



El Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE CTAB/NASAL Y NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPAREDES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

JESÚS RAMIRO ARAGÓN GUAJARDO

DIRECTOR:

DR. ROGELIO GÁMEZ CORRALES

HERMOSILLO, SONORA

SEPTIEMBRE, 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

JESÚS RAMIRO ARAGÓN GUAJARDO

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

Fecha

Dr. Rogelio Gámez corrales
Presidente

Fecha

Dr. Pedro Ortega Romero
Secretario

Fecha

Dr. César Rodríguez Beas
Vocal

Fecha

Dra. Ana Bertha López Oyama
Sinodal Externo

A mis PADRES y HERMANO

Por darme siempre su apoyo y confiar en mí.

Gracias a ti por acompañarme siempre y enseñarme que:

*“Lo fácil ya lo hice, lo difícil lo estoy haciendo...
y lo imposible me tardaré, pero lo lograré”*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres, por darme la oportunidad y el apoyo para estudiar una carrera, ya que sin ese apoyo no habría podido hacer esta tesis de maestría.

Agradezco profundamente a mi director de tesis, Dr. Rogelio Gámez por brindarme su apoyo y conocimientos para poder realizar este trabajo de tesis, por su paciencia para guiarme y formarme durante estos años, me imagino que no fue fácil. De igual forma, al grupo de trabajo y amigos: Roldán, Chito, Ana, Keren, Alan, Felipe, por su apoyo y ayuda al realizar este trabajo, así como por pasar las mañanas y tardes en el laboratorio trabajando o divagando, haciendo que el tiempo que pasábamos ahí no se sintiera.

Agradezco a mis compañeros de generación y amigos, Goyo, Toro, Heredia, Lirio, Selene, Anahí, por su ayuda para pasar las tardes y noches haciendo tareas o estudiando para algún examen, y por los momentos de distracción que pasamos, haciendo que el periodo de la maestría fuera agradable aun con todo lo que teníamos que hacer. A Ramón, Ricardo y demás amigos del posgrado, por su apoyo y consejos que fueron de gran utilidad durante toda la maestría. De igual forma a todos mis amigos, Julia, Olga, Clark, Nadia y demás conocidos los cuales aunque no pase mucho tiempo con ellos debido a la maestría, estuvieron brindándome su apoyo, en especial a Cristian, que me demostró que aunque no nos vemos constantemente puedo contar con él.

También agradezco a todos los maestros que me dieron clases, por brindarme sus conocimientos de las diferentes materias y así seguir adquiriendo conocimientos durante este tiempo.

Quisiera dar un agradecimiento especial a CONACYT, por otórgame la beca para poder realizar mis estudios de maestría.

INDICE

Índice	I
Tabla de Figuras	III
Tabla de Graficas.....	V
Capítulo 1.- Introducción.....	2
Capítulo 2.- Marco Teórico	5
2.1 Tensoactivos	5
2.1.1 Clasificación de los tensoactivos	6
2.1.1.1 Tensoactivos iónicos	7
2.1.1.2 Tensoactivos no iónicos.....	9
2.1.1.3 Tensoactivos anfóteros.....	9
2.1.2 Aplicaciones de los tensoactivos	10
2.2.- Formación de agregados.....	11
2.3.- Viscoelásticidad.....	13
2.4.- Reología.....	15
2.4.1 Modelos mecánicos de Viscoelásticidad	16
2.4.1.1 Modelo de Maxwell	16
2.4.1.1 Modelo de Hess	18
Capítulo 3.- Desarrollo experimental	20
3.1.- CTAB (Bromuro de hexacetyltrimetilamonio)	21
3.2.- Nanotubos de carbono (CNT).....	22
3.3.- Materiales utilizados y preparación de muestras	24
2.3.- Equipo de medición	26

Capítulo 4.- Resultados y discusiones	29
4.1. Barrido de deformación	30
4.2. Barrido de frecuencias	31
4.3. Efecto de la Temperatura	33
4.4.- Efecto de la concentración de NaSal	38
4.5.- Comportamiento viscoelástico del sistema CTAB/NaSal/CNT.....	42
4.6.- Efecto de la concentración de CNT	43
Capítulo 5.- Conclusiones	46
Bibliografía	48

INDICE DE FIGURAS

Figura No. 2.1.- Forma del tensoactivo	6
Figura No. 2.2.- Clasificación de los Tensoactivos	7
Figura No. 2.3.- Formula química de un tensoactivo aniónico.....	8
Figura No. 2.4.- Formula química de un tensoactivo catiónico.....	8
Figura No. 2.5.- Formula química de polioxietileno sorbital ester.....	9
Figura No. 2.6.- Formación de agregados del tensoactivo en agua	12
Figura No. 2.7.- Formación de agregados	13
Figura No. 2.8.- Deformación de un Solido	14
Figura No 2.9.- Flujo de un fluido	14
Figura No. 2.10.- Arreglo del modelo de Maxwell	17
Figura No. 2.11.- Respuesta del modelo de maxwell a un intervalo de frecuencia.....	18
Figura No. 2.12.- Respuesta del modelo de Hess a un intervalo de frecuencia	19
Figura No. 3.1.- Estructura química del CTAB	21
Figura No. 3.2.- Estructura de un Nanotubo de multicapa (MWNT)	23
Figura No. 3.3.- Estructura de un Nanotubo de capa única (SWNT)	23
Figura no. 3.4.- Reómetro utilizado para hacer las mediciones	27
Figura No.3.5.- Geometría Utilizada en el Reómetro para realizar las mediciones	28
Figura No. 4.1. Módulo elástico (G') en función de la deformación para disoluciones de CTAB a 100 mM y 170 mM de NaSal, medidos a 25, 30, 35 y 40 °C.....	31
Figura No. 4.2. Módulo elástico (G') en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y 150 mM de NaSal, medidos a 25 °C, el régimen lineal oscilatorio.	33
Figura No. 4.3. Módulos viscoelásticos en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y 60 mM de NaSal, a temperatura constante 40 °C, el régimen lineal oscilatorio.	34
Figura No. 4.4. Módulos viscoelásticos de una muestra de CTAB/NaSal (100 mM/150 mM) aplicando el modelo.....	35
Figura No. 4.5. Módulo elástico (G') en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y 150 mM de NaSal, medidos a 25 °C, el régimen lineal oscilatorio.	37

Figura No. 4.6. Módulo viscoelásticos (G' y G'') en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y haciendo varias la concentración de NaSal, medidos a 25 °C, el régimen lineal oscilatorio.	39
Figura No. 4.7. Módulo G_0 , tiempo de relajación λ y viscosidad estática para diferentes concentraciones de NaSal y temperaturas controladas 25, 30 y 35°C respectivamente y un valor de CTAB constante.	41
Figura No. 4.8. Módulos viscoelásticos de CTAB 100mM NaSal 40mM y una concentración de CNT de 0.001% p/p, para diferentes temperaturas temperaturas controladas 25, 30 y 35°C respectivamente y un valor de CTAB constante.....	42
Figura No. 4.9. Viscosidad estática en función de la concentración de CNT multiparedes a temperatura controlada (25, 30, 35 y 40°C) de un sistema micelar de CTAB 100mM NaSal 40mM.	44
Figura No. 4.10. Módulo elástico y tiempos de relajación terminal en función de la concentración de CNT multiparