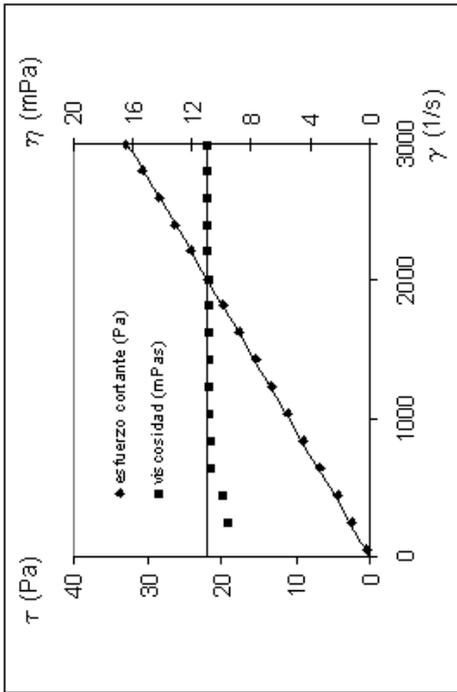


Figura III.5. Evolución reológica glucopón 215 al 50% en peso y 20°C

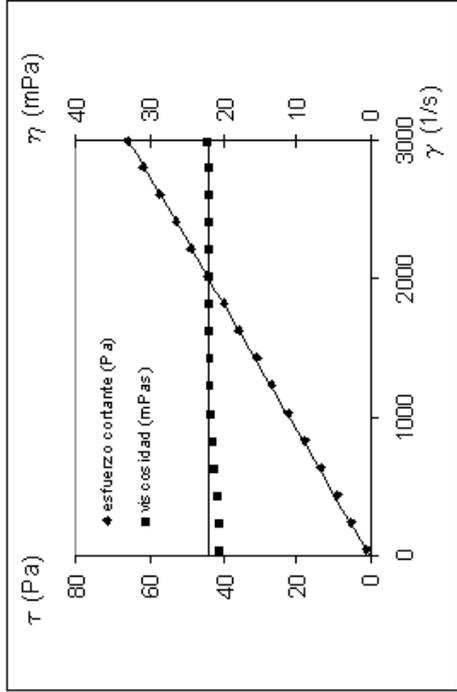


Figura III.6. Evolución reológica glucopón 215 al 60% en peso y 20°C

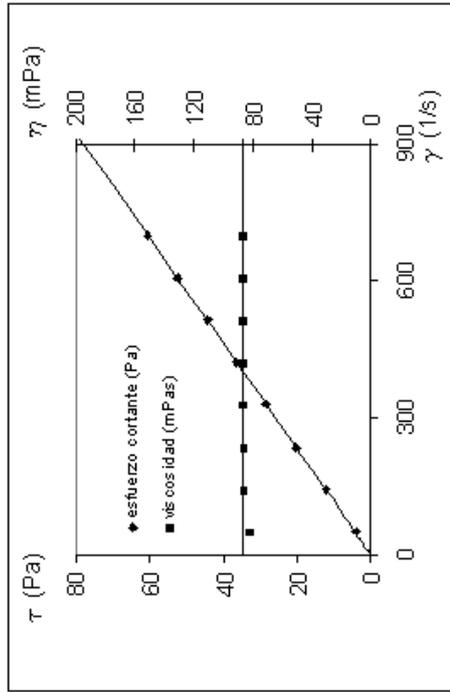


Figura III.7. Evolución reológica glucopón 215 al 70% en peso y 20°C

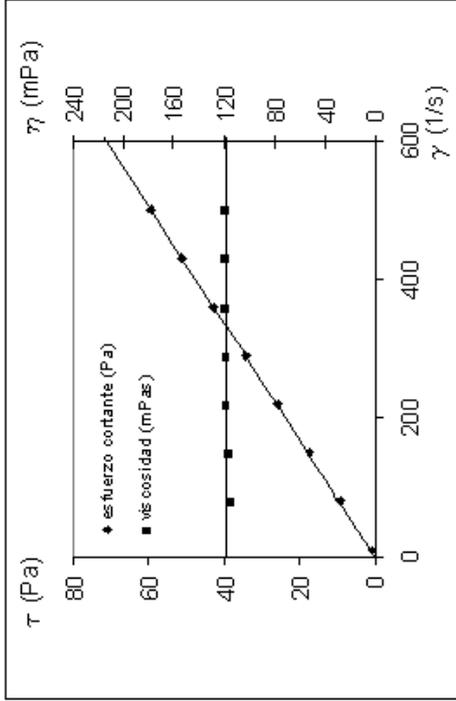


Figura III.8. Evolución reológica glucopón 215 al 80% en peso y 20°C

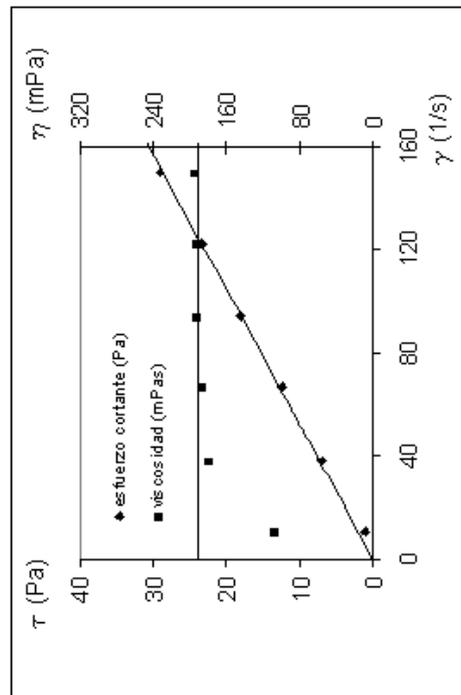


Figura III.9. Evolución reológica glucopón 215 al 90% en peso y 20°C

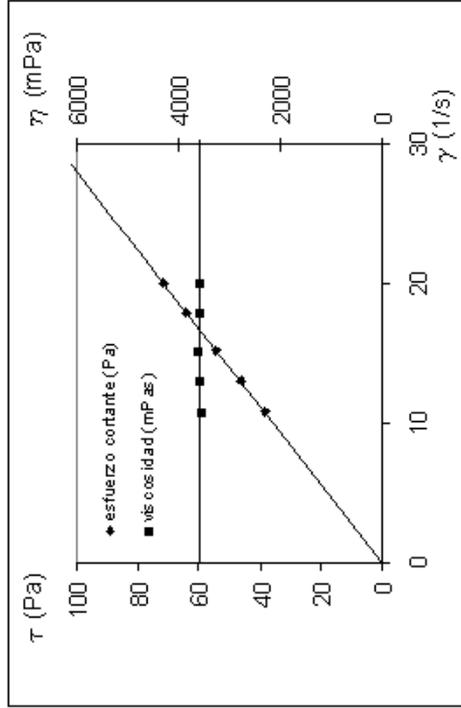


Figura III.10. Evolución reológica glucopón 215 al 100% en peso y 20°C

## Temperatura 30 °C

**Tabla III.2. G215. Temperatura: 30 °C.**

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 30 °C									
10 %		20 %		30 %		40 %		50 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.065	49.77	0.036	49.77	0.073	49.77	0.454
246.7	0.073	75.20	0.109	75.20	0.218	75.20	0.254	75.20	0.726
443.1	0.327	100.1	0.036	100.1	0.182	100.1	0.508	100.1	0.944
640.0	0.472	149.9	0.181	149.9	0.218	149.9	0.690	149.9	1.742
837.4	0.436	200.2	0.109	200.2	0.472	200.2	1.162	200.2	2.178
1034	0.799	350.0	0.653	350.0	0.799	350.0	1.924	350.0	3.920
1231	1.089	499.9	0.871	499.9	1.343	499.9	2.868	499.9	5.554
1427	1.343	699.5	1.234	699.5	1.779	699.5	3.884	699.5	7.768
1625	1.488	900.7	1.742	900.7	2.468	900.7	5.191	900.7	9.837
1821	1.742	1200	2.178	1200	3.231	1200	6.715	1200	12.92
2015	2.069	1501	3.158	1501	4.102	1501	8.567	1501	16.15
2216	2.360	2002	3.957	2002	5.481	2002	11.22	2002	21.20
2408	2.730								
2607	3.231								
2805	3.557								
2994	4.102								

T = 30 °C									
60 %		70 %		80 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	1.525	50.06	3.070	50.06	7.798	10.82	5.336	10.06	16.39
75.20	2.323	74.96	4.544	74.96	11.91	26.51	14.23	20.00	30.45
100.1	3.049	100.1	5.772	100.1	15.60	42.20	23.30	30.06	45.50
149.9	3.848	150.0	9.026	150.0	23.21	57.34	33.14	39.99	60.48
200.2	5.481	200.0	11.91	200.0	30.76	73.03	42.04	50.06	75.34
350.0	8.894	350.0	21.43	350.0	53.91	88.72	50.60	59.99	90.20
499.9	12.12	500.1	31.13	500.1	77.00	104.4	59.53	70.06	105.1
699.5	16.63	701.5	43.96	701.5	107.9	120.1	68.88		
900.7	20.87								
1200	27.26								
1501	33.83								
2002	44.72								

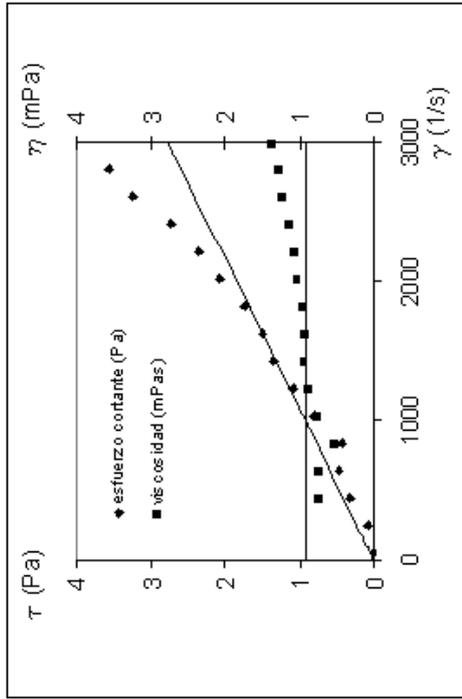


Figura III.11. Evolución reológica glucopón 215 al 10% en peso y 30°C

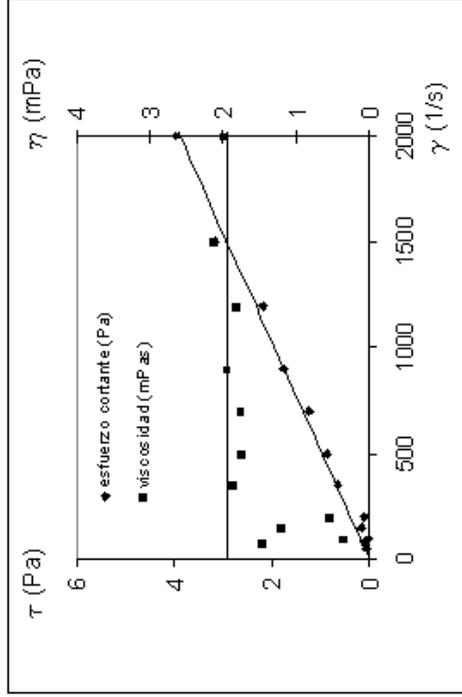


Figura III.12. Evolución reológica glucopón 215 al 20% en peso y 30°C

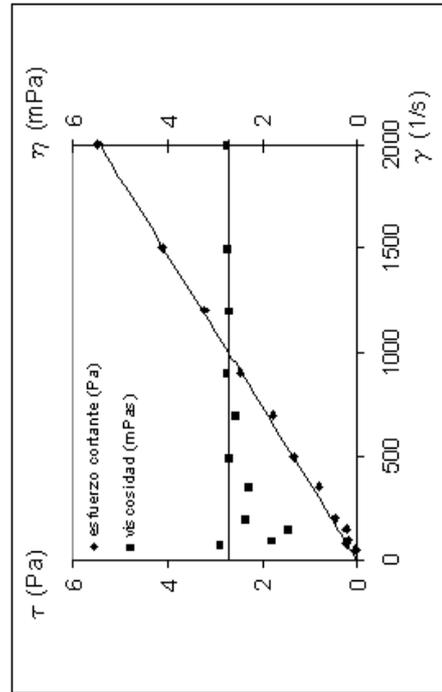


Figura III.13. Evolución reológica glucopón 215 al 30% en peso y 30°C

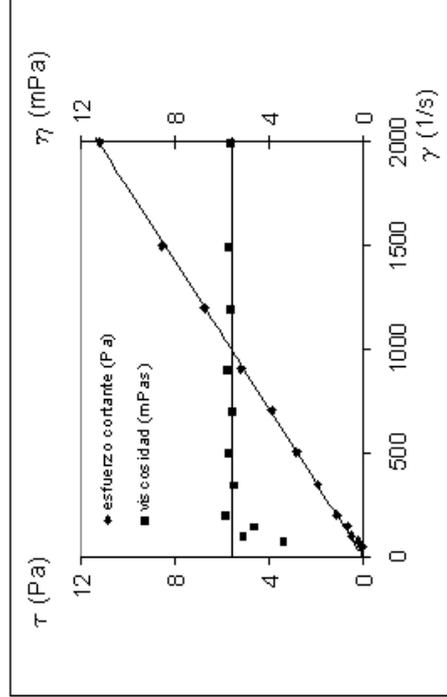


Figura III.14. Evolución reológica glucopón 215 al 40% en peso y 30°C

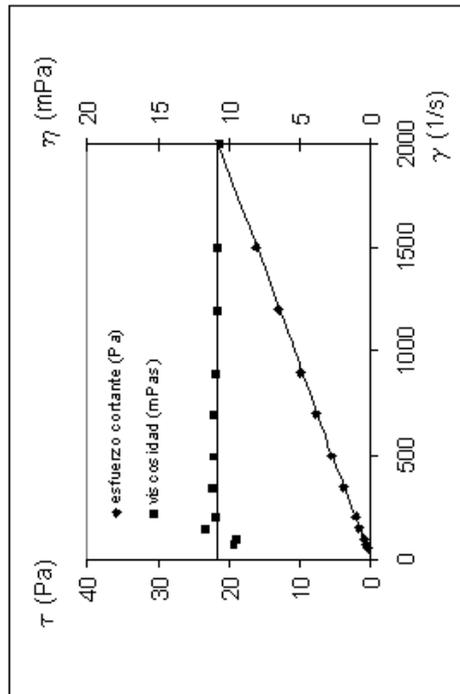


Figura III.15. Evolución reológica glucopón 215 al 50% en peso y 30°C

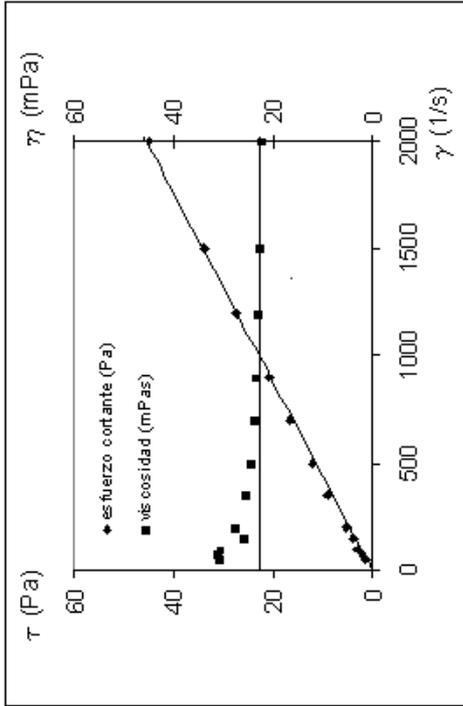


Figura III.16. Evolución reológica glucopón 215 al 60% en peso y 30°C

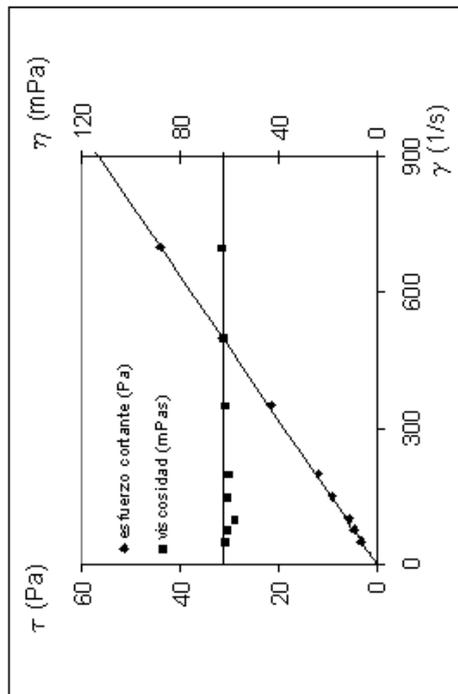


Figura III.17. Evolución reológica glucopón 215 al 70% en peso y 30°C

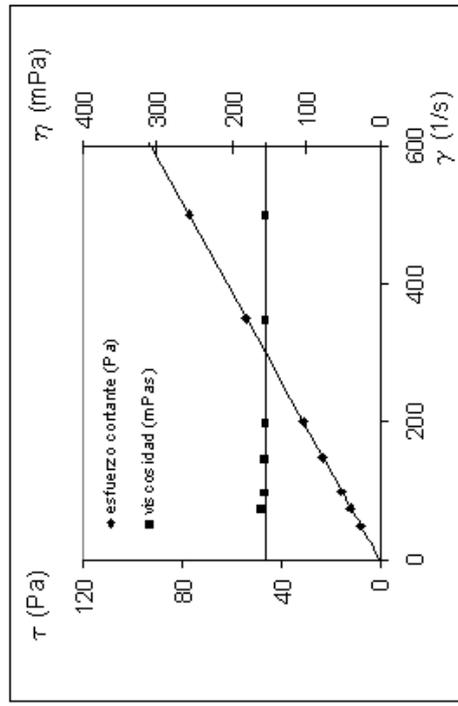


Figura III.18. Evolución reológica glucopón 215 al 80% en peso y 30°C

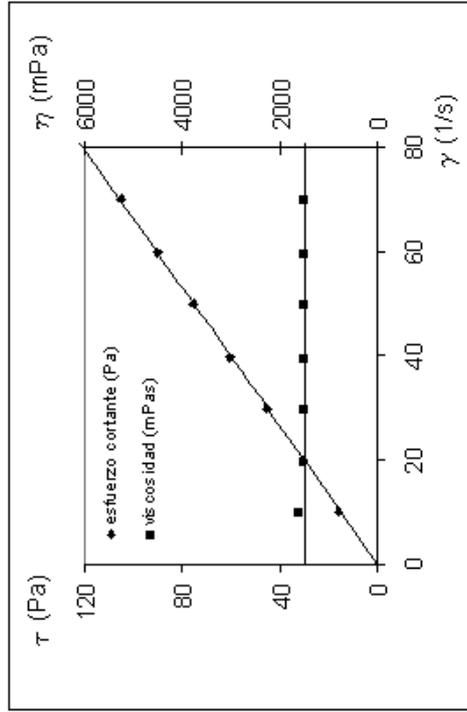


Figura III.20. Evolución reológica glucopón 215 al 100% en peso y 30°C

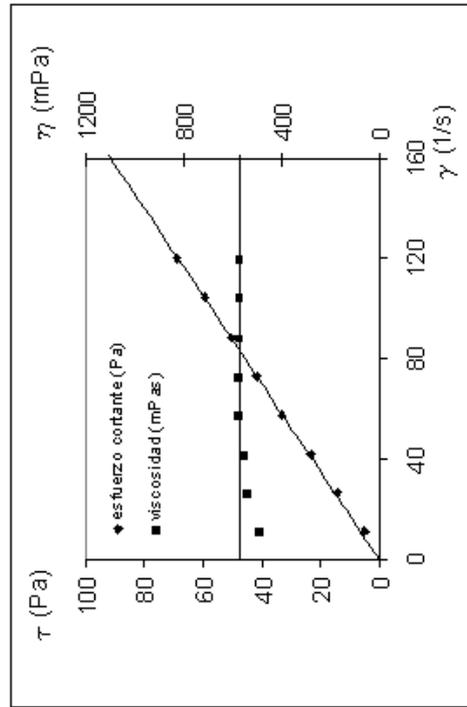


Figura III.19. Evolución reológica glucopón 215 al 90% en peso y 30°C

## Temperatura 40 °C

**Tabla III.3. G215. Temperatura: 40 °C.**

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 40 °C									
10 %		20 %		30 %		40 %		5,0 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.182	49.77	0	49.77	0	49.77	0	49.77	0.436
246.7	0.399	246.7	0.145	246.7	0.290	246.7	0.552	246.7	1.670
443.1	0.399	443.1	0.472	443.1	0.653	443.1	1.198	443.1	2.831
640.0	0.799	640.0	0.690	640.0	1.198	640.0	1.815	640.0	4.066
837.4	0.871	837.4	1.089	837.4	1.561	837.4	2.505	837.4	5.264
1034	1.053	1034	1.307	1034	1.960	1034	3.267	1034	6.498
1231	1.234	1231	1.597	1231	2.323	1231	4.029	1231	7.732
1427	1.379	1427	1.742	1427	2.795	1427	4.683	1427	9.140
1625	1.561	1625	2.069	1625	3.158	1625	5.336	1625	10.45
1821	1.960	1821	2.468	1821	3.594	1821	6.135	1821	11.76
2015	2.323	2015	2.686	2015	4.174	2015	6.788	2015	13.03
2216	2.614	2216	2.948	2216	4.610	2216	7.805	2216	14.45
2408	2.904	2408	3.267	2408	5.097	2408	8.240	2408	15.79
2607	3.231	2607	3.739	2607	5.518	2607	9.148	2607	17.13
2805	3.630	2805	4.320	2805	5.953	2805	9.983	2805	18.51
2994	4.138	2994	4.683	2994	6.389	2994	10.64	2994	19.86

T = 40 °C									
60 %		70 %		80 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.653	49.77	1.851	49.77	2.563	10.82	3.449	10.82	6.897
246.7	2.904	181.8	6.897	178	9.365	37.87	11.51	25.43	18.51
443.1	5.300	313.8	12.27	305.7	16.41	64.92	20.15	40.57	30.02
640.0	7.550	445.2	17.71	432.8	23.45	91.97	29.25	55.18	41.35
837.4	10.09	577.2	22.98	561.0	30.42	119.0	37.06	69.79	52.60
1034	12.41	709.2	28.64	688.7	37.32	146.1	45.91		
1231	14.81	840.1	33.97	816.9	44.32	173.1	54.78		
1427	17.35	973.2	39.46	944.0	51.11	200.2	63.38		
1625	19.82	1104	44.94	1072	57.90				
1821	22.25	1236	50.17	1200	64.90				
2015	24.65	1368	55.72						
2216	27.30	1501	61.13						
2408	29.69								
2607	32.31								
2805	34.92								
2994	37.13								

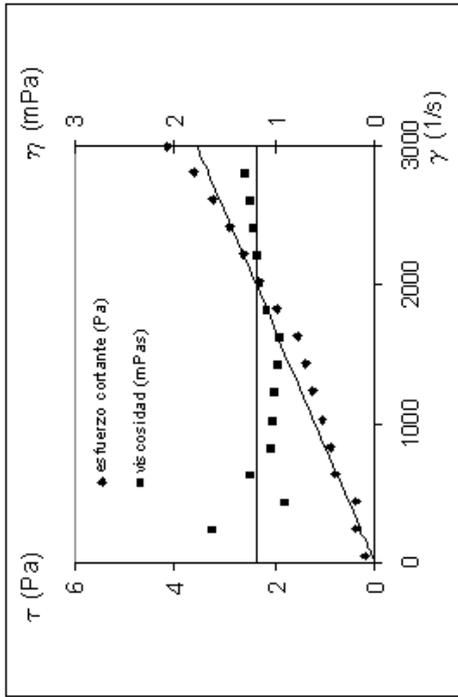


Figura III.21. Evolución reológica glucopón 215 al 10% en peso y 40°C

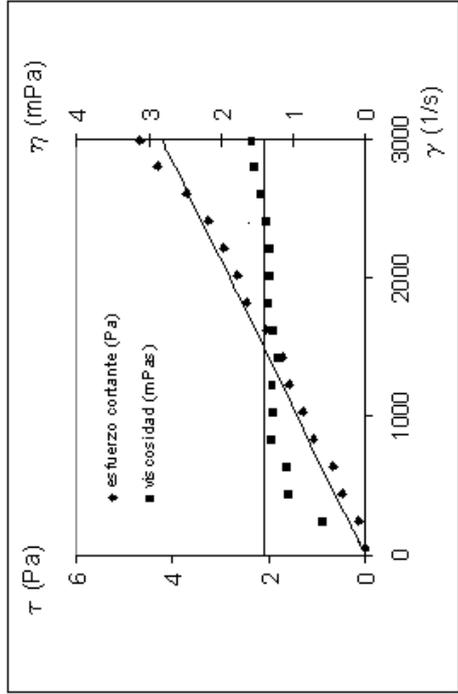


Figura III.22. Evolución reológica glucopón 215 al 20% en peso y 40°C

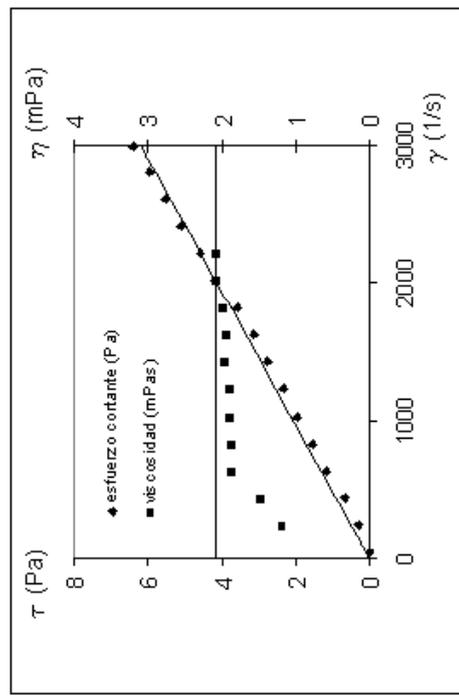


Figura III.23. Evolución reológica glucopón 215 al 30% en peso y 40°C

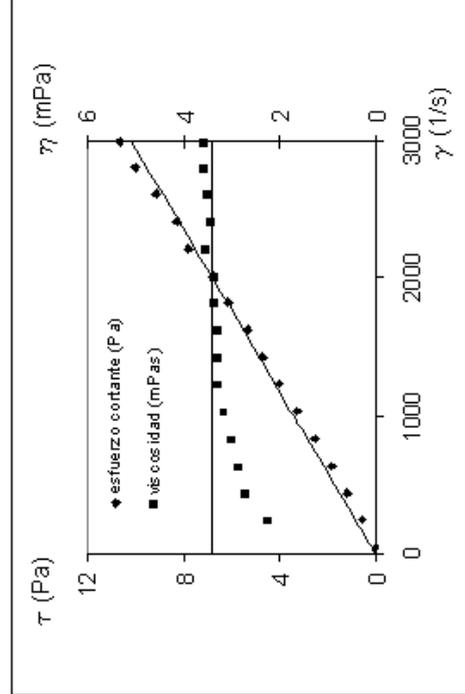


Figura III.24. Evolución reológica glucopón 215 al 40% en peso y 40°C

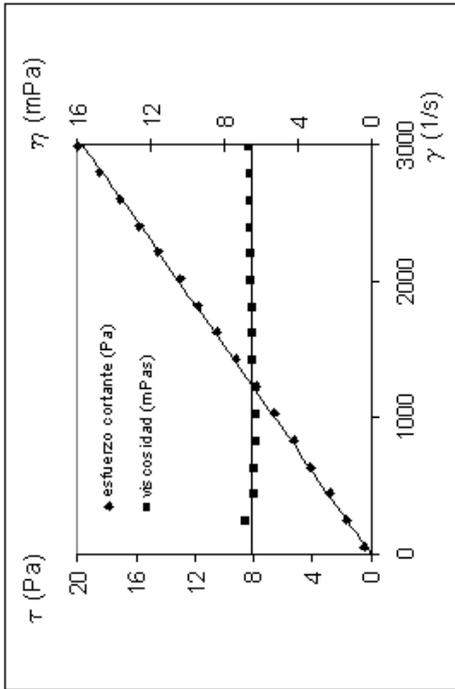


Figura III.25. Evolución reológica glucopón 215 al 50% en peso y 40°C

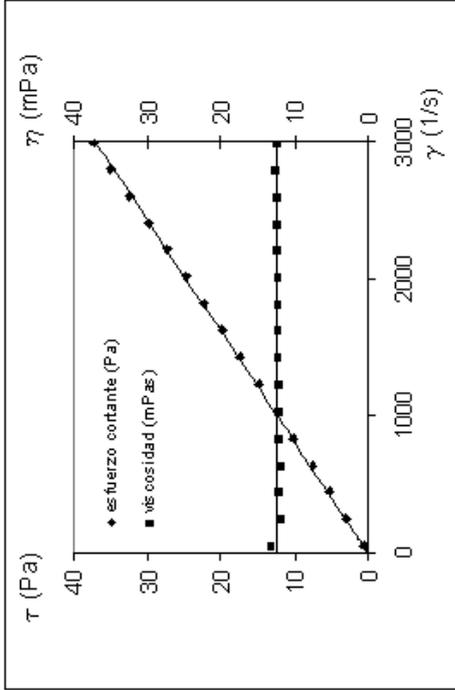


Figura III.26. Evolución reológica glucopón 215 al 60% en peso y 40°C

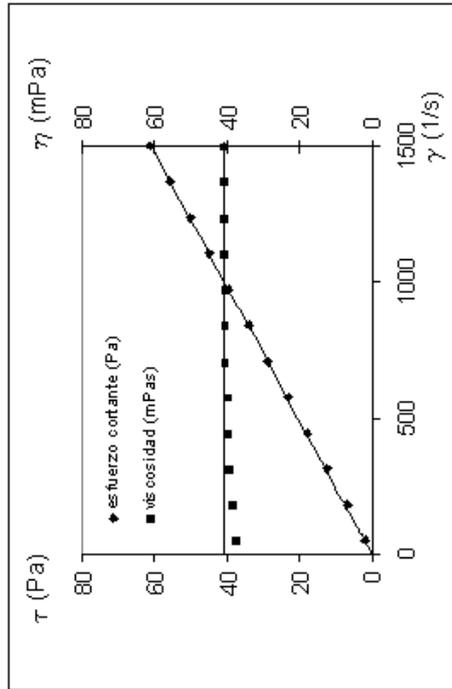


Figura III.27. Evolución reológica glucopón 215 al 70% en peso y 40°C

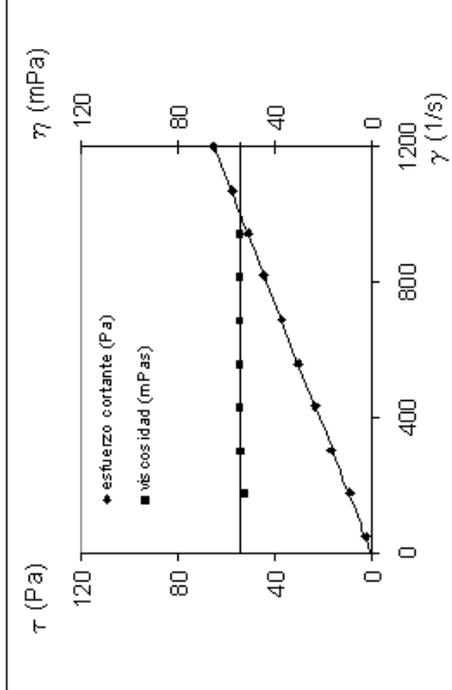


Figura III.28. Evolución reológica glucopón 215 al 80% en peso y 40°C

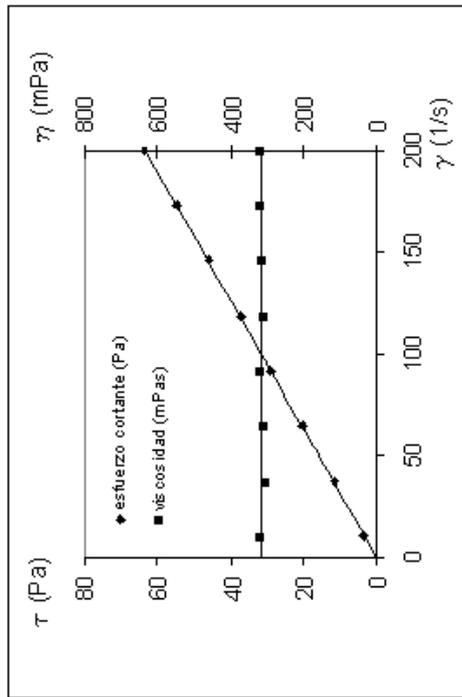


Figura III.29. Evolución reológica glucopón 215 al 90% en peso y 40°C

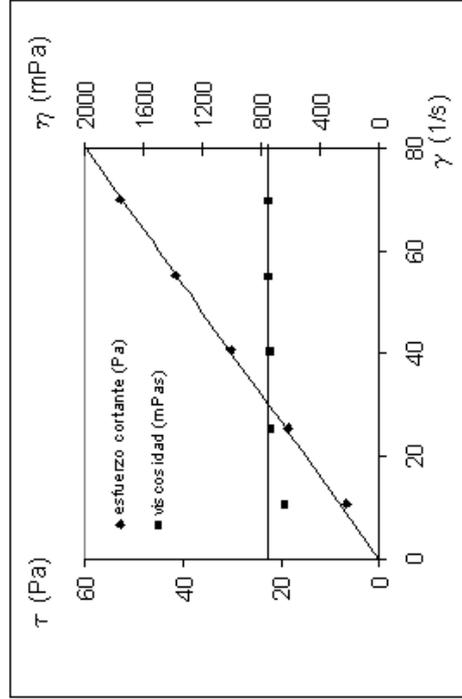


Figura III.30. Evolución reológica glucopón 215 al 100% en peso y 40°C

**Temperatura 50 °C**

**Tabla III.4. G215. Temperatura: 50 °C.**

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 50 °C</b>									
<b>10 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0	49.77	0.254	49.77	0	49.77	0.0363	49.77	0.116
246.7	0.123	246.7	0.218	246.7	0.261	246.7	0.835	246.7	1.125
443.1	0.399	443.1	0.545	443.1	0.545	443.1	1.307	443.1	1.924
640.0	0.544	640.0	0.726	640.0	0.908	640.0	1.779	640.0	3.013
837.4	0.689	837.4	0.908	837.4	1.162	837.4	2.251	837.4	3.848
1034	0.968	1034	1.162	1034	1.633	1034	2.795	1034	4.821
1231	1.050	1231	1.307	1231	1.960	1231	3.340	1231	5.844
1427	1.230	1427	1.525	1427	2.178	1427	3.993	1427	6.970
1625	1.490	1625	1.670	1625	2.650	1625	4.610	1625	7.986
1821	1.780	1821	1.924	1821	2.977	1821	5.191	1821	9.111
2015	1.950	2015	2.142	2015	3.267	2015	5.844	2015	10.13
2216	2.140	2216	2.577	2216	3.594	2216	6.461	2216	11.07
2408	2.540	2408	2.831	2408	4.029	2408	7.151	2408	12.27
2607	2.900	2607	3.485	2607	4.429	2607	7.805	2607	13.29
2805	3.230	2805	3.666	2805	4.864	2805	8.313	2805	14.41
2994	3.550	2994	4.174	2994	5.227	2994	9.039	2994	15.50

<b>T = 50 °C</b>									
<b>60 %</b>		<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.472	49.77	1.554	49.77	1.670	49.77	4.392	10.82	4.138
246.7	2.156	227.2	7.006	181.8	6.897	180.1	16.81	38.41	15.97
443.1	4.066	404.1	12.38	313.8	11.94	310.0	29.04	66.54	27.73
640.0	5.917	581.6	17.57	445.2	16.88	439.8	41.27	94.13	39.06
837.4	7.841	759.0	22.72	577.2	21.93	570.2	53.18	122.3	50.50
1034	9.656	936.4	27.84	709.2	26.86	699.5	65.27	149.9	61.75
1231	11.51	1113	32.85	840.1	31.69				
1427	13.39	1291	38.04	973.2	36.74				
1625	15.28	1468	42.94	1104	41.60				
1821	17.17	1646	48.10	1236	46.54				
2015	18.99	1821	53.14	1368	51.51				
2216	20.98	2002	58.19	1501	56.48				
2408	22.83								
2607	24.83								
2805	26.72								
2994	28.57								

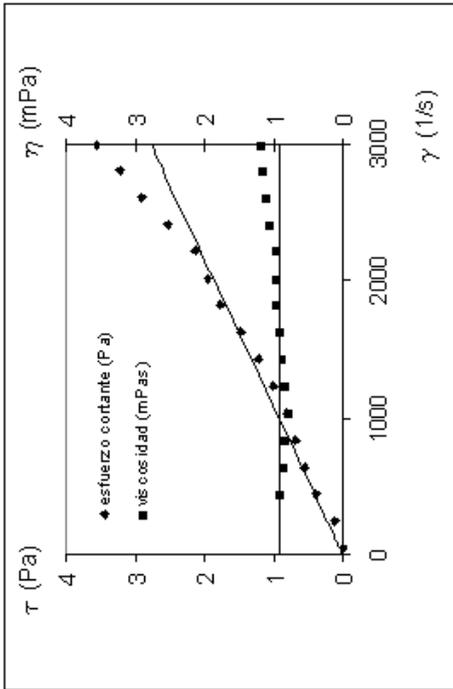


Figura III.31. Evolución reológica glucopón 215 al 10% en peso y 50°C

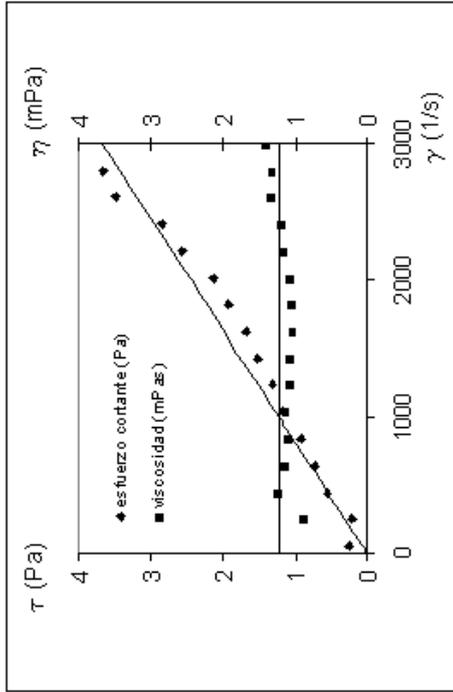


Figura III.32. Evolución reológica glucopón 215 al 20% en peso y 50°C

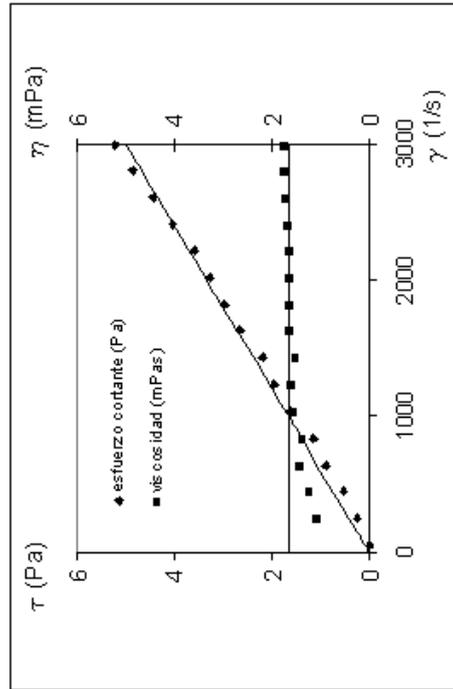


Figura III.33. Evolución reológica glucopón 215 al 30% en peso y 50°C

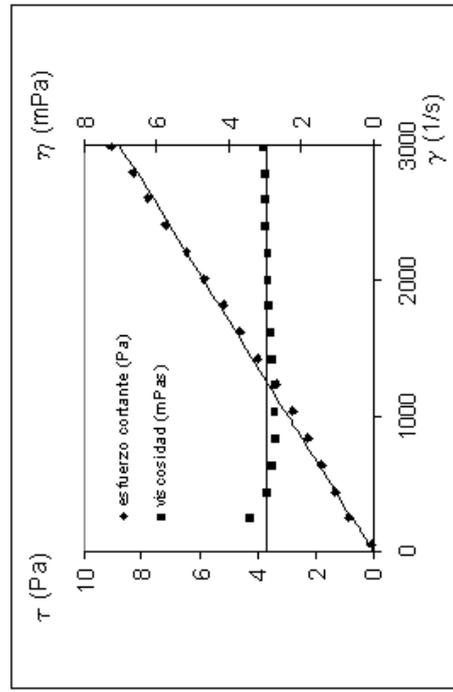


Figura III.34. Evolución reológica glucopón 215 al 40% en peso y 50°C

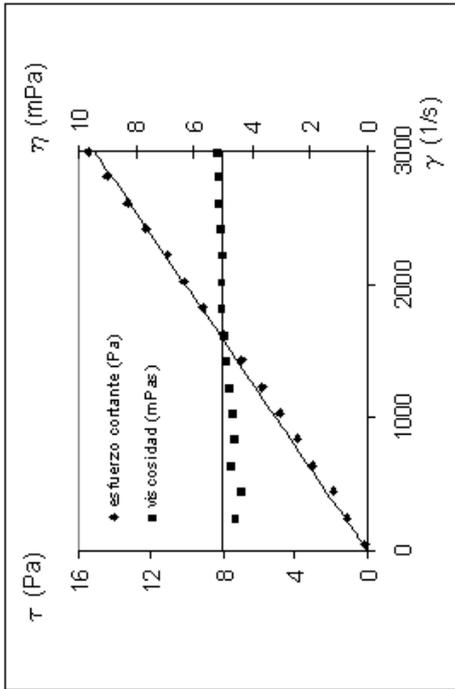


Figura III.35. Evolución reológica glucopón 215 al 50% en peso y 50°C

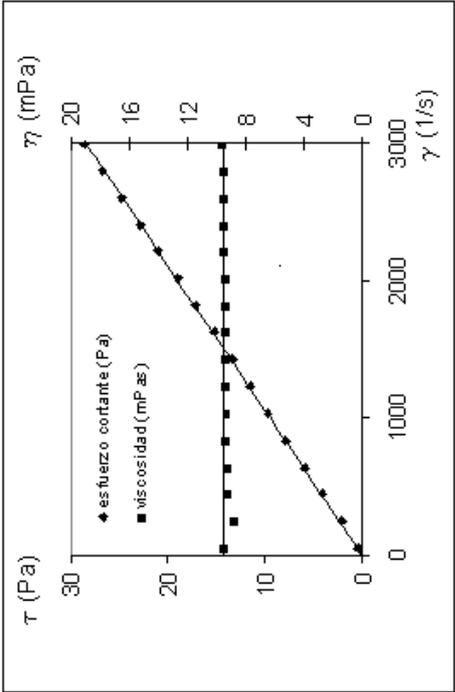


Figura III.36. Evolución reológica glucopón 215 al 60% en peso y 50°C

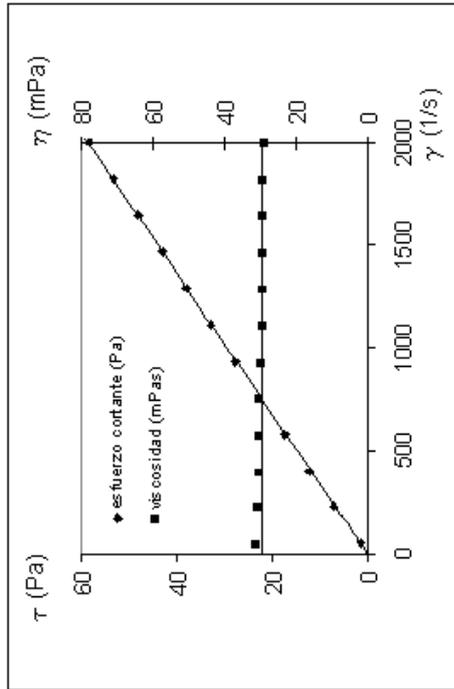


Figura III.37. Evolución reológica glucopón 215 al 70% en peso y 50°C

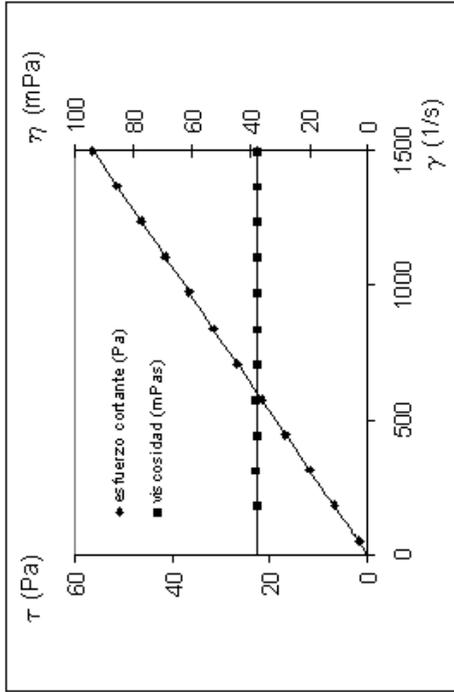


Figura III.38. Evolución reológica glucopón 215 al 80% en peso y 50°C

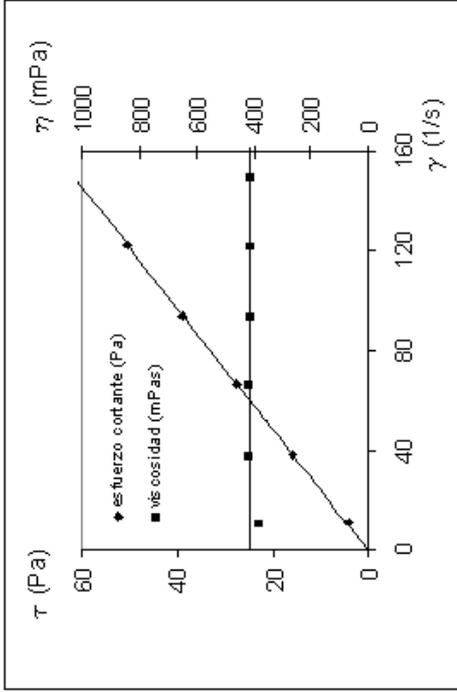


Figura III.40. Evolución reológica glucopón 215 al 100% en peso y 50°C

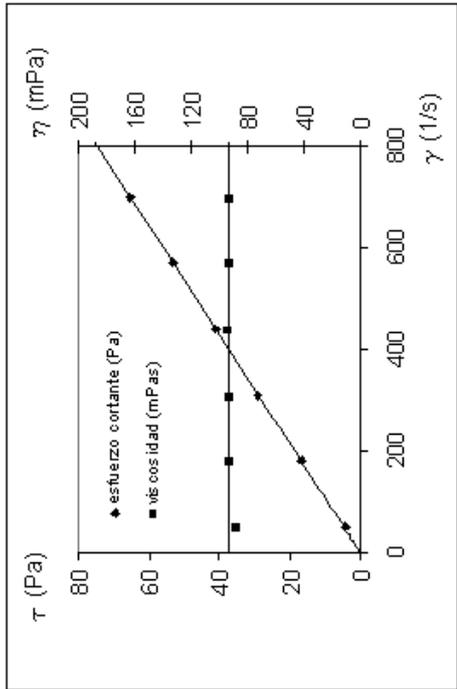


Figura III.39. Evolución reológica glucopón 215 al 90% en peso y 50°C

## Temperatura 60 °C

**Tabla III.5. G215. Temperatura: 60 °C.**

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 60 °C									
10 %		20 %		30 %		40 %		50 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.000	49.77	0.000	49.77	0.653	499.9	1.343	49.77	0.036
246.7	0.145	246.7	0.036	246.7	0.690	599.9	1.742	246.7	0.944
443.1	0.109	443.1	0.218	443.1	0.944	699.5	1.779	443.1	1.706
640.0	0.254	640.0	0.363	640.0	1.125	800.1	1.888	640.0	2.468
837.4	0.472	837.4	0.581	837.4	1.307	900.7	2.069	837.4	3.449
1034	0.653	1034	0.799	1034	1.307	999.7	2.359	1034	4.320
1231	0.726	1231	1.016	1231	2.033	1501	3.666	1231	5.009
1427	0.980	1427	1.234	1427	3.013	2002	5.009	1427	6.098
1625	1.125	1625	1.379	1625	3.811	2499	6.389	1625	6.933
1821	1.452	1821	1.561	1821	4.792	2994	7.950	1821	7.841
2015	1.561	2015	1.960	2015				2015	8.785
2216	1.742	2216	2.323	2216				2216	9.656
2408	2.142	2408	2.686	2408				2408	10.53
2607	2.468	2607	3.231	2607				2607	11.51
2805	2.686	2805	3.449	2805				2805	12.52
2994	2.940	2994	3.957	2994				2994	13.36

T = 60 °C									
60 %		70 %		80 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
499.9	4.737	49.77	0.545	49.77	1.960	49.77	2.287	50.06	10.37
599.9	5.772	246.7	4.465	75.20	2.977	178.0	9.402	74.96	15.66
699.5	6.897	443.1	8.603	100.1	3.920	305.7	16.37	100.1	20.69
800.1	7.913	640.0	12.60	149.9	5.808	432.8	23.59	150.0	30.95
900.7	9.148	837.4	16.48	200.2	7.913	561.0	30.56	200.0	41.14
999.7	10.16	1034	20.40	350.0	14.41	688.7	37.68	350.0	72.14
1501	15.86	1231	24.43	499.9	20.91	816.9	44.76	500.1	103.5
2002	21.67	1427	28.53	699.5	29.87	944.0	52.09		
2499	27.95	1625	32.38	900.7	38.84	1072	59.24		
2994	34.27	1821	36.41	1200	52.53	1200	66.47		
		2015	40.44	1501	66.57				
		2216	44.61						
		2408	48.42						
		2607	52.49						
		2805	56.59						
		2994	60.51						

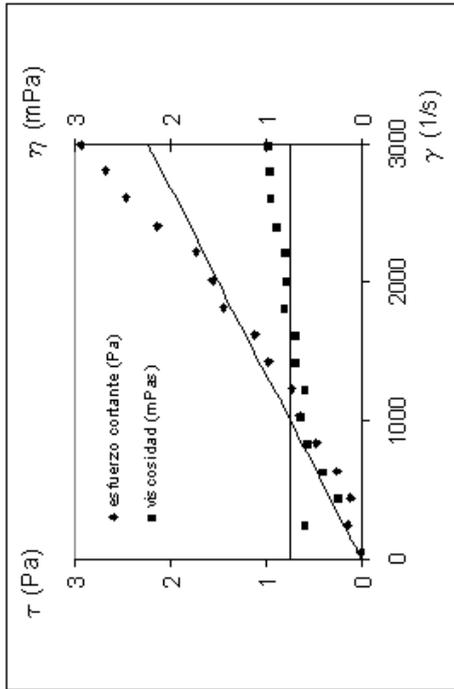


Figura III.41. Evolución reológica glucopón 215 al 10% en peso y 60°C

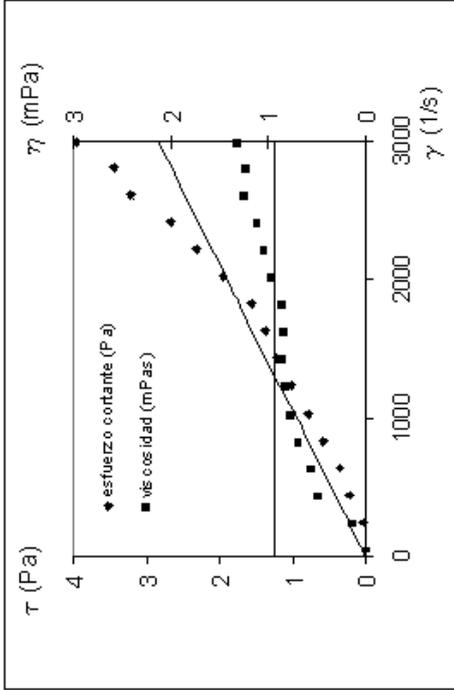


Figura III.42. Evolución reológica glucopón 215 al 20% en peso y 60°C

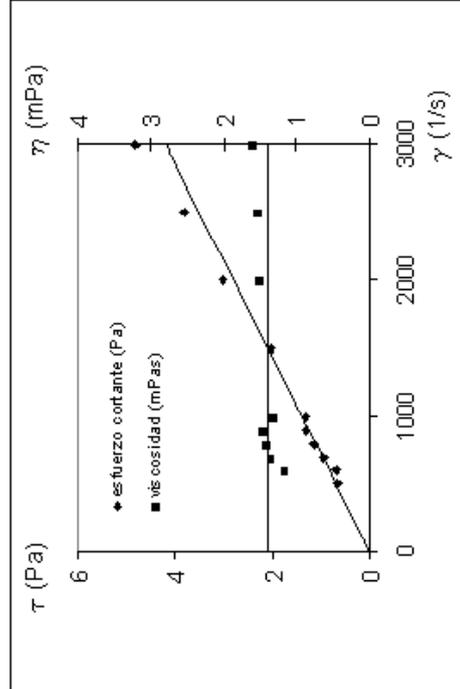


Figura III.43. Evolución reológica glucopón 215 al 30% en peso y 60°C

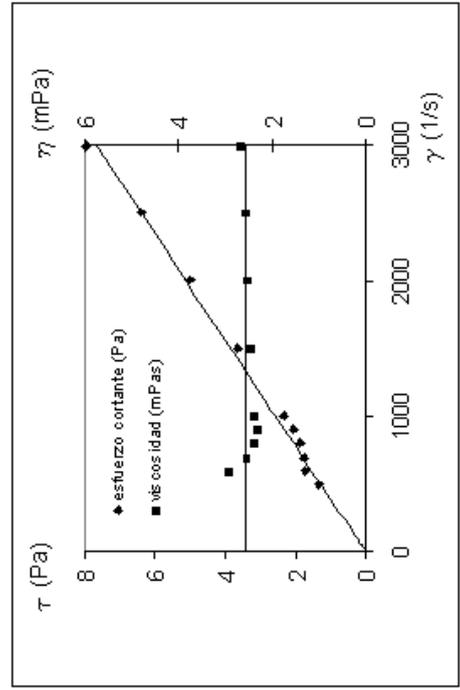


Figura III.44. Evolución reológica glucopón 215 al 40% en peso y 60°C

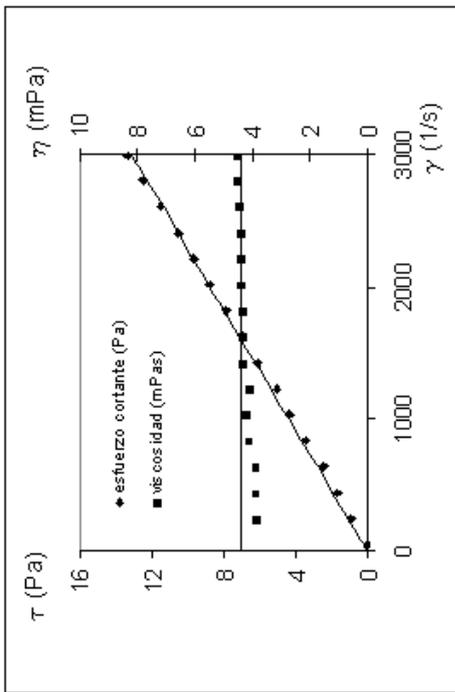


Figura III.45. Evolución reológica glucopón 215 al 50% en peso y 60°C

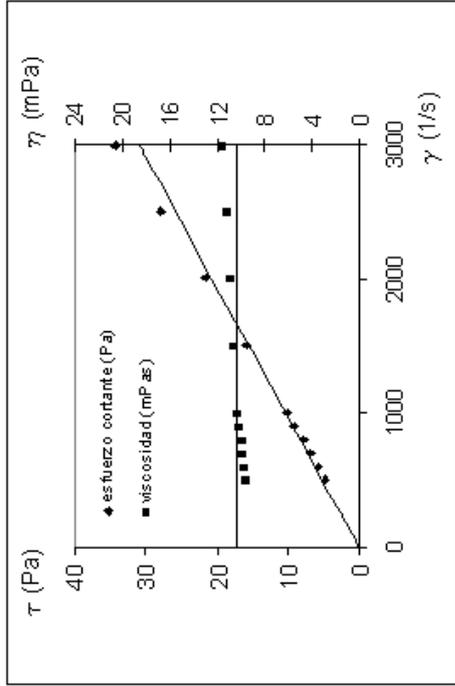


Figura III.46. Evolución reológica glucopón 215 al 60% en peso y 60°C

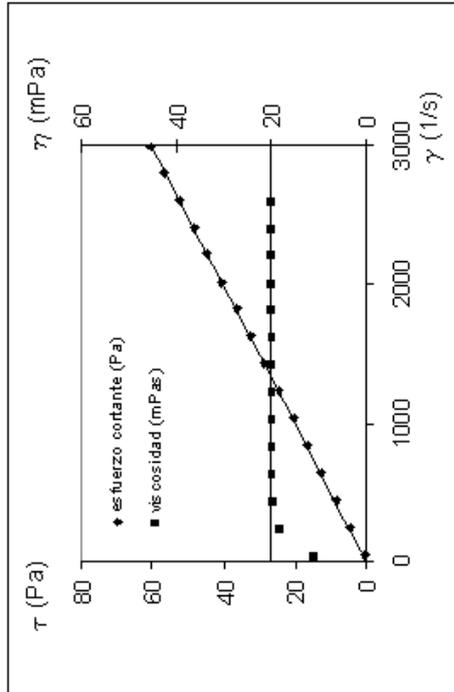


Figura III.47. Evolución reológica glucopón 215 al 70% en peso y 60°C

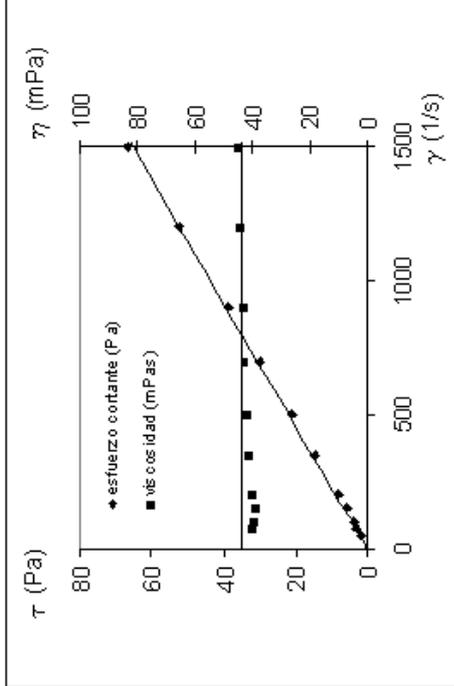


Figura III.48. Evolución reológica glucopón 215 al 80% en peso y 60°C

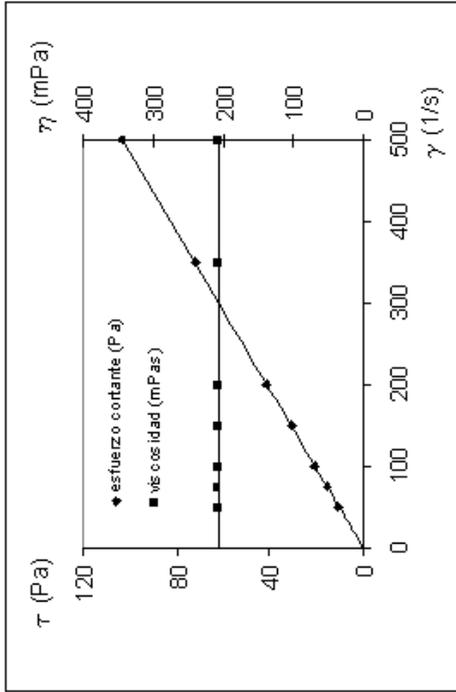


Figura III.50. Evolución reológica glucopón 215 al 100% en peso y 60°C

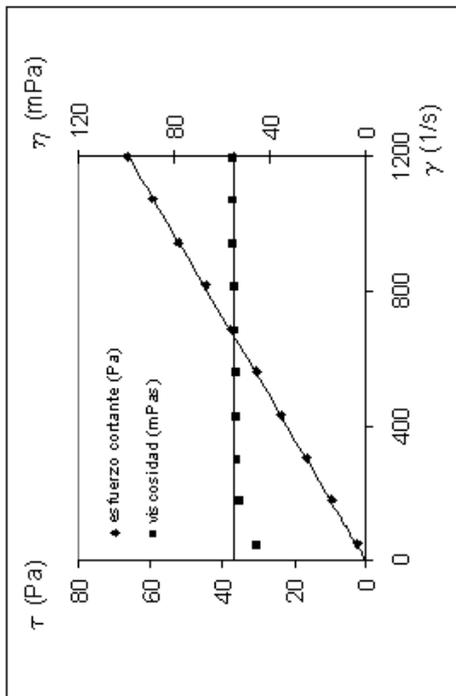


Figura III.49. Evolución reológica glucopón 215 al 90% en peso y 60°C

## III.1.2. Glucopón 600

## Temperatura 20 °C

Tabla III.6. G600. Temperatura: 20 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 20 °C									
1 %		2 %		3 %		4 %		5 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.109	49.77	-	49.77	3.303	49.77	5.808
246.7	0.218	246.7	0.987	246.7	2.432	246.7	6.824	246.7	10.60
443.1	0.545	443.1	1.779	443.1	3.594	443.1	8.095	443.1	12.04
640.0	0.871	640.0	2.977	640.0	4.508	640.0	8.930	640.0	13.03
837.4	1.016	837.4	3.630	837.4	4.937	837.4	9.910	837.4	13.90
1034	1.488	1034	4.392	1034	5.699	1034	10.51	1034	14.81
1231	1.706	1231	4.973	1231	6.352	1231	11.33	1231	15.65
1427	1.960	1427	5.590	1427	6.897	1427	12.21	1427	16.55
1625	2.309	1625	6.062	1625	7.369	1625	12.81	1625	17.35
1821	2.505	1821	6.672	1821	7.950	1821	13.58	1821	18.18
2015	2.940	2015	7.151	2015	8.458	2015	14.27	2015	18.88
2216	3.303	2216	7.659	2216	9.002	2216	14.88	2216	19.82
2408	3.485	2408	8.167	2408	9.547	2408	15.43	2408	20.40
2607	3.811	2607	8.748	2607	10.02	2607	16.19	2607	21.27
2805	4.138	2805	9.039	2805	10.89	2805	16.77	2805	22.03
2994	4.683	2994	9.583	2994	11.14	2994	17.42	2994	22.83

T = 20 °C									
7.5 %		10 %		12.5 %		15 %		20 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	6.679	49.77	14.12	49.77	16.41	49.77	36.92	10.82	30.09
246.7	29.66	246.7	37.03	227.2	43.49	178.0	64.11	14.61	39.86
443.1	31.53	443.1	38.33	404.1	45.12	305.7	65.74	18.39	48.57
640.0	32.67	640.0	39.20	581.6	46.25	432.8	66.68	22.18	56.08
837.4	33.76	837.4	40.58	759.0	47.26	561.0	67.48	25.97	62.47
1034	34.74	1034	41.64	936.4	48.35	688.7	68.32	29.75	68.90
1231	36.01	1231	42.77	1113	49.30	816.9	69.08		
1427	37.24	1427	43.81	1291	50.42	944.0	69.99		
1625	38.33	1625	44.83	1468	51.55	1072	70.89		
1821	39.57	1821	45.88	1646	52.71	1200	71.77		
2015	40.76	2015	46.86	1821	53.98				
2216	41.96	2216	48.02	2002	55.03				
2408	42.91	2408	49.26						
2607	44.14	2607	50.49						
2805	45.27	2805	51.55						
2994	46.28	2994	52.71						

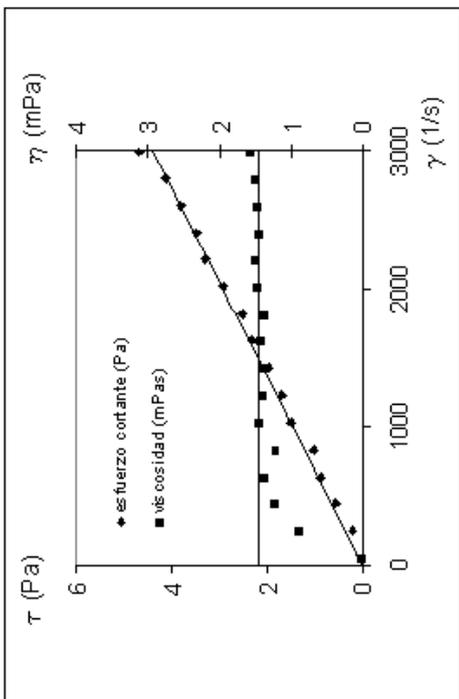


Figura III.51. Evolución reológica glucopón 600 al 1% en peso y 20°C

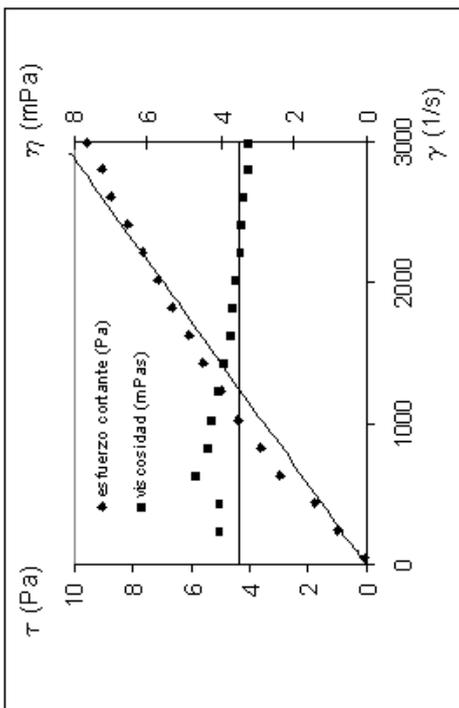


Figura III.52. Evolución reológica glucopón 600 al 2% en peso y 20°C

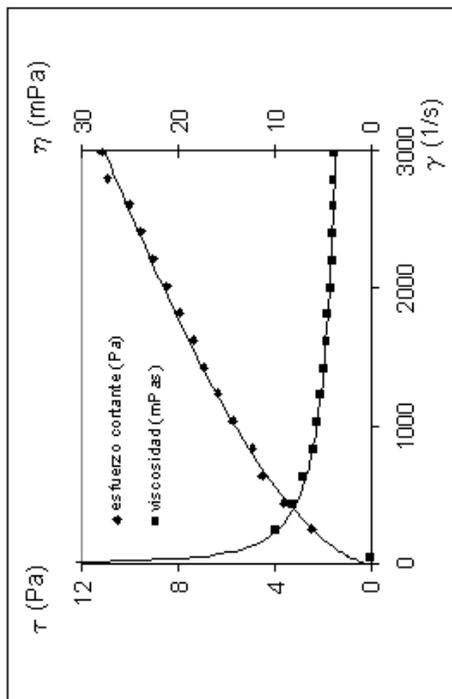


Figura III.53. Evolución reológica glucopón 600 al 3% en peso y 20°C

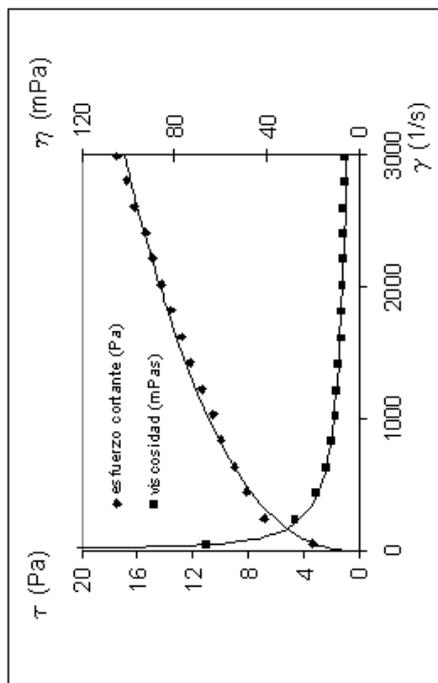
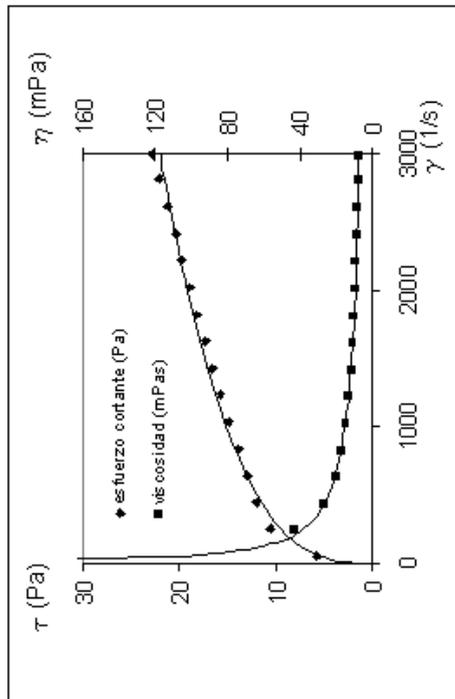
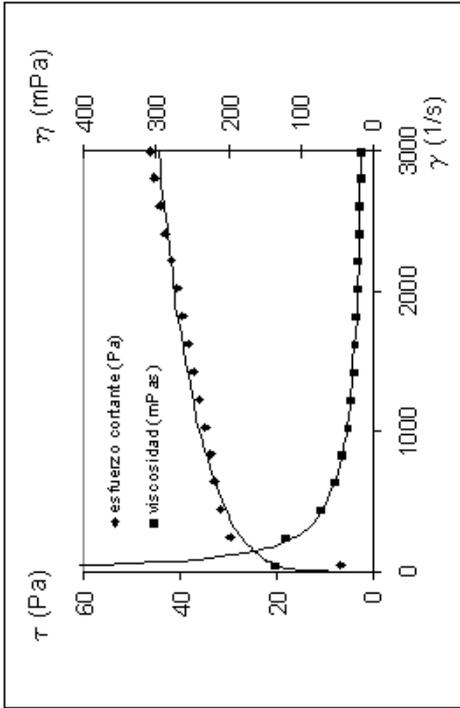


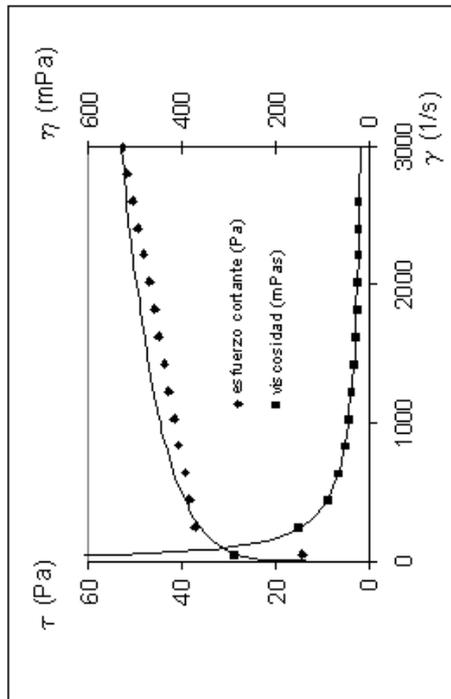
Figura III.54. Evolución reológica glucopón 600 al 4% en peso y 20°C



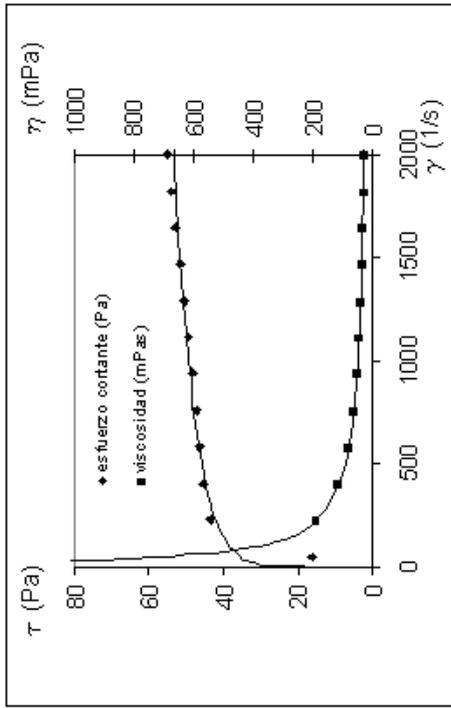
**Figura III.55.** Evolución reológica glucopón 600 al 5% en peso y 20°C



**Figura III.56.** Evolución reológica glucopón 600 al 7.5% en peso y 20°C



**Figura III.57.** Evolución reológica glucopón 600 al 10% en peso y 20°C



**Figura III.58.** Evolución reológica glucopón 600 al 12.5% en peso y 20°C

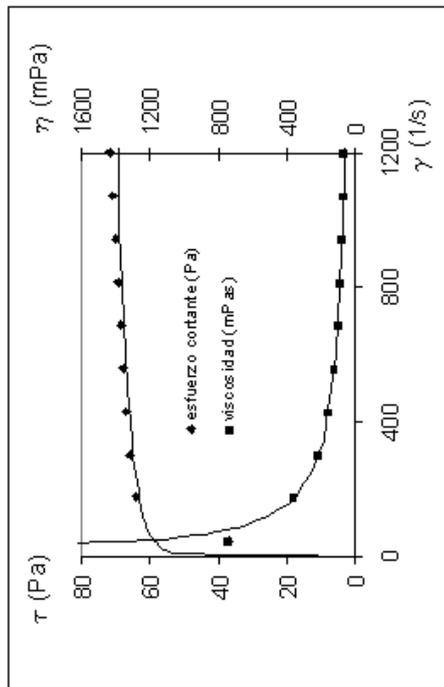


Figura III.59. Evolución reológica glucopón 600 al 15% en peso y 20°C

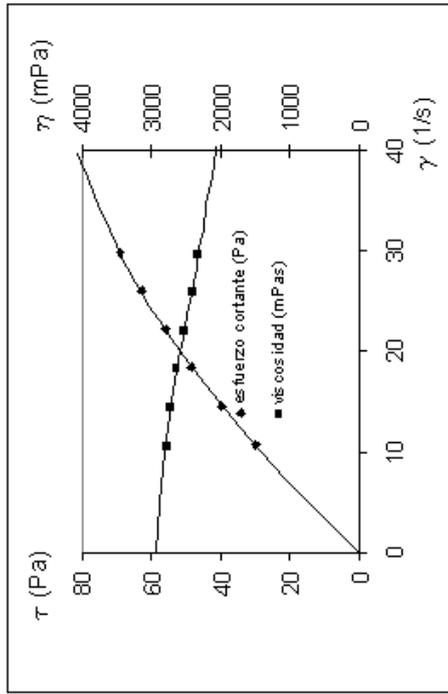


Figura III.60. Evolución reológica glucopón 600 al 20% en peso y 20°C

## Temperatura 30 °C

Tabla III.7. G600. Temperatura: 30 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 30 °C									
1 %		2 %		3 %		4 %		5 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.007	49.77	0.000	49.77	1.307	49.77	2.650	49.77	5.554
246.7	0.145	246.7	0.762	246.7	4.494	238.6	6.810	75.20	8.821
443.1	0.581	443.1	1.742	443.1	5.735	427.4	8.385	100.1	10.02
640.0	0.726	640.0	2.686	640.0	6.715	615.6	9.728	149.9	11.07
837.4	1.162	837.4	3.412	837.4	7.369	803.9	10.60	200.2	12.38
1034	1.416	1034	3.993	1034	8.022	992.2	11.29	350.0	14.88
1231	1.706	1231	4.501	1231	8.530	1181	11.94	499.9	16.19
1427	1.997	1427	4.937	1427	9.111	1371	12.49	699.5	17.64
1625	2.359	1625	5.590	1625	9.547	1557	13.18	900.7	18.62
1821	2.723	1821	5.917	1821	9.983	1745	13.79	1200	20.07
2015	3.086	2015	6.352	2015	10.42	1932	14.30	1501	21.31
2216	3.158	2216	6.788	2216	10.97	2124	14.85	2002	23.16
2408	3.630	2408	7.216	2408	11.40	2308	15.35		
2607	3.775	2607	7.514	2607	11.87	2499	15.90		
2805	4.174	2805	7.950	2805	12.34				
2994	4.646	2994	8.349	2994	12.74				

T = 30 °C											
7.5 %		10 %		12.5 %		15 %		20 %		40 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	13.00	49.77	18.50	49.77	19.75	10.06	8.264	10.06	11.54	10.82	22.54
227.2	31.65	75.20	26.54	136.3	44.25	20.00	16.58	20.00	20.63	14.61	30.54
404.1	36.05	100.1	29.11	222.9	54.67	30.06	23.27	30.06	30.70	18.39	38.73
581.6	38.33	149.9	36.05	308.9	59.60	39.99	29.41	39.99	39.42	22.18	46.83
759.0	39.68	200.2	39.93	395.5	62.44	50.06	35.37	50.06	47.83	25.97	54.45
936.4	40.73	350.0	45.77	482.0	64.16	59.99	40.40	59.99	55.57	29.75	62.51
1113	41.74	499.9	48.71	568.0	65.45	70.06	45.07	70.06	62.87		
1291	42.58	699.5	50.82	654.0	66.43	80.12	49.61				
1468	43.49	900.7	52.38	741.1	67.16	90.05	53.60				
1646	44.18	1200	54.30	826.6	67.81	100.1	57.53				
1821	45.05	1501	55.90	913.2	68.43						
2002	45.77	2002	58.44	999.7	68.97						

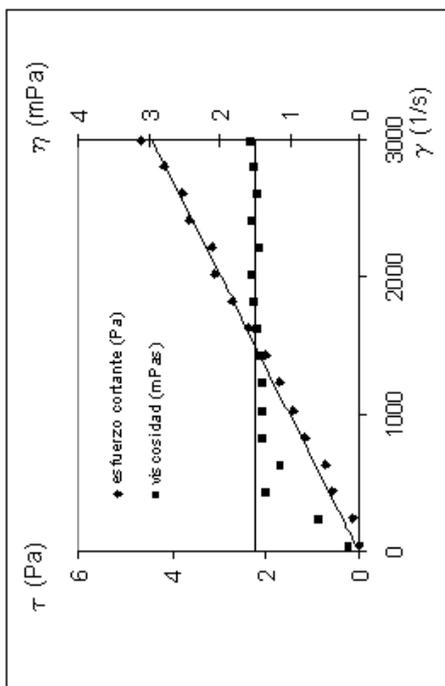


Figura III.61. Evolución reológica glucopón 600 al 1% en peso y 30°C

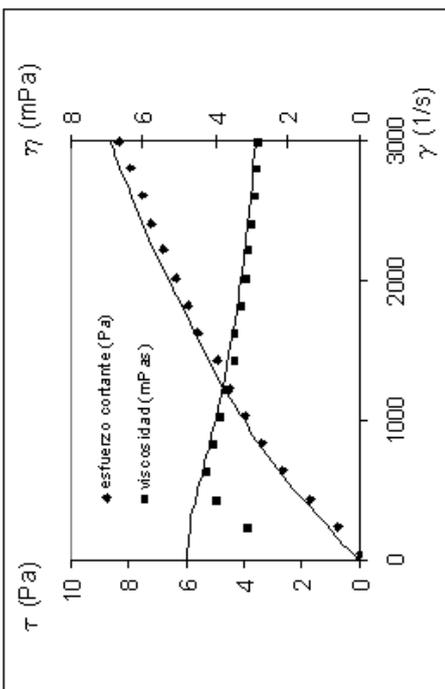


Figura III.62. Evolución reológica glucopón 600 al 2% en peso y 30°C

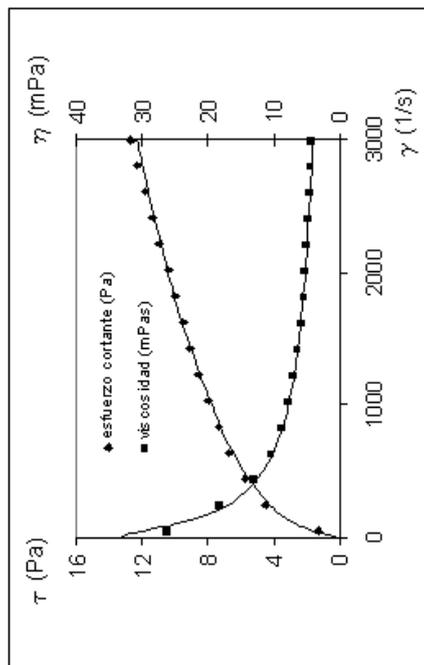


Figura III.63. Evolución reológica glucopón 600 al 3% en peso y 30°C

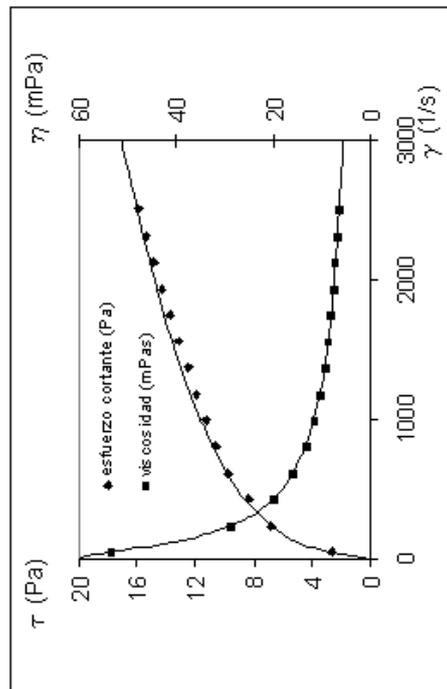


Figura III.64. Evolución reológica glucopón 600 al 4% en peso y 30°C

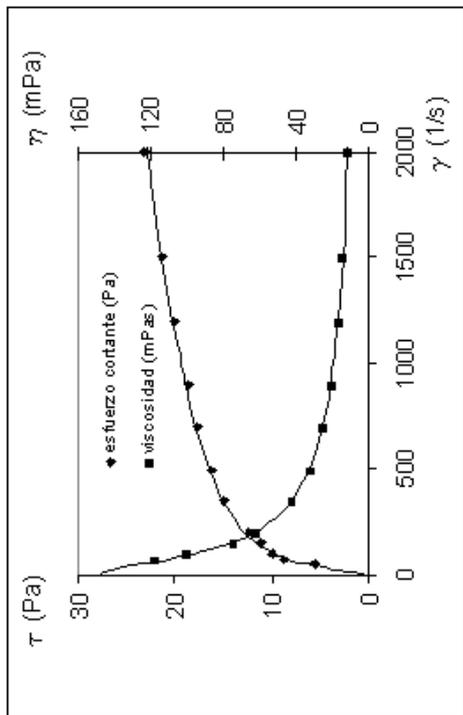


Figura III.65. Evolución reológica glucopón 600 al 5% en peso y 30°C

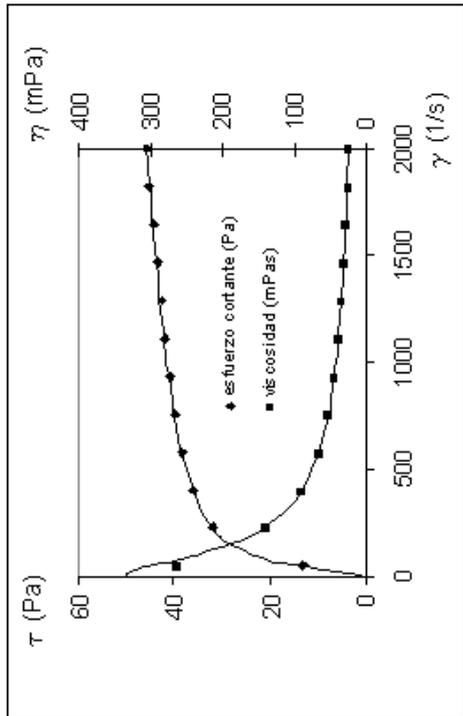


Figura III.66. Evolución reológica glucopón 600 al 7.5% en peso y 30°C

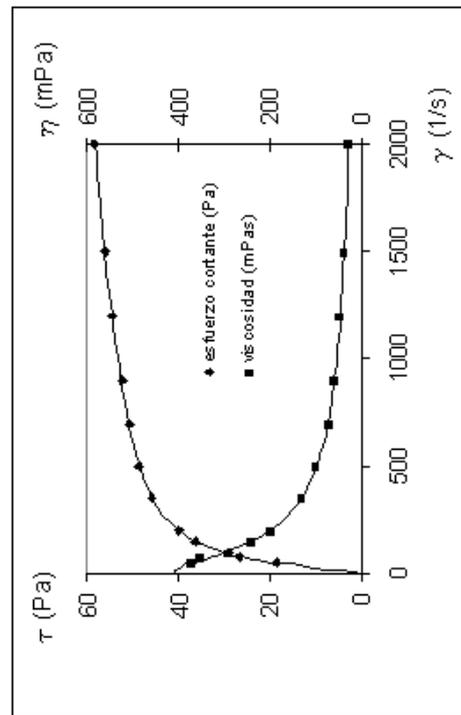


Figura III.67. Evolución reológica glucopón 600 al 10% en peso y 30°C

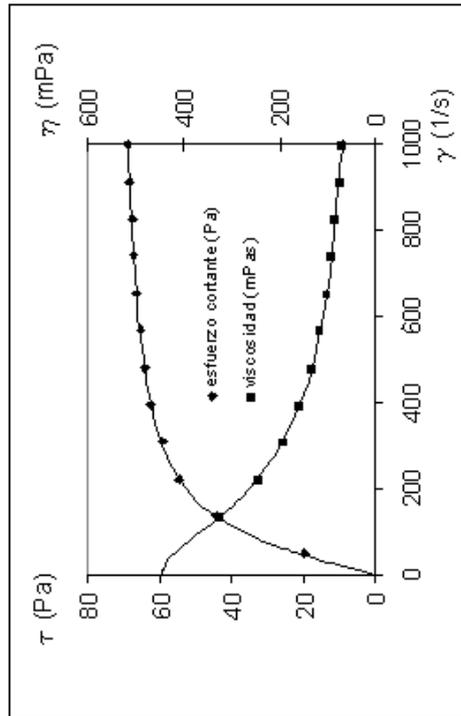


Figura III.68. Evolución reológica glucopón 600 al 12.5% en peso y 30°C

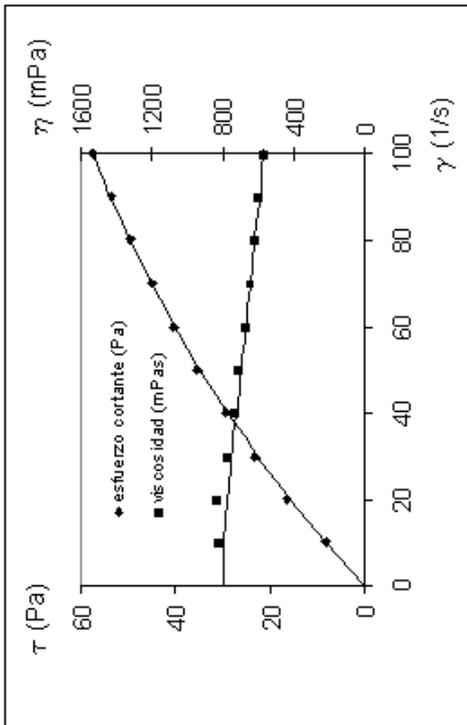


Figura III.69. Evolución reológica glucopón 600 al 15% en peso y 30°C

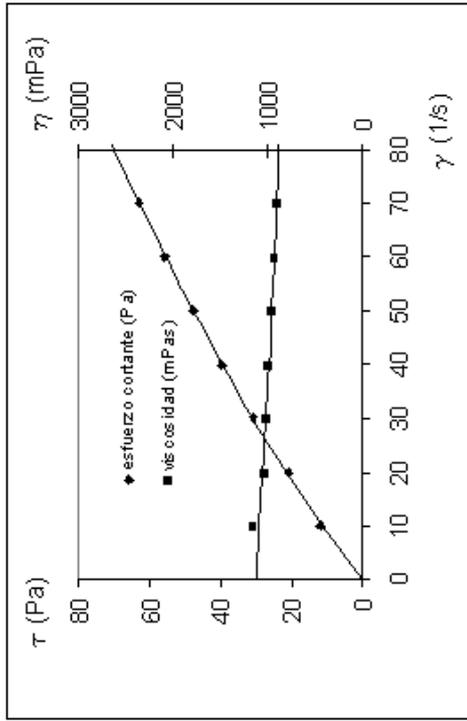


Figura III.70. Evolución reológica glucopón 600 al 20% en peso y 30°C

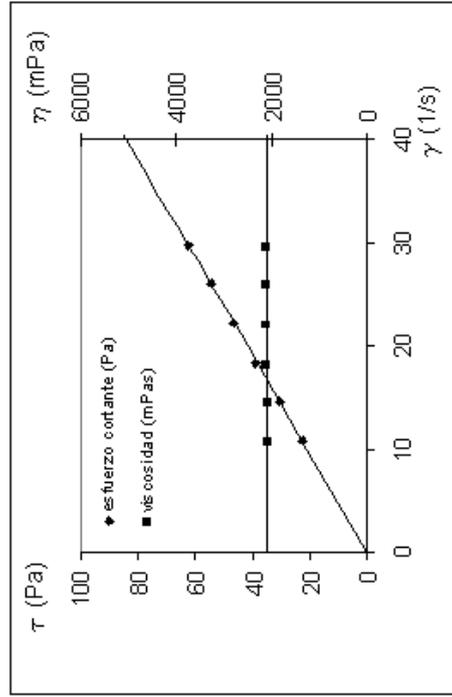


Figura III.71. Evolución reológica glucopón 600 al 40% en peso y 30°C

**Temperatura 40 °C**

**Tabla III.8. G600.** Temperatura: 40 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 40 °C</b>									
<b>1 %</b>		<b>2 %</b>		<b>3 %</b>		<b>4 %</b>		<b>5 %</b>	
<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>
49.77	0.000	49.77	0.254	49.77	0.835	49.77	1.270	49.77	3.085
75.20	0.036	246.7	1.147	75.20	1.162	246.7	5.99	246.7	10.93
100.1	0.072	443.1	1.779	100.1	1.633	443.1	8.458	443.1	14.70
149.9	0.145	640.0	2.614	149.9	2.468	640.0	10.06	640.0	17.02
200.2	0.145	837.4	3.267	200.2	3.122	837.4	11.33	837.4	18.62
350.0	0.290	1034	3.993	350.0	4.610	1034	12.34	1034	20.04
499.9	0.508	1231	4.501	499.9	5.844	1231	13.21	1231	21.18
699.5	0.799	1427	5.118	699.5	6.970	1427	13.98	1427	22.18
900.7	1.270	1625	5.597	900.7	8.095	1625	14.67	1625	23.12
1200	1.633	1821	6.098	1200	9.293	1821	15.46	1821	23.92
1501	1.960	2015	6.534	1501	10.42	2015	16.04	2015	24.83
2002	2.795	2216	7.006	2002	11.87	2216	16.63	2216	25.63
2499	3.848	2408	7.333	2499	13.29	2408	17.17	2408	26.27
		2607	7.696			2607	17.71	2607	26.97
		2805	8.240			2805	18.37	2805	27.55
		2994	8.712			2994	18.80	2994	28.13

<b>T = 40 °C</b>									
<b>7.5 %</b>		<b>10 %</b>		<b>12.5 %</b>		<b>15 %</b>		<b>20 %</b>	
<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>
49.77	6.643	49.77	8.494	10.82	1.634	3.131	10.06	10.06	3.500
215.3	26.03	75.20	12.70	80.61	15.57	5.403	20.00	20.00	7.184
381.4	35.36	100.1	16.15	150.4	29.55	7.921	30.06	30.06	10.68
546.4	40.58	149.9	22.29	220.7	40.08	10.62	39.99	39.99	14.37
711.9	44.21	200.2	27.19	290.5	48.61	13.20	50.06	50.06	17.74
876.9	46.65	350.0	37.72	360.3	55.54	15.90	59.99	59.99	21.18
1042	48.71	499.9	44.18	430.6	61.06	18.17	70.06	70.06	24.44
1206	50.24	699.5	49.51	499.9	65.52	20.75	80.12	80.12	28.06
1374	51.80	900.7	53.14			23.39	90.05	90.05	31.50
1539	52.93	1200	56.77			25.42	100.1	100.1	34.81
1705	54.05	1501	59.64						
1867	55.07	2002	63.38						
2033	55.97								
2201	56.95								

<b>T = 40 °C</b>					
<b>40 %</b>		<b>60 %</b>		<b>100 %</b>	
<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>	<b>γ (1/s)</b>	<b>τ (Pa)</b>
5.032	4.973	10.82	11.72	10.82	32.20
10.06	8.473	18.39	21.02	12.44	36.63
14.97	11.30	26.51	30.46	14.61	42.83
20.00	15.10	34.08	39.64	16.23	47.37
25.03	18.79	42.20	49.19	18.39	53.76
30.06	22.35	49.77	58.19	20.02	58.41
34.96	25.67				
39.99	29.29				
45.03	32.73				
50.06	36.04				

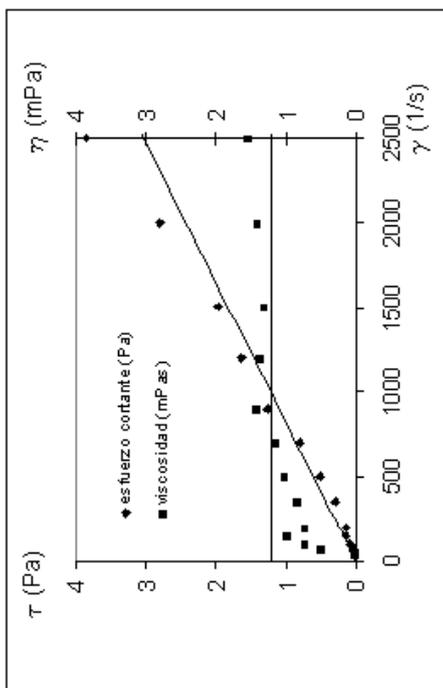


Figura III.72. Evolución reológica glucopón 600 al 1% en peso y 40°C

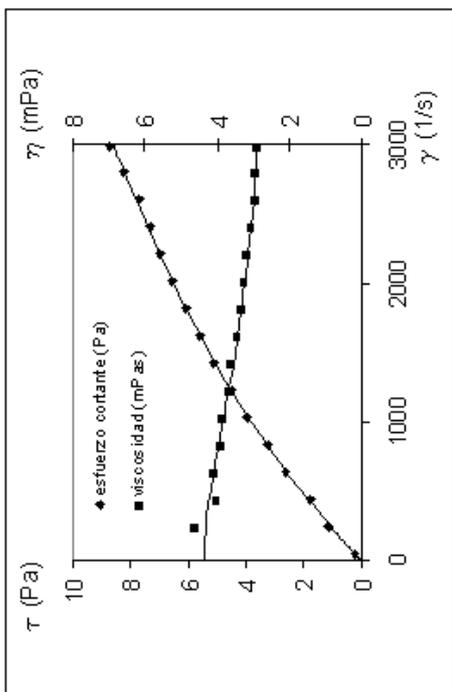


Figura III.73. Evolución reológica glucopón 600 al 2% en peso y 40°C

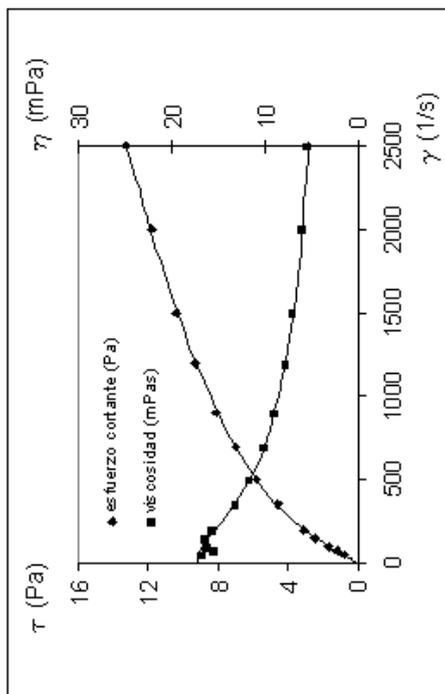


Figura III.74. Evolución reológica glucopón 600 al 3% en peso y 40°C

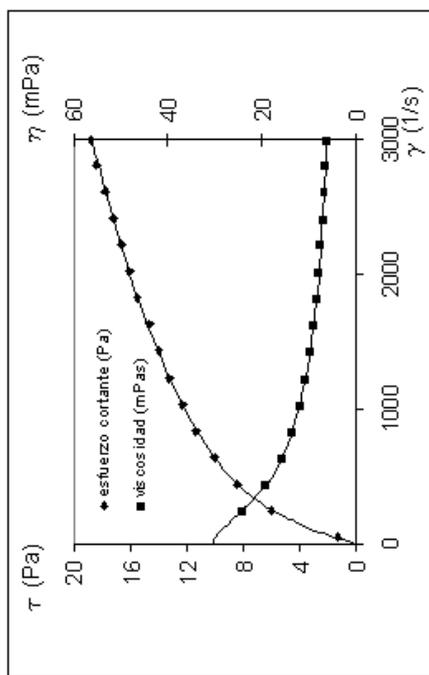


Figura III.75. Evolución reológica glucopón 600 al 4% en peso y 40°C

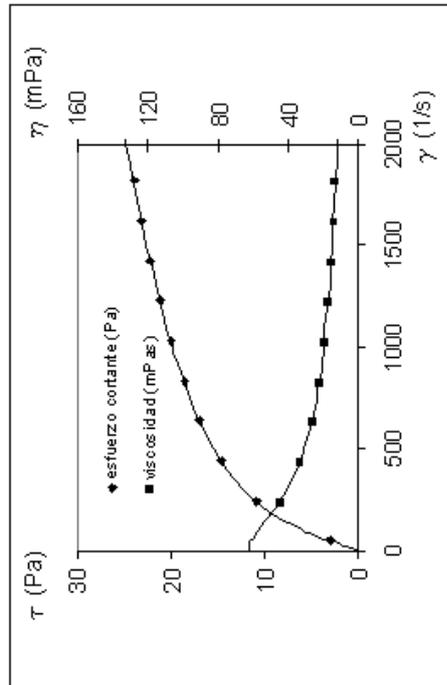


Figura III.76. Evolución reológica glucopón 600 al 5% en peso y 40°C

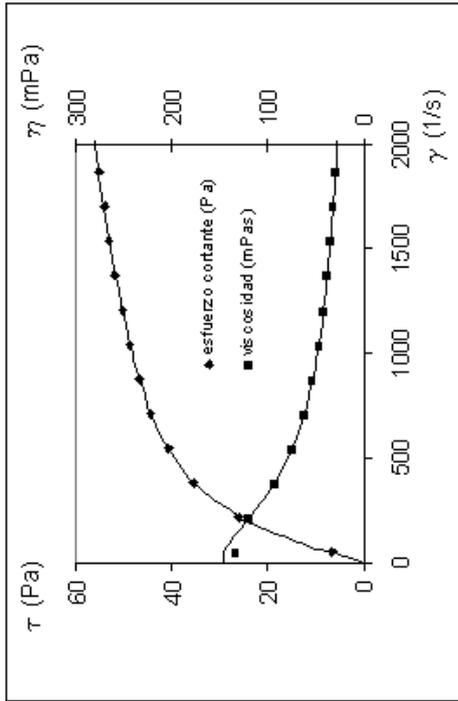


Figura III.77. Evolución reológica glucopón 600 al 7.5% en peso y 40°C

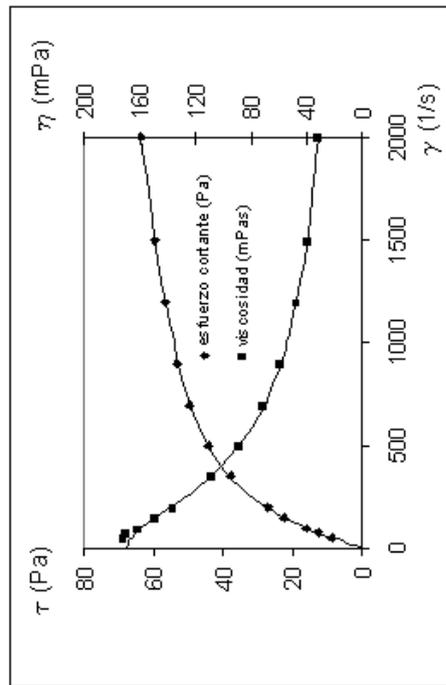


Figura III.78. Evolución reológica glucopón 600 al 10% en peso y 40°C

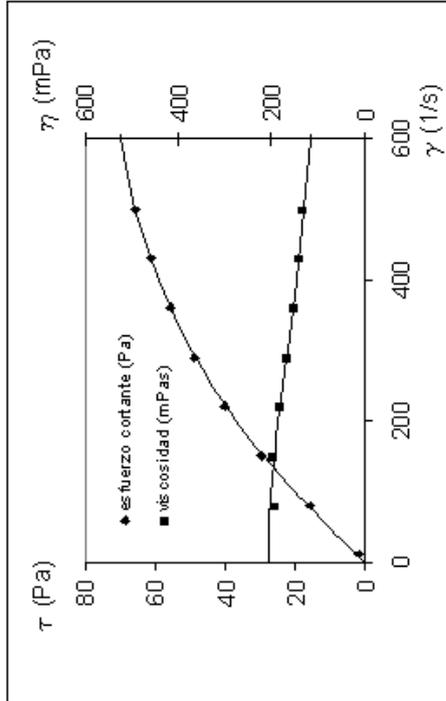


Figura III.79. Evolución reológica glucopón 600 al 12.5% en peso y 40°C

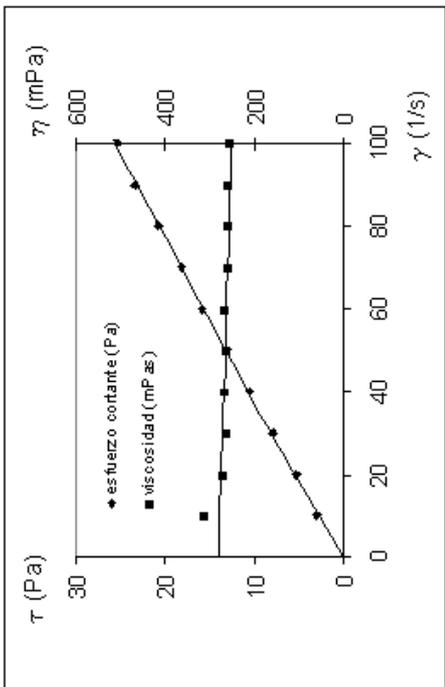


Figura III.80. Evolución reológica glucopón 600 al 15% en peso y 40°C

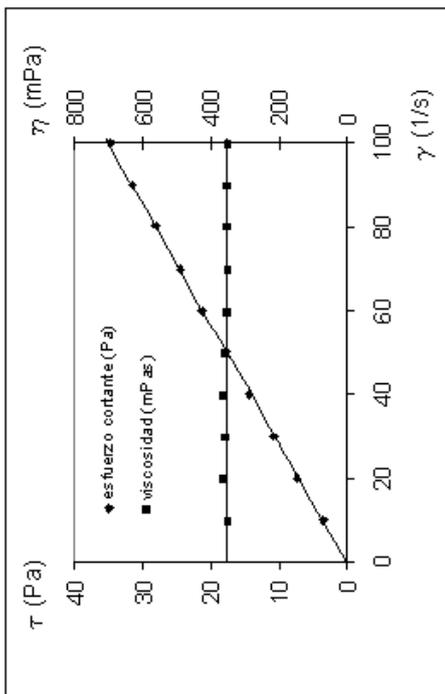


Figura III.81. Evolución reológica glucopón 600 al 20% en peso y 40°C

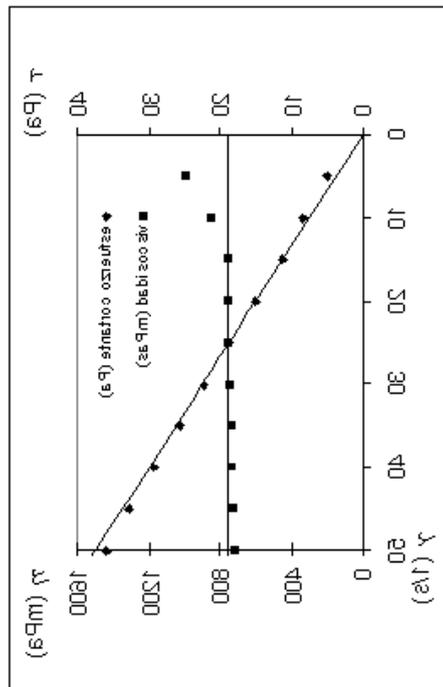


Figura III.82. Evolución reológica glucopón 600 al 40% en peso y 40°C

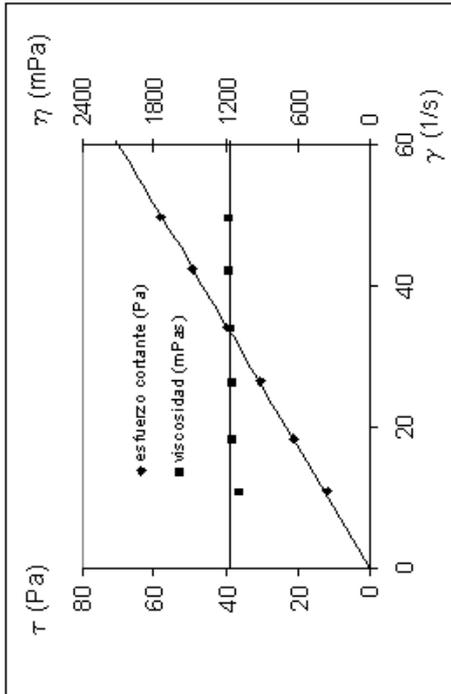
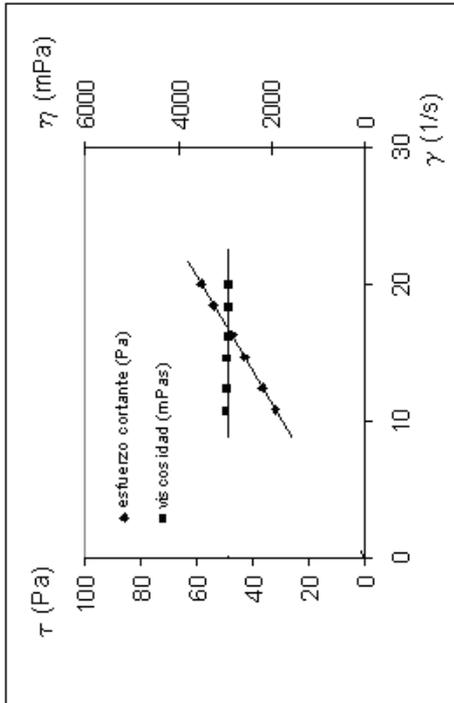


Figura III.83. Evolución reológica glucopón 600 al 60% en peso y 40°C



**Figura III.84.** Evolución reológica glucopón 600 al 100% en peso y 40°C

## Temperatura 50 °C

Tabla III.9. G600. Temperatura: 50 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 50 °C									
1 %		2 %		3 %		4 %		5 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.000	49.77	0.181	49.77	1.118	49.77	1.270	49.77	1.561
246.7	0.254	246.7	0.646	246.7	4.066	246.7	5.990	246.7	9.329
443.1	0.472	443.1	0.944	443.1	6.352	443.1	8.458	443.1	14.77
640.0	0.799	640.0	1.270	640.0	8.167	640.0	10.06	640.0	18.55
837.4	0.871	837.4	1.779	837.4	9.692	837.4	11.33	837.4	21.45
1034	1.089	1034	1.924	1034	10.78	1034	12.34	1034	23.70
1231	1.198	1231	2.468	1231	12.02	1231	13.21	1231	25.70
1427	1.307	1427	3.013	1427	12.85	1427	13.98	1427	27.30
1625	1.597	1625	3.231	1625	13.76	1625	14.67	1625	28.71
1821	1.742	1821	3.884	1821	14.48	1821	15.46	1821	30.06
2015	1.997	2015	4.247	2015	15.25	2015	16.04	2015	31.29
2216	2.323	2216	4.901	2216	16.08	2216	16.63	2216	32.31
2408	2.577	2408	5.300	2408	16.66	2408	17.17	2408	33.43
2607	3.013	2607	5.735	2607	17.32	2607	17.71	2607	34.41
2805	3.340	2805	6.207	2805	17.93	2805	18.37	2805	35.21
2994	3.666	2994	6.679	2994	18.40	2994	18.80	2994	36.01

T = 50 °C									
7.5 %		10 %		15 %		20 %		40 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	3.594	49.77	3.993	10.82	0.000	10.82	1.198	10.82	3.376
227.2	15.54	178.0	14.21	80.61	7.042	66.54	9.474	37.87	11.12
404.1	25.37	305.7	24.14	150.4	15.83	122.3	18.37	64.92	19.38
581.6	33.18	432.8	32.89	220.7	23.85	177.4	26.64	91.97	27.59
759.0	39.36	561.0	40.69	290.5	31.18	233.2	35.43	119.0	36.05
936.4	44.29	688.7	47.44	360.3	38.04	288.9	43.67	146.1	44.07
1113	48.21	816.9	53.32	430.6	44.50	344.6	51.84	173.1	52.45
1291	51.55	944.0	58.36	499.9	50.75	399.2	59.82	200.2	60.35
1468	54.45	1072	62.76						
1646	57.06	1200	66.61						
1821	59.24								
2002	61.20								

T = 50 °C			
60 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
10.82	4.211	10.82	11.69
38.41	16.04	18.39	20.55
66.54	28.28	26.51	29.77
94.13	40.37	34.08	38.55
122.3	52.45	42.20	48.02
149.9	64.36	49.77	56.92

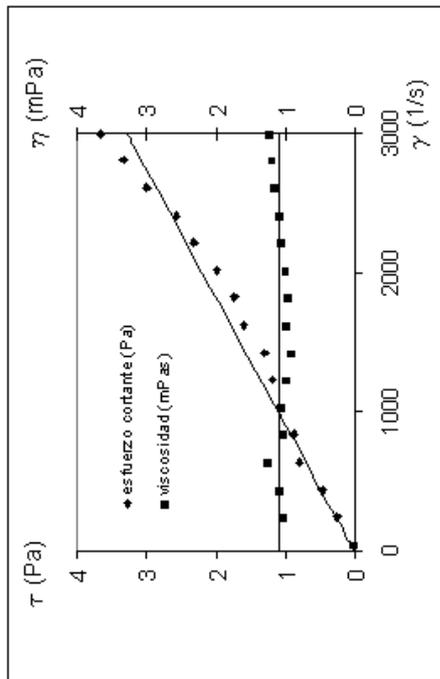


Figura III.85. Evolución reológica glucopón 600 al 1% en peso y 50°C

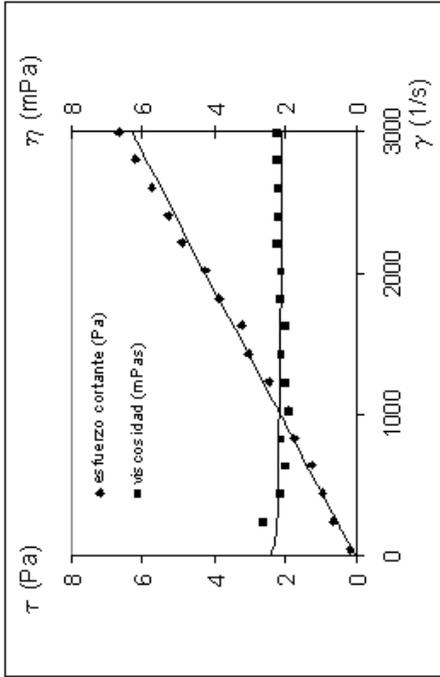


Figura III.86. Evolución reológica glucopón 600 al 2% en peso y 50°C

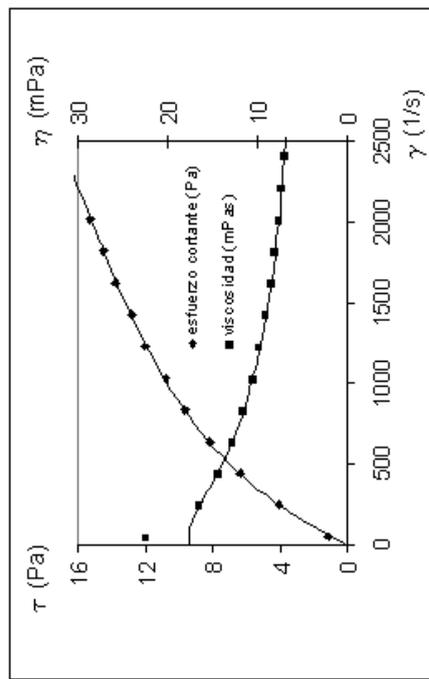


Figura III.87. Evolución reológica glucopón 600 al 3% en peso y 50°C

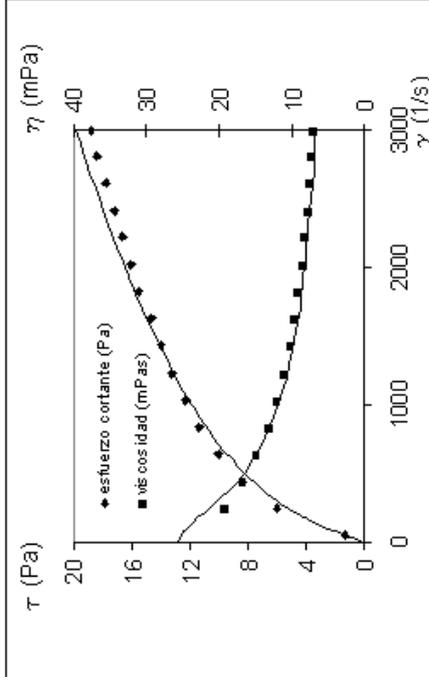


Figura III.88. Evolución reológica glucopón 600 al 4% en peso y 50°C

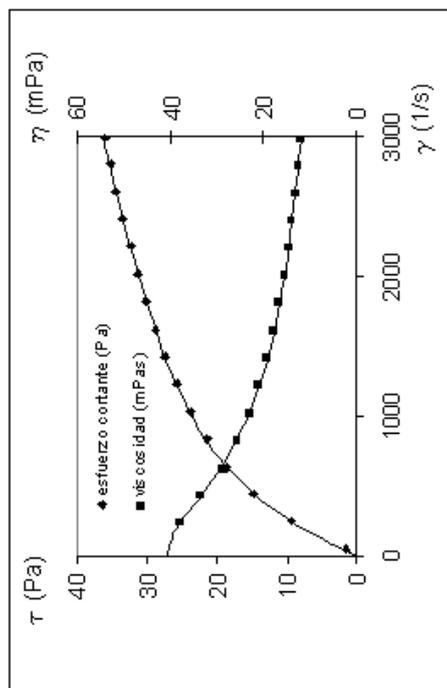


Figura III.89. Evolución reológica glucopón 600 al 5% en peso y 50°C

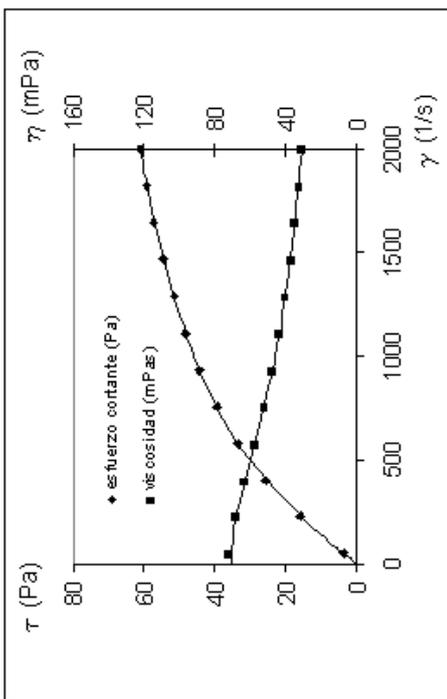


Figura III.90. Evolución reológica glucopón 600 al 7.5% en peso y 50°C

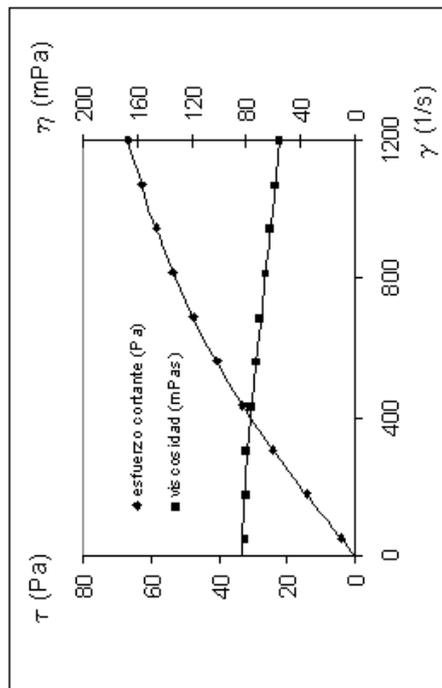


Figura III.91. Evolución reológica glucopón 600 al 10% en peso y 50°C

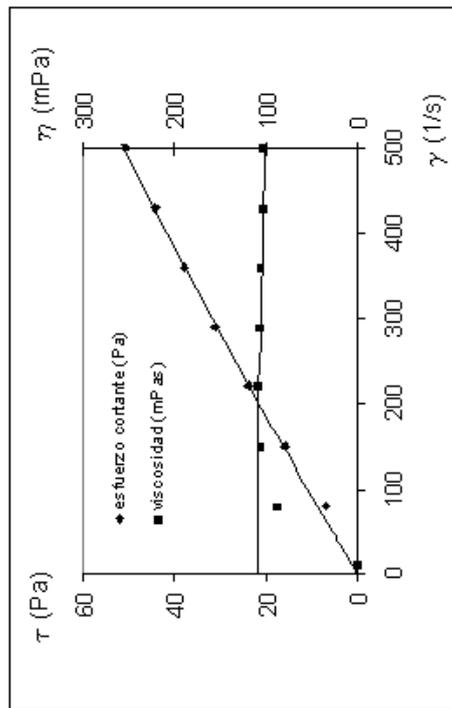


Figura III.92. Evolución reológica glucopón 600 al 15% en peso y 50°C

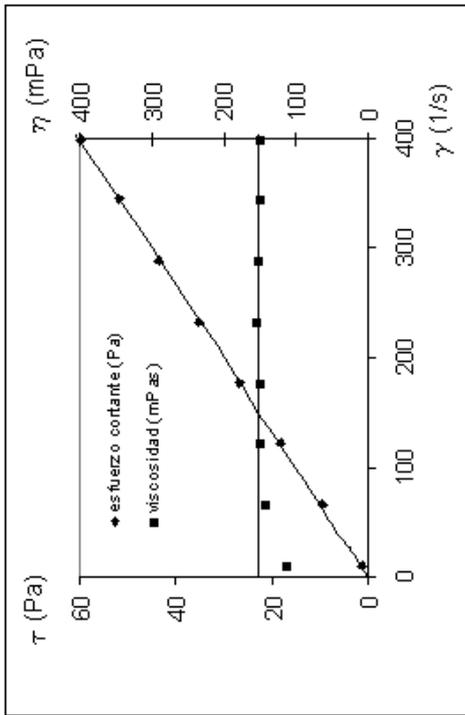


Figura III.93. Evolución reológica glucopón 600 al 20% en peso y 50°C

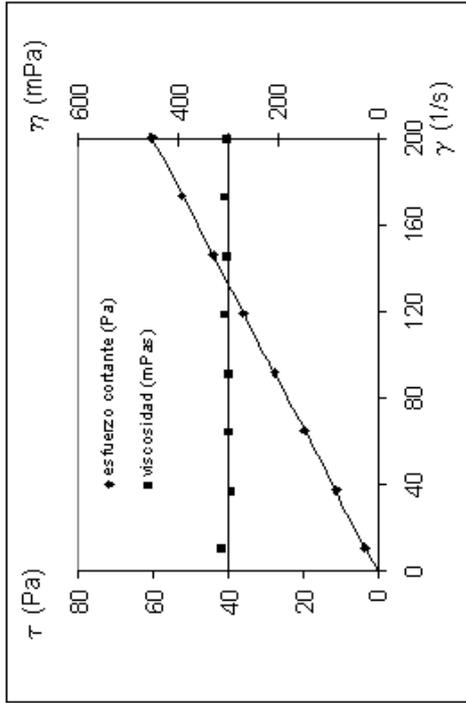


Figura III.94. Evolución reológica glucopón 600 al 40% en peso y 50°C

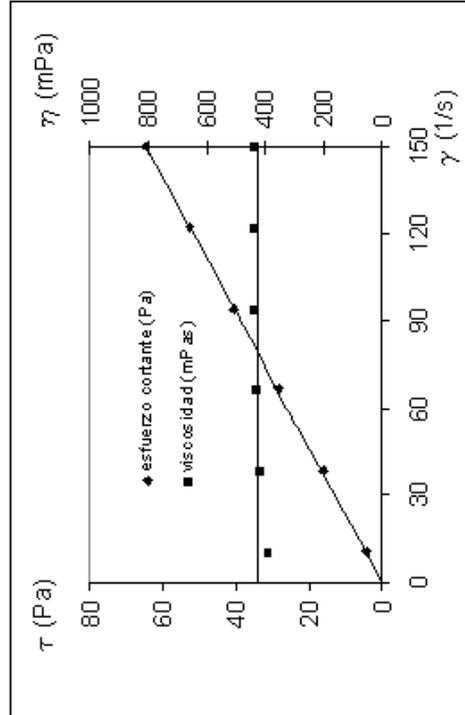


Figura III.95. Evolución reológica glucopón 600 al 60% en peso y 50°C

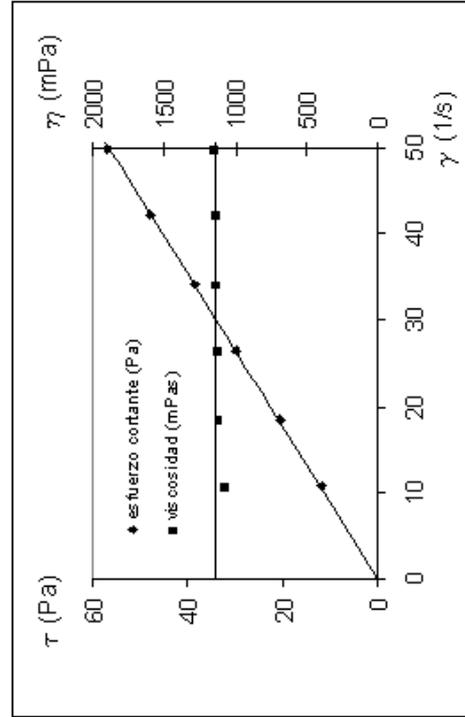


Figura III.96. Evolución reológica glucopón 600 al 100% en peso y 50°C

## Temperatura 60 °C

Tabla III.10. G600. Temperatura: 60 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 60 °C									
1 %		2 %		3 %		4 %		5 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.145	499.9	1.416	499.9	5.118	49.77	0.000	499.9	9.365
246.7	0.160	599.9	1.561	599.9	5.445	246.7	1.525	599.9	10.82
443.1	0.363	699.5	1.815	699.5	5.917	443.1	3.340	699.5	12.27
640.0	0.472	800.1	2.069	800.1	6.244	640.0	5.285	800.1	13.72
837.4	0.690	900.7	2.251	900.7	6.534	837.4	6.933	900.7	15.03
1034	0.762	999.7	2.577	999.7	7.006	1034	8.458	999.7	16.23
1231	1.053	1501	4.283	1501	9.365	1231	9.692	1501	21.93
1427	1.162	2002	6.026	2002	11.58	1427	11.07	2002	26.64
1625	1.379	2499	7.623	2499	13.58	1625	12.34	2499	30.67
1821	1.706	2994	9.075	2994	15.50	1821	13.54	2994	34.12
2015	2.033					2015	14.74		
2216	2.178					2216	15.90		
2408	2.432					2408	16.99		
2607	2.686					2607	17.71		
2805	3.086					2805	18.48		
2994	3.376					2994	19.28		

T = 60 °C									
10 %		15 %		20 %		40 %		60 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	2.105	50.06	2.837	50.06	3.438	50.06	6.907	10.82	2.127
75.20	3.194	74.96	4.175	74.96	5.280	74.96	10.13	51.93	11.76
100.1	4.465	100.1	5.587	100.1	7.307	100.1	13.57	93.59	21.42
149.9	6.171	150.0	8.350	150.0	10.99	150.0	20.63	134.7	30.82
200.2	8.276	200.0	11.36	200.0	14.80	200.0	27.63	175.8	40.44
350.0	14.16	350.0	20.14	350.0	26.16	350.0	48.51	217.5	49.84
499.9	19.49	500.1	28.92	500.1	37.52	500.1	69.69	258.6	59.24
699.5	26.39	701.5	40.77	701.5	52.99	701.5	97.81	300.2	68.68
900.7	33.00								
1200	42.04								
1501	50.17								
2002	62.25								

T = 60 °C	
100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
10.06	5.158
20.00	11.60
30.06	17.56
39.99	23.02
50.06	28.74
59.99	34.51
70.06	40.28
80.12	45.74
90.05	51.39
100.1	57.16

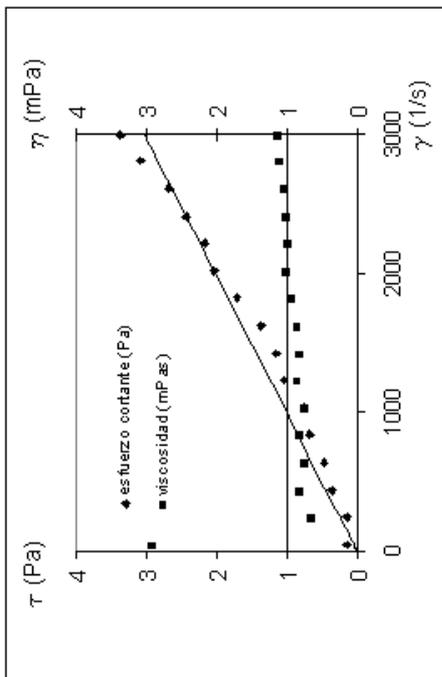


Figura III.97. Evolución reológica glucopón 600 al 1% en peso y 60°C

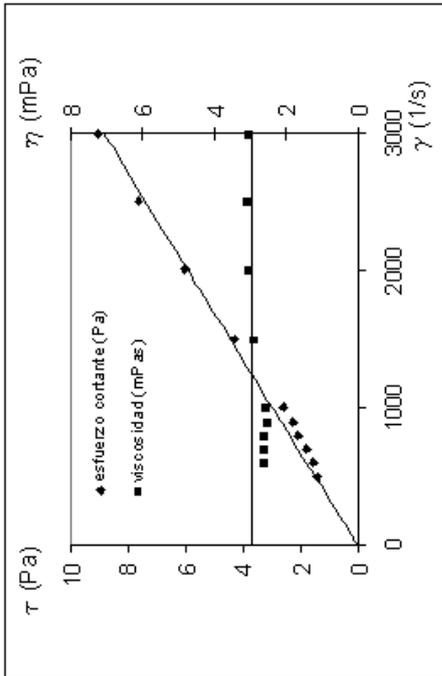


Figura III.98 Evolución reológica glucopón 600 al 2% en peso y 60°C

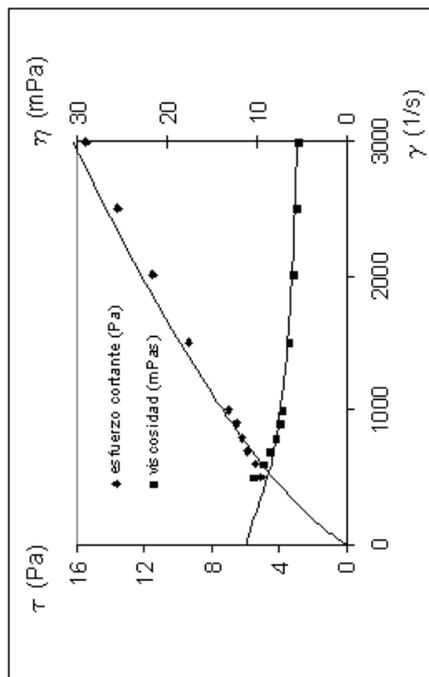


Figura.III.99. Evolución reológica glucopón 600 al 3% en peso y 60°C

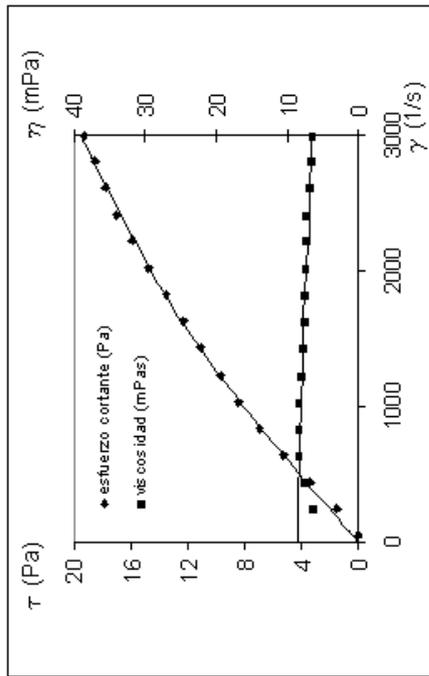


Figura III.100. Evolución reológica glucopón 600 al 4% en peso y 60°C

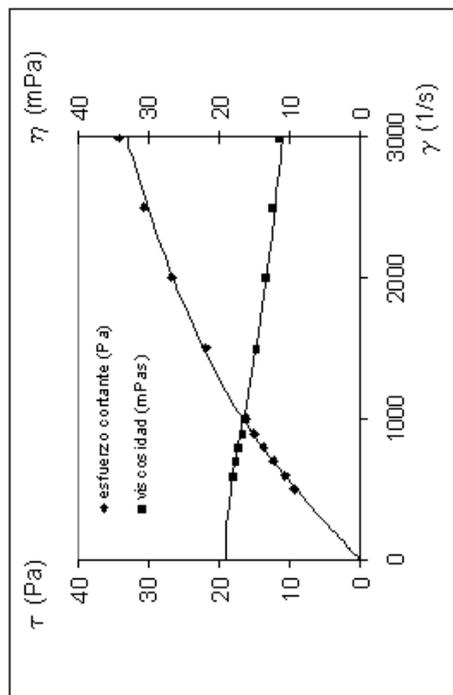


Figura III.101. Evolución reológica glucopón 600 al 5% en peso y 60°C

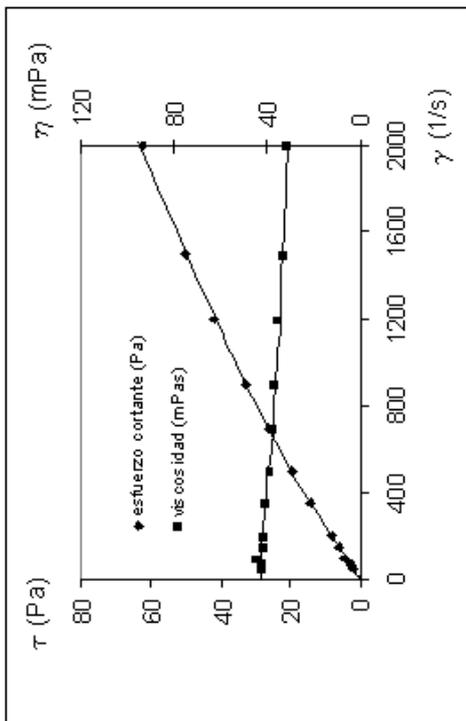


Figura III.102. Evolución reológica glucopón 600 al 10% en peso y 60°C

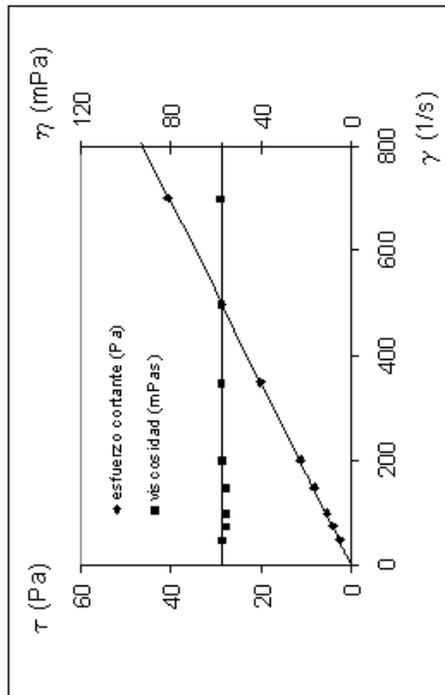


Figura III.103. Evolución reológica glucopón 600 al 15% en peso y 60°C

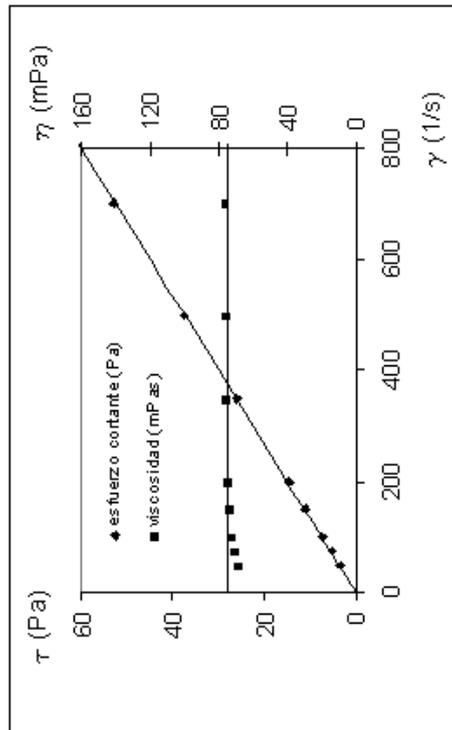


Figura III.104. Evolución reológica glucopón 600 al 20% en peso y 60°C

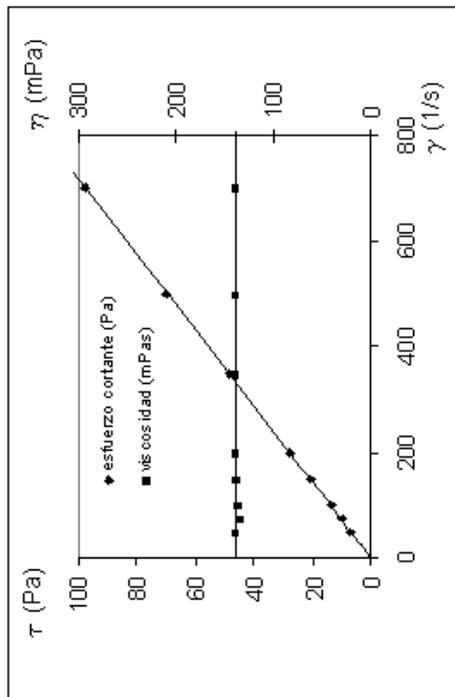


Figura III.105. Evolución reológica glucopón 600 al 40% en peso y 60°C

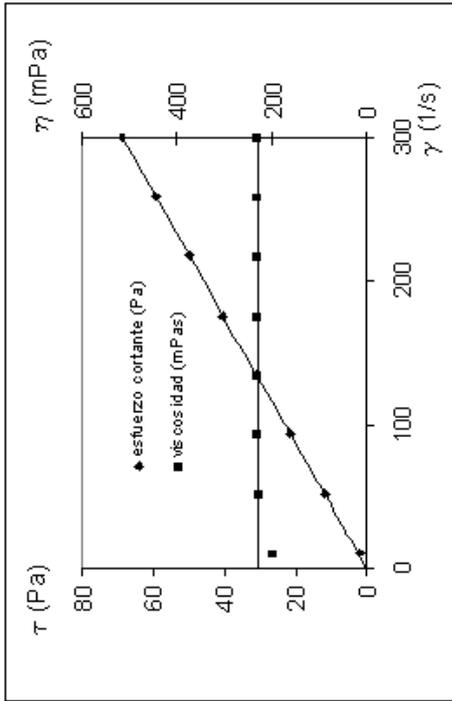


Figura III.106. Evolución reológica glucopón 600 al 60% en peso y 60°C

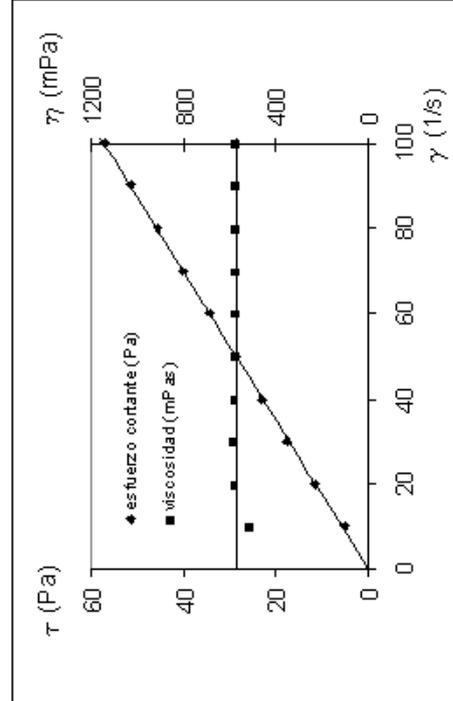


Figura III.107. Evolución reológica glucopón 600 al 100% en peso y 60°C

**III.1.3. Glucopón 650**

**Temperatura 20 °C**

**Tabla III.11 G650.** Temperatura: 20 °C.  
 Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 20 °C</b>									
<b>10 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.000	49.77	0.065	49.77	0.182	49.77	0.581	49.77	1.016
246.7	0.182	246.7	0.581	246.7	1.307	246.7	2.178	246.7	5.191
443.1	0.617	443.1	1.053	443.1	1.960	443.1	4.174	443.1	9.736
640.0	0.835	640.0	1.670	640.0	2.795	640.0	6.135	640.0	14.34
837.4	1.198	837.4	2.178	837.4	3.739	837.4	8.095	837.4	19.02
1034	1.517	1034	2.614	1034	4.755	1034	10.06	1034	23.63
1231	1.997	1231	3.122	1231	5.808	1231	12.12	1231	28.28
1427	2.251	1427	3.594	1427	6.679	1427	14.16	1427	32.92
1625	2.614	1625	4.138	1625	7.696	1625	16.30	1625	37.61
1821	2.977	1821	4.719	1821	8.676	1821	18.36	1821	42.33
2015	3.303	2015	5.242	2015	9.765	2015	20.47	2015	46.90
2216	3.739	2216	5.881	2216	10.89	2216	22.61	2216	51.47
2408	4.102	2408	6.461	2408	11.87	2408	24.65	2408	56.16
2607	4.429	2607	6.970	2607	12.96	2607	26.86	2607	60.77
2805	4.900	2805	7.601	2805	13.90	2805	29.00	2805	65.34
2994	5.155	2994	8.167	2994	14.99	2994	31.15	2994	69.62

<b>T = 20 °C</b>							
<b>60 %</b>		<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	1.888	10.82	1.379	10.82	3.086	10.82	9.692
136.3	6.752	66.54	8.785	37.87	12.05	19.48	18.11
222.9	11.62	122.3	16.92	64.92	22.30	27.59	26.10
308.9	16.84	177.4	24.58	91.97	32.16	36.25	33.87
395.5	21.85	233.2	32.48	119.0	41.78	44.90	42.25
482.0	27.20	288.9	40.55	146.1	51.18	53.02	49.84
568.0	32.23	344.6	48.42	173.1	60.98	61.67	57.83
654.0	37.24	399.2	56.21	200.2	70.68	69.79	65.34
741.1	42.46						
826.6	47.44						
913.2	52.60						
999.7	57.75						

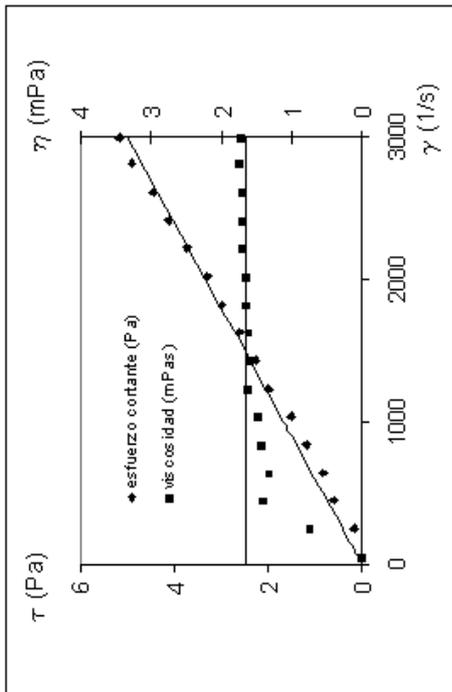


Figura III.108. Evolución reológica glucopón 650 al 10% en peso y 20°C

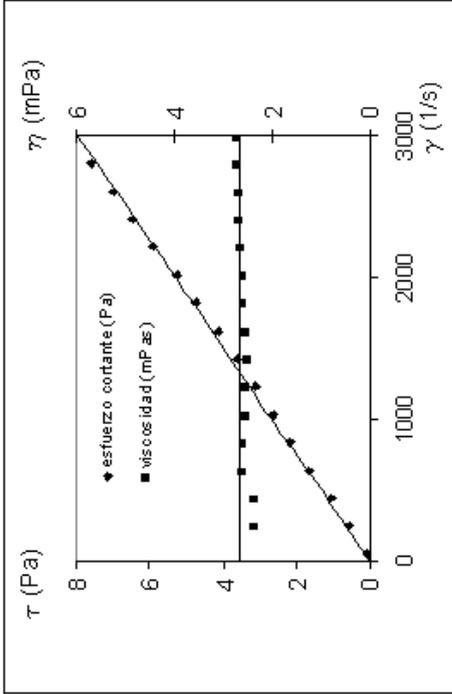


Figura III.109 Evolución reológica glucopón 650 al 20% en peso y 20°C

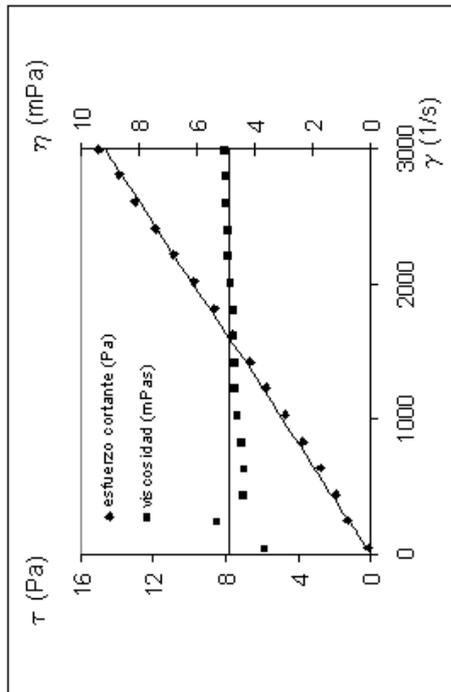


Figura III.110. Evolución reológica glucopón 650 al 30% en peso y 20°C

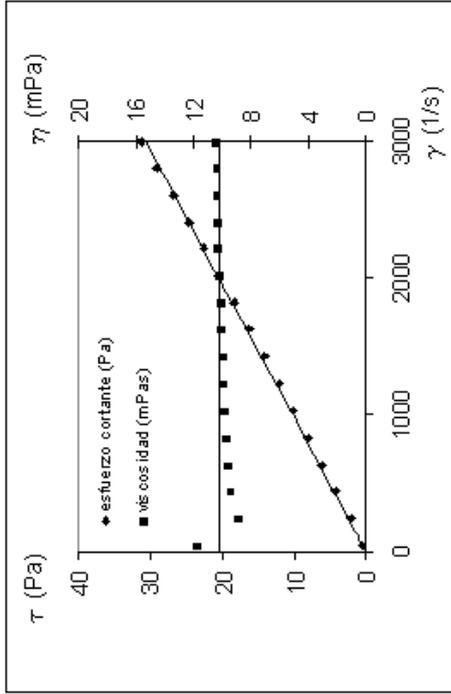


Figura III.111. Evolución reológica glucopón 650 al 40% en peso y 20°C

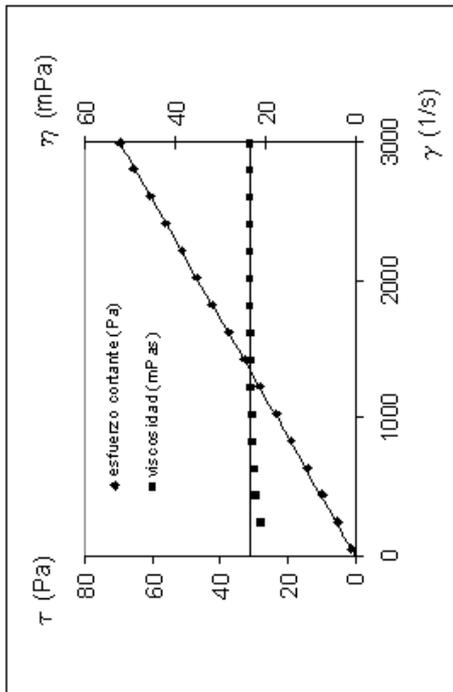


Figura III.112. Evolución reológica glucopón 650 al 50% en peso y 20°C

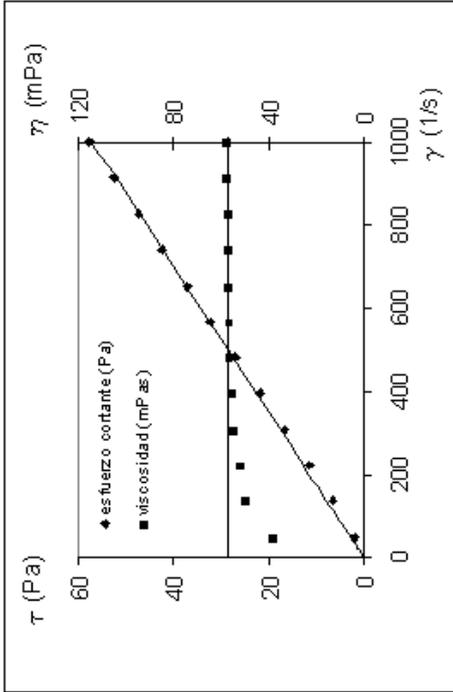


Figura III.113. Evolución reológica glucopón 650 al 60% en peso y 20°C

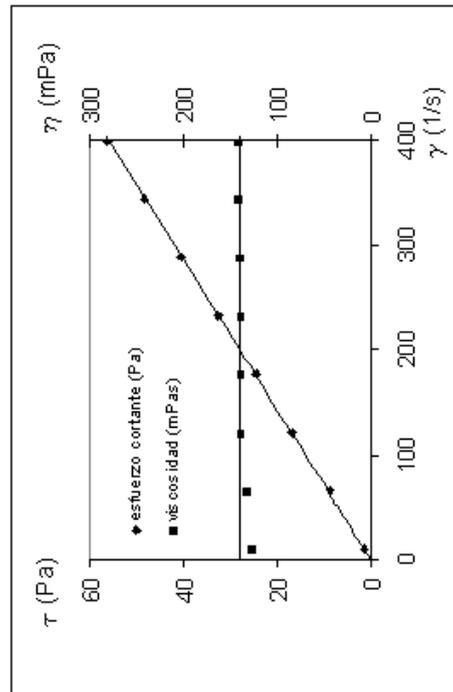


Figura III.114. Evolución reológica glucopón 650 al 70% en peso y 20°C

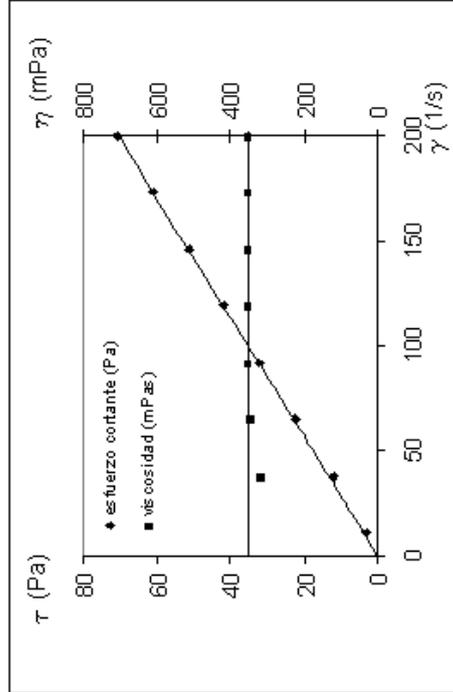


Figura III.115. Evolución reológica glucopón 650 al 80% en peso y 20°C

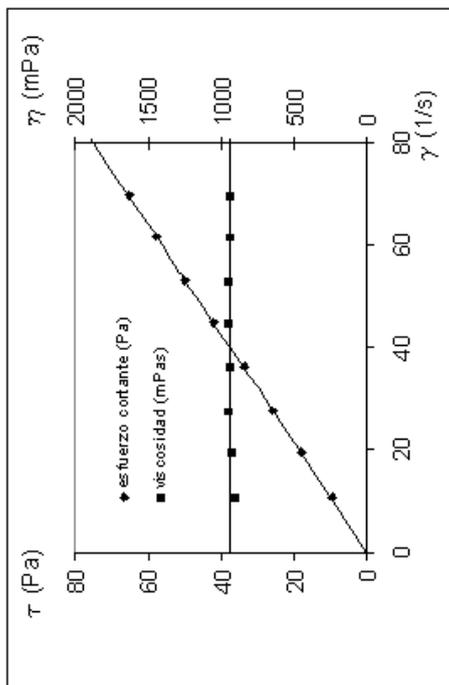


Figura III.116. Evolución reológica glucopón 650 al 90% en peso y 20°C

**Temperatura 30 °C**

**Tabla III.12. G650.** Temperatura: 30 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 30 °C</b>									
<b>10 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.109	49.77	0.109	49.77	0.145	49.77	0.363	49.77	1.125
246.7	0.290	75.20	0.073	75.20	0.218	75.20	0.508	75.20	1.633
443.1	0.726	100.1	0.254	100.1	0.399	100.1	0.908	100.1	2.033
640.0	0.871	149.9	0.254	149.9	0.653	149.9	1.162	149.9	3.303
837.4	1.198	200.2	0.436	200.2	0.871	200.2	1.924	200.2	4.320
1034	1.561	350.0	0.835	350.0	1.779	350.0	3.630	350.0	7.514
1231	1.742	499.9	1.234	499.9	2.505	499.9	4.973	499.9	10.35
1427	2.033	699.5	1.888	699.5	3.739	699.5	7.006	699.5	14.63
1625	2.403	900.7	2.323	900.7	4.864	900.7	8.966	900.7	18.48
1821	2.614	1200	3.231	1200	6.570	1200	11.94	1200	24.47
2015	2.831	1501	4.138	1501	8.131	1501	14.92	1501	30.46
2216	3.376	2002	5.590	2002	10.85	2002	19.57	2002	40.51
2408	3.594								
2607	3.811								
2805	4.429								
2994	4.901								

<b>T = 30 °C</b>									
<b>60 %</b>		<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	2.534	50.06	5.188	50.06	12.83	10.82	5.024	10.06	12.89
75.20	3.957	74.96	7.921	74.96	19.28	23.80	12.70	20.00	26.71
100.1	5.009	100.1	10.74	100.1	25.91	36.25	20.04	30.06	40.71
149.9	7.514	150.0	15.78	150.0	38.74	49.23	27.30	39.99	54.22
200.2	10.45	200.0	21.00	200.0	51.45	61.67	34.52	50.06	67.48
350.0	17.32	350.0	37.21			74.66	42.11	59.99	80.93
499.9	24.07	500.1	53.72			87.10	49.15	70.06	94.37
699.5	33.32	701.5	75.83			100.1	57.03		
900.7	42.51								
1200	56.23								
1501	70.10								

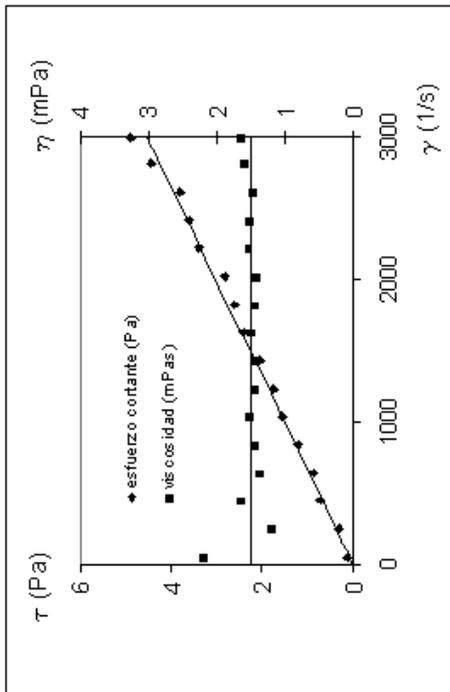


Figura III.117. Evolución reológica glucopón 650 al 10% en peso y 30°C

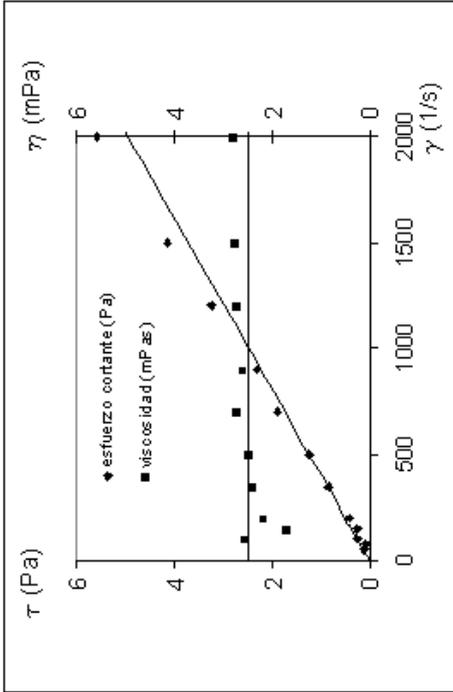


Figura III.118. Evolución reológica glucopón 650 al 20% en peso y 30°C

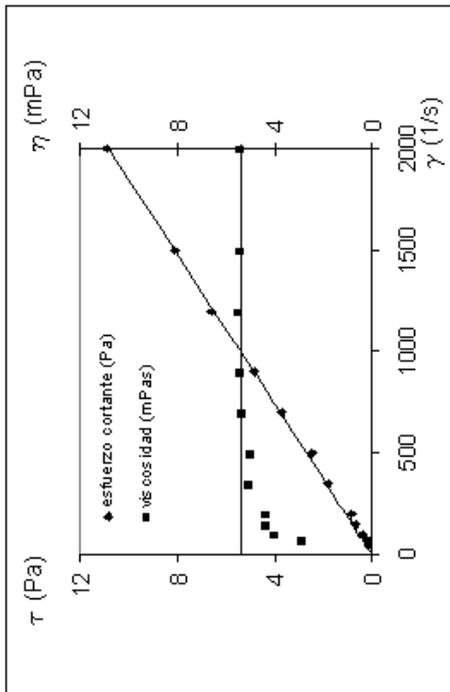


Figura III.119. Evolución reológica glucopón 650 al 30% en peso y 30°C

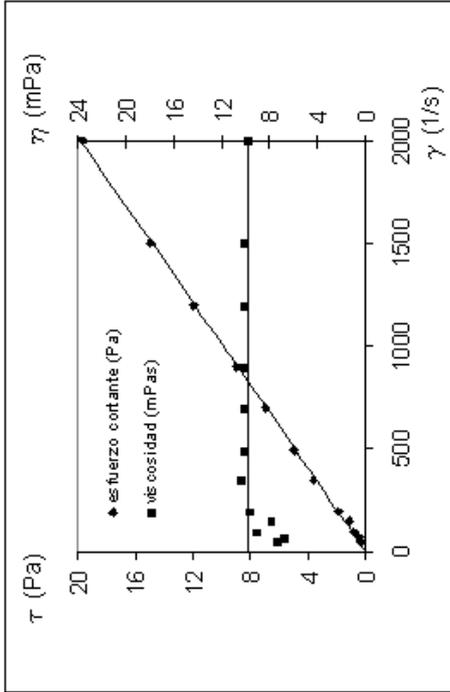


Figura III.120. Evolución reológica glucopón 650 al 40% en peso y 30°C

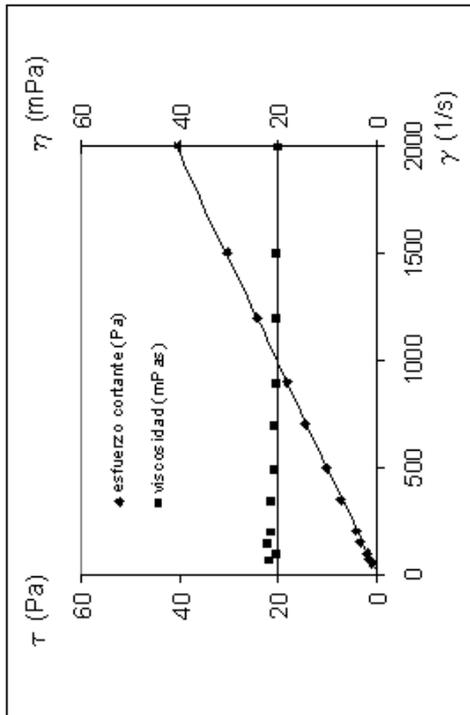


Figura III.121. Evolución reológica glucopón 650 al 50% en peso y 30°C

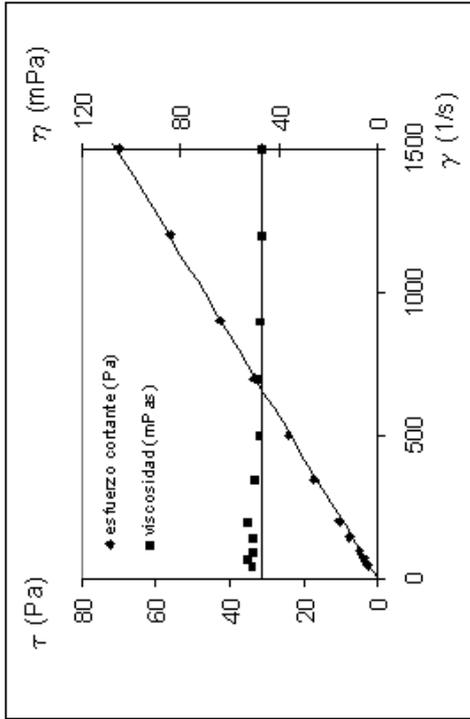


Figura III.122. Evolución reológica glucopón 650 al 60% en peso y 30°C

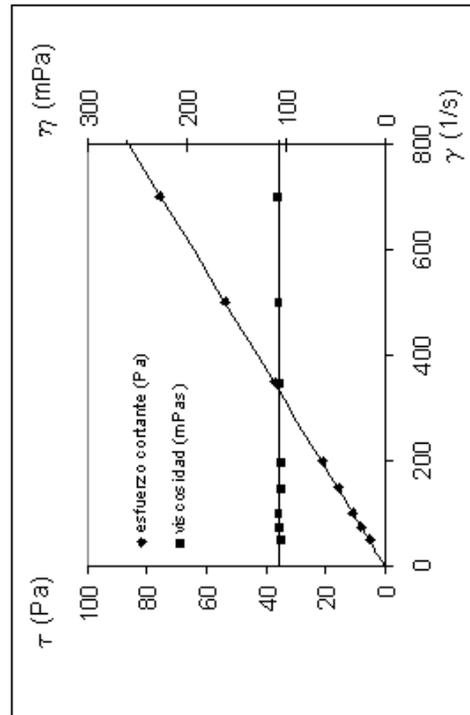


Figura III.123. Evolución reológica glucopón 650 al 70% en peso y 30°C

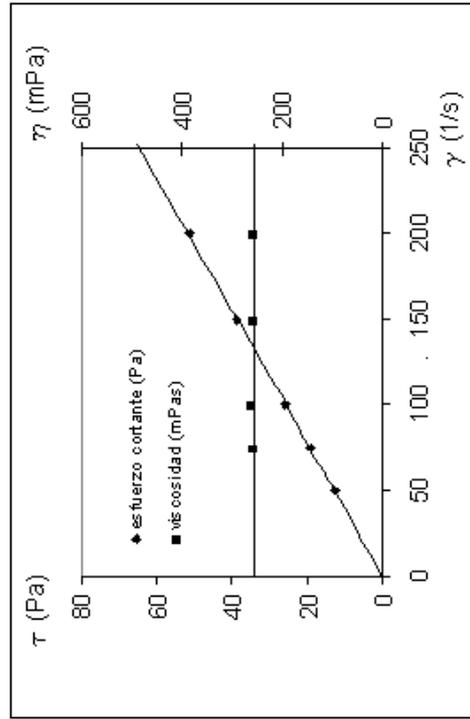


Figura III.124. Evolución reológica glucopón 650 al 80% en peso y 30°C

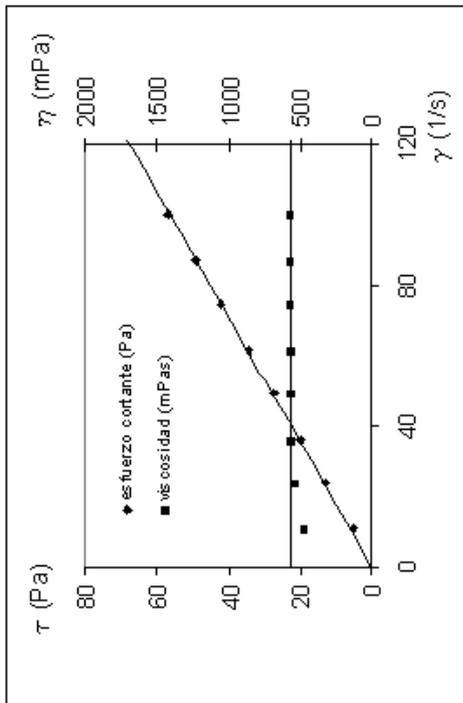


Figura III.125. Evolución reológica glucopón 650 al 90% en peso y 30°C

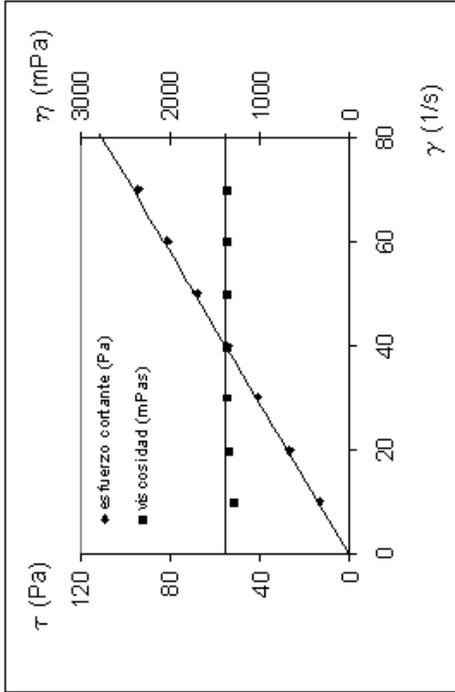


Figura III.126. Evolución reológica glucopón 650 al 100% en peso y 30°C

**Temperatura 40 °C**

**Tabla III.13. G650.** Temperatura: 40 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 40 °C</b>									
<b>10 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.000	49.77	0.000	49.77	0.182	49.77	0.290	49.77	1.125
246.7	0.109	246.7	0.363	246.7	0.726	246.7	1.597	246.7	3.811
443.1	0.399	443.1	0.741	443.1	1.307	443.1	3.013	443.1	6.824
640.0	0.544	640.0	1.089	640.0	1.960	640.0	4.429	640.0	10.02
837.4	0.907	837.4	1.416	837.4	2.759	837.4	5.735	837.4	13.10
1034	1.198	1034	1.779	1034	3.194	1034	7.369	1034	16.41
1231	1.270	1231	2.105	1231	3.920	1231	8.712	1231	19.64
1427	1.525	1427	2.468	1427	4.646	1427	10.16	1427	22.72
1625	1.764	1625	2.868	1625	5.409	1625	11.71	1625	26.06
1821	2.178	1821	3.267	1821	6.062	1821	13.18	1821	29.26
2015	2.287	2015	3.557	2015	6.788	2015	14.67	2015	32.49
2216	2.432	2216	3.884	2216	7.550	2216	16.30	2216	35.76
2408	2.977	2408	4.429	2408	8.276	2408	17.82	2408	39.02
2607	3.340	2607	4.755	2607	9.039	2607	19.46	2607	42.33
2805	3.884	2805	5.191	2805	9.837	2805	21.09	2805	45.70
2994	4.283	2994	5.590	2994	10.60	2994	22.58	2994	48.86

<b>T = 40 °C</b>									
<b>60 %</b>		<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.000	49.77	0.617	10.82	1.525	10.82	3.231	10.82	11.36
209.4	5.554	171.5	10.13	66.54	10.16	37.87	12.16	20.56	19.28
368.4	11.29	292.7	19.53	122.3	19.57	64.92	21.82	30.84	28.13
527.5	17.32	414.4	29.15	177.4	28.68	91.97	31.07	40.57	36.08
686.5	22.94	535.6	38.80	233.2	37.90	119.0	40.29	50.31	44.03
845.6	28.86	657.3	48.42	288.9	47.19	146.1	49.37	60.05	51.98
1004	34.78	778.5	58.04	344.6	56.30	173.1	58.73	70.33	60.55
1164	40.69	900.7	67.66	399.2	65.45	200.2	68.10	80.07	68.43
1322	46.46								
1481	52.34								
1641	58.30								
1801	64.21								

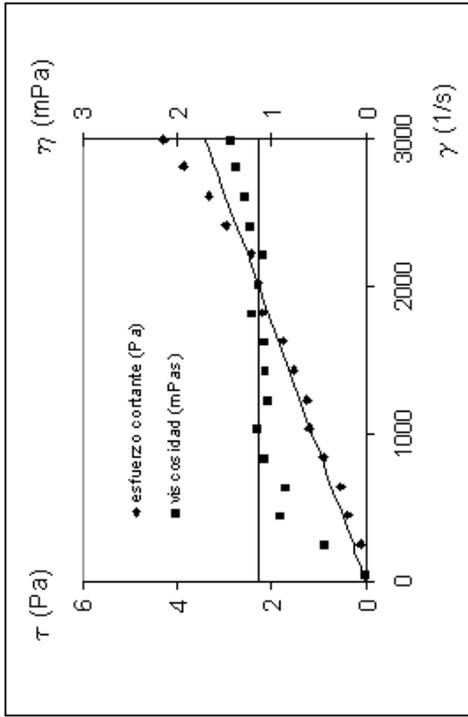


Figura III.127. Evolución reológica glucopón 650 al 10% en peso y 40°C

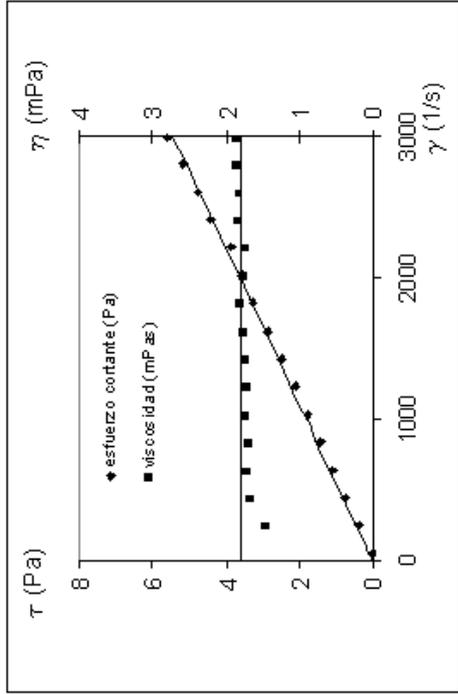


Figura III.128. Evolución reológica glucopón 650 al 20% en peso y 40°C

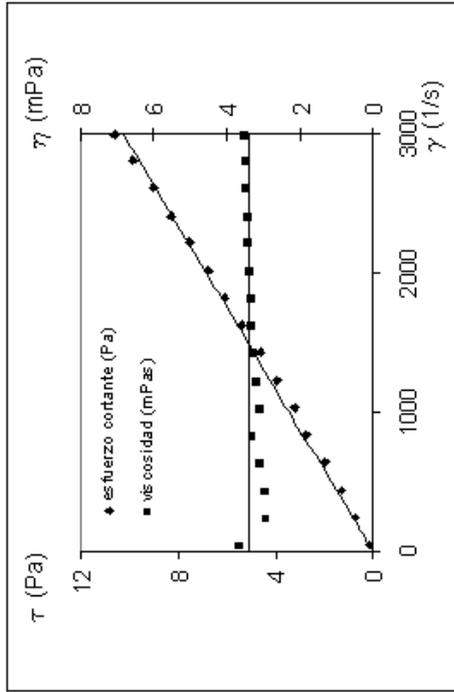


Figura III.129. Evolución reológica glucopón 650 al 30% en peso y 40°C

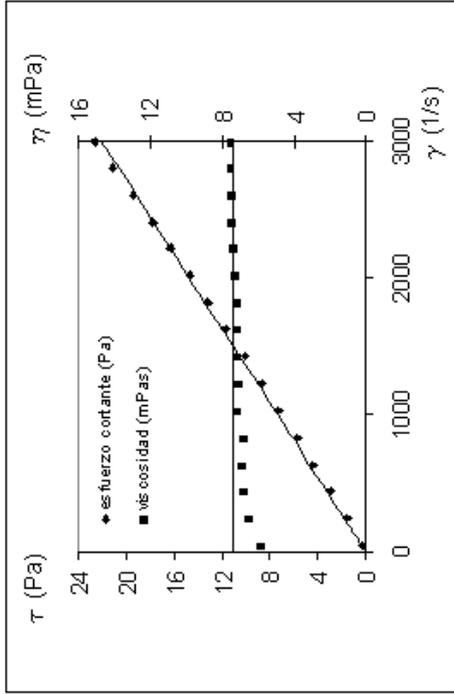


Figura III.130. Evolución reológica glucopón 650 al 40% en peso y 40°C

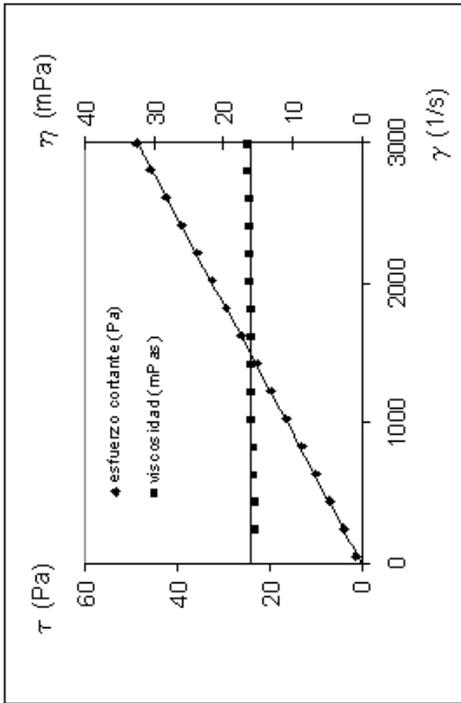


Figura III.131. Evolución reológica glucopón 650 al 50% en peso y 40°C

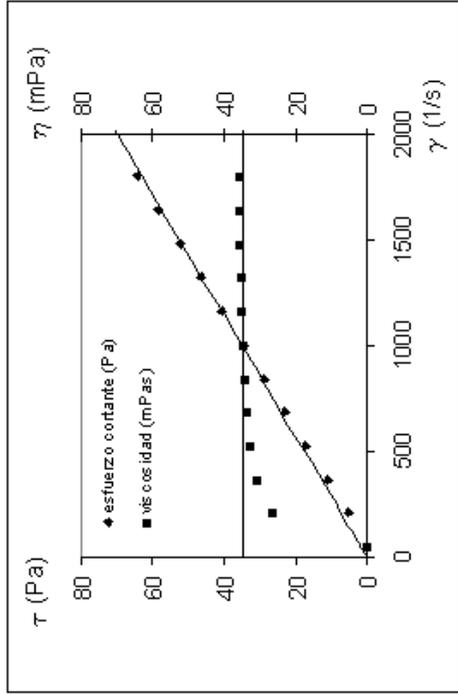


Figura III.132. Evolución reológica glucopón 650 al 60% en peso y 40°C

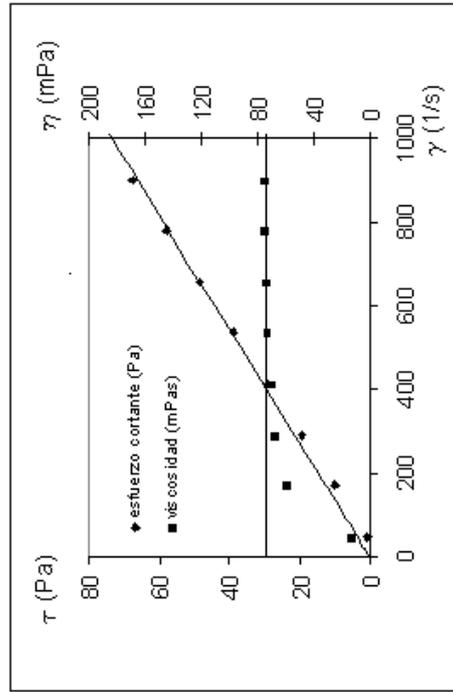


Figura III.133. Evolución reológica glucopón 650 al 70% en peso y 40°C

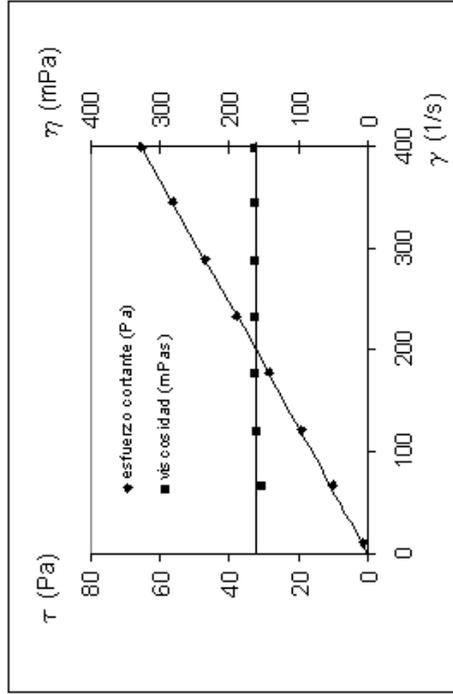


Figura III.134. Evolución reológica glucopón 650 al 80% en peso y 40°C

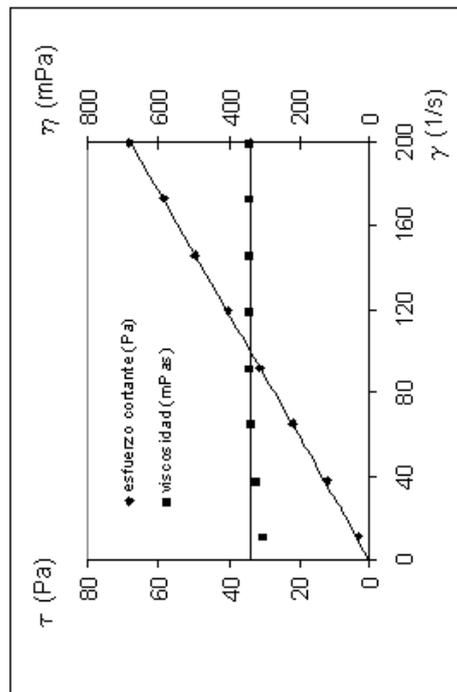


Figura III.135. Evolución reológica glucopón 650 al 90% en peso y 40°C

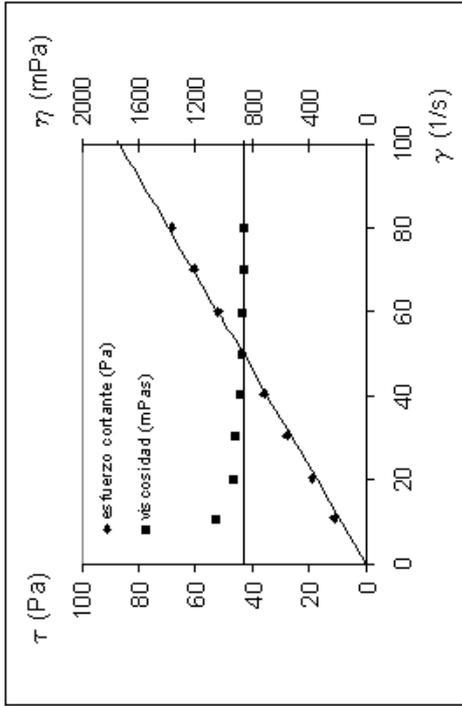


Figura III.136. Evolución reológica glucopón 650 al 100% en peso y 40°C

## Temperatura 50 °C

Tabla III.14. G650. Temperatura: 50 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 50 °C									
10 %		20 %		30 %		40 %		50 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.254	49.77	0.327	49.77	0.218	49.77	0.617
246.7	0.073	246.7	0.341	246.7	0.871	246.7	1.452	246.7	2.795
443.1	0.218	443.1	0.762	443.1	1.452	443.1	2.534	443.1	5.082
640.0	0.508	640.0	1.053	640.0	1.960	640.0	3.666	640.0	7.449
837.4	0.653	837.4	1.379	837.4	2.541	837.4	4.646	837.4	9.946
1034	0.871	1034	1.706	1034	3.122	1034	5.772	1034	12.45
1231	0.944	1231	2.040	1231	3.449	1231	6.970	1231	14.99
1427	1.270	1427	2.323	1427	4.247	1427	8.204	1427	17.39
1625	1.510	1625	2.686	1625	4.683	1625	9.358	1625	19.93
1821	1.597	1821	3.013	1821	5.372	1821	10.64	1821	22.47
2015	1.888	2015	3.303	2015	5.844	2015	11.91	2015	24.90
2216	2.396	2216	3.557	2216	6.643	2216	13.21	2216	27.59
2408	2.650	2408	3.899	2408	7.187	2408	14.48	2408	30.06
2607	3.086	2607	4.283	2607	7.913	2607	15.75	2607	32.67
2805	3.376	2805	4.719	2805	8.494	2805	17.06	2805	35.28
2994	3.884	2994	5.097	2994	9.075	2994	18.37	2994	37.68

T = 50 °C									
60 %		70 %		80 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	1.234	49.77	2.577	10.82	0.871	10.82	1.779	10.82	3.194
220.2	5.641	178.0	8.857	80.61	7.877	51.93	10.02	30.84	11.87
390.0	9.983	305.7	15.94	150.4	15.03	93.59	18.04	50.85	21.31
559.9	14.48	432.8	22.80	220.7	22.47	134.7	26.79	70.33	29.19
729.8	19.06	561.0	29.77	290.5	29.77	175.8	35.14	90.34	38.37
900.7	23.92	688.7	36.74	360.3	37.10	217.5	43.31	110.4	47.15
1071	28.39	816.9	43.60	430.6	44.54	258.6	51.69	130.4	55.83
1240	32.85	944.0	50.71	499.9	51.69	300.2	60.08	149.9	63.85
1408	37.61	1072	57.57						
1579	42.33	1200	64.65						
1750	46.97								
1921	51.76								
2090	56.41								
2261	61.20								
2426	65.81								
2597	70.42								

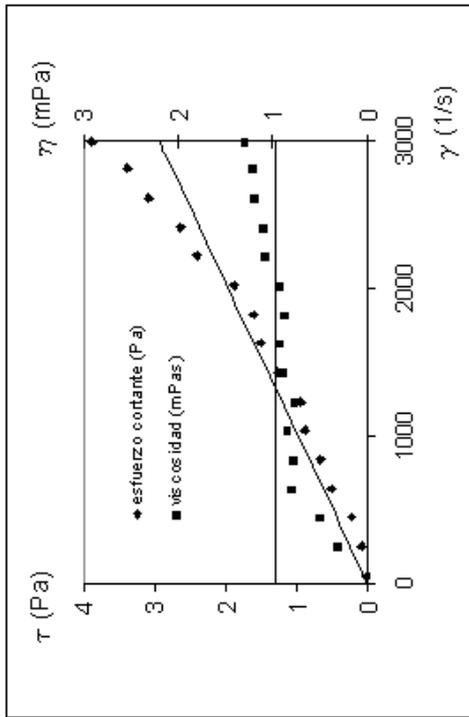


Figura III.137. Evolución reológica glucopón 650 al 10% en peso y 50°C

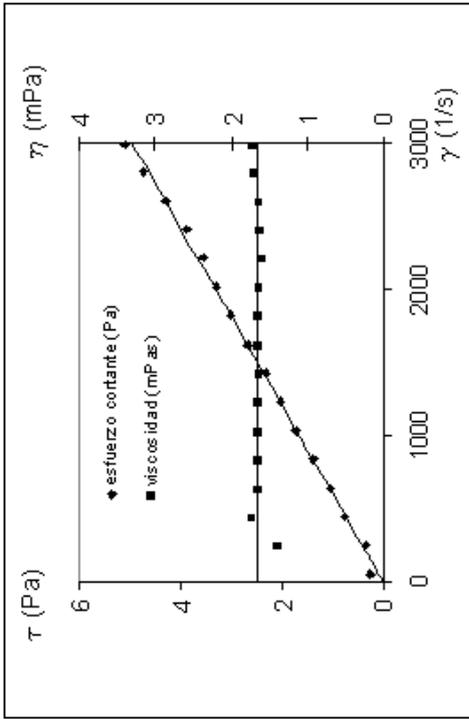


Figura III.138. Evolución reológica glucopón 650 al 20% en peso y 50°C

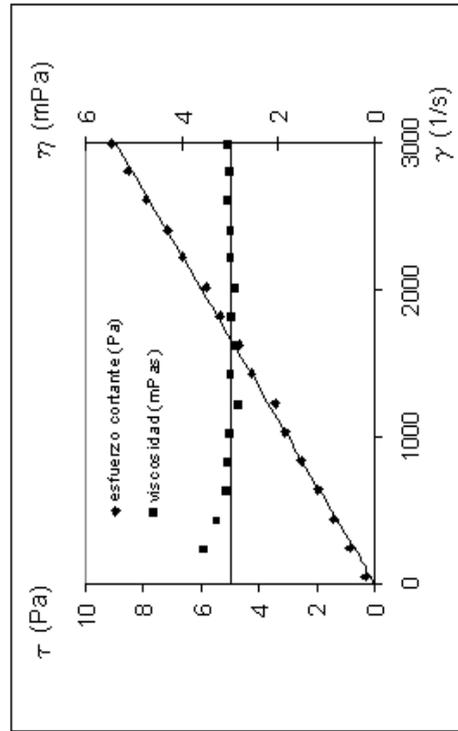


Figura III.139. Evolución reológica glucopón 650 al 30% en peso y 50°C

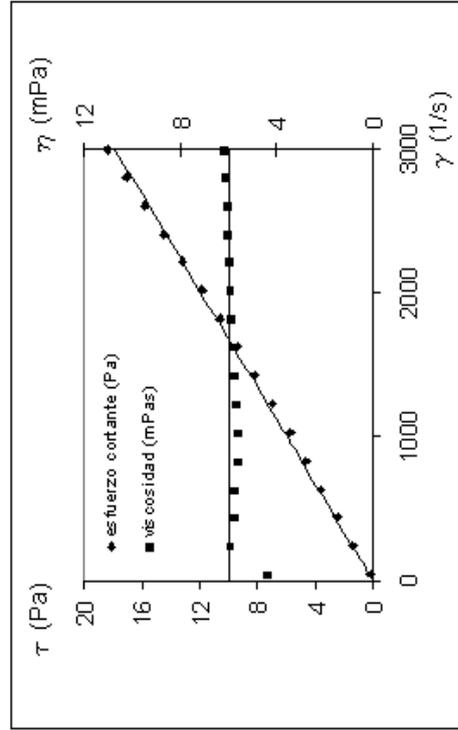


Figura III.140. Evolución reológica glucopón 650 al 40% en peso y 50°C

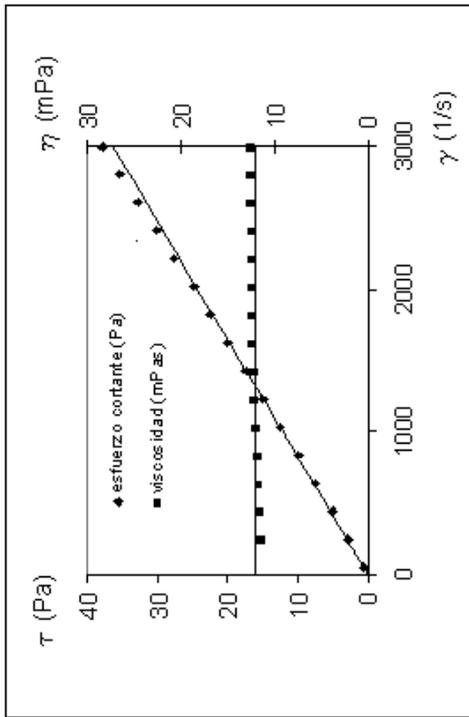


Figura III.141. Evolución reológica glucopón 650 al 50% en peso y 50°C

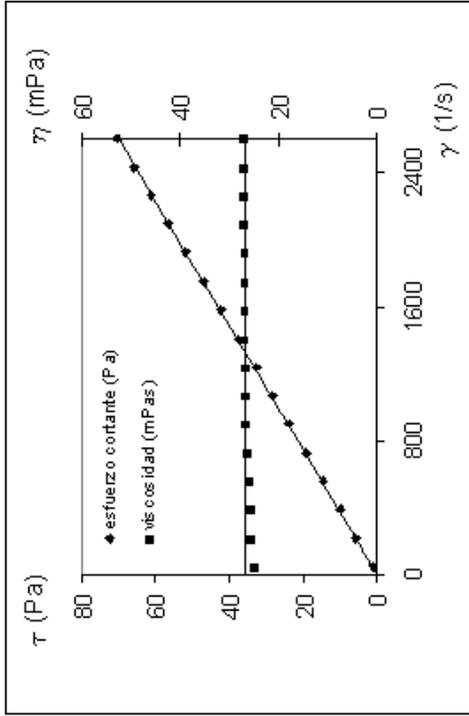


Figura III.142. Evolución reológica glucopón 650 al 60% en peso y 50°C

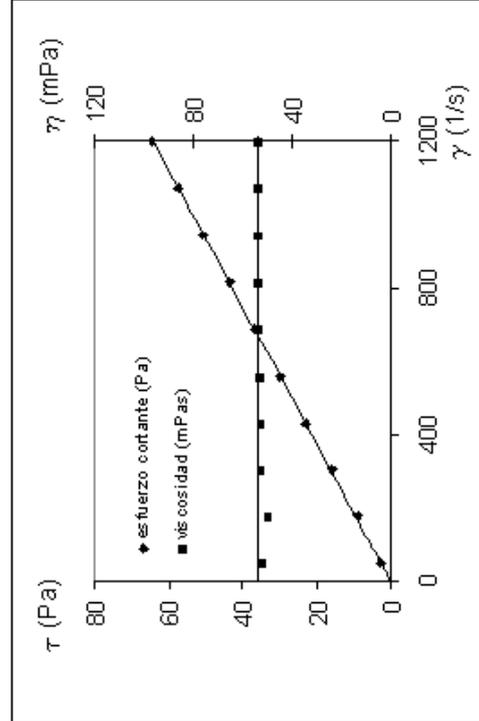


Figura III.143. Evolución reológica glucopón 650 al 70% en peso y 50°C

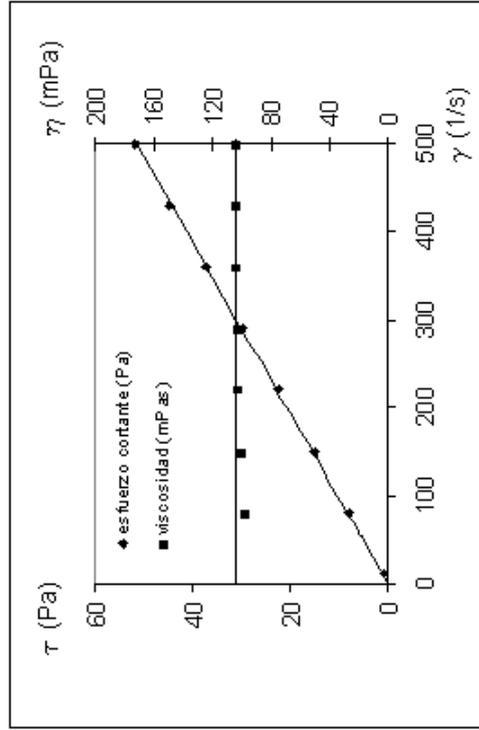


Figura III.144. Evolución reológica glucopón 650 al 80% en peso y 50°C

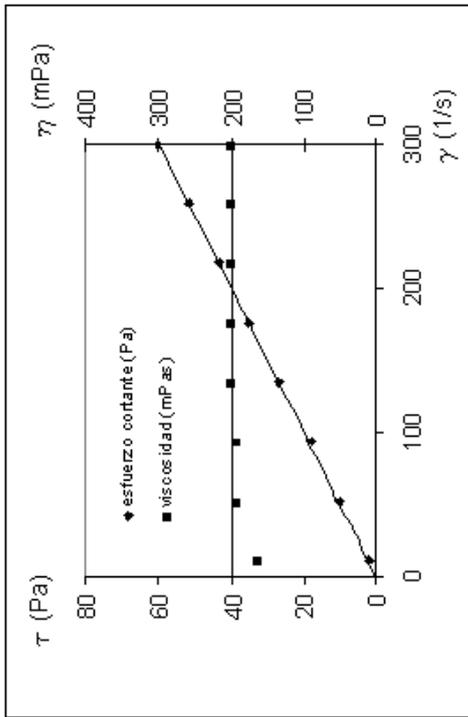


Figura III.145. Evolución reológica glucopón 650 al 90% en peso y 50°C

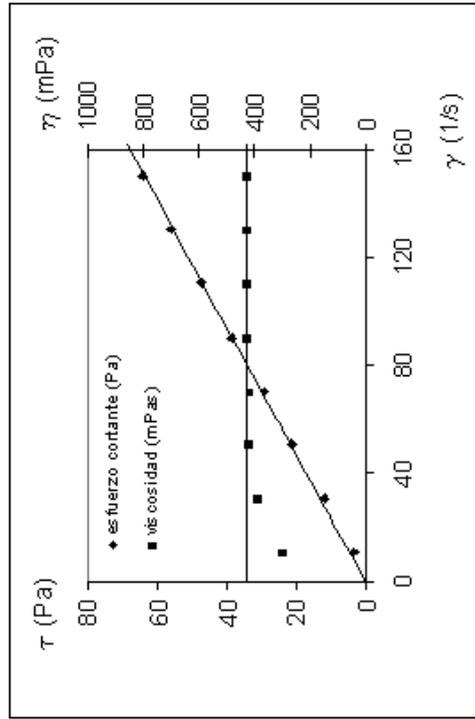


Figura III.146. Evolución reológica glucopón 650 al 100% en peso y 50°C

**Temperatura 60 °C****Tabla III.15. G650.** Temperatura: 60 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 60 °C</b>									
<b>10 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	-	499.9	0.726	49.77	0.145	49.77	0.116	49.77	0.436
246.7	0.109	599.9	0.871	246.7	0.581	75.20	0.327	246.7	2.142
443.1	0.319	699.5	1.125	443.1	1.016	100.1	0.544	443.1	3.920
640.0	0.508	800.1	1.089	640.0	1.452	149.9	0.690	640.0	5.844
837.4	0.617	900.7	1.234	837.4	1.815	200.2	0.908	837.4	7.514
1034	0.653	999.7	1.307	1034	2.323	350.0	1.597	1034	9.293
1231	0.980	1501	2.142	1231	2.904	499.9	2.178	1231	11.14
1427	1.053	2002	3.013	1427	3.267	699.5	3.231	1427	13.14
1625	1.270	2499	3.666	1625	3.739	900.7	4.102	1625	14.92
1821	1.575	2994	4.537	1821	4.247	1200	5.445	1821	16.81
2015	1.924			2015	4.828	1501	7.115	2015	18.84
2216	2.142			2216	5.256	2002	9.801	2216	20.76
2408	2.505			2408	5.735			2408	22.69
2607	2.868			2607	6.316			2607	24.69
2805	3.158			2805	6.970			2805	26.75
2994	3.412			2994	7.405			2994	28.71

<b>T = 60 °C</b>									
<b>60 %</b>		<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.944	49.77	1.960	49.77	3.086	10.82	1.053	49.77	9.511
75.20	1.452	209.4	7.623	75.20	4.247	95.21	10.85	75.20	14.85
100.1	1.815	368.4	13.43	100.1	5.663	179.1	20.98	100.1	20.22
149.9	2.650	527.5	19.42	149.9	8.748	263.5	30.78	125.0	25.30
200.2	3.521	686.5	25.41	200.2	12.27	346.8	40.76	149.9	30.82
350.0	6.062	845.6	31.33	350.0	21.82	431.7	50.78	174.7	35.79
499.9	8.676	1004	37.32	499.9	31.44	516.1	60.84	200.2	41.02
699.5	12.41	1164	43.27	699.5	44.54	599.9	70.89	225.0	46.50
900.7	16.26	1322	49.26	900.7	57.68			249.9	51.65
1200	21.67	1481	55.25						
1501	27.33	1641	61.35						
2002	36.92	1801	67.34						

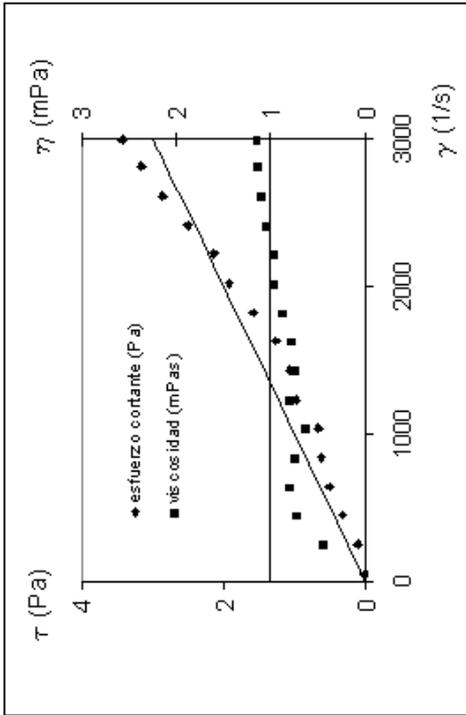


Figura III.147. Evolución reológica glucopón 650 al 10% en peso y 60°C

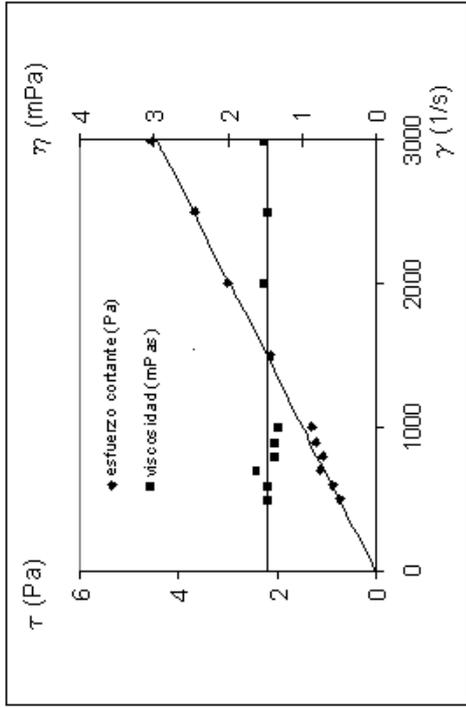


Figura III.148. Evolución reológica glucopón 650 al 20% en peso y 60°C

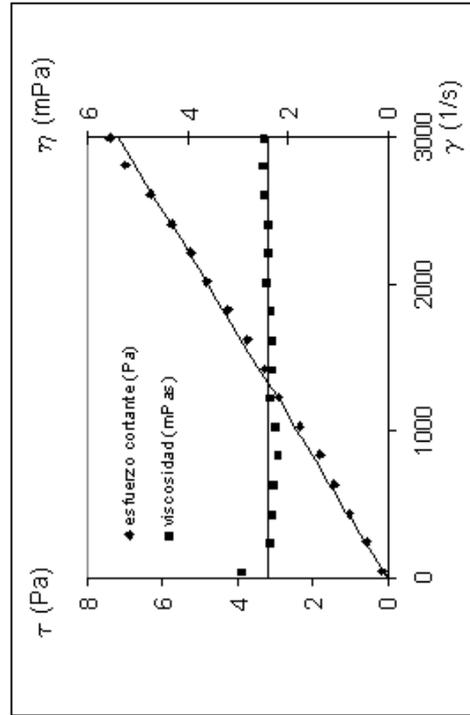


Figura III.149. Evolución reológica glucopón 650 al 30% en peso y 60°C

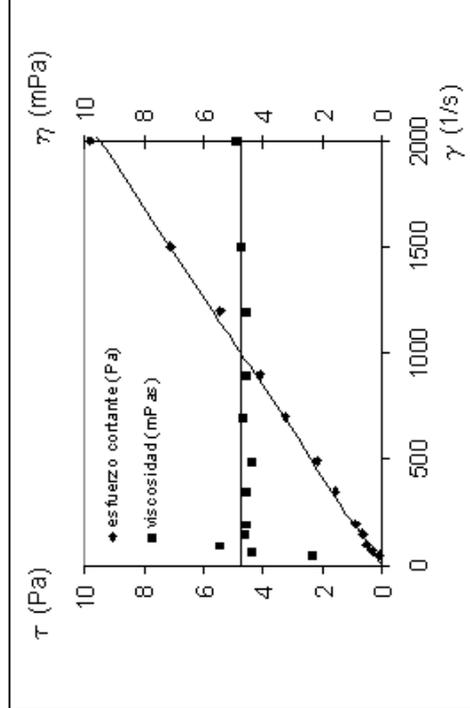


Figura III.150. Evolución reológica glucopón 650 al 40% en peso y 60°C

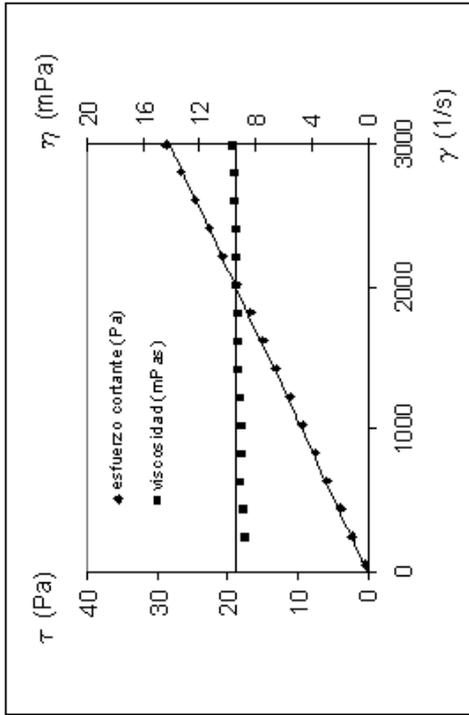


Figura III.151. Evolución reológica glucopón 650 al 50% en peso y 60°C

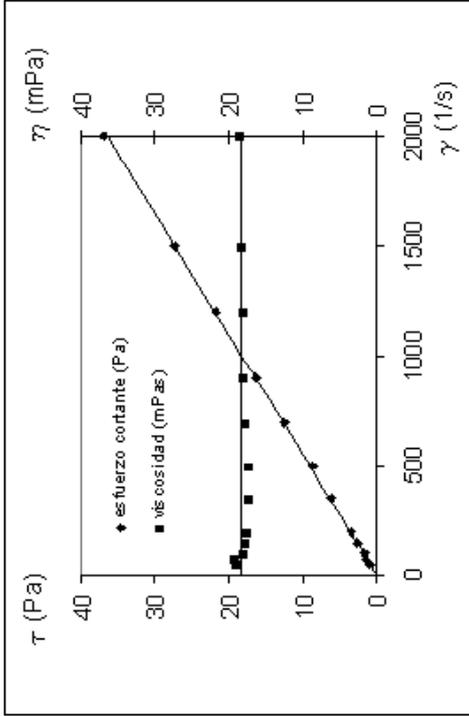


Figura III.152. Evolución reológica glucopón 650 al 60% en peso y 60°C

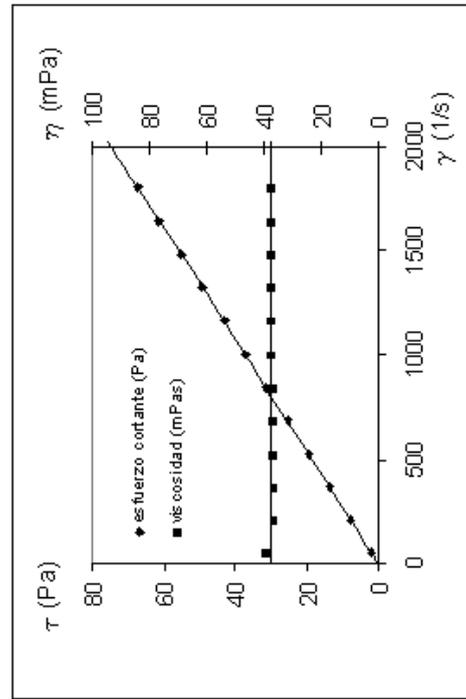


Figura III.153. Evolución reológica glucopón 650 al 70% en peso y 60°C

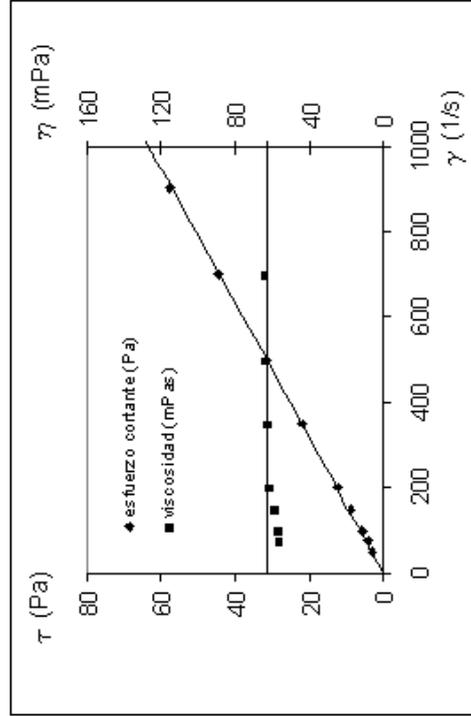


Figura III.154. Evolución reológica glucopón 650 al 80% en peso y 60°C

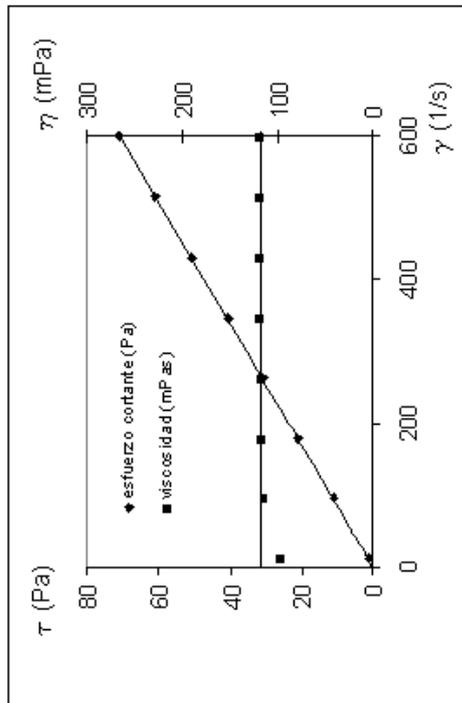


Figura III.155. Evolución reológica glucopón 650 al 90% en peso y 60°C

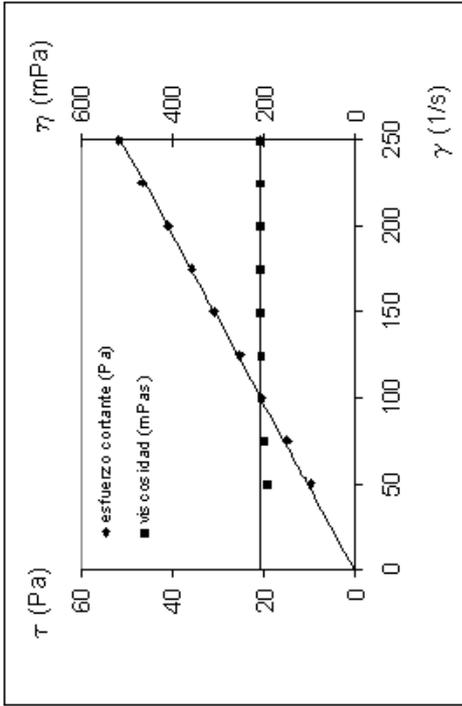


Figura III.156. Evolución reológica glucopón 650 al 100% en peso y 60°C

**III.2. FINDET**

**III.2.1. Findet 1214N23**

**Temperatura 20 °C**

**Tabla III.16. F1214N23.** Temperatura: 20 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 20 °C</b>							
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.073	49.77	0.218	49.77	-	49.77	-
246.7	0.436	246.7	0.254	246.7	0.218	246.7	0.617
443.1	0.508	443.1	0.472	443.1	0.690	443.1	1.162
640.0	0.871	640.0	0.908	640.0	0.871	640.0	1.634
837.4	1.125	837.4	1.198	837.4	1.234	837.4	2.105
1034	1.307	1034	1.452	1034	1.525	1034	2.795
1231	1.634	1231	1.742	1231	2.033	1231	3.376
1427	1.851	1427	2.251	1427	2.432	1427	3.884
1625	2.142	1625	2.432	1625	2.722	1625	4.538
1821	2.396	1821	2.904	1821	3.231	1821	5.227
2015	2.795	2015	3.231	2015	3.557	2015	5.735
2216	3.085	2216	3.485	2216	3.957	2216	6.171
2408	3.521	2408	4.029	2408	4.320	2408	6.861
2607	3.957	2607	4.247	2607	4.755	2607	7.442
2805	4.574	2805	4.792	2805	5.263	2805	8.022
2994	5.046	2994	5.336	2994	5.917	2994	8.603

<b>T = 20 °C</b>			
<b>15 %</b>		<b>20 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.145	49.77	0.581
246.7	0.799	246.7	2.650
443.1	1.706	443.1	4.792
640.0	2.614	640.0	6.715
837.4	3.666	837.4	8.857
1034	4.501	1034	10.69
1231	5.445	1231	12.41
1427	6.389	1427	14.30
1625	7.260	1625	16.11
1821	8.059	1821	17.97
2015	9.002	2015	19.64
2216	9.874	2216	21.42
2408	10.960	2408	23.14
2607	11.650	2607	25.01
2805	12.520	2805	26.86
2994	13.390	2994	28.71

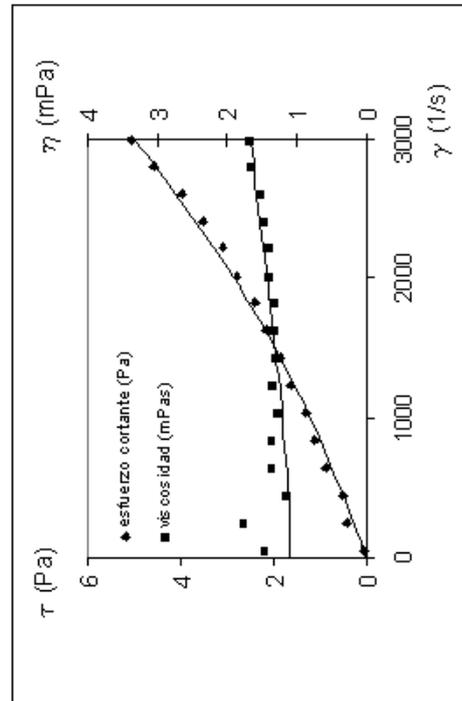


Figura III.157. Evolución reológica findet 1214N23 al 1% en peso y 20°C

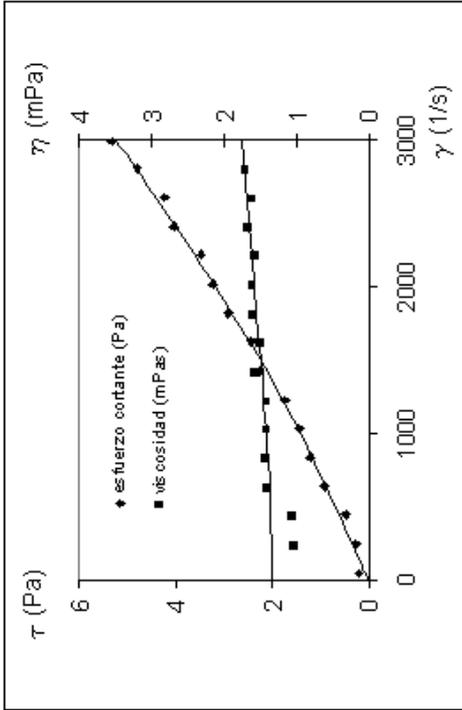


Figura III.158. Evolución reológica findet 1214N23 al 3% en peso y 20°C

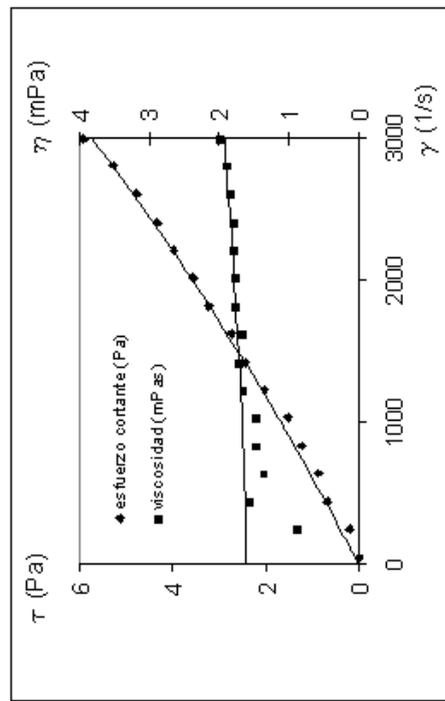


Figura III.159. Evolución reológica findet 1214N23 al 5% en peso y 20°C

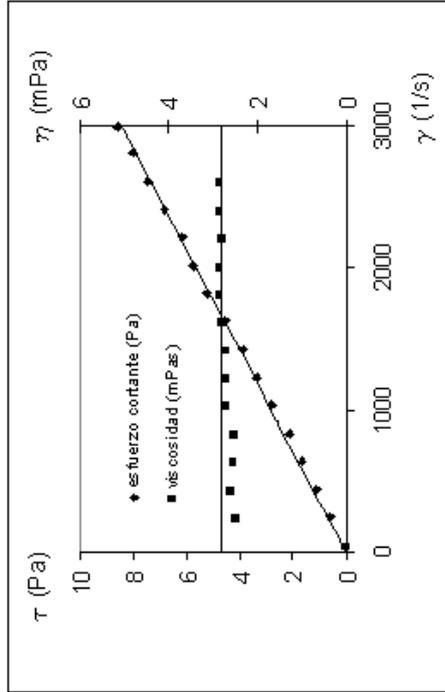


Figura III.160. Evolución reológica findet 1214N23 al 10% en peso y 20°C

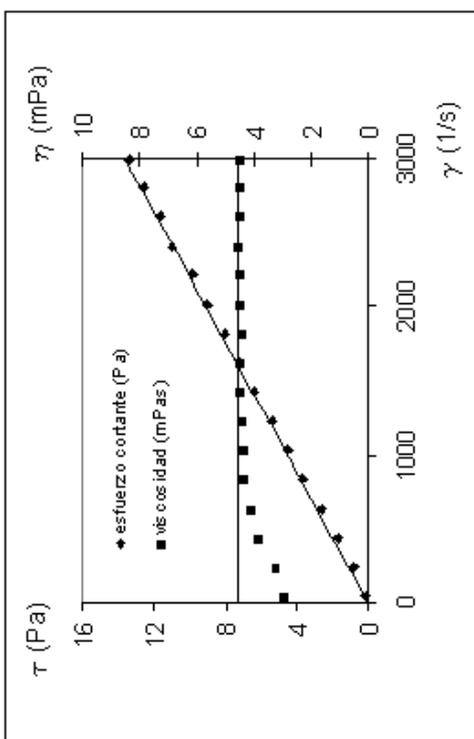


Figura III.161. Evolución reológica findet 1214N23 al 15% en peso y 20°C

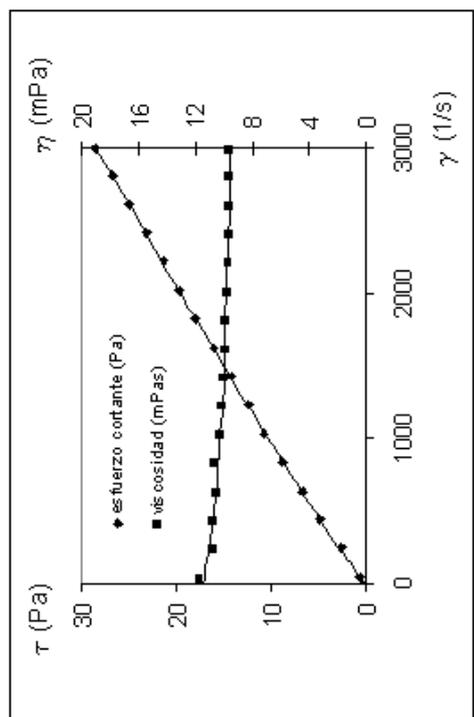


Figura III.162. Evolución reológica findet 1214N23 al 20% en peso y 20°C

### Temperatura 30 °C

**Tabla III.17. F1214N23.** Temperatura: 30 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 30 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.109	49.77	-	49.77	0.145	49.77	0.109
246.7	0.290	246.7	0.254	246.7	0.327	246.7	0.327
443.1	0.472	443.1	0.436	443.1	0.690	443.1	0.799
640.0	0.653	640.0	1.016	640.0	0.835	640.0	1.234
837.4	0.944	837.4	0.944	837.4	1.125	837.4	1.633
1034	0.980	1034	1.270	1034	1.416	1034	2.142
1231	1.234	1231	1.525	1231	1.633	1231	2.505
1427	1.271	1427	1.851	1427	1.997	1427	2.940
1625	1.633	1625	1.960	1625	2.251	1625	3.412
1821	1.960	1821	2.359	1821	2.577	1821	3.848
2015	2.287	2015	2.686	2015	2.759	2015	4.429
2216	2.614	2216	3.122	2216	3.122	2216	4.828
2408	2.940	2408	3.521	2408	3.485	2408	5.227
2607	3.412	2607	3.957	2607	3.957	2607	5.663
2805	3.739	2805	4.392	2805	4.392	2805	6.135
2994	4.174	2994	4.864	2994	4.864	2994	6.752

T = 30 °C							
15 %		20 %		30 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.399	49.77	3.122	49.77	3.303
246.7	0.690	246.7	2.323	113.1	6.970	113.1	7.950
443.1	1.452	443.1	4.174	176.9	10.64	176.9	11.65
640.0	2.105	640.0	5.953	240.2	13.83	240.2	16.08
837.4	2.722	837.4	7.805	303.5	17.24	303.5	19.78
1034	3.449	1034	9.474	366.8	20.33	366.8	23.78
1231	4.102	1231	11.11	430.6	23.67	430.6	27.73
1427	4.828	1427	12.78	493.4	26.68	493.4	31.65
1625	5.518	1625	14.41	556.7	29.87	556.7	35.61
1821	6.207	1821	16.04	620.0	32.96	620.0	39.57
2015	6.788	2015	17.79	683.3	36.12	683.3	43.56
2216	7.478	2216	19.38	747.1	39.42	747.1	47.48
2408	8.240	2408	21.02	809.9	42.47	809.9	51.36
2607	8.930	2607	22.80	873.7	45.77	873.7	55.43
2805	9.656	2805	24.43	936.4	49.01	936.4	59.28
2994	10.27	2994	26.06	999.7	52.27	999.7	63.31

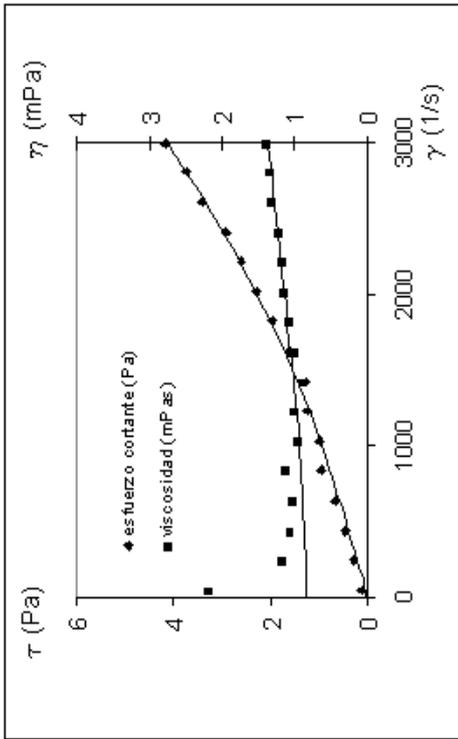


Figura III.163. Evolución reológica findet 1214N23 al 1% en peso y 30°C

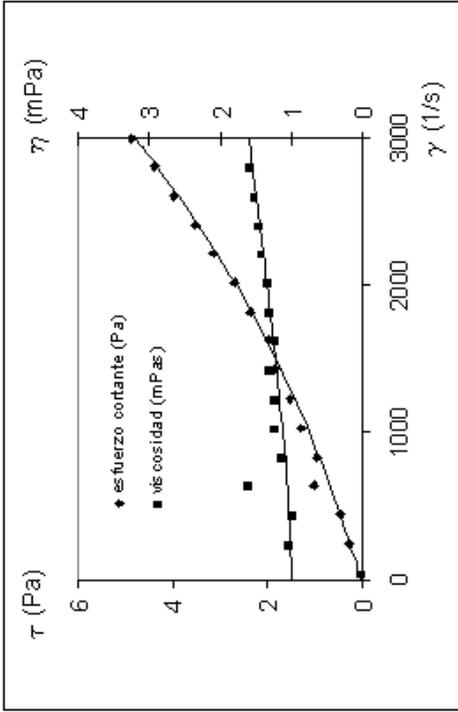


Figura III.164 Evolución reológica findet 1214N23 al 3% en peso y 30°C

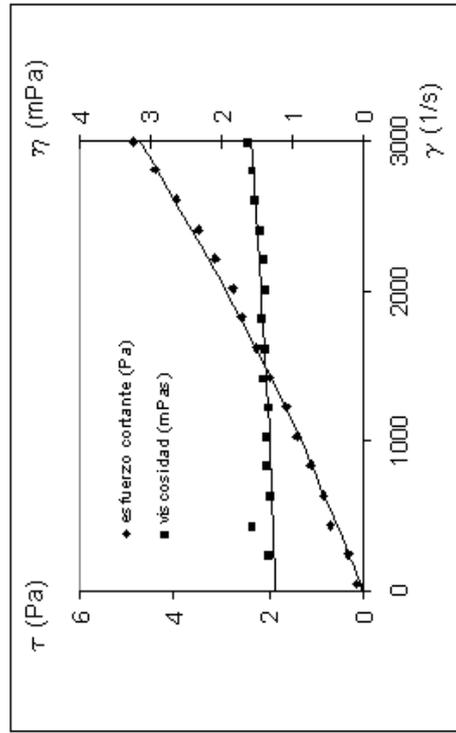


Figura.III.165. Evolución reológica Findet 1214N23 al 5% en peso y 30°C

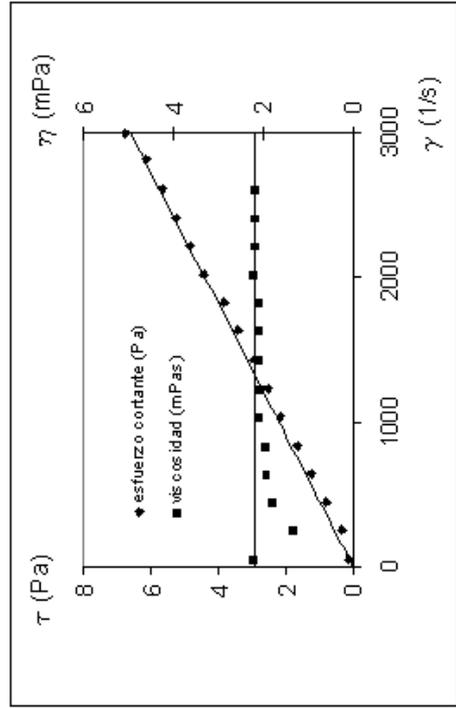


Figura III.166. Evolución reológica Findet 1214N23 al 10% en peso y 30°C

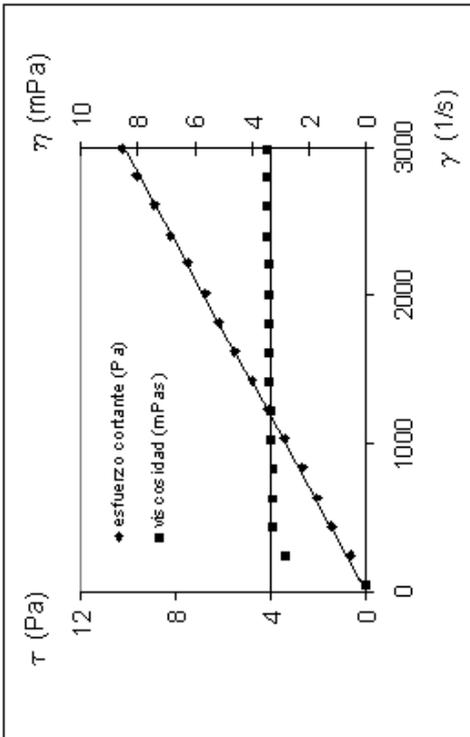


Figura III.167. Evolución reológica Findet 1214N23 al 15% en peso y 30°C

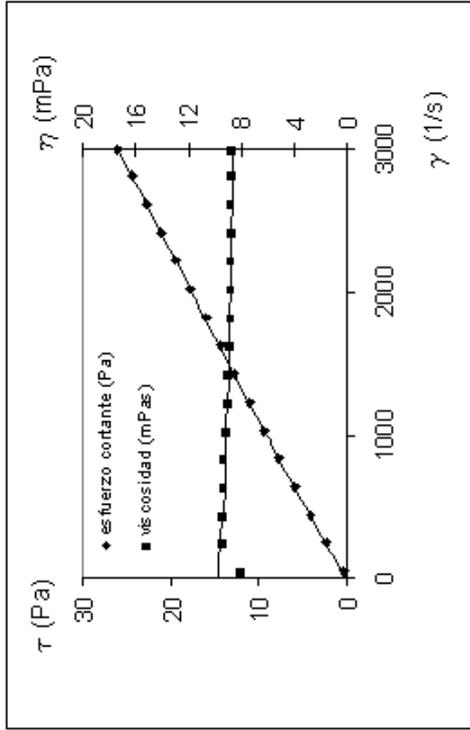


Figura III.168. Evolución reológica Findet 1214N23 al 20% en peso y 30°C

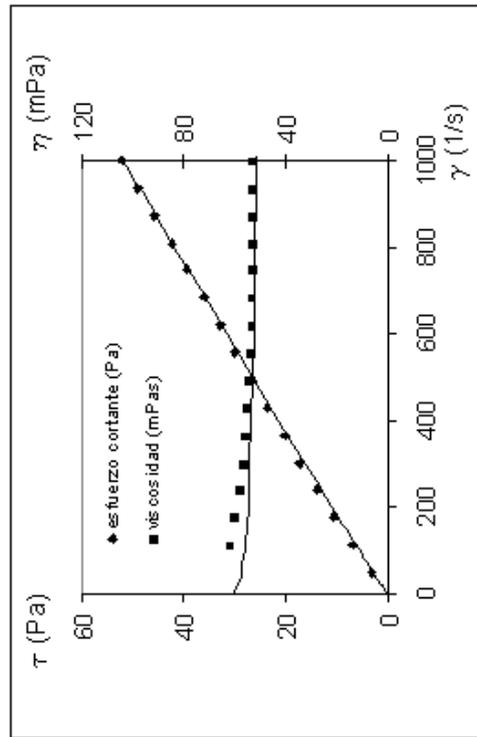


Figura III.169. Evolución reológica Findet 1214N23 al 30% en peso y 30°C

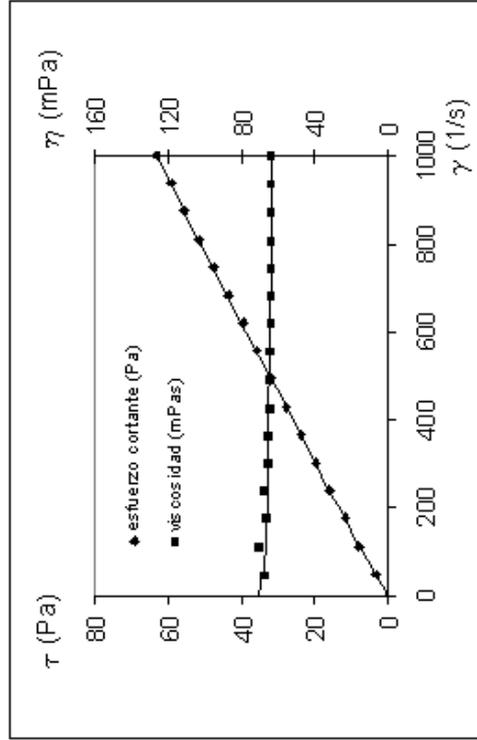


Figura III.170. Evolución reológica Findet 1214N23 al 100% en peso y 30°C

**Temperatura 40 °C**

**Tabla III.18. F1214N23.** Temperatura: 40 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 40 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	-	49.77	0.109	49.77	0.036
246.7	0.109	246.7	0.073	246.7	0.327	246.7	0.436
443.1	0.327	443.1	0.436	443.1	0.472	443.1	0.581
640.0	0.472	640.0	0.690	640.0	0.762	640.0	0.908
837.4	0.581	837.4	0.762	837.4	1.016	837.4	1.343
1034	0.653	1034	1.016	1034	1.198	1034	1.670
1231	0.908	1231	1.234	1231	1.452	1231	1.815
1427	1.125	1427	1.416	1427	1.779	1427	2.178
1625	1.634	1625	1.525	1625	1.997	1625	2.614
1821	1.779	1821	1.924	1821	2.214	1821	2.904
2015	1.997	2015	2.360	2015	2.614	2015	3.267
2216	2.359	2216	2.759	2216	2.940	2216	3.666
2408	2.686	2408	3.013	2408	3.412	2408	4.029
2607	3.086	2607	3.376	2607	3.884	2607	4.429
2805	3.376	2805	3.775	2805	4.283	2805	4.864
2994	3.630	2994	4.320	2994	4.683	2994	5.409

T = 40 °C							
15 %		20 %		30 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.290	49.77	0.363	49.77	1.924	49.77	2.468
246.7	0.508	246.7	2.178	146.6	6.062	113.1	5.264
443.1	1.089	443.1	3.666	243.4	9.692	176.9	8.567
640.0	1.597	640.0	5.518	339.7	13.32	240.2	11.25
837.4	2.069	837.4	7.042	436.6	16.84	303.5	13.90
1034	2.577	1034	8.567	533.4	20.29	366.8	16.55
1231	3.086	1231	10.13	630.2	23.81	430.6	19.31
1427	3.666	1427	11.54	726.5	27.41	493.4	21.85
1625	4.211	1625	13.18	823.9	30.78	556.7	24.47
1821	4.755	1821	14.67	920.8	34.38	620.0	27.12
2015	5.445	2015	16.23	1017	38.11	683.3	29.80
2216	5.844	2216	17.90	1113	41.42	747.1	32.42
2408	6.316	2408	19.46	1211	44.90	809.9	35.03
2607	6.861	2607	20.91	1306	48.39	873.7	37.57
2805	7.442	2805	22.61	1402	51.95	936.4	40.18
2994	7.950	2994	24.25	1501	55.65	999.7	42.91

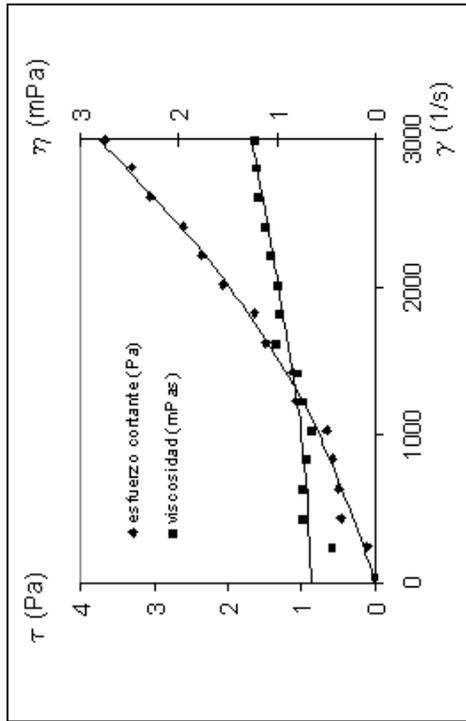


Figura III.171. Evolución reológica Findet 1214N23 al 1% en peso y 40°C

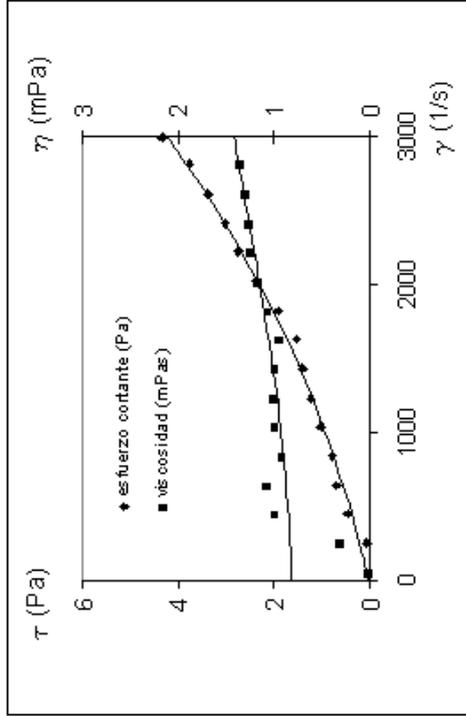


Figura III.172 Evolución reológica Findet 1214N23 al 3% en peso y 40°C

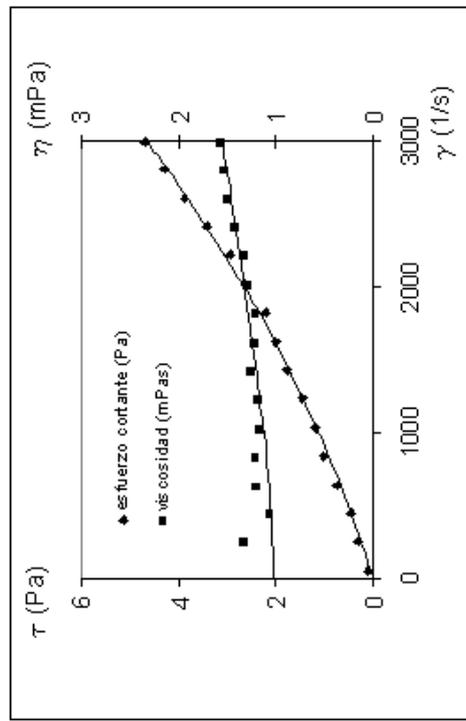


Figura III.173. Evolución reológica findet 1214N23 al 5% en peso y 40°C

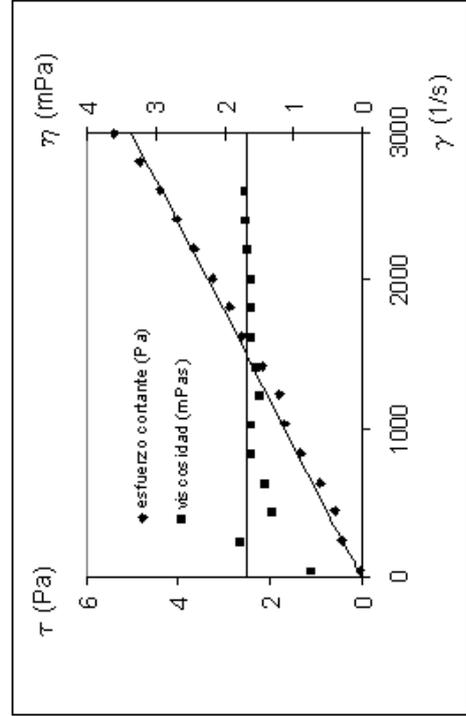


Figura III.174. Evolución reológica findet 1214N23 al 10% en peso y 40°C

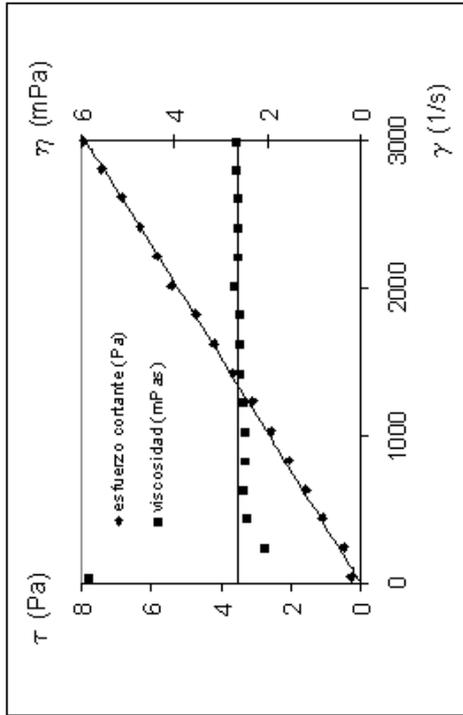


Figura III.175. Evolución reológica findet 1214N23 al 15% en peso y 40°C

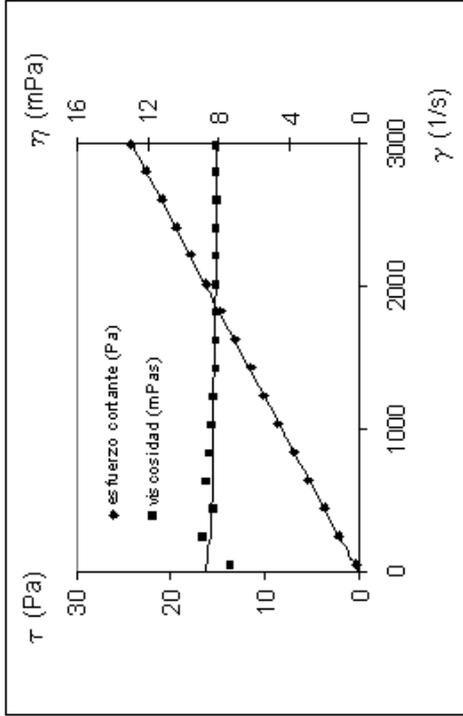


Figura III.176. Evolución reológica findet 1214N23 al 20% en peso y 40°C

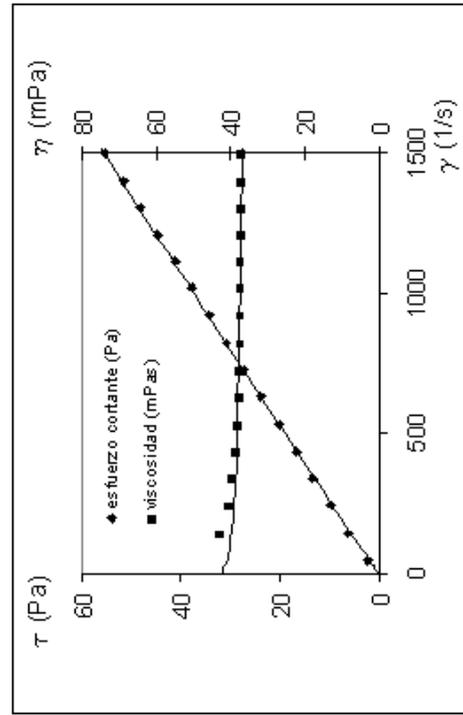


Figura III.177 Evolución reológica findet 1214N23 al 30% en peso y 40°C

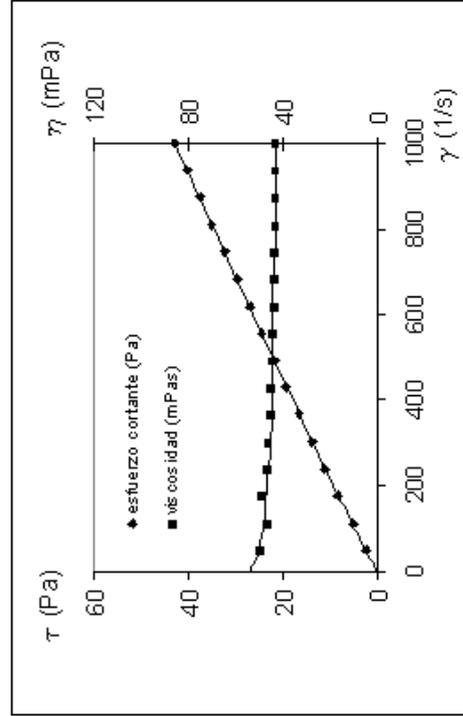


Figura III.178. Evolución reológica findet 1214N23 al 100% en peso y 40°C

## Temperatura 50 °C

**Tabla III.19. F1214N23.** Temperatura: 50 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 50 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	-	49.77	-	49.77	-
246.7	0.145	246.7	0.182	246.7	0.182	246.7	0.363
443.1	0.290	443.1	0.363	443.1	0.327	443.1	0.581
640.0	0.290	640.0	0.472	640.0	0.508	640.0	0.835
837.4	0.545	837.4	0.726	837.4	0.799	837.4	1.198
1034	0.653	1034	0.871	1034	0.835	1034	1.343
1231	0.871	1231	0.980	1231	1.125	1231	1.670
1427	1.089	1427	1.162	1427	1.270	1427	1.888
1625	1.343	1625	1.452	1625	1.561	1625	2.287
1821	1.525	1821	1.706	1821	1.815	1821	2.577
2015	1.815	2015	2.214	2015	2.178	2015	2.795
2216	2.069	2216	2.287	2216	2.577	2216	3.194
2408	2.251	2408	2.541	2408	2.795	2408	3.521
2607	2.650	2607	2.977	2607	3.086	2607	4.066
2805	2.940	2805	3.231	2805	3.557	2805	4.646
2994	3.340	2994	3.594	2994	3.884	2994	5.118

T = 50 °C							
15 %		20 %		30 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.254	49.77	0.327	49.77	1.706	49.77	1.742
246.7	0.399	246.7	2.105	180.1	6.534	180.1	5.953
443.1	0.835	443.1	3.594	310.0	10.93	310.0	9.728
640.0	1.270	640.0	5.118	439.8	14.99	439.8	13.54
837.4	1.597	837.4	6.752	570.2	19.17	570.2	17.42
1034	2.142	1034	8.204	699.5	23.23	699.5	21.02
1231	2.686	1231	9.620	829.9	27.23	829.9	24.68
1427	3.013	1427	11.07	960.8	31.44	960.8	28.57
1625	3.557	1625	12.41	1090	35.43	1090	32.31
1821	3.993	1821	13.90	1220	39.60	1220	35.86
2015	4.501	2015	15.17	1348	43.63	1348	39.64
2216	4.973	2216	16.81	1481	47.95	1481	43.52
2408	5.445	2408	18.22	1609	52.02	1609	47.23
2607	5.881	2607	19.71	1740	56.08	1740	50.82
2805	6.207	2805	21.20	1872	60.58	1872	54.74
2994	6.824	2994	22.54	2002	64.54	2002	58.33

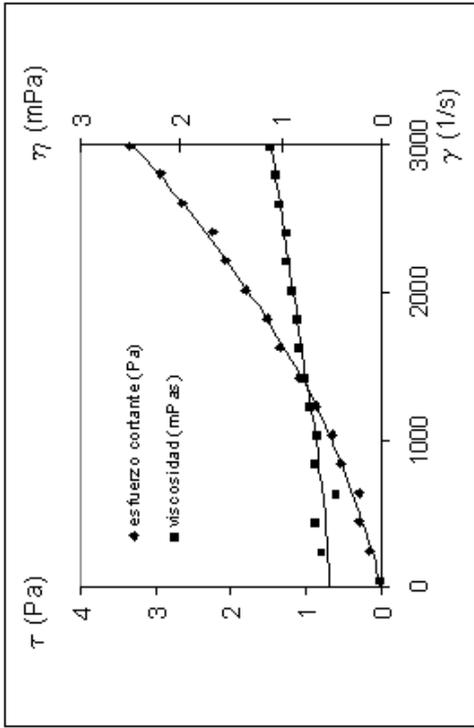


Figura III.179. Evolución reológica findet 1214N23 al 1% en peso y 50°C

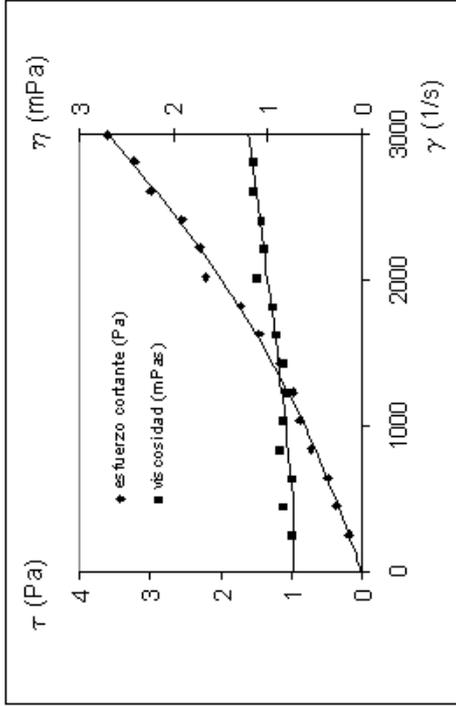


Figura III.180. Evolución reológica findet 1214N23 al 3% en peso y 50°C

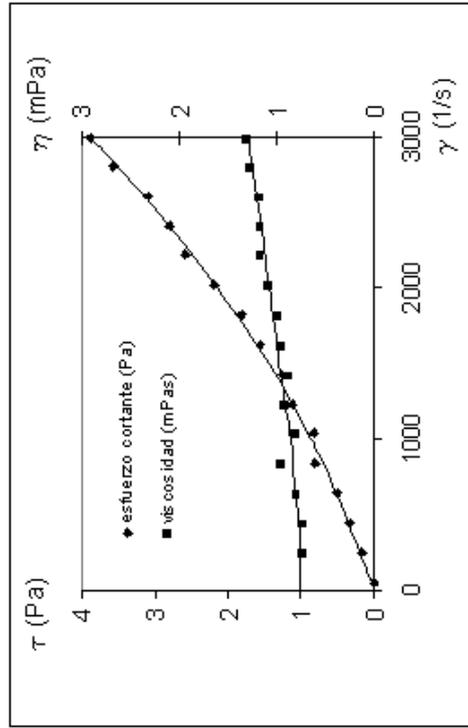


Figura III.181. Evolución reológica findet 1214N23 al 5% en peso y 50°C

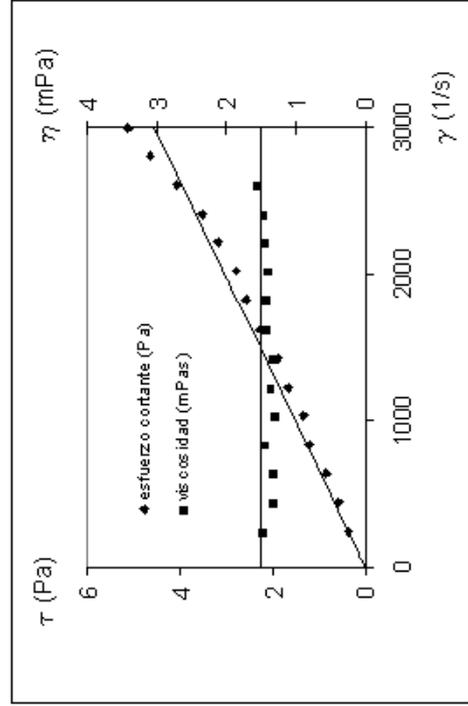


Figura III.182. Evolución reológica findet 1214N23 al 10% en peso y 50°C

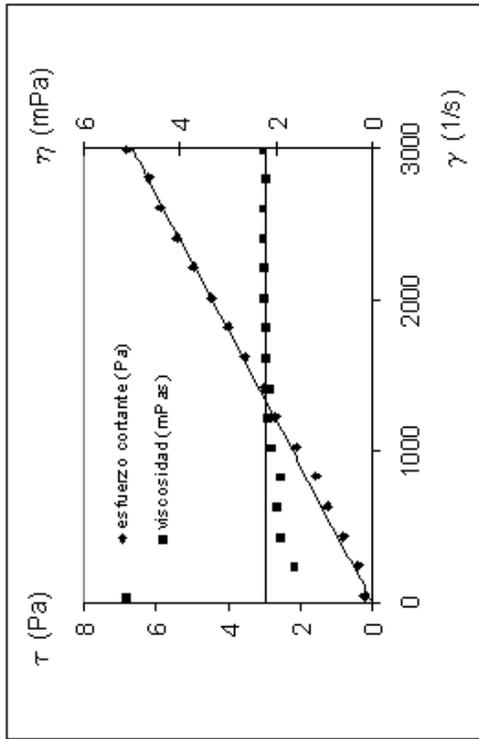


Figura III.183. Evolución reológica findet 1214N23 al 15% en peso y 50°C

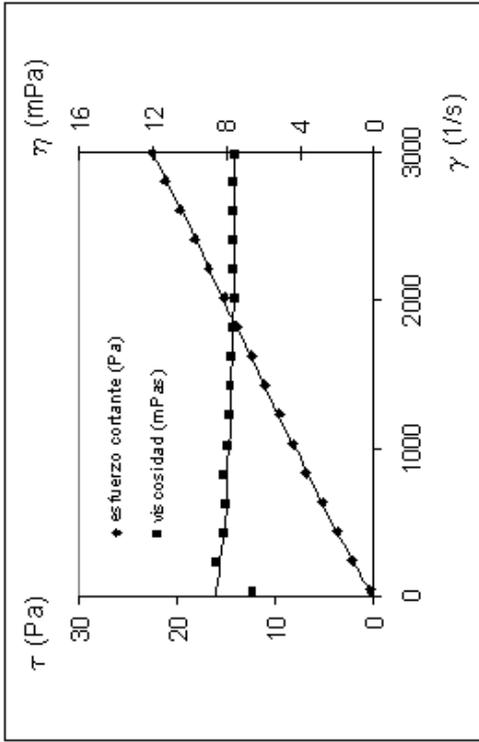


Figura III.184. Evolución reológica findet 1214N23 al 20% en peso y 50°C

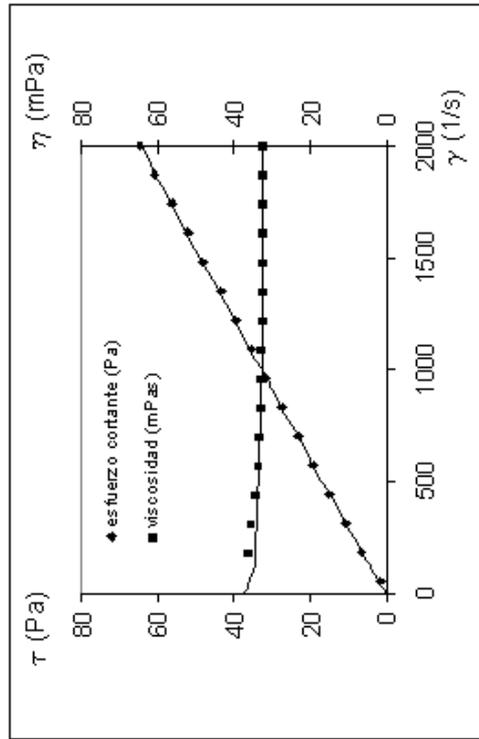


Figura III.185. Evolución reológica findet 1214N23 al 30% en peso y 50°C

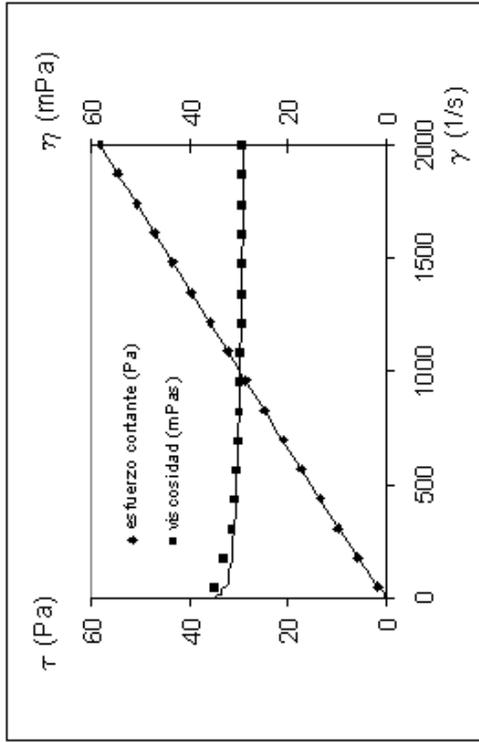


Figura III.186. Evolución reológica findet 1214N23 al 100% en peso y 50°C

**Temperatura 60 °C****Tabla III.20. F1214N23.** Temperatura: 60 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 60 °C</b>							
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.109	49.77	-	49.77	0	49.77	-
246.7	0.218	246.7	0.109	246.7	0.145	246.7	0.218
443.1	0.254	443.1	0.290	443.1	0.363	443.1	0.399
640.0	0.436	640.0	0.399	640.0	0.472	640.0	0.762
837.4	0.545	837.4	0.617	837.4	0.581	837.4	0.835
1034	0.653	1034	0.653	1034	0.799	1034	1.089
1231	0.871	1231	0.871	1231	0.871	1231	1.343
1427	0.980	1427	1.125	1427	1.234	1427	1.597
1625	1.162	1625	1.379	1625	1.452	1625	1.924
1821	1.525	1821	1.597	1821	1.779	1821	2.105
2015	1.888	2015	1.815	2015	2.069	2015	2.505
2216	1.960	2216	2.069	2216	2.287	2216	2.940
2408	2.214	2408	2.323	2408	2.722	2408	3.303
2607	2.505	2607	2.614	2607	2.977	2607	3.811
2805	2.940	2805	2.868	2805	3.267	2805	4.283
2994	3.049	2994	3.194	2994	3.630	2994	4.719

<b>T = 60 °C</b>							
<b>15 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.073	49.77	0.182	49.77	1.452	49.77	1.307
246.7	0.399	246.7	0.697	196.9	6.607	246.7	6.389
443.1	0.835	443.1	1.379	343.5	10.89	443.1	10.60
640.0	1.234	640.0	1.851	490.1	15.17	640.0	14.92
837.4	1.706	837.4	2.541	636.7	19.49	837.4	19.13
1034	2.251	1034	3.231	782.8	23.74	1034	23.09
1231	2.686	1231	3.884	929.9	28.13	1231	27.26
1427	3.013	1427	4.574	1078	32.31	1427	31.33
1625	3.485	1625	5.118	1224	36.77	1625	35.39
1821	3.957	1821	5.881	1371	41.06	1821	39.39
2015	4.429	2015	6.461	1517	45.45	2015	43.41
2216	4.864	2216	7.224	1662	49.62	2216	47.59
2408	5.336	2408	7.950	1811	54.09	2408	51.55
2607	5.808	2607	8.712	1955	58.41	2607	55.61
2805	6.207	2805	9.293	2104	62.80	2805	59.68
2994	6.679	2994	9.910	2253	67.41	2994	63.74

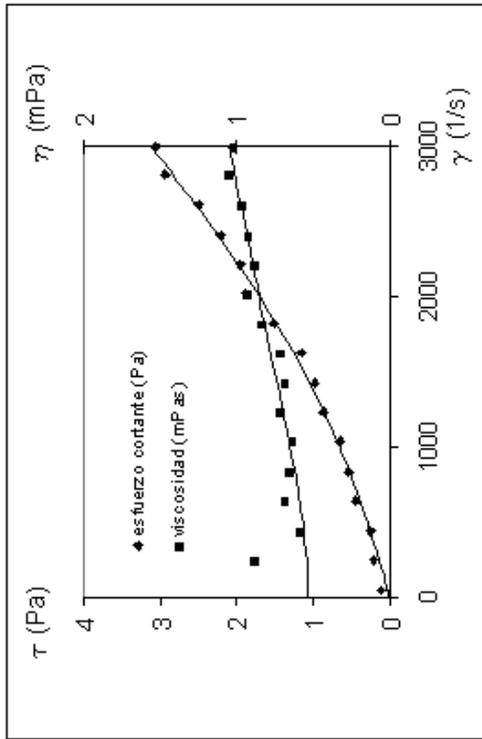


Figura III.187. Evolución reológica findet 1214N23 al 1% en peso y 60°C

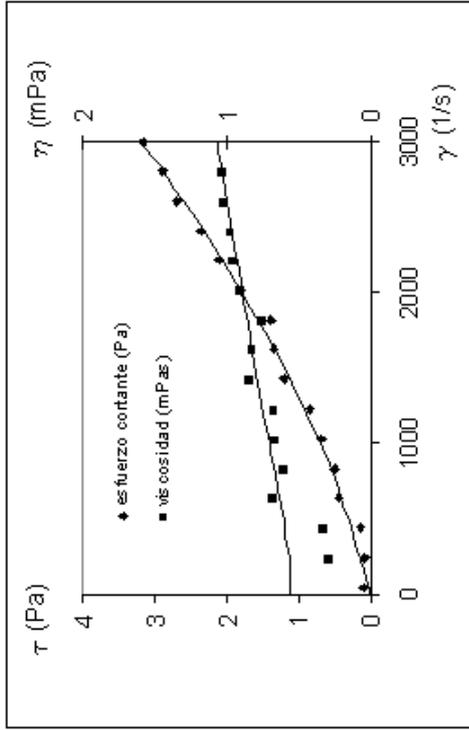


Figura III.188. Evolución reológica findet 1214N23 al 3% en peso y 60°C

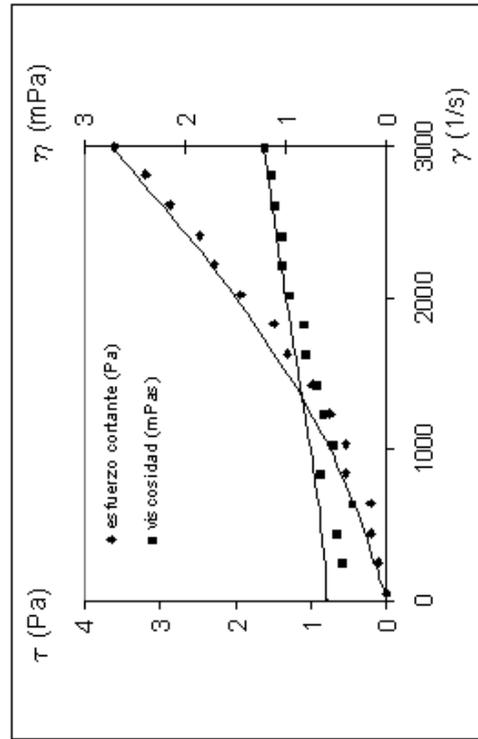


Figura III.189. Evolución reológica findet 1214N23 al 5% en peso y 60°C

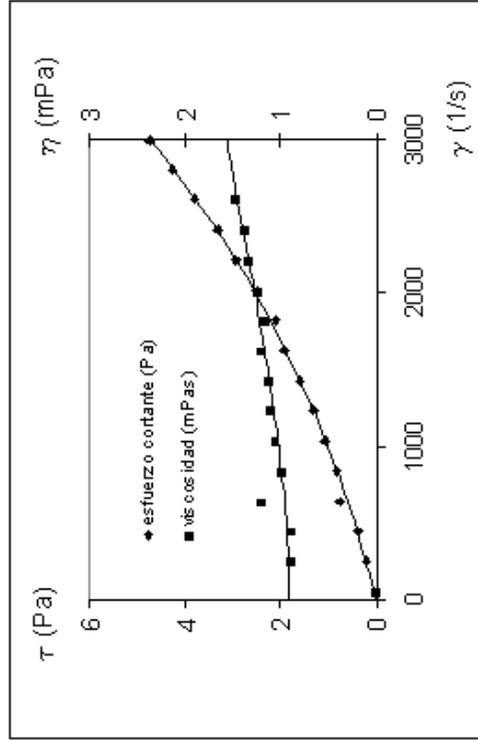


Figura III.190. Evolución reológica findet 1214N23 al 10% en peso y 60°C

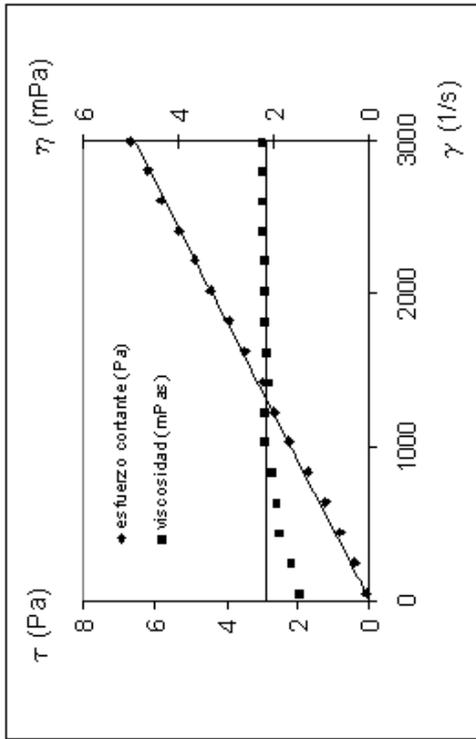


Figura III.191. Evolución reológica findet 1214N23 al 15% en peso y 60°C

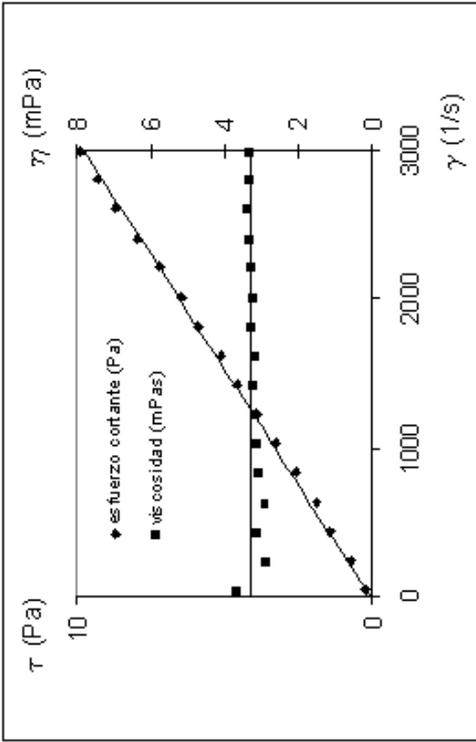


Figura III.192. Evolución reológica findet 1214N23 al 20% en peso y 60°C

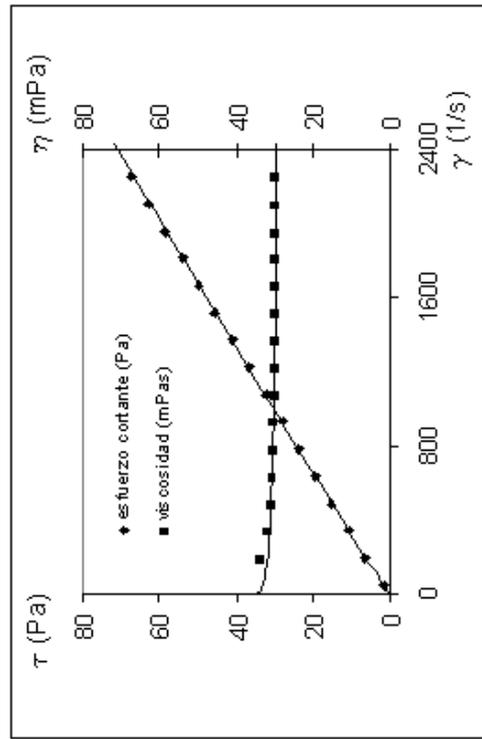


Figura III.193. Evolución reológica findet 1214N23 al 30% en peso y 60°C

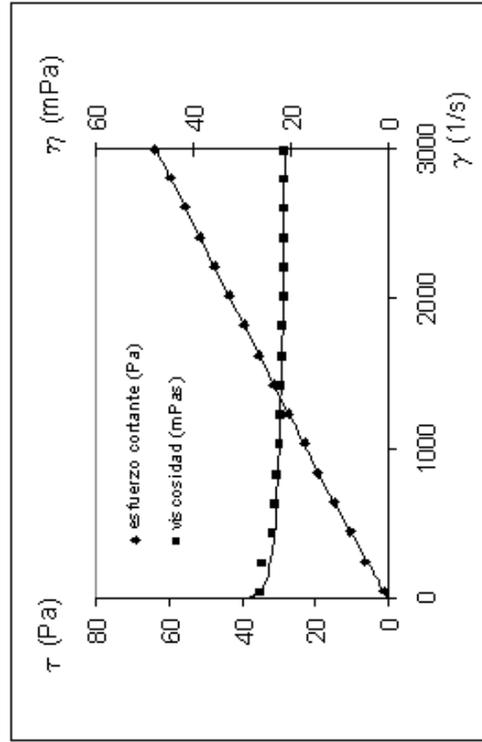


Figura III.194. Evolución reológica findet 1214N23 al 100% en peso y 60°C

### III.2.2. Findet 1214N16

#### Temperatura 20 °C

**Tabla III.21-F1214N16.** Temperatura: 20 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 20 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.181	49.77	0.269	49.77	2.396
246.7	0.617	246.7	1.053	246.7	1.779	246.7	8.189
443.1	0.944	443.1	1.779	443.1	3.376	443.1	11.04
640.0	1.271	640.0	2.505	640.0	4.900	640.0	13.65
837.4	1.742	837.4	3.449	837.4	5.917	837.4	16.01
1034	1.960	1034	4.029	1034	7.224	1034	18.20
1231	2.505	1231	5.009	1231	8.349	1231	20.22
1427	2.686	1427	5.626	1427	9.329	1427	22.11
1625	3.013	1625	6.352	1625	10.45	1625	24.18
1821	3.412	1821	7.224	1821	11.47	1821	26.10
2015	3.703	2015	7.805	2015	12.52	2015	27.59
2216	3.957	2216	8.385	2216	13.60	2216	29.32
2408	4.392	2408	9.220	2408	14.52	2408	30.78
2607	4.465	2607	9.801	2607	15.61	2607	32.23
2805	4.973	2805	10.56	2805	16.55	2805	33.83
2994	5.300	2994	11.54	2994	17.75	2994	35.36

T = 20 °C									
15 %		20 %		30 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	6.135	49.77	12.09	24.89	14.41	49.77	4.755	49.77	2.940
244.5	18.55	126.6	25.50	89.80	21.85	96.84	8.494	133.1	7.333
438.7	24.18	203.4	29.48	155.3	25.26	143.4	12.56	216.9	11.98
633.5	29.19	280.2	33.07	220.2	28.42	189.9	16.34	300.2	16.04
827.7	33.99	356.5	37.21	285.1	31.22	236.4	20.04	383.6	19.82
1022	39.53	432.8	40.95	350.0	33.65	283.5	24.18	466.9	23.92
1218	44.85	510.1	44.79	414.4	36.12	330.0	28.02	550.2	27.77
1411	49.66	586.4	47.92	479.9	38.08	377.1	31.76	633.5	31.58
1606	54.12	663.2	51.04	544.8	40.33	424.1	35.83	717.3	34.85
1801	58.41	740.1	54.49	610.2	42.25	470.1	39.60	800.1	38.77
		816.9	57.81	675.1	44.18	516.6	43.52	884.0	42.29
		893.7	60.91	740.1	46.06	563.2	47.37	966.2	45.88
		970.5	63.74	805.0	47.84	610.2	51.22	1050	49.59
		1047	66.40	869.9	49.55	656.8	55.32	1132	53.25
		1123	68.97	934.8	51.22	703.3	59.21	1218	57.10
		1200	71.55	999.7	52.89	749.3	63.09	1301	60.55

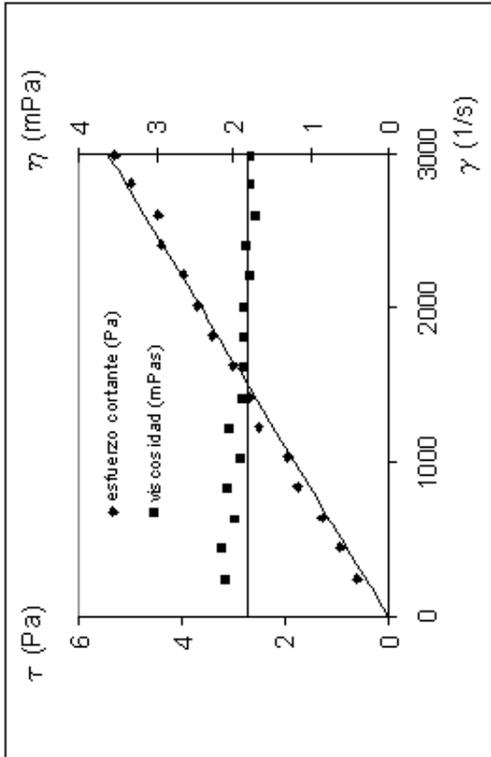


Figura III.195. Evolución reológica findet 1214N16 al 1% en peso y 20°C

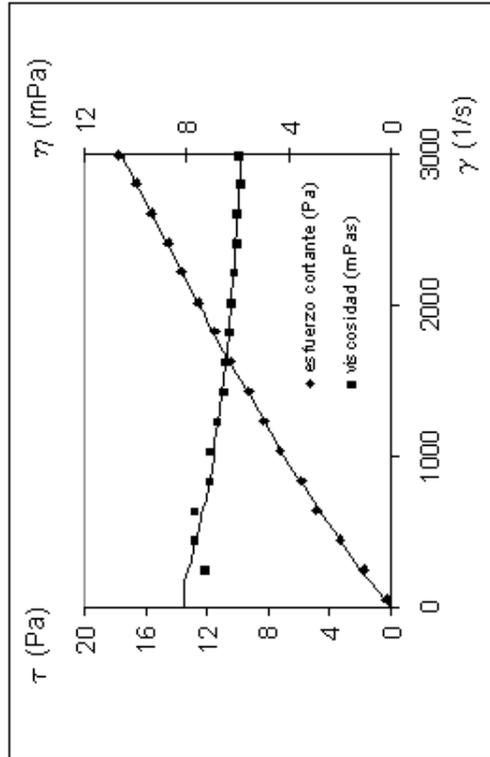


Figura III.197. Evolución reológica findet 1214N16 al 5% en peso y 20°C

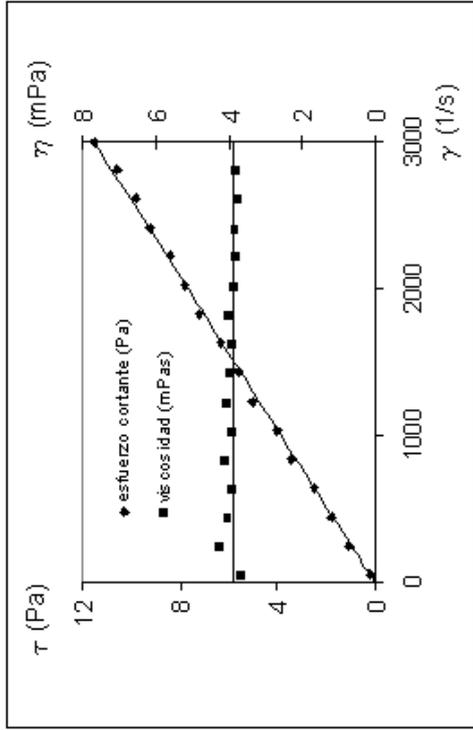


Figura III.196. Evolución reológica findet 1214N16 al 3% en peso y 20°C

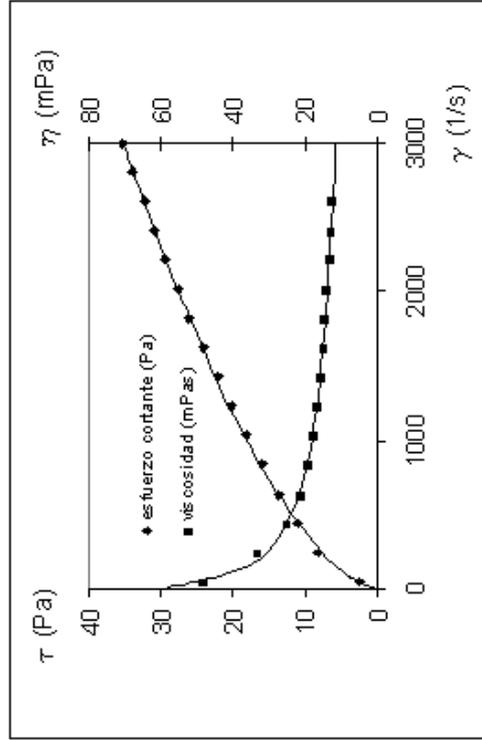


Figura III.198. Evolución reológica findet 1214N16 al 10% en peso y 20°C

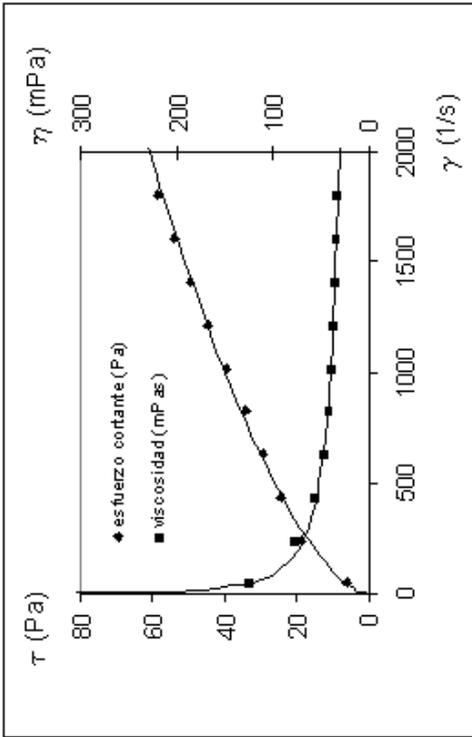


Figura III.199. Evolución reológica findet 1214N16 al 15% en peso y 20°C

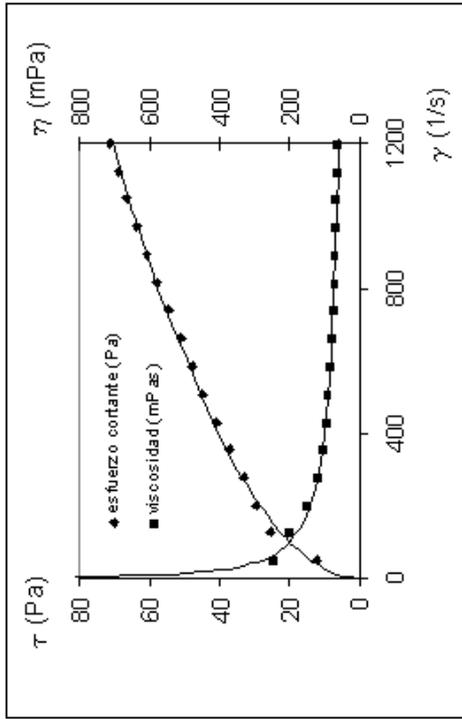


Figura III.200. Evolución reológica findet 1214N16 al 20% en peso y 20°C

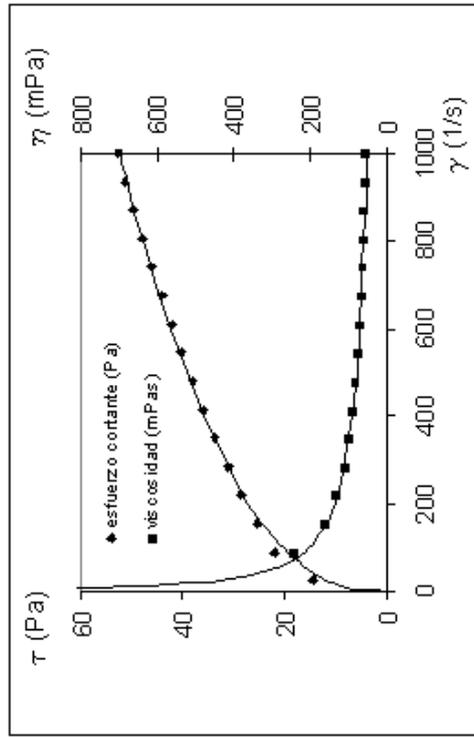


Figura III.201. Evolución reológica findet 1214N16 al 30% en peso y 20°C

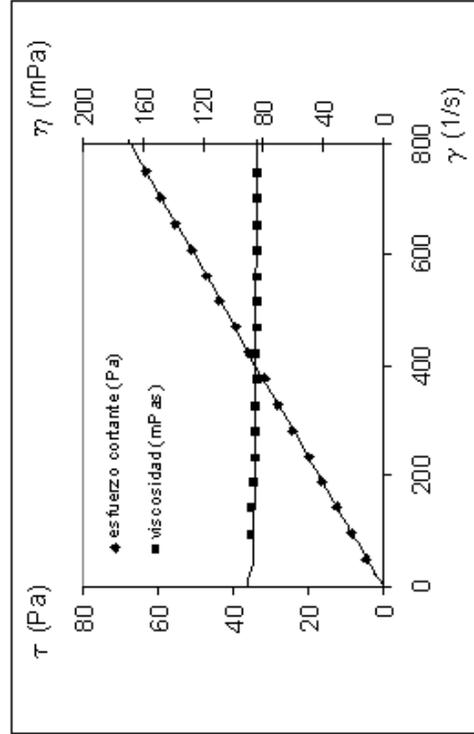
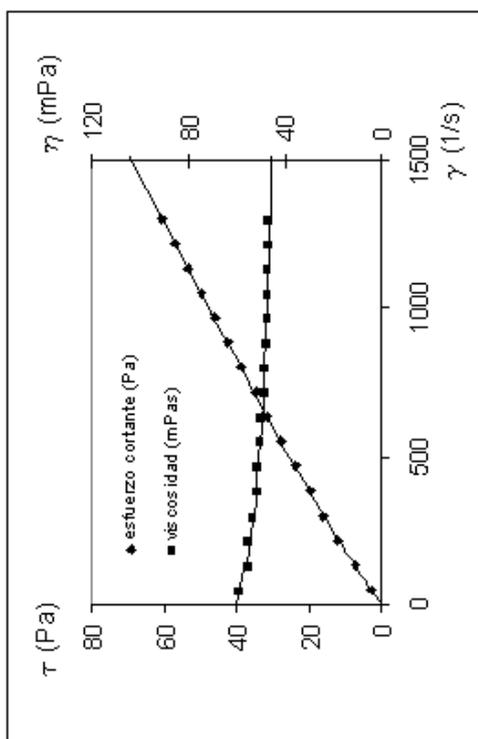


Figura III.202. Evolución reológica findet 1214N16 al 90% en peso y 20°C



**Figura III.203.** Evolución reológica findet 1214N16 al 100% en peso y 20°C

## Temperatura 30 °C

**Tabla III.22..F1214N16.** Temperatura: 30 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 30 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.036	49.77	0.145	49.77	-	49.77	1.888
246.7	0.399	246.7	0.617	246.7	2.432	246.7	7.485
443.1	0.799	443.1	1.016	443.1	4.029	443.1	9.874
640.0	1.125	640.0	1.452	640.0	5.372	640.0	11.80
837.4	1.343	837.4	2.033	837.4	6.490	837.4	13.54
1034	1.764	1034	2.505	1034	7.550	1034	14.96
1231	2.178	1231	3.013	1231	8.748	1231	16.63
1427	2.359	1427	3.485	1427	9.801	1427	18.11
1625	2.686	1625	3.920	1625	10.71	1625	19.67
1821	3.049	1821	4.392	1821	11.58	1821	21.27
2015	3.449	2015	5.046	2015	12.47	2015	23.01
2216	3.666	2216	5.481	2216	13.39	2216	24.34
2408	4.029	2408	5.808	2408	14.05	2408	25.48
2607	4.138	2607	6.389	2607	14.88	2607	26.61
2805	4.646	2805	6.897	2805	15.78	2805	27.70
2994	5.009	2994	7.115	2994	16.92	2994	28.89

T = 30 °C									
15 %		20 %		30 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	3.521	49.77	9.765	24.89	21.05	49.77	2.686	49.77	1.670
246.7	15.03	133.1	22.14	89.80	29.40	96.84	4.937	133.1	4.610
443.1	18.80	216.9	25.85	155.3	33.94	143.4	7.442	216.9	7.369
640.0	22.43	300.2	29.58	220.2	37.64	189.9	9.620	300.2	9.910
837.4	25.56	383.6	32.89	285.1	40.62	236.4	11.65	383.6	12.41
1034	28.64	466.9	35.94	350.0	43.23	283.5	13.83	466.9	14.88
1231	31.44	550.2	38.95	414.4	45.99	330.0	16.12	550.2	17.24
1427	34.01	633.5	42.00	479.9	48.28	377.1	18.19	633.5	19.86
1625	36.48	717.3	44.72	544.8	50.57	424.1	20.40	717.3	22.32
1821	38.99	800.1	47.37	610.2	52.56	470.1	22.40	800.1	24.65
2015	41.24	884.0	49.80	675.1	54.45	516.6	24.72	884.0	27.04
2216	43.57	966.2	52.16	740.1	56.48	563.2	26.79	966.2	29.62
2408	45.88	1050	54.63	805.0	58.19	610.2	28.93	1050	31.98
2607	48.34	1132	56.70	869.9	59.86	656.8	31.00	1132	34.41
2805	50.86	1218	58.73	934.8	61.64	703.3	33.21	1218	36.95
2994	53.22	1301	60.80	999.7	63.16	749.3	35.36	1301	39.42

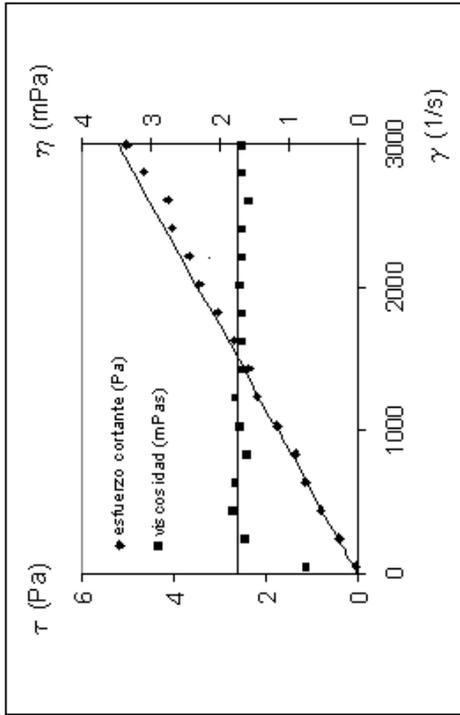


Figura III.204. Evolución reológica findet 1214N16 al 1% en peso y 30°C

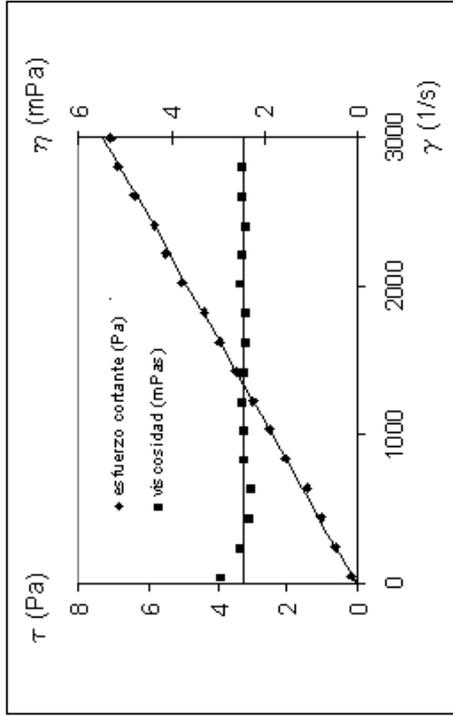


Figura III.205 Evolución reológica findet 1214N16 al 3% en peso y 30°C

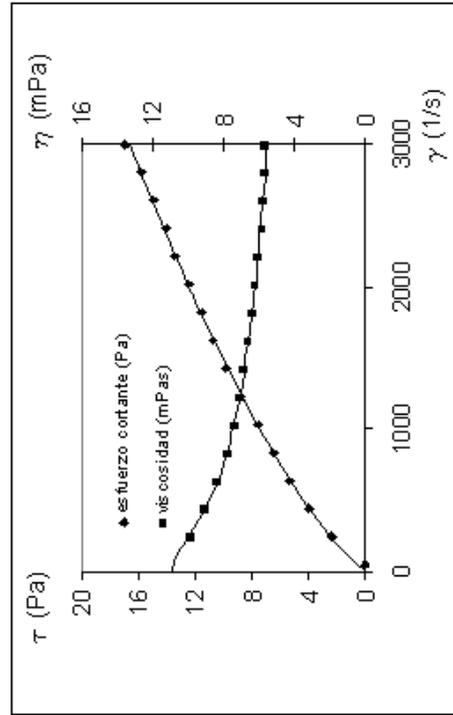


Figura III.206. Evolución reológica Findet 1214N16 al 5% en peso y 30°C

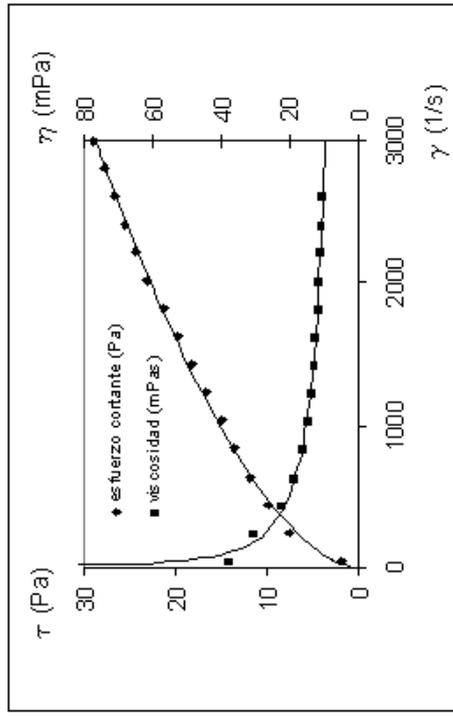


Figura III.207. Evolución reológica Findet 1214N16 al 10% en peso y 30°C

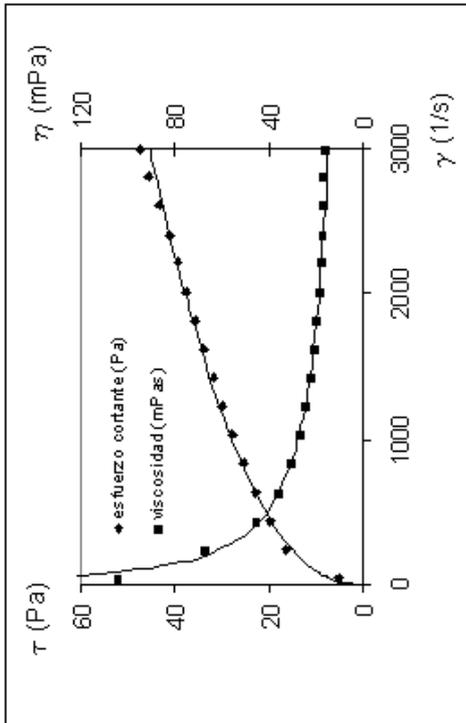


Figura III.208. Evolución reológica Findet 1214N16 al 15% en peso y 30°C

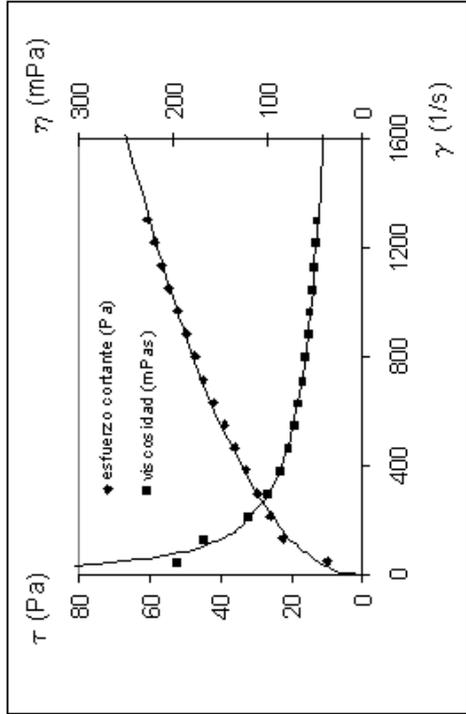


Figura III.209. Evolución reológica Findet 1214N16 al 20% en peso y 30°C

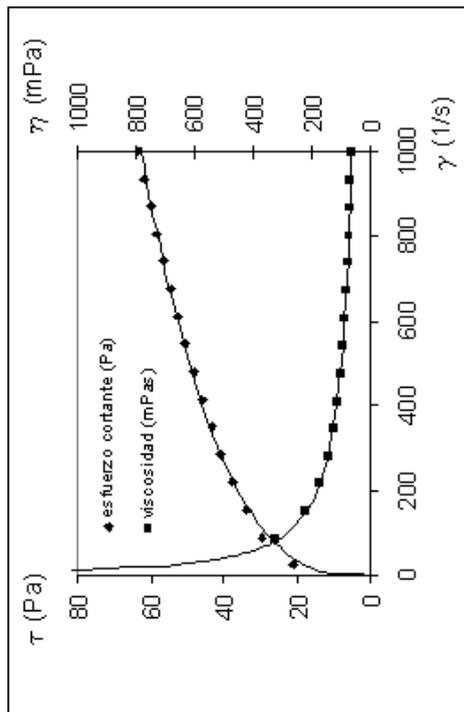


Figura III.210. Evolución reológica Findet 1214N16 al 30% en peso y 30°C

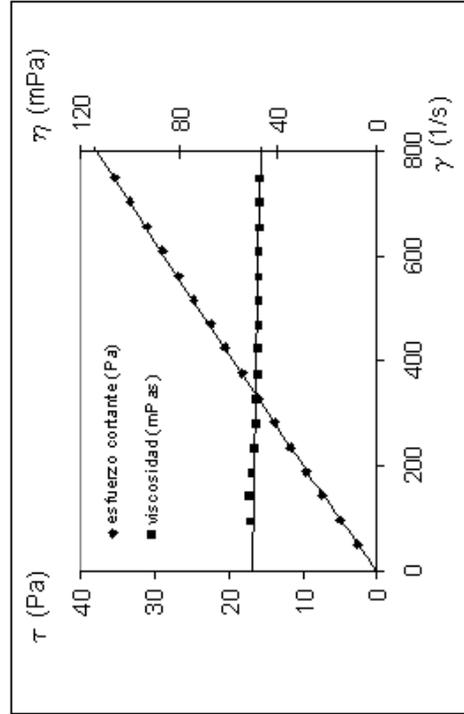


Figura III.211. Evolución reológica Findet 1214N16 al 90% en peso y 30°C

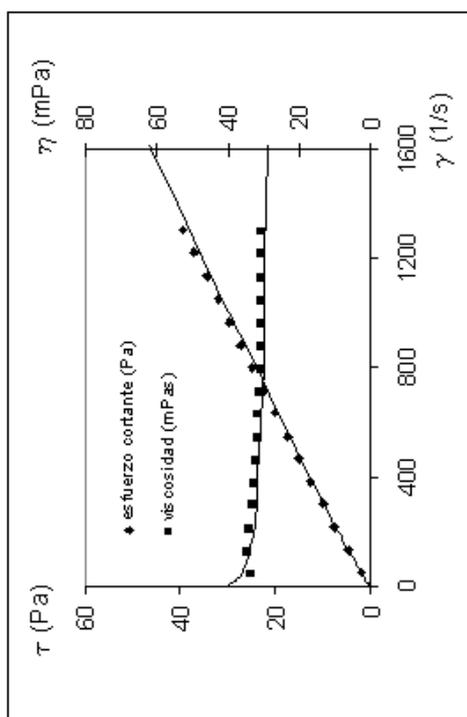


Figura III.212. Evolución reológica Findet 1214N16 al 100% en peso y 30°C

**Temperatura 40 °C****Tabla III.23. F1214N16.** Temperatura: 40 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 40 °C</b>							
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	-	49.77	-	49.77	-	49.77	1.851
246.7	0.436	246.7	0.762	246.7	2.214	246.7	7.645
443.1	0.617	443.1	1.270	443.1	3.485	443.1	10.02
640.0	1.053	640.0	1.488	640.0	4.646	640.0	11.76
837.4	1.307	837.4	1.960	837.4	5.626	837.4	13.47
1034	1.488	1034	2.396	1034	6.498	1034	14.74
1231	1.924	1231	2.650	1231	7.369	1231	16.19
1427	2.178	1427	3.231	1427	8.131	1427	17.55
1625	2.483	1625	3.485	1625	8.966	1625	18.80
1821	2.759	1821	4.138	1821	9.547	1821	20.07
2015	3.049	2015	4.537	2015	10.24	2015	21.27
2216	3.376	2216	4.792	2216	10.89	2216	22.24
2408	3.739	2408	5.409	2408	11.51	2408	23.30
2607	4.102	2607	5.714	2607	12.05	2607	24.36
2805	4.610	2805	6.244	2805	12.68	2805	25.34
2994	4.973	2994	6.679	2994	13.18	2994	26.06

<b>T = 40 °C</b>									
<b>15 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	7.006	24.89	9.728	24.89	14.41	49.77	1.997	49.77	1.162
246.7	18.04	123.3	26.64	89.80	22.07	96.84	3.557	180.1	3.993
443.1	21.85	221.8	28.86	155.3	26.21	143.4	4.901	310.0	6.643
640.0	24.76	320.3	31.11	220.2	29.04	189.9	6.425	439.8	9.365
837.4	27.44	418.7	33.69	285.1	31.51	236.4	7.623	570.2	11.72
1034	29.73	516.6	35.86	350.0	33.65	283.5	9.256	699.5	14.27
1231	31.94	615.1	38.22	414.4	35.61	330.0	10.67	829.9	16.63
1427	33.98	713.0	40.66	479.9	37.50	377.1	11.94	960.8	18.98
1625	35.90	811.5	43.23	544.8	39.10	424.1	13.29	1090	21.49
1821	37.46	909.4	45.96	610.2	40.80	470.1	14.48	1220	23.81
2015	39.31	1009	48.93	675.1	42.22	516.6	15.79	1348	26.10
2216	41.27	1106	51.95	740.1	43.45	563.2	17.13	1481	28.50
2408	43.16	1204	55.25	805.0	44.79	610.2	18.37	1609	31.00
2607	44.98	1303	58.01	869.9	46.03	656.8	19.86	1740	33.36
2805	46.90	1402	61.67	934.8	47.44	703.3	21.02	1872	35.76
2994	48.57	1501	64.87	999.7	49.00	749.3	22.29	2002	38.22

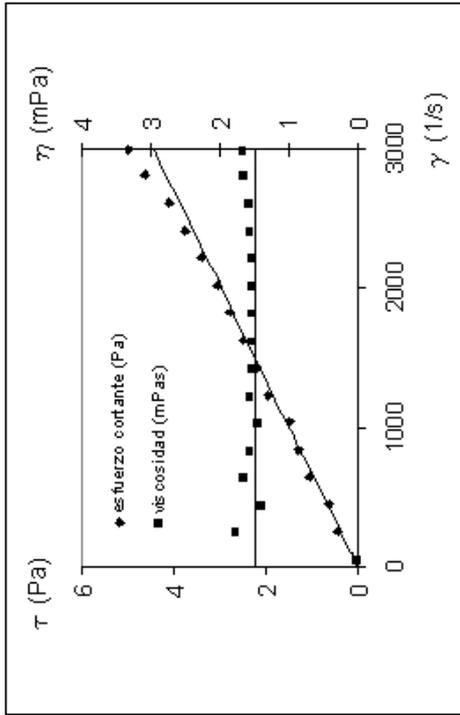


Figura III.213. Evolución reológica Findet 1214N16 al 1% en peso y 40°C

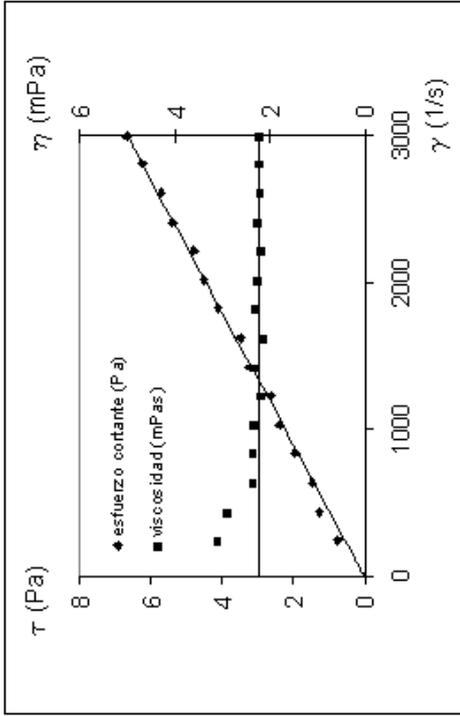


Figura III.214. Evolución reológica Findet 1214N16 al 3% en peso y 40°C

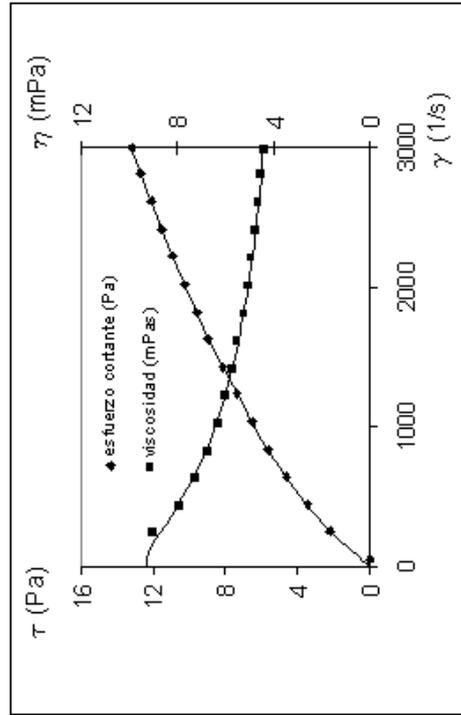


Figura III.215. Evolución reológica findet 1214N16 al 5% en peso y 40°C

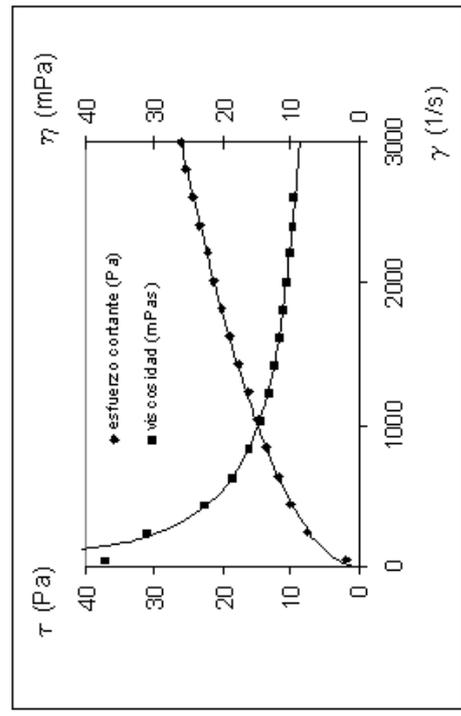


Figura III.216. Evolución reológica findet 1214N16 al 10% en peso y 40°C

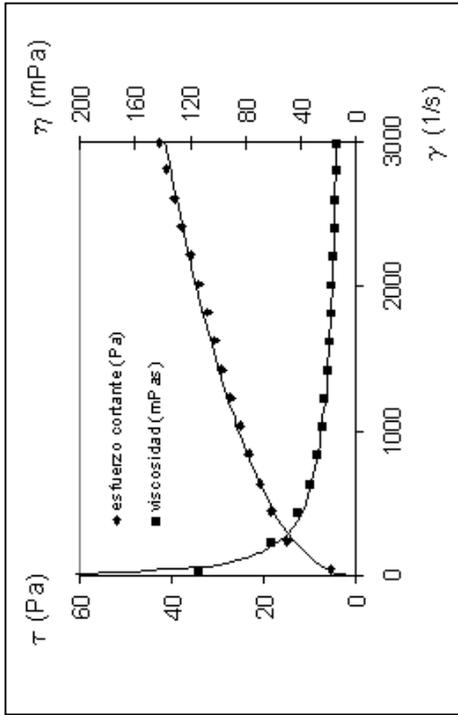


Figura III.217. Evolución reológica findet 1214N16 al 15% en peso y 40°C

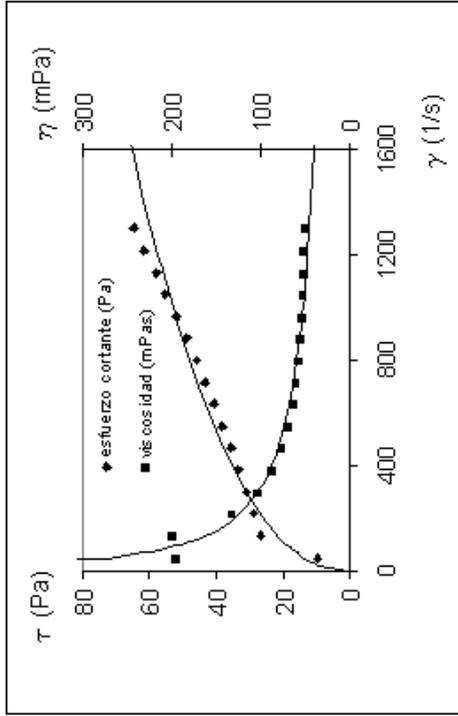


Figura III.218. Evolución reológica findet 1214N16 al 20% en peso y 40°C

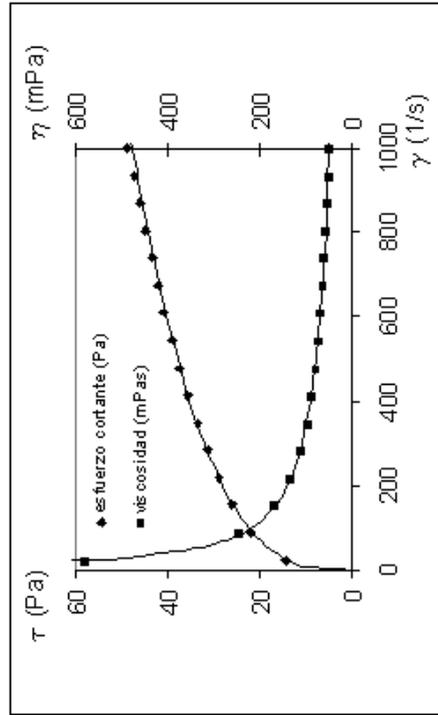


Figura III.219. Evolución reológica findet 1214N16 al 30% en peso y 40°C

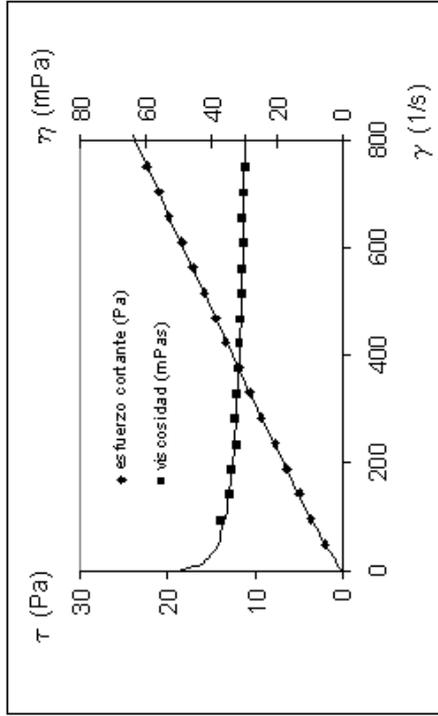


Figura III.220. Evolución reológica findet 1214N16 al 90% en peso y 40°C

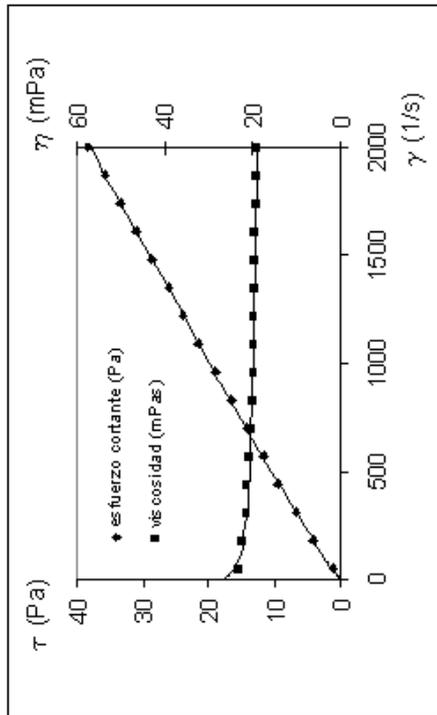


Figura III.221. Evolución reológica findet 1214N16 al 100% en peso y 40°C

**Temperatura 50 °C****Tabla III.24. F1214N16.** Temperatura: 50 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 50 °C</b>							
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	-	49.77	0.181	49.77	-	49.77	1.633
246.7	0.218	246.7	1.053	246.7	1.379	246.7	6.461
443.1	0.653	443.1	1.779	443.1	2.556	443.1	10.64
640.0	0.944	640.0	2.505	640.0	3.449	640.0	15.03
837.4	1.016	837.4	3.449	837.4	4.283	837.4	19.57
1034	1.416	1034	4.029	1034	5.009	1034	23.92
1231	1.634	1231	5.009	1231	5.685	1231	27.44
1427	1.960	1427	5.626	1427	6.461	1427	29.62
1625	2.359	1625	6.352	1625	7.224	1625	30.82
1821	2.396	1821	7.224	1821	7.986	1821	32.13
2015	2.650	2015	7.805	2015	8.712	2015	33.61
2216	2.977	2216	8.385	2216	9.293	2216	34.85
2408	3.412	2408	9.220	2408	9.983	2408	36.01
2607	3.913	2607	9.801	2607	10.56	2607	36.92
2805	4.247	2805	10.56	2805	11.16	2805	37.79
2994	4.726	2994	11.54	2994	11.58	2994	38.41

<b>T = 50 °C</b>									
<b>15 %</b>		<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	11.72	49.77	11.59	24.89	15.21	49.77	0.472	49.77	0.508
246.7	37.93	133.1	37.68	63.29	29.22	146.6	2.069	180.1	2.650
443.1	41.67	216.9	38.26	101.7	38.37	243.4	3.340	310	4.538
640.0	33.80	300.2	35.68	140.1	44.25	339.7	4.828	439.8	6.534
837.4	30.20	383.6	32.89	178.5	48.97	436.6	6.135	570.2	8.059
1034	29.91	466.9	31.94	216.9	52.49	533.4	7.369	699.5	10.02
1231	30.85	550.2	31.80	254.8	55.25	630.2	8.712	829.9	11.76
1427	31.65	633.5	32.74	293.2	58.01	726.5	9.946	960.8	13.50
1625	32.67	717.3	34.34	331.6	60.22	823.9	11.25	1090	15.17
1821	33.87	800.1	35.54	370.0	61.71	920.8	12.49	1220	16.92
2015	35.07	884.0	36.77	408.4	63.34	1017	13.72	1348	18.51
2216	36.66	966.2	38.19	446.9	64.72	1113	14.92	1481	20.29
2408	38.22	1050	39.53	485.3	65.49	1211	16.12	1609	22.00
2607	39.28	1132	41.45	523.1	66.57	1306	17.28	1740	23.56
2805	40.76	1218	43.09	561.5	67.84	1402	18.62	1872	25.52
2994	42.00	1301	45.70	599.9	69.62	1501	19.64	2002	27.01

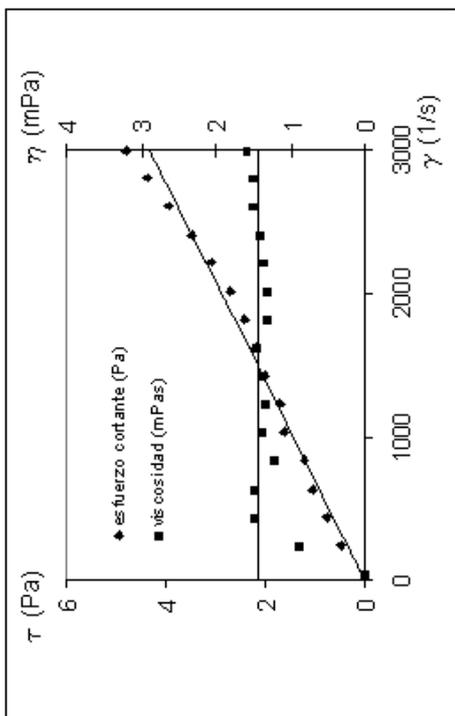


Figura III.222. Evolución reológica findet 1214N16 al 1% en peso y 50°C

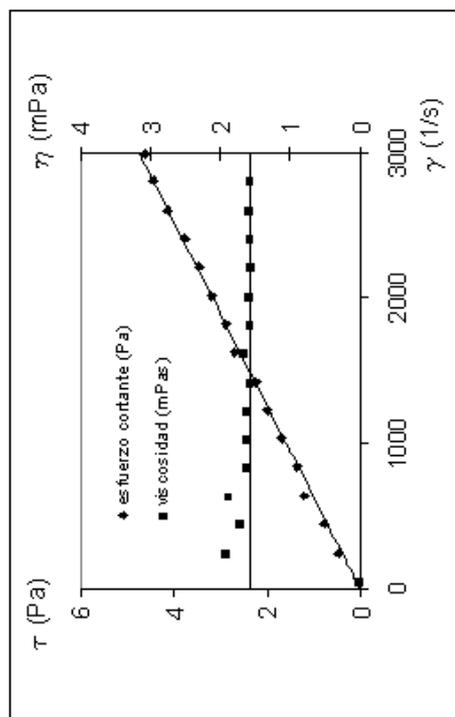


Figura III.223. Evolución reológica findet 1214N16 al 3% en peso y 50°C

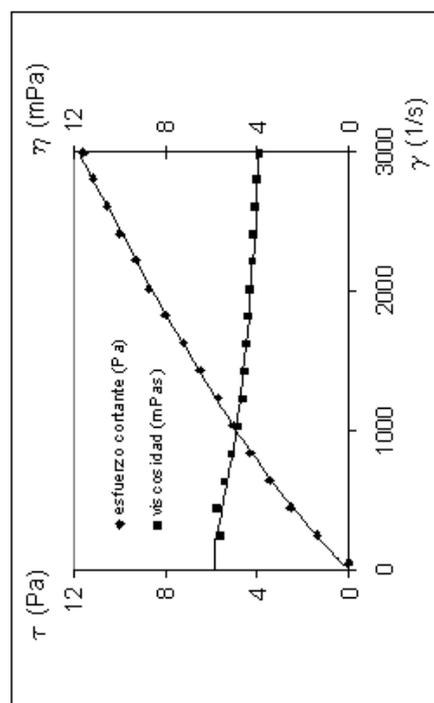


Figura III.224. Evolución reológica findet 1214N16 al 5% en peso y 50°C

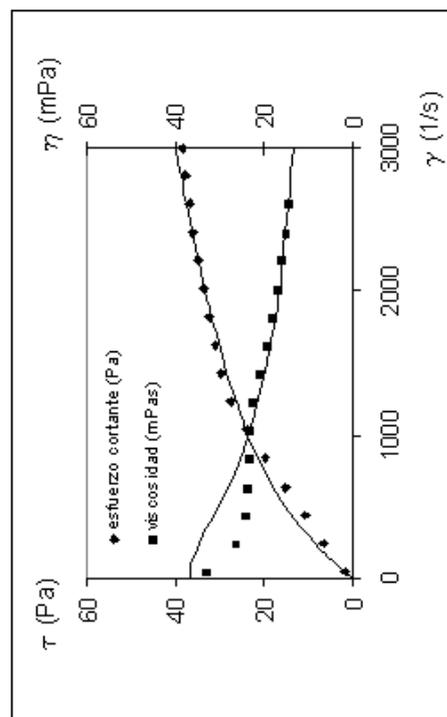


Figura III.225. Evolución reológica findet 1214N16 al 10% en peso y 50°C

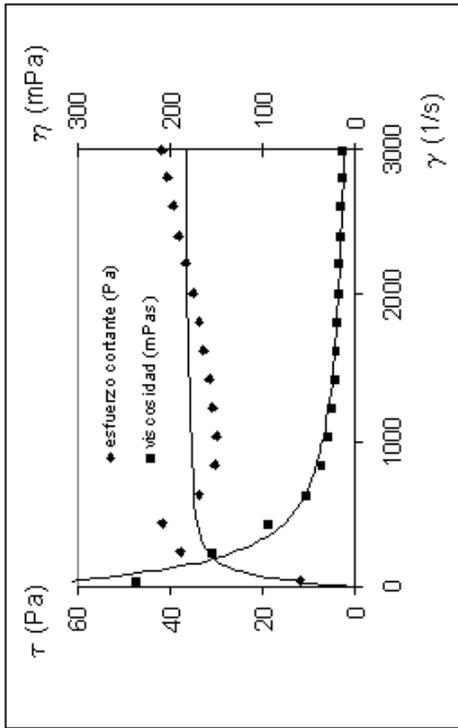


Figura III.226. Evolución reológica findet 1214N16 al 15% en peso y 50°C

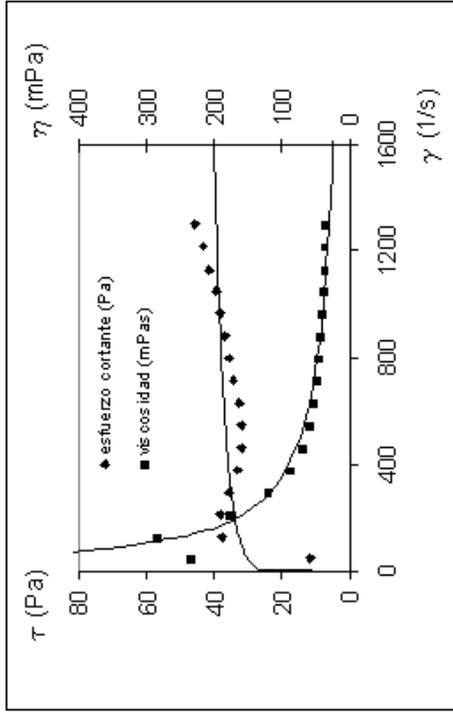


Figura III.227. Evolución reológica findet 1214N16 al 20% en peso y 50°C

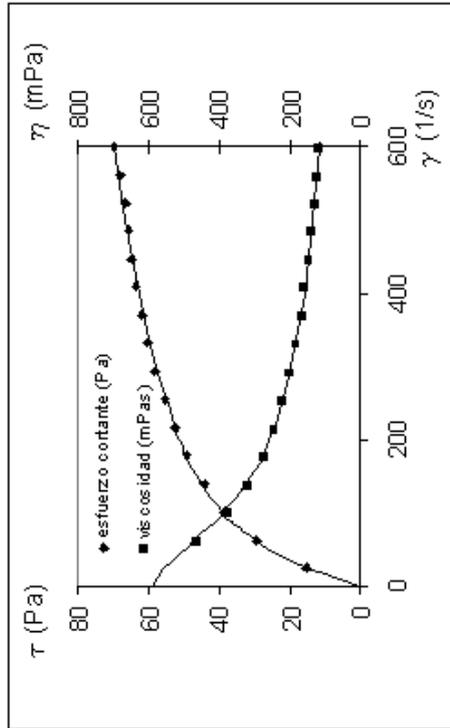


Figura III.228. Evolución reológica findet 1214N16 al 30% en peso y 50°C

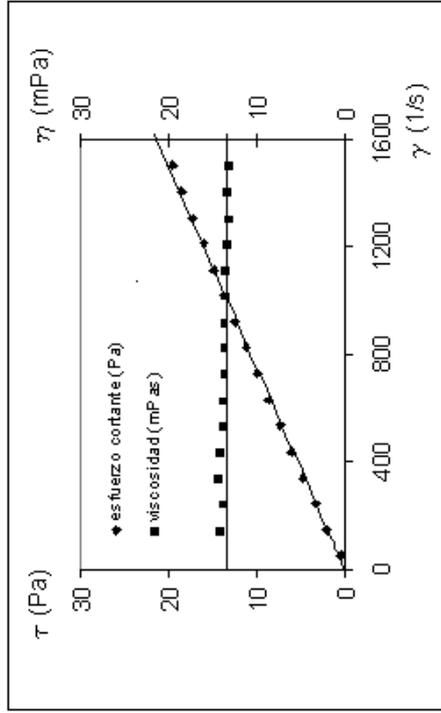


Figura III.230. Evolución reológica findet 1214N16 al 90% en peso y 50°C

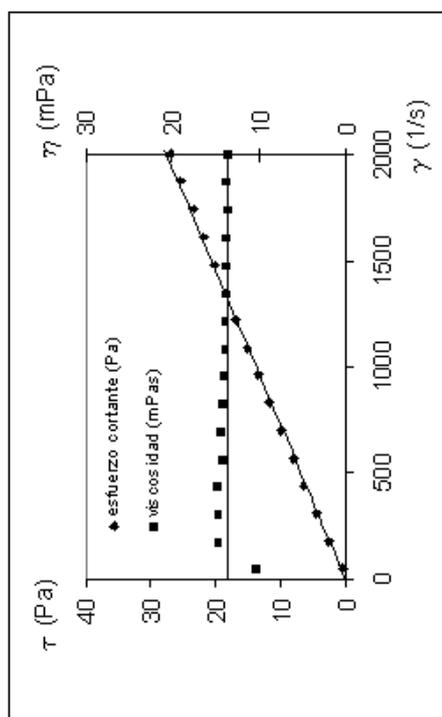


Figura III.229. Evolución reológica findet 1214N16 al 100% en peso y 50°C

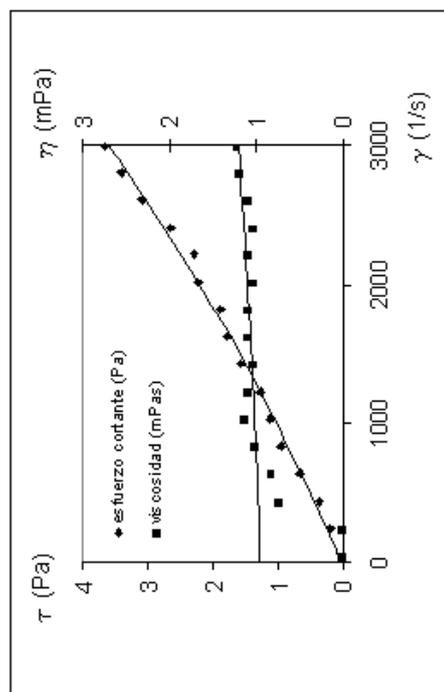
## Temperatura 60 °C

**Tabla III.25. F1214N16.** Temperatura: 60 °C.

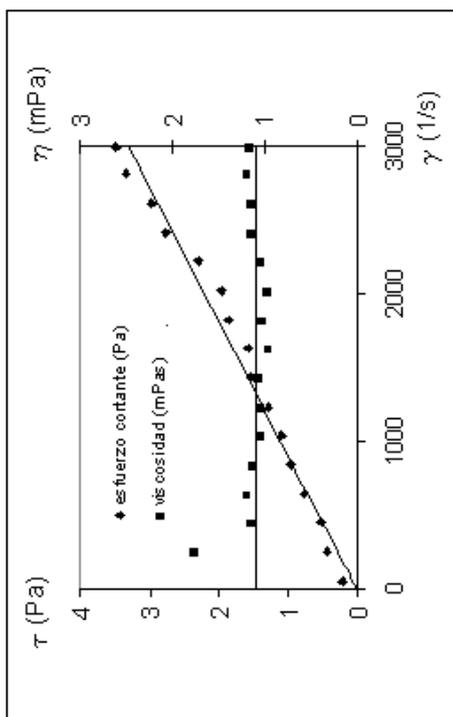
Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 60 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.196	49.77	-	49.77	-
246.7	0.182	246.7	0.436	246.7	0.908	246.7	0.545
443.1	0.363	443.1	0.508	443.1	1.307	443.1	1.125
640.0	0.653	640.0	0.762	640.0	1.307	640.0	1.706
837.4	0.944	837.4	0.944	837.4	1.488	837.4	1.997
1034	1.125	1034	1.089	1034	1.343	1034	2.396
1231	1.270	1231	1.270	1231	1.597	1231	3.158
1427	1.561	1427	1.525	1427	1.670	1427	3.122
1625	1.779	1625	1.561	1625	1.924	1625	3.485
1821	1.888	1821	1.851	1821	2.178	1821	3.775
2015	2.214	2015	1.960	2015	2.468	2015	4.116
2216	2.287	2216	2.287	2216	2.722	2216	4.610
2408	2.650	2408	2.759	2408	2.977	2408	5.046
2607	3.086	2607	2.977	2607	3.376	2607	5.518
2805	3.412	2805	3.340	2805	3.775	2805	5.772
2994	3.666	2994	3.485	2994	3.920	2994	6.207

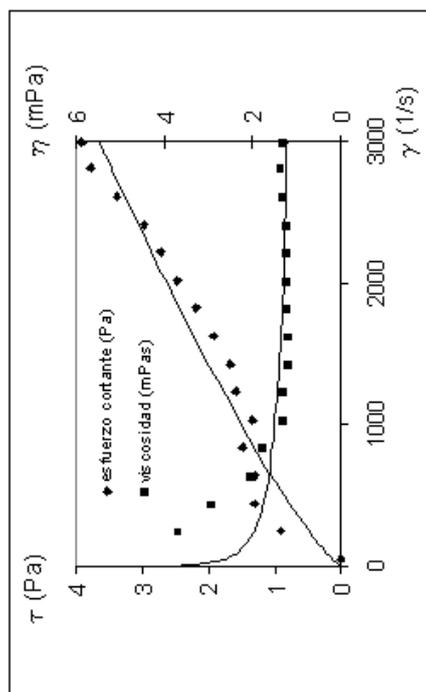
T = 60 °C									
15 %		20 %		30 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	1.016	49.77	1.343	49.77	-	49.77	0.581
246.7	1.670	213.1	1.960	146.6	3.485	146.6	1.997	180.1	1.851
443.1	3.412	377.1	2.432	243.4	4.211	243.4	3.303	310.0	3.340
640.0	5.263	539.9	2.977	339.7	4.247	339.7	4.828	439.8	4.646
837.4	6.933	703.3	4.138	436.6	5.445	436.6	6.062	570.2	6.098
1034	7.884	866.7	4.901	533.4	5.808	533.4	7.296	699.5	7.478
1231	8.204	1031	5.917	630.2	5.518	630.2	8.530	829.9	8.785
1427	8.821	1193	6.824	726.5	6.098	726.5	9.837	960.8	10.02
1625	9.874	1357	7.913	823.9	6.570	823.9	10.960	1090	11.36
1821	10.890	1521	8.748	920.8	6.970	920.8	12.20	1220	12.56
2015	11.870	1683	9.765	1017	6.897	1017	13.390	1348	13.87
2216	13.000	1846	10.640	1113	7.550	1113	14.630	1481	15.10
2408	13.430	2008	11.510	1211	8.022	1211	15.860	1609	16.52
2607	14.210	2173	12.380	1306	8.422	1306	16.990	1740	17.86
2805	14.990	2333	13.180	1402	8.821	1402	18.150	1872	19.24
2994	15.730	2499	14.120	1501	8.966	1501	19.350	2002	20.44



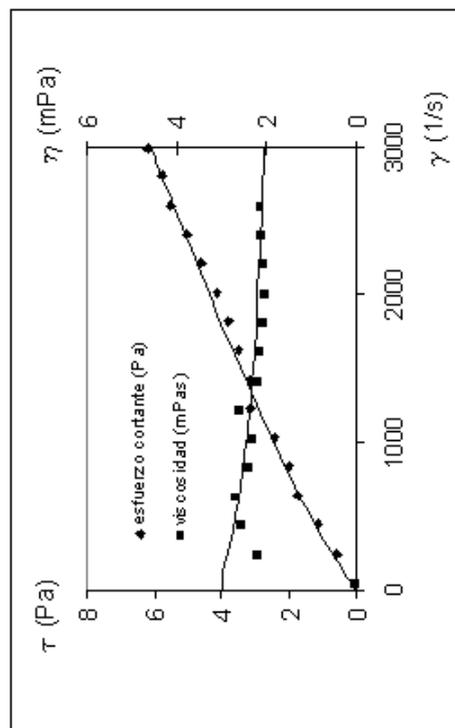
**Figura III.231.** Evolución reológica findet 1214N16 al 1% en peso y 60°C



**Figura III.232.** Evolución reológica findet 1214N16 al 3% en peso y 60°C



**Figura III.233.** Evolución reológica findet 1214N16 al 5% en peso y 60°C



**Figura III.234.** Evolución reológica findet 1214N16 al 10% en peso y 60°C

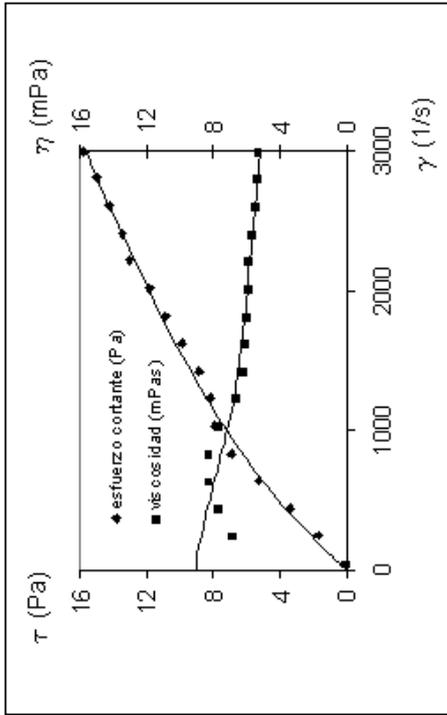


Figura III.235. Evolución reológica findet 1214N16 al 15% en peso y 60°C

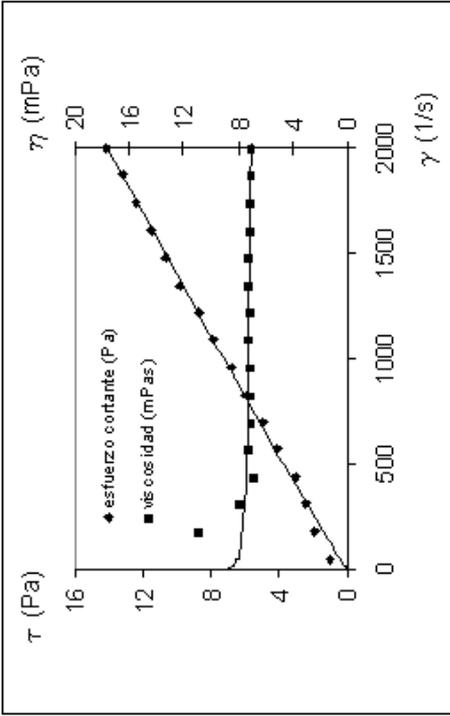


Figura III.236. Evolución reológica findet 1214N16 al 20% en peso y 60°C

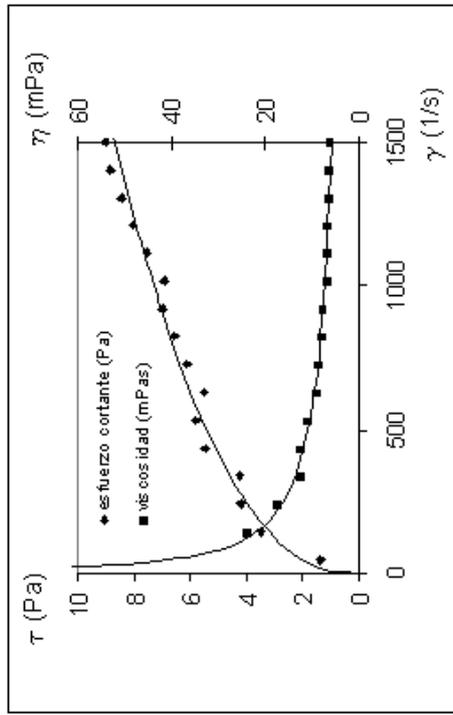


Figura III.237. Evolución reológica findet 1214N16 al 30% en peso y 60°C

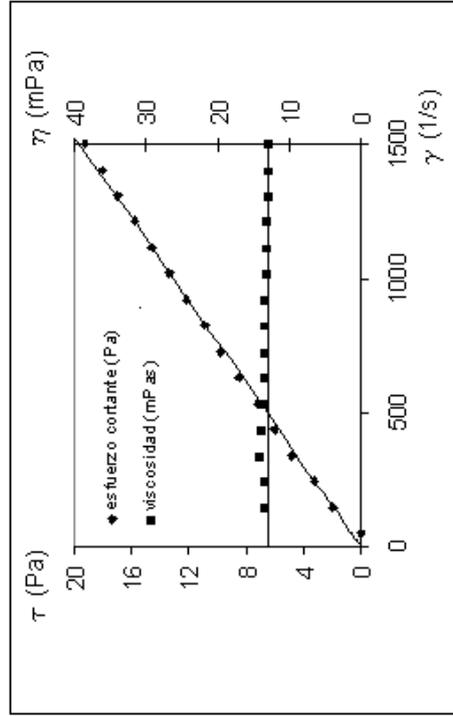
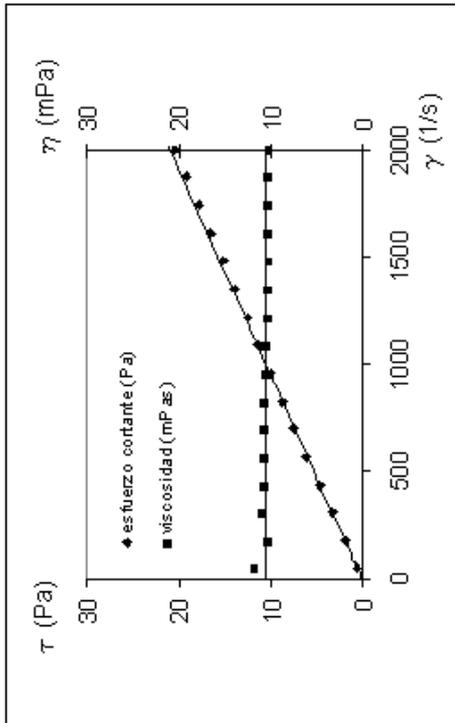


Figura III.238. Evolución reológica findet 1214N16 al 90% en peso y 60°C



**Figura III.239.** Evolución reológica findet 1214N16 al 100% en peso y 60°C

### III.2.3. Findet 1618A23

#### Temperatura 20 °C

**Tabla III.26. F1618A23** Temperatura: 20 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 20 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	0.0363	49.77	0.145	49.77	0.218
246.7	0.363	246.7	0.327	246.7	0.545	246.7	0.726
443.1	0.508	443.1	0.617	443.1	0.762	443.1	1.416
640.0	0.762	640.0	1.016	640.0	1.198	640.0	1.742
837.4	1.089	837.4	1.307	837.4	1.561	837.4	2.396
1034	1.343	1034	1.706	1034	1.851	1034	2.904
1231	1.670	1231	1.997	1231	2.432	1231	3.557
1427	1.997	1427	2.396	1427	2.722	1427	4.211
1625	2.287	1625	2.759	1625	3.085	1625	4.792
1821	2.723	1821	3.194	1821	3.449	1821	5.554
2015	3.086	2015	3.521	2015	3.739	2015	6.135
2216	3.412	2216	4.029	2216	4.211	2216	6.752
2408	3.811	2408	4.392	2408	4.610	2408	7.442
2607	4.247	2607	4.828	2607	5.082	2607	8.059
2805	4.719	2805	5.300	2805	5.518	2805	8.712
2994	5.409	2994	5.917	2994	5.844	2994	9.438

T = 20 °C			
15 %		20 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.290	49.77	0.472
246.7	1.307	246.7	3.666
443.1	2.614	443.1	6.715
640.0	3.848	640.0	9.583
837.4	5.046	837.4	12.85
1034	6.207	1034	16.23
1231	7.296	1231	20.15
1427	8.349	1427	23.78
1625	9.583	1625	27.37
1821	10.490	1821	30.46
2015	11.580	2015	33.65
2216	12.630	2216	36.55
2408	13.760	2408	39.06
2607	14.770	2607	41.31
2805	15.860	2805	43.71
2994	16.920	2994	45.19

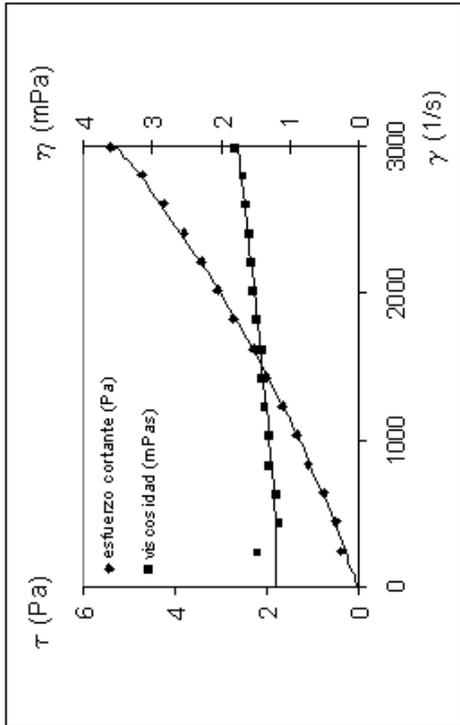


Figura III.240. Evolución reológica findet 1618A23 al 1% en peso y 20°C

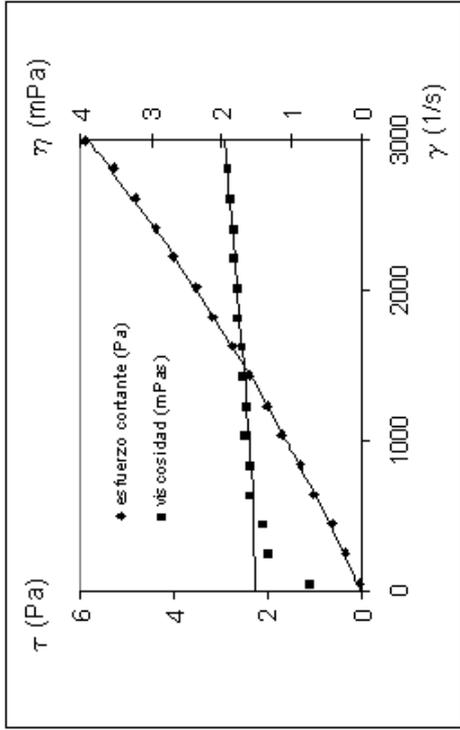


Figura III.241 Evolución reológica findet 1618A23 al 3% en peso y 20°C

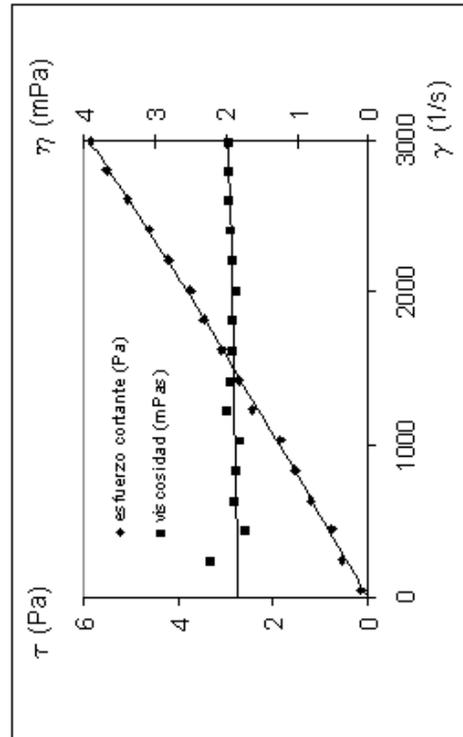


Figura III.242. Evolución reológica findet 1618A23 al 5% en peso y 20°C

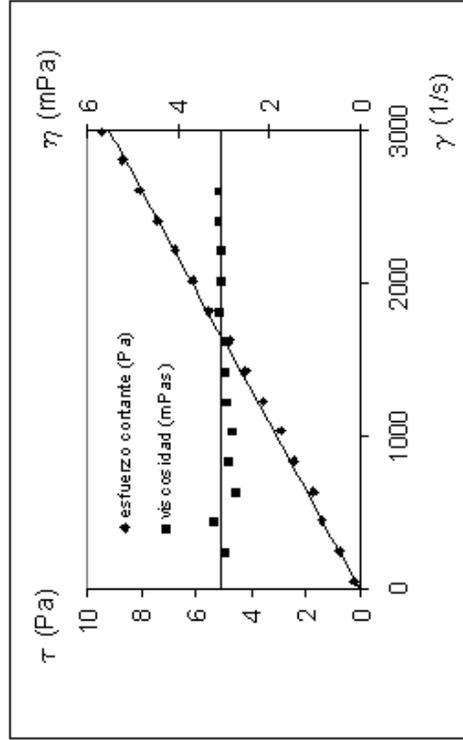


Figura III.243. Evolución reológica findet 1618A23 al 10% en peso y 20°C

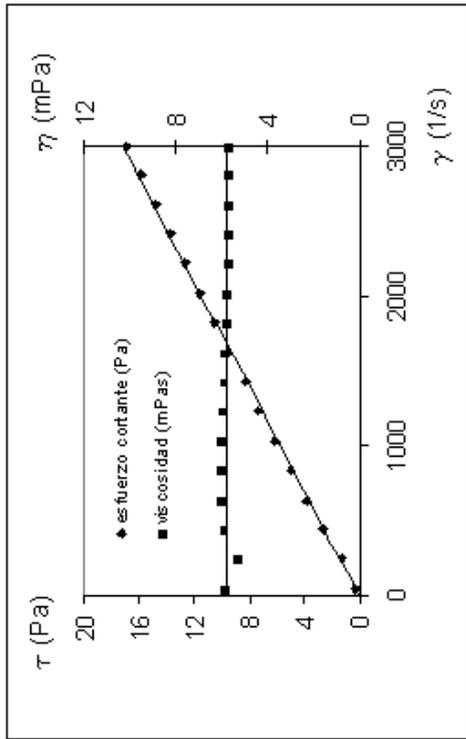


Figura III.244. Evolución reológica findet 1618A23 al 15% en peso y 20°C

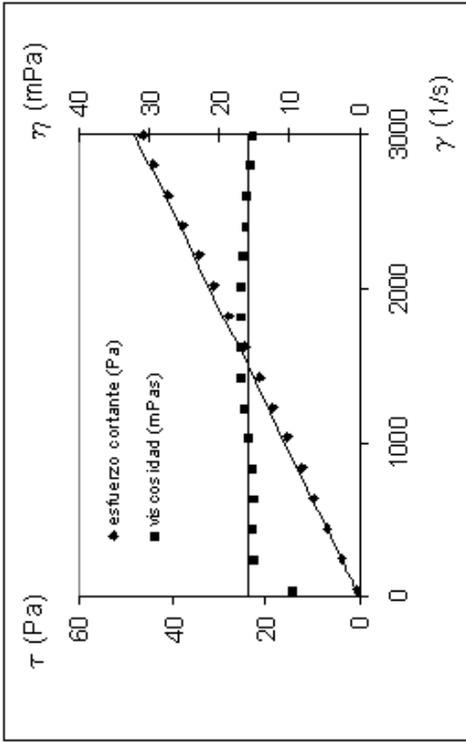


Figura III.245. Evolución reológica findet 1618A23 al 20% en peso y 20°C

**Temperatura 30 °C****Tabla III.27. F1618A23** Temperatura: 30 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 30 °C</b>							
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.145	49.77	0.073	49.77	-	49.77	0
246.7	0.327	246.7	0.363	246.7	0.254	246.7	0.508
443.1	0.436	443.1	0.545	443.1	0.581	443.1	0.944
640.0	0.726	640.0	0.835	640.0	0.835	640.0	1.379
837.4	0.908	837.4	0.980	837.4	1.089	837.4	1.815
1034	1.016	1034	1.343	1034	1.416	1034	2.287
1231	1.343	1231	1.525	1231	1.670	1231	2.723
1427	1.525	1427	1.742	1427	1.888	1427	3.086
1625	1.779	1625	2.142	1625	2.323	1625	3.703
1821	2.033	1821	2.323	1821	2.541	1821	4.102
2015	2.432	2015	2.614	2015	2.904	2015	4.574
2216	2.722	2216	3.049	2216	3.231	2216	5.082
2408	3.194	2408	3.376	2408	3.848	2408	5.554
2607	3.557	2607	3.775	2607	4.211	2607	6.098
2805	3.993	2805	4.283	2805	4.719	2805	6.425
2994	4.320	2994	4.719	2994	5.300	2994	6.897

<b>T = 30 °C</b>			
<b>15 %</b>		<b>20 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.327	49.77	0.581
246.7	0.944	246.7	2.505
443.1	1.960	443.1	4.501
640.0	2.868	640.0	6.244
837.4	3.594	837.4	8.131
1034	4.429	1034	10.02
1231	5.409	1231	11.94
1427	6.207	1427	13.72
1625	7.042	1625	15.75
1821	7.877	1821	17.75
2015	8.676	2015	19.67
2216	9.438	2216	21.67
2408	10.45	2408	23.38
2607	11.18	2607	25.48
2805	11.98	2805	27.55
2994	12.74	2994	29.44

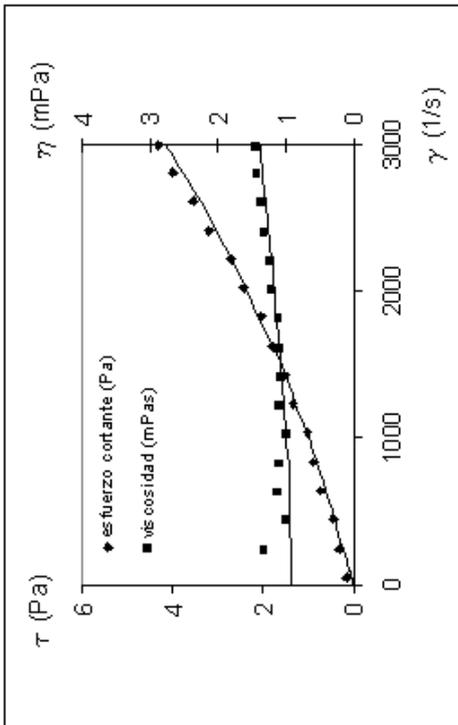


Figura III.246. Evolución reológica findet 1618A23 al 1% en peso y 30°C

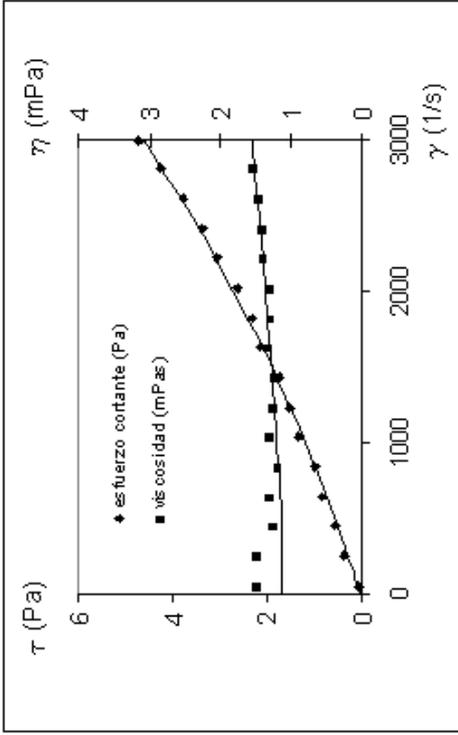


Figura III.247 Evolución reológica findet 1618A23 al 3% en peso y 30°C

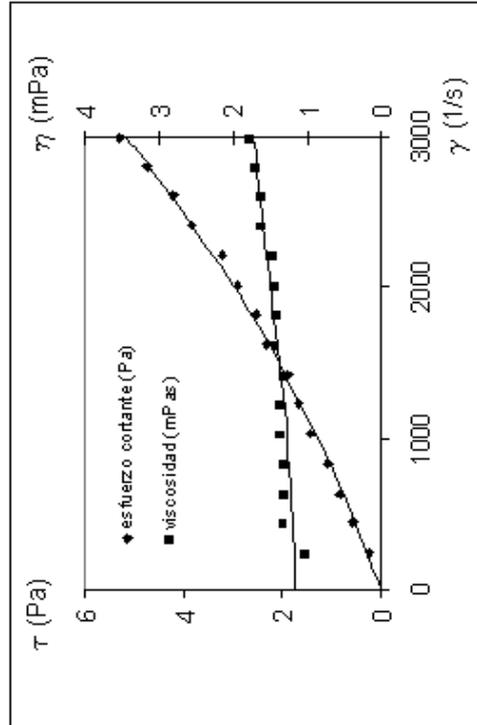


Figura III.248. Evolución reológica Findet 1618A23 al 5% en peso y 30°C

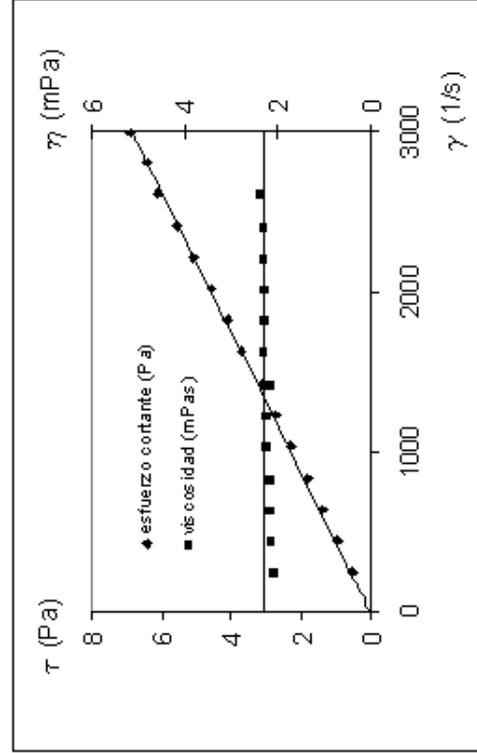


Figura III.249. Evolución reológica Findet 1618A23 al 10% en peso y 30°C

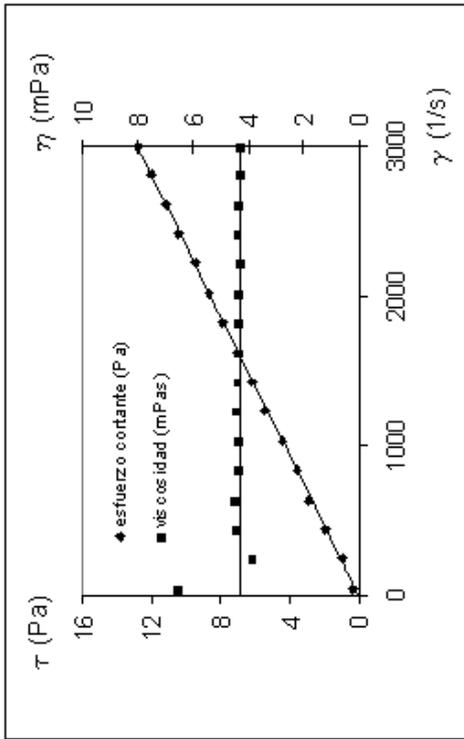


Figura III.250. Evolución reológica Findet 1618A23 al 15% en peso y 30°C

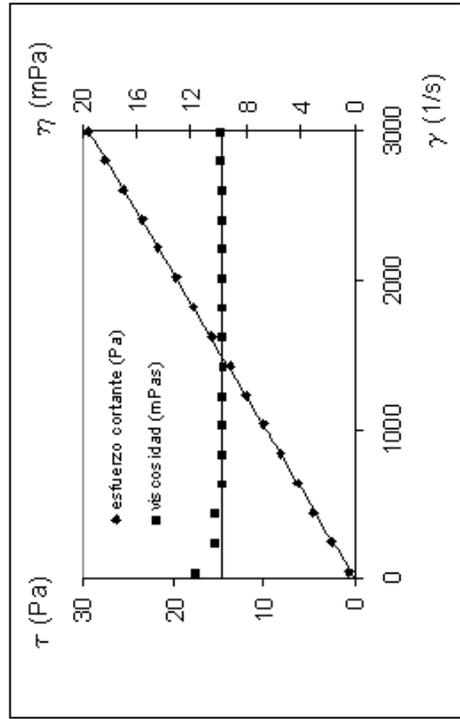


Figura III.251. Evolución reológica Findet 1618A23 al 20% en peso y 30°C

## Temperatura 40 °C

**Tabla III.28. F1618A23** Temperatura: 40 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 40 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.036	49.77	-	49.77	-	49.77	0.073
246.7	0.145	246.7	0.218	246.7	0.218	246.7	0.363
443.1	0.254	443.1	0.508	443.1	0.472	443.1	0.908
640.0	0.399	640.0	0.617	640.0	0.690	640.0	1.234
837.4	0.617	837.4	0.762	837.4	0.799	837.4	1.742
1034	0.690	1034	0.908	1034	1.089	1034	2.069
1231	0.944	1231	1.234	1231	1.307	1231	2.614
1427	1.053	1427	1.307	1427	1.525	1427	3.231
1625	1.416	1625	1.561	1625	1.779	1625	3.485
1821	1.706	1821	1.815	1821	2.033	1821	4.066
2015	2.105	2015	2.214	2015	2.323	2015	4.356
2216	2.287	2216	2.541	2216	2.722	2216	4.973
2408	2.722	2408	2.940	2408	3.086	2408	5.409
2607	2.977	2607	3.340	2607	3.557	2607	5.881
2805	3.412	2805	3.775	2805	3.920	2805	6.389
2994	3.848	2994	4.211	2994	4.465	2994	6.861

T = 40 °C							
15 %		20 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.254	49.77	0.399	24.89	3.122	49.77	3.013
246.7	0.980	246.7	1.779	49.77	6.425	113.1	7.187
443.1	1.997	443.1	3.340	75.20	9.438	176.9	11.11
640.0	2.831	640.0	4.719	100.1	12.31	240.2	14.92
837.4	3.848	837.4	5.990	125.0	15.32	303.5	18.51
1034	4.755	1034	7.369	149.9	17.64	366.8	22.03
1231	5.590	1231	8.494	174.7	20.44	430.6	25.56
1427	6.570	1427	10.02	200.2	23.30	493.4	28.93
1625	7.441	1625	11.72	225.0	25.77	556.7	32.56
1821	8.385	1821	13.90	249.9	28.28	620.0	36.08
2015	9.365	2015	16.37	274.8	31.00	683.3	39.46
2216	10.35	2216	19.02	300.2	33.69	747.1	42.87
2408	11.14	2408	22.11	325.1	36.26	809.9	46.32
2607	12.05	2607	25.63	350.0	38.99	873.7	49.77
2805	12.81	2805	29.51	374.9	41.56	936.4	53.14
2994	13.83	2994	33.03	399.2	44.10	999.7	56.70

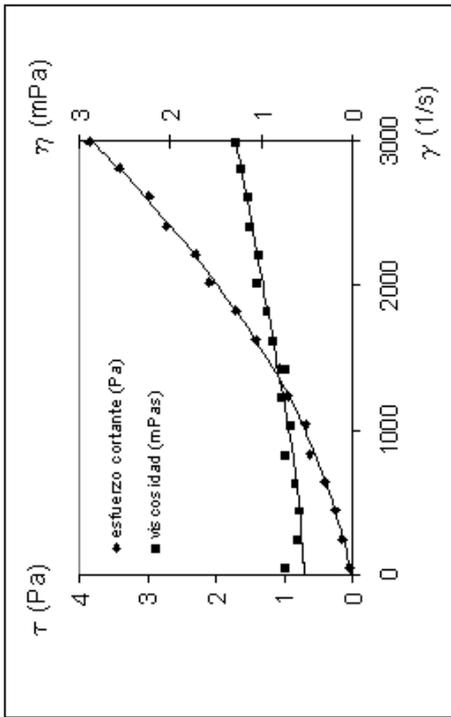


Figura III.252. Evolución reológica Findet 1618A23 al 1% en peso y 40°C

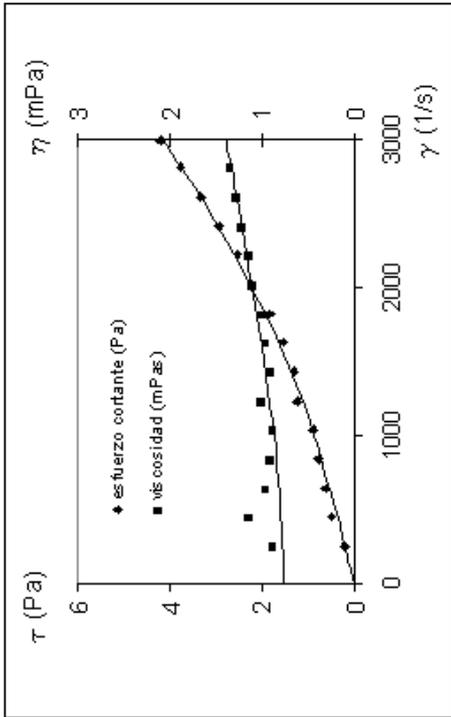


Figura III.253 Evolución reológica Findet 1618A23 al 3% en peso y 40°C

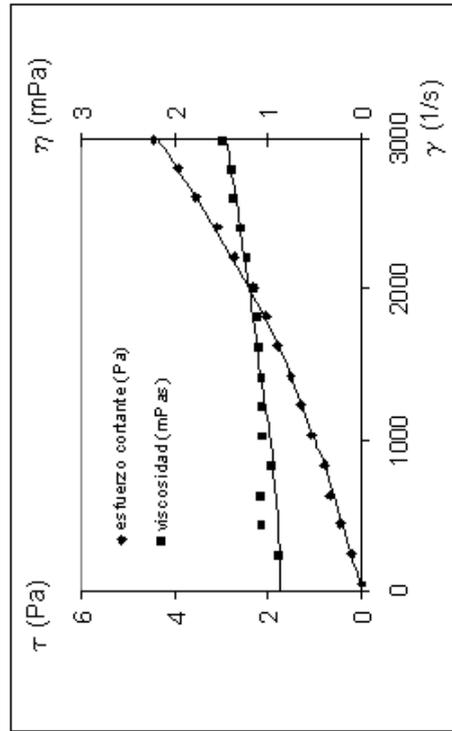


Figura III.254. Evolución reológica findet 1618A23 al 5% en peso y 40°C

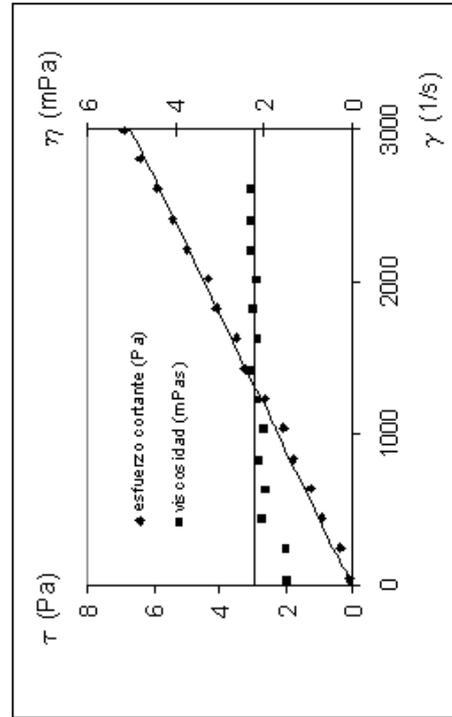


Figura III.2.55. Evolución reológica findet 1618A23 al 10% en peso y 40°C

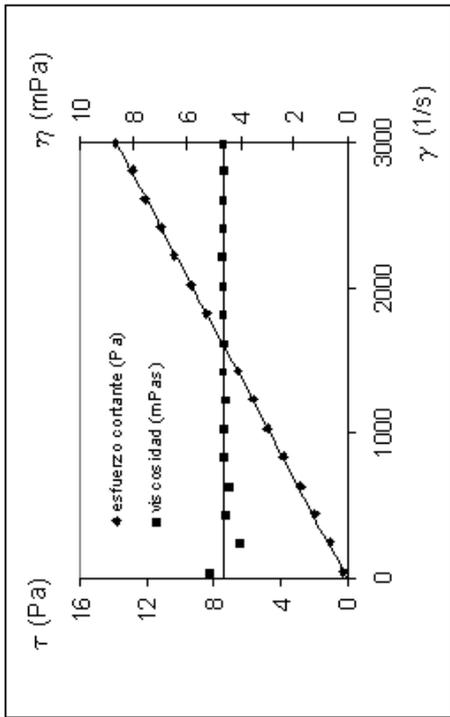


Figura III.256. Evolución reológica findet 1618A23 al 15% en peso y 40°C

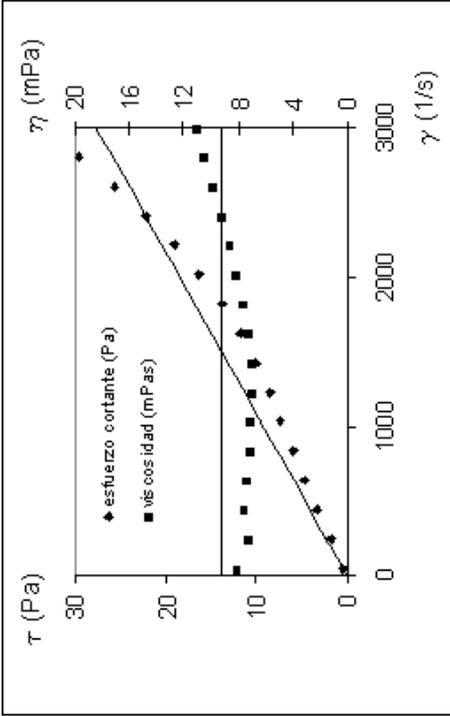


Figura III.257. Evolución reológica findet 1618A23 al 20% en peso y 40°C

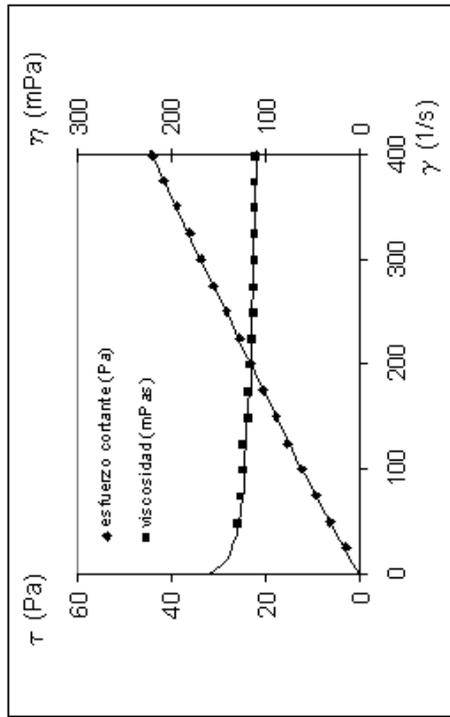


Figura III.258 Evolución reológica findet 1618A23 al 90% en peso y 40°C

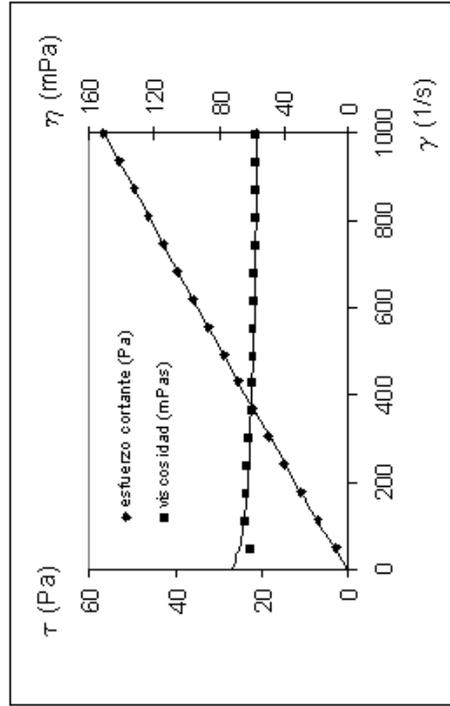


Figura III.259. Evolución reológica findet 1618A23 al 100% en peso y 40°C

**Temperatura 50 °C**

**Tabla III.29. F1618A23** Temperatura: 50 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 50 °C</b>							
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	-	49.77	0.109	49.77	0.254	49.77	0.036
246.7	0.182	246.7	0.109	246.7	0.327	246.7	1.089
443.1	0.290	443.1	0.363	443.1	0.690	443.1	2.323
640.0	0.399	640.0	0.545	640.0	0.762	640.0	3.666
837.4	0.617	837.4	0.690	837.4	1.234	837.4	4.828
1034	0.690	1034	0.871	1034	1.416	1034	6.171
1231	0.835	1231	1.016	1231	1.779	1231	7.369
1427	1.162	1427	1.343	1427	1.960	1427	8.676
1625	1.379	1625	1.561	1625	2.323	1625	9.983
1821	1.670	1821	1.851	1821	2.577	1821	10.96
2015	1.888	2015	2.323	2015	2.977	2015	12.30
2216	2.142	2216	2.650	2216	3.340	2216	13.50
2408	2.468	2408	2.940	2408	3.739	2408	14.52
2607	2.723	2607	3.340	2607	4.247	2607	15.54
2805	3.013	2805	3.812	2805	4.683	2805	16.84
2994	3.485	2994	4.174	2994	5.336	2994	17.97

<b>T = 50 °C</b>							
<b>15 %</b>		<b>20 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.653	49.77	3.485	49.77	4.283	49.77	2.759
246.7	4.283	113.1	7.550	86.56	6.679	146.6	7.514
443.1	8.022	176.9	12.63	123.3	8.966	243.4	11.33
640.0	12.12	240.2	16.63	160.1	11.11	339.7	15.03
837.4	15.97	303.5	20.33	196.9	13.39	436.6	18.77
1034	19.60	366.8	25.16	233.2	15.25	533.4	22.25
1231	23.70	430.6	29.87	270.0	17.13	630.2	25.70
1427	27.70	493.4	34.19	306.7	19.09	726.5	29.15
1625	31.44	556.7	38.55	343.5	21.27	823.9	32.78
1821	35.36	620.0	42.54	379.2	23.16	920.8	36.08
2015	39.57	683.3	46.10	416.6	25.16	1017	39.57
2216	43.20	747.1	51.29	453.3	27.12	1113	43.12
2408	46.50	809.9	54.89	490.1	29.11	1211	46.46
2607	50.60	873.7	58.55	526.9	30.96	1306	49.91
2805	54.12	936.4	62.54	563.2	33.07	1402	53.43
2994	57.21	999.7	66.25	599.9	35.03	1501	57.10

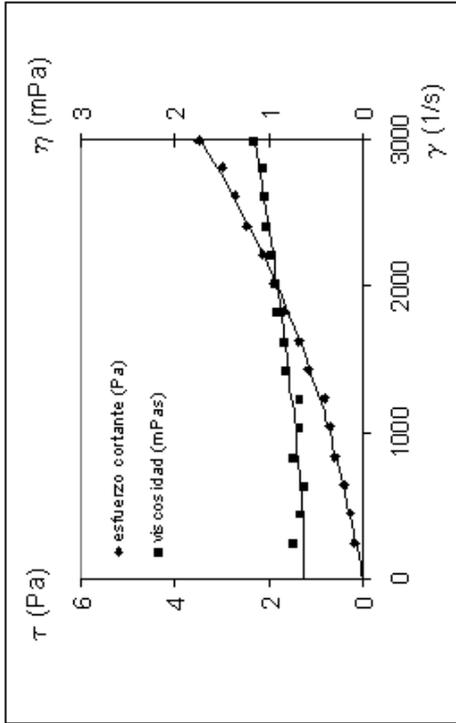


Figura III.260. Evolución reológica findet 1618A23 al 1% en peso y 50°C

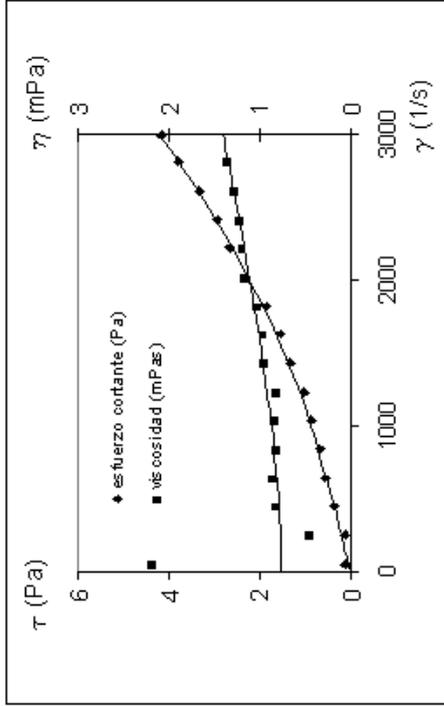


Figura III.261 Evolución reológica findet 1618A23 al 3% en peso y 50°C

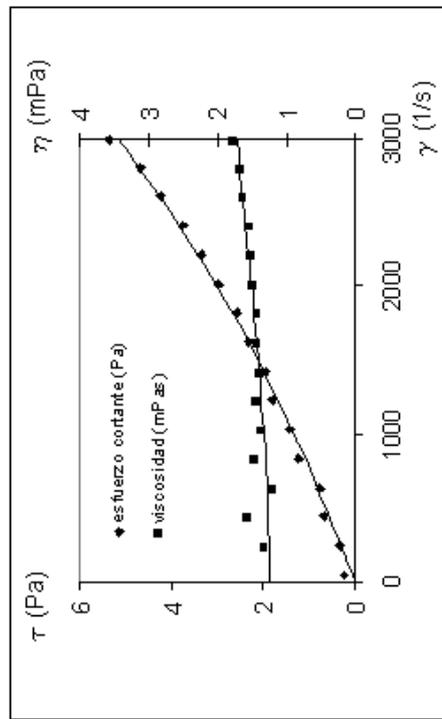


Figura III.262. Evolución reológica findet 1618A23 al 5% en peso y 50°C

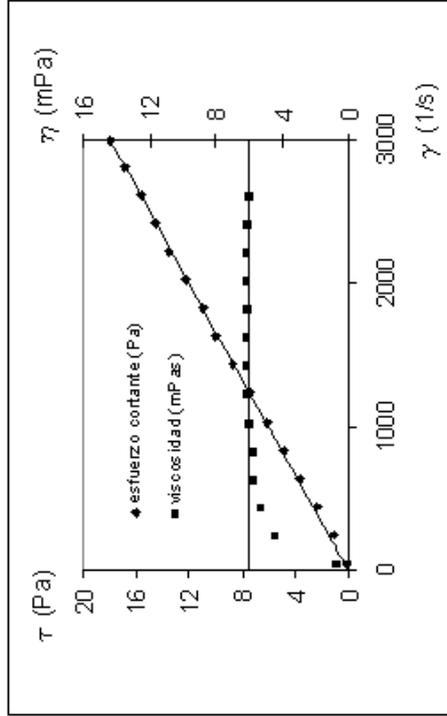


Figura III.263. Evolución reológica findet 1618A23 al 10% en peso y 50°C

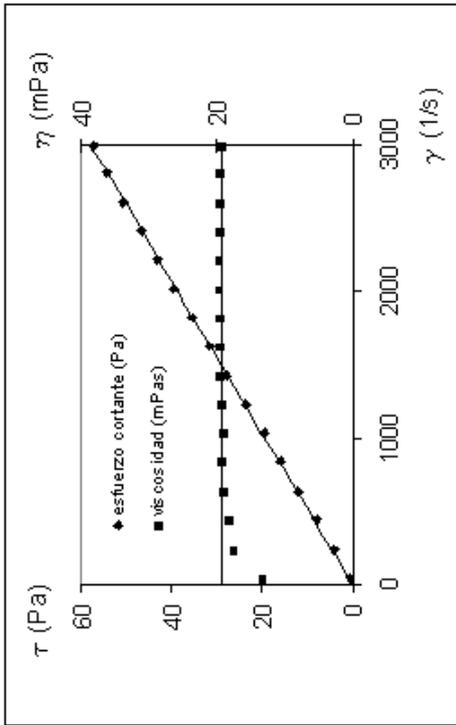


Figura III.264. Evolución reológica findet 1618A23 al 15% en peso y 50°C

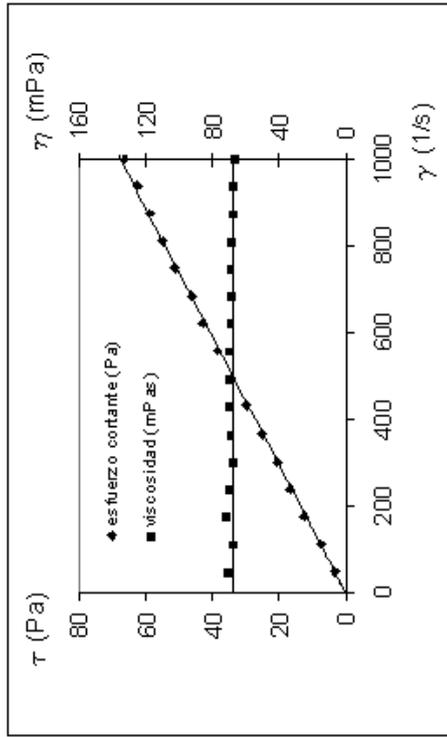


Figura III.265. Evolución reológica findet 1618A23 al 20% en peso y 50°C

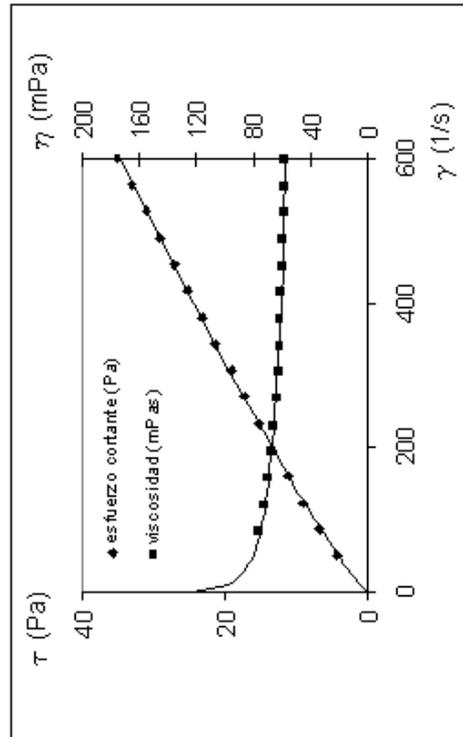


Figura III.266. Evolución reológica findet 1618A23 al 90% en peso y 50°C

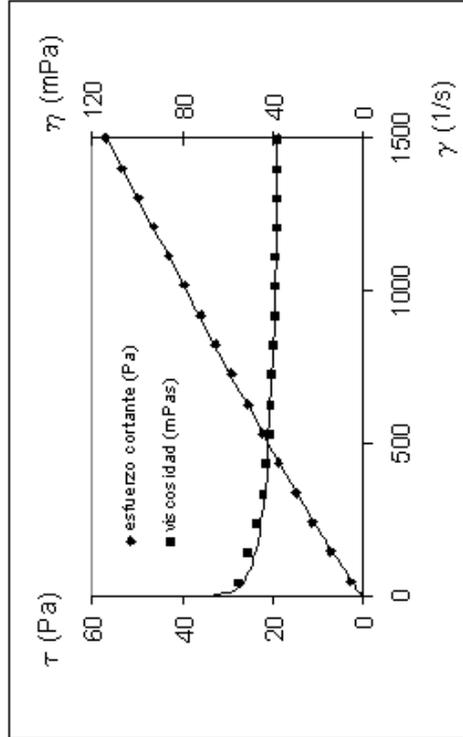


Figura III.267. Evolución reológica findet 1618A23 al 100% en peso y 50°C

## Temperatura 60 °C

**Tabla III.30. F1618A23** Temperatura: 60 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 60 °C							
1 %		3 %		5 %		10 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.000	49.77	0	49.77	0	49.77	2.795
246.7	0.109	246.7	0.399	246.7	0.581	146.6	7.623
443.1	0.290	443.1	0.762	443.1	1.234	243.4	12.02
640.0	0.327	640.0	1.053	640.0	1.997	339.7	16.37
837.4	0.653	837.4	1.416	837.4	2.722	436.6	20.36
1034	0.617	1034	1.815	1034	3.303	533.4	24.50
1231	0.799	1231	2.214	1231	4.029	630.2	28.46
1427	1.162	1427	2.614	1427	4.719	726.5	31.98
1625	1.379	1625	2.940	1625	5.300	823.9	35.76
1821	1.597	1821	3.303	1821	6.062	920.8	39.10
2015	1.851	2015	3.666	2015	6.570	1017	42.43
2216	2.142	2216	4.102	2216	7.369	1113	45.67
2408	2.505	2408	4.538	2408	7.950	1211	48.61
2607	2.759	2607	4.937	2607	8.639	1306	51.70
2805	3.231	2805	5.300	2805	9.293	1402	54.30
2994	3.449	2994	5.844	2994	9.910	1501	57.43

T = 60 °C							
15 %		20 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
24.89	4.211	15.15	9.22	15.15	9.22	49.77	1.525
49.77	9.039	22.18	13.98	22.18	13.98	166.6	5.155
75.20	12.67	29.75	17.39	29.75	17.39	283.5	8.676
100.1	15.97	36.79	21.16	36.79	21.16	399.2	11.72
125.0	20.15	44.36	25.52	44.36	25.52	516.6	14.88
149.9	23.92	51.93	29.08	51.93	29.08	633.5	17.86
174.7	27.22	58.97	34.19	58.97	34.19	749.3	20.73
200.2	31.07	66.54	37.97	66.54	37.97	866.7	23.70
225.0	34.74	73.57	42.29	73.57	42.29	983.5	26.57
249.9	38.26	81.15	46.17	81.15	46.17	1100	29.69
274.8	41.71	88.18	49.73	88.18	49.73	1218	32.60
300.2	45.30	95.75	54.70	95.75	54.70	1335	35.57
325.1	48.61	102.8	57.86	102.8	57.86	1448	38.48
350.0	51.73	110.4	61.93	110.4	61.93	1568	41.49
374.9	55.39	117.9	65.96	117.9	65.96	1683	44.29
399.2	58.48	125.0	70.06	125.0	70.06	1801	47.37

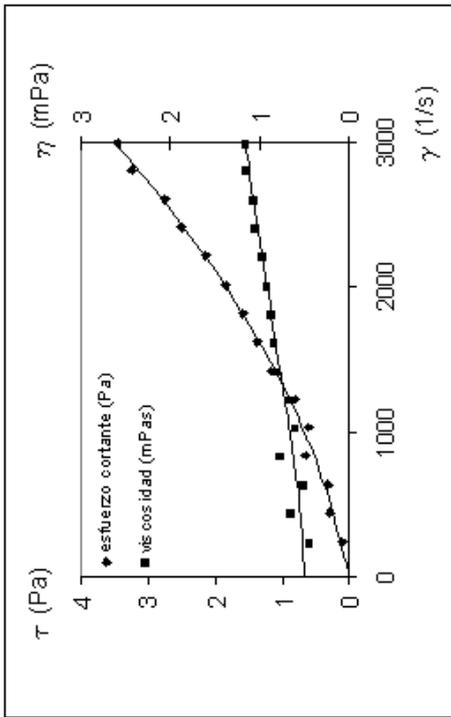


Figura III.268. Evolución reológica findet 1618A23 al 1% en peso y 60°C

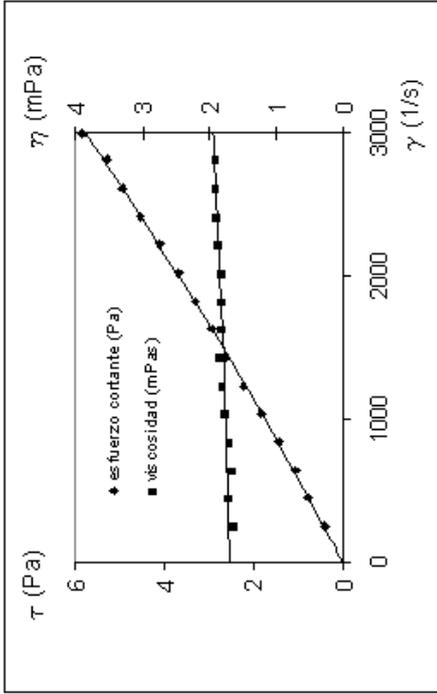


Figura III.269 Evolución reológica findet 1618A23 al 3% en peso y 60°C

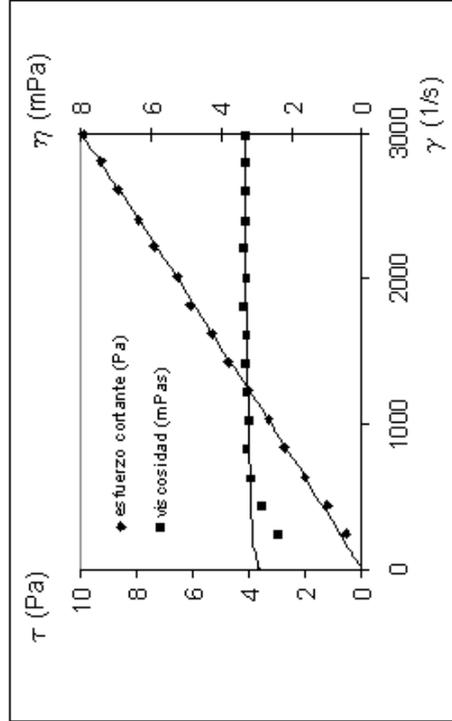


Figura III.270. Evolución reológica findet 1618A23 al 5% en peso y 60°C

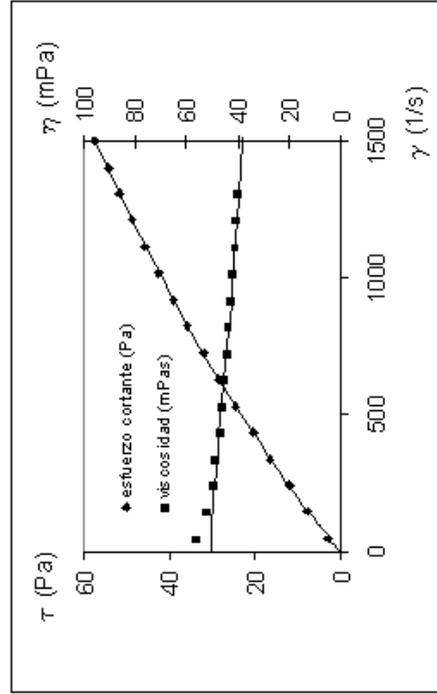


Figura III.271. Evolución reológica findet 1618A23 al 10% en peso y 60°C

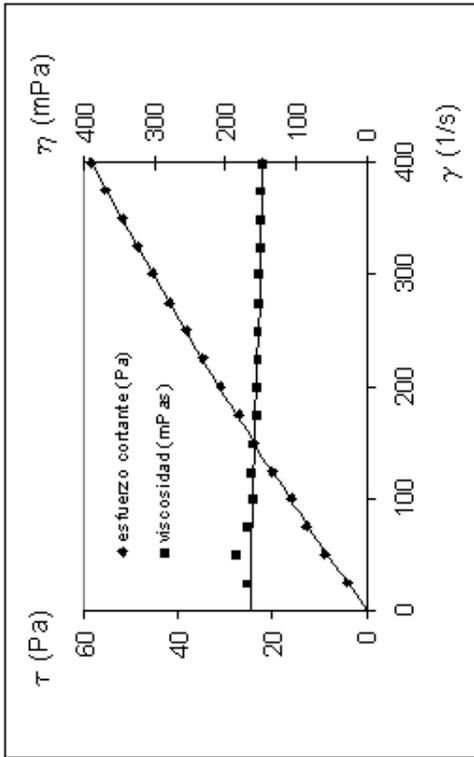


Figura III.272. Evolución reológica findet 1618A23 al 15% en peso y 60°C

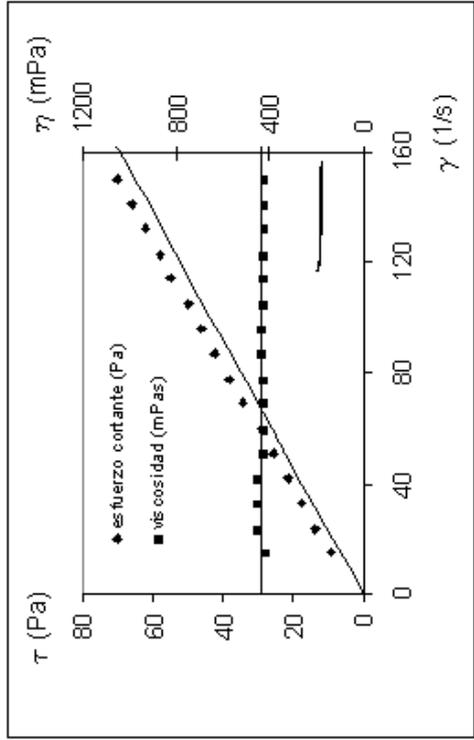


Figura III.273. Evolución reológica findet 1618A23 al 20% en peso y 60°C

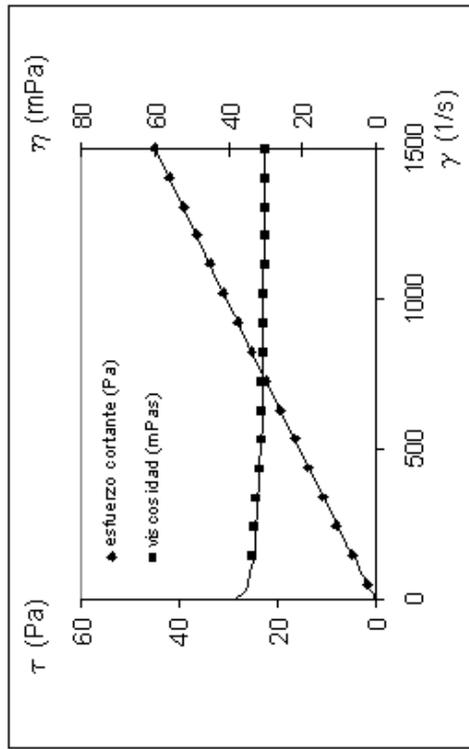


Figura III.274. Evolución reológica findet 1618A23 al 90% en peso y 60°C

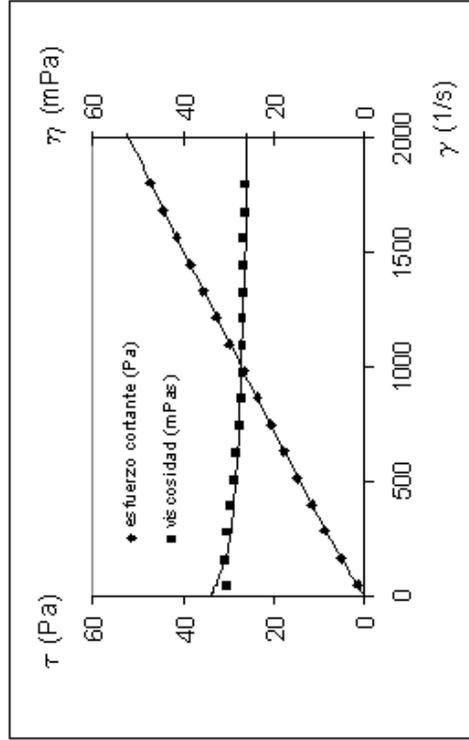


Figura III.275. Evolución reológica findet 1618A23 al 100% en peso y 60°C

**III.2.4. Findet 1018**

**Temperatura 20 °C**

**Tabla III.31. F1018.** Temperatura: 20 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 20 °C									
1 %		3 %		5 %		10 %		15 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.182	49.77	-	49.77	0.109	49.77	-	49.77	0.290
246.7	0.508	246.7	0.218	246.7	0.436	246.7	0.581	246.7	1.488
443.1	0.617	443.1	0.690	443.1	0.871	443.1	1.198	443.1	2.831
640.0	0.980	640.0	0.871	640.0	1.198	640.0	1.924	640.0	4.102
837.4	1.271	837.4	1.198	837.4	1.561	837.4	2.432	837.4	5.481
1034	1.525	1034	1.525	1034	1.888	1034	2.977	1034	6.752
1231	1.851	1231	2.069	1231	2.323	1231	3.775	1231	7.877
1427	2.033	1427	2.359	1427	2.795	1427	4.392	1427	9.075
1625	2.432	1625	2.541	1625	3.303	1625	5.155	1625	10.16
1821	2.831	1821	3.013	1821	3.775	1821	5.663	1821	11.29
2015	3.049	2015	3.303	2015	4.138	2015	6.352	2015	12.41
2216	3.485	2216	3.739	2216	4.646	2216	6.970	2216	13.69
2408	3.811	2408	4.029	2408	4.973	2408	7.442	2408	14.59
2607	4.356	2607	4.538	2607	5.409	2607	8.167	2607	15.72
2805	4.792	2805	5.046	2805	5.881	2805	8.821	2805	16.95
2994	5.481	2994	5.518	2994	6.316	2994	9.547	2994	17.82

T = 20 °C									
20 %		30 %		40 %		50 %		60 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.363	49.77	3.194	24.89	3.267	24.89	3.630	4.646	24.89
246.7	3.267	113.1	7.659	46.52	7.333	46.52	7.006	8.531	49.77
443.1	6.098	176.9	11.51	68.16	10.78	68.16	11.69	12.16	75.20
640.0	8.530	240.2	14.99	89.80	14.23	89.80	14.59	15.25	100.1
837.4	11.07	303.5	18.73	111.4	17.35	111.4	18.22	19.35	125.0
1034	13.36	366.8	22.32	133.1	20.58	133.1	21.02	22.03	149.9
1231	15.61	430.6	26.06	155.3	23.99	155.3	25.37	25.41	174.7
1427	17.86	493.4	29.73	176.9	27.26	176.9	28.97	29.00	200.2
1625	20.18	556.7	33.25	198.5	30.75	198.5	32.34	31.87	225.0
1821	22.65	620.0	37.03	220.2	34.19	220.2	35.72	35.03	249.9
2015	24.79	683.3	40.58	241.8	37.50	241.8	38.95	37.90	274.8
2216	27.12	747.1	44.21	263.5	40.80	263.5	42.40	41.09	300.2
2408	29.44	809.9	47.77	285.1	44.25	285.1	45.85	44.32	325.1
2607	31.73	873.7	51.51	306.7	47.48	306.7	49.26	47.34	350.0
2805	34.05	936.4	55.03	328.4	50.75	328.4	52.67	50.42	374.9
2994	36.30	999.7	58.59	350.0	54.09	350.0	56.12	53.54	399.2

<b>T = 20 °C</b>							
<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
24.89	3.194	49.77	4.719	49.77	3.194	49.77	2.723
49.77	5.409	86.56	7.950	86.56	5.699	100.1	5.626
75.20	9.002	123.3	11.47	123.3	8.313	149.9	8.422
100.1	11.54	160.1	14.59	160.1	11.07	200.2	10.38
125.0	13.21	196.9	17.93	196.9	13.36	249.9	12.81
149.9	16.33	233.2	20.62	233.2	15.75	300.2	15.25
174.7	18.40	270.0	23.96	270.0	18.22	350.0	17.68
200.2	21.27	306.7	27.12	306.7	20.51	399.2	19.89
225.0	23.81	343.5	30.13	343.5	23.09	450.1	22.18
249.9	26.32	379.2	33.29	379.2	25.37	499.9	24.58
274.8	28.64	416.6	36.45	416.6	27.73	550.2	26.72
300.2	31.22	453.3	39.57	453.3	30.38	599.9	29.04
325.1	33.69	490.1	42.69	490.1	32.71	650.3	31.44
350.0	36.05	526.9	45.70	526.9	35.25	699.5	33.80
374.9	38.62	563.2	48.75	563.2	37.53	749.3	36.08
399.2	40.87	599.9	51.91	599.9	39.89	800.1	38.44

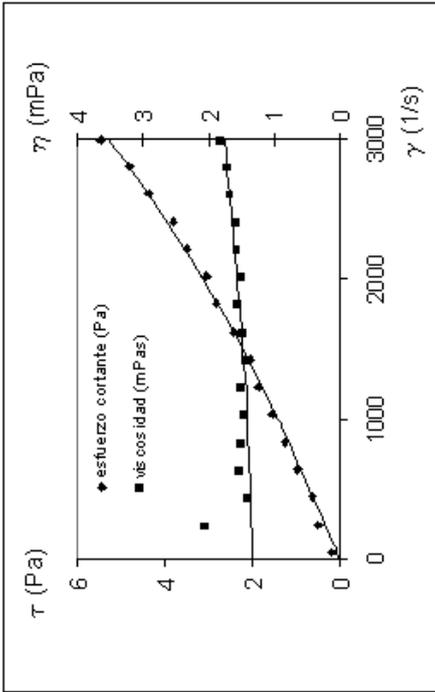


Figura III.276. Evolución reológica findet 1018 al 1% en peso y 20°C

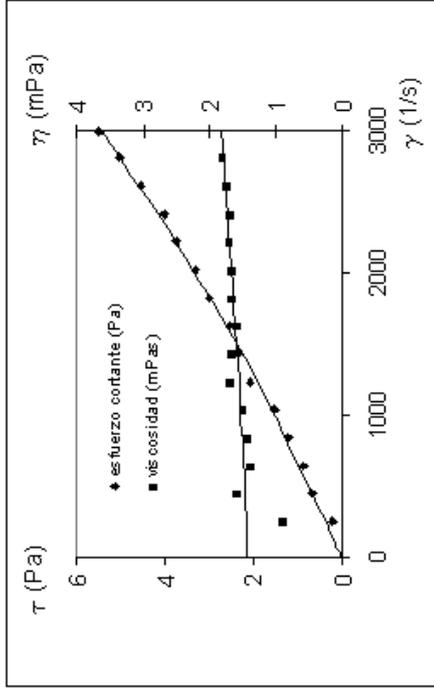


Figura III.277. Evolución reológica findet 1018 al 3% en peso y 20°C

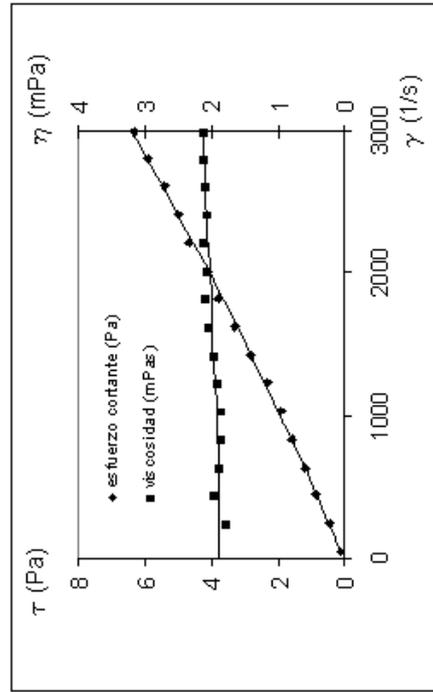


Figura III.278. Evolución reológica findet 1018 al 5% en peso y 20°C

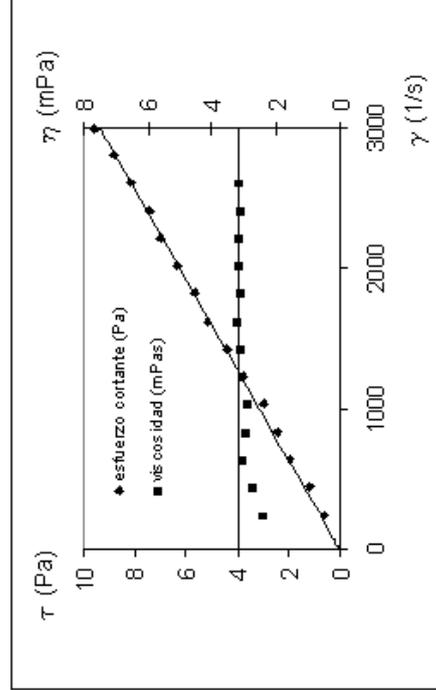


Figura III.279. Evolución reológica findet 1018 al 10% en peso y 20°C

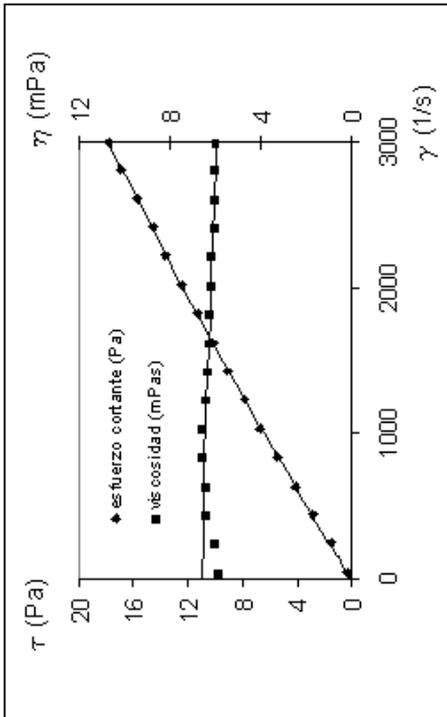


Figura III.280. Evolución reológica findet 1018 al 15% en peso y 20°C

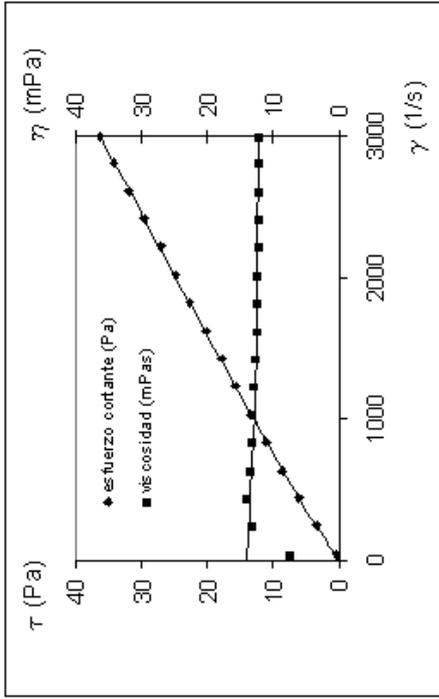


Figura III.281. Evolución reológica findet 1018 al 20% en peso y 20°C

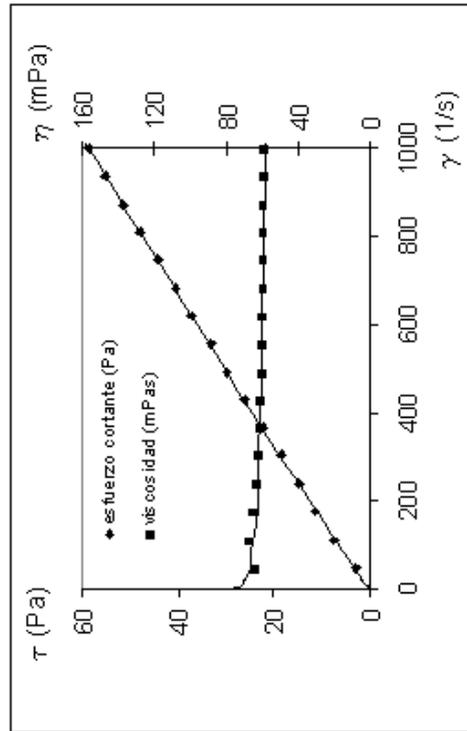


Figura III.282. Evolución reológica findet 1018 al 30% en peso y 20°C

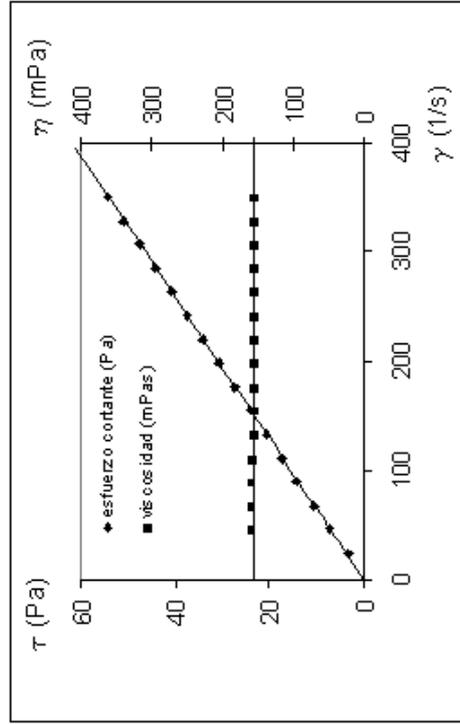


Figura III.283. Evolución reológica findet 1018 al 40% en peso y 20°C

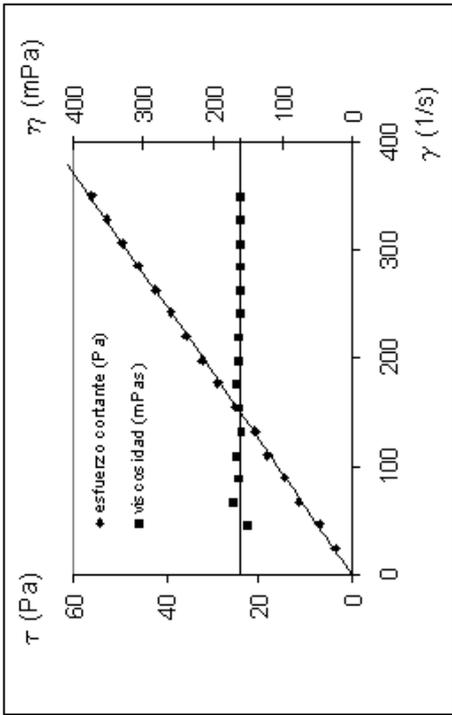


Figura III.284. Evolución reológica findet 1018 al 50% en peso y 20°C

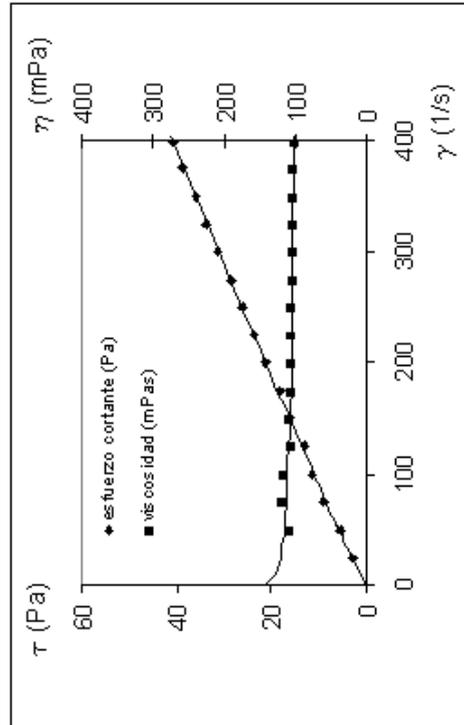


Figura III.286. Evolución reológica findet 1018 al 70% en peso y 20°C

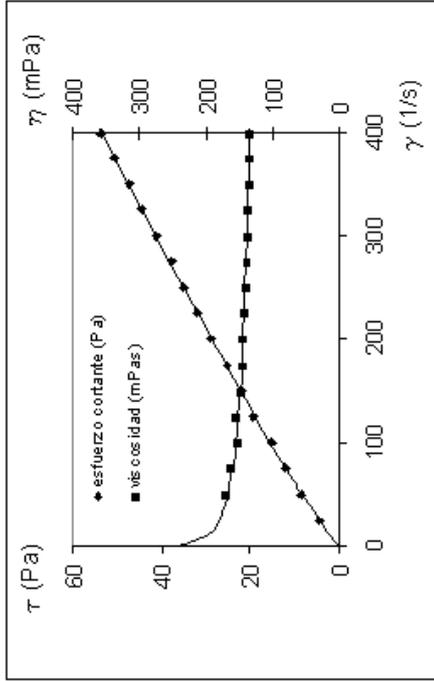


Figura III.285. Evolución reológica findet 1018 al 60% en peso y 20°C

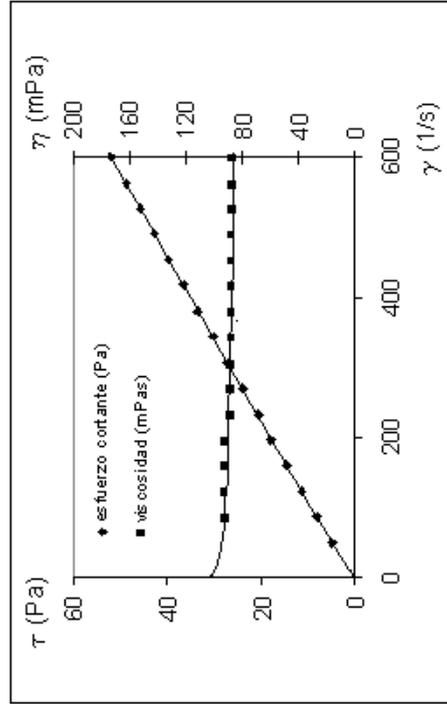


Figura III.287. Evolución reológica findet 1018 al 80% en peso y 20°C

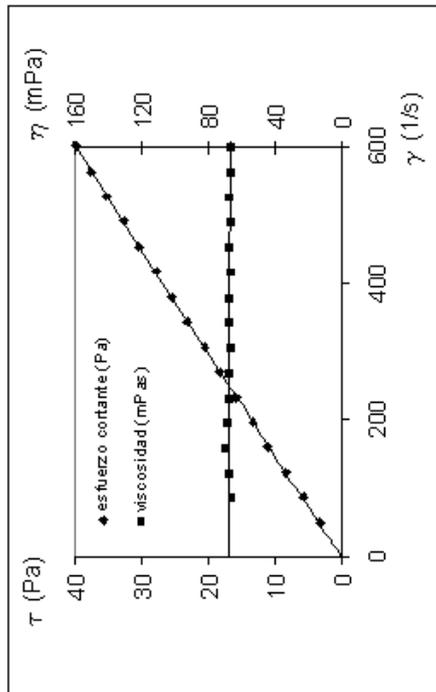


Figura III.288. Evolución reológica findet 1018 al 90% en peso y 20°C

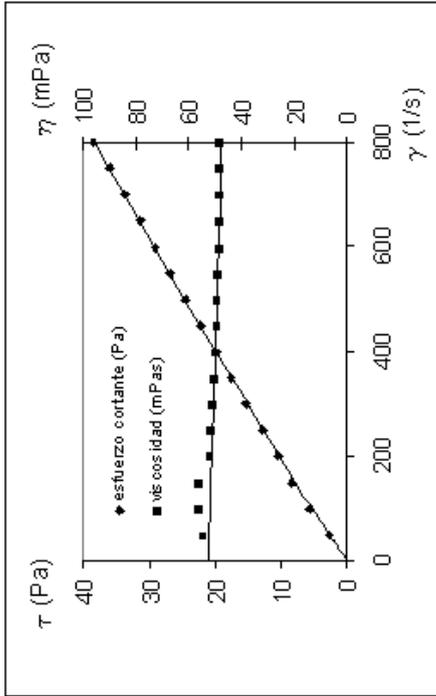


Figura III.289. Evolución reológica findet 1018 al 100% en peso y 20°C

## Temperatura 30 °C

Tabla III.32.- Findet 1018. Temperatura: 30 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 30 °C									
1 %		3 %		5 %		10 %		15 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	-	49.77	-	49.77	0.363	49.77	0.182	49.77	0.254
246.7	0.182	246.7	0.145	246.7	0.617	246.7	0.690	260.2	1.670
443.1	0.399	443.1	0.327	443.1	0.871	443.1	1.343	470.1	3.303
640.0	0.472	640.0	0.690	640.0	1.343	640.0	2.142	679.5	4.755
837.4	0.835	837.4	0.980	837.4	1.706	837.4	2.686	889.9	6.244
1034	0.944	1034	1.270	1034	1.960	1034	3.412	1100	7.696
1231	1.307	1231	1.525	1231	2.396	1231	4.102	1311	9.111
1427	1.452	1427	1.779	1427	2.795	1427	4.683	1521	10.38
1625	1.779	1625	2.105	1625	3.158	1625	5.372	1731	11.72
1821	1.960	1821	2.396	1821	3.485	1821	6.062	1938	13.14
2015	2.287	2015	2.723	2015	3.848	2015	6.607	2151	14.48
2216	2.650	2216	3.049	2216	4.174	2216	7.514	2357	15.75
2408	3.086	2408	3.449	2408	4.646	2408	8.022	2566	17.24
2607	3.303	2607	3.811	2607	5.118	2607	8.567	2781	18.48
2805	3.957	2805	4.465	2805	5.735	2805	9.257	2994	20.00
2994	4.283	2994	4.828	2994	0.363	2994	9.946		

T = 30 °C									
20 %		30 %		40 %		50 %		60 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	1.162	49.77	2.323	49.77	3.920	49.77	3.848	49.77	3.739
246.7	4.174	146.6	6.425	73.57	5.046	86.56	7.224	86.56	6.026
443.1	6.824	243.4	10.42	96.84	7.187	123.3	9.511	123.3	8.458
640.0	9.474	339.7	14.30	120.1	8.676	160.1	11.91	160.1	11.29
837.4	11.87	436.6	18.08	143.4	9.765	196.9	14.67	196.9	13.25
1034	14.41	533.4	21.89	166.6	11.58	233.2	16.92	233.2	15.46
1231	17.02	630.2	25.52	189.9	12.89	270.0	19.42	270.0	17.64
1427	19.13	726.5	29.26	213.1	14.52	306.7	21.93	306.7	19.93
1625	21.78	823.9	33.00	236.4	16.01	343.5	24.58	343.5	22.11
1821	24.28	920.8	36.84	260.2	17.57	379.2	26.83	379.2	24.25
2015	26.64	1017	40.51	283.5	18.95	416.6	29.40	416.6	26.39
2216	29.19	1113	44.25	306.7	20.58	453.3	31.84	453.3	28.57
2408	31.58	1211	48.10	330.0	21.82	490.1	34.27	490.1	30.67
2607	34.05	1306	51.65	353.8	23.34	526.9	36.88	526.9	33.11
2805	36.55	1402	55.39	377.1	24.58	563.2	39.31	563.2	35.03
2994	38.88	1501	58.95	399.2	26.14	599.9	41.78	599.9	37.28

T = 30 °C							
70 %		80 %		90 %		100 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	2.940	49.77	2.940	49.77	2.105	49.77	1.670
86.56	5.445	113.1	6.570	113.1	4.864	146.6	4.901
123.3	7.696	176.9	9.692	176.9	7.732	243.4	8.240
160.1	10.02	240.2	12.45	240.2	10.45	339.7	11.00
196.9	11.58	303.5	15.61	303.5	12.89	436.6	13.87
233.2	13.58	366.8	18.66	366.8	15.39	533.4	16.77
270.0	15.61	430.6	21.63	430.6	17.90	630.2	19.60
306.7	17.50	493.4	24.43	493.4	20.26	726.5	22.36
343.5	19.42	556.7	27.44	556.7	22.80	823.9	25.16
379.2	21.31	620.0	30.53	620.0	25.05	920.8	28.28
416.6	23.27	683.3	33.50	683.3	27.59	1017	30.89
453.3	25.23	747.1	36.48	747.1	30.06	1113	33.76
490.1	27.08	809.9	39.42	809.9	32.49	1211	36.52
526.9	29.19	873.7	42.58	873.7	34.96	1306	39.31
563.2	31.07	936.4	45.52	936.4	37.50	1402	42.14
599.9	32.85	999.7	48.57	999.7	39.97	1501	44.94

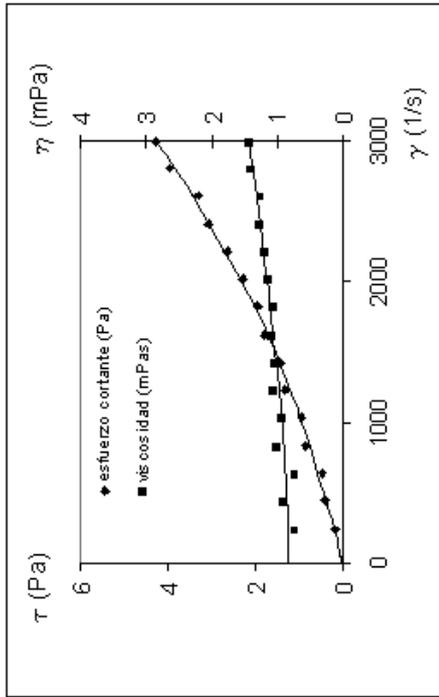


Figura III.290. Evolución reológica findet 1018 al 1% en peso y 30°C

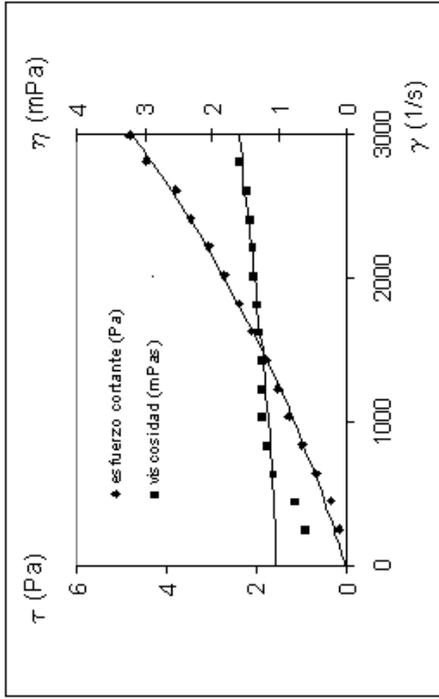


Figura III.291. Evolución reológica findet 1018 al 3% en peso y 30°C

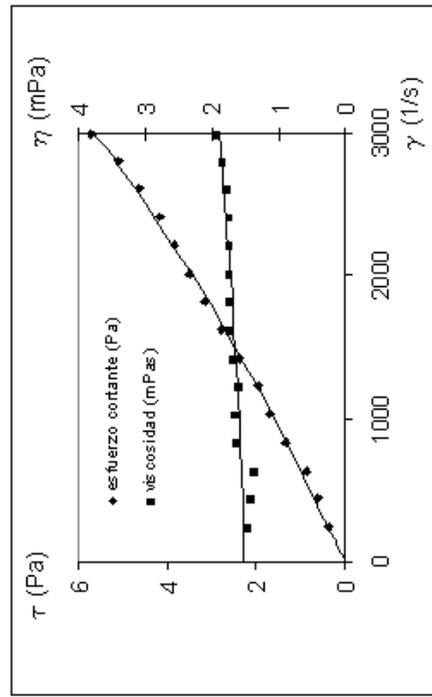


Figura III.292. Evolución reológica findet 1018 al 5% en peso y 30°C

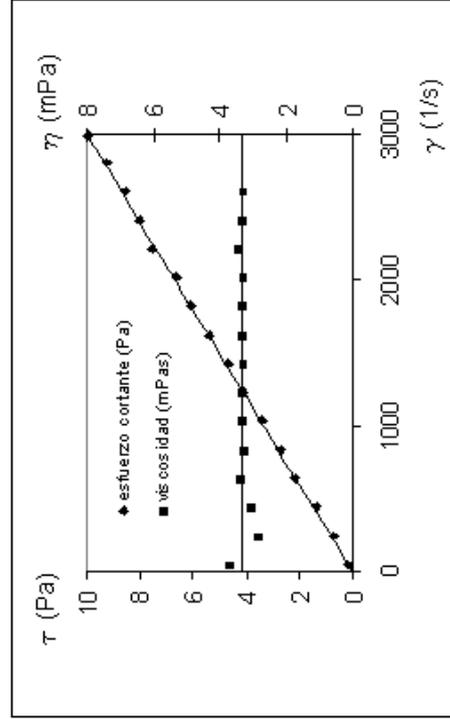


Figura III.293. Evolución reológica findet 1018 al 10% en peso y 30°C

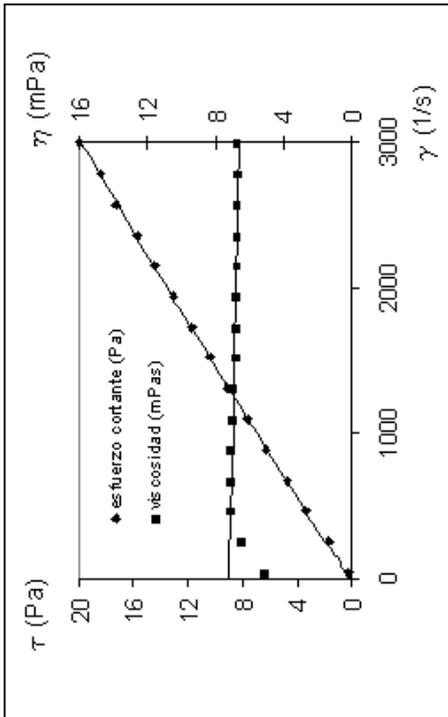


Figura III.294. Evolución reológica findet 1018 al 15% en peso y 30°C

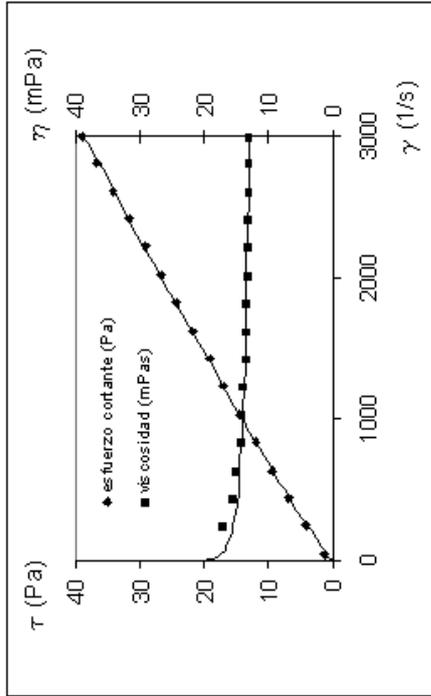


Figura III.295. Evolución reológica findet 1018 al 20% en peso y 30°C

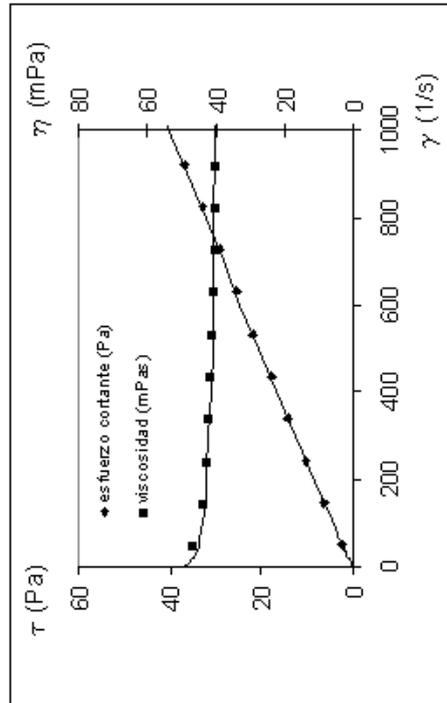


Figura III.296. Evolución reológica findet 1018 al 30% en peso y 30°C

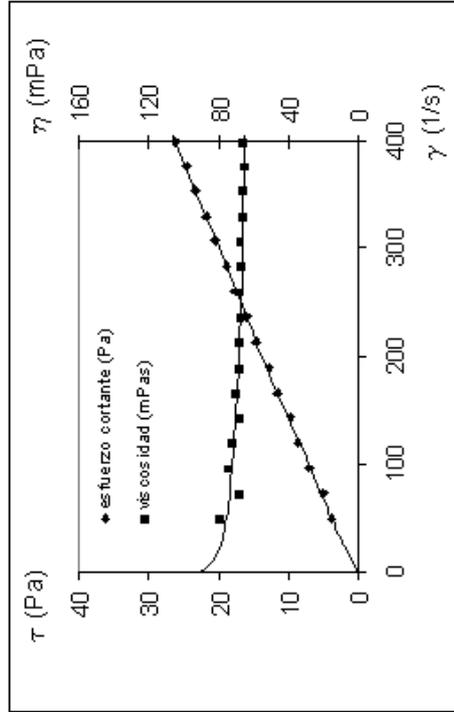


Figura III.297. Evolución reológica findet 1018 al 40% en peso y 30°C

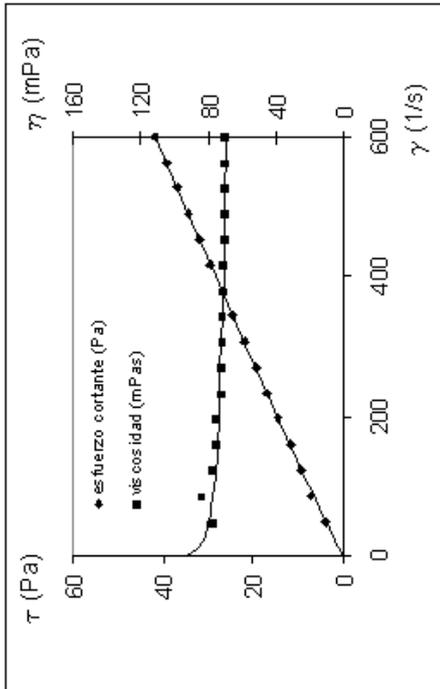


Figura III.298. Evolución reológica findet 1018 al 50% en peso y 30°C

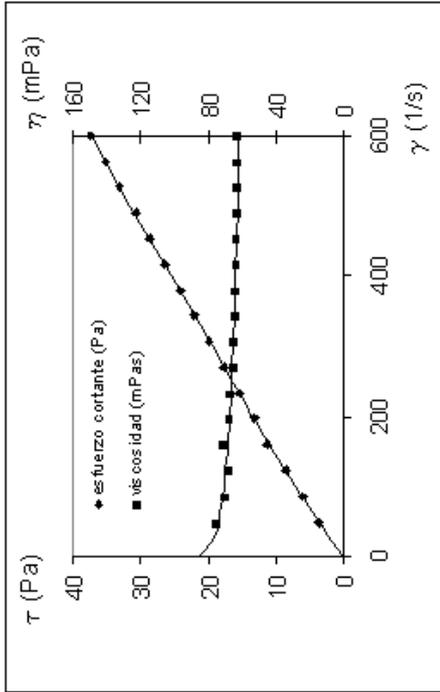


Figura III.299. Evolución reológica findet 1018 al 60% en peso y 30°C

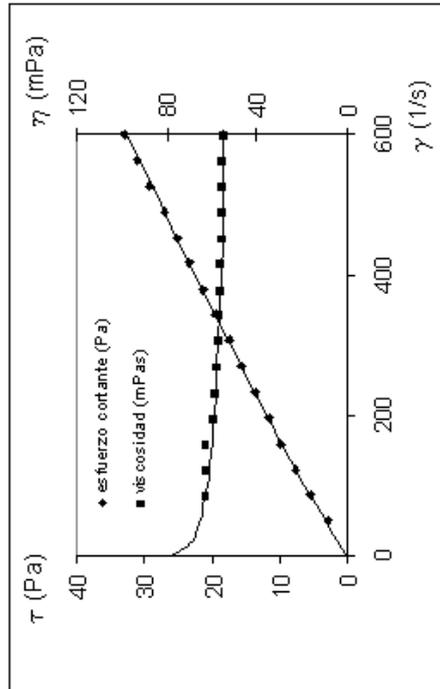


Figura III.300. Evolución reológica findet 1018 al 70% en peso y 30°C

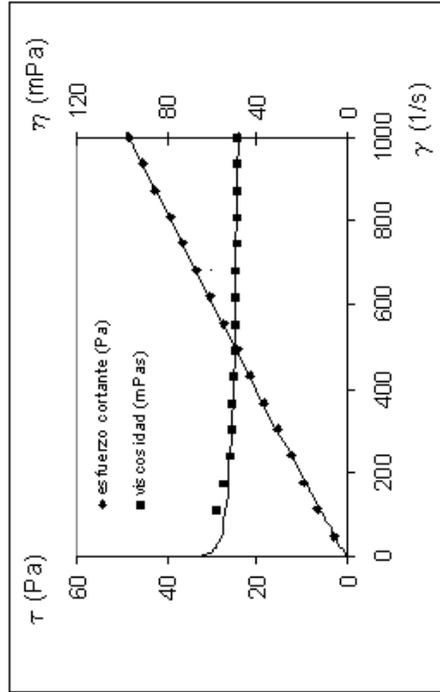


Figura III.301. Evolución reológica findet 1018 al 80% en peso y 30°C

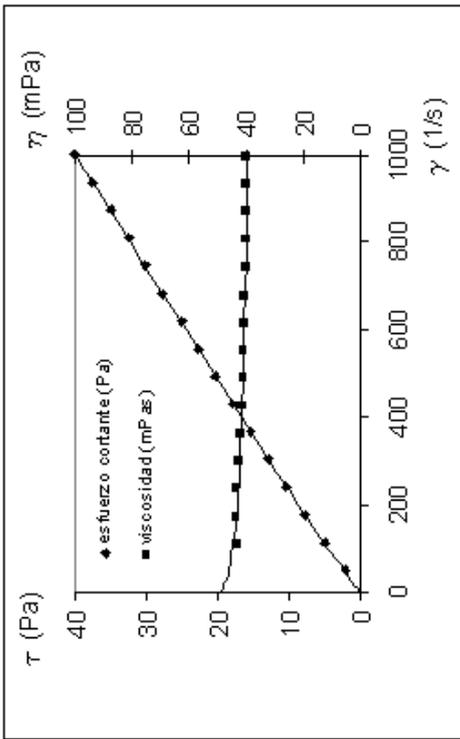


Figura III.302. Evolución reológica findet 1018 al 90% en peso y 30°C

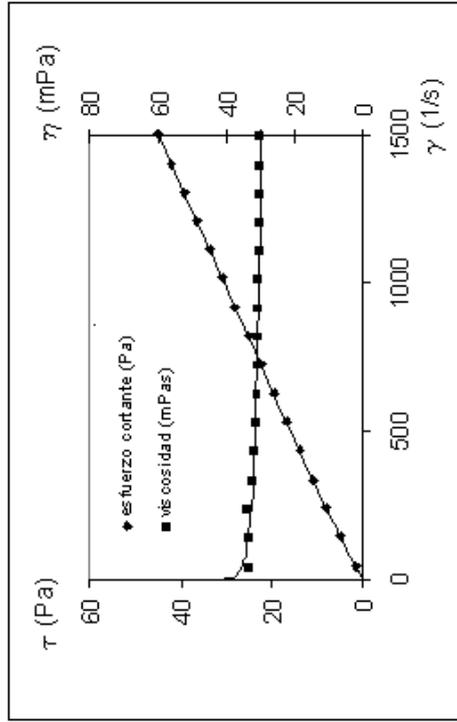


Figura III.303. Evolución reológica findet 1018 al 100% en peso y 30°C

**Temperatura 40 °C****Tabla III.33.- Findet 1018.** Temperatura: 40 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 40 °C</b>									
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>		<b>15 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.145	49.77	-	49.77	-	49.77	-	49.77	-
246.7	0.363	246.7	0.182	246.7	0.363	246.7	1.016	246.7	1.997
443.1	0.363	443.1	0.290	443.1	0.617	443.1	1.561	443.1	3.594
640.0	0.690	640.0	0.690	640.0	0.871	640.0	2.468	640.0	5.263
837.4	0.835	837.4	0.871	837.4	1.343	837.4	3.194	837.4	6.643
1034	0.980	1034	1.089	1034	1.706	1034	3.957	1034	8.131
1231	1.307	1231	1.379	1231	1.960	1231	4.828	1231	9.620
1427	1.525	1427	1.597	1427	2.396	1427	5.481	1427	10.93
1625	1.706	1625	1.888	1625	2.795	1625	6.389	1625	12.41
1821	1.924	1821	2.214	1821	3.158	1821	7.042	1821	13.87
2015	2.323	2015	2.468	2015	3.485	2015	7.950	2015	15.25
2216	2.614	2216	2.831	2216	3.848	2216	8.712	2216	16.73
2408	2.940	2408	3.194	2408	4.174	2408	9.365	2408	18.22
2607	3.340	2607	3.630	2607	4.646	2607	10.16	2607	19.60
2805	3.739	2805	4.102	2805	5.118	2805	10.78	2805	21.05
2994	3.957	2994	4.537	2994	5.735	2994	11.54	2994	22.51

<b>T = 40 °C</b>									
<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>		<b>60 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.545	49.77	2.686	49.77	1.742	49.77	2.178	49.77	1.270
246.7	3.231	180.1	6.316	113.1	4.102	113.1	4.537	126.6	4.247
443.1	5.699	310.0	9.438	176.9	5.953	176.9	7.151	203.4	7.224
640.0	8.095	439.8	12.45	240.2	8.167	240.2	9.148	280.2	9.728
837.4	10.42	570.2	15.32	303.5	9.946	303.5	11.36	356.5	12.20
1034	12.74	699.5	18.33	366.8	11.87	366.8	13.47	432.8	14.74
1231	14.99	829.9	21.16	430.6	13.69	430.6	15.43	510.1	17.35
1427	17.21	960.8	24.10	493.4	15.54	493.4	17.53	586.4	19.97
1625	19.57	1090	26.97	556.7	17.39	556.7	19.67	663.2	22.47
1821	21.85	1220	29.95	620.0	19.17	620.0	21.78	740.1	24.90
2015	23.92	1348	32.67	683.3	21.16	683.3	23.81	816.9	27.44
2216	26.32	1481	35.50	747.1	23.05	747.1	25.85	893.7	29.73
2408	28.53	1609	38.51	809.9	24.94	809.9	27.84	970.5	32.45
2607	30.82	1740	41.45	873.7	26.75	873.7	29.91	1047	34.81
2805	33.18	1872	44.32	936.4	28.53	936.4	32.05	1123	37.43
2994	35.36	2002	47.26	999.7	30.46	999.7	34.12	1200	39.97

<b>T = 40 °C</b>							
<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\dot{\gamma}</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\dot{\gamma}</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\dot{\gamma}</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\dot{\gamma}</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	1.815	49.77	1.416	49.77	1.379	49.77	1.198
126.6	4.828	126.6	4.211	146.6	4.356	213.1	4.937
203.4	7.333	203.4	6.970	243.4	6.861	377.1	8.676
280.2	10.06	280.2	9.329	339.7	9.365	539.9	11.91
356.5	12.41	356.5	11.51	436.6	11.72	703.3	15.21
432.8	14.77	432.8	13.79	533.4	14.19	866.7	18.55
510.1	17.21	510.1	15.94	630.2	16.66	1031	21.74
586.4	19.64	586.4	18.33	726.5	19.02	1193	25.01
663.2	22.03	663.2	20.62	823.9	21.27	1357	28.28
740.1	24.39	740.1	22.87	920.8	23.81	1521	31.65
816.9	26.75	816.9	25.12	1017	26.06	1683	34.74
893.7	29.29	893.7	27.23	1113	28.53	1846	38.11
970.5	31.73	970.5	29.62	1211	31.04	2008	41.38
1047	34.05	1047	31.80	1306	33.14	2173	44.47
1123	36.48	1123	33.87	1402	35.61	2333	47.70
1200	38.77	1200	36.26	1501	38.08	2499	51.11

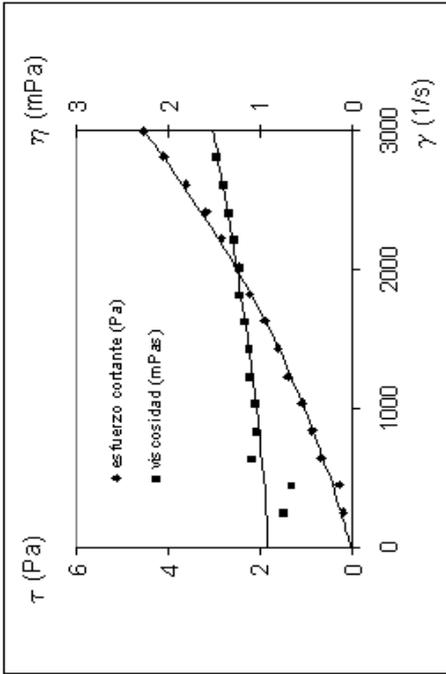


Figura III.305. Evolución reológica findet 1018 al 3% en peso y 40°C

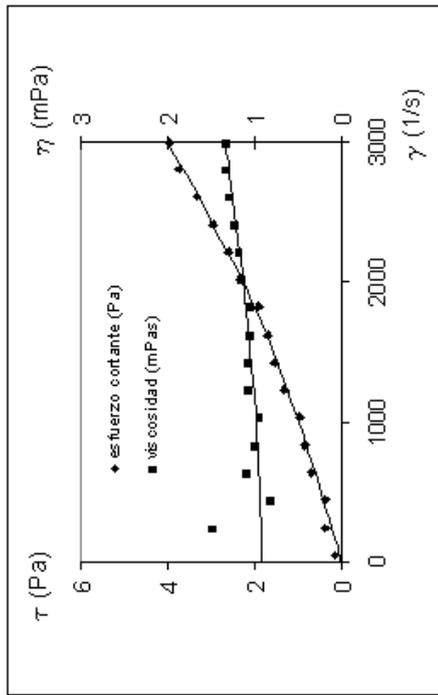


Figura III.304. Evolución reológica findet 1018 al 1% en peso y 40°C

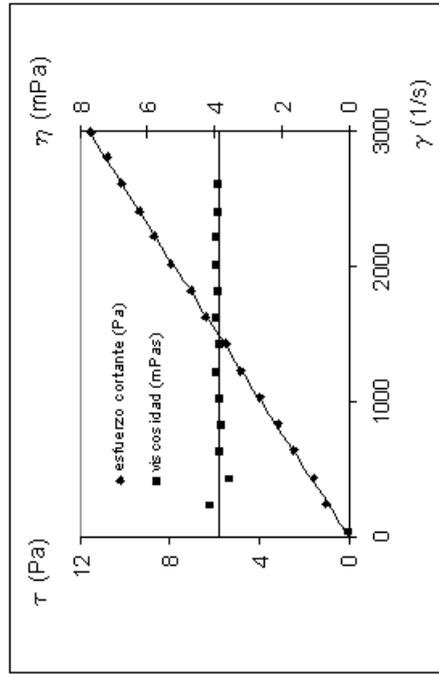


Figura III.307. Evolución reológica findet 1018 al 10% en peso y 40°C

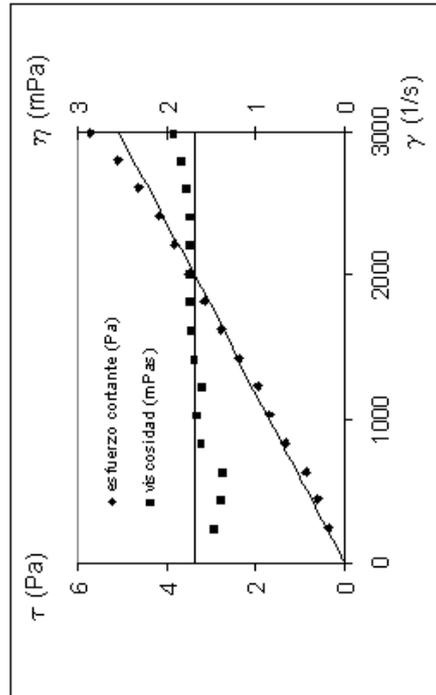


Figura III.306. Evolución reológica findet 1018 al 5% en peso y 40°C

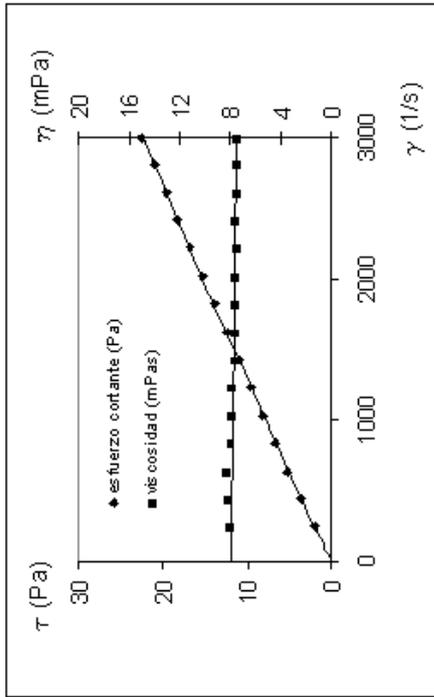


Figura III.308. Evolución reológica findet 1018 al 15% en peso y 40°C

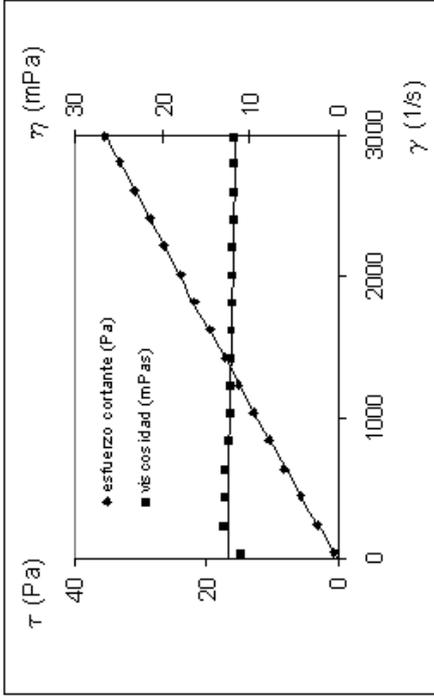


Figura III.309. Evolución reológica findet 1018 al 20% en peso y 40°C

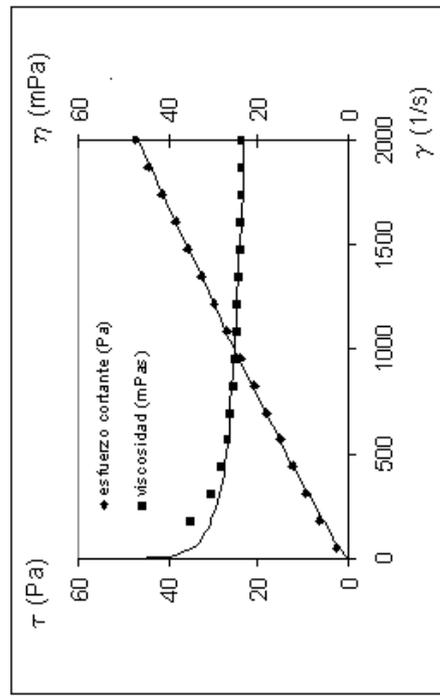


Figura III.310. Evolución reológica findet 1018 al 30% en peso y 40°C

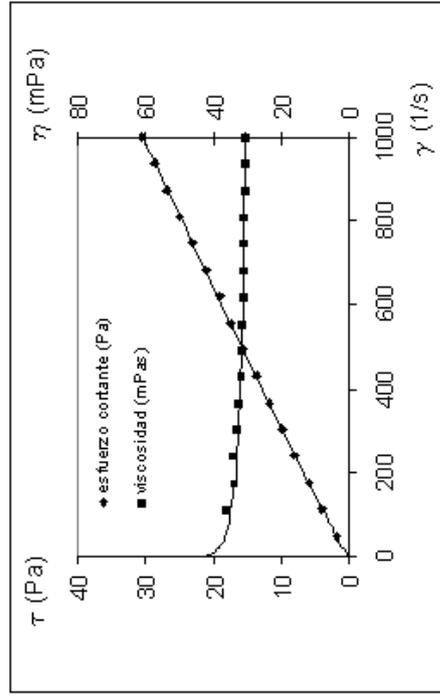


Figura III.311. Evolución reológica findet 1018 al 40% en peso y 40°C

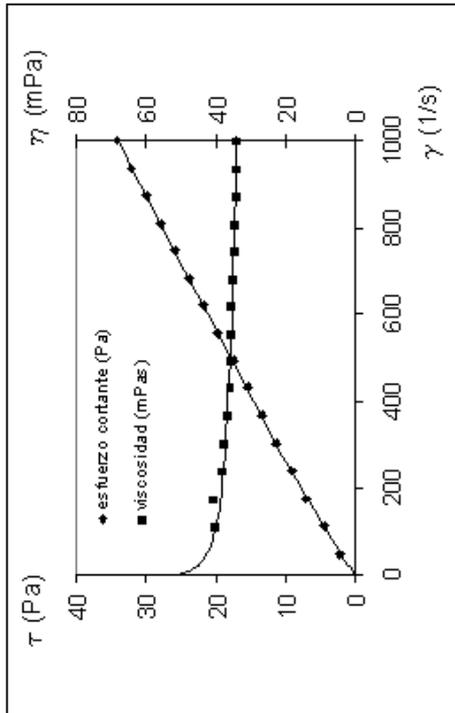


Figura III.312. Evolución reológica findet 1018 al 50% en peso y 40°C

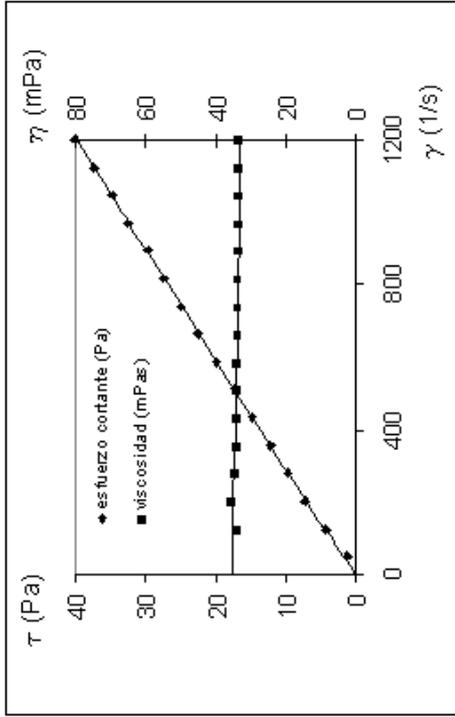


Figura III.313. Evolución reológica findet 1018 al 60% en peso y 40°C

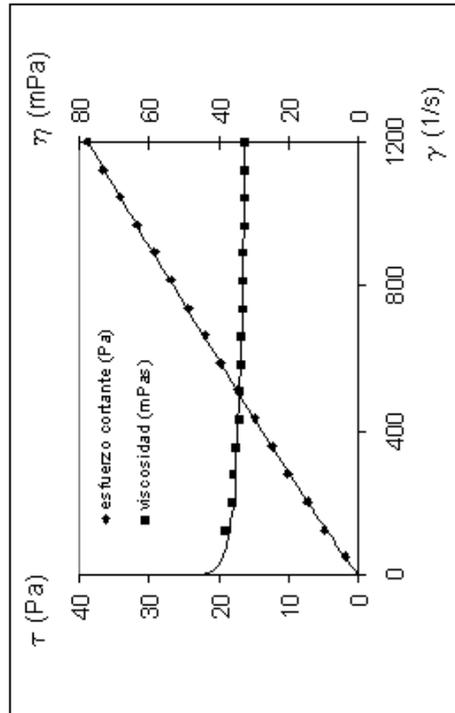


Figura III.314. Evolución reológica findet 1018 al 70% en peso y 40°C

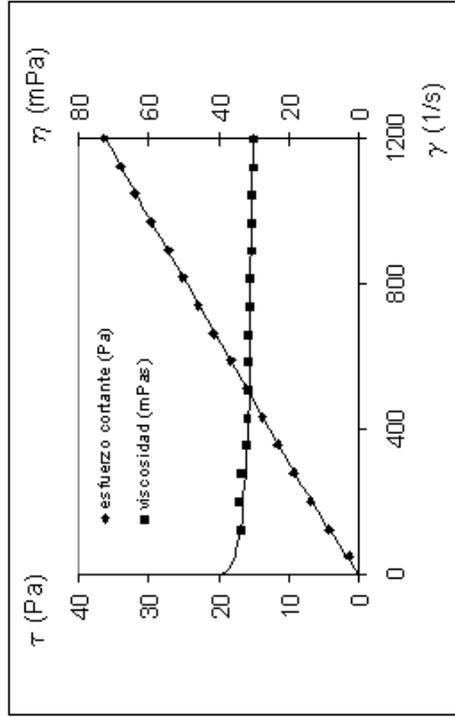


Figura III.315. Evolución reológica findet 1018 al 80% en peso y 40°C

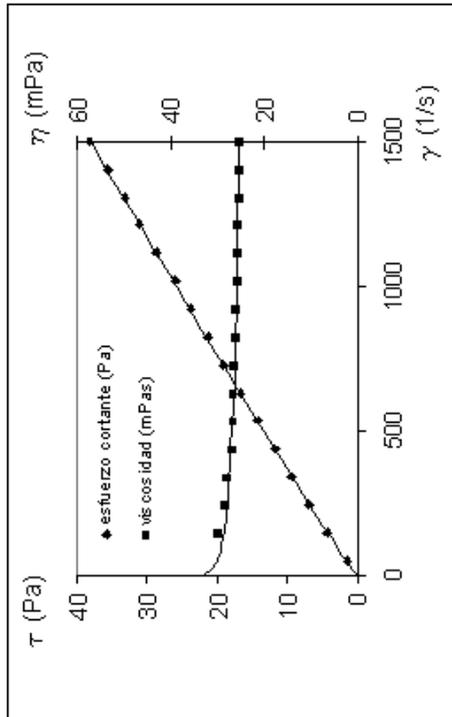


Figura III.316. Evolución reológica findet 1018 al 90% en peso y 40°C

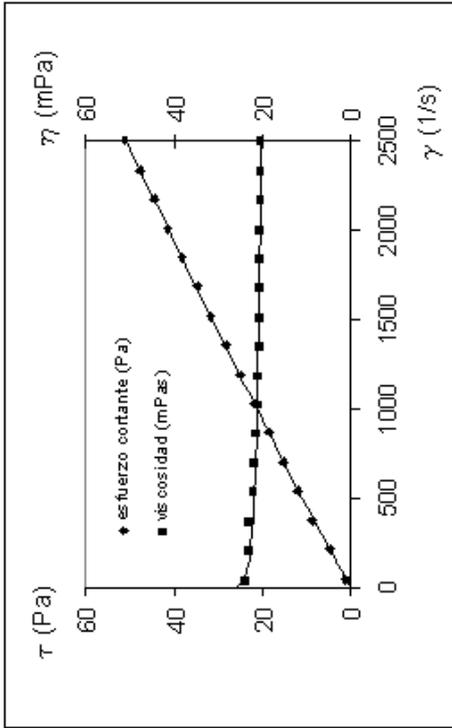


Figura III.317. Evolución reológica findet 1018 al 100% en peso y 40°C

**Temperatura 50 °C**

**Tabla III.34.- Findet 1018.** Temperatura: 50 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

T = 50 °C							
1 %		5 %		10 %		15 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.182	49.77	-	49.77	-	49.77	0.544
246.7	0.218	246.7	0.254	246.7	0.436	246.7	1.924
443.1	0.254	443.1	0.508	443.1	0.835	443.1	3.557
640.0	0.508	640.0	0.726	640.0	0.980	640.0	5.009
837.4	0.726	837.4	0.980	837.4	1.525	837.4	6.425
1034	0.799	1034	1.234	1034	1.670	1034	7.841
1231	0.980	1231	1.416	1231	2.105	1231	9.075
1427	1.162	1427	1.597	1427	2.577	1427	10.45
1625	1.525	1625	1.851	1625	2.868	1625	11.69
1821	1.706	1821	1.997	1821	3.340	1821	13.00
2015	1.997	2015	2.432	2015	3.703	2015	14.34
2216	2.287	2216	2.868	2216	4.066	2216	15.65
2408	2.650	2408	3.340	2408	4.537	2408	16.99
2607	2.868	2607	3.775	2607	4.973	2607	18.37
2805	3.231	2805	4.102	2805	5.191	2805	19.75
2994	3.594	2994	4.610	2994	5.699	2994	20.91

T = 50 °C									
20 %		30 %		40 %		50 %		60 %	
$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)	$\gamma$ (1/s)	$\tau$ (Pa)
49.77	0.399	49.77	0.690	49.77	0.944	49.77	1.307	49.77	1.307
246.7	2.650	213.1	3.521	180.1	3.739	180.1	4.392	180.1	5.227
443.1	4.501	377.1	5.953	310.0	6.280	310.0	7.187	310.0	8.385
640.0	6.461	539.9	8.240	439.8	8.494	439.8	9.728	439.8	11.18
837.4	8.313	703.3	10.53	570.2	10.74	570.2	12.34	570.2	13.76
1034	10.09	866.7	12.74	699.5	12.92	699.5	14.77	699.5	16.48
1231	11.91	1031	14.74	829.9	15.25	829.9	17.28	829.9	18.91
1427	13.58	1193	16.84	960.8	17.32	960.8	19.71	960.8	21.31
1625	15.21	1357	19.06	1090	19.46	1090	22.22	1090	23.92
1821	17.13	1521	21.09	1220	21.71	1220	24.61	1220	26.28
2015	18.69	1683	23.34	1348	23.85	1348	27.12	1348	28.89
2216	20.51	1846	25.37	1481	25.88	1481	29.55	1481	31.44
2408	22.18	2008	27.48	1609	28.10	1609	32.13	1609	34.01
2607	23.99	2173	29.69	1740	30.35	1740	34.52	1740	36.70
2805	25.85	2333	31.91	1872	32.52	1872	37.13	1872	39.20
2994	27.44	2499	33.83	2002	34.63	2002	39.46	2002	41.82

<b>T = 50 °C</b>							
<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.980	49.77	0.908	49.77	1.016	49.77	1.053
213.1	4.864	213.1	5.046	246.7	5.046	246.7	4.392
377.1	8.422	377.1	8.240	443.1	8.385	443.1	7.587
539.9	11.83	539.9	11.43	640.0	11.69	640.0	10.20
703.3	15.28	703.3	14.41	837.4	14.88	837.4	13.29
866.7	18.44	866.7	17.53	1034	18.30	1034	16.08
1031	22.03	1031	20.55	1231	21.31	1231	18.80
1193	25.05	1193	23.60	1427	24.43	1427	21.53
1357	28.31	1357	26.64	1625	27.55	1625	24.39
1521	31.76	1521	29.69	1821	30.78	1821	27.04
1683	34.92	1683	32.71	2015	33.87	2015	29.73
1846	38.26	1846	35.76	2216	37.10	2216	32.56
2008	41.49	2008	38.80	2408	40.15	2408	35.28
2173	44.90	2173	41.74	2607	43.31	2607	38.01
2333	48.24	2333	44.76	2805	46.50	2805	40.87
2499	51.55	2499	47.84	2994	49.48	2994	43.49

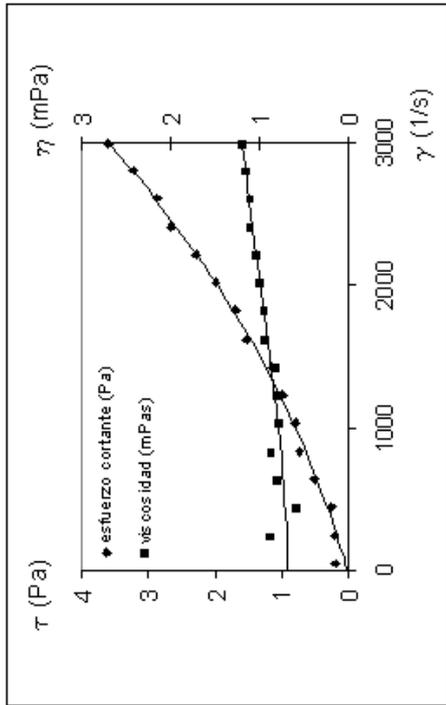


Figura III.318. Evolución reológica findet 1018 al 1% en peso y 50°C

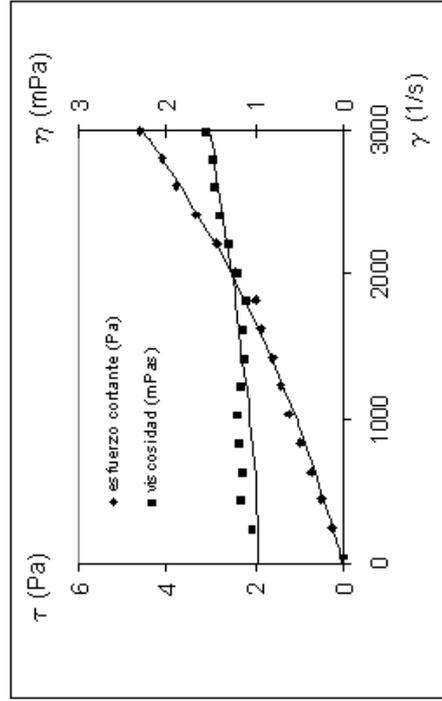


Figura III.319. Evolución reológica findet 1018 al 5% en peso y 50°C

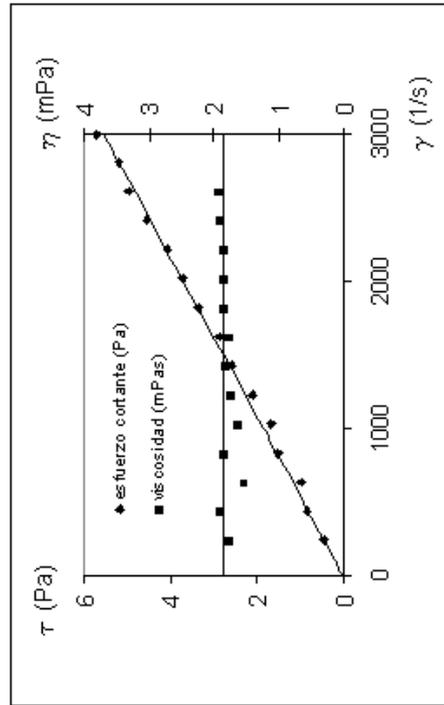


Figura III.320. Evolución reológica findet 1018 al 10% en peso y 50°C

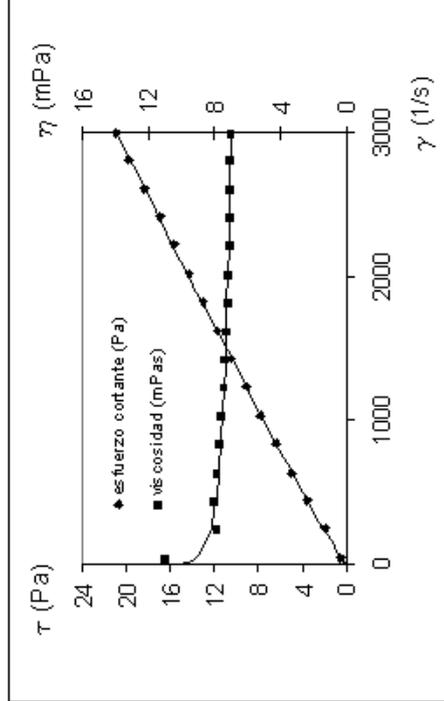


Figura III.321. Evolución reológica findet 1018 al 15% en peso y 50°C

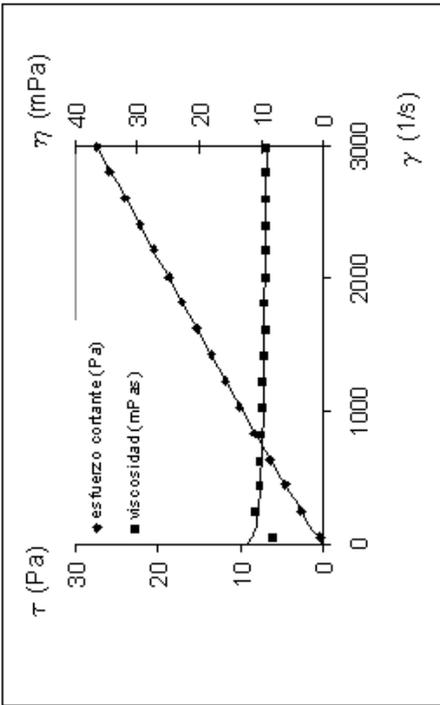


Figura III.322. Evolución reológica findet 1018 al 20% en peso y 50°C

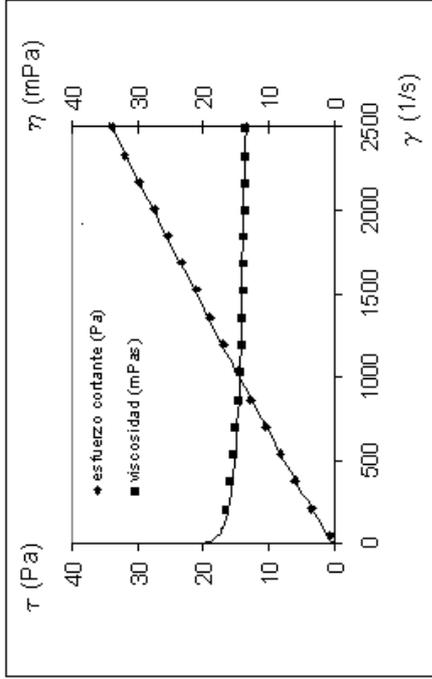


Figura III.323. Evolución reológica findet 1018 al 30% en peso y 50°C

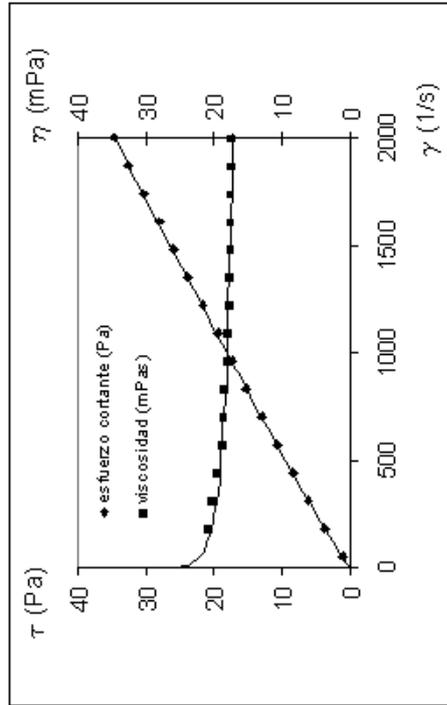


Figura III.324. Evolución reológica findet 1018 al 40% en peso y 50°C

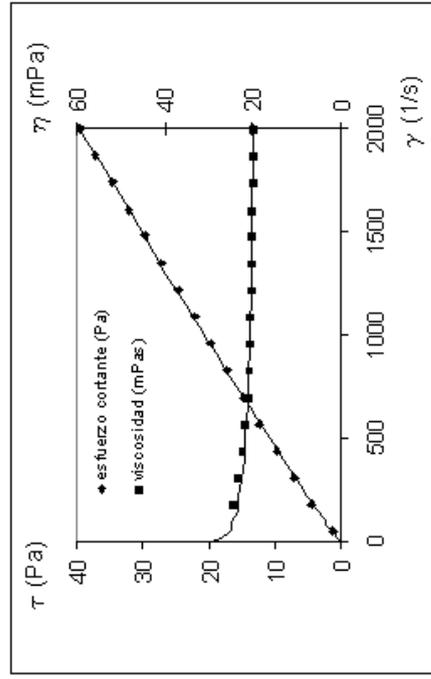


Figura III.325. Evolución reológica findet 1018 al 50% en peso y 50°C

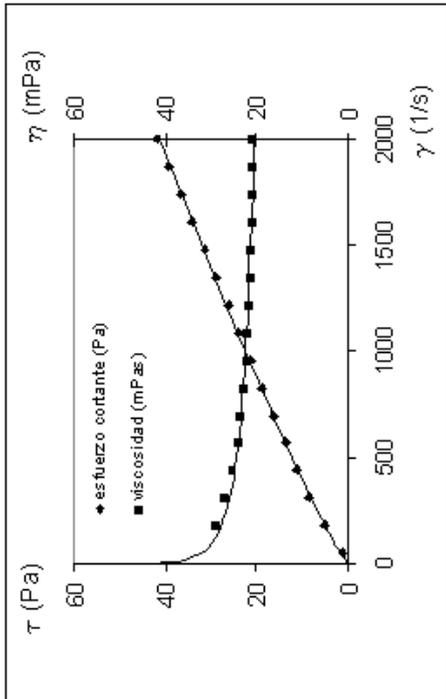


Figura III.326. Evolución reológica findet 1018 al 60% en peso y 50°C

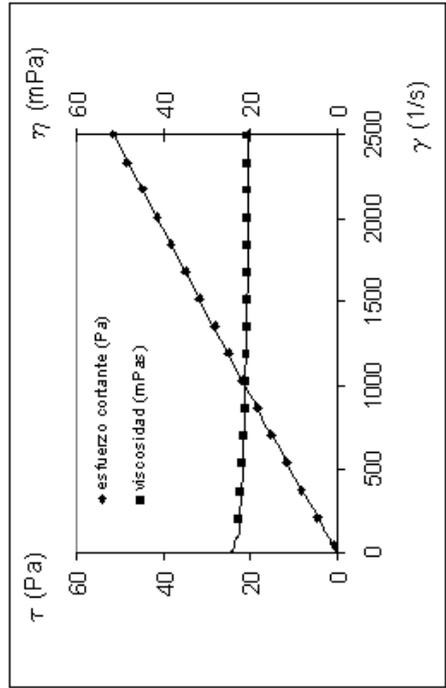


Figura III.327. Evolución reológica findet 1018 al 70% en peso y 50°C

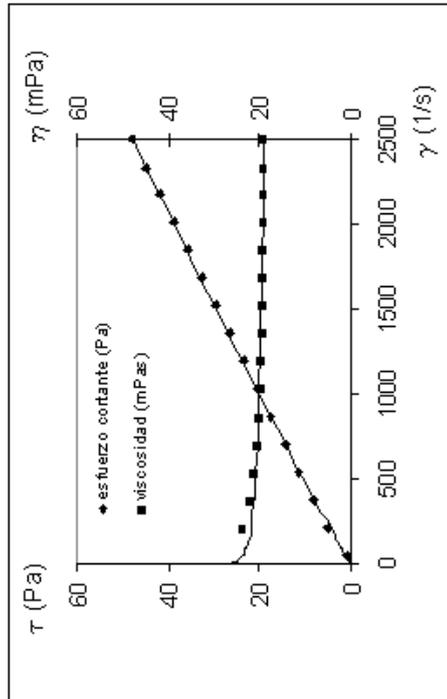


Figura III.328. Evolución reológica findet 1018 al 80% en peso y 50°C

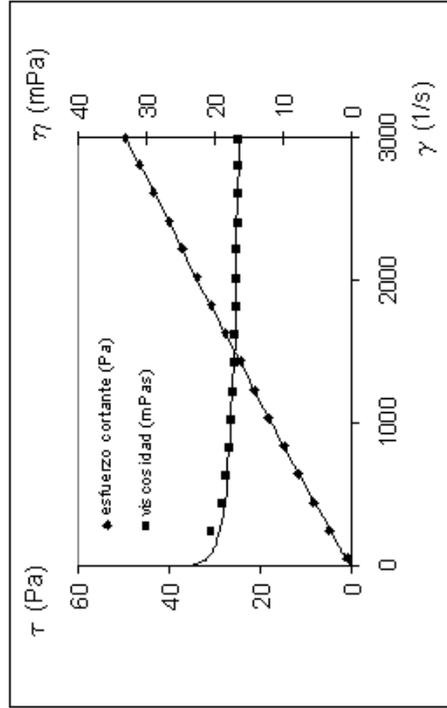
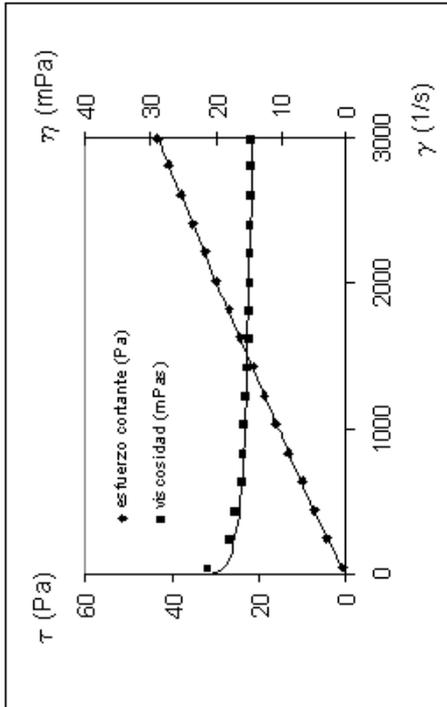


Figura III.329. Evolución reológica findet 1018 al 90% en peso y 50°C



**Figura III.330.** Evolución reológica findet 1018 al 100% en peso y 50°C

**Temperatura 60 °C****Tabla III.35.- Findet 1018.** Temperatura: 60 °C.

Tipo de sensor: NV. Escalonamiento ascendente de velocidades de cizalla, rango (50-3000)

<b>T = 60 °C</b>									
<b>1 %</b>		<b>3 %</b>		<b>5 %</b>		<b>10 %</b>		<b>15 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.0726	49.77	0.0726	49.77	0.0726	49.77	0.363	49.77	0.254
246.7	0.145	246.7	0.218	246.7	0.218	246.7	0.472	246.7	2.505
443.1	0.182	443.1	0.327	443.1	0.290	443.1	0.726	443.1	4.501
640.0	0.290	640.0	0.363	640.0	0.508	640.0	1.089	640.0	6.352
837.4	0.508	837.4	0.653	837.4	0.726	837.4	1.416	837.4	8.131
1034	0.581	1034	0.690	1034	0.908	1034	1.706	1034	9.874
1231	0.726	1231	0.835	1231	1.162	1231	2.069	1231	11.62
1427	0.980	1427	1.125	1427	1.379	1427	2.541	1427	13.36
1625	1.234	1625	1.379	1625	1.779	1625	2.795	1625	14.99
1821	1.379	1821	1.670	1821	1.815	1821	3.049	1821	16.73
2015	1.670	2015	1.997	2015	2.323	2015	3.485	2015	18.48
2216	1.888	2216	2.178	2216	2.723	2216	3.811	2216	20.33
2408	2.178	2408	2.541	2408	2.977	2408	4.138	2408	22.11
2607	2.468	2607	2.831	2607	3.449	2607	4.537	2607	23.92
2805	2.795	2805	3.158	2805	3.811	2805	4.864	2805	25.74
2994	3.049	2994	3.557	2994	4.247	2994	5.336	2994	27.52

<b>T = 60 °C</b>									
<b>20 %</b>		<b>30 %</b>		<b>40 %</b>		<b>50 %</b>		<b>60 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	0.690	49.77	0.726	49.77	0.908	49.77	1.198	49.77	0.762
246.7	2.904	246.7	4.102	213.1	4.320	213.1	4.719	246.7	4.356
443.1	5.009	443.1	7.079	377.1	7.514	377.1	8.567	443.1	7.405
640.0	6.788	640.0	9.874	539.9	10.56	539.9	12.05	640.0	10.16
837.4	8.748	837.4	12.60	703.3	13.50	703.3	15.32	837.4	13.25
1034	10.56	1034	15.21	866.7	16.33	866.7	18.44	1034	15.75
1231	12.34	1231	17.86	1031	19.28	1031	21.74	1231	18.55
1427	14.16	1427	20.55	1193	22.22	1193	24.83	1427	21.24
1625	16.04	1625	23.23	1357	25.08	1357	28.10	1625	23.99
1821	17.86	1821	25.92	1521	27.99	1521	31.33	1821	26.79
2015	19.57	2015	28.57	1683	30.75	1683	34.38	2015	29.29
2216	21.38	2216	31.11	1846	33.72	1846	37.61	2216	32.16
2408	23.16	2408	33.80	2008	36.70	2008	40.84	2408	34.78
2607	25.05	2607	36.59	2173	39.75	2173	44.03	2607	37.64
2805	26.79	2805	39.24	2333	42.51	2333	47.04	2805	40.18
2994	28.68	2994	41.71	2499	45.45	2499	50.35	2994	42.91

<b>T = 60 °C</b>							
<b>70 %</b>		<b>80 %</b>		<b>90 %</b>		<b>100 %</b>	
<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	<b><math>\gamma</math> (1/s)</b>	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>
49.77	1.706	49.77	0.762	49.77	0.544	49.77	0.799
246.7	5.046	246.7	3.703	246.7	3.485	246.7	3.303
443.1	8.276	443.1	6.498	443.1	5.735	443.1	5.735
640.0	11.29	640.0	9.184	640.0	8.240	640.0	7.950
837.4	13.94	837.4	11.72	837.4	10.38	837.4	10.09
1034	16.70	1034	14.19	1034	12.52	1034	12.20
1231	19.24	1231	16.81	1231	14.45	1231	14.27
1427	22.11	1427	19.09	1427	16.55	1427	16.19
1625	24.68	1625	21.63	1625	18.77	1625	18.19
1821	27.37	1821	24.03	1821	20.84	1821	20.29
2015	30.02	2015	26.46	2015	22.83	2015	22.29
2216	32.78	2216	28.97	2216	24.79	2216	24.39
2408	35.50	2408	31.33	2408	27.01	2408	26.39
2607	38.15	2607	33.72	2607	28.97	2607	28.46
2805	40.98	2805	36.26	2805	31.04	2805	30.46
2994	43.38	2994	38.55	2994	33.14	2994	32.42

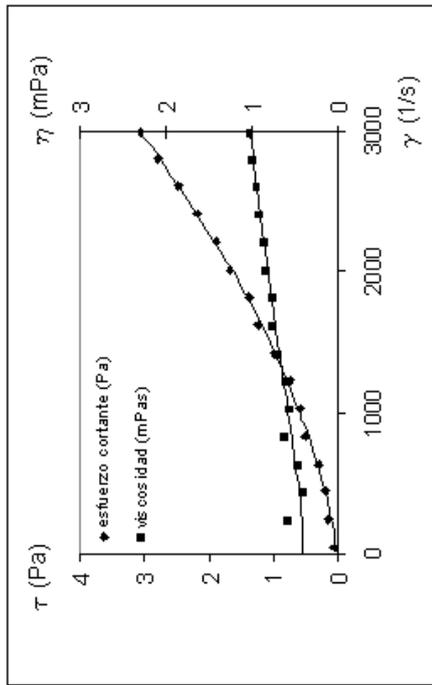


Figura III.331. Evolución reológica findet 1018 al 1% en peso y 60°C

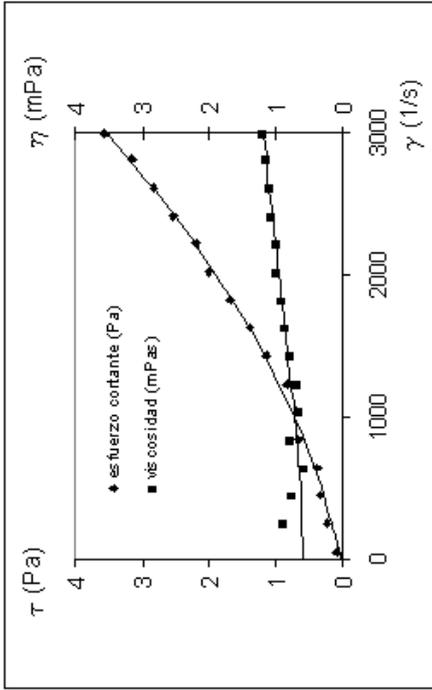


Figura III.332. Evolución reológica findet 1018 al 3% en peso y 60°C

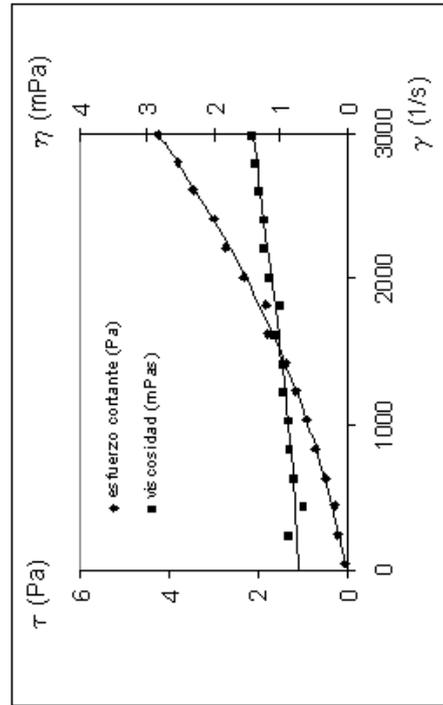


Figura III.333. Evolución reológica findet 1018 al 5% en peso y 60°C

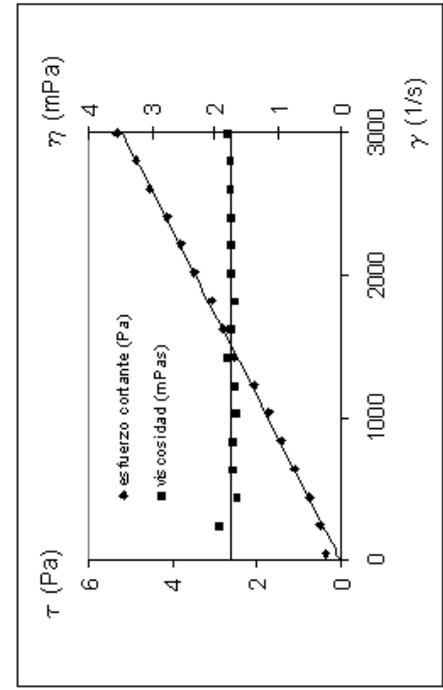


Figura III.334. Evolución reológica findet 1018 al 10% en peso y 60°C

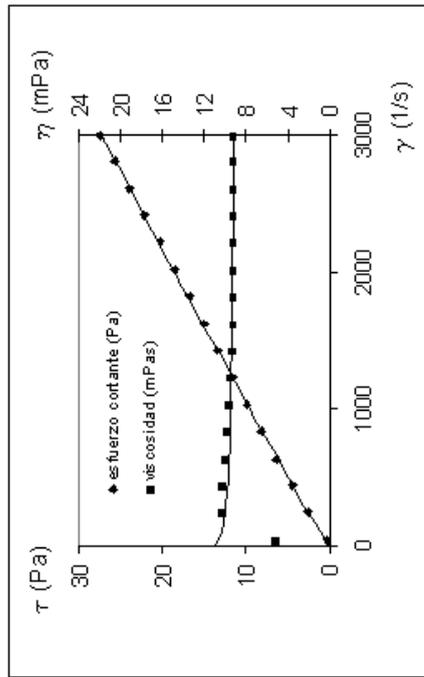


Figura III.335. Evolución reológica findet 1018 al 15% en peso y 60°C

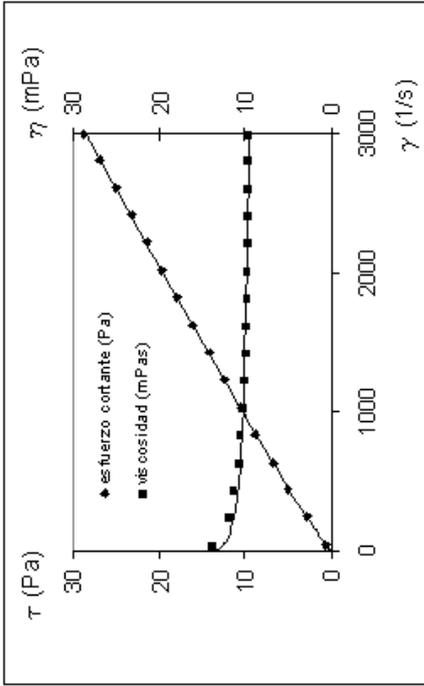


Figura III.336. Evolución reológica findet 1018 al 20% en peso y 60°C

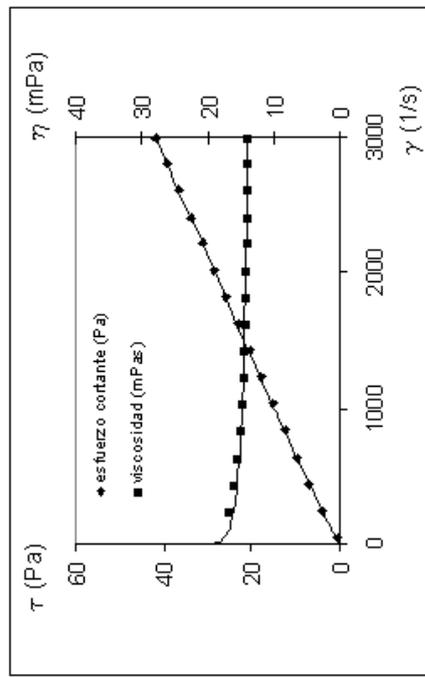


Figura III.337. Evolución reológica findet 1018 al 30% en peso y 60°C

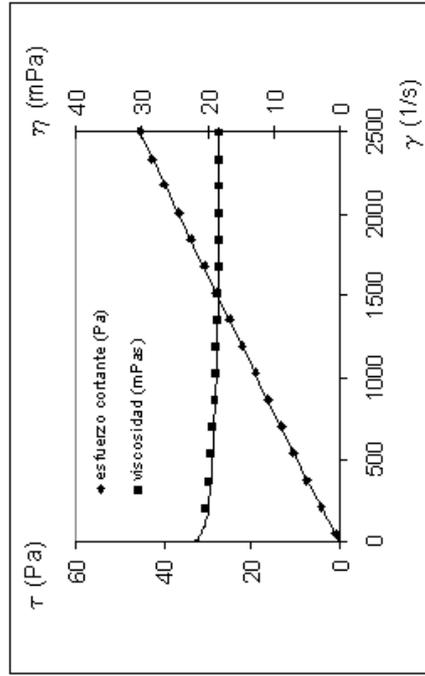


Figura III.338. Evolución reológica findet 1018 al 40% en peso y 60°C

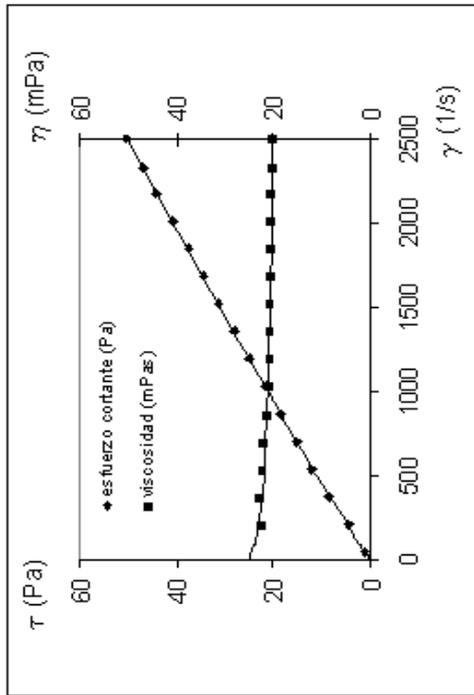


Figura III.339. Evolución reológica findet 1018 al 50% en peso y 60°C

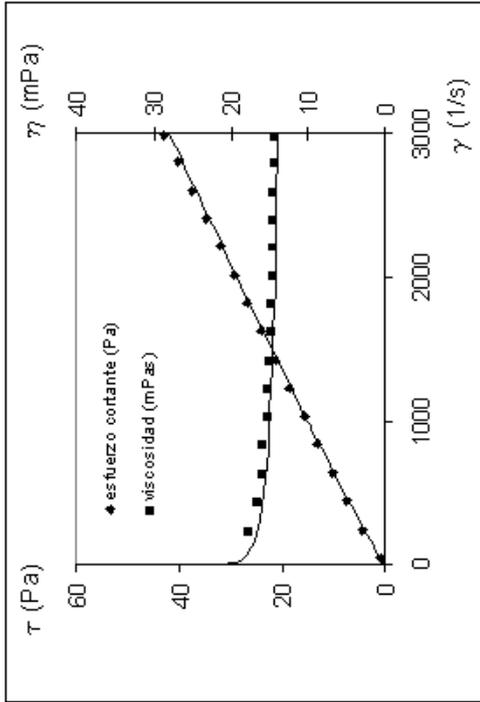


Figura III.340. Evolución reológica findet 1018 al 60% en peso y 60°C

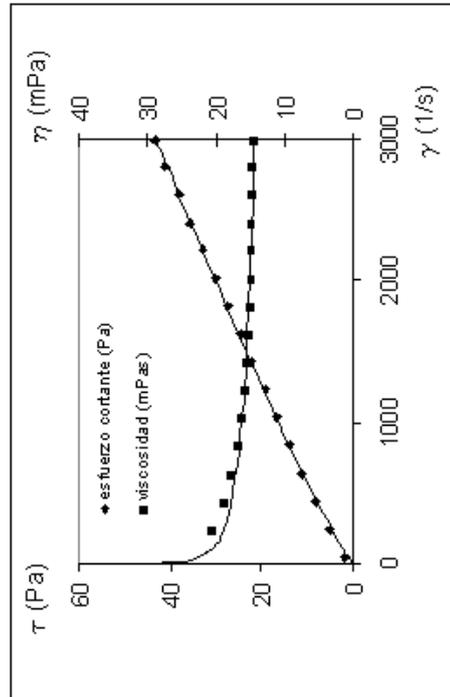


Figura III.341. Evolución reológica findet 1018 al 70% en peso y 60°C

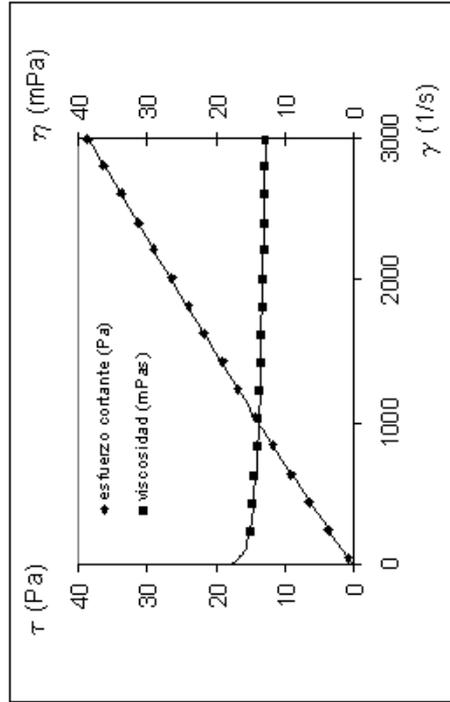


Figura III.342. Evolución reológica findet 1018 al 80% en peso y 60°C

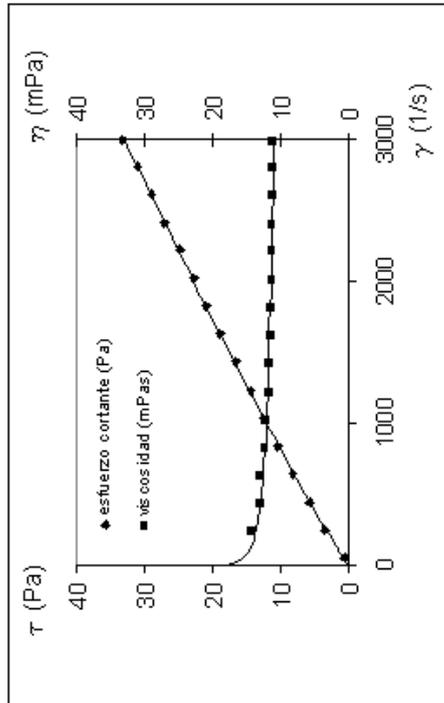


Figura III.343. Evolución reológica findet 1018 al 90% en peso y 60°C

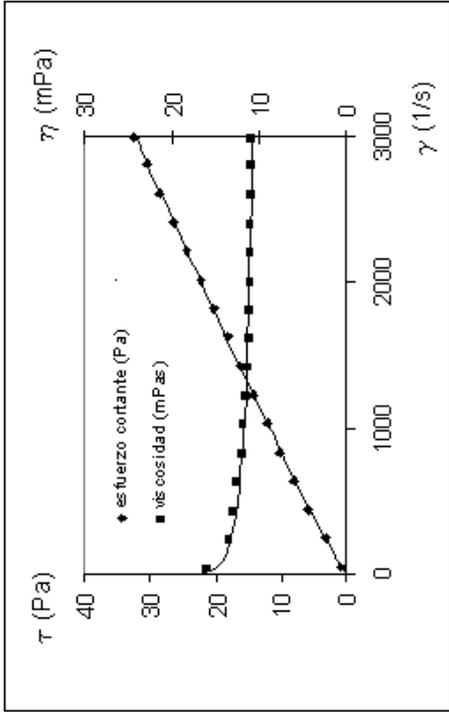


Figura III.344. Evolución reológica findet 1018 al 100% en peso y 60°C

## **IV. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES**



#### IV.1. SISTEMAS ACUOSOS DE ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS

Los sistemas acuosos de alquilpoliglucósidos pueden presentar comportamientos reológicos bastante complejos y a pesar de la gran importancia que tienen en futuras aplicaciones técnicas solamente aparecen con relativa frecuencia estudios relativos al comportamiento de fases de alquilpoliglucósidos comerciales en agua (**Fukuda, K. y col., 1993; Balzer, D., 1993 y Platz, G. y col., 1995**) y pocos se orientan a la reología de estos sistemas (**Platz, G. y col., 1995 y Schulte, J. y col., 1999**). Estos aspectos pueden relacionarse generalmente con la estructura micelar que exhibe el tensioactivo en unas condiciones determinadas, por lo que interpretar la evolución reológica de sistemas acuosos de agentes tensioactivos no iónicos, permite avanzar en el conocimiento de su microestructura interna y de su arquitectura micelar, siendo un aspecto clave el tipo de micela que los surfactantes generan (esférica, varilla, disco, etc.) (**Kahl, H. y col., 2001**). A su vez, la configuración micelar puede interpretarse a partir del conocimiento de los diagramas de fases para los compuestos estudiados, por lo que un estudio de su evolución reológica podría llegar a proporcionar información sobre sus diagramas de fases y, consecuentemente, cambios en el comportamiento reológico podrían indicar cambios estructurales.

Los datos de esfuerzo cortante en función de la velocidad de cizalla obtenidos para los distintos tensioactivos se han relacionado mediante la siguiente ecuación (**Carreau, P.J., 1979**) y se muestran en el apartado de Resultados Experimentales:

$$\tau = \gamma \cdot \eta \quad \text{[IV.1]}$$

$\eta$  sería la viscosidad constante en el caso de fluidos newtonianos o bien la viscosidad aparente pues de acuerdo con la ecuación de Carreau-Yasuda, vendría dada por:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{\left[1 + (\lambda \cdot \gamma)^{\alpha}\right]^{\frac{1-\beta}{\alpha}}} \quad \text{[IV.2]}$$

donde:

$\tau$ , es el esfuerzo cortante en (Pa).

$\gamma$ , la velocidad de cizalla en ( $s^{-1}$ ).

$\eta_0$ , la viscosidad para velocidad de cizalla nula (Pa·s).

$\eta_\infty$ , la viscosidad a velocidad de cizalla infinita (Pa·s).

$\lambda$ , es un parámetro característico de la ecuación que define el tiempo de relajación relacionado con el comportamiento no newtoniano.

$\alpha$  y  $\beta$ , son parámetros característicos del modelo reológico, cuando  $\alpha$  toma el valor de 2,  $\beta$  está relacionado con el comportamiento reológico del sistema (newtoniano–pseudoplástico). Así para:

$\beta < 1$ , el comportamiento es estructural (pseudoplástico) , la viscosidad aparente disminuye con la velocidad de cizalla.

$\beta = 1$ , el comportamiento es newtoniano, la viscosidad permanece constante,  $\eta = \eta_0$ .

$\beta > 1$ , el comportamiento es dilatante, la viscosidad aparente aumenta con la velocidad de cizalla.

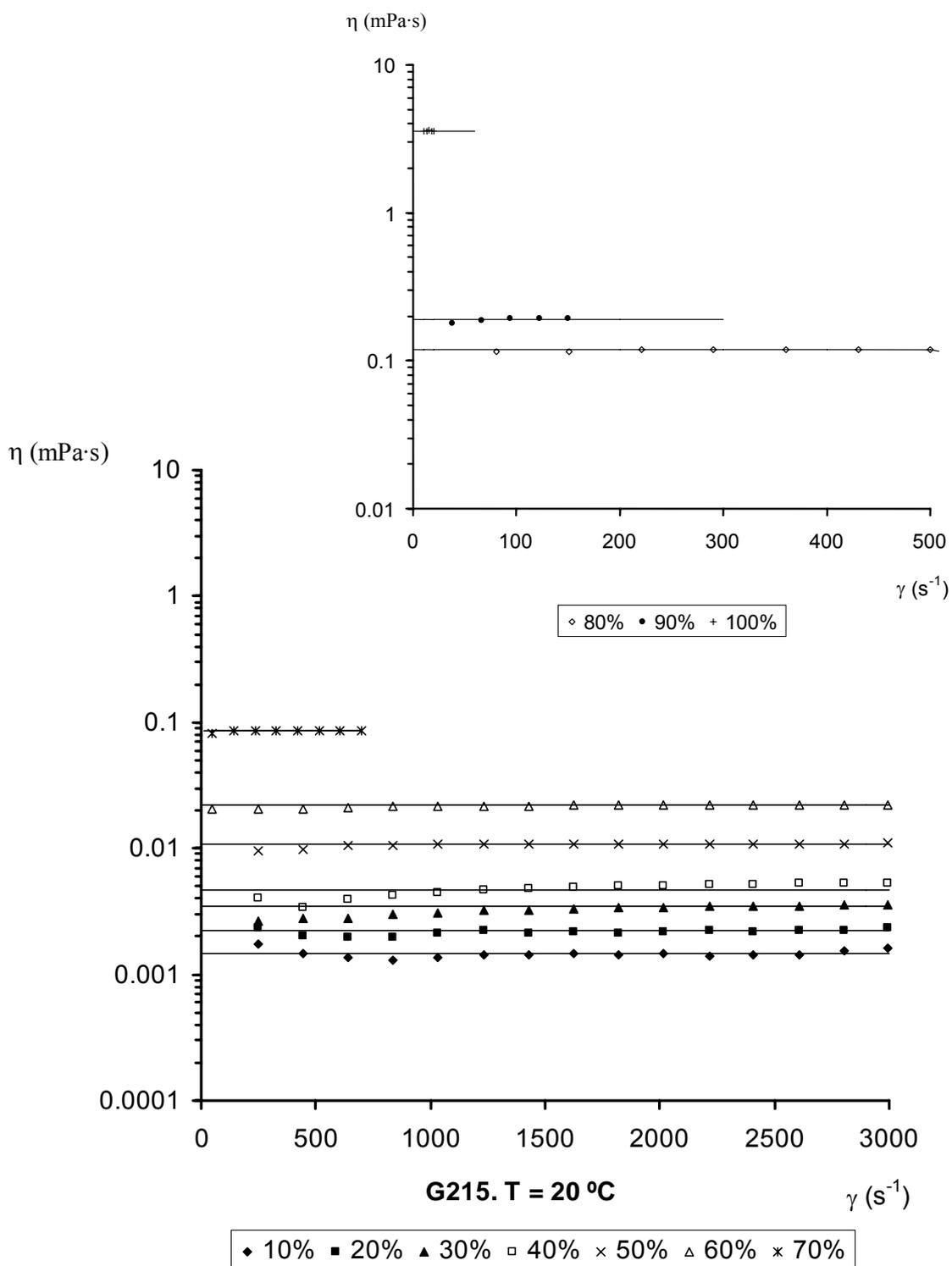
Por otra parte, la ecuación [IV.2] se reduce, cuando  $(\lambda\dot{\gamma})^\alpha \gg 1$  y  $\eta_\infty$  es aproximadamente cero, a la ecuación de la Ley de la Potencia:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad [IV.3]$$

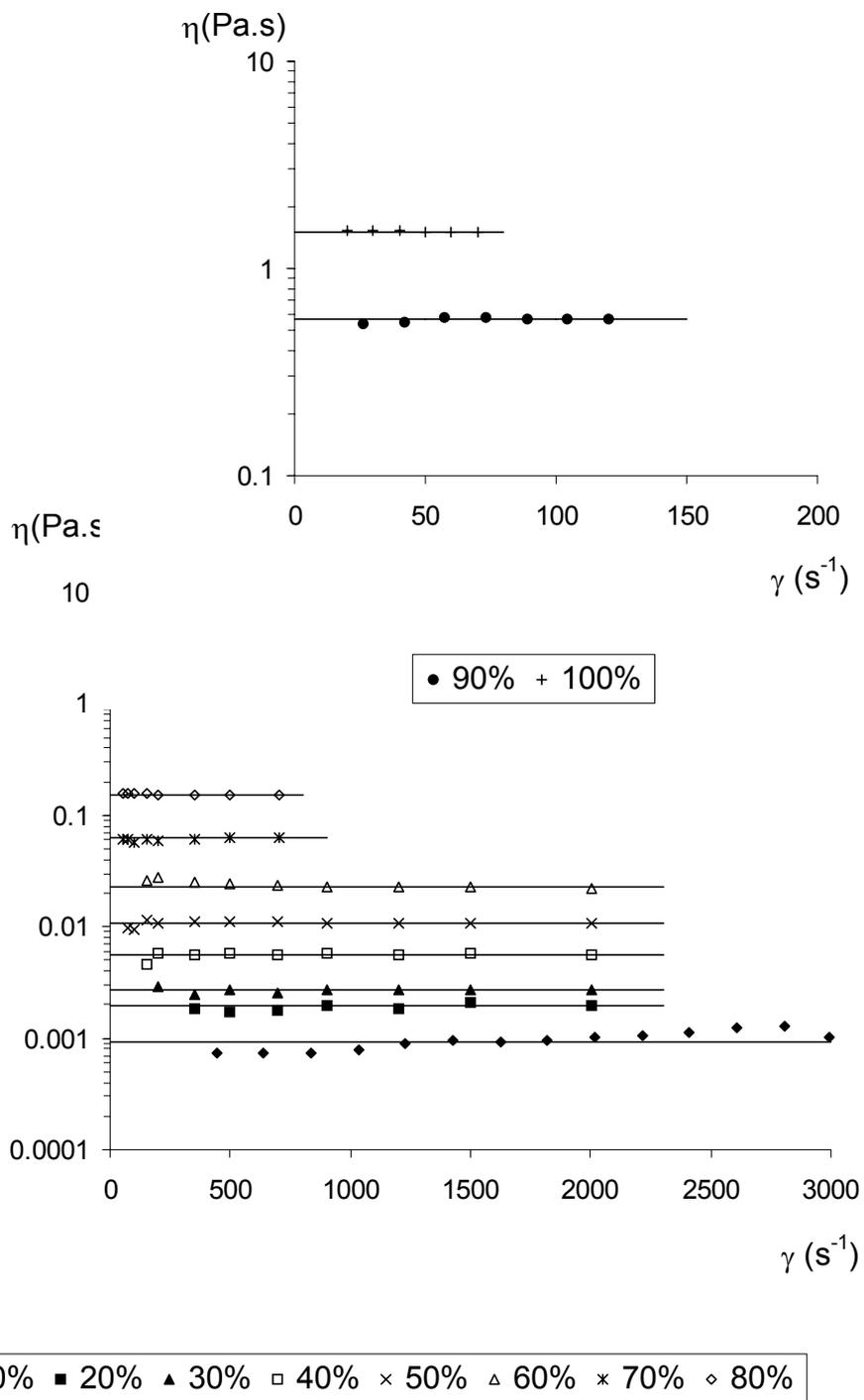
siendo  $n$  el índice de la Ley de la Potencia

#### **IV.1.1. Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Glucopón 215**

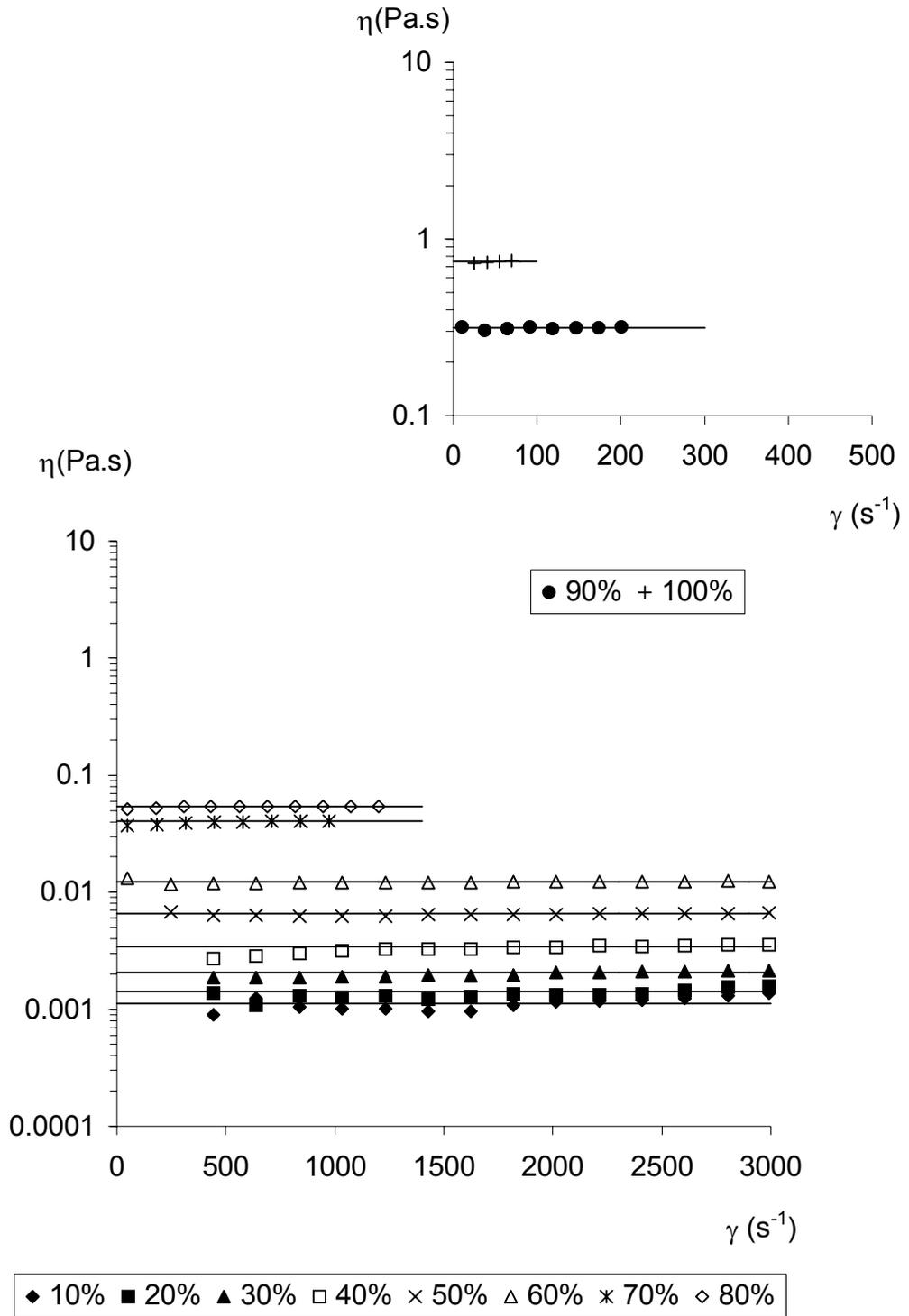
En las **Figuras IV.1 a IV.5** se han representado en escala semilogaritma los valores de  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Glucopón 215. Estas gráficas muestran los experimentos realizados a distintas temperaturas (20 - 60 °C).



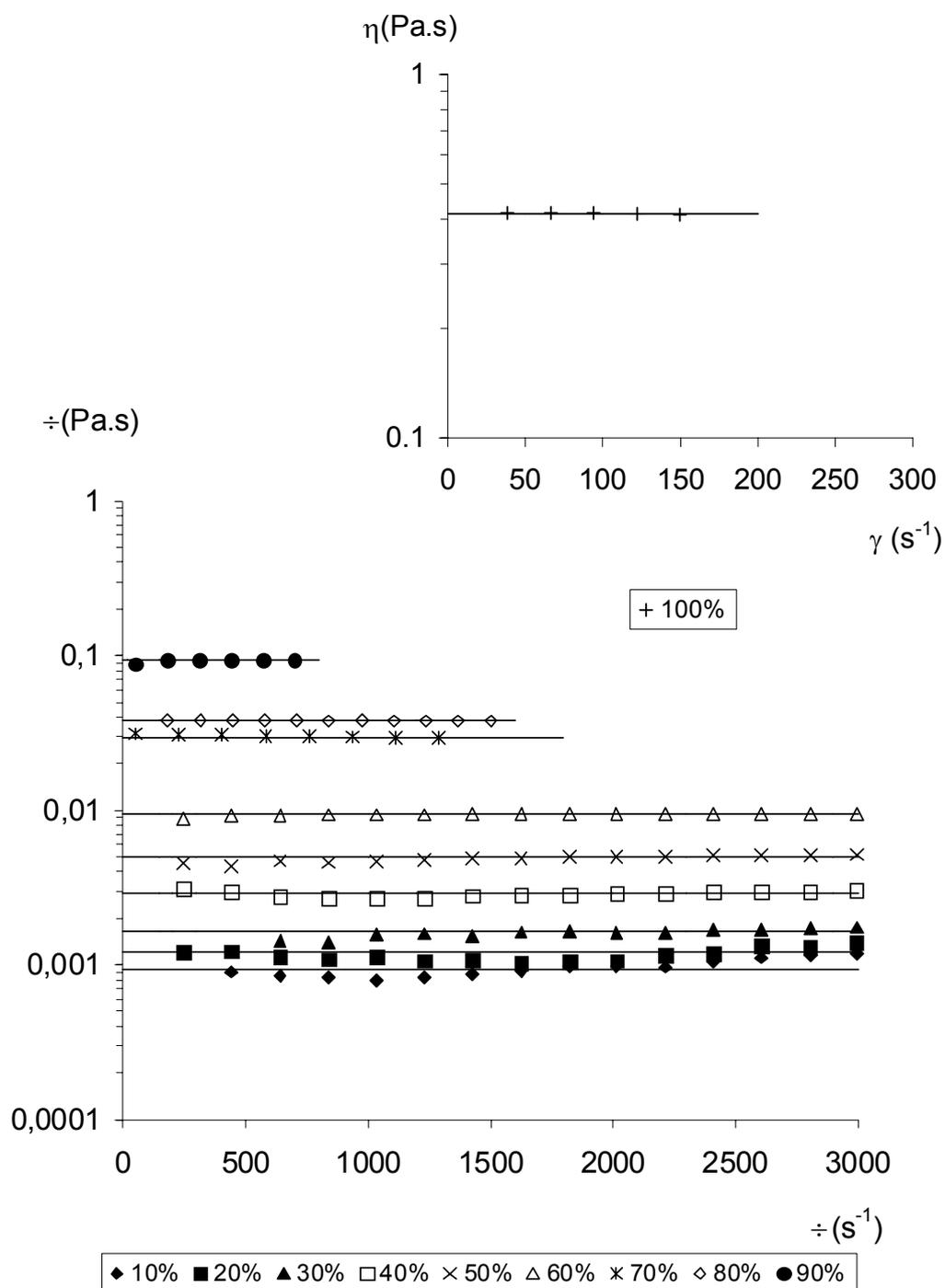
**Figura IV.1.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 215 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



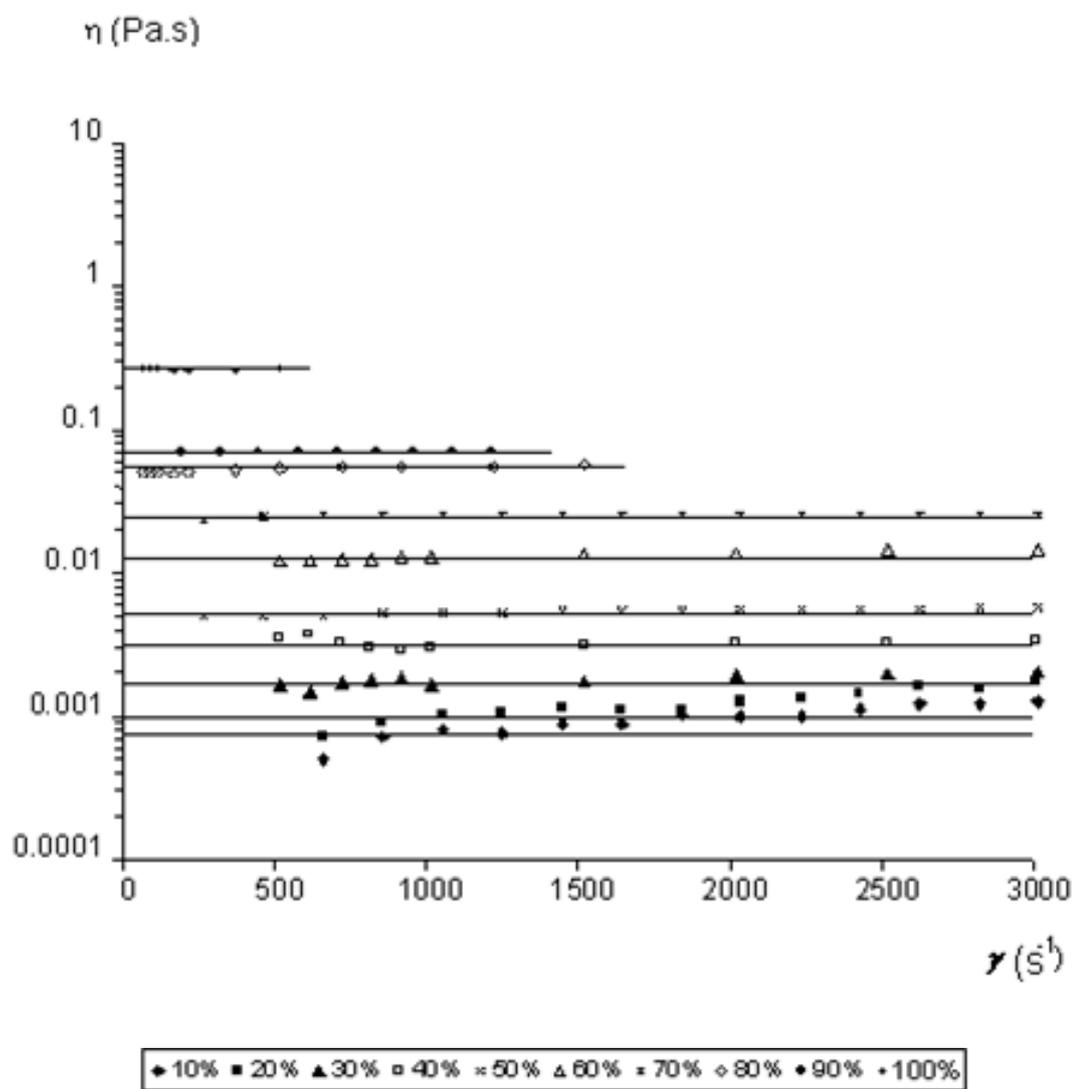
**Figura IV.2.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 215 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.3.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 215 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.4.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 215 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.5.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 215 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

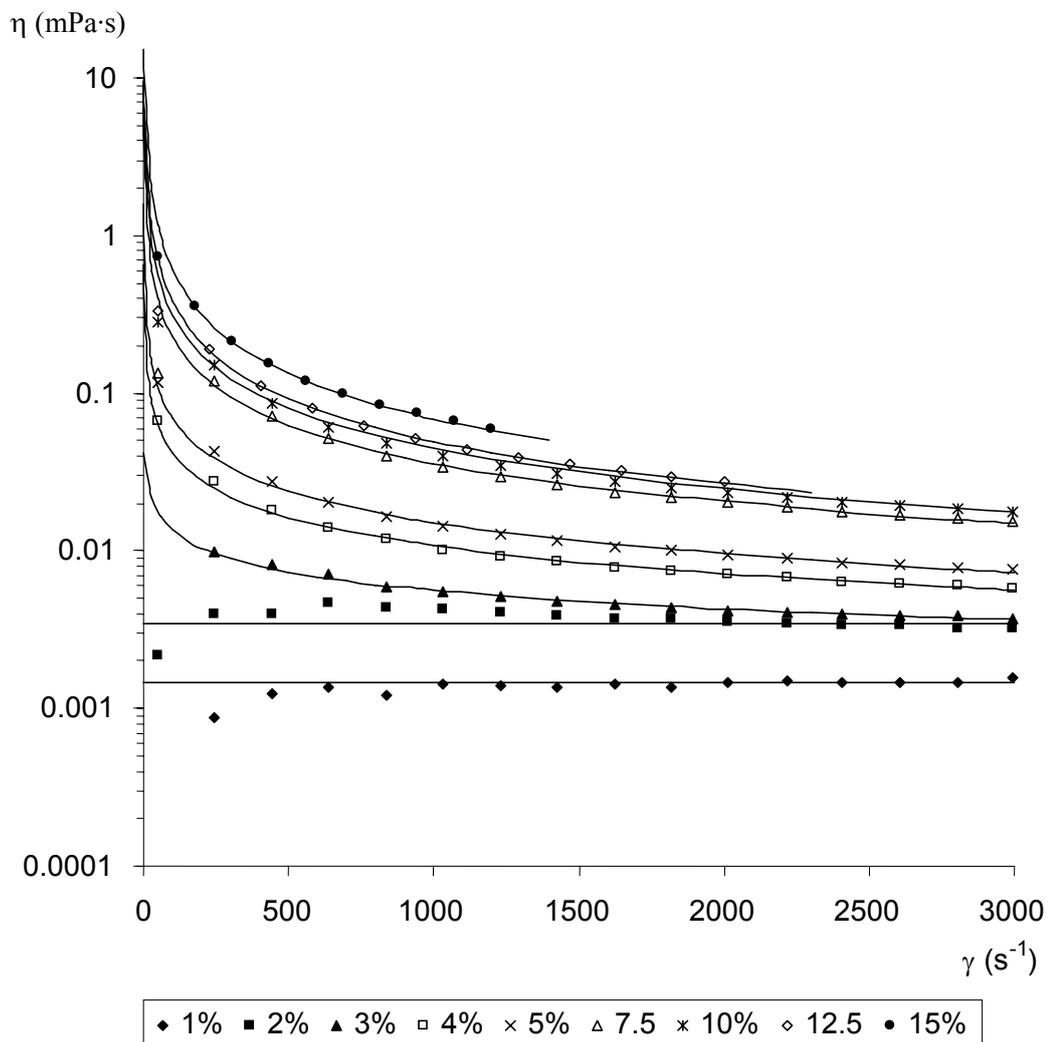
Como se puede observar en las figuras anteriores para todas las temperaturas y concentraciones ensayadas las disoluciones de Glucopón 215 muestran un comportamiento newtoniano,  $\eta$  permanece prácticamente constante para todo el rango de velocidades de cizalla ensayado por lo que la utilización de la ecuación [IV.1] permite determinar los valores de la viscosidad a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar los valores del esfuerzo cortante frente a la velocidad de cizalla (**Figuras III.1 a III.50** del apartado de resultados experimentales). En la **Tabla IV.1** se muestran los resultados obtenidos, donde se ha incluido además el % en peso del producto tensioactivo seco y los coeficientes de correlación de los ajustes realizados.

**Tabla IV.1.** Datos reológicos de Glucopón 215

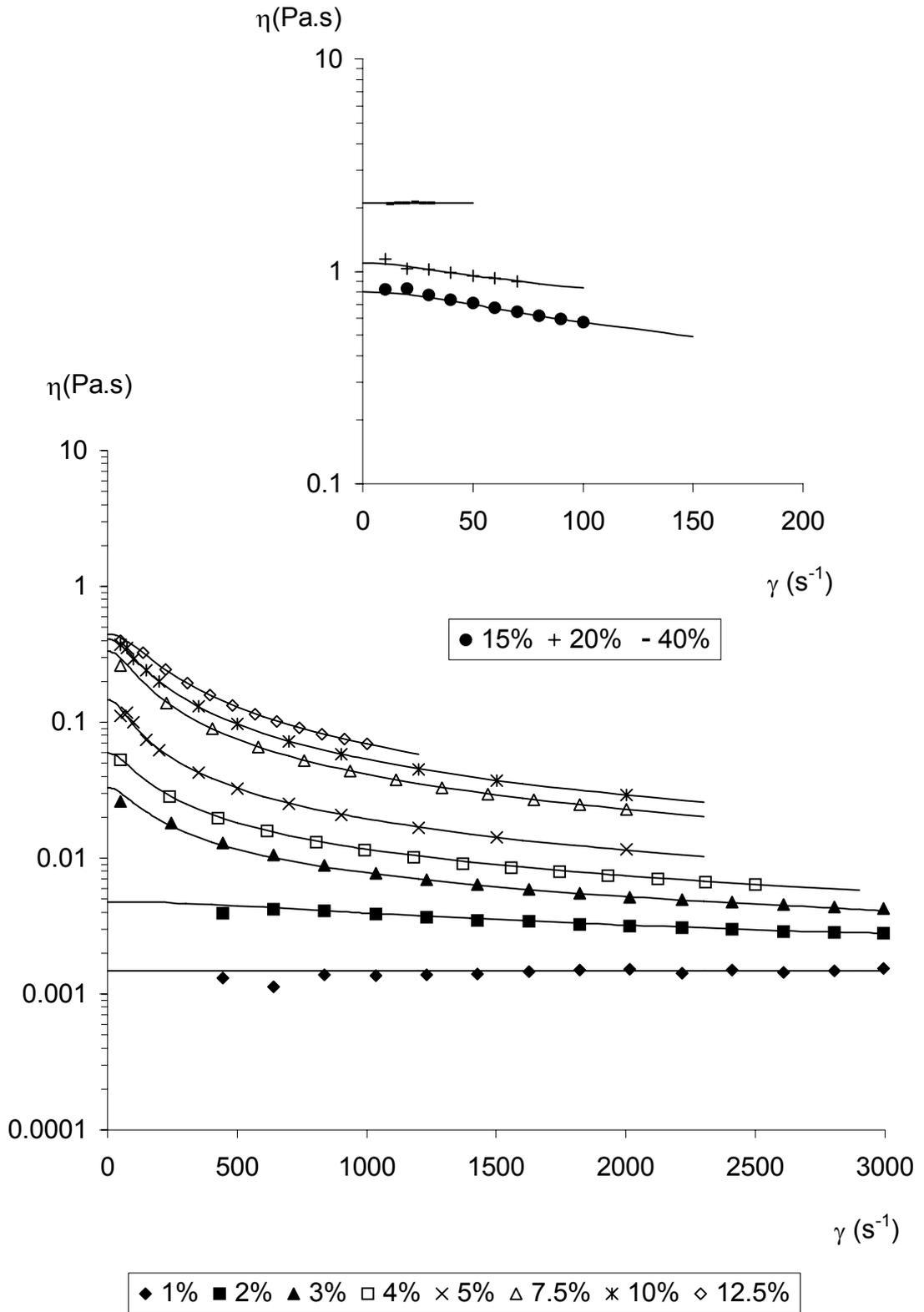
		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
% Peso	% Peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$								
10	6.3	1.5	0.990	1.3	0.997	1.2	0.962	1.05	0.966	0.9	0.938
20	12.5	2.2	0.992	1.9	0.989	1.4	0.977	1.2	0.961	1.1	0.923
30	18.7	3.5	0.988	2.7	0.997	2.1	0.993	1.7	0.992	1.5	0.986
40	24.1	5.1	0.978	5.6	0.999	3.4	0.994	2.9	0.997	2.6	0.993
50	29.7	10.9	0.998	10.7	0.999	6.5	0.999	5.0	0.997	4.4	0.997
60	35.1	22.0	0.998	22.7	0.998	12.3	0.999	9.5	0.999	11.0	0.993
70	40.5	86.3	0.998	62.2	0.999	40.6	0.999	29.3	0.999	20.1	0.999
80	45.7	118.4	0.998	154.2	0.999	54.1	0.999	37.7	0.999	43.6	0.999
90	50.8	191.5	0.996	571.1	0.999	315.5	0.999	93.4	0.999	55.1	0.999
100	63.3	3584.8	0.998	1505.7	0.999	747.3	0.998	413.2	0.999	206.6	0.999

#### IV.1.2.- Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Glucopón 600

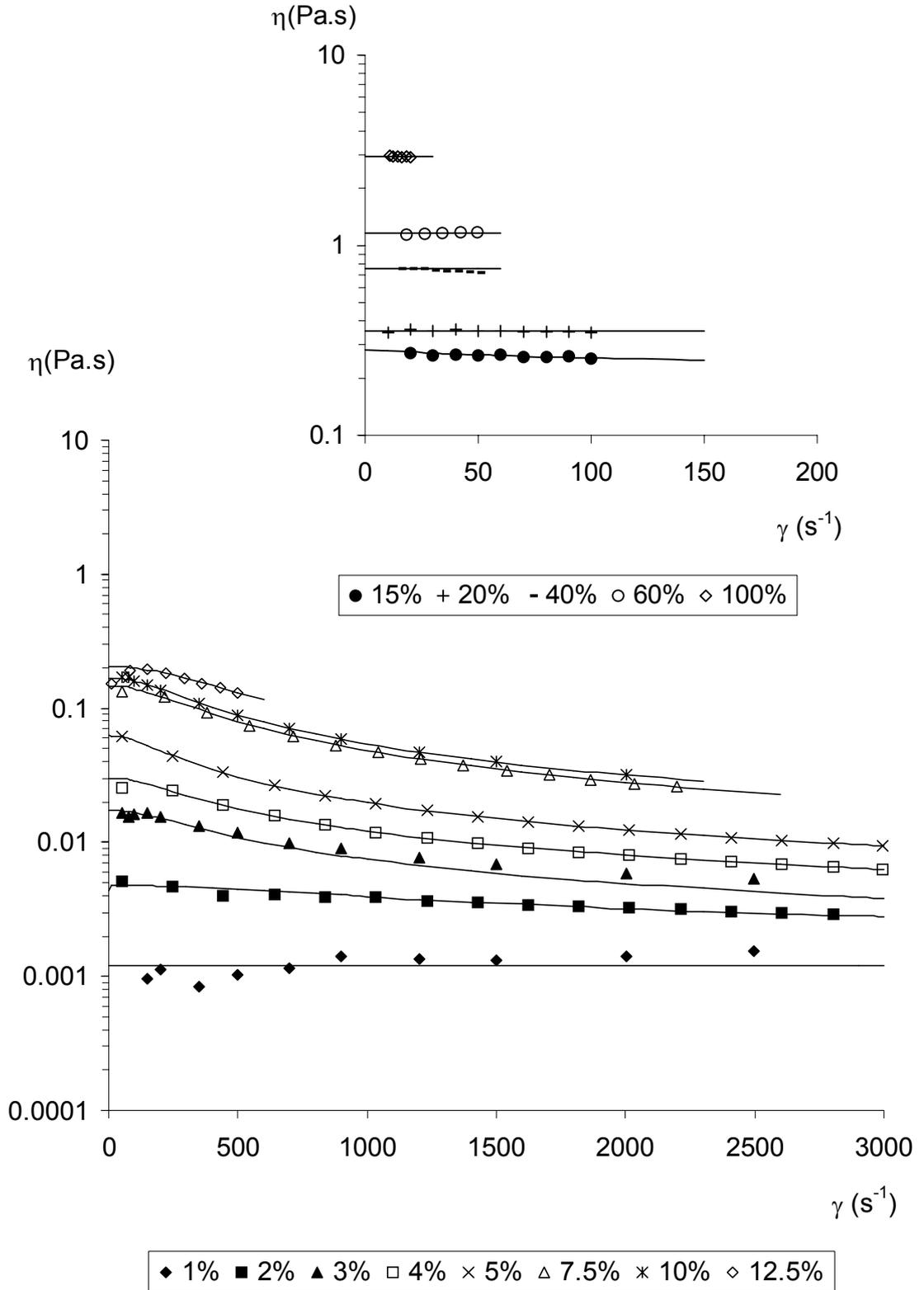
En las Figuras IV.6 a IV.10 se han representado en escala semilogaritma los valores de  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Glucopón 600. En estas gráficas se muestran los experimentos realizados a distintas temperaturas (20 - 60 °C). Dado los altos valores de viscosidad obtenidos con este tensioactivo no se ha podido evaluar la viscosidad a 20 y 30 °C en todo el rango de concentraciones.



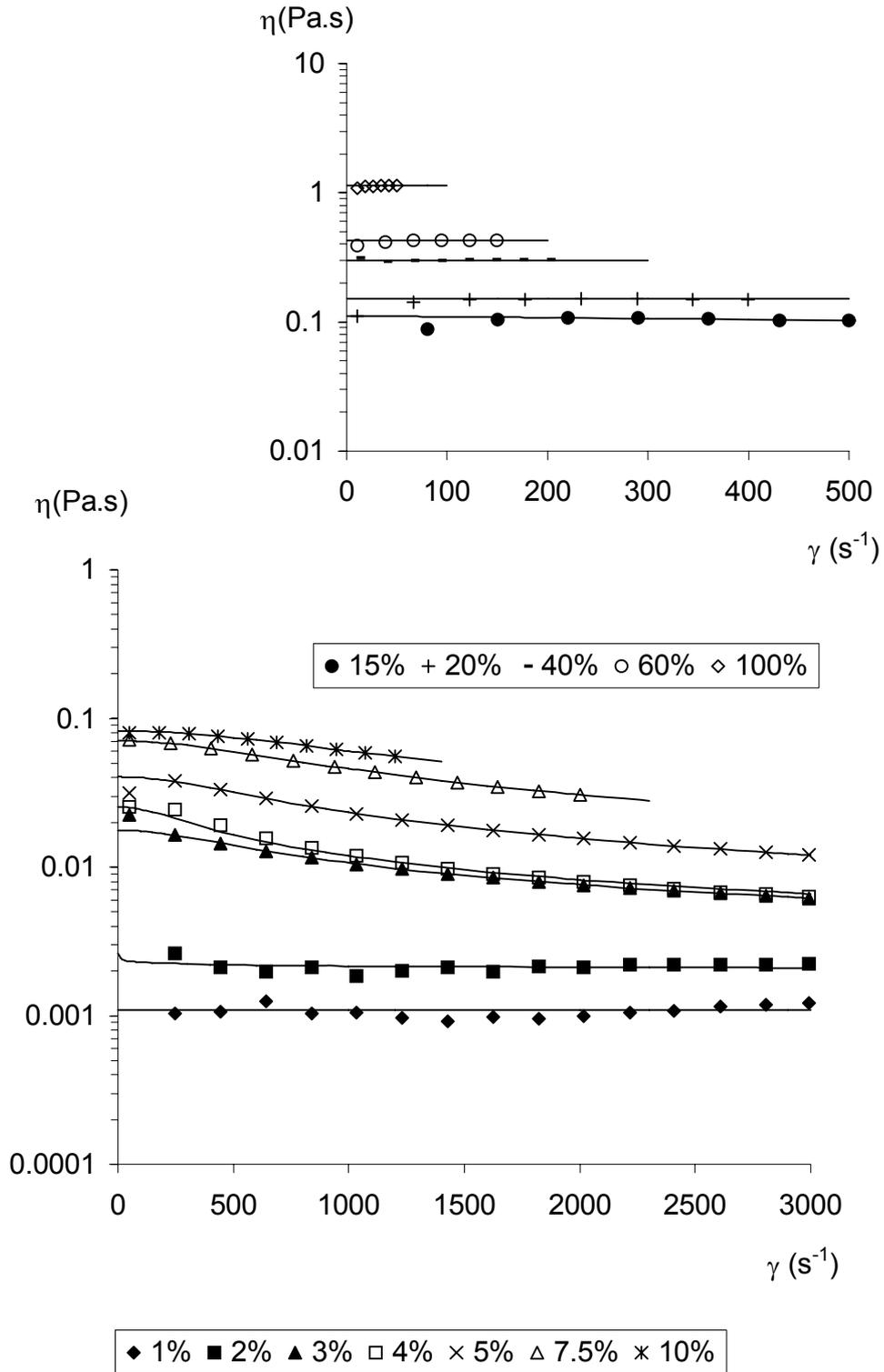
**Figura IV.6.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



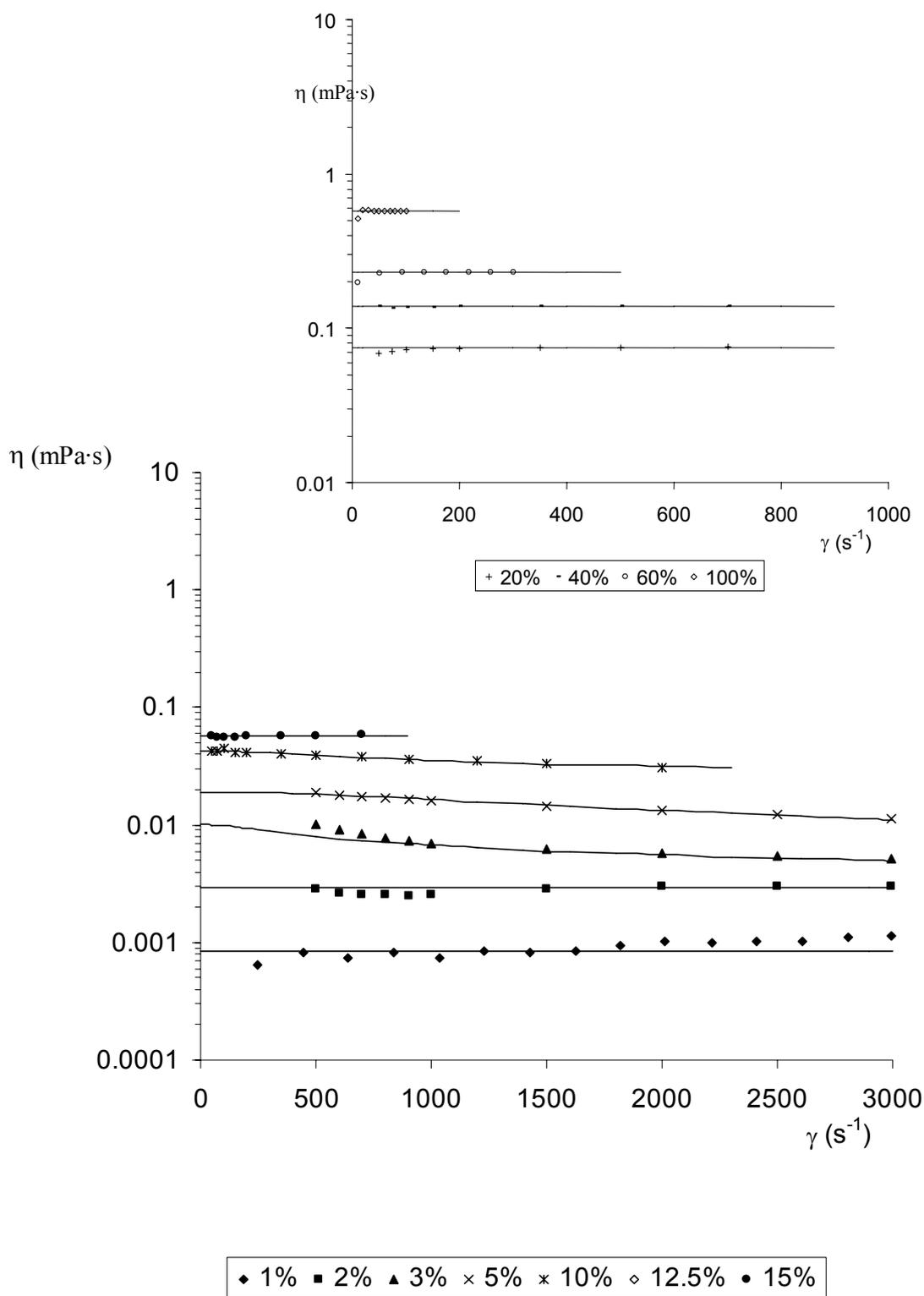
**Figura IV.7.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.8.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.9.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.10.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

A la temperatura de 20 °C, el comportamiento solo es newtoniano para las concentraciones reducidas (0.5 y 1.1% en peso seco) mientras que en el resto se consiguen ajustes satisfactorios (**Figuras IV.6 a IV.10**) cuando  $\eta_{\infty}=0$  y  $\alpha=2$ , lo que corresponde a un comportamiento pseudoplástico. A medida que aumenta la temperatura sigue manifestándose un comportamiento similar para las concentraciones intermedias y newtoniano para las más elevadas (por ejemplo, a 60 °C, el comportamiento pseudoplástico se encuentra en el rango del 1 al 10% en peso húmedo, y newtoniano a concentraciones mayores.).

En la **Tabla IV.2** se muestran los valores de viscosidad obtenidos para el comportamiento newtoniano y de los parámetros de las ecuaciones [IV.2] y [IV.3] para el comportamiento estructural. También se han incluido los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste con ambas ecuaciones. Como se puede observar son similares los resultados obtenidos para los parámetros  $\beta$  (Ecuación de Carreau-Yasuda) y  $n$  (Ley de la Potencia) (ecuaciones [IV.2] y [IV.3] respectivamente.)

**Tabla IV.2.** Datos reológicos de Glucopón 600

Temperatura: 20 °C

C		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	% peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	$n$	$r^2$
1	0.5	1.46	0.984						
2	1.1	3.47	0.935						
3	1.6			42.21	0.187	0.614	0.996	0.614	0.996
4	2.1			648	1.030	0.410	0.992	0.410	0.994
5	2.7			1594	1.150	0.339	0.978	0.335	0.986
7.5	4.0			6357	0.630	0.197	0.948	0.197	0.948
10	5.3			7596	0.453	0.154	0.923	0.154	0.923
12.5	6.7			9553	0.367	0.110	0.980	0.110	0.951
15	8.0			15230	0.295	0.050	0.998	0.061	0.951

Temperatura: 30 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
C	% peso seco	$\eta$	$r^2$	$\eta_0$	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
		(mPa·s)		(mPa·s)					
1	0.5	1.48	0.982						
2	1.1			4.78	0.001	0.614	0.996	0.725	0.994
3	1.6			33.06	0.012	0.417	0.996	0.436	0.994
4	2.1			59.59	0.012	0.309	0.974	0.385	0.953
5	2.7			147	0.014	0.236	0.996	0.279	0.824
7.5	4.0			333	0.011	0.134	0.956	0.155	0.996
10	5.3			409	0.010	0.121	0.998	0.232	0.996
12.5	6.7			445	0.007	0.056	0.998	0.266	0.861
15	8.0			800	0.018	0.543	0.999	0.787	0.996
20	10.7			1099	0.032	0.777	0.999	0.868	0.998
40	21.4	2095	0.998						

Temperatura: 40 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
C	% peso seco	$\eta$	$r^2$	$\eta_0$	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
		(mPa·s)		(mPa·s)					
1	0.5	1.21	0.996						
2	1.1			4.36	0.001	0.651	0.998	0.765	0.998
3	1.6			17.30	0.004	0.47	0.999	0.576	0.995
4	2.1			30.20	0.004	0.380	0.998	0.442	0.994
5	2.7			62.35	0.005	0.310	0.999	0.376	0.990
7.5	4.0			146.9	0.004	0.182	0.998	0.342	0.968
10	5.3			168.0	0.004	0.202	0.999	0.417	0.988
12.5	6.7			205.9	0.002	0.070	0.998	0.710	0.995
15	8.0			280.0	0.048	0.941	0.999	0.941	0.998
20	10.7	352	0.998						
40	21.4	751.0	0.998						
60	32.1	1162	0.998						
100	53.4	2928	0.998						

Temperatura: 50 °C

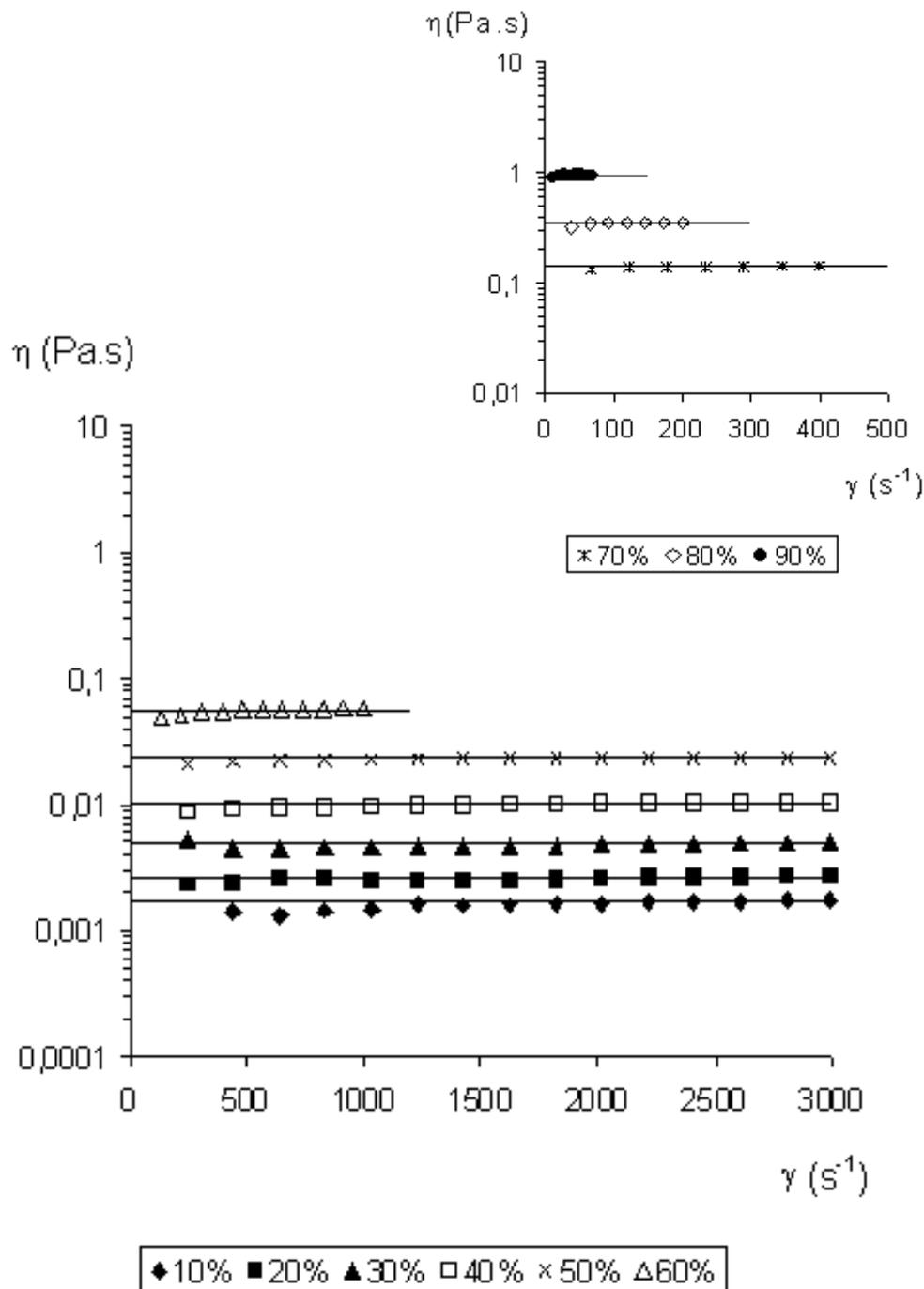
		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
C % peso	% peso seco	$\eta$	$r^2$	$\eta_0$	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
		(mPa·s)		(mPa·s)					
1	0.5	1.10	0.974						
2	1.1			2.62	1.373	0.973	0.998	0.973	0.995
3	1.6			17.75	0.002	0.467	0.998	0.550	0.997
4	2.1			25.48	0.004	0.453	0.998	0.534	0.997
5	2.7			40.48	0.002	0.339	0.998	0.479	0.990
7.5	4.0			70.76	0.002	0.297	0.999	0.564	0.992
10	5.3			82.20	0.001	0.201	0.999	0.745	0.997
15	8.0	104	0.996						
20	10.7	150	0.998						
40	21.4	302	0.998						
60	32.1	428	0.998						
100	53.4	1135	0.998						

Temperatura: 60 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
C % peso	% peso seco	$\eta$	$r^2$	$\eta_0$	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
		(mPa·s)		(mPa·s)					
1	0.5	1.01	0.935						
2	1.1	2.95	0.982						
3	1.6			10.50	0.0040	0.718	0.998	0.721	0.998
5	2.7			19.05	0.0017	0.590	0.994	0.642	0.998
10	5.3			42.73	0.0024	0.810	0.962	0.850	0.998
15	8.0	57.8	0.998						
20	10.7	75.0	0.998						
40	21.4	139	0.998						
60	32.1	229	0.998						
100	53.4	573	0.998						

### IV.1.3.- Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Glucopón 650

En las Figuras IV.11 a IV.15 se han representado en escala semilogaritma los valores de  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Glucopón 650. Estas gráficas muestran los experimentos realizados a distintas temperaturas (20 - 60 °C).



**Figura IV.11.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 650 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

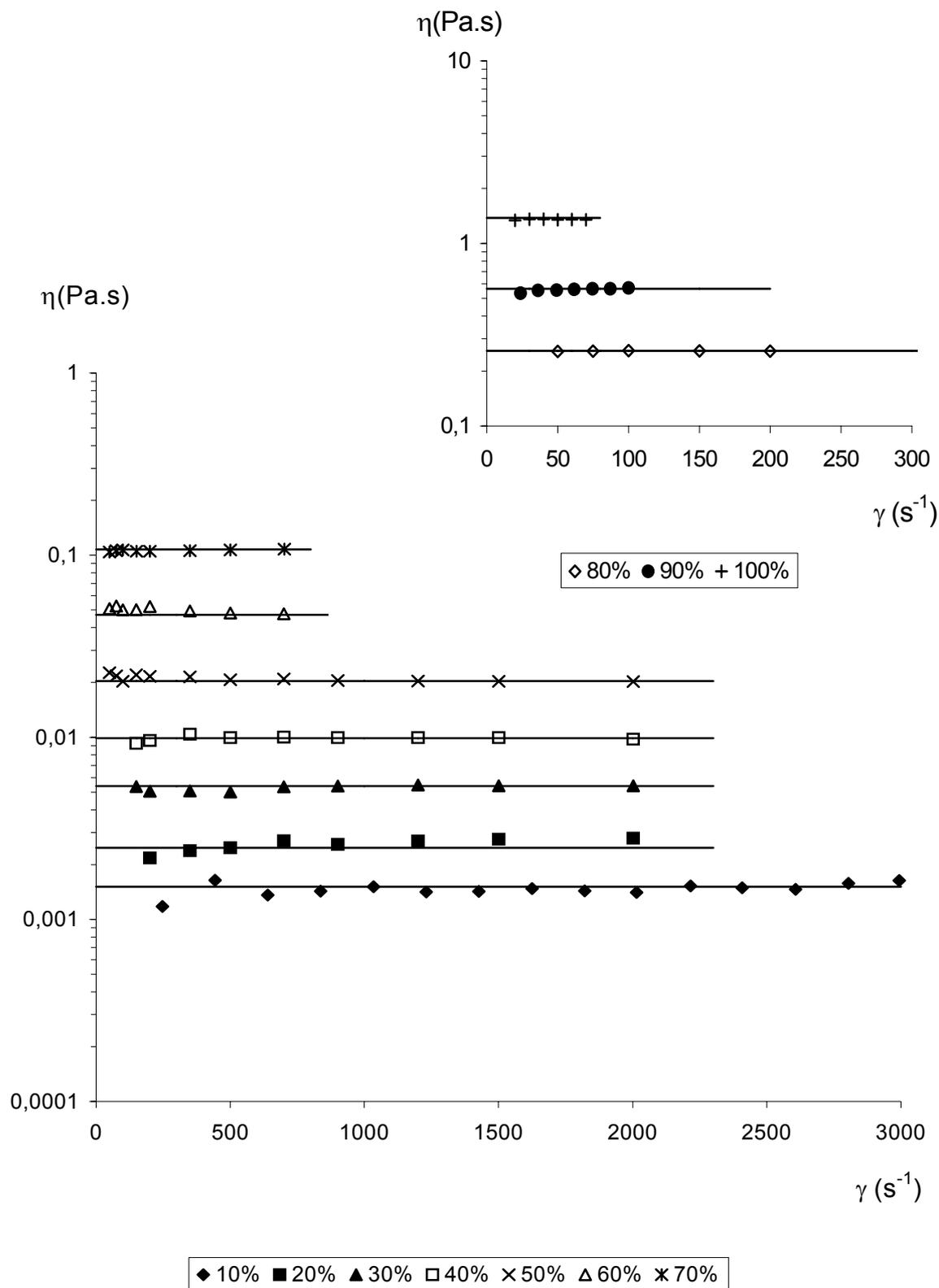
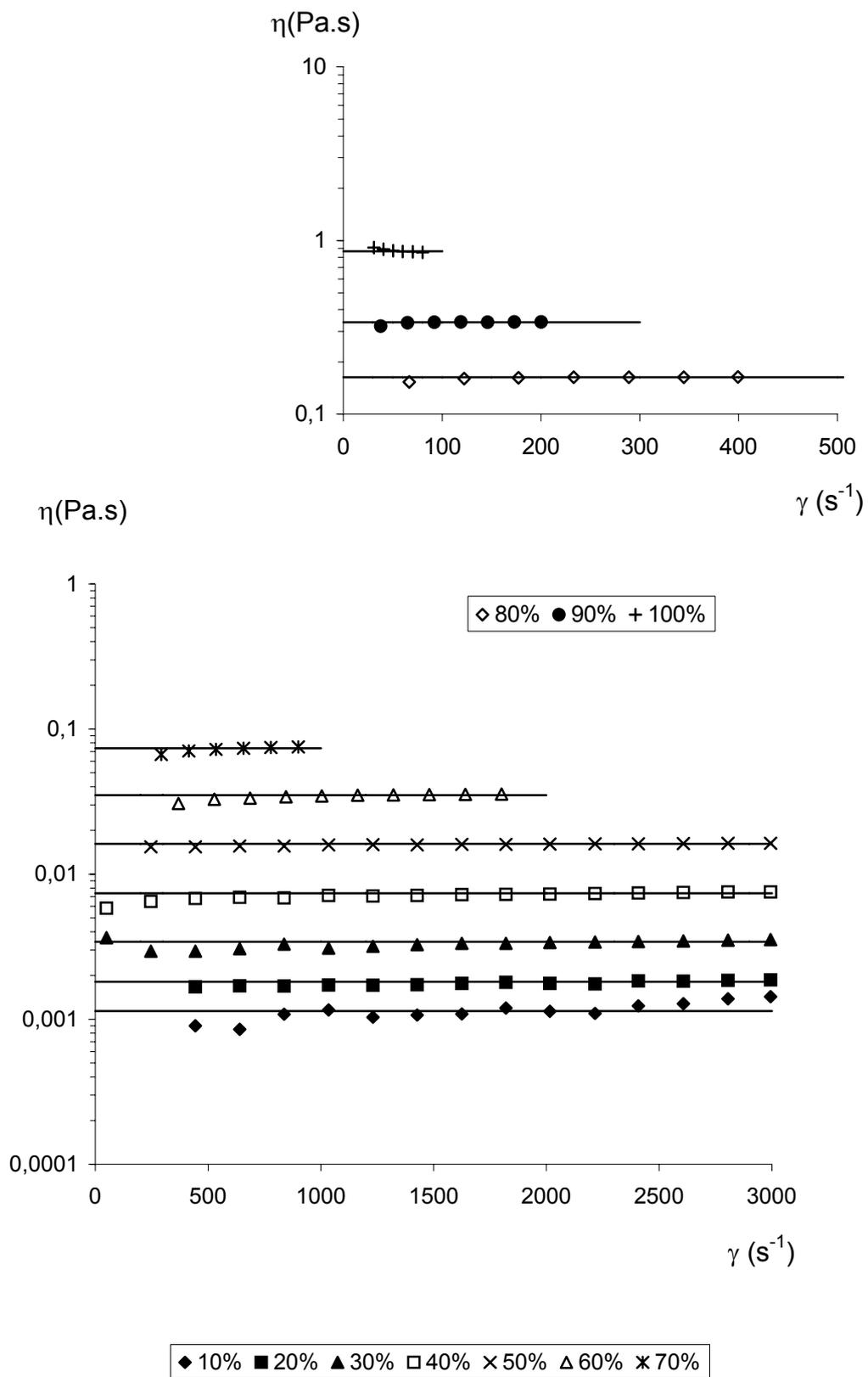
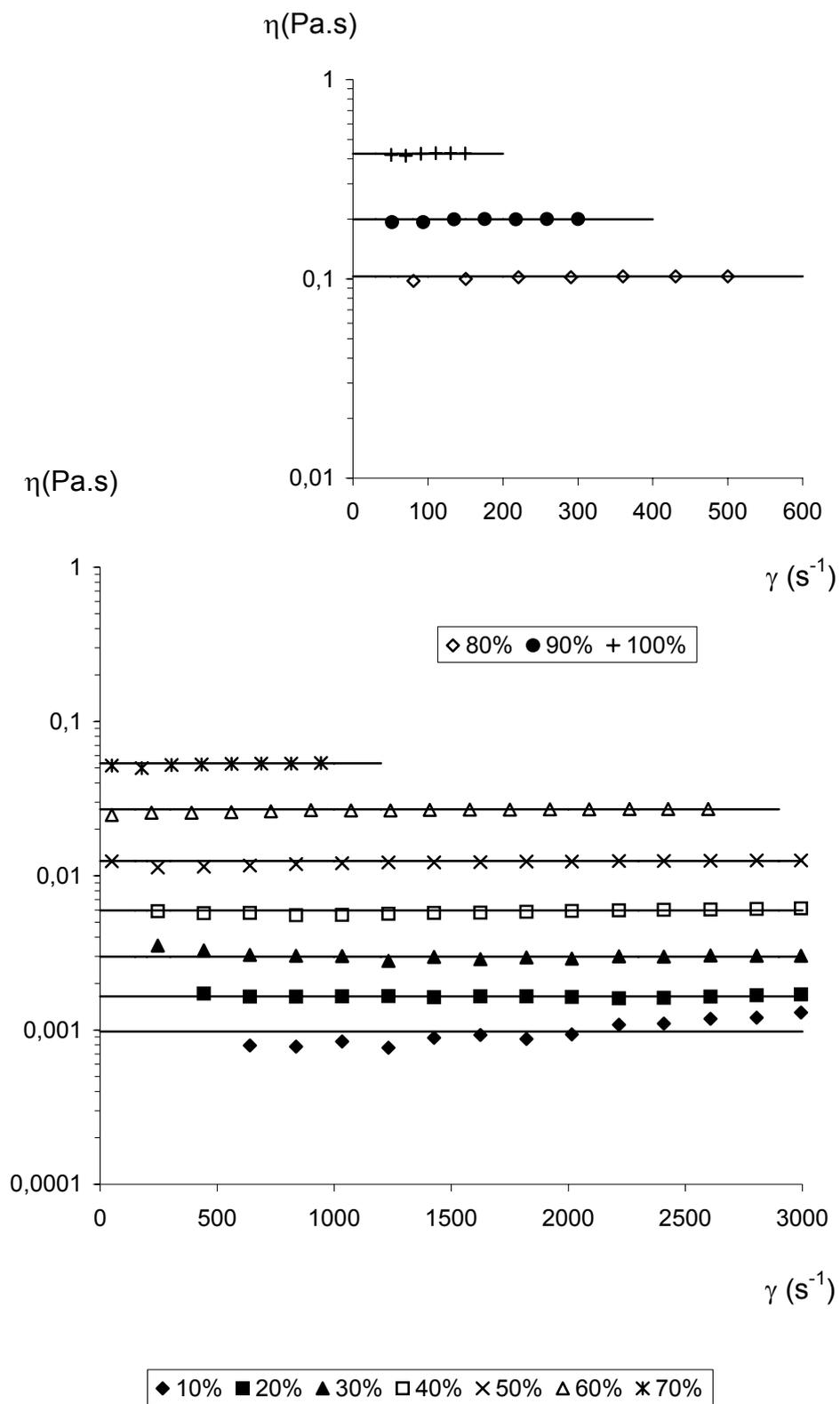


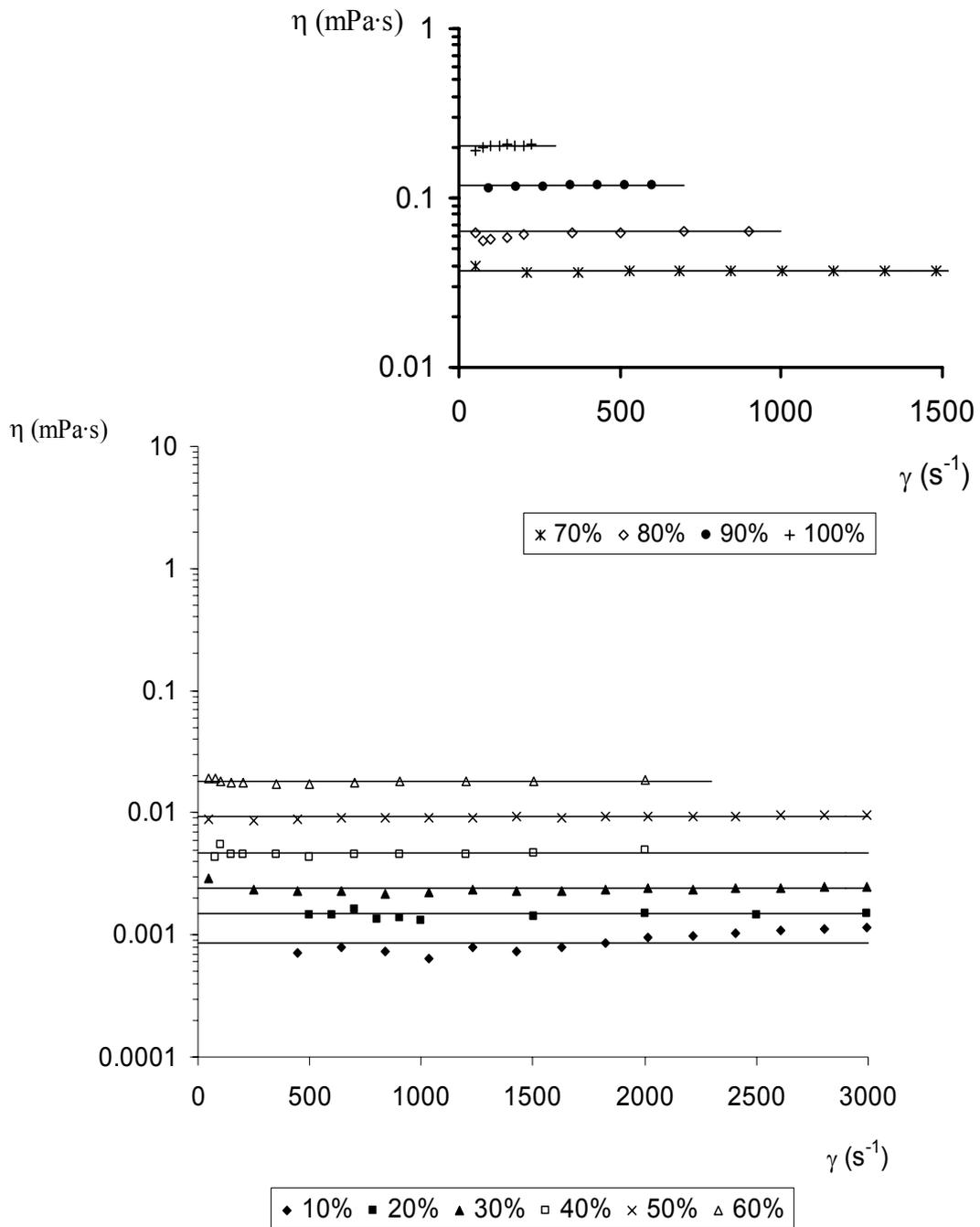
Figura IV.12. Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 650 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.13.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 650 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.14.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 650 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.15.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 650 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

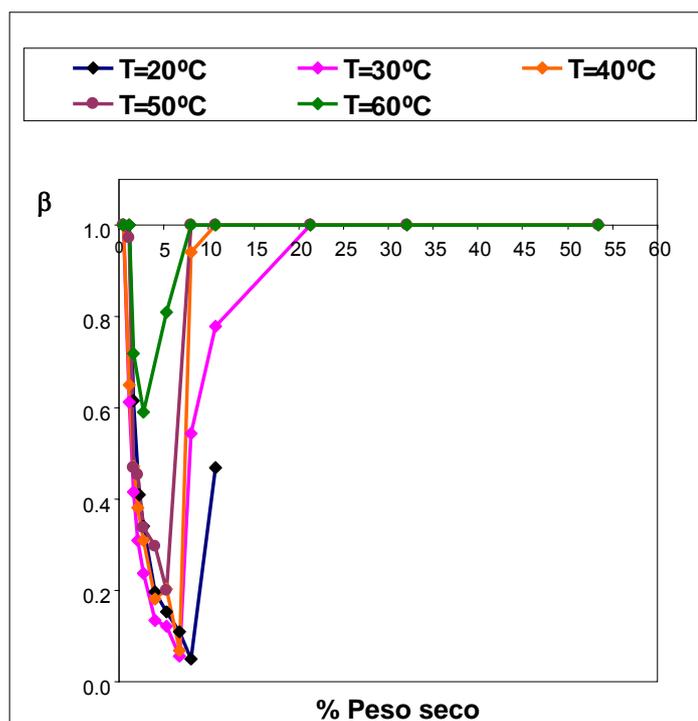
Como se puede observar en las figuras anteriores para todas las temperaturas y concentraciones ensayadas las disoluciones de Glucopón 650 muestran un comportamiento newtoniano,  $\eta$  permanece prácticamente constante para todo el rango de velocidades de cizalla ensayado, por lo que la utilización de la ecuación [IV.1] permite determinar los valores de la viscosidad a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar los valores del esfuerzo cortante frente a la velocidad de cizalla (**Figuras III.108 a III.156** del apartado de resultados experimentales). En la **Tabla IV.3** se muestran los resultados obtenidos, donde se ha incluido el % en peso seco de producto tensioactivo y los coeficientes de correlación obtenidos en los ajustes realizados.

**Tabla IV.3.** Datos reológicos de Glucopón 650

		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
% Peso	% Peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$								
10	5.0	1.7	0.984	1.5	0.999	1.2	0.962	1.1	0.938	1.0	0.944
20	9.9	2.7	0.996	2.7	0.998	1.8	0.997	1.6	0.998	1.5	0.995
30	14.9	4.9	0.994	5.4	0.998	3.4	0.996	3.0	0.998	2.4	0.997
40	19.8	10.2	0.998	9.9	0.999	7.4	0.998	6.0	0.998	4.7	0.998
50	24.7	23.2	0.998	20.4	0.999	16.2	0.999	12.4	0.999	9.4	0.999
60	29.6	57.1	0.998	47.1	0.999	35.1	0.997	26.9	0.999	18.2	0.999
70	34.7	140.2	0.998	107.4	0.999	73.5	0.994	53.5	0.999	37.3	0.999
80	39.5	351.1	0.998	257.7	0.999	163.1	0.999	103.0	0.999	63.5	0.999
90	44.4	937.7	0.998	563.3	0.999	338.9	0.999	199.4	0.999	117.8	0.999
100	49.6					868.8	0.997	424.7	0.999	205.2	0.999

#### IV.1.4.- Parámetro $\beta$ de la ecuación de Carreau-Yasuda para Glucopón 600

En la **Figura IV.16** se muestra la evolución del parámetro  $\beta$ , obtenido mediante el ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el Glucopón 600 (**Tabla IV.2**) a la ecuación de Carreau-Yasuda (Ecuación IV.2). Tal y como se indicó anteriormente, este parámetro está relacionado con el comportamiento reológico del sistema (newtoniano-pseudoplástico).



**Figura. IV.16.** Parámetro  $\beta$  de Carreau-Yasuda en función del % en peso seco para el Glucopón 600

A todas las temperaturas ensayadas se observa una disminución continuada del valor de  $\beta$  con el aumento de la concentración, hasta aproximadamente el 8% en peso seco para 20 °C, 6.7 % para 30 y 40 °C, 5.3% para 50 °C y 2.7% para 60 °C. Por encima de estas concentraciones el valor de  $\beta$  aumenta hasta alcanzar el valor de 1.

La disminución del valor del parámetro  $\beta$  indica un aumento del carácter pseudoplástico de la disolución. Con el aumento de la temperatura el valor mínimo del parámetro  $\beta$  se alcanza a una concentración inferior, reduciéndose el carácter pseudoplástico. A partir del valor mínimo el parámetro  $\beta$  aumenta con la concentración y la temperatura disminuyendo el carácter pseudoplástico hasta que se observa carácter newtoniano. Esto ocurre a menor concentración cuando la temperatura es más alta.

#### IV.1.5.- Influencia de la concentración en disoluciones de APG

Para todas las temperaturas ensayadas con Glucopón 215 y Glucopón 650 se ha relacionado la viscosidad con el porcentaje en peso de producto tensioactivo seco según la ecuación:

$$\eta = \eta_{\text{agua}} - 1 + \exp(a \cdot C^b) \quad [\text{IV.4}]$$

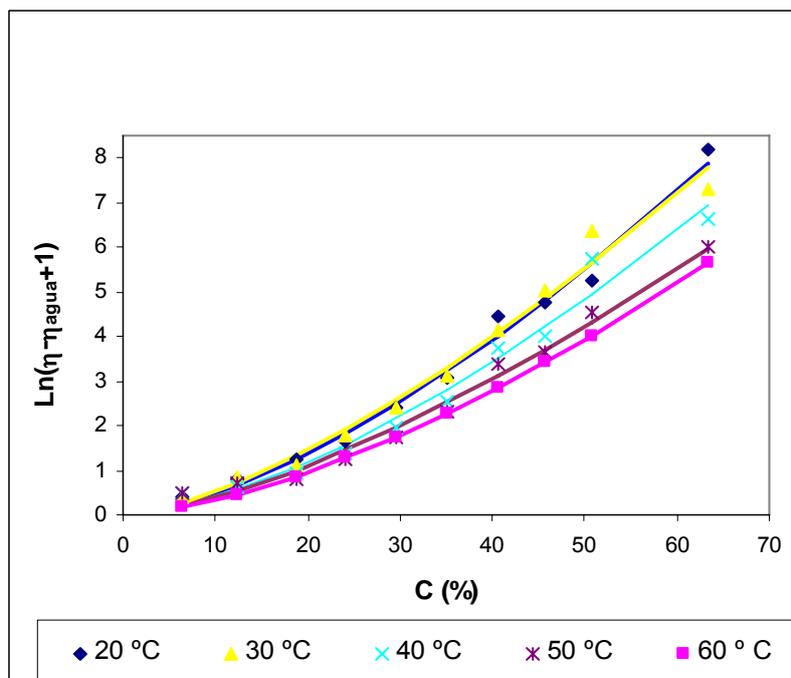
donde C es el % en peso seco de tensioactivo, de forma que para  $C = 0$ ,  $\eta = \eta_{\text{agua}}$ .

Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla IV.4**.

**Tabla IV.4.** Parámetros de ajuste de la ecuación [IV.4] para Glucopón 215 y Glucopón 650

T (°C)	GLUCOPÓN 215			GLUCOPÓN 650		
	a	b	r <sup>2</sup>	a	b	r <sup>2</sup>
20	0.015	1.51	0.990	0.051	1.29	0.999
30	0.019	1.46	0.982	0.075	1.16	0.997
40	0.012	1.54	0.974	0.044	1.29	0.999
50	0.014	1.47	0.986	0.045	1.26	0.998
60	0.010	1.54	0.999	0.043	1.24	0.997

Se ha observado un comportamiento similar para todas las temperaturas (**Figuras IV.17 y IV.18**).



**Figura IV.17.** Influencia del % peso seco de tensioactivo para Glucopon 215.

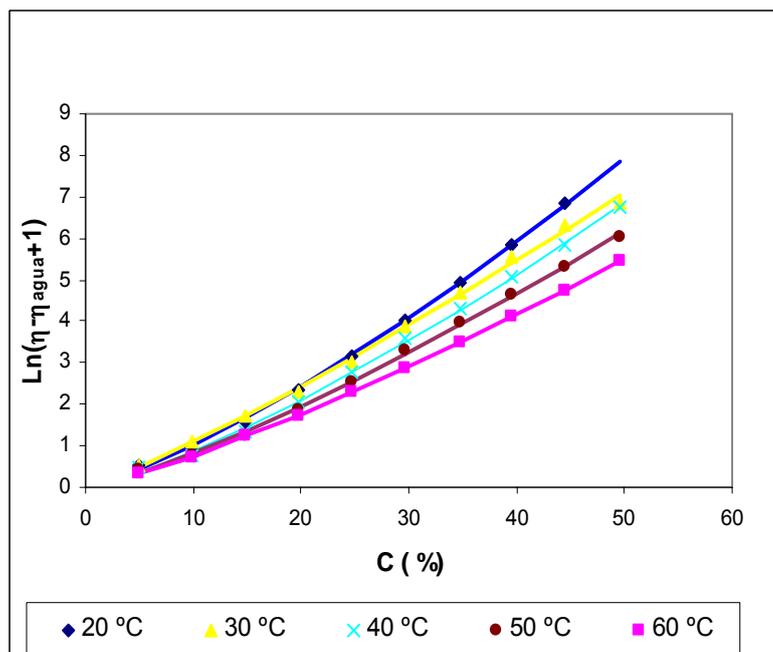


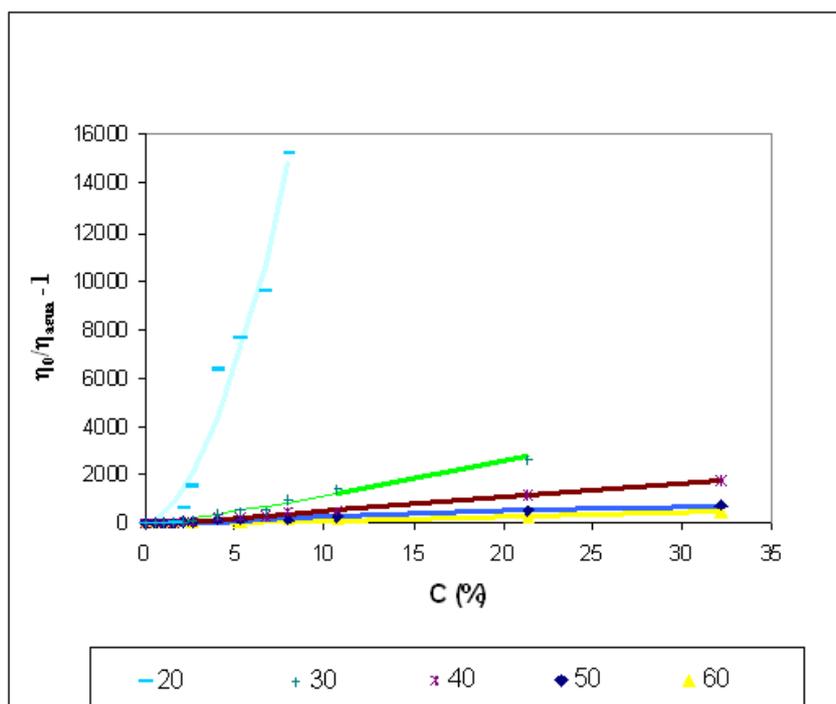
Figura IV.18. Influencia del % peso seco de tensioactivo para Glucopón 650.

El comportamiento similar observado para la viscosidad en función de la concentración y la temperatura en Glucopón 215 y Glucopón 650, podría ser debido a la facilidad para formar micelas esféricas (Platz, G. y col., 1995) debido a la presencia de porcentajes elevados de moléculas con cadenas alquílicas  $C_8$ - $C_{10}$  de menor longitud relativa (Bravo, V. y col., 2005). Debido a la presencia de estas micelas esféricas la viscosidad es pequeña hasta que la concentración es elevada, y la viscosidad aumenta significativamente cuando los impedimentos estéricos entre las micelas esféricas comienzan a aparecer. Este aumento de la viscosidad con la concentración es algo mayor para Glucopón 650, lo que puede ser debido a su mayor longitud promedio de la cadena alquílica.

Para Glucopón 600 se han ajustado los resultados experimentales a ecuaciones del tipo:

$$\eta_0 / \eta_{\text{agua}} = 1 + a \cdot C^b \quad [\text{IV.5}]$$

donde  $C$  es el % en peso seco de tensioactivo, de forma que para  $C = 0$ ,  $\eta_0 = \eta_{\text{agua}}$ . Los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  se recogen en la **Tabla IV.5**.



**Figura IV.19.** Influencia del % peso seco de tensioactivo para Glucopón 600.

**Tabla IV.5.** Parámetros de ajuste de la ecuación [IV.5] para Glucopón 600.

T (°C)	GLUCOPON 600		
	a	b	r <sup>2</sup>
20	371.35	1.77	0.971
30	78.59	1.15	0.984
40	40.48	1.09	0.997
50	27.49	0.97	0.996
60	14.31	1.01	0.996

Para Glucopón 600 se observa un aumento acusado de  $\eta_0$  a bajas concentraciones (**Figura IV.18**) siendo esta viscosidad mucho mayor que para los otros dos alquilpoliglucósidos ensayados.

La alta viscosidad observada para velocidad de cizalla nula a todas las temperaturas y concentraciones ensayadas es similar a los resultados obtenidos por **Platz, G. y col., 1995** y por **Shulte, J. y col., 1999** a la temperatura de 20 °C. Tal y como indican estos autores, el elevado valor de  $\eta_0$  puede deberse a los impedimentos estéricos provocados por la existencia de micelas tipo varilla presentes desde muy bajas concentraciones. Dada su longitud pueden entrelazarse unas con otras cuando aumenta la concentración configurando una red supramolecular que provoca un incremento muy

elevado de la viscosidad. Este efecto es muy notable a 20 °C y bajas concentraciones de tensioactivo. A mayores temperaturas el efecto es más atenuado, lo que podría ser debido a la agitación térmica y a la reducción de las interacciones débiles, factores que contrarrestan la tendencia a la formación de estructuras o entrelazamientos de mayor tamaño.

**Platz, G. y col., 1995** a partir de los resultados reológicos obtenidos para el sistema C<sub>12-14</sub>G<sub>x</sub> (similar a Glucopón 600) indicaron que las altas viscosidades de las disoluciones diluidas eran debidas a impedimentos estéricos. Las micelas alargadas con forma de varilla no pueden girar libremente en un campo de cizalla (ante una deformación) debido a los impedimentos provocados por la orientación inicial de las que se encuentran en su entorno, por lo que las disoluciones presentan una elevada viscosidad que aumenta rápidamente con la concentración.

Debido a la forma alargada de las micelas de Glucopón 600 y a la formación de entrelazamientos entre las mismas, el comportamiento reológico observado es pseudoplástico (estructural) en un rango de concentraciones intermedias (desde el 1.1% en peso seco para la temperatura de 20 °C y entre el 1.6 y el 5.3% en peso seco para la temperatura de 60 °C) (**Tabla IV.2**). Este comportamiento podría ser debido a que al aumentar las velocidades de cizalla, las estructuras micelares alargadas van alineándose progresivamente en la dirección de flujo con lo que la viscosidad tiende a disminuir (**Bonicelli, M. G. y col., 1998**).

En las **Figuras IV.20 a IV.24** se muestra el comportamiento de los tres APG ensayados a distintas temperaturas. Glucopón 650 presenta valores de viscosidad intermedios más cercanos a Glucopón 215 que a los valores de  $\eta_0$  correspondientes a Glucopón 600. A pesar de que el grado de polimerización promedio del grupo polar es menor y más parecido entre Glucopón 600 y Glucopón 650 (**Bravo, V. y col., 2005**), se muestra determinante la presencia de moléculas con cadena alquílica corta para favorecer la formación de micelas esféricas.

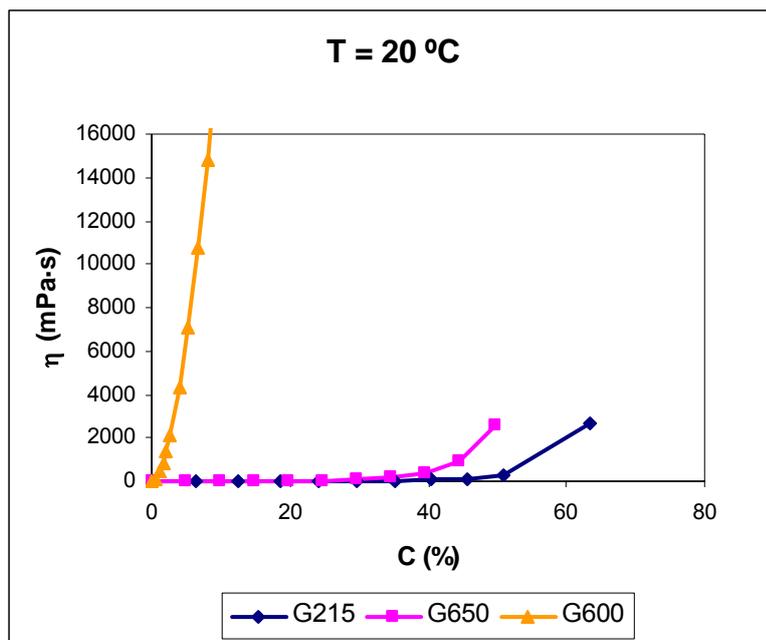


Figura IV.20. Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 20 °C.

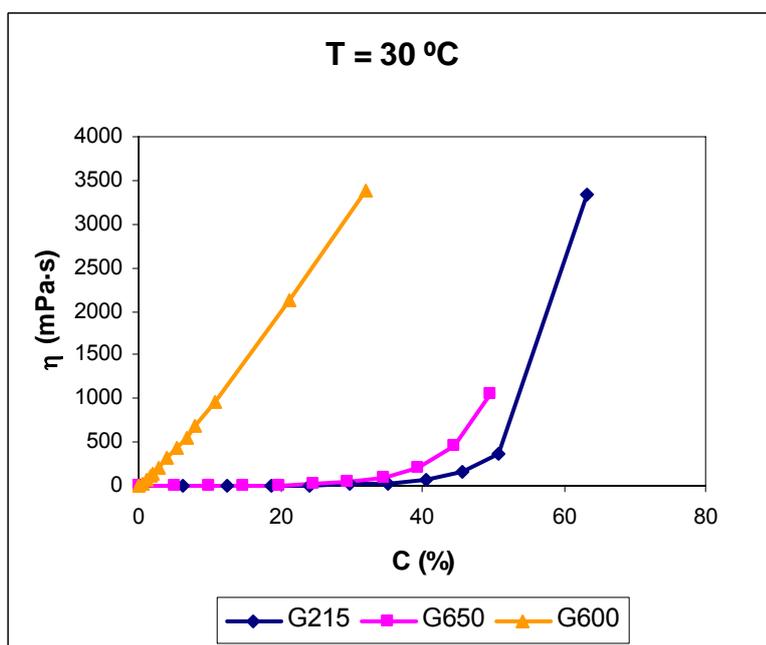
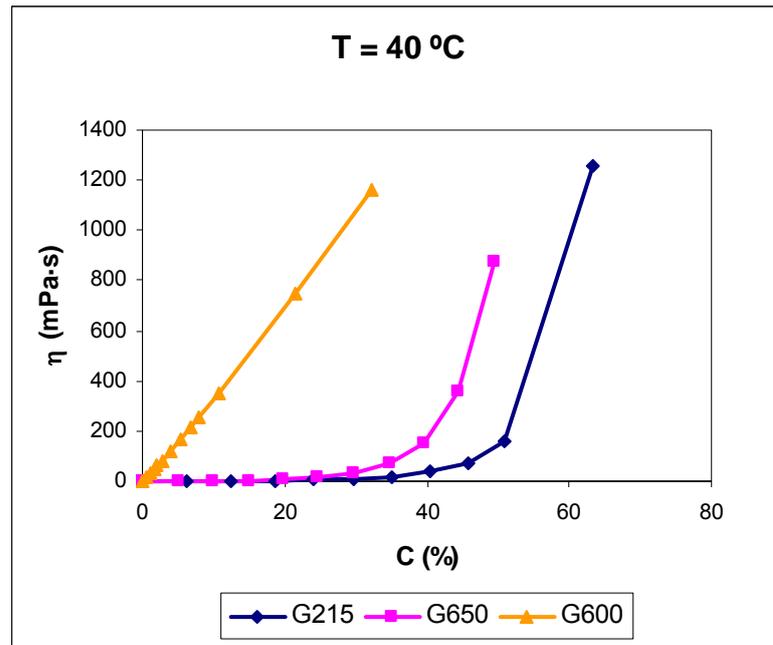
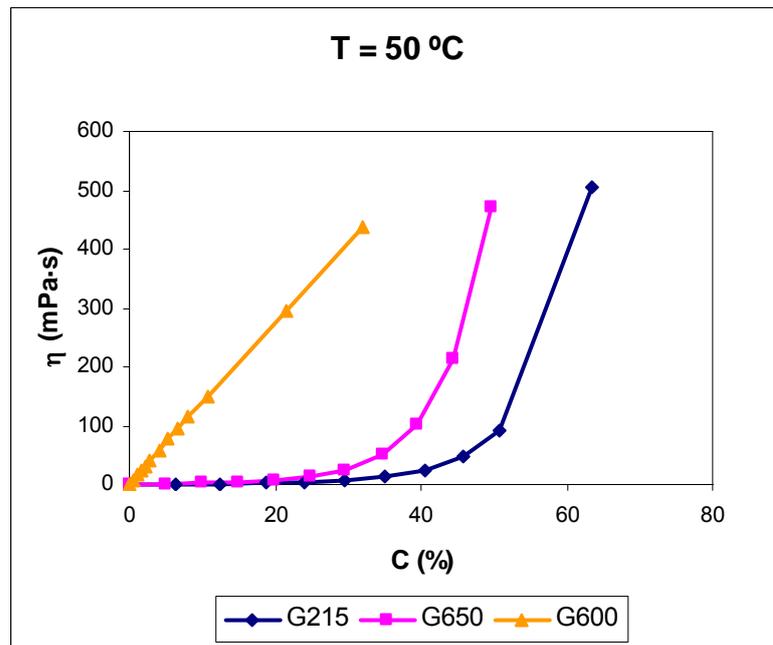


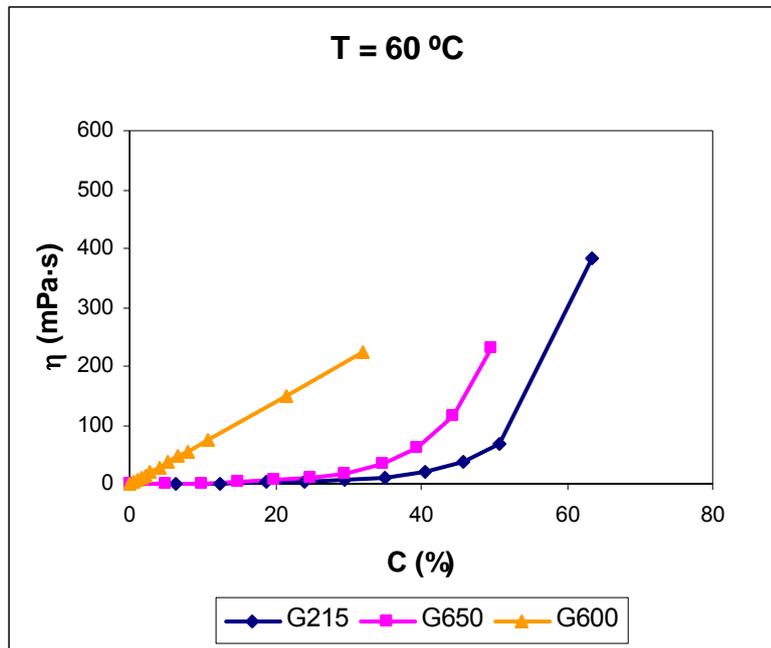
Figura IV.21. Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 30 °C.



**Figura IV.22.** Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 40 °C.



**Figura IV.23.** Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 50 °C.



**Figura IV.24.** Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 60 °C.

#### **IV.1.6.- Diagrama de fases de los APG. Análisis conjunto con los resultados obtenidos en reología.**

Las disoluciones de tensioactivos muestran diferentes comportamientos físicos que dependen de la estructura o la microestructura que formen en disolución. Los diversos tipos de estructuras que se forman en medios acuosos o grasos, dependen de la concentración de tensioactivo, de la temperatura y de características del medio, tales como su salinidad (**Larson, Ronal G., 1999**). Las formas estructurales pueden determinar un tipo u otro de comportamiento reológico y viceversa. Por otro lado, un comportamiento reológico determinado puede informarnos de las características estructurales de una disolución de tensioactivo.

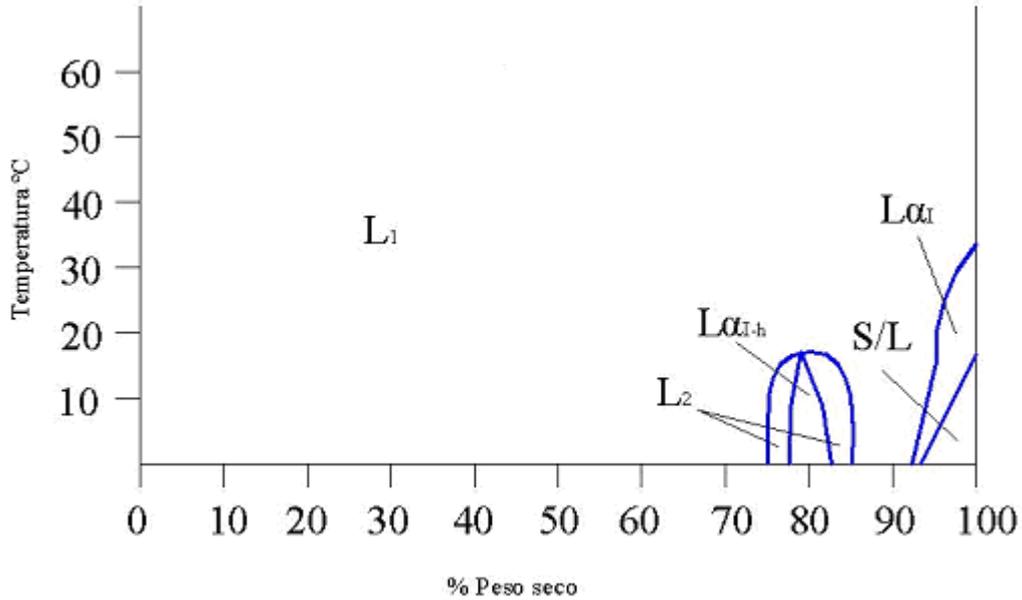
El comportamiento newtoniano es previsible en disoluciones con micelas esféricas. La formación de estas micelas está favorecida por las cadenas hidrofóbicas cortas y los grupos polares voluminosos. Este comportamiento podría encontrarse también en disoluciones con micelas inversas. Cuando las micelas son cilíndricas y alargadas, como una varilla, si se encuentran en concentraciones suficientemente altas, se puede prever la aparición de comportamiento estructural y la disminución de la viscosidad con el aumento de la velocidad de cizalla debido a la progresiva alineación de las micelas en la dirección del flujo. Para velocidades de cizalla suficientemente elevadas las micelas pueden romperse y formar otras de menor longitud contribuyendo también al comportamiento estructural. El aumento de la temperatura favorecería la agitación térmica de las micelas alargadas y su menor longitud, lo que se traduciría en una atenuación del comportamiento estructural y en la disminución de la viscosidad en menor proporción con el aumento de la velocidad de cizalla.

Cuando se forman otras agrupaciones de moléculas tensioactivas más estructuradas, como es el caso de las fases tipo bicapa, o cuando las micelas cilíndricas alcanzan longitudes muy elevadas, sería de prever la observación del fenómeno de la tixotropía, lo que implica que la velocidad a la que se recupera la estructura inicial para reconstruirse es menor que el gradiente con que la velocidad de cizalla disminuye hasta alcanzar el valor 0 (**Barnes, H. A., 1997**).

Los cambios de fase generalmente se traducen en modificaciones de las geometrías micelares de los alquilpoliglucósidos (**Boniccelli y col., 1998**), lo que repercute directamente sobre su reología.

### - GLUCOPÓN 215

En la **Figura IV.25** se muestra el diagrama de fases propuesto por **Platz, G. y col., 1995** para un APG similar a Glucopón 215.



**Figura. IV.25.** Diagrama de fases de Glucopón 215. L<sub>1</sub>: Fase isotrópica micelar o micelas directas. L<sub>2</sub>: Fase micelar inversa isotrópica. L<sub>α1</sub> y L<sub>α1-h</sub>: Fases de cristal líquido lamelar o laminar. S/L: Región bifásica sólido/líquido.

A continuación se analizan con este diagrama de fases los resultados experimentales obtenidos por reología para Glucopón 215.

Se observa que por encima de 20 °C, Glucopón 215 es completamente miscible en agua. Tal y como se observa en las medidas reológicas sus disoluciones presentan una fase isotrópica cuya viscosidad aumenta gradualmente con la concentración. A concentraciones superiores al 30% en peso seco se observa una mayor dependencia de la viscosidad con la temperatura. Este aumento de la viscosidad se atenúa a medida que aumenta la temperatura (**Figura IV.17**).

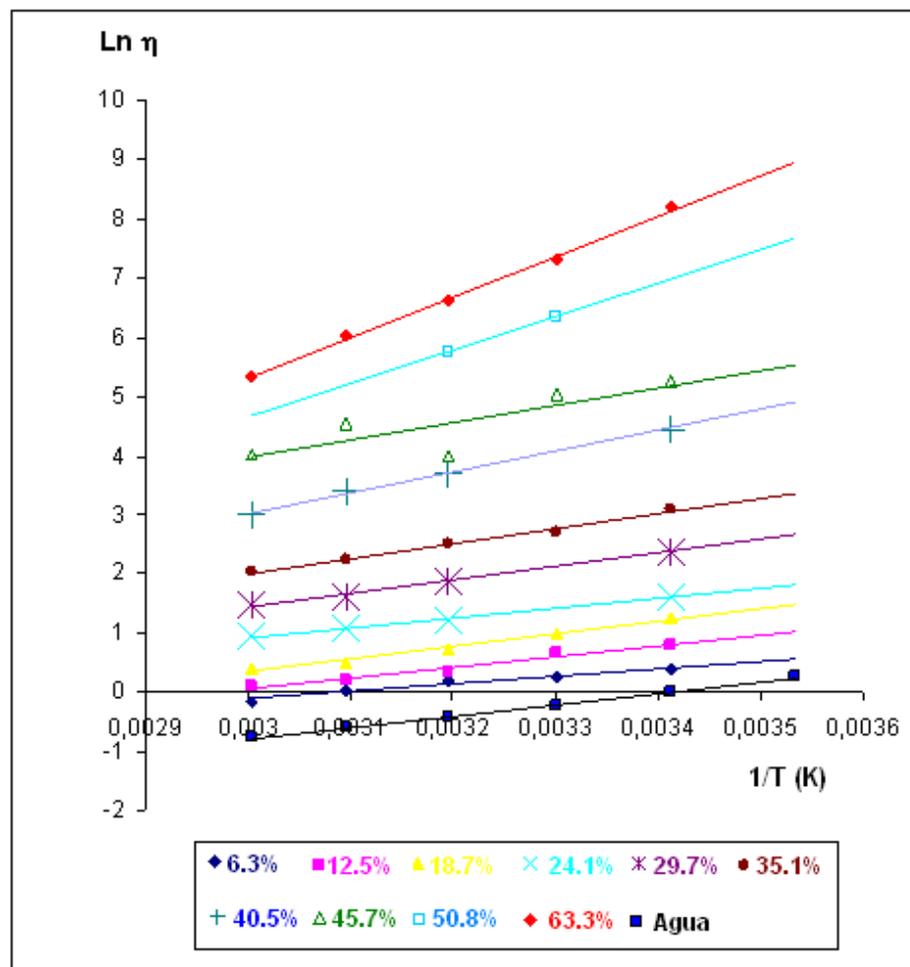
La viscosidad es altamente sensible a los cambios en la temperatura y depende generalmente de la temperatura según la ecuación de Andrade:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad [IV.6]$$

donde A es el factor preexponencial y E<sub>a</sub> la energía de activación de cizalla.

En la **Figura IV.26** se ha representado el logaritmo neperiano de la viscosidad

para las disoluciones de Glucopón 215 en función del inverso de la temperatura absoluta para las diferentes concentraciones ensayadas. La pendiente de las rectas obtenidas permite determinar la energía de activación de cizalla para cada concentración.

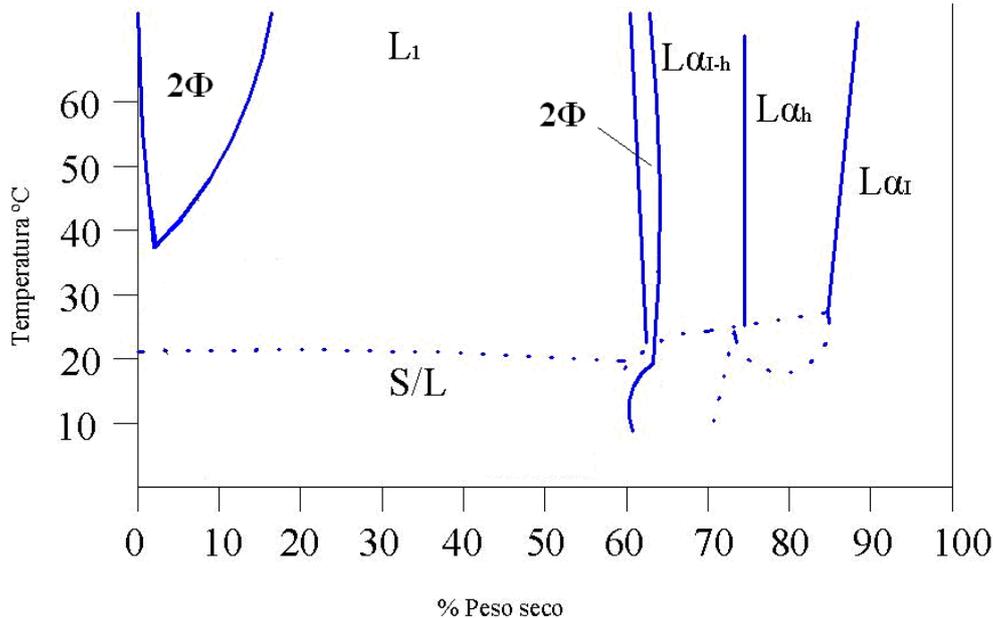


**Figura IV.26.** Logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura absoluta para Glucopón 215 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

El comportamiento reológico newtoniano característico de disoluciones de micelas esféricas ha sido el observado en el rango de concentraciones y temperaturas estudiadas con Glucopón 215. Se podría concluir que la fase líquida  $L_1$  de Glucopón 215 está formada por una disolución de micelas esféricas. El grupo polar hidrófilo de Glucopón 215 es voluminoso en relación a la longitud promedio de la cadena hidrofóbica, lo que favorece que por encima de la concentración micelar crítica, las moléculas se agrupen en micelas esféricas. Por otro lado la presencia de moléculas de tensioactivo con cadena alquílica corta  $C_8$  favorecería de igual modo la formación de las micelas esféricas.

## - GLUCOPÓN 600

En la **Figura IV.27** se muestra el diagrama de fases propuesto por **Platz, G. y col., 1995** y **Nieckel, D.y col.,1997** para un APG similar a Glucopón 600.



**Figura IV.27.** Diagrama de fases de Glucopón 600.  $L_1$ : Fase isotrópica micelar o micelas directas.  $2\Phi$ : Dos fases líquidas.  $L_{\alpha I}$  y  $L_{\alpha I-h}$ : Fases de cristal líquido lamelar o laminar. S/L: Región bifásica sólido/líquido.

A continuación se analizan con este diagrama de fases los resultados experimentales obtenidos por reología para Glucopón 600.

Se observa que Glucopón 600 a 20 °C y en un amplio rango de concentraciones muestra una región en la que coexiste una fase sólida con una líquida de micelas tipo varilla, lo que podría explicar que Glucopón 600 presente valores de  $\eta_0$  muy superiores a las viscosidades determinadas para Glucopón 215. También se detecta para temperaturas superiores a 35 °C y concentraciones de hasta alrededor del 15% una zona en la que coexisten dos fases líquidas.

A 20 °C la viscosidad es muy elevada para concentraciones superiores al 1%. El comportamiento reológico es newtoniano para la concentración del 0.5% y estructural para la franja de concentraciones entre el 1.1% y el 10.7% en peso seco. Esto podría deberse a que en las disoluciones de baja concentración, 0.5%, la interacción entre las micelas tipo varilla es menor. Además las altas viscosidades a cizalla nula que se

detectan a esta temperatura pueden ser debidas a la existencia de una región de dos fases sólida y líquida.

A 30 °C el comportamiento pseudoplástico está entre el 1.1% y el 10.7%, y entre el 1.1 y el 8% a 40 °C. Para 50 y 60 °C se observa comportamiento pseudoplástico, entre el 1.1 al 5.3% para 50 °C y entre el 1.6 y 5.3% para 60 °C. Por encima y por debajo de estas franjas de concentraciones el comportamiento es newtoniano.

El gran incremento de la viscosidad desde concentraciones muy bajas podría deberse a las interacciones estéricas producidas por la cizalla de las micelas tipo varilla que se forman desde muy bajas concentraciones (**Platz, G. y col., 1995**).

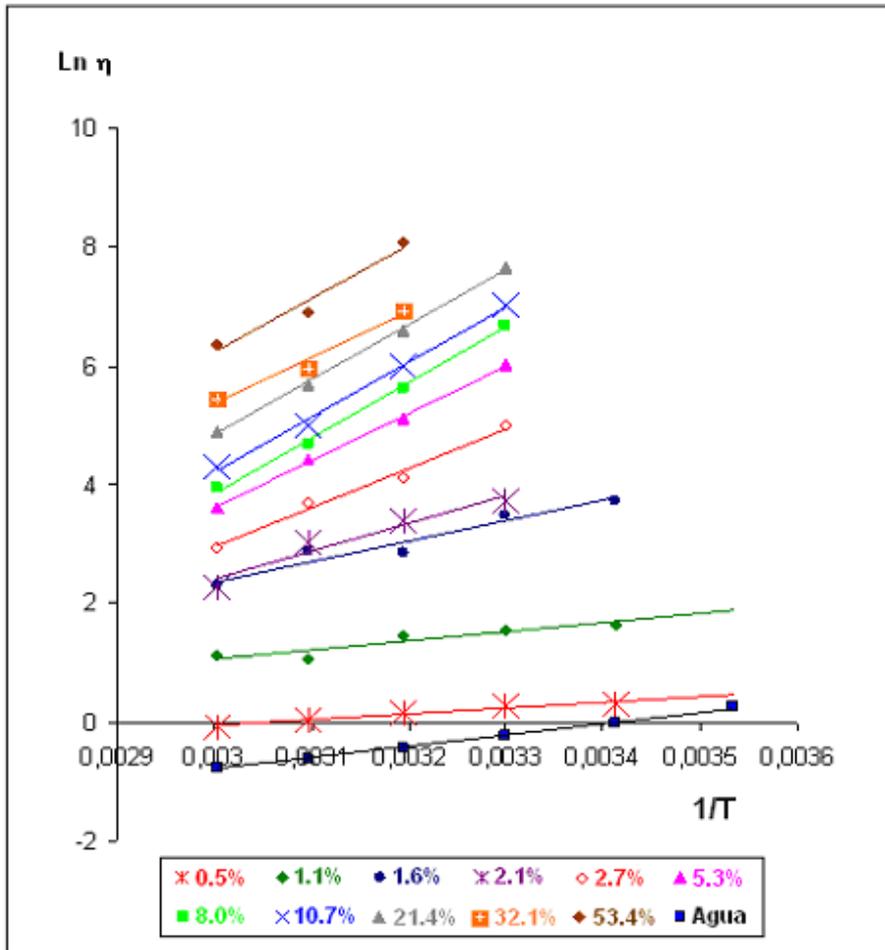
El comportamiento pseudoplástico aparece en la zona de dos fases  $2\Phi$ . Como ya se ha indicado, la interpretación del comportamiento pseudoplástico sería que al ir aumentando las velocidades de cizalla, las estructuras micelares tipo varilla alargadas van alineándose progresivamente en la dirección de flujo con lo que la viscosidad tiende a disminuir por disminución de las interacciones en esta región bifásica.

La alta viscosidad de las disoluciones acuosas de Glucopón 600 desde concentraciones bajas podría deberse a la presencia de micelas tipo varilla que producen interacciones estéricas al flujo. Por otro lado, en la región bifásica  $2\Phi$  el comportamiento pseudoplástico sería debido a la presencia de dos fases, la alineación progresiva en la dirección del flujo de las micelas tipo varilla por efecto de la cizalla disminuye la viscosidad con la velocidad de cizalla. La agitación térmica disminuiría el efecto de las interacciones estéricas por lo que el rango de concentraciones a las que se observa el comportamiento pseudoplástico se estrecha con el aumento de la temperatura

Por otro lado, el cambio de comportamiento pseudoplástico a newtoniano que tiene lugar a partir del 21.4% en peso seco a 30 °C, del 10.7% a 40 °C y del 8% a 50 y 60 °C, podría deberse a la transición con el aumento de concentración desde la región en la que prevalece una zona de dos fases  $2\Phi$  a la zona de líquido isotrópico con una sola fase  $L_1$ .

En la **Figura IV.28** se ha representado el logaritmo neperiano de la viscosidad a velocidad de cizalla nula para las disoluciones de Glucopón 600 en función del inverso de la temperatura absoluta a las diferentes concentraciones ensayadas. La pendiente de

las rectas obtenidas permite determinar la energía de activación de cizalla para cada concentración.



**Figura IV.28.** Logaritmo neperiano de la viscosidad a cizalla nula frente al inverso de la temperatura absoluta para Glucopón 600 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

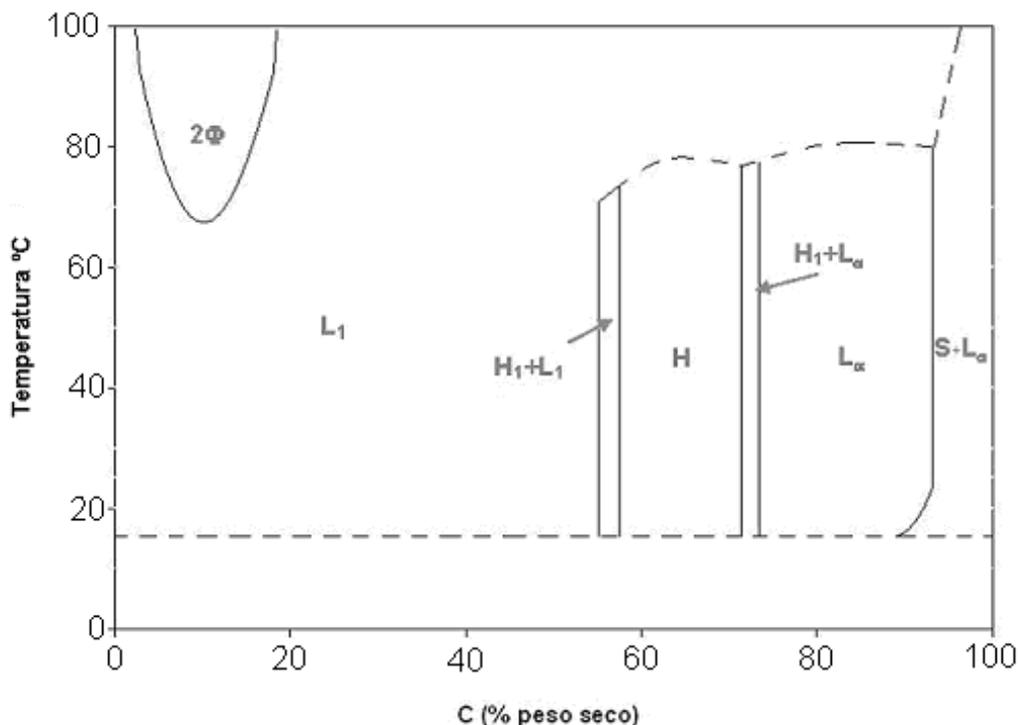
Se puede concluir que la región  $2\Phi$  de Glucopón 600, en la que coexisten dos líquidos, presentaría un comportamiento pseudoplástico y altas viscosidades a cizalla nula debido a las interacciones estéricas, la agitación térmica debida a la temperatura disminuiría el efecto de las interacciones estéricas. El comportamiento newtoniano sería característico de la región con una fase líquida en la que las interacciones estéricas al flujo no serían determinantes. Cuando la región es bifásica formada por sólido y líquido S/L la viscosidad es muy alta y el comportamiento es pseudoplástico.

En el caso de Glucopón 600 el grupo polar hidrófilico es poco voluminoso en relación a la longitud de la cadena hidrofóbica, por lo que se dan las condiciones para que, por encima de la concentración micelar crítica, las moléculas se agrupen en micelas alargadas del tipo varilla. Estas micelas comenzarían a formarse a muy baja

concentración y a entrelazarse y orientarse aleatoriamente debido a la agitación térmica. La escasa presencia de moléculas con cadenas alquílicas cortas restringiría la formación de micelas esféricas.

### - GLUCOPÓN 650

En la **Figura IV.29** se muestra el diagrama de fases de Glucopón 650 realizado en un trabajo anterior (**Fernandez, A., 2006**).



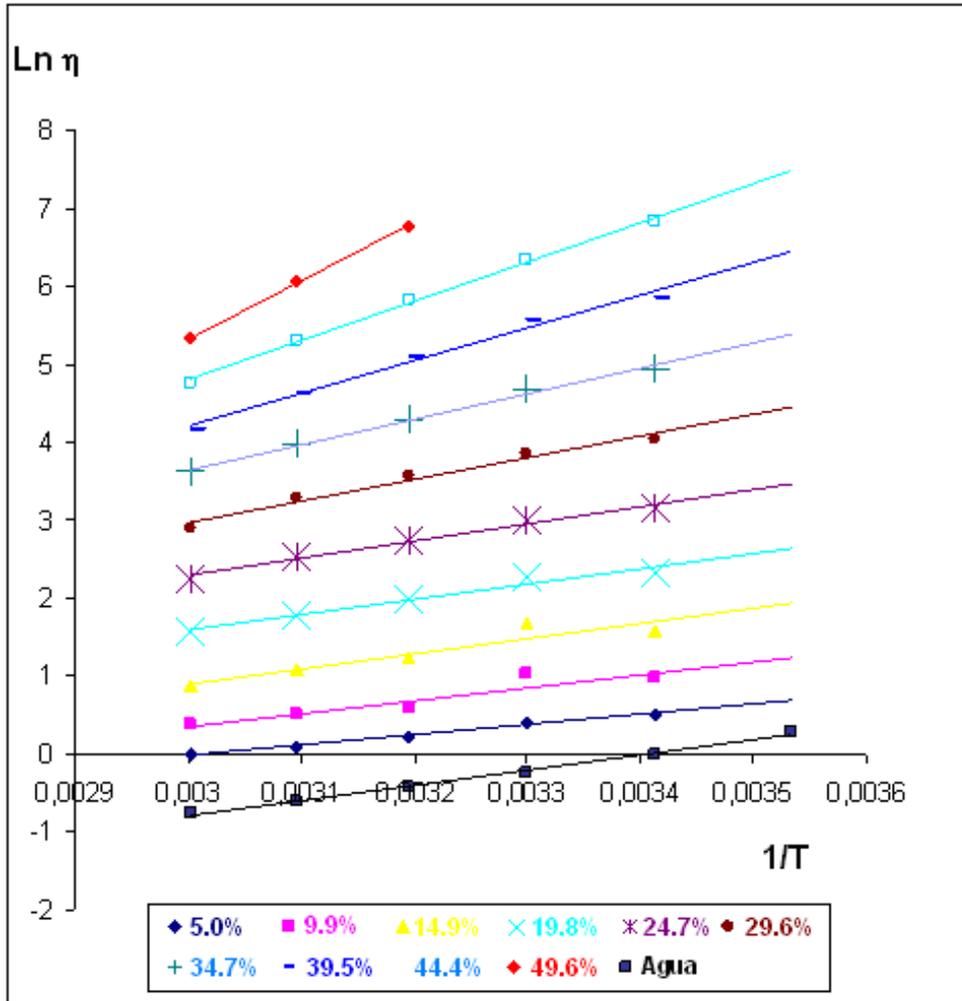
**Figura IV.29.** Diagrama de fases de Glucopón 650.  $L_1$ : Fase isotrópica micelar o micelas directas.  $H_1$ : Fase de cristal líquido hexagonal.  $L_\alpha$ : Fase de cristal líquido lamelar o laminar. S: Sólido.  $2\Phi$ : Zona de dos fases líquidas.

A continuación se analizan con este diagrama de fases los resultados experimentales obtenidos por reología para Glucopón 650.

Se observa que para Glucopón 650 existe una zona entre 0 y 55% en peso seco y temperatura por encima de los 15 °C que corresponde a un líquido isotrópico ( $L_1$ ), posiblemente una disolución micelar. El comportamiento reológico observado en todo el rango de temperaturas y concentraciones ensayado es newtoniano. Los datos reológicos obtenidos, en dicho rango de concentraciones, indican un aumento de viscosidad a medida que aumenta la concentración de tensioactivo, lo que puede deberse al aumento de la concentración micelar y consecuentemente de las interacciones estéricas al flujo con el aumento de la concentración. Este aumento de la concentración

micelar facilitarían su agrupación ya que la fase que aparece a continuación es de cristal líquido hexagonal.

En la **Figura IV.30** se ha representado el logaritmo neperiano de la viscosidad para las disoluciones de Glucopón 650 en función del inverso de la temperatura absoluta para las diferentes concentraciones ensayadas. La pendiente de las rectas obtenidas permite determinar la energía de activación de cizalla para cada concentración.



**Figura IV.30.** Logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura absoluta para Glucopón 650 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

El comportamiento reológico newtoniano, característico de disoluciones de micelas esféricas es el observado en el rango concentraciones y temperaturas en que se ha estudiado Glucopón 650. Se puede concluir que la fase líquida  $L_1$  de Glucopón 650 estaría formada por una disolución isotrópica de micelas esféricas. El grupo polar hidrófilico de Glucopón 650 es más voluminoso que el de Glucopón 600, lo que favorece que, por encima de la concentración micelar crítica, las moléculas se agrupen

en micelas esféricas. Por otro lado, la longitud promedio de la cadena alquílica de Glucopón 650 es similar a la de Glucopón 600, sin embargo la presencia de moléculas con cadena alquílica corta C<sub>8</sub> podría ser determinante para la formación de las micelas esféricas como en el caso de Glucopón 215.

#### IV.1.7.- Dependencia de la energía de activación de cizalla con la concentración

En la **Tabla IV.6** se muestran los valores de la energía de activación de cizalla obtenidos a partir de la ecuación de Andrade para los tres alquilpoliglucósidos ensayados y los propuestos por **Schulte, J. y col., 1999**.

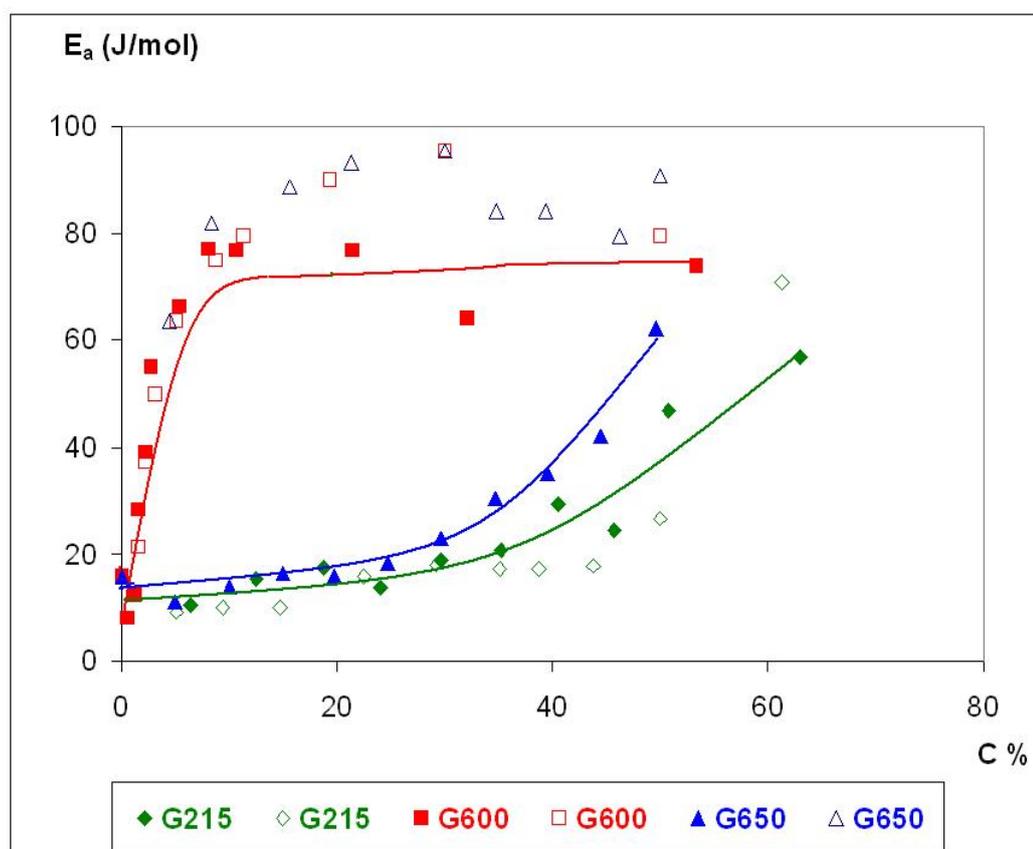
**Tabla IV.6.** Energía de activación de los glucozones en función de la concentración

GLUCOPON 215 (n=9.32 d=1.4)			C <sub>8-10</sub> G <sub>d</sub> (n=8.7 d=2.46)	
% Peso	%Peso seco	<i>E<sub>a</sub></i> (KJ/mol)	%Peso seco	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol) <i>Schulte y col.</i>
0	0.0	16.00	0.00	-
10	6.3	10.55	5.00	9.09
20	12.5	15.28	9.35	9.99
30	18.7	17.42	14.62	10.09
40	24.1	16.08	22.50	15.91
50	29.7	20.93	29.27	18.18
60	35.1	18.45	35.00	17.27
70	40.5	29.81	38.75	17.20
80	45.7	16.48	43.75	17.72
90	50.8	33.82	50.00	26.81
100	63.3	56.83	61.25	70.90

GLUCOPON 650 (n=10.99 d=1.3)			C <sub>8-16</sub> G <sub>d</sub> (n=13.2 d=2.47)	
% Peso	%Peso seco	<i>E<sub>a</sub></i> (KJ/mol)	%Peso seco	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol) <i>Schulte y col.</i>
0	0.0	16.00	0.00	-
10	5.0	10.97	4.37	63.63
20	9.9	13.50	8.37	81.81
30	14.9	16.24	15.62	88.63
40	19.8	16.43	21.25	93.17
50	24.7	18.57	-	-
60	29.6	22.97	30	95.44
70	34.7	27.08	34.75	84.08
80	39.5	35.08	39.37	84.08
90	44.4	42.03	46.25	79.54
100	49.6	53.76	50.00	90.90

GLUCOPON 600 (n=10.71 d=1.2)			C <sub>12-14</sub> G <sub>d</sub> (n=13.6 d=2)	
% Peso	%Peso seco	$E_a$ (KJ/mol)	%Peso seco	$E_a$ (kJ/mol) Schulte y col.
0	0.00	16.00	0.00	-
1	0.5	8.31	-	-
2	1.1	8.85	-	-
3	1.6	28.31	1.62	21.36
4	2.1	50.31	2.25	37.27
5	2.7	55.07	3.12	49.94
10	5.3	66.18	5.00	63.63
15	8.0	77.20	8.75	74.99
20	10.7	75.95	11.25	79.54
40	21.4	75.98	19.37	89.99
60	32.1	70.82	30.00	95.44
100	53.4	85.58	50.00	79.54

En la **Figura IV.31** se muestra la energía de activación de cizalla en función de la concentración como % en peso seco de tensioactivo.



**Figura IV.31.** Energía de activación de cizalla frente al % peso seco de alquilpoliglucósidos calculada (símbolos rellenos) y la obtenida por **Schulte, J. y col., 1999** (símbolos huecos).

Los valores para Glucopón 215 y Glucopón 600 obtenidos resultan similares a los propuestos por **Schulte, J. y col., 1999**. Las diferencias pueden deberse a la distinta longitud promedio de la cadena alquílica  $n$  y al diferente grado de polimerización  $d$ .

En el caso de Glucopón 650 los valores obtenidos son bastante mas pequeños que los propuestos por estos autores y mas parecidos a los de Glucopón 215, en tanto que el alquil poliglucósido  $C_{8-16}$  ensayado por **Schulte, J. y col., 1999**, presenta valores de energía de activación del orden de los presentados en este trabajo para Glucopón 600. El empleado por **Schulte, J. y col., 1999**, presenta una longitud promedio de la cadena alquílica mas elevada ( $n=13.2$ ), lo que provocaría la aparición de viscosidades mas altas debido a la existencia de micelas tipo varilla y la posibilidad de aparición de comportamiento pseudoplástico.

Para los datos experimentales que se han obtenido con Glucopón 215 y Glucopón 650, los ajustes viscosidad-temperatura según la ecuación de Andrade muestran valores de energía de activación suavemente ascendentes hasta alcanzar la concentración del 35% en peso seco. A partir de aquí la energía de activación aumenta de forma más significativa con la concentración. También se observa que el aumento de la energía de activación es mayor para Glucopón 650 que para Glucopón 215, que podría ser debido a que la mayor longitud de las cadenas alquílicas de Glucopón 650 induce la formación de agregados micelares de mayor tamaño que determinan un cambio de fases a concentración superior al 50% en peso seco.

Glucopón 650 muestra comportamiento reológico y valores de energía de activación más parecidos a Glucopón 215 que a Glucopón 600. Esto podría deberse a la existencia de moléculas con cadena alquílica  $C_8$  y  $C_{10}$  en Glucopón 650 aunque el valor promedio de la cadena alquílica se parezcan más a la de Glucopón 600. Dado que también el grado de polimerización es más parecido entre Glucopón 600 y Glucopón 650, se podría concluir que es la presencia de una proporción más o menos elevada de cadenas alquílicas cortas o largas la que determina el comportamiento reológico observado.

En el caso de Glucopón 600 se observa un fuerte incremento de la energía de activación desde concentraciones muy pequeñas hasta aproximadamente el 8% en peso seco, posiblemente debido a la existencia de micelas alargadas tipo varilla, que en estado de reposo presentan formas no lineales e implica un rápido aumento de la energía

de activación debido a los fuertes impedimentos estéricos al flujo en la región de dos fases  $2\Phi$ .

Los resultados parecen indicar que el grado de glicosidación (grado de polimerización) y la longitud de la cadena alquílica tienen influencia en la reología del sistema, si bien parece que la longitud de la cadena es lo que tiene mayor influencia. Además parece observarse que, en los rangos de concentración y temperatura estudiados, la existencia de moléculas de cadena corta favorece la aparición de comportamiento reológico newtoniano, probablemente asociado a la formación de micelas esféricas, en tanto las cadenas largas favorecen comportamientos estructurales, posiblemente debido a la aparición de micelas tipo varilla.

#### IV.1.8.- Dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla

Para todas las concentraciones y velocidades de cizalla estudiadas con Glucopón 215 y Glucopón 650 se observa un comportamiento newtoniano, por lo que la energía de activación no depende de la velocidad de cizalla.

En aquellas zonas donde Glucopón 600 muestra un comportamiento estructural la energía de activación podría depender de la velocidad de cizalla aplicada (**Dolz, M. and col., 2004**). Para determinar esta dependencia se han utilizado los valores de viscosidad calculados a distintas velocidades de cizalla con el modelo de Carreau-Yasuda. Posteriormente se ha aplicado la ecuación de Andrade a los datos obtenidos, obteniéndose la energía de activación a una velocidad de cizalla y una concentración dada.

La viscosidad obtenida para disoluciones entre 20 - 40 °C y 3-10% en peso húmedo de tensioactivo, muestran un comportamiento estructural. La energía de activación puede observarse en la **Tabla IV.7**.

**Tabla IV.7.** Energía de activación de Glucopón 600 a distintas velocidades de cizalla y concentraciones.

Velocidad cizalla (s <sup>-1</sup> )	Concentración (% Peso Húmedo)		
	3%	5%	10%
0	29.78	51.75	65.34
50	27.62	50.96	60.28
100	23.55	43.81	54.68
150	19.83	37.42	48.85
300	12.40	24.18	35.23
400	9.35	18.44	28.85
500	7.09	14.10	23.84
800	2.62	5.76	13.54
1000	0.63	2.32	8.89

Los valores de energía de activación obtenidos se han ajustado con la velocidad de cizalla a la siguiente ecuación:

$$E_a = E_0 e^{-k \dot{\gamma}^m} \quad [\text{IV.7}]$$

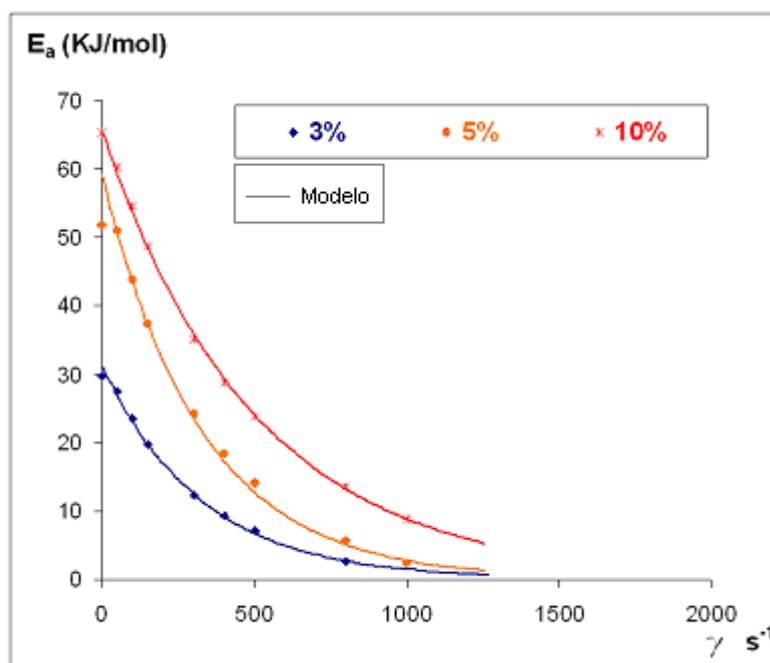
donde, de acuerdo con la teoría cinética de Eyring para líquidos,  $E_a$ , es la energía de activación necesaria para que una molécula supere la barrera potencial en su movimiento a un hueco cercano;  $k$  es una constante que cuantifica la dependencia de la

energía de activación con la cizalla y  $m$  es una constante que depende del empaquetamiento, el volumen libre, o el número de huecos disponibles para que se produzca el flujo (Dolz y col., 2004).

Para el rango analizado se han calculado los parámetros  $k$  y  $m$  mediante ajuste a la ecuación [IV.7] (Tabla IV.8). La Figura IV.32 muestra el ajuste del modelo a los resultados experimentales obtenidos.

**Tabla IV.8.** Parámetros  $k$  y  $m$  de la energía de activación al flujo en función de la velocidad de cizalla.

Concentración (% Peso)					
3%		5%		10%	
$k$	$m$	$k$	$m$	$k$	$m$
-0.0031	1	-0.0031	1	-0.0020	1
$r^2= 0.998$		$r^2= 0.992$		$r^2= 0.999$	



**Figura IV.32.** Energía de activación del Glucopón 600 en función de la velocidad de cizalla

Como se puede observar en la figura anterior el modelo ajusta de forma aceptable los resultados obtenidos. La energía de activación disminuye rápidamente con la velocidad de cizalla. Estos resultados podrían indicar que una vez alcanzado un determinado valor de cizalla, las micelas tipo varilla se han alineado en la dirección del flujo, siendo necesario aportar poca energía para producir el flujo.

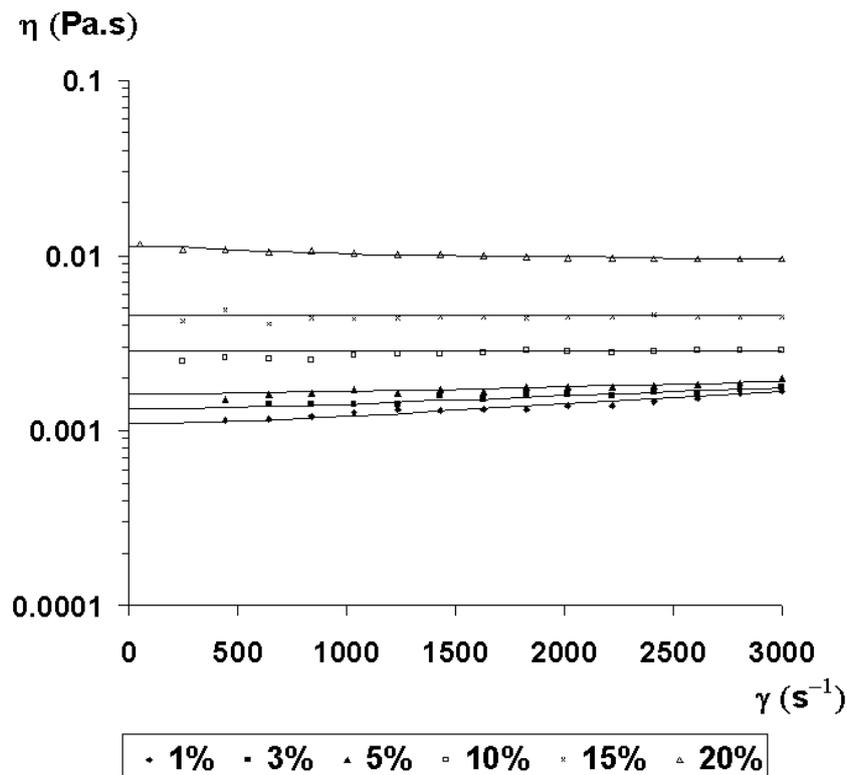
## IV.2 SISTEMAS ACUOSOS DE ALCOHOLES GRASOS ETOXILADOS

Se han aplicado las ecuaciones de Newton [IV.1], de Carreau-Yasuda [IV.2] y la ecuación de la Ley de la Potencia [IV.3] a los datos obtenidos para disoluciones de AGE de esfuerzo cortante en función de la velocidad de cizalla.

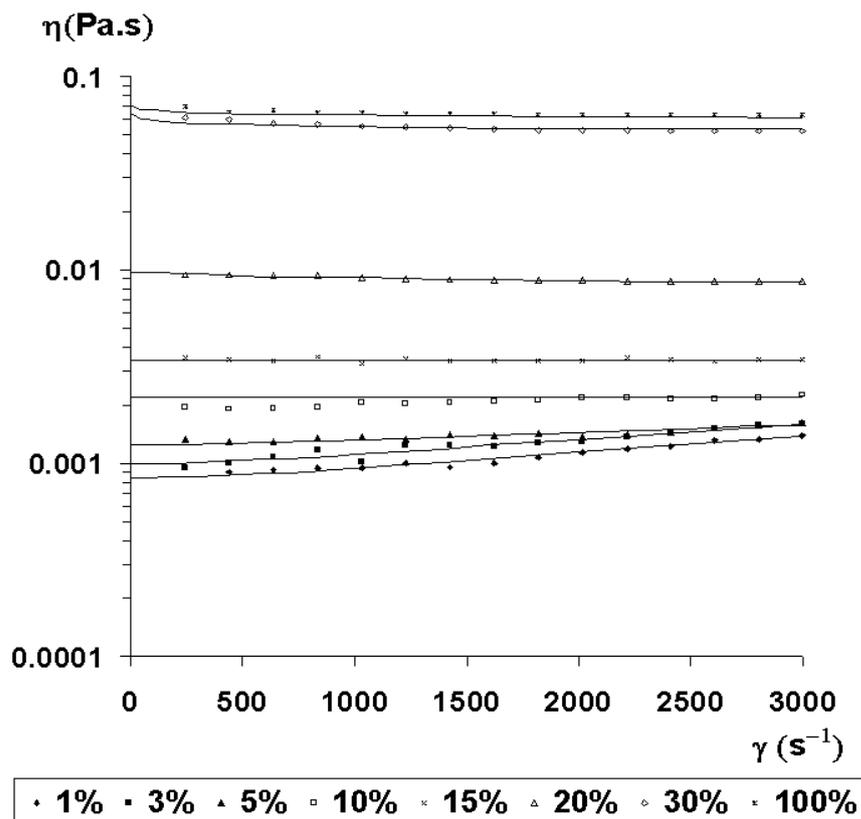
En algunos casos no se ha podido determinar la viscosidad del sistema debido a los altos valores presentados.

### IV.2.1.- Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23

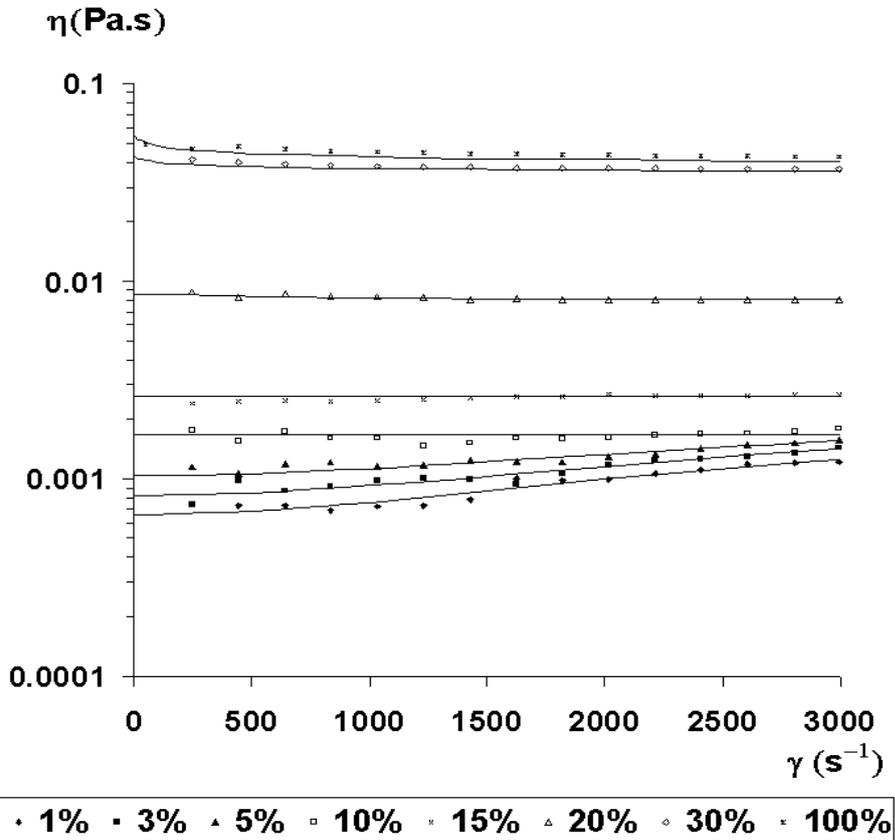
En las Figuras IV.33 a IV.37 se han representado en escala semilogarítma los valores de  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Findet 1214N23. Estas gráficas muestran los experimentos realizados a distintas misma temperatura (20 - 60 °C) y concentraciones.



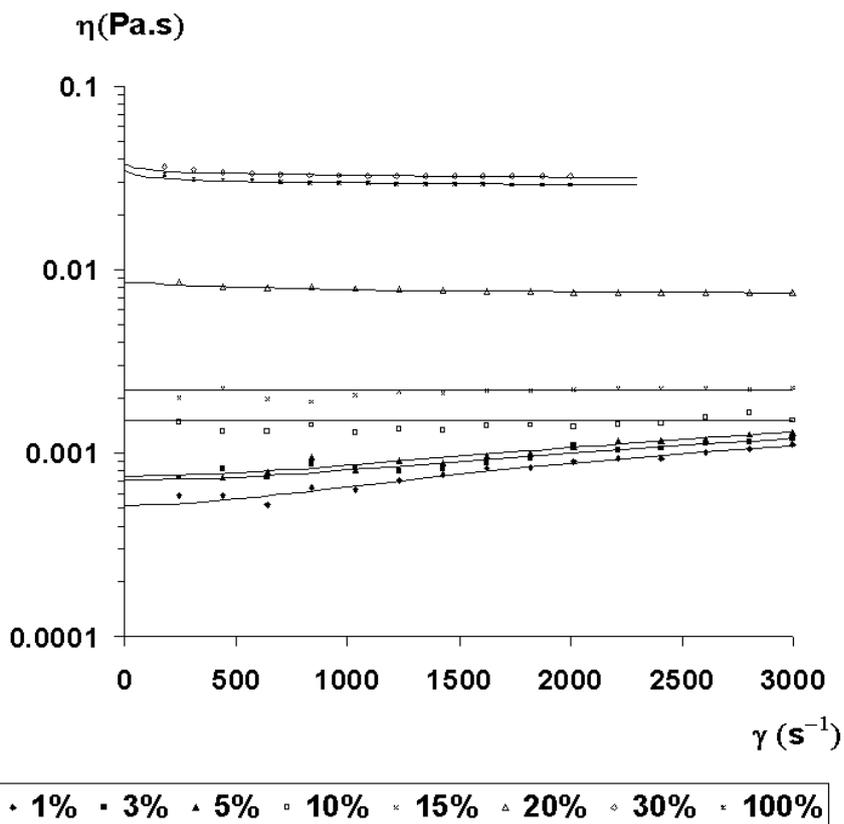
**Figura IV.33.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



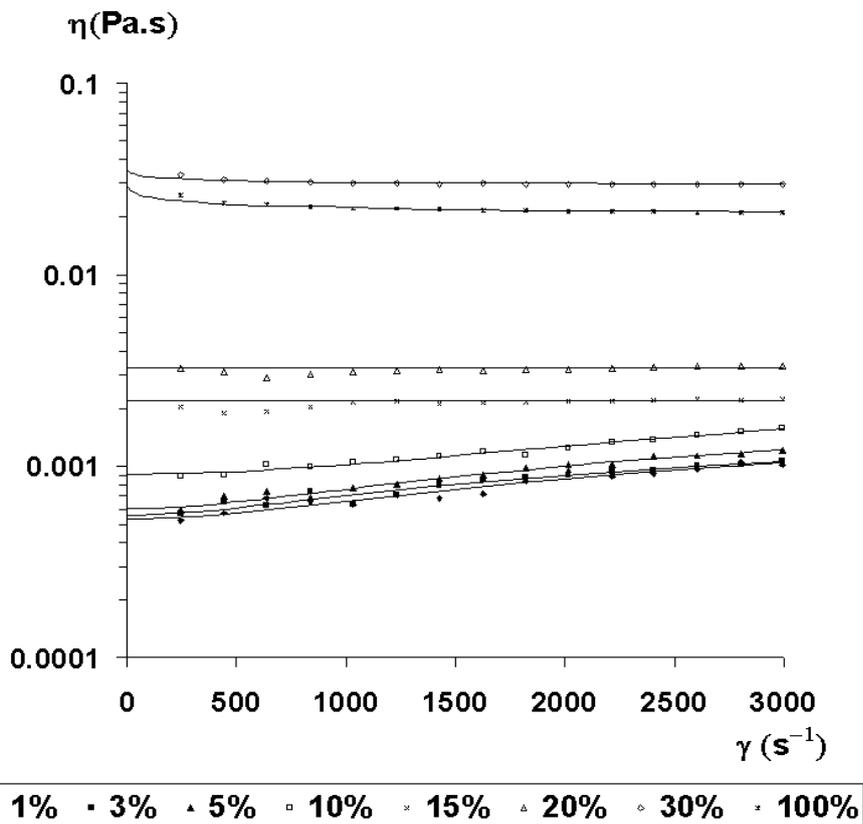
**Figura IV.34.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo .



**Figura IV.35.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.36.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.37.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

Como se puede observar en la figuras anteriores, las disoluciones de Findet 1214N23 parecen presentar en ciertos rangos un comportamiento dilatante para todas las temperaturas y concentraciones entre el 1 y el 5%, y hasta el 10% a la temperatura de 60 °C. Para las temperaturas de 20 a 50 °C y concentraciones del 10 y el 15% el comportamiento es newtoniano, mientras que a 60 °C lo es a las concentraciones del 15 y el 20%. A las concentraciones de 20, 30 y 100% el comportamiento es ligeramente pseudoplástico para todas las temperaturas salvo a 60 °C en la que solo presentan este comportamiento las concentraciones de 30 y 100%.

En la **Tabla IV.9** se muestran los valores de viscosidad obtenidos para el comportamiento newtoniano al aplicar la ecuación [IV.1]. Igualmente se muestran los parámetros de las ecuaciones [IV.2] y [IV.3] para aquellos resultados que mostraban un comportamiento estructural y dilatante. También se han incluido los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste con ambas ecuaciones. Como se puede observar, los resultados obtenidos para los parámetros  $\beta$  (Ecuación de Carreau-Yasuda) y  $n$  (Ley de la Potencia) (Ecuaciones [IV.2] y [IV.3], respectivamente), son similares en el caso de comportamiento pseudoplástico, en tanto que para los comportamientos dilatantes se observa una mayor diferencia. En este último caso los coeficientes de correlación son mejores al aplicar el modelo de Carreau-Yasuda que para la Ley de Potencia.

**Tabla IV.9.** Datos reológicos de Findet 1214N23

Temperatura: 20 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	$n$	$r^2$
1	0.99			1.10	0.00060	1.543	0.999	1.280	0.999
3	2.98			1.33	0.00060	1.346	0.998	1.193	0.998
5	4.98			1.62	0.00050	1.268	0.999	1.115	0.999
10	9.96	2.83	0.999						
15	14.95	4.55	0.999						
20	19.90			11.37	0.00436	0.931	0.999	0.934	0.999

Temperatura: 30 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99			0.85	0.00058	1.703	0.998	1.379	0.994
3	2.98			1.00	0.00060	1.649	0.997	1.343	0.997
5	4.98			1.25	0.00055	1.347	0.998	1.165	0.997
10	9.96	2.20	0.999						
15	14.90	3.40	0.999						
20	19.90			9.73	0.00451	0.955	0.999	0.950	0.999
30	29.90			60.69	0.11940	0.967	0.999	0.967	0.999
100	99.70			71.05	0.10100	0.975	0.999	0.975	0.999

Temperatura: 40 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99			0.66	0.00065	1.831	0.998	1.484	0.997
3	2.98			0.82	0.00059	1.757	0.998	1.416	0.995
5	4.98			1.03	0.00059	1.577	0.999	1.308	0.997
10	9.96	1.68	0.999						
15	14.95	2.37	0.999						
20	19.90			8.62	0.0079	0.998	0.999	0.977	0.999
30	29.90			42.74	0.08523	0.969	0.999	0.969	0.999
100	99.70			53.96	0.06938	0.945	0.999	0.945	0.999

Temperatura: 50 °C

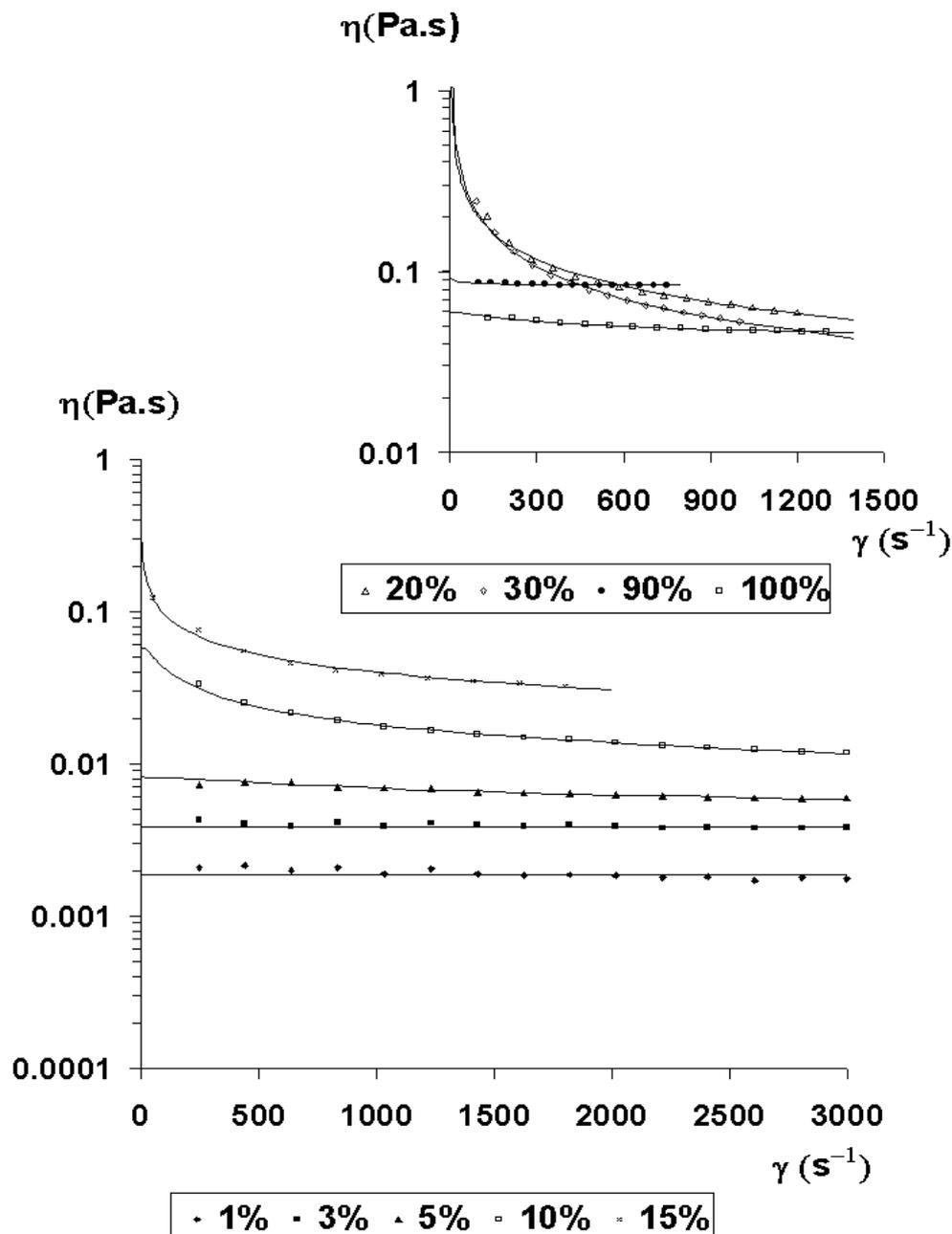
		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99			0.52	0.00103	1.634	0.999	1.486	0.999
3	2.98			0.71	0.00069	1.630	0.998	1.378	0.997
5	4.98			0.75	0.00076	1.601	0.999	1.406	0.998
10	9.96	1.51	0.999						
15	14.95	2.22	0.999						
20	19.90			8.58	0.00823	0.958	0.999	0.959	0.999
30	29.90			37.29	0.06885	0.970	0.999	0.970	0.999
100	99.70			35.07	0.14360	0.967	0.999	0.967	0.999

Temperatura: 60 °C

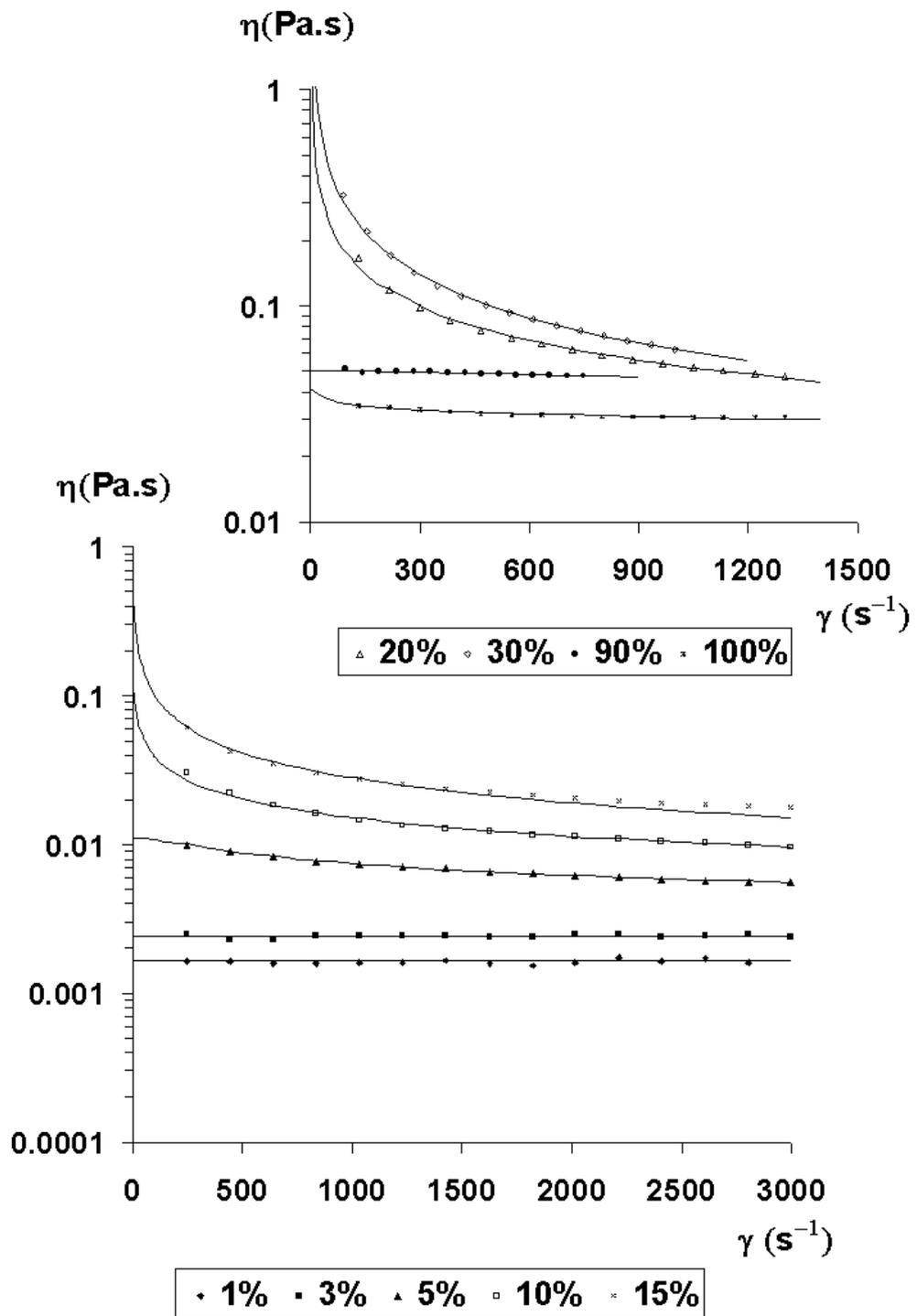
		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99			0.53	0.00102	1.576	0.997	1.428	0.996
3	2.98			0.56	0.00127	1.467	0.999	1.386	0.999
5	4.98			0.60	0.00114	1.556	0.999	1.445	0.998
10	9.96			0.91	0.00060	1.760	0.999	1.419	0.997
15	14.95	2.20	0.999						
20	19.90	3.27	0.999						
30	29.90			34.82	0.12150	0.971	0.999	0.983	0.999
100	99.70			28.99	0.11980	0.947	0.999	0.947	0.999

#### IV.2.2.- Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16

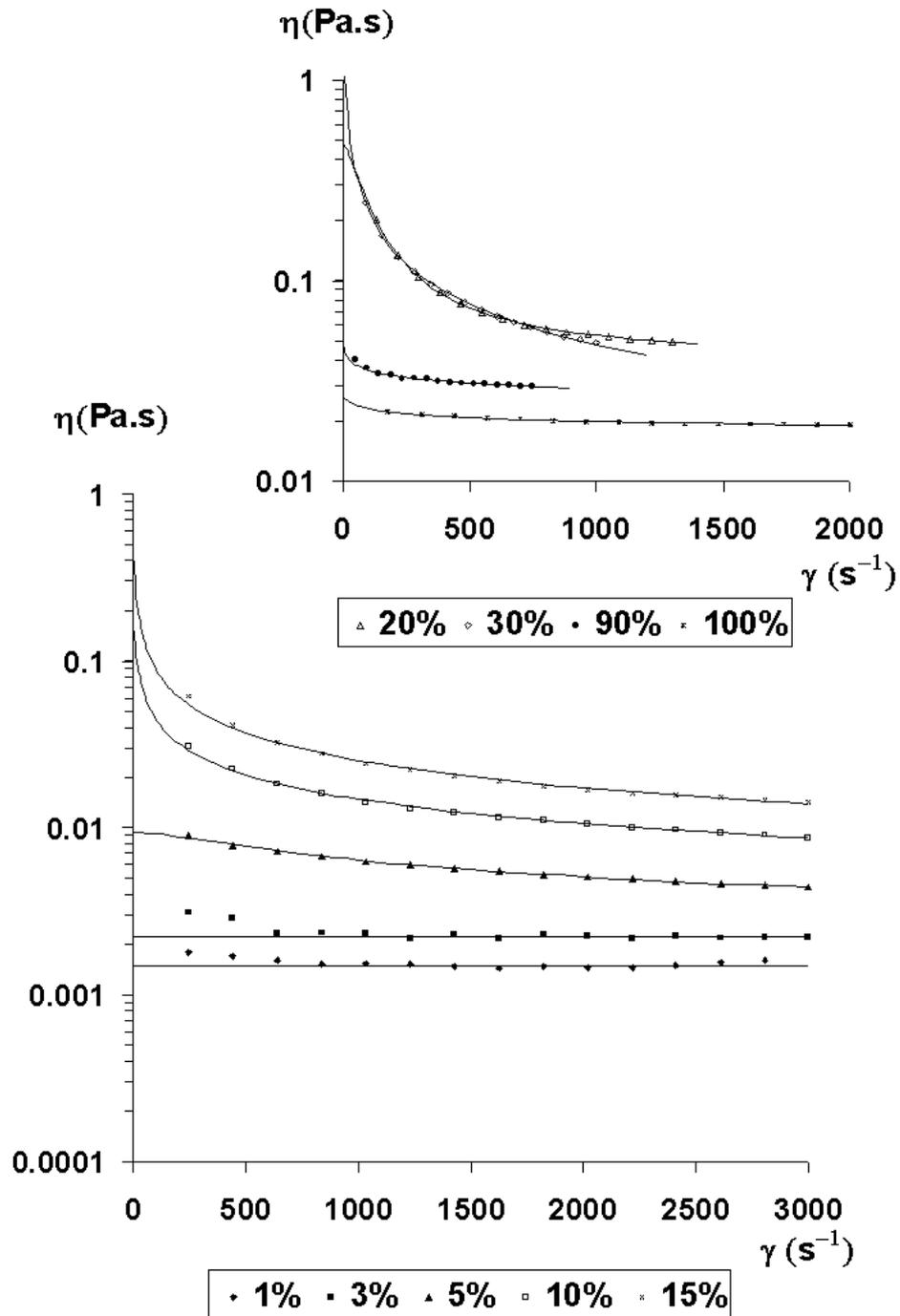
En las Figuras IV.38 a IV.42 se han representado en escala semilogarítma la  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Findet 1214N16. Estas gráficas muestran los experimentos realizados a distintas temperaturas (20-60 °C) y concentraciones ensayadas (1-30 % y 90-100% en peso húmedo). La viscosidad de las concentraciones intermedias no pudo ser medida debido al alto valor de la misma



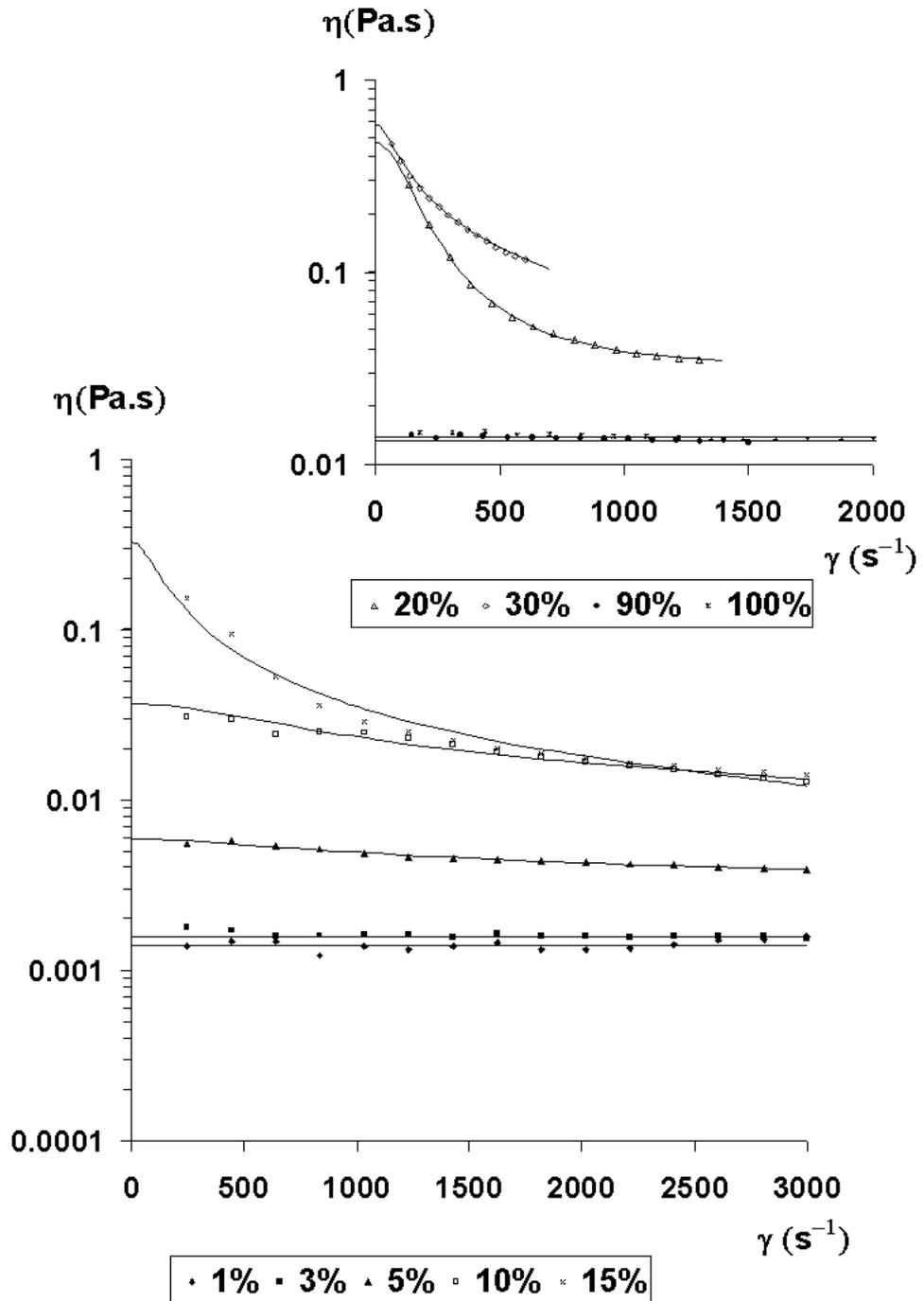
**Figura IV.38.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



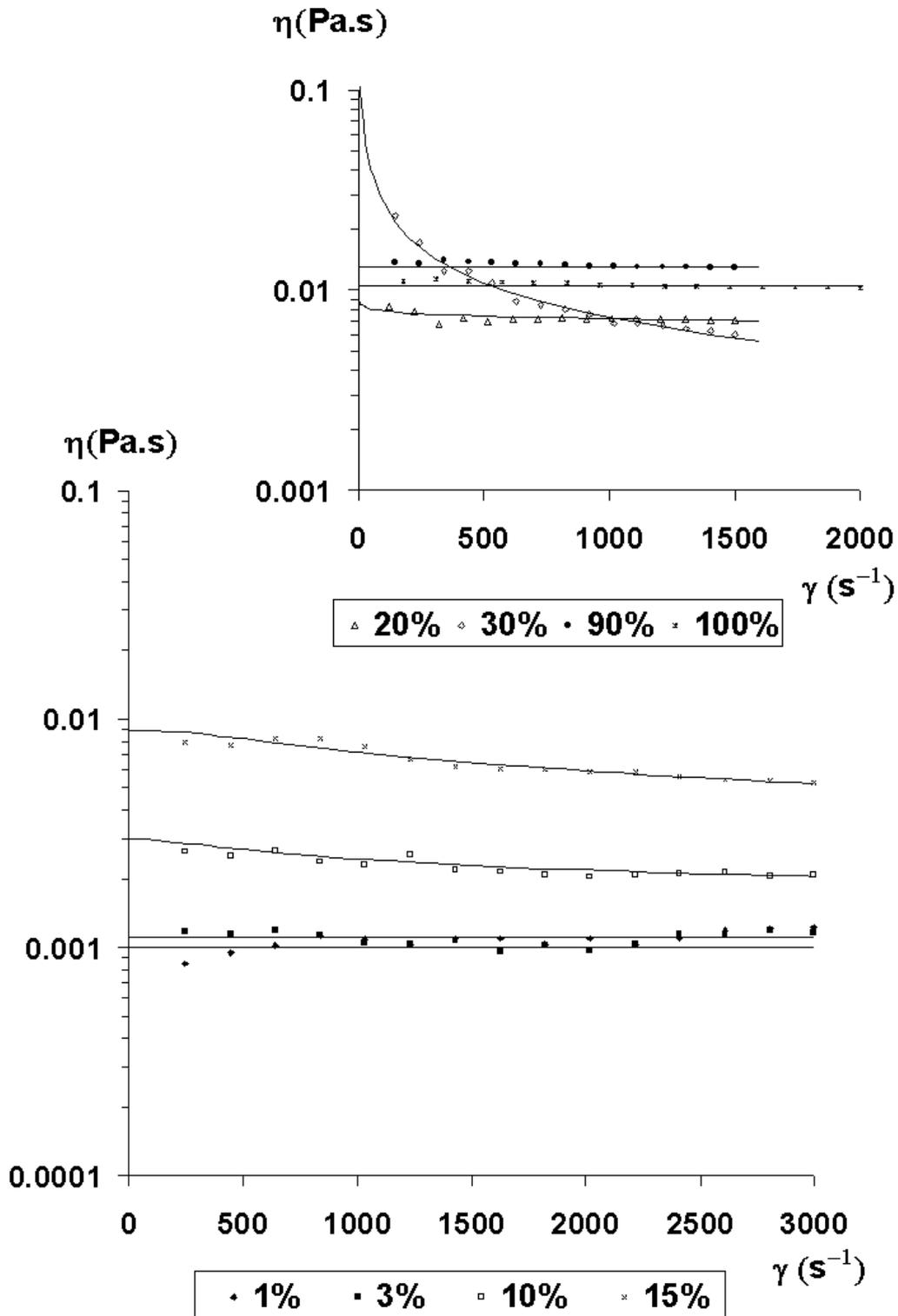
**Figura IV.39.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.40.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.41** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.42.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1214N16 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

Como se puede observar en la figuras anteriores, las disoluciones de Findet 1214N16 presentan un comportamiento newtoniano a concentraciones entre el 1 y 3% para todas las temperaturas. También se observa comportamiento newtoniano a 50 y 60 °C para concentraciones del 90 y 100%. Para el resto de concentraciones y temperaturas el comportamiento es pseudoplástico, siendo tanto mas acusado a medida que aumenta la concentración y menor a medida que aumenta la temperatura.

En la **Tabla IV.10** se muestran los valores de viscosidad obtenidos para el comportamiento newtoniano y para el comportamiento estructural, los parámetros de las ecuaciones [IV.2] y [IV.3] y los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste con ambas ecuaciones. Como se puede observar, los resultados obtenidos para los parámetros  $\beta$  (Ecuación de Carreau-Yasuda) y  $n$  (Ley de la Potencia) (Ecuaciones [2] y [3] respectivamente), son similares en el caso de comportamiento pseudoplástico.

**Tabla IV.10.** Datos reológicos de Findet 1214N16

Temperatura: 20 °C

C		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
		$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	$n$	$r^2$
% peso	% peso seco								
1	0.99	1.81	0.994						
3	2.98	3.85	0.999						
5	4.98			8.14	0.00252	0.838	0.999	0.854	0.999
10	9.96			58.35	0.02062	0.611	0.999	0.614	0.999
15	14.95			316.1	0.22470	0.617	0.999	0.617	0.996
20	19.92			1205	0.40310	0.511	0.999	0.511	0.997
30	29.90			4232	1.73700	0.411	0.999	0.411	0.999
90	89.70			90.88	0.32880	0.986	0.999	0.986	0.999
100	99.36			59.80	0.01167	0.906	0.999	0.909	0.999

Temperatura: 30 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	1.73	0.999						
3	2.98	2.43	0.999						
5	4.98			10.90	0.00385	0.725	0.999	0.740	0.999
10	9.96			121.3	0.15010	0.585	0.999	0.585	0.999
15	14.95			535.8	0.19690	0.441	0.999	0.441	0.999
20	19.92			2759	2.06200	0.482	0.999	0.482	0.999
30	29.90			3636	0.48500	0.343	0.999	0.343	0.999
90	89.70			50.33	0.00334	0.941	0.999	0.963	0.999
100	99.36			40.31	0.13410	0.937	0.999	0.947	0.999

Temperatura: 40 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	1.481	0.999						
3	2.98	2.226	0.998						
5	4.98			9.27	0.00263	0.642	0.999	0.678	0.999
10	9.96			162.9	0.13990	0.514	0.999	0.514	0.999
15	14.95			440.9	0.17910	0.450	0.999	0.450	0.999
20	19.92			1580	0.45890	0.450	0.976	0.450	0.976
30	29.90			4230	0.82060	0.332	0.999	0.333	0.999
90	89.70			50.37	0.43270	0.909	0.999	0.909	0.999
100	99.36			26.16	0.07475	0.936	0.999	0.936	0.999

Temperatura: 50 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	1.44	0.998						
3	2.98	1.58	0.999						
5	4.98			5.89	0.00196	0.771	0.999	0.807	0.999
10	9.96			36.80	0.00196	0.429	0.985	0.544	0.970
15	14.95			326.4	0.00970	0.024	0.802	0.139	0.663
20	19.92			1912	0.85270	0.080	0.850	0.080	0.450
30	29.90			582.4	0.01402	0.242	0.999	0.365	0.983
90	89.70	13.38	0.999						
100	99.36	13.76	0.999						

Temperatura: 60 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C (% peso seco)	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	1.00	0.989						
3	2.98	1.10	0.989						
10	9.96			2.97	0.00314	0.833	0.995	0.884	0.997
15	14.95			8.96	0.00169	0.671	0.997	0.735	0.996
20	19.92			8.99	0.44140	0.964	0.998	0.964	0.998
30	29.90			190.7	0.30510	0.429	0.983	0.429	0.983
90	89.70	13.13	0.999						
100	99.36	10.47	0.999						

### IV.2.3.- Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23

En las Figuras IV.43 a IV.47 se han representado en escala semilogarítma los valores de  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Findet 1618A23. Estas gráficas muestran los experimentos realizados a distintas temperaturas (20-60 °C) y concentraciones.

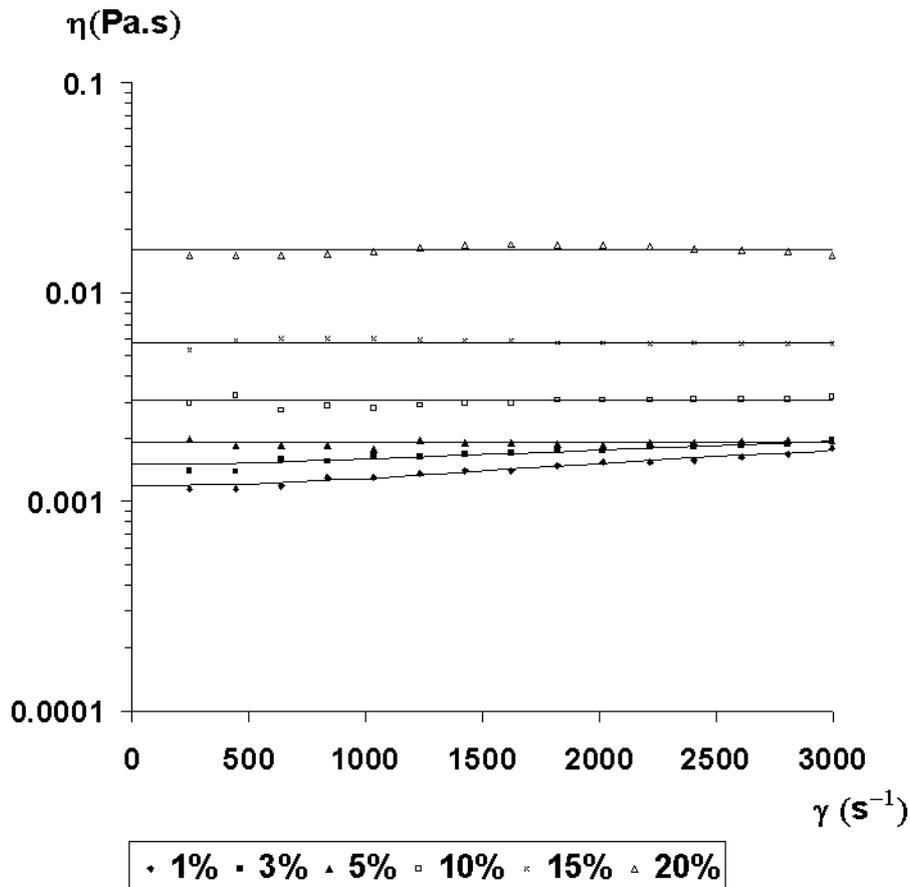
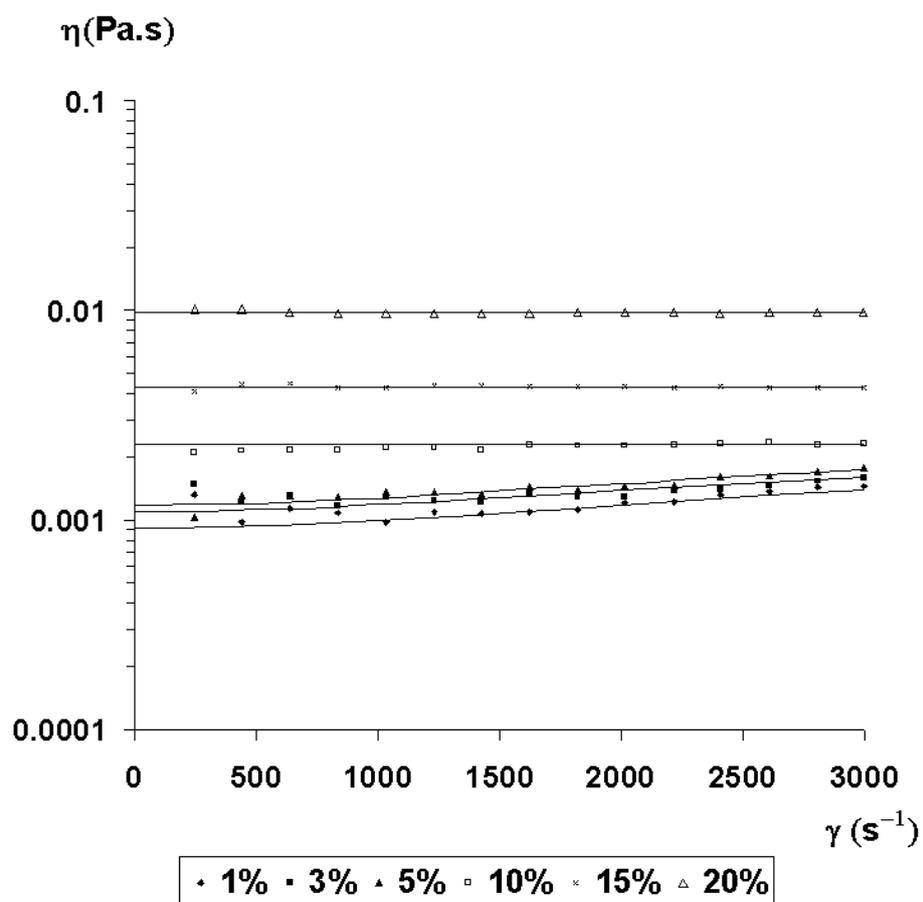
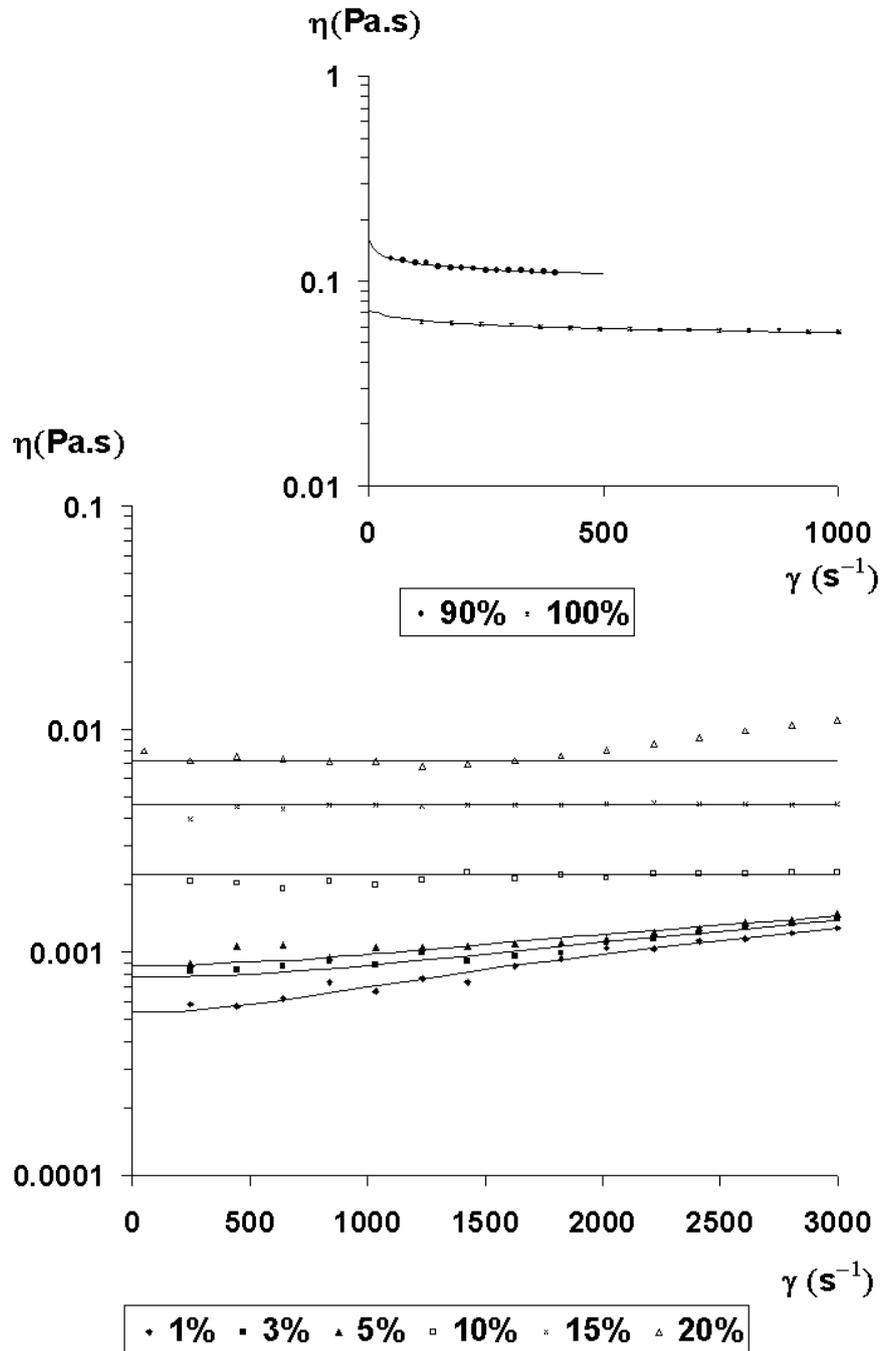


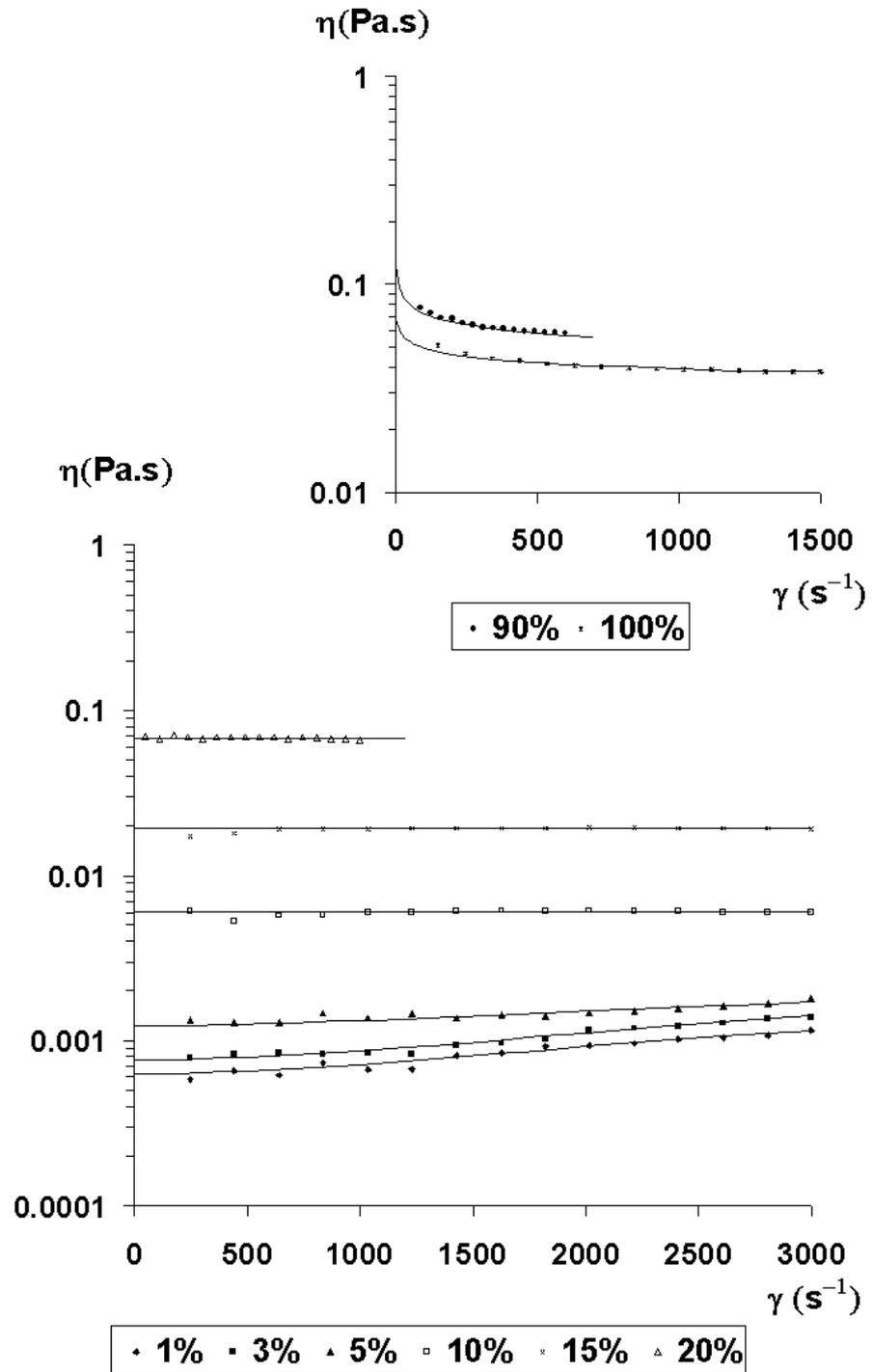
Figura IV.43. Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



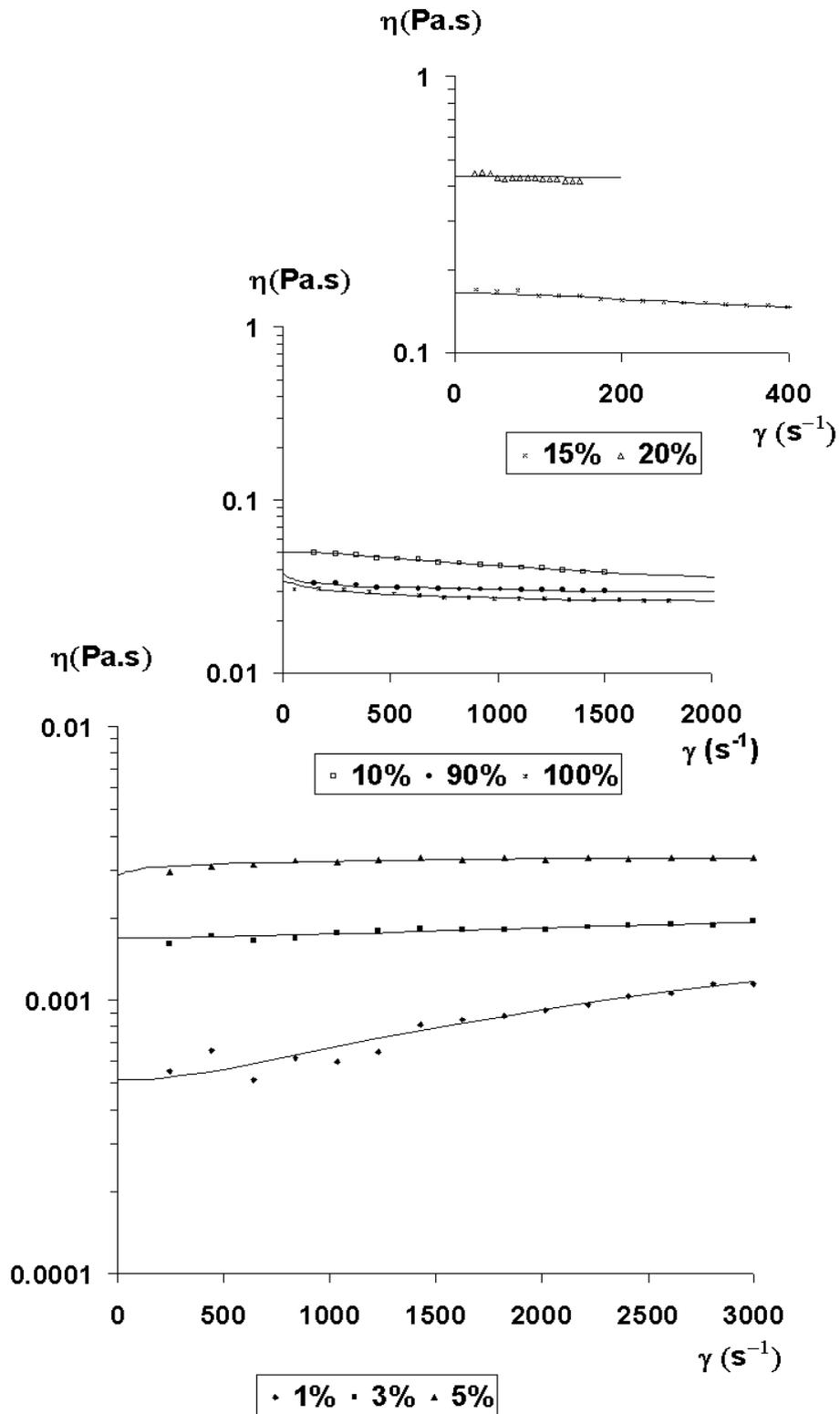
**Figura IV.44.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.45.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.46.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.47.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1618A23 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

Como se puede observar en la figuras anteriores, las disoluciones de Findet 1618A23 parecen presentar un cierto comportamiento dilatante a concentraciones bajas para todas las temperaturas. El comportamiento resulta newtoniano para las concentraciones del 10 al 20%, excepto a la temperatura 20 °C en la que este comportamiento se manifiesta también a la concentración del 5%. A 60 °C se observa comportamiento pseudoplástico a todas las concentraciones utilizadas. Para las concentraciones de 90 y 100% el comportamiento es pseudoplástico a todas las temperaturas ensayadas.

En la **Tabla IV.11** se muestran los valores de viscosidad obtenidos para el comportamiento newtoniano aplicando la ecuación [IV.1], para el comportamiento estructural y dilatante los parámetros de las ecuaciones [IV.2] y [IV.3] y los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste con ambas ecuaciones. Como se puede observar, los resultados obtenidos para los parámetros  $\beta$  y  $n$  (ecuación de Carreau-Yasuda y Ley de la Potencia) (Ecuaciones [IV.2] y [IV.3] respectivamente) son similares en el caso de comportamiento pseudoplástico y difieren mas para el comportamiento dilatante, obteniéndose coeficientes de correlación similares para ambos modelos

**Tabla IV.11.** Datos reológicos de Findet 1618A23

Temperatura: 20 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	$n$	$r^2$
1	0.99			1.19	0.00060	1.537	0.999	1.287	0.998
3	2.97			1.31	0.00061	1.344	0.999	1.182	0.999
5	4.91	1.92	0.999						
10	9.93	3.06	0.999						
15	14.86	5.73	0.999						
20	19.82	15.98	0.996						

Temperatura: 30 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
3	2.97			1.11	0.00057	1.475	0.999	1.245	0.996
5	4.91			1.17	0.00058	1.553	0.998	1.292	0.996
10	9.93	2.28	0.999						
15	14.86	4.30	0.999						
20	19.82	9.77	0.999						

Temperatura: 40 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
3	2.97			0.77	0.00059	1.834	0.999	1.453	0.996
5	4.91			0.87	0.00065	1.644	0.998	1.384	0.996
10	9.93	2.23	0.998						
15	14.86	4.61	0.999						
20	19.82	7.26	0.967						
90	89.99			159.3	0.34520	0.925	0.999	0.925	0.999
100	99.69			71.84	0.05907	0.941	0.999	0.941	0.999

Temperatura: 50 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99			0.63	0.00062	1.805	0.999	1.459	0.998
3	2.97			0.77	0.00057	1.895	0.999	1.508	0.998
5	4.91			1.24	0.00057	1.480	0.998	1.246	0.995
10	9.93	6.02	0.999						
15	14.86	19.32	0.999						
20	19.82	67.61	0.999						
90	89.99			132.2	0.52930	0.869	0.999	0.869	0.999
100	99.69			67.79	0.26160	0.902	0.999	0.902	0.999

Temperatura: 60 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99			0.51	0.00110	1.665	0.999	1.525	0.999
3	2.97			1.70	0.00061	1.174	0.999	1.092	0.999
5	4.91			2.88	0.05049	1.028	0.999	1.028	0.999
10	9.93			50.07	0.00172	0.737	0.999	0.837	0.999
15	14.9			163.8	0.00462	0.846	0.999	0.918	0.999
20	19.82			435.4	0.00225	0.935	0.999	0.967	0.999
90	89.99			37.67	0.13170	0.956	0.999	0.956	0.999
100	99.69			33.81	0.02460	0.933	0.999	0.933	0.999

#### IV.2.4.- Resultados reológicos de las disoluciones acuosas de Findet 1018

En las Figuras IV.48 a IV.52 se han representado en escala semilogarítmica los valores de  $\eta$  frente a los de la velocidad de cizalla correspondientes a los experimentos realizados con el tensioactivo Findet 1018. Estas gráficas muestran los experimentos realizados a distintas temperaturas (20-60 °C) y concentraciones.

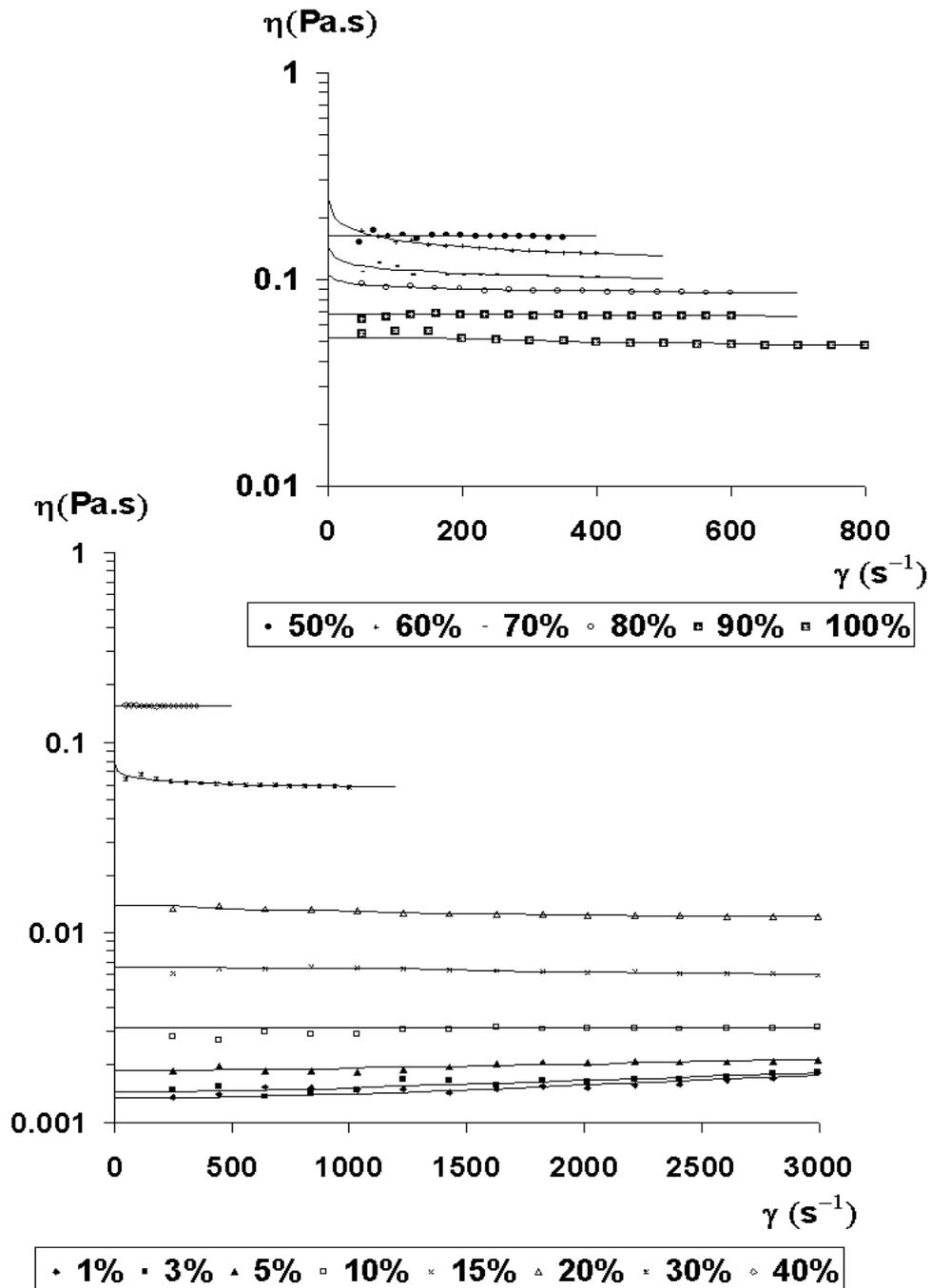
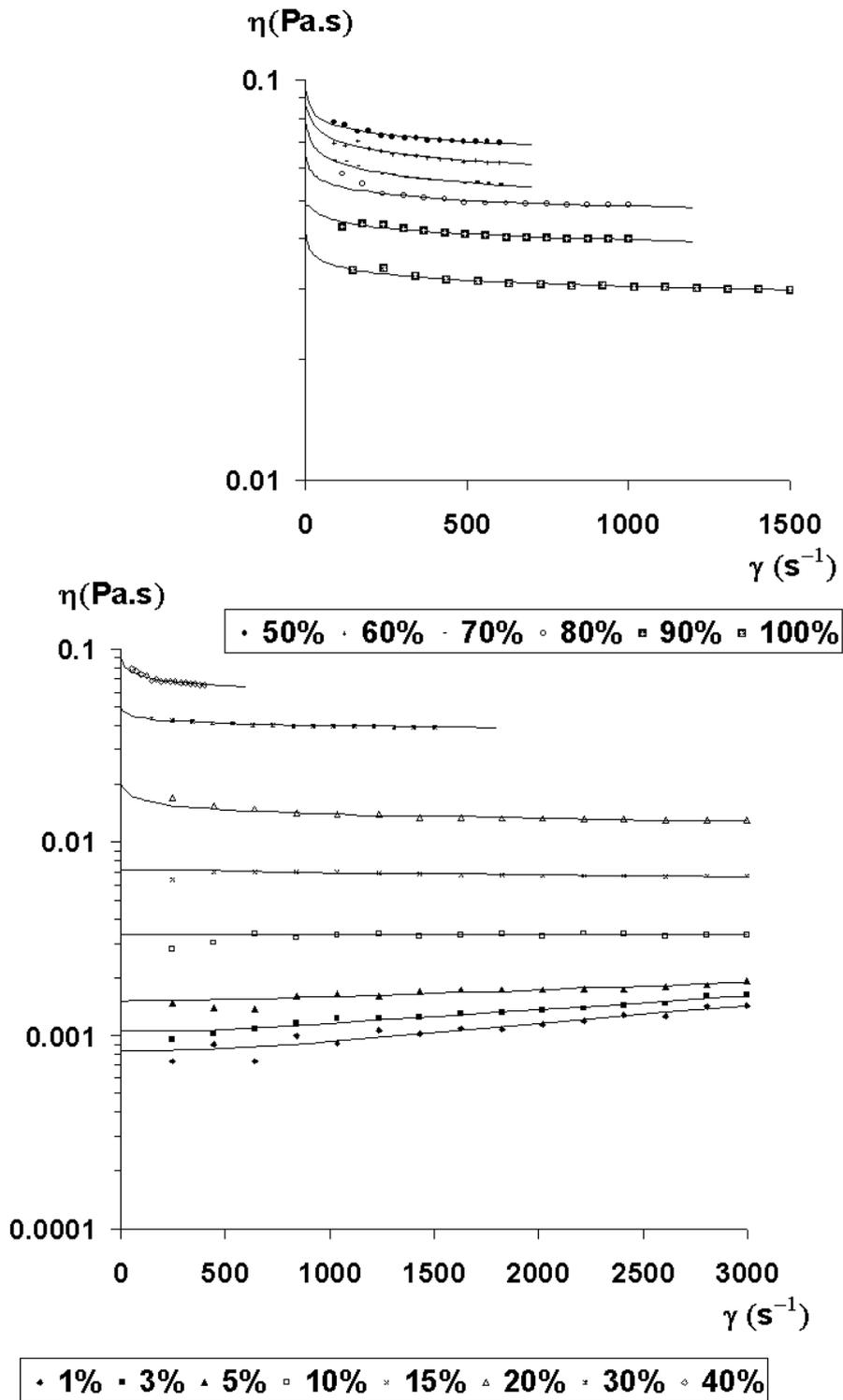


Figura IV.48. Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1018 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 20 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.



**Figura IV.49.** Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1018 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 30 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

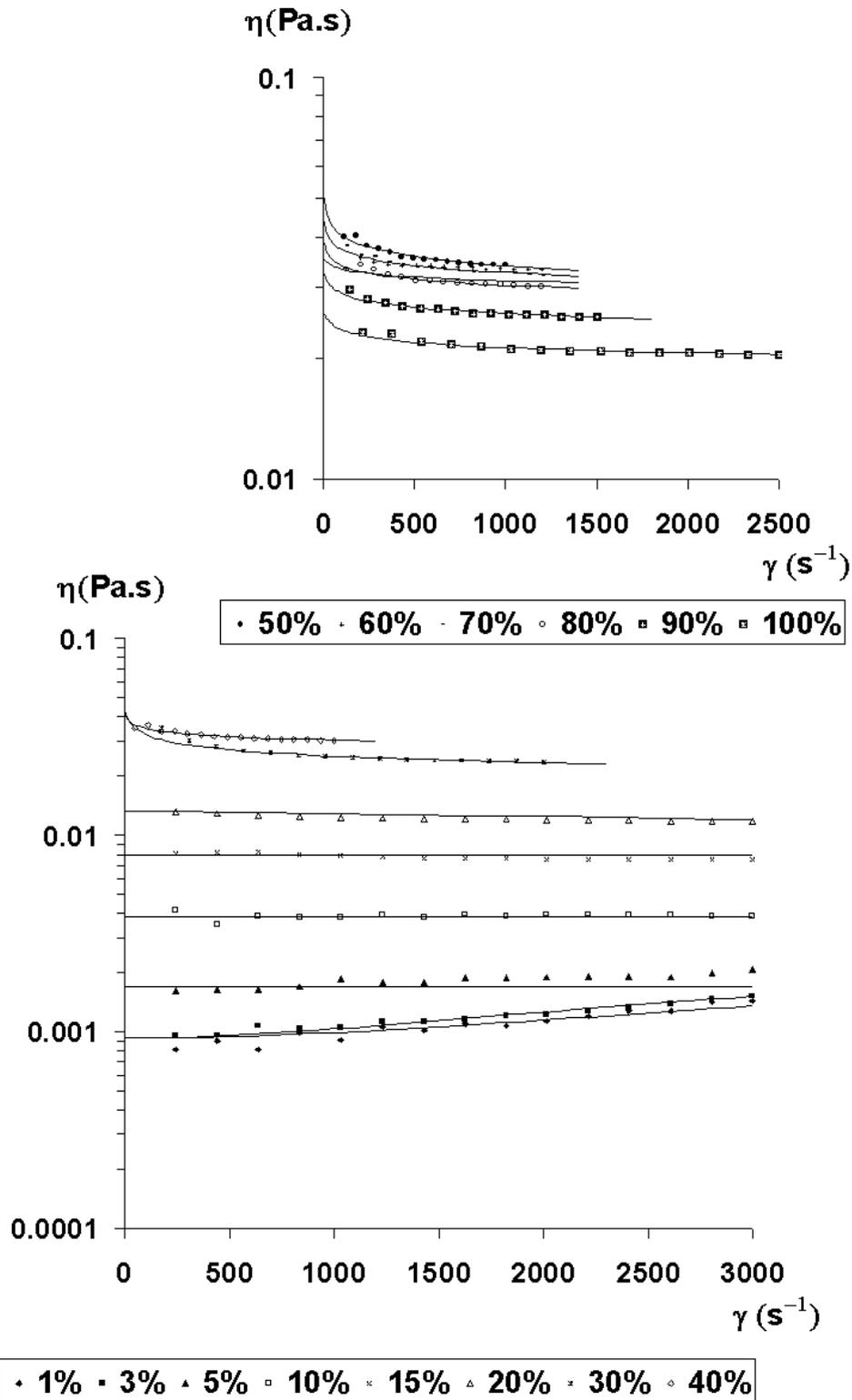


Figura IV.50. Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1018 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 40 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

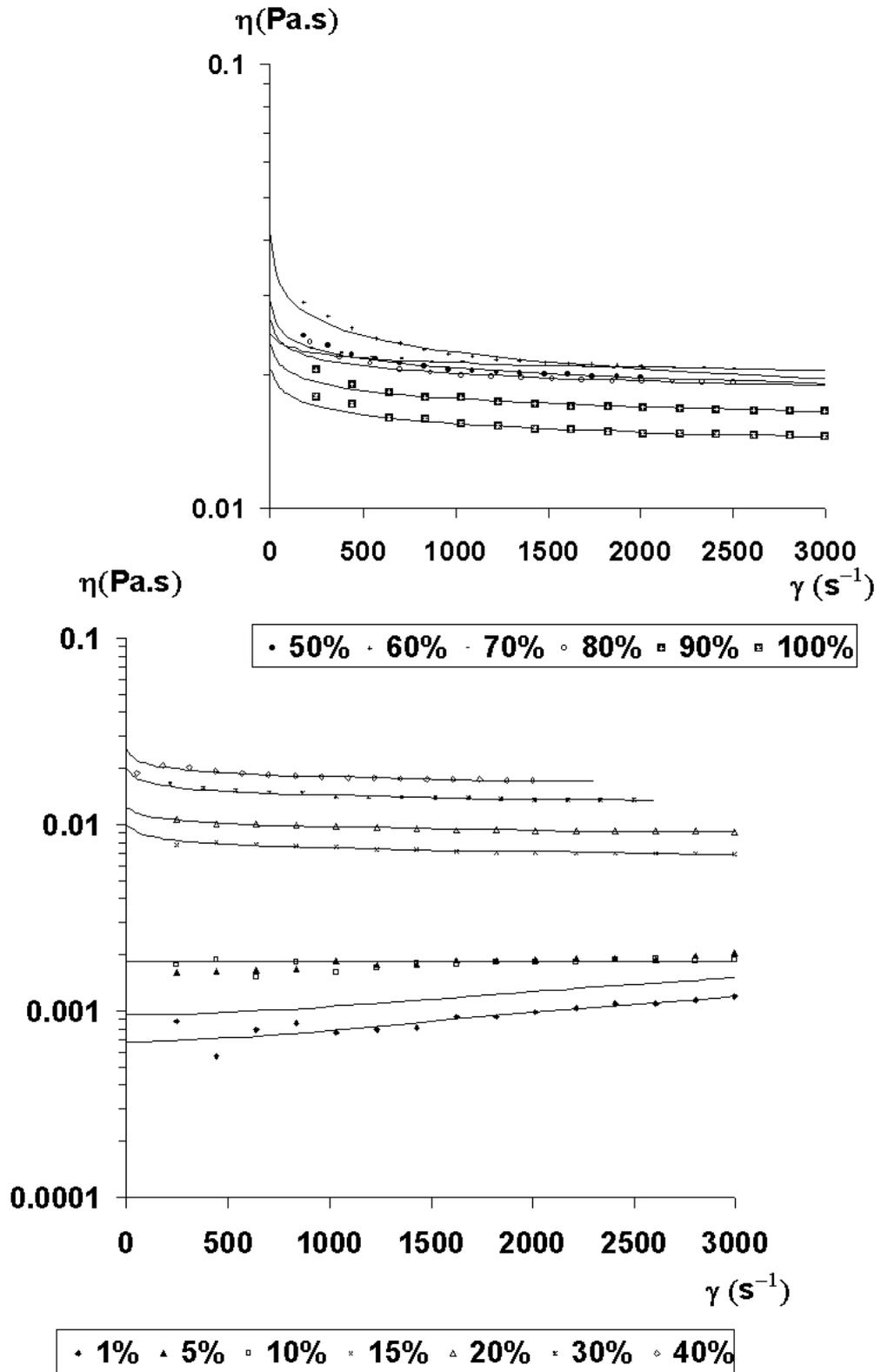


Figura IV.51. Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1018 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 50 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

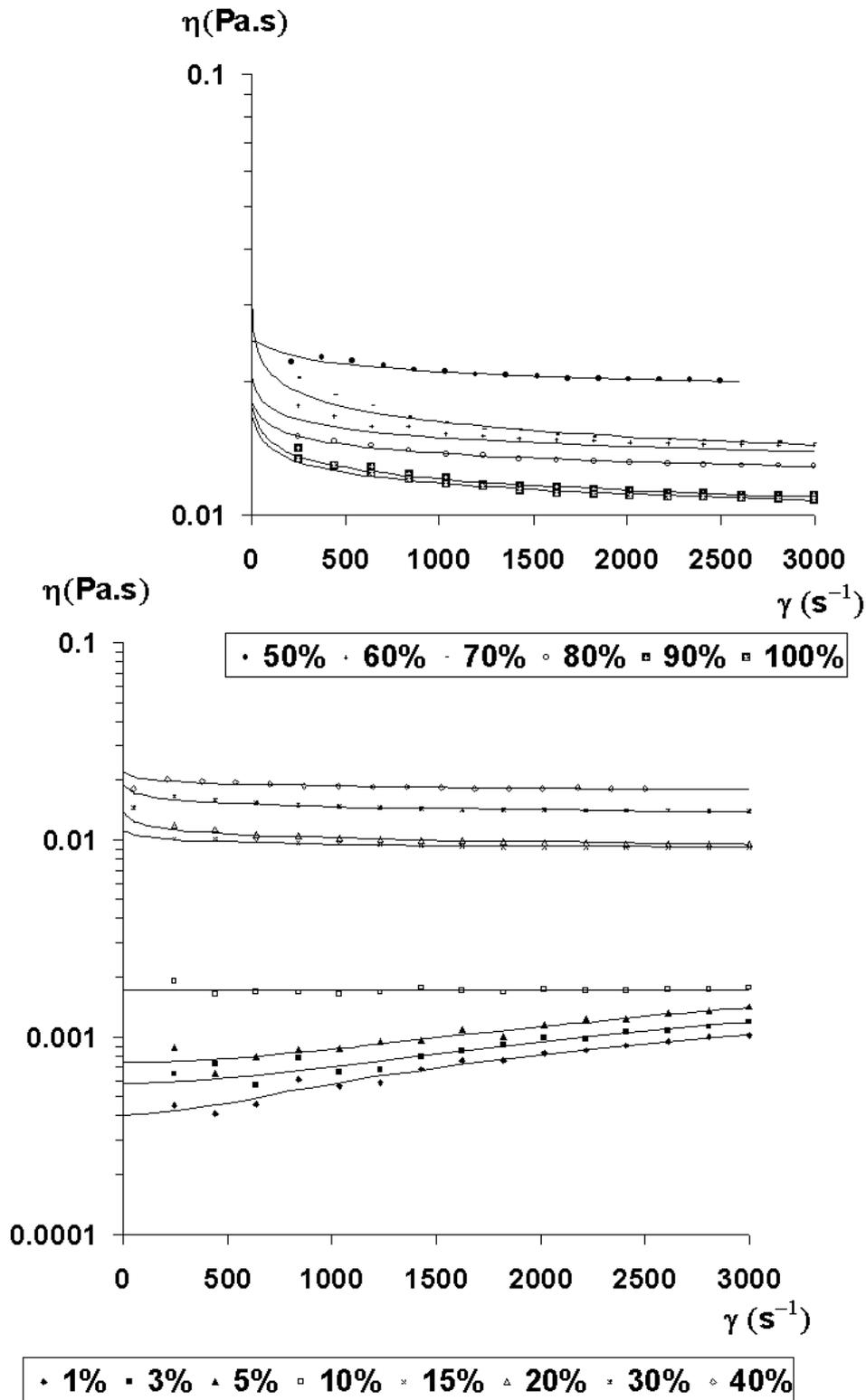


Figura IV.52. Viscosidad de las disoluciones acuosas de Findet 1018 frente al gradiente de velocidad a la temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones en peso húmedo.

Como se puede observar en la figuras anteriores, las disoluciones de Findet 1018 presentan un comportamiento dilatante a concentraciones del 1 al 5 % para todas las temperaturas ensayadas. El comportamiento resulta newtoniano para las concentraciones del 10 %. Para las concentraciones superiores al 15 % el comportamiento es pseudoplástico a todas las temperaturas aunque las curvas son poco acusadas hasta la concentración del 40 % y más pronunciadas entre el 50 y el 100 %. En este último tramo de concentraciones se observa también que  $\eta$  disminuye con la concentración.

En la **Tabla IV.12** se muestran los valores de viscosidad obtenidos para el comportamiento newtoniano aplicando la ecuación [IV.1], y para el comportamiento estructural y dilatante los parámetros de las ecuaciones [IV.2] y [IV.3] y los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste con ambas ecuaciones. Como se puede observar, los resultados obtenidos para los parámetros  $\beta$  y  $n$  (Ecuación de Carreau-Yasuda y Ley de la Potencia) (Ecuaciones [IV.2] y [IV.3] respectivamente), son similares en el caso de comportamiento pseudoplástico y difieren mas para el comportamiento dilatante, habiéndose obtenido buenos coeficientes de correlación tanto con el modelo de Carreau-Yasuda como con el modelo de la Ley de la Potencia.

**Tabla IV.12.** Datos reológicos de Findet 1018

Temperatura 20 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	3.13	0.999	1.35	0.00038	1.651	0.998	1.187	0.996
3	2.97			1.44	0.00060	1.317	0.999	1.173	0.998
5	4.96			1.87	0.00069	1.158	0.999	1.087	0.999
10	9.89			6.58	0.00062	0.867	0.999	0.937	0.999
15	14.87			13.97	0.00400	0.941	0.999	0.944	0.999
20	19.84			77.99	0.62560	0.955	0.999	0.955	0.999
30	29.74			155.4	0.00353	0.981	0.999	0.996	0.999
40	39.70			162.5	0.00010	0.893	0.999	0.989	0.999
50	49.54			243.3	0.61550	0.891	0.999	0.891	0.999
60	58.96			142.5	0.63260	0.940	0.999	0.940	0.999
70	69.34			104.0	0.28000	0.964	0.999	0.964	0.999
80	79.32			67.96	0.00317	0.971	0.999	0.984	0.999
90	89.23			52.30	0.00437	0.931	0.999	0.936	0.999
100	99.14								

Temperatura: 30°C

%	C	Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
		$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
peso	% peso seco								
1	0.99	3.33	0.999	0.83	0.00060	1.745	0.999	1.414	0.997
3	2.97			1.05	0.00060	1.578	0.999	1.316	0.998
5	4.96			1.52	0.00054	1.329	0.999	1.152	0.999
10	9.89			7.21	0.00199	0.955	0.999	0.960	0.999
15	14.87			20.19	0.15290	0.927	0.999	0.927	0.999
20	19.84			49.95	0.27210	0.961	0.999	0.961	0.999
30	29.74			90.86	0.29080	0.931	0.999	0.931	0.999
40	39.70			95.11	0.46060	0.938	0.999	0.938	0.999
50	49.54			87.06	0.19210	0.928	0.999	0.928	0.999
60	58.96			79.02	0.27900	0.928	0.999	0.928	0.999
70	69.34			65.82	0.47250	0.950	0.999	0.950	0.999
80	79.32			48.65	0.06337	0.952	0.999	0.952	0.999
90	89.23			41.98	0.06397	0.950	0.999	0.950	0.999
100	99.14								

Temperatura: 40 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	3.88	0.999	0.93	0.00039	1.846	0.999	1.299	0.998
3	2.97			0.93	0.00060	1.671	0.999	1.363	0.998
5	4.96			1.69	0.00004	1.241	0.999	1.126	0.999
10	9.89			7.92	0.00072	0.933	0.999	0.958	0.999
15	14.87			12.45	0.00071	0.931	0.999	0.961	0.999
20	19.84			46.02	0.22510	0.889	0.999	0.889	0.999
30	29.74			42.88	0.28750	0.939	0.999	0.939	0.999
40	39.70			51.08	0.22490	0.924	0.999	0.925	0.999
50	49.54			35.19	0.00604	0.971	0.999	0.976	0.999
60	58.96			44.75	0.23590	0.942	0.999	0.942	0.999
70	69.34			39.31	0.18800	0.951	0.999	0.951	0.999
80	79.32			32.60	0.10280	0.949	0.999	0.949	0.999
90	89.23			25.69	0.06799	0.955	0.999	0.955	0.999
100	99.14								

Temperatura: 50 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia	
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$
1	0.99	1.85	0.998	0.69	0.00071	1.648	0.999	1.404	0.998
5	4.96			0.96	0.00058	1.656	0.998	1.342	0.994
10	9.89			9.94	0.06917	0.933	0.999	0.933	0.999
15	14.87			12.33	0.06325	0.943	0.999	0.943	0.999
20	19.84			20.05	0.10830	0.929	0.999	0.929	0.999
30	29.74			25.44	0.14730	0.931	0.999	0.931	0.999
40	39.70			29.60	0.17570	0.930	0.999	0.930	0.999
50	49.54			41.90	0.16510	0.877	0.999	0.877	0.999
60	58.96			24.62	0.06682	0.965	0.999	0.965	0.999
70	69.34			26.77	0.15400	0.943	0.999	0.943	0.999
80	79.32			23.55	0.12470	0.940	0.999	0.940	0.999
90	89.23			20.60	0.08340	0.936	0.999	0.936	0.999
100	99.14								

Temperatura: 60 °C

		Newton		Carreau-Yasuda				Ley de potencia		
% peso	C % peso seco	$\eta$ (mPa·s)	$r^2$	$\eta_0$ (mPa·s)	$\lambda$	$\beta$	$r^2$	n	$r^2$	
1	0.99	1.73	0.998	0.40	0.00147	1.616	0.999	1.533	0.999	
3	2.97			0.58	0.00088	1.684	0.999	1.489	0.998	
5	4.96			0.74	0.00076	1.707	0.999	1.463	0.998	
10	9.89			11.05	0.05757	0.963	0.999	0.963	0.999	
15	14.87			14.07	0.11700	0.933	0.999	0.933	0.999	
20	19.84			19.30	0.11690	0.944	0.999	0.944	0.999	
30	29.74			22.06	0.07244	0.962	0.999	0.962	0.999	
40	39.70			24.81	0.01817	0.945	0.999	0.945	0.999	
50	49.54			20.75	0.13140	0.933	0.999	0.933	0.999	
60	58.96			30.32	0.29290	0.890	0.999	0.890	0.999	
70	69.34			17.92	0.06449	0.937	0.999	0.937	0.999	
80	79.32			17.75	0.09553	0.915	0.999	0.915	0.999	
90	89.23			16.79	0.08450	0.920	0.999	0.920	0.999	
100	99.14									

#### IV.2.5.- Parámetro $\beta$ de la ecuación de Carreau-Yasuda para los AGE

En las Figuras IV.53 a IV.56 se muestra la evolución del parámetro  $\beta$ , obtenido mediante el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de Carreau-Yasuda (ecuación IV.2), en función de la concentración para los AGE y para las temperaturas ensayadas (Tablas IV.9 a IV.12). Tal y como se indicó anteriormente, este parámetro está relacionado con el comportamiento reológico del sistema.

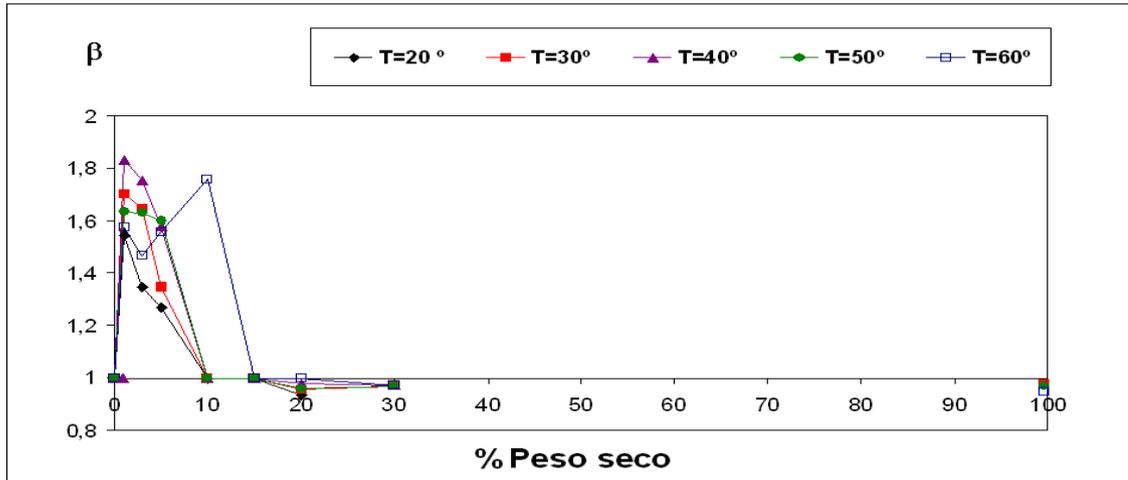


Figura. IV.53. Parámetro  $\beta$  de Carreau-Yasuda en función del % en peso seco para F1214N23

En el caso de Findet 1214N23 se observan valores de  $\beta$  superiores a 1 con una disminución continuada con la concentración hasta aproximadamente el 10 % en peso seco en todos los casos salvo a 60 °C que se prolongan algo más, esto indicaría una aparente dilatancia. A mayores concentraciones el parámetro  $\beta$  toma valores algo inferiores a 1.

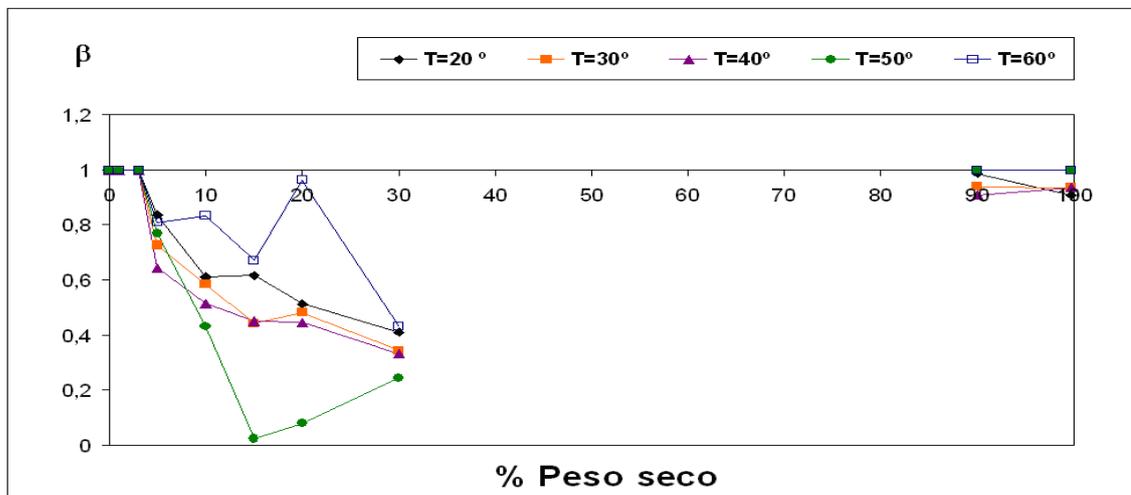


Figura. IV.54. Parámetro  $\beta$  de Carreau-Yasuda en función del % en peso seco para F1214N16

En el caso de Findet 1214N16 se observan valores de  $\beta$  iguales a 1, hasta el 5% en peso para todas las temperaturas, coincidiendo con el comportamiento newtoniano. Para concentraciones superiores el parámetro  $\beta$  es inferior a 1, siendo menor cuanto mas marcado es el carácter estructural.

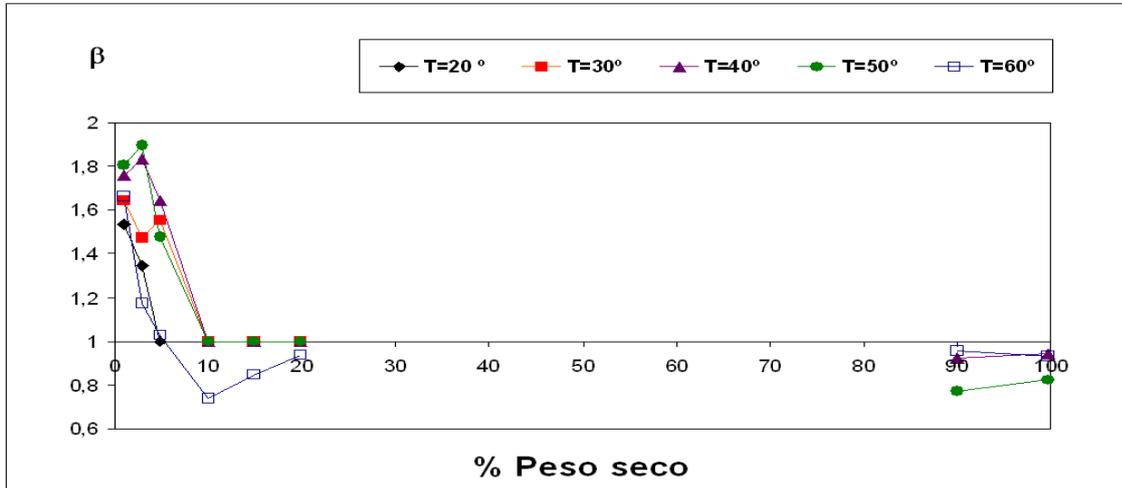


Figura. IV.55. Parámetro  $\beta$  de Carreau-Yasuda en función del % en peso seco para F1618A23

En el caso de Findet 1618A23 se observan valores de  $\beta$  superiores a 1, hasta el 5% en peso para todas las temperaturas, lo que indica un dilatancia aparente. A partir de la concentración del 10% el valor de  $\beta$  es 1, lo que se corresponde con el comportamiento newtoniano, salvo para la temperatura de 60°C a la que el parámetro  $\beta$  cae bruscamente.

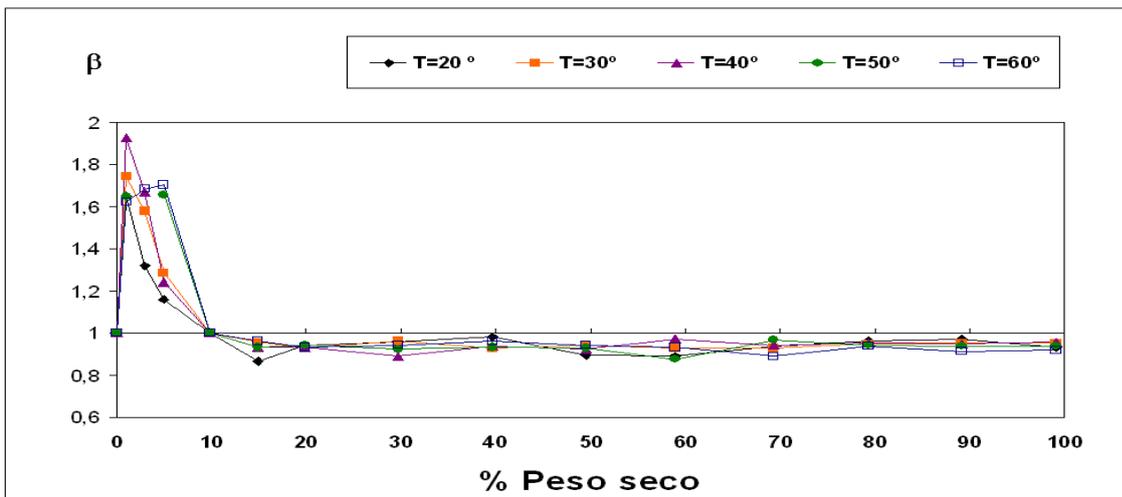


Figura. IV.56. Parámetro  $\beta$  de Carreau-Yasuda en función del % en peso seco para F1018

En el caso de Findet 1018, hasta una concentración del 10 % el valor de  $\beta$  es

mayor que 1, lo que indica una dilatación aparente. A la concentración del 10% el parámetro  $\beta$  toma el valor de 1 correspondiente con el comportamiento newtoniano. Para concentraciones superiores hasta la del 100% en peso húmedo los valores son inferiores a 1 y superiores a 0.8, indicando comportamiento estructural no demasiado acusado.

#### IV.2.6.- Influencia de la concentración en disoluciones de AGE

Para los experimentos realizados con Findet 1214N23 y Findet 1618A23, se muestra como varía la viscosidad con la concentración en peso seco en función de la temperatura (Figuras IV.57 y IV.58). Se observa un comportamiento similar en todos los casos.

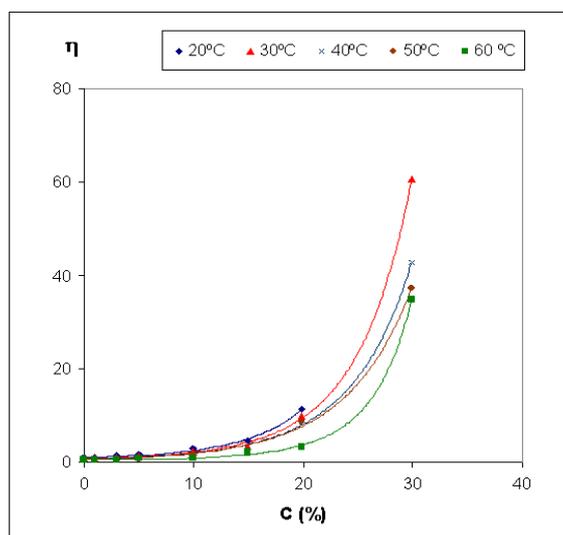


Figura IV.57. Influencia del % peso seco de tensioactivo para Findet 1214N23.

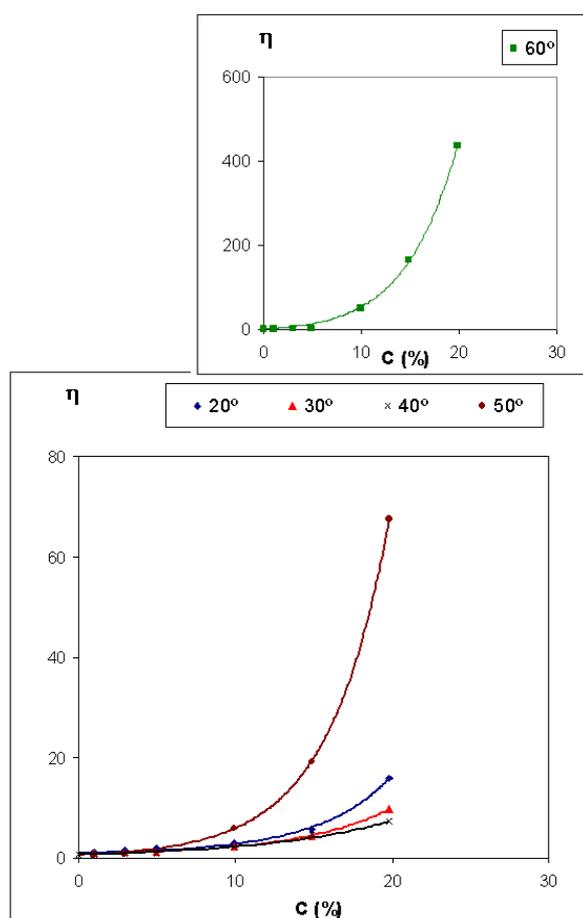


Figura IV.58. Influencia del % peso seco de tensioactivo para Findet 1618A23.

Los resultados experimentales se han ajustado a ecuaciones del tipo:

$$\eta_0 = \eta_{\text{agua}} \exp(a C) \quad [\text{IV.8}]$$

donde  $C$  es el % en peso seco de tensioactivo, de forma que para  $C = 0$ ,  $\eta_0 = \eta_{\text{agua}}$ . Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla IV.13**.

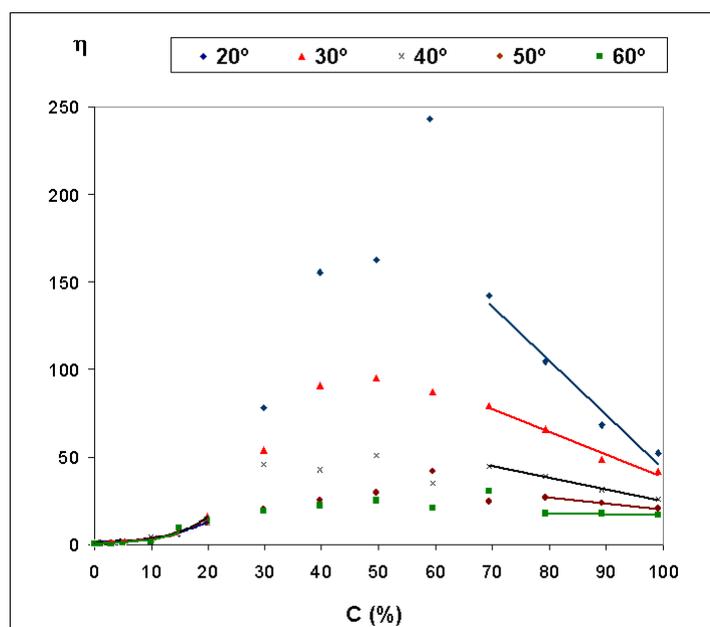
**Tabla IV.13.** Parámetros de ajuste de la ecuación [IV.8] para Findet 1214N23 y Findet 1618A23

T (°C)	FINDET 1214N23		FINDET 1618A23	
	a	r <sup>2</sup>	a	r <sup>2</sup>
20	0.112	0.983	0.129	0.982
30	0.130	0.963	0.118	0.984
40	0.130	0.962	0.122	0.960
50	0.130	0.957	0.238	0.987
60	0.121	0.925	0.584	0.978

En el caso de Findet 1214N23 se puede observar que para las temperaturas ensayadas la dependencia de la viscosidad frente a la concentración tiene un perfil similar. La influencia de la temperatura es cada vez mas importante al aumentar la concentración.

Para Findet 1618A23, entre 20 y 40 °C la viscosidad disminuye ligeramente con la temperatura, sin embargo a 50 y 60 °C la viscosidad es mayor que a temperaturas inferiores y aumenta fuertemente con la temperatura y la concentración.

En el caso de Findet 1018 se observa un comportamiento similar para todas las temperaturas ensayadas (**Figura IV.59**).



**Figura IV.59.** Influencia del % peso seco de tensioactivo para Findet 1018.

Los resultados experimentales se han ajustado a ecuaciones del tipo de [IV.8] para las concentraciones de 1 a 20% y a ecuaciones lineales del tipo [IV.9], para las concentraciones mas elevadas:

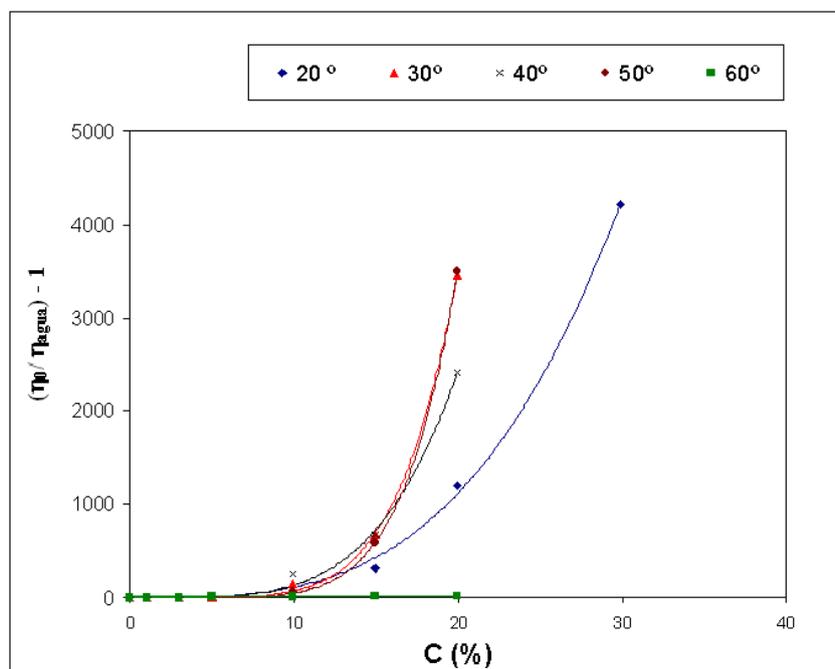
$$\eta_0 = b - a (100 - C) \quad [IV.9]$$

Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla IV.14**.

**Tabla IV.14.** Parámetros de ajuste de las ecuaciones [IV.8] y [IV.9] para Findet 1018

T (°C)	FINDET 1018 1 a 20 %		FINDET 1018 70 a 100 %		
	a	r <sup>2</sup>	a	b	r <sup>2</sup>
20	0.128	0.990	3.092	43.1	0.971
30	0.147	0.994	1.292	38.5	0.975
40	0.160	0.977	0.656	24.9	0.994
50	0.121	0.982	0.311	20.3	0.999
60	0.118	0.905	0.057	16.9	0.860

En el caso de Findet 1214N16 se analiza la variación de la viscosidad para velocidad de cizalla nula,  $\eta_0$ . Se observa un aumento acusado de  $\eta_0$  al aumentar la concentración y un comportamiento similar para las temperaturas ensayadas (**Figura IV.60**).



**Figura IV.60.** Influencia del % peso seco de tensioactivo para Findet 1214N16.

Estos valores se ajustan a expresiones del tipo:

$$\eta_0 / \eta_{\text{agua}} = 1 + a \cdot C^b \quad [\text{IV.10}]$$

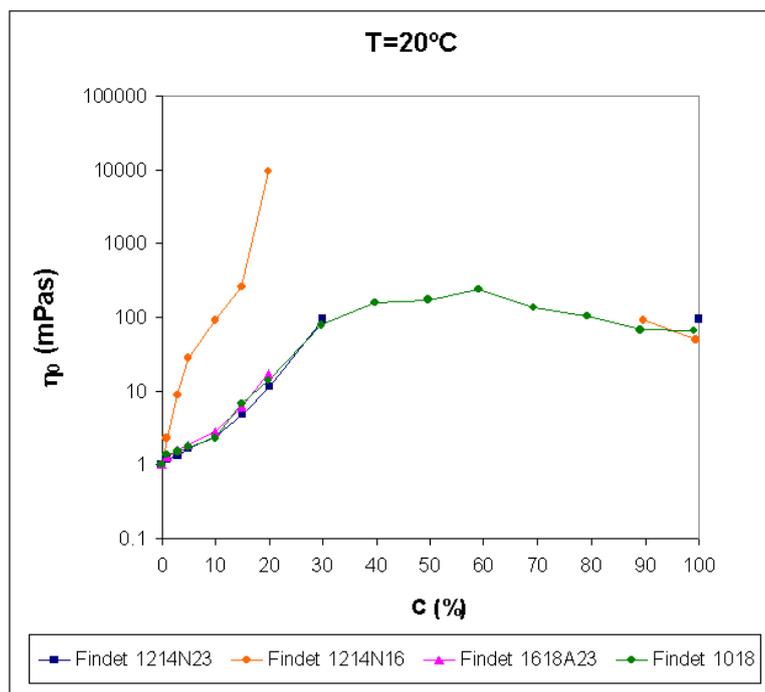
donde C es el % en peso seco de tensioactivo, de forma que para  $C = 0$  resulta  $\eta_0 = \eta_{\text{agua}}$ .

Los valores de los parámetros a y b se recogen en la **Tabla IV.15**.

**Tabla IV.15.** Parámetros de ajuste de la ecuación [IV.10] para Findet 1214N16.

T (°C)	FINDET 1214N16		
	a	b	r <sup>2</sup>
20	0.057	3.301	0.998
30	0.0002	5.590	0.999
40	0.009	4.168	0.997
50	0.00004	6.137	0.999
60	0.041	3.253	0.971

En las **Figuras IV.61 a IV.65** se muestra el comportamiento que presentan los AGE a distintas temperaturas.



**Figura IV.61.** Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 20 °C.

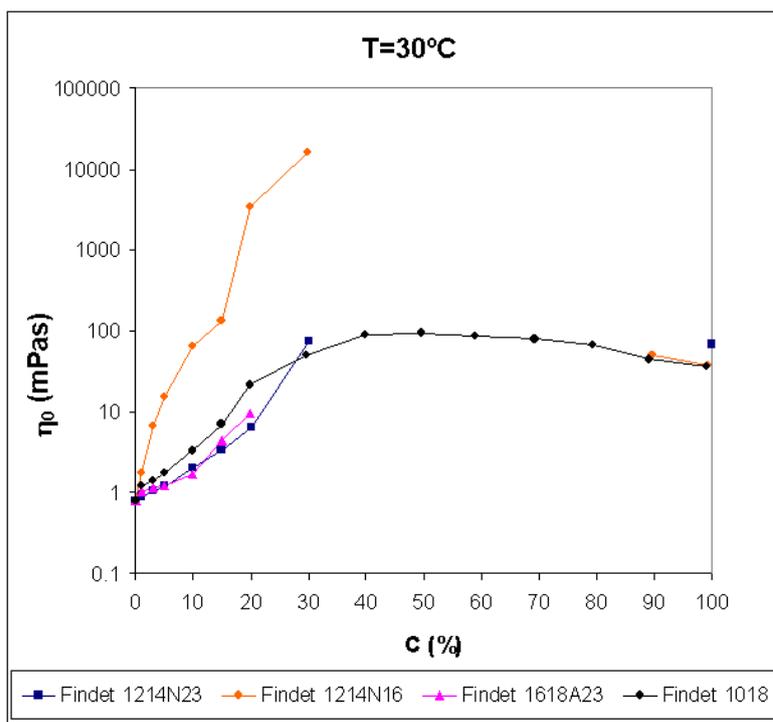


Figura IV.62. Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 30 °C.

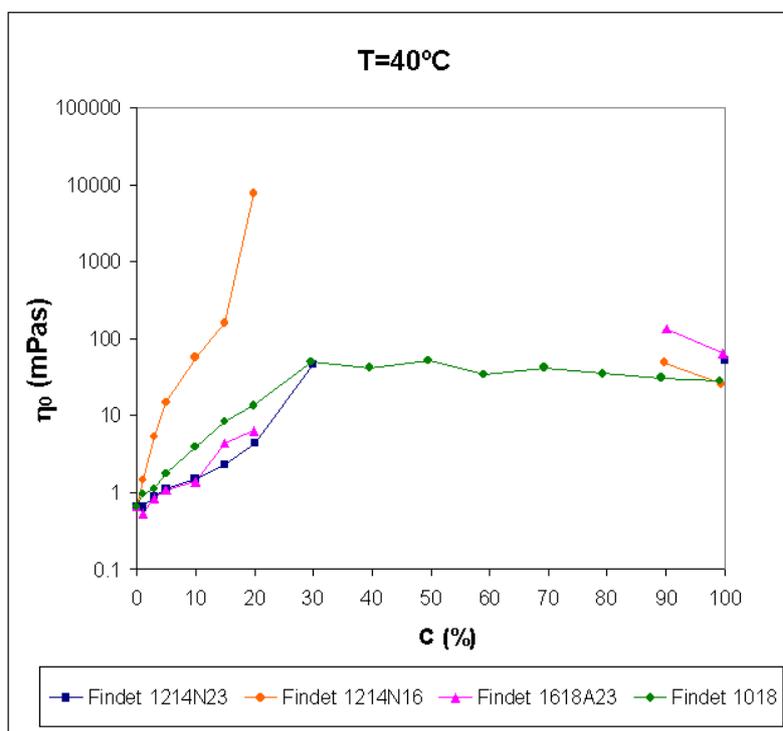


Figura IV.63. Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 40 °C.

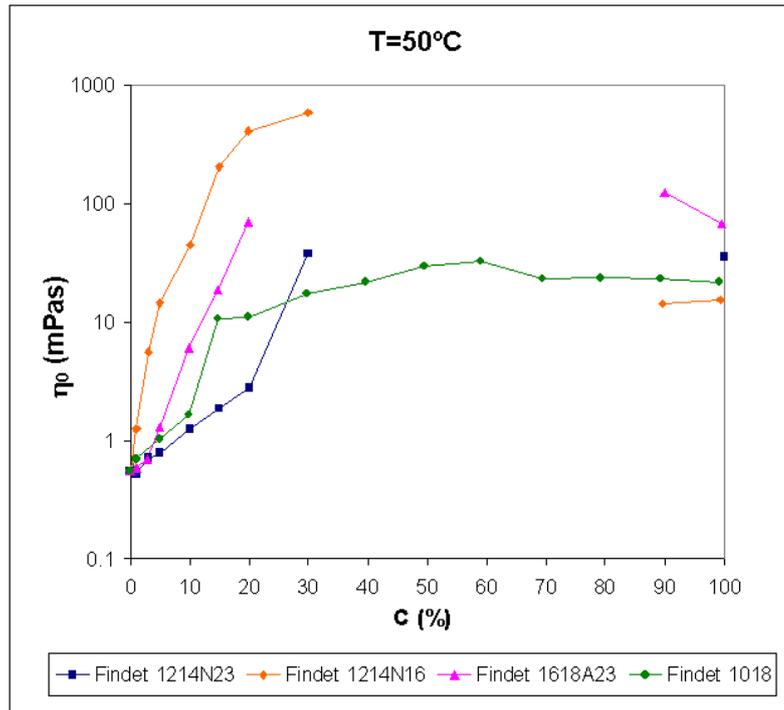


Figura IV.64. Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 50 °C.

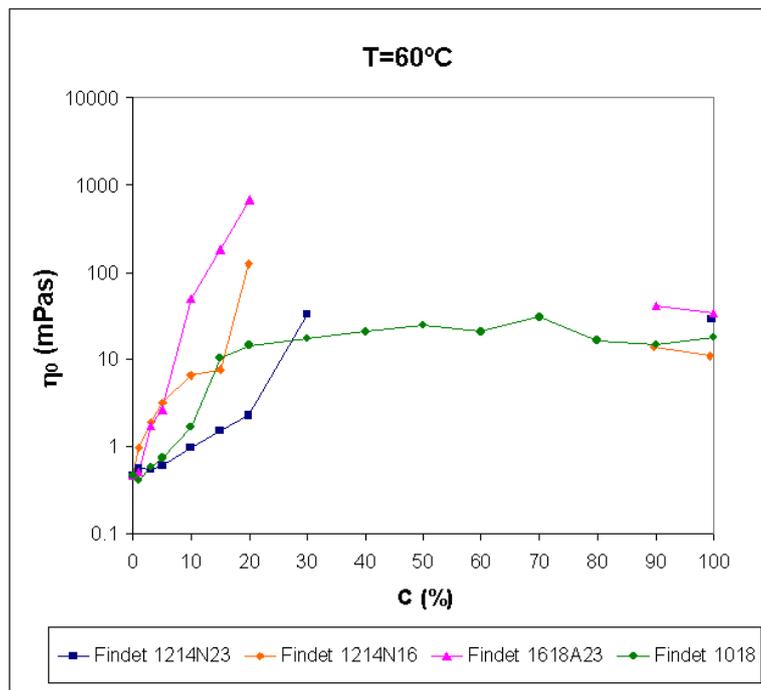


Figura IV.65. Viscosidad frente al % peso seco de tensioactivo para la temperatura de 60°C.

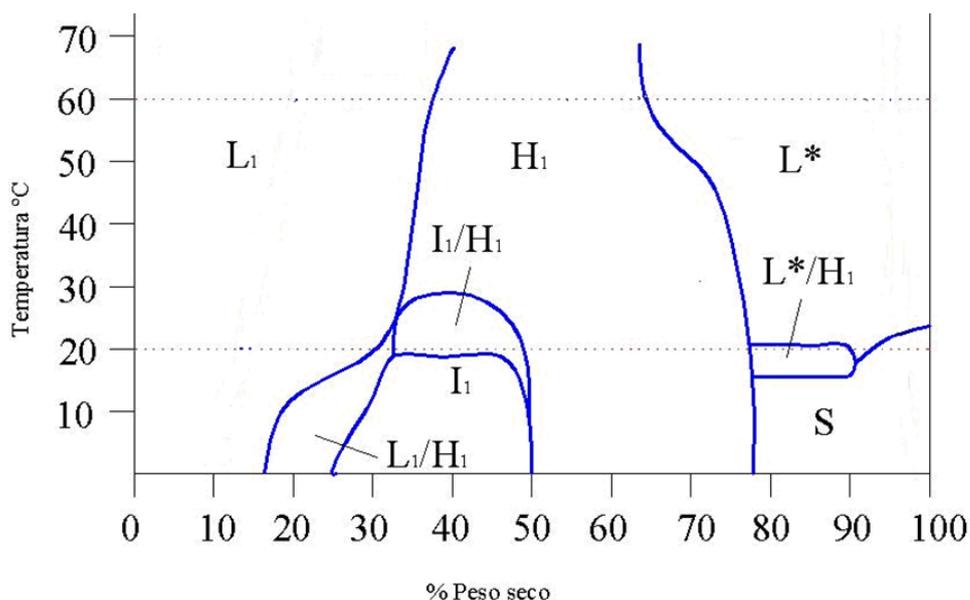
#### IV.2.7. Diagrama de fases de los AGE. Análisis conjunto con los resultados obtenidos en reología

**Muñoz J. y col. (1991)** llevaron a cabo un estudio reológico de las principales estructuras que aparecen en alcoholes grasos ( $C_{12-14}$ ) polioxietilénicos de grados de etoxilación 8 y 12. De los resultados experimentales pudieron deducir que la región micelar mostró comportamiento newtoniano y que el comportamiento reológico del cristal líquido fue mucho más complejo. Tanto la mesofase hexagonal ( $H_1$ ) como la cúbica ( $I_1$ ) mostraron comportamiento plástico que cumple bien el modelo de Herschel-Bulkley. La mesofase laminar mostró comportamiento pseudoplástico (modelo de Ostwald-de Waele). Una comparación cuantitativa entre los parámetros reológicos de las disoluciones de los alcoholes mencionados puso de manifiesto que cuando el área superficial por molécula de surfactante aumenta se favorecía la siguiente transición Laminar > hexagonal > cúbica, resultando un incremento en la consistencia reológica.

Las estructuras que aparecen en las disoluciones tensioactivo agua de los AGE se dan siempre para los mismos rangos de temperatura y concentración de estos surfactantes no iónicos. (**Tiddy, G. J. T., y col., 1983**).

##### - FINDET 1214N23

En la **Figura IV.66** se muestra el diagrama de fases para Findet 1214N23 realizado por **Fernández, A., 2006**.



**Figura. IV.66.** Diagrama de fases de Findet 1214N23.  $L_1$ : Fase isotrópica micelar o micelas directas.  $I_1$ : Fase cúbica.  $H_1$ : Fase hexagonal.  $L^*$ : Región líquido cristalina rica en surfactante. S: Fase sólida.

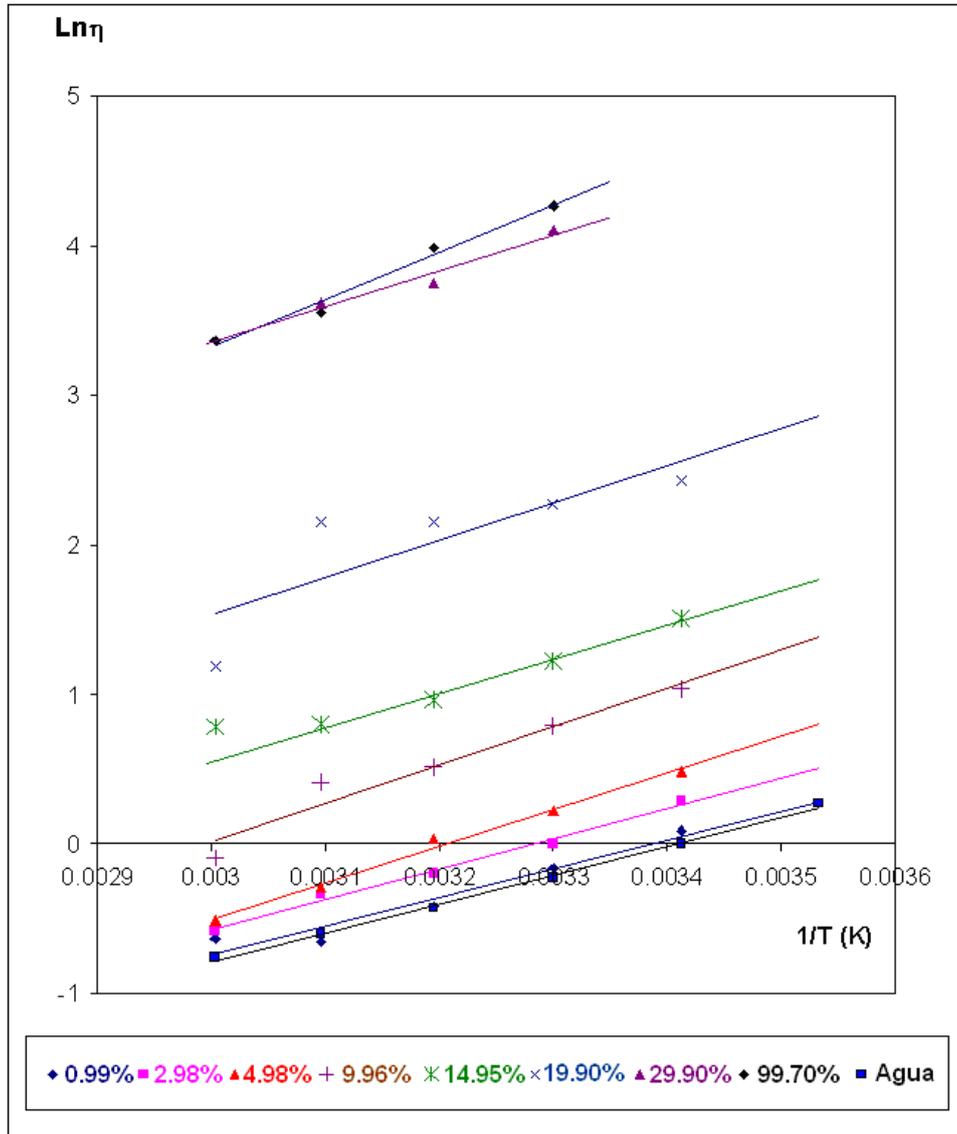
Según el diagrama de fases anterior, en la región  $L_1$  del diagrama de fases tendríamos un líquido isotrópico con comportamiento newtoniano para concentraciones entre el 10 y 15% de 20 a 50 °C y de 15 a 20% a 60 °C; sin embargo en la zona de concentraciones más bajas, 1, 3 y 5%, el comportamiento es de aparente dilatación. Esta dilatación observada no parece debida a la formación de estructuras o supraestructuras micelares en disolución favorecidas por la cizalla, aunque sí puede ocurrir un proceso de ruptura de las micelas que hace que moléculas libres de tensioactivo con largas cadenas alquílicas pasen a la disolución rompiendo la estructura de puentes de hidrógeno del agua y produciendo el efecto de aparente dilatación (**Schulte y col., 1999**). Esto podría indicar la presencia de micelas esféricas cuya inestabilidad puede explicarse por el gran tamaño y longitud relativa del grupo polar, cuyo grado de etoxilación es  $e=9.9$ , en relación a la longitud promedio de la cadena alquílica,  $n=11$ , lo que favorecería con el aumento de la velocidad de cizalla el incremento de la concentración de moléculas libres de tensioactivo en disolución provocando impedimentos estéricos al flujo.

A concentraciones superiores al 20% tenemos una región en la que la viscosidad aumenta muy rápidamente con la concentración (**Figura IV.57**) y aparece un comportamiento pseudoplástico débil, indicando la posible aparición de estructuras micelares de mayor tamaño que darían lugar a estructuras cúbicas  $I_1$  o hexagonales  $H_1$  que se desmoronarían por efecto de la cizalla. En esta zona se estaría próximo a un cambio de fase como indica el diagrama de fases representado. Por encima del 30% de concentración de tensioactivo y hasta el 90 %, entramos en una zona de muy alta viscosidad que no se ha podido medir que se justifica debido a la presencia de una fase hexagonal birrefringente,  $H_1$ , muy estructurada.

En la región isotrópica rica en surfactante  $L^*$ , presente a la concentración del 100% de tensioactivo ensayada, la viscosidad cae a niveles medios típicos de las fases ricas en surfactante por la aparición de estructuras cristalinas laminares,  $L^*$ , con comportamiento viscoso estructural muy débil.

De acuerdo con la ecuación IV.6 en la **Figura IV.67** se ha representado el logaritmo neperiano de  $\eta$  para las disoluciones de Findet 1214N23 con comportamiento newtoniano, así como de la viscosidad a velocidad de cizalla nula,  $\eta_0$ , para aquellas

disoluciones con comportamientos no newtonianos, en función del inverso de la temperatura absoluta.



**Figura IV.67.** Logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura absoluta para Findet 1214N23 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

La pendiente de las rectas obtenidas permite determinar la energía de activación de cizalla para cada concentración.

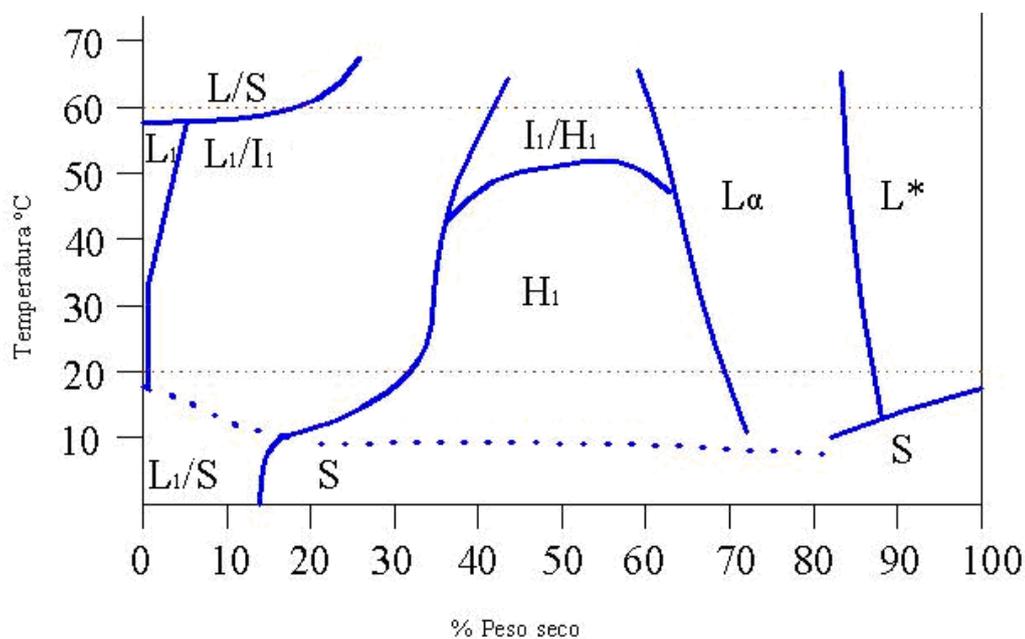
El comportamiento reológico de aparente dilatancia y newtoniano observado en Findet 1214N23 hasta el 14.95% en peso seco a las temperaturas de 20 a 50 °C y hasta el 19.9 % en peso seco para 60 °C está en consonancia con la existencia de una fase líquida  $L_1$  formada por una disolución de micelas esféricas. La viscosidad se hace muy alta al 29.9 %, lo que con el comportamiento ligeramente pseudoplástico observado

podría indicar que para esta concentración y para todas las temperaturas, nos vamos acercando a un cambio de fase hacia estructura cúbica  $I_1$  y hexagonal  $H_1$  caracterizadas por viscosidades mas altas y comportamiento reológico pseudoplástico.

Las pendientes de las rectas son similares, aumentando suavemente con la concentración salvo al 99.7 % en peso seco donde se observa una pendiente más acusada. En esta región rica en tensioactivo la viscosidad a cizalla nula es del mismo orden que la observada al 29.9 %, sin embargo la pendiente de la recta es mayor, lo que indica la existencia de una fase líquido cristalina  $L^*$ .

#### - FINDET 1214N16

En la **Figura IV.68** se muestra el diagrama de fases realizado para Findet 1214N16.



**Figura. IV.68.** Diagrama de fases de Findet 1214N16.  $L_1$ : Fase isotrópica micelar o micelas directas.  $I_1$ : Fase cúbica.  $H_1$ : Fase hexagonal.  $L_\alpha$ : fase cristal líquido laminar.  $L^*$ : Región líquido cristalina rica en surfactante.  $S$ : Fase sólida.

A concentraciones del 1 y 3% y para todas las temperaturas nos encontramos en la región  $L_1$  con comportamiento newtoniano aunque con viscosidades muy superiores a la del agua lo que podría deberse a la presencia de micelas esféricas, aunque dado que el grupo polar hidrófilico es poco voluminoso, grado de etoxilación  $e=4$ , y la longitud promedio de la cadena hidrofóbica es muy alta,  $n=12.6$ , se dan las circunstancias para que pudieran coexistir en el medio con una cierta proporción de micelas cilíndricas tipo

varilla, apareciendo desde bajas concentraciones impedimentos estéricos al flujo.

La viscosidad a cizalla 0 aumenta fuertemente con la concentración entre el 5% y el 30% de tensioactivo (**Figura IV.60**); en esta zona nos encontramos en un sistema bifásico en el que conviven una disolución micelar y una fase cúbica cristalina isotrópica,  $L_1/I_1$ . El comportamiento reológico para este rango de concentraciones y para todas las temperaturas es pseudoplástico. El fuerte aumento de  $\eta_0$  para concentraciones por encima del 15% aproximadamente que produce este tensioactivo podría deberse a los impedimentos estéricos consecuencia de la existencia de micelas tipo varilla, las cuales están presentes desde muy bajas concentraciones y dada su longitud pueden entrelazarse unas con otras cuando aumenta la concentración configurando una red supramolecular que provoca un incremento muy elevado de la viscosidad. Este efecto es muy notable desde concentraciones bajas de tensioactivo a 20 °C, mientras que a medida que aumenta la temperatura se muestra más atenuado, lo que podría deberse al efecto de agitación térmica y a la disminución de las interacciones débiles, factores que contrarrestan la tendencia a la formación de estructuras o entrelazamientos de mayor tamaño. Estos comportamientos podrían explicar que este tensioactivo presente carácter pseudoplástico desde bajas concentraciones.

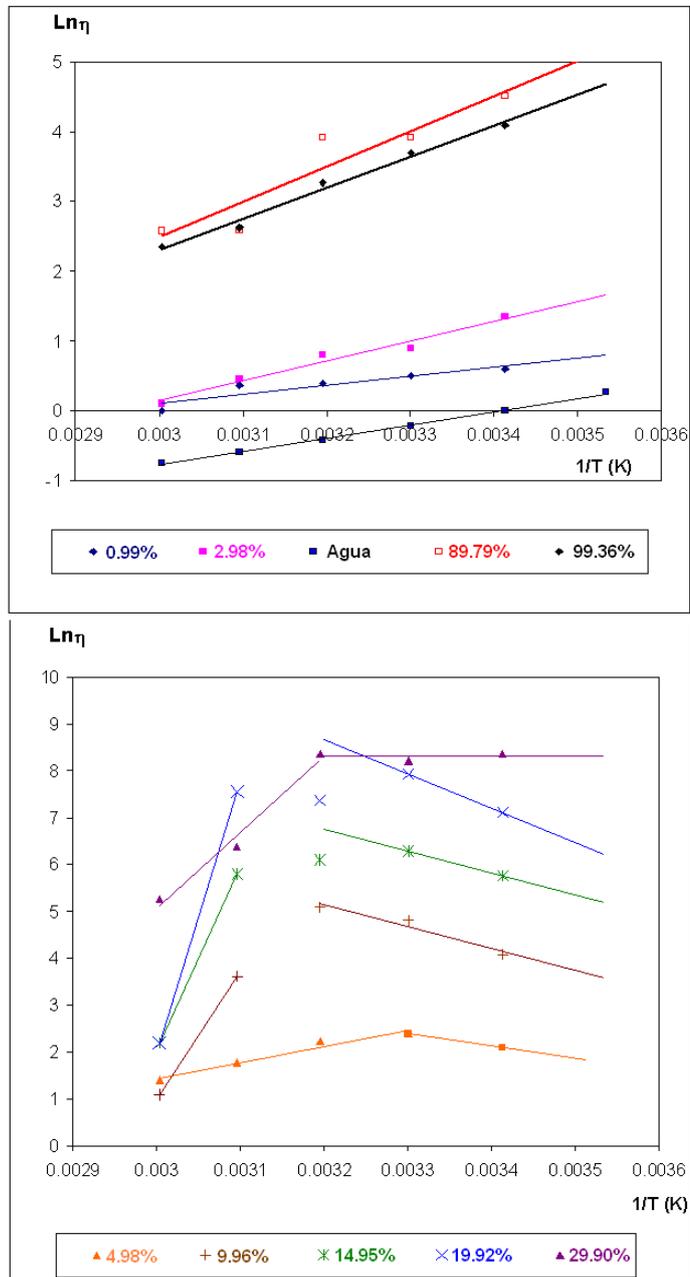
Estas combinaciones de temperatura y concentración están dentro de la región  $L_1/I_1$  en la que, por efecto de la temperatura el sistema se ha separado en una disolución micelar acuosa  $L_1$  y una fase cristalina de tensioactivo  $I_1$  en suspensión, la fase cristalina viscosa en suspensión sería causante del efecto estructural viscoelástico típico de materiales pastosos.

El aumento de la concentración favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de una mayor cantidad de fase cúbica  $I_1$ . La viscosidad aumenta con la concentración y se aprecia un marcado comportamiento pseudoplástico al aumentar la diferencia entre la viscosidad a cizalla nula y la máxima ensayada, esto podría ser debido a que la estructura cúbica se rompe dando paso a la formación de una mayor cantidad de micelas en disolución.

Las viscosidades para concentraciones superiores al 30% e inferiores al 90% no se han podido medir ya que en esta zona aparece una fase cúbica hexagonal muy estructurada  $H_1$  a bajas temperaturas y una región bifásica  $I_1/H_1$  a las temperaturas más elevadas.

Al 90 y 100% de concentración la viscosidad adquiere valores medios y el sistema muestra un comportamiento ligeramente estructural o newtoniano a las temperaturas de 50 y 60 °C. Nos encontramos en una fase isotrópica laminar rica en surfactante L\*.

En la **Figura IV.69** se ha representado el logaritmo neperiano de  $\eta$  para las disoluciones de Findet 1214N16 con comportamiento newtoniano, así como de la viscosidad a velocidad de cizalla nula,  $\eta_0$ , para aquellas disoluciones con comportamientos no newtoniano, en función del inverso de la temperatura absoluta.



**Figura IV.69.** Logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura absoluta para Findet 1214N16 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

Para las concentraciones del 0.99, 2.98, 89.79 y 99.36% en peso seco, los valores pueden ajustarse a rectas en todo el rango de temperaturas ensayado, lo que se corresponde con el comportamiento newtoniano o ligeramente estructural detectado para las fases  $L_1$  y  $L^*$ .

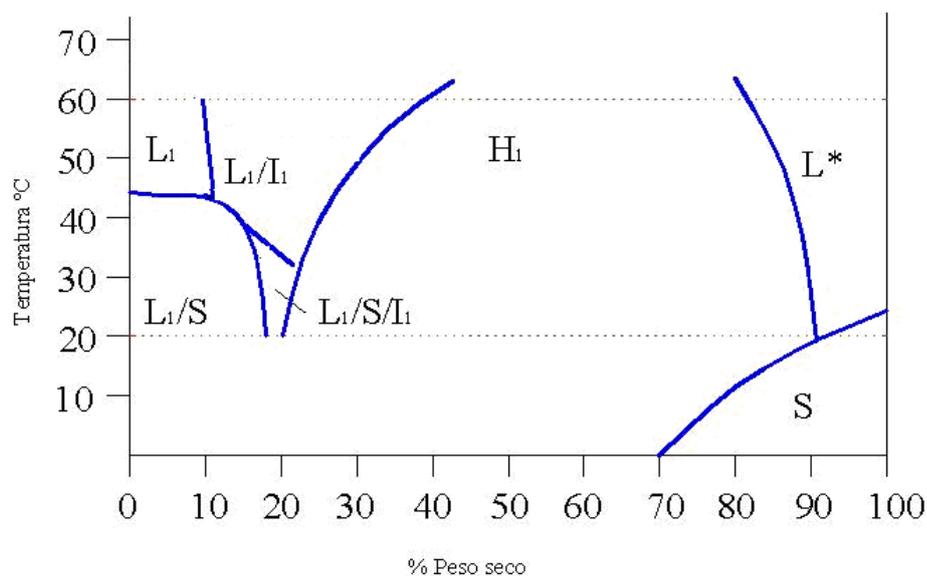
A las concentraciones del 4.98 al 29.90% en peso seco se han ajustado según dos rectas, una hasta 30 °C con pendiente negativa, y otra entre 40 y 60 °C con pendiente positiva.

Los rangos de pendiente negativa se detectan para la región bifásica  $L_1/I_1$  del diagrama de fases lo que puede ser debido a que el efecto de la temperatura desestabilizaría la solvatación de las grandes micelas de tensioactivo favoreciendo un desplazamiento del equilibrio hacia la fase cúbica  $I_1$  más viscosa. Esto explicaría el aumento de la viscosidad con la temperatura observado entre 20 °C y 40 °C y, al mismo tiempo, el marcado carácter estructural de la región  $L_1/I_1$ . El aumento de la temperatura por encima de 40 °C hace que la viscosidad disminuya de nuevo, las rectas presentan pendiente positiva, lo que se explicaría por la agitación térmica y disminución proporcional del número de puentes de hidrógeno facilitando el flujo. A las temperaturas de 50 y 60 °C se detecta para estas concentraciones una disminución de la viscosidad lo que podría ser debido a la proximidad a una fase  $L_1$  a la temperatura de 50 °C y  $L/S$  a la temperatura de 60 °C.

Por otra parte, y tal y como se muestra en las **Figuras IV.61 a IV.65**, Findet 1214N16 presenta valores de viscosidad superiores a los del resto de AGE estudiados y esto puede ser debido a que la longitud promedio de la cadena alquílica es relativamente muy superior a la del grupo polar ( $n=12.6$ ,  $e=4.0$ ). Cuando la longitud de la cadena alquílica es mucho mayor que la del grupo polar se favorece la formación de micelas tipo varilla y consecuentemente la aparición de comportamiento pseudoplástico muy marcado desde muy bajas concentraciones de tensioactivo.

#### **- FINDET 1618A23**

Se representa en la **Figura IV.70** del diagrama de fases realizado para Findet 1618A23.



**Figura. IV.70.** Diagrama de fases de Findet 1618A23. L<sub>1</sub>: Fase isotrópica micelar o micelas directas. I<sub>1</sub>: Fase cúbica. H<sub>1</sub>: Fase hexagonal. L\*: Región líquido cristalina rica en surfactante. S: Fase sólida.

Findet 1618A23 es el más insoluble de los tensioactivos estudiados. Presenta la mayor longitud promedio de cadena alquílica,  $n=20.7$  y un grado de etoxilación  $e=11$ , también elevado.

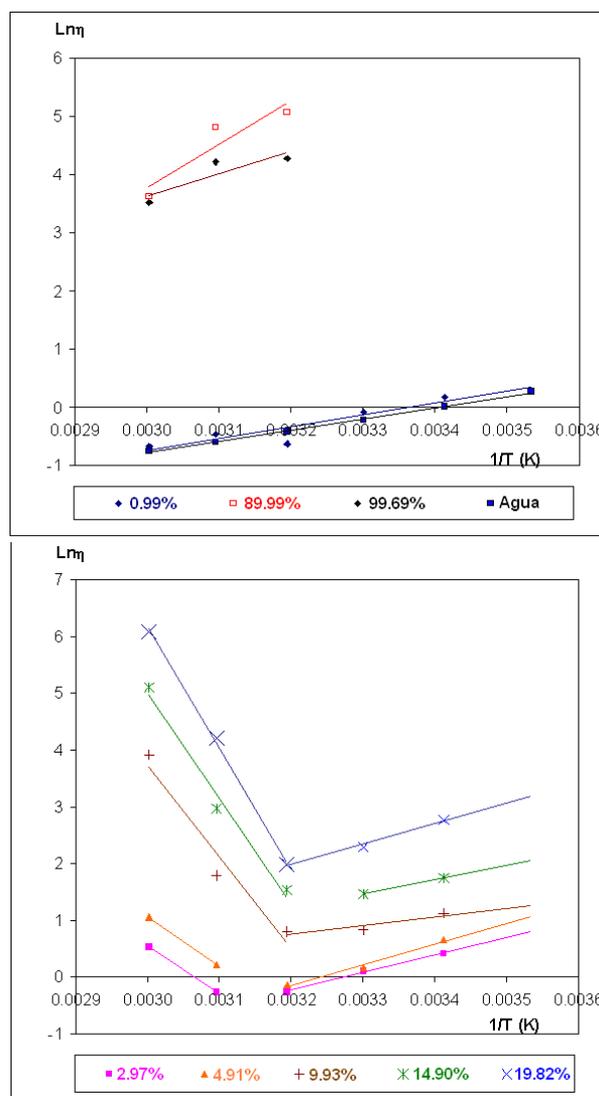
El comportamiento reológico en la región bifásica L<sub>1</sub>/S donde, después de agitación, convive la disolución con una suspensión inestable de tensioactivo es de aparente dilatación para las concentraciones más bajas. El tamaño de las micelas, probablemente esféricas (dado el tamaño del grupo polar) sería grande. El efecto de la cizalla contribuye a desagregar las partículas sólidas y las micelas inestables aumentando la concentración en el medio de largas moléculas libres de tensioactivo que interferirían en la estructura de puentes de hidrógeno del agua y produciría un efecto de aparente dilatación (Schulte y col., 1999).

Entre el 5 y el 20% en peso para 20 °C, y entre el 10 y el 20% en peso para las temperaturas de 30, 40 y 50 °C se ha observado comportamiento newtoniano. Estaríamos en la zona bifásica L<sub>1</sub>/S, y en las proximidades de la zona trifásica L<sub>1</sub>/S/I<sub>1</sub> y bifásica L<sub>1</sub>/I<sub>1</sub>. La mayor concentración de tensioactivo favorecería el aumento de la concentración de micelas esféricas desapareciendo la dilatación aparente dado que, a mayores concentraciones de tensioactivo, las moléculas libres pueden encontrar con más facilidad a otras para formar las micelas. En este caso la presencia de las fases cúbica y sólida no sería determinante en el comportamiento reológico, posiblemente por encontrarse en escasa proporción.

Superada la concentración del 20% la viscosidad aumenta bruscamente debido a la aparición de una fase hexagonal de alta viscosidad y el comportamiento reológico pasa a ser pseudoplástico. Las viscosidades para concentraciones superiores al 20% e inferiores al 90% no se han podido medir, lo que coincide con la presencia de una fase cúbica hexagonal muy estructurada  $H_1$ .

Entre el 90% y el 100% y para temperaturas superiores a 40 °C la viscosidad se asemeja a la del resto de Findet ensayados. A estas concentraciones aparece una fase líquido cristalina laminar rica en tensioactivo  $L^*$  con comportamiento pseudoplástico. La presencia de una fase sólida S ha impedido medir las temperaturas inferiores.

En la **Figura IV.71** se ha representado el logaritmo neperiano de la viscosidad a cizalla nula para las disoluciones de Findet 1618A23 en función del inverso de la temperatura absoluta para las diferentes concentraciones ensayadas.



**Figura IV.71.** Logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura absoluta para Findet 1618A23 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

Los valores de las concentraciones del 2.97 y 4.91% se ha ajustado según dos rectas, una hasta 40 °C con pendiente positiva, y otra entre 50 y 60 °C con pendiente negativa. Para las concentraciones del 9.93 al 19.82% se han ajustado según dos rectas, una hasta 40 °C con pendiente positiva y otra entre 40 y 60 °C con pendiente negativa.

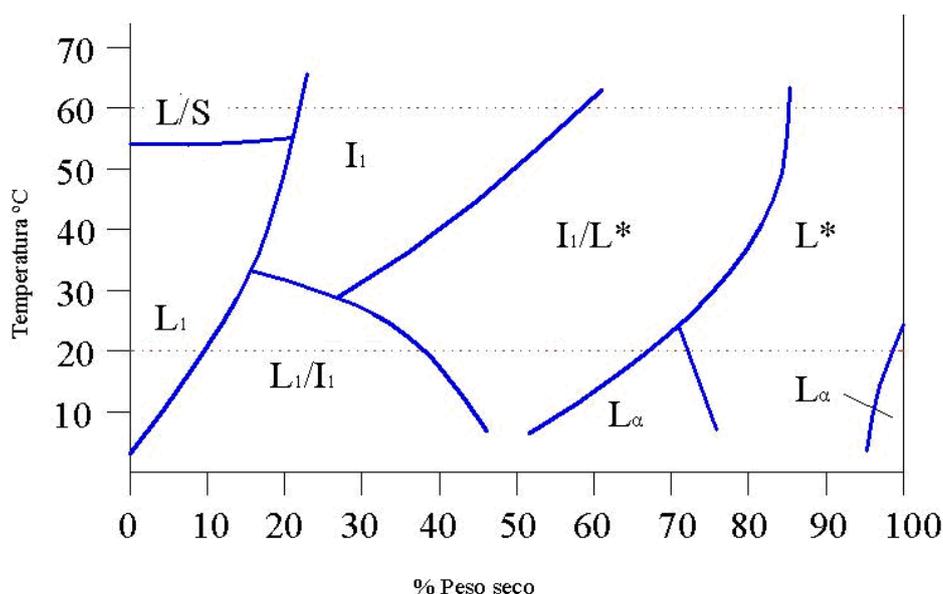
Los rangos de pendiente negativa indican que la viscosidad aumenta con la temperatura. Esto ocurre en la región  $L_1$  y, como en el caso de Findet 1214N16, en la región bifásica  $L_1/I_1$ . El efecto de la temperatura desestabilizaría la solvatación de las grandes micelas de tensioactivo favoreciendo un desplazamiento del equilibrio hacia la fase cúbica  $I_1$  más viscosa. Esto explicaría el aumento de la viscosidad con la temperatura observado entre 40 °C y 60 °C, y sería determinante para favorecer el comportamiento estructural observado a las concentraciones del 10 al 20 % a la temperatura de 60 °C en la que el desplazamiento del equilibrio hacia la fase  $I_1$  sería más marcado.

Para las concentraciones de 90 y 100% por encima de 40 °C nos encontramos con una fase  $L^*$  y comportamiento ligeramente pseudoplástico.

Las variaciones parecidas de la viscosidad con la concentración y la temperatura para Findet 1214N23 y Findet 1618A23, podrían explicarse por la formación a bajas concentraciones de micelas globulares inestables, de modo que al aplicar un esfuerzo cortante se romperían con facilidad apareciendo en el medio largas cadenas de tensioactivo ( $C_{12-14}$ ,  $d=11$ , Findet 1214N23;  $C_{16-18}$ ,  $d=11$ , Findet 1618A23), las cuales podrían interaccionar, entre sí y con el medio, produciendo un efecto dilatante debido a la repulsión por su parte hidrófoba de las moléculas de agua del medio que pueden agruparse en torno a la cabeza hidrofílica provocando el efecto de aparente dilatación por impedimentos estéricos al flujo.

#### **- FINDET 1018**

Se representa en la **Figura IV.72** del diagrama de fases de Findet 1018.



**Figura. IV.72.** Diagrama de fases de Findet 1018. L<sub>1</sub>: Fase isotrópica micelar o micelas directas. I<sub>1</sub>: Fase cúbica. L<sub>α</sub>: fase cristal líquido laminar. L\*: Región líquido cristalina rica en surfactante. S: Fase sólida.

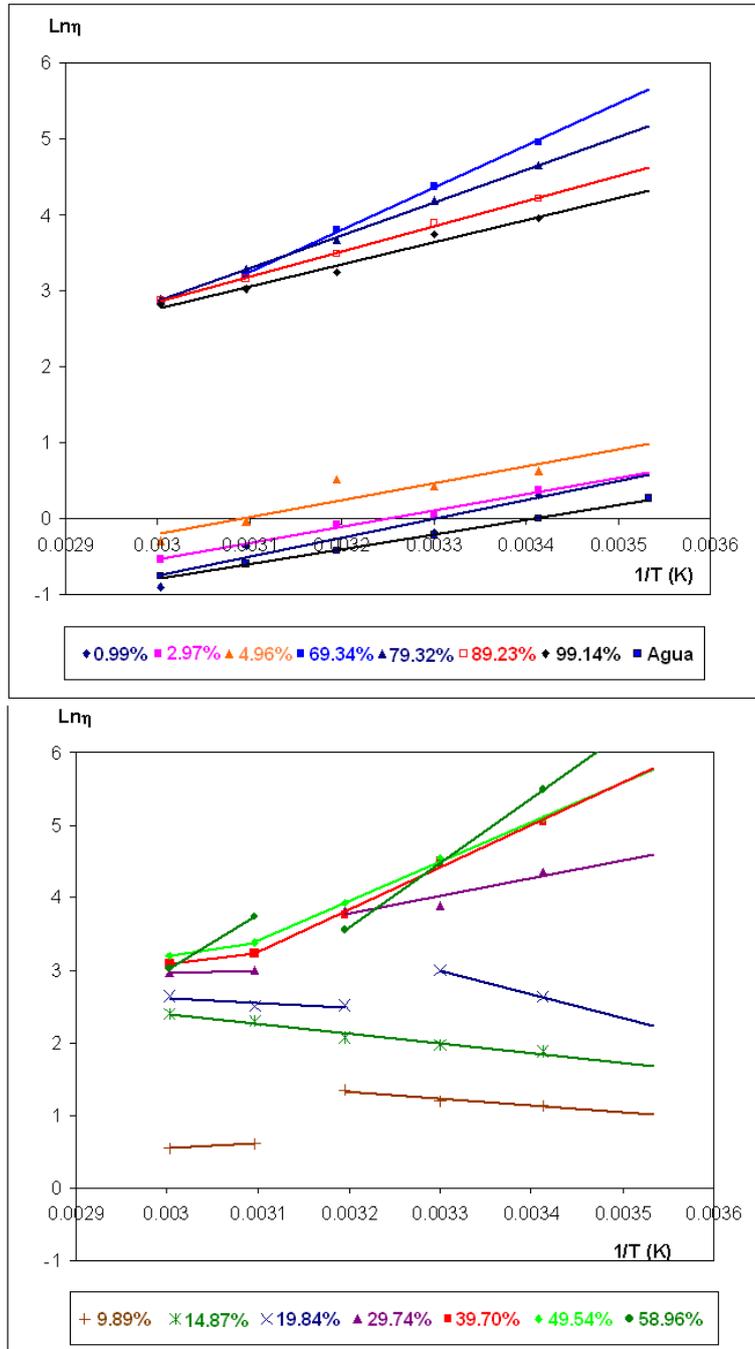
Findet 1018 es muy soluble. Su cadena alquílica de menor longitud promedio de los tensioactivos estudiados,  $n=10$ , y su parte hidrófila es relativamente pequeña, con un grado de etoxilación  $e=5.2$ . Las viscosidades encontradas son las mas bajas de todos los Findet estudiados.

En la región L<sub>1</sub> se observa un comportamiento de aparente dilatancia para las concentraciones ensayadas del 1 al 5% y todas las temperaturas, lo que parece indicar la presencia de micelas esféricas inestables debido al volumen de la cadena hidrofílica respecto de la cadena hidrofóbica. Por efecto de la cizalla, como se ha explicado para Findet 1214N23 y 1418A23, las moléculas de tensioactivo se liberarían al medio interfiriendo en la estructura del agua y provocando impedimentos estéricos al flujo (Schulte y col., 1999).

Con el aumento de la concentración aparece progresivamente una fase cúbica I<sub>1</sub> y después una fase laminar L\*, que llegan a formar una región intermedia bifásica I<sub>1</sub>/L\*. Todas estas regiones presentan un comportamiento ligeramente estructural. La presencia de la fase L\* favorece viscosidades mas bajas de manera que cuando, con el aumento de la concentración de tensioactivo, la proporción de la fase L\* es alta se induce un decrecimiento de la viscosidad a partir del 50% (Figura IV.55). Por encima de la concentración del 80% aparece la fase laminar líquido cristalina L\* típica de regiones ricas en tensioactivo y que presenta un ligero comportamiento pseudoplástico y

una viscosidad que disminuye con la concentración hasta alcanzar el valor mínimo al 100%.

En la **Figura IV.73** se ha representado el logaritmo neperiano de la viscosidad a cizalla nula para las disoluciones de Findet 1018 en función del inverso de la temperatura absoluta para las diferentes concentraciones ensayadas.



**Figura IV.73.** Logaritmo neperiano de la viscosidad frente al inverso de la temperatura absoluta para Findet 1018 a distintas concentraciones en peso seco ensayadas.

Entre el 0.99, 2.97-4.96 y 69.34-99.14% en peso seco los valores pueden ajustarse a rectas con pendiente positiva en todo el rango de temperaturas ensayado.

Los valores obtenidos a la concentración de 9.89% se han ajustado a dos rectas, una entre 50 y 60 °C con pendiente positiva que se corresponde con la región L/S, y otra entre 20 y 40 °C con pendiente negativa que se corresponde con la fase  $L_1$  muy próxima a las regiones  $I_1$  y  $L_1/I_1$ .

Los valores obtenidos a la concentración del 14.97% se han ajustado a una recta con pendiente negativa en todo el rango de temperaturas ensayado, correspondiente con las regiones  $L_1/I_1$  e  $I_1$ . Los valores obtenidos a la concentración de 19.84% se han ajustado a dos rectas con pendiente negativa, una entre 20 y 30 °C y otra entre 40 y 60 °C, correspondientes con las regiones  $L_1/I_1$  e  $I_1$ . Los obtenidos a la concentración del 29.74% se han ajustado a dos rectas con pendiente positiva, una entre 20 y 40 °C de la región  $I_1/L^*$ , y otra entre 50 y 60 °C correspondiente con la fase  $I_1$  próxima a  $I_1/L^*$ . Los obtenidos a las concentraciones de 39.70 y 49.54% se han ajustado a dos rectas con pendiente positiva, una entre 20 y 50 °C de la región  $I_1/L^*$ , y otra entre 50 y 60 °C correspondiente con la fase  $I_1$  próxima a  $I_1/L^*$ . Los obtenidos a la concentración de 58.96% se han ajustado a dos rectas con pendiente positiva, una entre 20 y 40 °C y otra entre 50 y 60 °C correspondientes con la región  $I_1/L^*$ .

Los rangos de pendiente negativa indican, como se ha indicado anteriormente, que la viscosidad aumenta con la temperatura. Esto ocurre en la región  $L_1$  y, como en los casos de Findet 1214N16 y de Findet 1618A23, en la región bifásica  $L_1/I_1$ . En este caso el rango de concentraciones a las que se produce este efecto está entre el 9.89% en peso seco, para las temperaturas de 20 a 40°C y el 19.84% para todas las temperaturas. El efecto de la temperatura desestabilizaría la solvatación de las micelas de tensioactivo, con un gran grupo polar en relación a la longitud de la cadena alquílica, favoreciendo un desplazamiento del equilibrio hacia la fase cúbica  $I_1$  más viscosa. Esto sería determinante para favorecer el comportamiento estructural observado a estas concentraciones y temperaturas.

Como en el caso de Findet 1214N23, el comportamiento reológico de aparente dilatación y newtoniano observado en Findet 1018 hasta la concentración del 9.89% en peso seco a todas las temperaturas está en consonancia con la existencia de una fase líquida  $L_1$  formada por una disolución de micelas esféricas. Por encima de esta

concentración el comportamiento estructural se corresponde con la presencia de una fase cúbica  $I_1$ . A concentraciones superiores, este comportamiento es debido a la presencia de la fase líquida cristalina  $L^*$ .

El menor tamaño de la molécula del Findet 1018 favorecería la formación de micelas esféricas a baja concentración y fases estructuradas menos viscosas a concentraciones mas elevadas.

Los Findet 1214N23, 1618A23 y 1018 presentan comportamiento de aparente dilatación y newtoniano en un rango variable de concentraciones bajas en las que está presente la fase micelar  $L_1$ . Dada la gran longitud y tamaño del grupo polar en relación a la longitud de la cadena alquílica parece determinar cierta inestabilidad de las micelas esféricas, lo que podría relacionarse con el balance hidrófilo/lipófilo de la molécula de tensioactivo, que sería la causante de la aparente dilatación. Tras el comportamiento newtoniano aparece en todos los casos, con el aumento de la concentración, un comportamiento pseudoplástico que podría indicar un cambio de fase hacia estructuras cúbicas  $I_1$  o hexagonales  $H_1$ . Estas últimas explican la alta viscosidad detectada a partir la concentración del 30% y hasta el 90% en peso, salvo para el Findet 1018 donde no aparece la fase hexagonal. A concentraciones del 90 y 100 % tendríamos un descenso de la viscosidad debido a la aparición de fases laminares cristalinas que permitirían el deslizamiento de unas capas sobre otras al ser sometidas a esfuerzos de cizalla, este rango se amplía en el caso del Findet 1018 entre el 70 y el 100% de concentración.

En el caso de Findet 1214N16, el bajo grado de etoxilación y la longitud promedio de la cadena alquílica,  $n=11$ , igual a la de Findet 1214N23, favorecería la presencia a bajas concentraciones de una fase líquida  $L_1$  formada por micelas esféricas muy estables y micelas cilíndricas. Esto explicaría las altas viscosidades detectadas y el comportamiento estructural desde bajas concentraciones. La aparición de una fase hexagonal  $H_1$  de alta viscosidad estaría favorecida por el pequeño tamaño del grupo polar que permitiría un mayor empaquetamiento de las moléculas de tensioactivo. Al igual que en los otros Findet ensayados la fase líquida cristalina de Findet 1214N16 presenta una viscosidad relativa mas baja.

La longitud de la cadena alquílica en relación al grado de polimerización del grupo polar parece determinante en la estabilidad de las micelas esféricas y en la longitud de las micelas cilíndricas. Las formaciones micelares son más estables cuando

el tamaño del grupo polar es mas pequeño en relación a la longitud de la cadena alquílica. El caso de Findet 1214N16 ( $C_{12-14}$ ,  $d=4$ ) con viscosidades que aumentan fuertemente con la concentración denota que grupos polares pequeños favorecen la formación de macro estructuras micelares mas estables. Cuando el tamaño de la molécula tensioactiva es mas pequeño la viscosidad de sus disoluciones disminuye, como en el caso de Findet 1018.

Además se ha observado que el balance hidrófilo/lipófilo de la molécula de tensioactivo puede determinar su comportamiento reológico de modo que si la cadena alquílica es larga en relación al tamaño del grupo polar los comportamientos estructurales quedan favorecidos. Por el contrario cuando el grupo polar y la cadena alquílica tiene tamaños similares se favorecen comportamientos newtonianos, que a bajas concentraciones presentan una cierta dilatación con la velocidad de cizalla, lo que indicaría la aparición en disolución de moléculas de tensioactivo no asociadas en micelas cuyo grupo polar solvatado produce un impedimento estérico al flujo que es mas notable a velocidades de cizalla bajas.

La ecuación de Andrade puede ser útil para determinar la influencia de la temperatura en el comportamiento viscoso de los alcoholes grasos etoxilados. Un cambio en la pendiente de las rectas trazadas indica cambios de fase o cambios en la influencia de la temperatura en la viscosidad, todo ello podría relacionarse con la forma y tamaño de las moléculas tensioactivas y de los agregados micelares que forman.

#### IV.2.8. Dependencia de la energía de activación de cizalla con la concentración

En la **Tabla IV.16** se han recogido los valores de la energía de activación de cizalla obtenidos para todos los Findet estudiados

**Tabla IV.16.** Energía de activación en función de la concentración

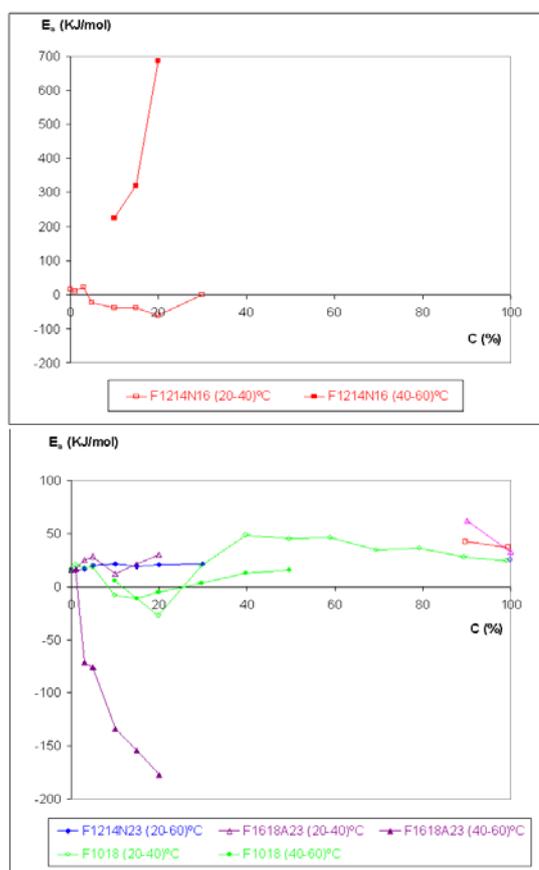
FINDET 1214N23		
% Peso	%Peso seco	E <sub>a</sub> (KJ/mol)
0	0	16.00
1	0.99	15.77
3	2.98	16.875
5	4.98	20.26
10	9.96	21.36
15	14.95	18.99
20	19.90	20.86
30	29.90	21.54
100	99.70	26.20

FINDET 1214N16			
% Peso	%Peso seco	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	
		20-40 °C	40-60°C
0	0	16.00	
1	0.99	10.60	
3	2.98	23.71	
5	4.98	-21.55	28.59
10	9.96	-39.31	224.9
15	14.95	-38.95	321.5
20	19.92	-61.14	221.41
30	29.90	0.15	134.63
90	89.70	41.77	
100	99.36	37.20	

FINDET 1618A23			
% Peso	%Peso seco	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	
		20-40 °C	40-60°C
0	0	16.00	
1	0.99	16.90	
3	2.97	25.61	-71.17
5	4.92	28.40	-75.77
10	9.93	12.16	-134.23
15	14.86	21.19	-154.33
20	19.82	30.30	-177.51
90	89.99	62.04	
100	99.69	32.36	

FINDET 1018			
% Peso	%Peso seco	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	
		20-40 °C	40-60°C
0		16.00	
1	0.99	20.86	
3	2.97	17.83	
5	4.96	18.45	
10	9.89	-8.22	5.79
15	14.87	-10.99	
20	19.84	-27.18	-5.23
30	29.74	20.27	3.41
40	39.70	48.60	12.75
50	49.54	45.05	15.79
60	58.96	46.29	
70	69.34	34.94	
80	79.32	35.93	
90	89.23	27.69	
100	99.14	24.26	

En la **Figura IV.74** se muestra la energía de activación de cizalla en función de la concentración como % en peso seco de tensioactivo para las disoluciones acuosas de Findet.



**Figura IV.74.** Energía de activación de cizalla frente al % peso seco de AGE.

Para Findet 1214N23, la energía de activación se mantiene dentro de un margen estrecho para todas las concentraciones y temperaturas estudiadas, lo que podría confirmar la existencia de micelas esféricas que dan lugar al comportamiento newtoniano, relacionado también con una fase isotrópica  $L_1$ . El aumento de la concentración produce un ligero aumento de la energía de activación que puede explicarse por el aumento de la concentración micelar que aumentaría los impedimentos estéricos al flujo. El mayor valor de la energía de activación para la concentración del 100% se relacionaría con la existencia de una nueva fase  $L^*$

El Findet 1214N16 presenta energías de activación bajas en el rango de comportamiento newtoniano a bajas concentraciones y negativas entre 20 y 40 °C para las concentraciones del 3, 10, 15 y 20%, lo que indica que el aumento de la temperatura produce un aumento de la viscosidad debido a la desestabilización de la solvatación de las grandes micelas de tensioactivo que favorece un desplazamiento del equilibrio hacia la fase cúbica  $I_1$  más viscosa. Por encima de 40 °C y para las mismas concentraciones la energía de activación es positiva y muy alta, el aumento de la temperatura disminuye la viscosidad, una vez que se ha alcanzado la región con gran presencia de la fase  $I_1$  próxima a la fase  $H_1$ . A las concentraciones inferiores (1 y 3%) y superiores (90 y 100%) la energía de activación toma un único valor, lo que correspondería con la existencia de una sola fase isotrópica  $L_1$ , o laminar  $L^*$ . Para el resto de concentraciones se han determinado dos valores de energía de activación, en la mayoría de los casos uno negativo y otro positivo, lo que indica que a estas concentraciones nos encontramos en las proximidades de un cambio de fase o en zonas donde coexisten varias fases.

El Findet 1618A23 presenta un valor bajo positivo de la energía de activación para la concentración del 1%, esta es una zona de comportamiento aparentemente dilatante. Entre el 3 y el 20% y por encima de 40 °C aparecen valores negativos de la energía de activación, y coincidiendo con una fase de líquido isotrópico el aumento de la viscosidad con la temperatura, podría deberse a la desestabilización de las micelas y la aparición de largas moléculas en disolución que debido a la agitación térmica presentarían impedimentos estéricos al flujo. Entre 40 y 60°C la energía de activación toma valores negativos, lo que indica una disminución de la viscosidad con la temperatura. En este rango nos encontramos en una zona constituida por una mezcla de líquido isotrópico  $L_1$  y sólido  $S$ , lo que explicaría que a medida que aumenta la temperatura habría menor proporción de sólido y por tanto menor viscosidad.

A las concentraciones de 90 y 100% la energía de activación toma un único valor, mas alto que a la concentración del 1%, correspondiendo con una fase isotrópica laminar rica en surfactante L\* .

El Findet 1018 presenta igualmente una zona de valores negativos de la energía de activación que es función de la temperatura, esto ocurre a partir del momento en que comienza a detectarse un ligero comportamiento pseudoplástico, y hasta el 20%. En este rango de concentraciones el aumento de la temperatura favorecería el desplazamiento del equilibrio hacia la fase cúbica I<sub>1</sub>, lo que explica el aumento de la viscosidad con la temperatura.

A concentraciones superiores al 20% aparecería una nueva fase en la que el aumento de la temperatura produce una disminución de viscosidad y por ello la energía de activación vuelve a hacerse positiva.

### IV.2.9. Dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla

Cuando la viscosidad varía con la velocidad de cizalla es previsible una variación de la energía de activación al flujo, que será tanto mayor cuanto mayores sean los efectos estructurales provocados por la cizalla. Al igual que para Glucopón 600 se ha estudiado la dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla para aquellas concentraciones de Findet que presentan comportamiento estructural o de aparente dilatancia en todo el rango de temperaturas ensayado. Para determinar esta dependencia se han utilizado los valores de viscosidad calculados a distintas velocidades de cizalla, de acuerdo con el modelo de Carreau-Yasuda. Posteriormente se ha aplicado la ecuación de Andrade a datos obtenidos a una velocidad de cizalla y una concentración dada obteniéndose la energía de activación.

#### - FINDET 1214N23

Los valores obtenidos para las concentraciones 1, 3, 5% con aparente dilatancia en todo el rango de temperaturas ensayado se recogen en la **Tabla IV.17**.

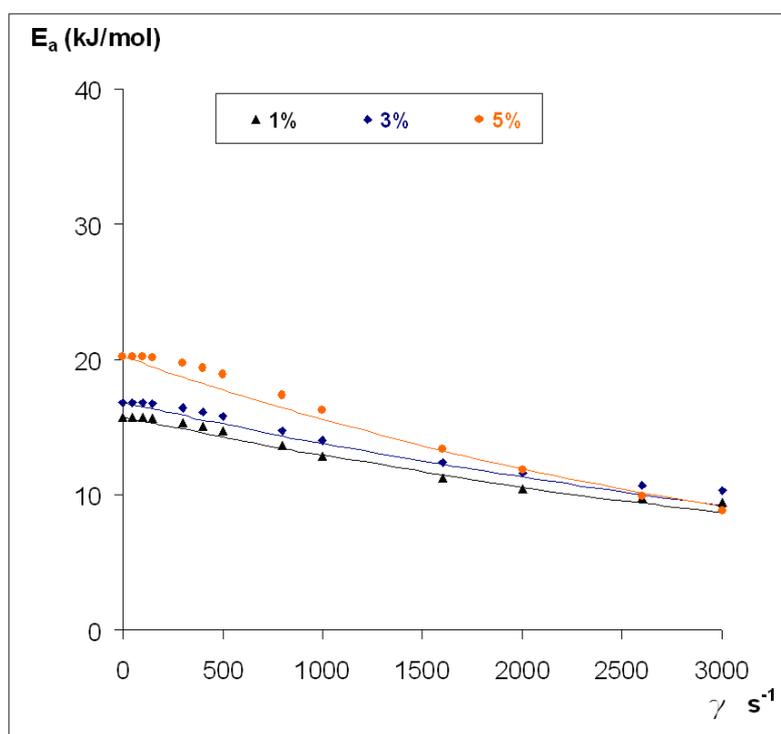
**Tabla IV.17.** Energía de activación de Findet 1214N23 a distintas velocidades de cizalla y concentraciones

Velocidad cizalla (s <sup>-1</sup> )	Concentración (% Peso húmedo)		
	1%	3%	5%
0	15.77	16.84	20.26
50	15.76	16.82	20.25
100	15.72	16.79	20.20
150	15.66	16.72	20.12
300	15.36	16.41	19.73
400	15.08	16.12	19.36
500	14.74	15.78	18.92
800	13.63	14.70	17.38
1000	12.90	14.01	16.31
1600	11.21	12.38	13.41
2000	10.48	11.60	11.83
2600	9.76	10.73	9.913
3000	9.44	10.31	8.86

El valor de los parámetros  $k$  y  $m$  obtenidos en el ajuste a la ecuación IV.8 se recogen en la **Tabla IV.18**. Con los ajustes realizados se han trazado las líneas continuas de la **Figura IV.75**.

**Tabla IV.18.** Parámetros  $k$  y  $m$  de las de energía de activación al flujo en función de la velocidad de cizalla para Findet 1214N23

Concentración (% Peso húmedo)					
1%		3%		5%	
$k$	$m$	$k$	$m$	$k$	$m$
-0.0002	1	-0.0002	1	-0.0003	1
$r^2= 0.981$		$r^2= 0.987$		$r^2= 0.981$	



**Figura IV.75.** Energía de activación de las disoluciones acuosas de Findet 1214N23 en función de la velocidad cizalla.

### - FINDET 1018

Los valores obtenidos para las concentraciones de 1 y 3 % con aparente dilatancia, y para las concentraciones del 60 al 100% con viscosidad estructural débil, en las que la energía de activación a cizalla cero es igual en todo el rango de temperaturas se recogen en la **Tabla IV.21**.

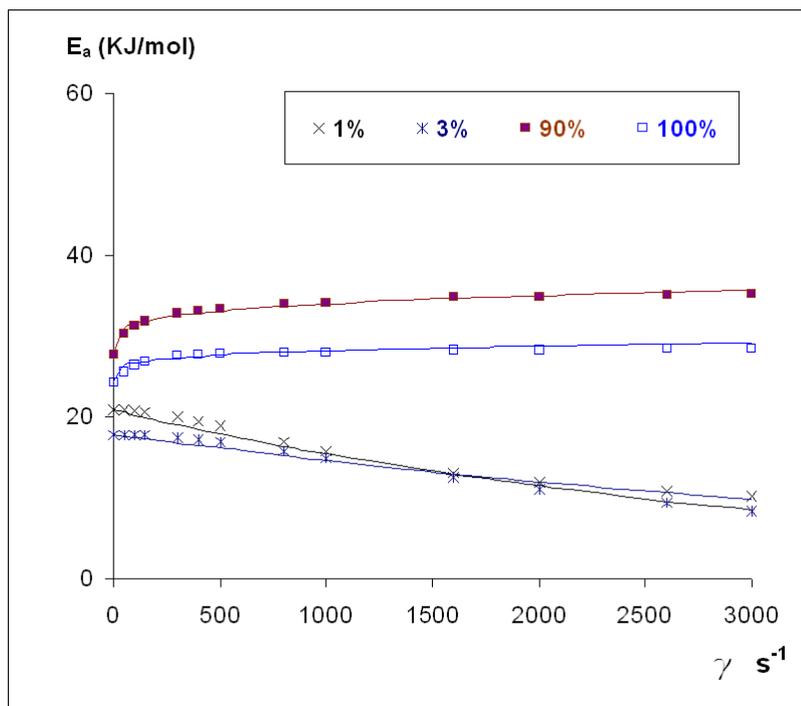
**Tabla IV.21.** Energía de activación de Findet 1018 a distintas velocidades de cizalla y concentraciones

Velocidad cizalla (s <sup>-1</sup> )	Concentración (% Peso húmedo)			
	1%	3%	90%	100%
0	20.86	17.83	27.69	24.26
50	20.84	17.82	30.30	25.55
100	20.76	17.79	31.30	26.43
150	20.64	17.74	31.87	26.90
300	20.04	17.47	32.80	27.51
400	19.50	17.21	33.15	27.69
500	18.89	16.90	33.41	27.81
800	16.98	15.74	33.92	28.00
1000	15.80	14.90	34.16	28.08
1600	13.11	12.49	34.87	28.23
2000	11.92	11.12	34.87	28.29
2600	10.75	9.39	35.13	28.37
3000	10.23	8.43	35.28	28.41

El valor de los parámetros  $k$  y  $m$ , obtenidos en el ajuste a la ecuación IV.8 se recoge en la **Tabla IV.22**. Con los ajustes realizados se han trazado las líneas continuas de la **Figura IV.76**.

**Tabla IV.22.** Parámetros  $k$  y  $m$  de las de energía de activación al flujo en función de la velocidad de cizalla para Findet 1018

1%		3%		90%		100%	
$k$	$m$	$k$	$m$	$k$	$m$	$k$	$m$
-0.0003	1	-0.0002	1	0.052	0.2	0.040	0.2
$r^2=0.984$		$r^2=0.974$		$r^2=0.980$		$r^2=0.930$	



**Figura IV.76.** Energía de activación de las disoluciones acuosas de Findet 1018 en función de la velocidad de cizalla

En los casos de Findet 1214N23 para las concentraciones 1, 3 y 5 % , y de Findet 1018 al 1 y 3%, a las que se determinó un comportamiento aparentemente dilatante, se observa una disminución de la energía de activación con la velocidad de cizalla, que es mas marcada con el aumento de la concentración. Esto podría indicar que la dilatancia observada no es debida a la formación de estructuras o supraestructuras micelares en disolución favorecidas por la cizalla, pues en ese caso la energía de activación aumentaría con la velocidad de cizalla, si no a un proceso de ruptura de las micelas de la fase  $L_1$  que hace que moléculas libres de tensioactivo con largas cadenas alquílicas y etoxílicas pasen a la disolución rompiendo la estructura del agua y produciendo el efecto de aparente dilatancia. Con la cizalla las largas moléculas de tensioactivo, con el grupo polar solvatado podrían alinearse progresivamente en la dirección del flujo, lo que por un lado explicaría la dilatancia aparente y al mismo tiempo la disminución suave de la energía de activación con la velocidad de la cizalla.

En los casos de Findet 1214N23 al 100% y de Findet 1018, con comportamiento estructural muy suave, la energía de activación presenta una dependencia pequeña con la velocidad de cizalla, creciendo ligeramente a pesar del comportamiento estructural observado. Posiblemente la cizalla destruye la estructura de la fase cristal líquido  $L^*$ ,

aumentando los impedimentos estéricos al flujo, lo que determina el ligero aumento de la energía de activación con la cizalla.

Según la teoría de teoría cinética de Eyring para líquidos  $k$  es una constante que cuantifica la dependencia de la energía de activación con la cizalla y  $m$  es una constante que depende del empaquetamiento, el volumen libre, o el número de huecos disponibles para que se produzca el flujo (Dolz y col., 2004).

Puede observarse que  $k$  es negativo y muy pequeño para la fase micelar de los Findet, un orden de magnitud inferior al calculado para Glucopón 600, y positivo para la fase líquida cristalina rica en surfactante. Se podría afirmar que los efectos estructurales que determinan el comportamiento reológico por efecto de la cizalla son menos acusados en la fase con micelas esféricas que en la fase con micelas alargadas tipo varilla. El mayor valor absoluto del parámetro  $k$  de la fase cristal líquido rica en surfactante indicaría la existencia de estructuras muy ordenadas.

Por otro lado se observa que el parámetro  $m$  es 1 para las fases micelares, estén formadas por micelas esféricas o tipo varilla y 0.2 para la fase cristal líquido rica en surfactante, lo que indica un mayor grado de empaquetamiento y un menor volumen libre en esta última fase. Esto confirma el hecho de que la energía de activación a la cizalla es mayor para las fases cristalinas que para las fases micelares.



# **CONCLUSIONES**



## - CONCLUSIONES

Los modelos de Newton y de Carreau-Yasuda son útiles para determinar el comportamiento newtoniano o no newtoniano de las disoluciones de alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados. Atendiendo a la evolución del parámetro  $\beta$  de la ecuación de Carreau-Yasuda y al ajuste de las curvas viscosidad-velocidad de cizalla puede definirse el tipo de comportamiento reológico. El comportamiento reológico puede relacionarse con las fases presentes en el sistema tensioactivo-agua a través del diagrama de fases concentración-temperatura.

### *Alquilpoliglucósidos*

1. Los Glucopones 215 y 650 tiene comportamiento newtoniano en todo el rango de temperaturas (20-60 °C) y concentraciones ensayado (10-100% en peso húmedo).
2. El Glucopón 600 tiene comportamiento newtoniano a 20 °C y concentraciones de 1 y 2% en peso húmedo y a la concentración de 1% para el resto de temperaturas (30-60 °C).

El comportamiento es pseudoplástico entre el 3% y el 15% a 20 °C, entre el 2 y el 20% a 30 °C y 40 °C, entre el 2 y el 15% a 50 °C, y entre el 3 y el 10 % a 60 °C.

Al 40% y 30 °C, de 20 a 100 % a 40 °C, y de 15 a 100% a 50 y 60 °C el comportamiento es newtoniano.

3. Para el Glucopón 215 y Glucopón 650 la relación de la viscosidad con el porcentaje en peso de producto tensioactivo seco puede expresarse por:

$$\eta = \eta_{\text{agua}} - 1 + \exp(a \cdot C^b)$$

donde C es el % en peso seco de tensioactivo, de forma que para  $C = 0$ ,  $\eta = \eta_{\text{agua}}$ .

4. Para el Glucopón 600 la relación de la viscosidad con el porcentaje en peso de producto tensioactivo seco puede expresarse por:

$$\eta_0 / \eta_{\text{agua}} = 1 + a \cdot C^b$$

donde C es el % en peso seco de tensioactivo, de forma que para  $C = 0$ ,  $\eta_0 = \eta_{\text{agua}}$ .

5. Para el Glucopón 215 y del Glucopón 650, el comportamiento newtoniano es característico en de la fase líquida  $L_1$  formada por micelas esféricas.
6. Para el Glucopón 600, el comportamiento newtoniano es característico de la región micelar  $L_1$ , y el comportamiento pseudoplástico (estructural) es característico de la región de dos fases líquidas  $2\Phi$ . La elevada viscosidad de las disoluciones de Glucopón 600 es debido a la presencia de micelas tipo varilla. Las altas viscosidades a 20 °C se explican por la presencia de una fase sólida y una fase líquida.
7. La longitud de la cadena alquílica y el tamaño del grupo polar son determinantes de la forma de las estructuras micelares presentes en disolución y, por tanto del comportamiento reológico de las disoluciones de alquilpoliglucósidos. La presencia de una alta proporción de cadenas alquílicas cortas  $C_{8-10}$  es determinante para la formación de micelas esféricas, como en el caso de los Glucopones 215 y 650. Cuando el grupo polar es pequeño y la proporción de cadenas alquílicas cortas es menor se forman estructuras micelares tipo varilla.
8. Las micelas esféricas favorecen el comportamiento newtoniano, en tanto que la presencia de micelas tipo varilla favorecen el comportamiento estructural, al aumentar los impedimentos estéricos al flujo y debido a su alineamiento en la dirección del flujo con la velocidad de cizalla.
9. La viscosidad de los Glucopones comerciales muestra una dependencia de la temperatura que sigue la ley de Arrhenius (ecuación de Andrade). La energía de activación es una función suave de la concentración, salvo cuando aparecen estructuras micelares tipo varilla, esto se debe a que el aumento de la concentración de moléculas de tensioactivo con cadena larga y grado de polimerización bajo favorece el aumento de longitud de las micelas tipo varilla y su consiguiente tendencia al entrelazamiento.
10. En el rango de temperaturas y concentraciones en que Glucopón 600 tiene un comportamiento pseudoplástico la dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla puede expresarse por:

$$E_a = E_0 e^{-k \dot{\gamma}^m}$$

donde, de acuerdo con la teoría cinética de Eyring para líquidos,  $E_a$  es la energía de activación necesaria para que una molécula supere la barrera potencial en su movimiento a un hueco cercano;  $k$  es una constante que cuantifica la dependencia de la energía de activación con la cizalla y  $m$  es una constante que depende del empaquetamiento, el volumen libre, o el número de huecos disponibles para que se produzca el flujo. La energía de activación disminuye rápidamente con la velocidad de cizalla. Estos resultados indican que una vez alcanzado un determinado valor de cizalla, las micelas tipo varilla se han alineado en la dirección del flujo, siendo necesario aportar poca energía para producir el flujo.

### *Alcoholes Grasos Etoxilados*

1. El Findet 1214N23 presenta a las temperaturas de 20 a 50 °C dilatación aparente a concentraciones del 1 al 5 % en peso húmedo, comportamiento newtoniano a las concentraciones del 10 y 15%, y ligeramente pseudoplástico a concentraciones del 20, 30 y 100%. A 60 °C la dilatación aparente se observa entre el 1 y el 10%, el comportamiento newtoniano del 15 al 20% y ligeramente pseudoplástico a 30 y 100%.
2. El Findet 1214N16 presenta a todas las temperaturas, 20-60 °C, comportamiento newtoniano para las concentraciones del 1 y 3% en peso húmedo, a las temperaturas de 20 a 60 °C y concentraciones del 5 al 30% y el comportamiento es pseudoplástico. A las temperaturas de 20 a 40 °C y concentraciones de 90 y 100% el comportamiento es pseudoplástico, entre 50 y 60 °C el comportamiento es newtoniano.
3. El Findet 1618A23 presenta comportamiento de aparente dilatación al 1 y 3% a 20 °C y del 1 al 5% entre 30 y 60 °C. El comportamiento es newtoniano a 20 °C entre el 5 y 20% y de 30 a 50 °C entre el 10 y 20%. A 60 °C el comportamiento es pseudoplástico entre el 10 y el 20%. A concentraciones de 90 y 100% el comportamiento es ligeramente pseudoplástico para las temperaturas de 20 a 60 °C.
4. El Findet 1018 presenta aparente dilatación del 1 al 5% de concentración en peso húmedo a las temperaturas de 20 a 60 °C. El comportamiento es newtoniano al 10% y temperaturas de 20 a 60 °C. Del 15 al 100% el

comportamiento es pseudoplástico.

5. Para los Findet 1214N23 y Findet 1618A23 la relación de la viscosidad con el porcentaje en peso de producto tensioactivo seco puede expresarse por:

$$\eta_0 = \eta_{\text{agua}} \exp(a C)$$

6. Para el Findet 1214N16 la relación de la viscosidad con el porcentaje en peso de producto tensioactivo seco puede expresarse por:

$$\eta_0 / \eta_{\text{agua}} = 1 + a \cdot C^b$$

7. Para el Findet 1018 la relación de la viscosidad con el porcentaje en peso de producto tensioactivo seco entre el 1 y 20 % de concentración puede expresarse por:

$$\eta_0 = \eta_{\text{agua}} \exp(a C)$$

Y entre el 70 y 100 % por:

$$\eta_0 = \eta_{\text{FINDET}} - a (100 - C)$$

8. Los Findet 1214N23, 1618A23 y 1018 presentan comportamiento de aparente dilatancia y newtoniano en un rango variable de concentraciones bajas en las que está presente la fase micelar  $L_1$ . El tamaño del grupo polar hace previsible la formación de micelas esféricas. La dilatancia aparente se debe a que el efecto de la cizalla contribuye a desagregar las partículas sólidas y las micelas inestables aumentando la concentración en el medio de largas moléculas libres de tensioactivo que interferirían en la estructura de puentes de hidrógeno del agua y produciría un efecto de aparente dilatancia. La estabilidad de las micelas vendría establecida por el gran tamaño de la parte hidrófila (alto grado de etoxilación) en relación a la longitud de la cadena hidrofóbica. La inestabilidad de las micelas esféricas podría relacionarse con el balance hidrófilo/lipófilo de la molécula de tensioactivo.
9. Para los cuatro Findet ensayados, tras el comportamiento newtoniano aparece en todos los casos, con el aumento de la concentración, un comportamiento pseudoplástico que indica un cambio de fase hacia estructuras cúbicas  $I_1$  o hexagonales  $H_1$ . Estas últimas explican la alta viscosidad detectada a partir de la concentración del 30% y hasta el 90% en peso, salvo para el Findet

1018 donde no aparece la fase hexagonal. A concentraciones del 90 y 100 % tendríamos un descenso de la viscosidad debido a la aparición de fases laminares cristalinas que permitirían el deslizamiento de unas capas sobre otras al ser sometidas a esfuerzos de cizalla, este rango se amplía en el caso del Findet 1018 entre el 70 y el 100% de concentración.

- 10.** En el caso del Findet 1214N16, el bajo grado de etoxilación y la longitud promedio de la cadena alquílica,  $n=11$ , igual a la del Findet 1214N23, favorecería la presencia a bajas concentraciones de una fase líquida  $L_1$  formada por micelas esféricas muy estables y micelas cilíndricas. Esto explicaría las altas viscosidades detectadas y el comportamiento estructural desde bajas concentraciones. La aparición de una fase hexagonal  $H_1$  de alta viscosidad estaría favorecida por el pequeño tamaño del grupo polar que permitiría un mayor empaquetamiento de las moléculas de tensioactivo. Al igual que en los otros Findet ensayados la fase líquida cristalina del Findet 1214N16 presenta una viscosidad relativa mas baja.
- 11.** La ecuación de Andrade puede ser útil para determinar la influencia de la temperatura en el comportamiento viscoso de los alcoholes grasos etoxilados. Un cambio en la pendiente de las rectas trazadas indica cambios de fase o cambios en la influencia de la temperatura en la viscosidad, todo ello podría relacionarse con la forma y tamaño de las moléculas tensioactivas y de los agregados micelares que forman. El ajuste viscosidad con la inversa de la temperatura según la ecuación de Andrade permite observar rectas con pendiente. Esto indica que la viscosidad disminuye con la temperatura en una zona de la región  $L_1/I_1$ . Esto ocurre en el caso del Findet 1018 en la región  $L_1$  y los casos del Findet 1214N16 y del Findet 1618A23, en la región bifásica  $L_1/I_1$ . Esto puede ser debido a que el efecto de la temperatura desestabilizaría la solvatación de las micelas de tensioactivo favoreciendo un desplazamiento del equilibrio hacia la fase cúbica  $I_1$  más viscosa.
- 12.** La longitud de la cadena alquílica en relación al grado de polimerización del grupo polar parece determinante en la estabilidad de las micelas esféricas y en la longitud de las micelas cilíndricas. Las formaciones micelares son más estables cuando el tamaño del grupo polar es mas pequeño en relación a la longitud de la cadena alquílica. Cuando el grupo polar es pequeño se

favorece la presencia de micelas cilíndricas. Con el aumento de la concentración aparecen estructuras cristalinas ordenadas cúbicas o hexagonales, si la disolución es rica en tensioactivo aparecen fases líquido cristalinas laminares. El caso del Findet 1214N16 ( $C_{12-14}$ ,  $d=4$ ) con viscosidades que aumentan fuertemente con la concentración denota que grupos polares pequeños favorecen la formación de macro estructuras micelares mas estables. Cuando el tamaño de la molécula tensioactiva es mas pequeño la viscosidad de sus disoluciones disminuye, como en el caso del Findet 1018.

- 13.** El balance hidrófilo/lipófilo de la molécula de tensioactivo puede determinar su comportamiento reológico de modo que si la cadena alquílica es larga en relación al tamaño del grupo polar los comportamientos estructurales quedan favorecidos. Por el contrario cuando el grupo polar y la cadena alquílica tiene tamaños similares se favorecen comportamientos newtonianos, que a bajas concentraciones presentan una cierta dilatancia con la velocidad de cizalla, lo que indicaría la aparición en disolución de moléculas de tensioactivo no asociadas en micelas cuyo grupo polar solvatado produce un impedimento estérico al flujo que es mas notable a velocidades de cizalla bajas.
- 14.** El estudio de la dependencia de la energía de activación con la velocidad de cizalla según la teoría cinética de Eyring para líquidos, en los caso del Findet 1214N23 para las concentraciones 1, 3 y 5 % , y del Findet 1018 al 1 y 3%, concentraciones a las que se encontró un comportamiento aparentemente dilatante, permite observar una disminución de la energía de activación con la velocidad de cizalla. que es mas marcada con el aumento de la concentración. Esto podría indicar que la dilatancia observada no es debida a la formación de estructuras o supraestructuras micelares en disolución favorecidas por la cizalla, pues en ese caso la energía de activación aumentaría con la velocidad de cizalla, si no a un proceso de ruptura de las micelas de la fase  $L_1$  que hace que moléculas libres de tensioactivo con largas cadenas alquílicas y etoxílicas pasen a la disolución rompiendo la estructura del agua y produciendo el efecto de aparente dilatancia. Con la cizalla las largas moléculas de tensioactivo, con el grupo polar solvatado podrían alinearse progresivamente en la dirección del flujo, lo que por un

lado explicaría la dilatancia aparente y al mismo tiempo la disminución suave de la energía de activación con la velocidad de la cizalla.

En los casos del Findet 1214N23 al 100%, y del Findet 1018, con comportamiento estructural muy suave, la energía de activación presenta una dependencia pequeña con la velocidad de cizalla, creciendo ligeramente a pesar del comportamiento estructural observado. A esta concentración la cizalla destruye la estructura de la fase cristal líquido  $L^*$ , aumentando los impedimentos estéricos al flujo, lo que determina el ligero aumento de la energía de activación con la cizalla.



# **BIBLIOGRAFÍA**



**- BIBLIOGRAFÍA**

- Ahel, M., Giger, W., Molnar, E. and Ibrić, S.** (2000) *Determination of nonylphenol polyethoxilates and their lipophilic metabolites in sewage effluents by normal-phase high-performance liquid chromatography and fluorescence detection*. *Croatica Chemica Acta* 73(1): 209-227.
- Akbaş, H. and Sidim T.** (2005) *The viscous properties of anionic/cationic and cationic/nonionic mixed surfactant systems*. *Colloid Journal* 67 (5): 525-530.
- Andree, H., Middelhaue, B.** (1991). *Possibilities of the use of alkyl-polyglucosides in detergents and cleaning liquids*. *Tenside Surfactants Detergents* 28(6): 413-418.
- Ash, M. y Ash, I.** (2000) *Handbook of industrial surfactants*, (3° Edición). Chemical Publishing Company. Nueva York. EEUU.
- Bailón, R.** (2003). *Ingeniería del conocimiento y vigilancia tecnológica aplicada a la investigación en el campo de los tensioactivos. Desarrollo de un modelo cuantitativo unificado*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Balzer, D.** (1993) *Cloud point phenomena in the phase behavior of alkyl polyglucosides in water*. *Langmuir* 9 (12): 3375-3384
- Ball, R. C., Richmond, P.** (1980). *Dynamics of colloidal dispersions*. *Phys Chem. Liquids* 9: 99-116.
- Barnes, H, Hutton, J, Walters, K.** (1989) *An introduction to rheology*. Elsevier Science Publishing Company INC, series 3: 39-50.
- Barnes, H. A.** (1997) *Thixotropy - a review*. *Journal Non-Newtonian Fluid Mech.* 70: 1-33.
- Batchelor, G. K.** (1997) *Introducción a la mecánica de fluidos*. Madrid, Ministerio de Medio Ambiente.
- Battersby, N. S.** (1990) *A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment*. *Chemosphere* 21: 1243-1284.
- Baum, E., Demus, D., Sackmann, H.** (1970) *Characterization of neat modifications of salts of aliphatic carboxylic acids by their texture and miscibility*. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mathematische-Naturwissenschaftliche Reihe* 19: 37-46.
- Bavarian, C., Quemada, D., Parker, A., in Ait-Kadi et al.** (1996) *Proc. XIIth. Int. Congress on Rheology*, Laval University. Quebec City, Canada, pp.579.
- Bergström, M., Pedersen, J. S.** (1999) *Structure of pure SDS and DTAB micelles in brine determined by small-angle neutron scattering (SANS)*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 4437-4446.
- Berni, M. G., Lawrence, C. J. and Machin, D.** (2002) *A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems*. *Advances in Colloid and Interface Science* 90: 217-243.
- Blazer, D.** (1993) *Cloud point phenomena in the phase behavior of alkyl polyglucosides in water*. *Langmuir* 9: 3375-3384.

- Bonicelli, M. G., Ceccaroni, G. F. and La Mesa, C.** (1998) *Lyotropic and thermotropic behavior of alkylglucosides and related compounds*. Colloid Polym Sci. 276: 109-116
- Bonincontro, A., Briganti, G., D'Aprano, A., La Mesa, C. and Sesta, B.** (1996) *Dielectric behaviour of  $\beta$ -D-Glucopyranoside micelles in water and in water-glycine solutions*. Langmuir 12: 3206-3210.
- Brambilla, A. M., Calvosa, L., Monteverdi, A., Polesello, S., Rindone, B.** (1993) *Ozone oxidation of polyethoxylated alcohols*. Water Research 27(8):1313-1322.
- Bravo, V., Jurado, E., Reyes, A., García, A. I., Bailón, R., Cuevas, M.** (2005) *Determination of Average Molecular Weight of Commercial Surfactants: Alkylpolyglucosides and Fatty Alcohol Ethoxylates*. Journal of Surfactants and Detergents 8 (4): 1-6.
- Carreau, P. J.** (1972) *Rheological equations from molecular network theories*. Trans. Soc. Rheol. 16: 99-127.
- Carreau, P. J.** (1979) Ph. D. Thesis, MIT, Cambridge (1979).
- Campanella, O.H., Dorward, N. H. and Singh, H.** (1995) *A Study of the rheological properties of concentrated food emulsions*. Journal of Food Engineering 25: 427-440.
- Cordobés, F., Franco, J. M. and Gallegos, C.** (2005) *Rheology of the lamellar liquid-crystalline phase in polyethoxylated alcohol/water/heptane systems*. Grasas y Aceites 56 (2): 96-105.
- Cross, M. M.** (1965) *Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudo-plastic systems*. J. Colloid Interface Science 20: 417-437.
- Cross, M. M., citado por Barnes, H. A.** (1997) *Thixotropy, a review*. Journal Non-Newtonian Fluid Mech. 70: 1-33.
- Czichocki, G., Fiedler, H., Haage, K., Much, H., Weidner, S.** (2002) *Characterization of alkyl polyglycosides by both reversed-phase and normal phase modes of high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A 943: 241-251.
- Davidson, A. S. y Milwidsky, B.** (1987) *Synthetic detergents*. 7ª Edición. Longman Scientific & Technical. Essex. Inglaterra.
- Davis, H. T.** (1994) *Factors determining emulsion type: Hydrophile-lipophile balance and beyond*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 91: 9-24.
- Deleu, M. and Paquot, M.** (2004) *From renewable vegetables resources to microorganisms: new trends in surfactants*. C. R. Chimie 7.
- Demarcq, H.** (1946) *The Krafft point. A fundamental notion in the physicochemistry of soaps*. Ind. Corps Gras 2: 341-352; 370-375.
- Dembitsky, V. M.** (2004) *Astonishing diversity of natural surfactants*. Lipids 39 (10).
- Denny, D. A., Brodkey, R. S.** (1962) **citados por Barnes, H. A.** (1997) *Thixotropy, a review*. Journal Non-Newtonian Fluid Mech. 70: 1-33.
- Dolz, M., Hernández, M. J., Cabeza, C., Casanovas, A. and Delgado, J.** (2004) *Análisis of stability of food emulsions by eyring's theory: Influence of different biopolymers*. Journal of Applied Polymer Science 92: 2653-2657.

- Doolittle, A.K.** (1951) *Newtonian Flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space*. J. Appl. Phys. 2: 1471-1475
- Dorado, A. P.** (1996) *Detergentes*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Lerko Print, S. A. (1ª Edición). Madrid. España.
- Doraiswamy, D., Guota, R. K., Cimmili, S., in Aït-Kadi et al.** (1996) Proc. XIIth. Int. Congress on Rheology, Laval University. Quebec City, Canada, 779-780.
- Doraiswamy, D.** (2002) *The Origins of rheology: A Short Historical Excursion*. DuPont i Technologies. Experimental Station, DE 19880-0334.
- Dörfler, H-D.** (1994) *Grenzflächen- und kolloidchemie*. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim.
- Drachev, G., Semiletova, I. y Kovarskii, N.** (1994). *Detergency of non-ionic surfactants in hydrophobic washing compositions*. Colloid Journal 56(1): 34-35.
- Edwards, M. F., Godfrey, J. C., Kashani, M. M.** (1976) *Power requeremnt for the mixing of thyxotropic fluids*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mech.1: 309.
- Edwards, D., Liu, Z. y Luthy, R.** (1994) *Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems*. Journal of Environment and Engineering 120(1): 5-22.
- Eichhorn, P., Knepper, T.** (1999). *Investigations on the metabolism of alkyl polyglucosides and their determination in waste water by means of liquid chromatography-electrospray mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 854: 221-232.
- Ekwall, P.** (1969). *Liquid Cristal 2*. Ed. Brown G. H. (Gordon an Breach Science Publisher Ltd.) parte II: 325.
- Ekwall, P.** (1971) en *Advances in liquid crystals*, ed. Brown G. H. (Academic Press, New York, San Francisco and London) Vol. 1, Cap. 1, p.1.
- Evans, D. , F., Wennerström, H.** (1994) *The colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. VCH Publishers Inc., USA.
- Ferloni, P., Sanesi, M., Franzosini, P., Meisel, T., I. Lanyi.** (1981) *The termal stabilities of álcali metal alkanoates*. Part IV. Journal of Termal Anaysis 22: 137-143.
- Fernández, A.** (2006) *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W*. Tesis Universidad de Granada.
- Fernández P., Willenbacher N., Frechen T. and Kühnle A.** (2005) *Vesicles as rheology modifier*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 262: 204-210.
- Ficini, J., Lumbroso-Bader, N., Depezay, J. C.** (1973) *Termodinámica. equilibrios químicos*. Editorial Omega. Barcelona, ISBN 84-282-0344-X.
- Filipovic-Vincekovic, N., Bujan, M., Dragevic, D., Nekic, N.** (1997) *Solid-Phase Transitions of Catanionic Surfactans*. Journal of Colloid and Interface Science 188: 396-403.
- Forgiarini, A., Esquena, J., González, C. y Solans, C.** (2002) *The relation between phase behavior and formation of narrow size distribution W/O emulsions*. Journal of Dispersion Science and Techenology 23(1-3): 209-217.

- Friberg, S., Al-bawab, A. y Sandburg, J.** (1999) *Phase behavior of fragrance compound system: water/phenethyl alcohol/laureth 4/glycerol*. Journal Surfactants Detergence 2(2): 159-165.
- Fukuda, K., Söderman, O., Shinoda, K., Lindman, B.** (1993) *Microemulsions formed by alkyl polyglucosides and alkyl glycerol ether*. Langmuir 9(11): 2921-2925.
- García, J.** (1986) *Tensioactivos y detergentia*. Dossat, S.A. Madrid. España.
- Godfrey, J. C.** (1983) Thesis, University of Bradford, UK.
- Goodwin, J. W., Hughes, R. W.** (2000) *Rheology for Chemists, an introduction*. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Haake viscosímetros.** *Introducción a la viscosimetría práctica*.
- Hallman, M., Spragg, R., Harrell, J., Moser, K.M. y Gluck, L.** (1982) *Evidence of lung surfactant abnormality in respiratory failure*. The American Society for Clinical Investigation 70: 673-683.
- Häntzschel, D., Schulte, J., Enders, S., Quitzsch, K.** (1999) *Thermotropic and lyotropic properties of n-alkyl-  $\beta$ -D-glucopyranoside surfactans*. Physical Chemistry Chemical Physics 1(5): 895-904.
- Hedreul, C. y Frens, G.** (2001). *Foam stability*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspect 186 (1-2): 73-82.
- HEXAL AG** (2006) <http://www.schmerz.de/arzneimittel/medikamente.php>.
- Hoffmann, H., Rehaege, H., Platz, G., Schorr, W., Thurn, H. And Ulbricht, W.** (1982) *Investigations on a detergent system with rodlike micelles*. Colloid Polym. Sci. 260:1042-1056.
- Hoffmann, B. and Platz, G.** (2001) *Phase and aggregation behaviour of alkylglycosides*. Colloid and Interface Science 6: 171-177.
- Holmberg, K.** (2001) *Natural Surfactants*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 6: 48-159.
- Hollis, G.** (1979) *Surfactants*. Tergo Data. Darlington. Reino Unido.
- İbanoğlu, E.** (2002) *Rheological behaviour of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic*. Journal of Food Engineering 52: 273-277.
- Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.** Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros. <http://icma.unizar.es/divulgacion/pdf/iberZentrum/cristalesLiquididos.pdf>.
- Instituto Nacional de Estadística.** Encuesta Industrial de Productos, [www.ine.es](http://www.ine.es)
- Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W.** (1976) *Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics 72 (9): 1525-1568.
- Israelachvili, J.** (1992) *Intermolecular and Surface Force*, 2nd ed. Academic Press, London.
- Kahl, H., Enders, S. and Quitzsch, K.** Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 183-185, 661 (2001).
- Kimerle, R. A. y Swisher, R. D.** (1997) *Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation*. Water Research 11: 31-37.

- Krieger, I. and Dougherty, T.** (1959) *A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid. spheres.* Trans. Soc. Rheol. 3: 137–152.
- Kulicke, W.-M., Arendt, O. and Berger, M.** (1998) *Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethyl-cellulose solutions in presence of sodium lauryl sulfate.* Colloid Polym. Sci. 276: 617-626.
- Kunieda, H., Kabir, H., Aramaki, K. and Shigeta, K.** (2001) *Phase behavior of mixed Polyoxiethylene-type nonionic surfactants in water.* Journal of Molecular Liquids. 90 157-166.
- Kunieda, H., Ozawa, K., Aramaki, K., y Solans, C.** (1998). *Formation of microemulsions in mixed ionic-nonionic surfactants systems.* Langmuir 14(2): 260-263.
- Kunieda, H., Uddin, M. H., Furukawa, H. and Harashima, A.** (2001) *Phase behavior of a mixture of poly(oxyethylene)-poly(dimethylsiloxane) copolymer and nonionic surfactant in water.* Macromolecules 34: 9093-9099.
- Kunieda, H., Umizu, G. and Yamaguchi, Y.** (1999) *Mixing Effect of Polyoxiethylene-Type Nonionic Surfactants on the liquid crystalline structures.* Journal of Colloid and Interface Science 218: 88-96.
- Larson, R. G.** (1999) *The Structure and Rheology of Complex Fluids.* Oxford University Press.
- Lechuga, M. M.** (2005) *Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales.* Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada.
- Levine, I. N.** (1996) *Fisicoquímica* (Vol. I, II). Editorial McGraw-Hill. Madrid, 4<sup>a</sup> Edición ISBN 84-481-0616-4.
- Li, X., Kunieda, H.** (2003) *Catanionic surfactants: microemulsion formation and solubilization.* Current Opinion in Colloid and Interface Science 8: 327-336.
- Lindemann, F. A.** (1910) *The calculation of molecular vibration frequencies.* Physik. Z. 11: 609-612.
- Luzzati, V.** (1968) *X-ray diffraction studies of lipid-water systems en Biological Membranes*, ed. Chapman D. (London and New York) Cap. 3: 71-123.
- Makarewicz, E. and Zalewska, A.** (2005) *The analysis phenomena and factors having an effect on the sedimentation stability and rheology of water-based dispersions of MMA/BA/MAA copolymer in xylene.* Progress in Organic Coatings 54: 43-54.
- Manzano, M. A., Perales, J. A., Sales, D. y Quiroga, J. M.** (1999) *The effect of temperature on the biodegradation of nonylphenol polyethoxylate in river water.* Water Research 33(11): 2593-2600.
- Marcomini, A., Zanette, M., Pojana, G., Suter, M. J.** (2000) *Behavior of aliphatic alcohol polyethoxylates and their metabolites under standardized aerobic biodegradation conditions.* Environmental Toxicology and Chemistry 19(3): 549-554.
- Marques, E. F., Regev, O., Khan, A., Lindman, B.** (2003) *Self-organization of double-chained and pseudodouble-chained surfactants: counterion and geometry effects.* Advances in Colloid Interface Science 100-102: 83-104.
- Mewis, J.** (1979) *Tixotropy, a general review.* Journal Non-Newtonian Fluid Mech. 6: 1-20.

- Molina-Bolivar, J. A., Aguililar, J., Peula-García, J. M. and Carnero, C.** (2004) *Surface Activity, Michelle Formation, and Growth of n-Octyl- $\beta$ -D-Thioglucopyranoside in Aqueous Solutions at Different Temperatures*. *J. Phys Chem. B*, 108: 12813-12820.
- Mongrondry, P., Macosko, C. W. and Moaddel, T.** (2006) *Rheology of highly concentrated anionic surfactants*. *Rheol Acta* 45: 891-898.
- Morales, D., Gutiérrez, J. M., García-Celma, M. J., Solans, C.** (2003) *A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsion Formation*. *Langmuir* 19:7196-7200.
- Moreno, J. M. M., Luque, V. F., Montes, C. G., Morcillo, J. C., Ramírez, C. D., Herrera, C. G.** (1983) *Grasas y Aceites*. 34 (4): 265.
- Moreno, J. M. M., Luque, V. F., Gallegos, M. C., Herrera, C. G.** (1984) *V. Commun. Jorn. Com. Esp. Deterg.* 15: 171.
- Muñoz, J., Gallegos, C. and Flores, V.** (1991) *Structure and Rheology in Surfactant Systems*. *Tenside Surf. Det.* 28 (3): 204-207.
- Myers, D.** (1992) *Surfactant science and technology*, (2ª Edición). VCH Publisher, Inc. Nueva York. EE.UU.
- Nickel, D., Nitsch, C., Kurzendoerfer, P., von Rybinski, W.** (1992). *Interfacial properties of surfactants mixtures with añkyl polyglycosides*. *Progress in Colloid & Polymer Science* 89 (Trends in Colloid Interface Sci. VI): 249-252.
- Nickel, D., Förster, T. and Von Rybinski, W** (1997) *Physicochemical Properties of Alkyl Polyglycosides*. *Alkyl Polyglycosides*, Chapter 4: 39-69
- Nilsson, F. And Söderman Olle** (1996) *Physical-Chemical Properties of the n-Octyl  $\beta$ -D-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR, and SAXS Study*. *Langmuir* 12: 902-908.
- Ogino, K., Ichikawa, Y.** (1976) *The solubilities and Krafft points of fatty acid soaps of odd carbon numbers*. *Bulletin of Chemical Society of Japan* 49: 2683-2686.
- Ohta, A., Nakishima, S., Matsuyanagi, H., Asakawa, T., Miyagishi, S.** (2003) *Karfft temperature and enthalpy of N-acyl amino acid surfactans and their racemic modifications: effect of the counter ion*. *Colloid an Polymer Science* 282: 162-169.
- Pal, R. and Rhodes, E.** (1989) *Viscosity/concentration relationship for emulsions*. *Journal of Rheology*, 33 (7): 1021-44.
- Pal, R.** (2000) *Slippage during the flow of emulsions in rheometers*. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 162: 55-66.
- Perales, J. A.** (2001) *Variabilidad de la biodegradación y toxicidad de compuestos xenobióticos en el medio marino. Aplicación a lineal alquibenceno sulfonatos en aguas del golfo de Cádiz*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Cádiz.
- Pilc, J. A., Sermón, P. A.** (1987) *Chromatographic separation of wide range of ethoxilated non-ionic surfactans and their sulphonates using high-performance liquid chormatographic*. *Journal of Chromatography* 398: 375-380.
- Platz, G., Poelike, J. Thunig, C., Hofmann, R., Nickel, D., von Rybinski, W.** (1995). *Phase Behavior, Lyotropic Phases ,and Flow Properties of Alkyl Glycosides in Aqueous Solution*. *Langmuir* 11(11): 4250-4255.

- Prieto, N., Lilienthal, W. y Tortorici, P.** (1996). *Correlation between spray clearing detergency and dynamic surface tension of non-ionic surfactants*. The Journal of the American Oil Chemists' Society 73(1): 9-13.
- Rajinder, P.** (1999) *Yield stress and viscoelastic properties of high internal phase ratio emulsions*. Colloid Polym Sci. 277: 583-588.
- Richtering, W. H., Burchard, W., Jahns, E. and Finkelmann, H.** (1988) *Light Scattering from Aqueous Solutions of Nonionic Surfactant (C<sub>14</sub>E<sub>8</sub>) in a Wide Concentration Range*. J. Ohys. Chem. 92: 6032-6049.
- Rosen, M. J. and Sulthana, S. B.** (2001) *The Interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science 239: 528-534.
- Rounds, R. S.** (1994) *Structure and Flow in Surfactant Solutions*. ACS Symp. Ser. 578: 260-277.
- Ryan, L. D. and Kaler, E. W.** (2001) *Alkyl polyglucoside microemulsion phase behaviour*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 176: 69-83.
- Sadurní, N., Solans, C., Azemar, N., García-Celma, M. J.** (2005) *Studies on the formation of O/W nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications*. European Journal of Pharmaceutical Sciences 26(5): 438-445.
- Salager, J. -L.** (1993) *Surfactantes en solución acuosa*. Cuaderno FIRP S201-A, Universidad de los Andes. Mérida; Venezuela. Disponible en: [http://www.firp.ula.ve/cuadernos\\_firp.htm](http://www.firp.ula.ve/cuadernos_firp.htm).
- Sánchez-Leal, J.** (1995) *Aspectos ecológicos de los detergentes*, (1ª Edición). GPE: Colección temas medioambientales. Gestió i Promoció Editorial, S. A.Barcelona. España.
- Sánchez Leal, J. A.** (1997) *Aspectos ecológicos de los detergentes*. Gestió i Promoció Ed. S.A. Barcelona.
- Sanesi, M., Franzosini, P.** (1984) *The liquid cristal region in cesium soaps*. Zeitschrift für Naturforschung, Teil A: Physik, Physikalische CEIME, Kosmophysik, 39A: 362-365.
- Schlösser, K.** (1988) *Geschichte der Waschmittel*; in: Praxis der Naturwissenschaften Chemie 2/37; Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köin.
- Schulte, J., Enders, S., Qitzsch, K.** (1999) *Rheological studies of aqueous alkylpolyglucoside surfactant solutions*. Colloid. Polym. Sci. 277(9): 827-836.
- Shchipunov, Yu. A., Shumilina, E. V. and Hoffmann, H.** (1998) *Lecithin organogels with n-alkyl-D-glucosides an n-alkyl-D-lactobionamide*. Colloid Polym Sci. 276: 368-372.
- Siddig, M. A., Radiman, S., Jan, L. S. and Muniandy, S. V.** (2006) *Rheological behaviours of hexagonal an lamellar phases of glucopone (APG) surfactant*. Colloids and Surfaces A: Phisicochem. Eng. Aspects 276: 15-21.
- Simha, R.** (1939) *The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions*. Ninety-seventh Meeting of the American Chemical Society, Maryland.
- Sisko, A. W.** (1958) *The flow of lubricating greases*. Ind. Eng Chem. 50: 1789-1792.

- Solans, C., Pinazo, A., Caldero, G. y Infante, M.** (2001). *Highly concentrated emulsions as novel reaction media*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspect 176(1): 101-108.
- Spinolo, G. Cingolani, A., Sanesi, M., Franzosini, P.** (1982). *Phase transitions in álcali metal and alkaline earth alkanoates*. Gazzetta Chimica Italiana. 112: 129-133.
- Spinolo, G., Zangen, M.** (1977). *On the temperature dependence of solubility of some long-chain álcali n-lakanoates*. Zeitschrift für Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie 32A: 1328-30.
- Stubenrauch, C.** (2001) *Sugar surfactant – aggregation, interfacial, and adsorption phenomena*. Colloid and Interface Sci. 6: 160-170.
- Swisher, R. D.** (1987) *Surfactant biodegradation* (2ª Edición). Marcel-Dekker Inc. Nueva York. EE.UU.
- Tadros, T.** (2004) *Application of rheology for assessment and prediction of long-term physical stability of emulsions*. Advances in Colloid and Interface Science 108-109: 227-258.
- Tardieu, A., Luzzati, V., Reman, F. C.** (1973) *Structure and polymorphism of hydrocarbon chains lipids. Lecithin-water phases*. Journal of Molecular Biology 75(4): 711-733.
- Tiddy, G. J. T.** (1980) *Surfactant-water liquid crystal phases*. Physics Report 57(1): 1-46.
- Tiddy, G. J. T., Walsh, M. F.** (1983) *Lyotropic Crystals*, in: “*Aggregation Processes in Solution*”. Ed. Elsevier Science, New York 11: 151-185
- Tirtaadmaja V., Tam, K. C. and Jenkins, R. D.** (1999) *Effects of temperature on the flow dynamics of a model HASE Associative Polymer in Nonionic Surfactant Solutions*. Langmuir 15: 7537-7545.
- Tracey, A.S., Radley, K.** (1990) *Amphiphilic cholesteric lyotropic liquid crystals prepared from potassium n-dodecanoyl-L-threoninate*. Langmuir 6: 1221-1224.
- Verma, S. y Kumar, V.** (1998) *Relationship between oil-water interfacial tensión and oily soil removal in mixed surfactants systems*. Journal of Colloid and Interface Science 207(1): 1-10.
- Von Rybinski, W., Guckenbiehl, B. and Tesmann, H.** (1998) *Influence of co-surfactants on microemulsions with alkyl polyglycosides*. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 142: 333-342.
- Von Rybinski, W. and Hill, K.** (1998) *Coconut oil and corn starch are the raw materials in the technical synthesis of alkyl polyglycosides. Alkyl polyglycosides, Properties and Applications of a new class of surfactants*. Angew Chem. Int. 37: 1328-1345.
- Von Rybinski, W.** (2001) *Natural surfactants*. Current Opinion in Colloid and Interface Science. 6: 146-147.
- Wan-Guo, H., De-Jun, S., Shu-Hua, H., Chun-Guang, Z. and Guo-Ting, W.** (1998) *Study on the thixotropy of aluminium magnesium hydroxide-Na-montmorillonite suspension*. Colloid Polym. Sci. 276: 274-277.

- Wang, S. Q.** (1990) *Shear-Induced Phase Transition of Living Polymers (Micelles)*. The Journal of Physical Chemistry. 94 (22): 8381-8384.
- Wang, Z., Fingas, M.** (1993) *Rapid separation of non-ionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 column reversed-phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography 673: 145-156.
- Winsor, P. A.** (1954) *Solvent properties of amphiphilic compounds*. (Butterworths, London).
- Winsor, P. A.** (1968) *Binary multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions*. Chemical Reviews (Washington, DC, United States) 68(1): 1-40.
- Wolf, T.** (1994) *Structure and Flow in Surfactant Solutions*. ACS Symp. Ser., Vol. 578: 181-191.
- Yamashita, I., Kawabata, Y., Kato, T., Hato, M., Minamikawa, H.** (2004) *Small angle X-ray scattering from lamellar phase for  $\beta$ -n-alkylglucosides*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 250: 485-490.
- Yasuda, K., Armstrong, R. C., Cohen, R. E.** (1981) Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. Rheol. Acta 20: 163-178.

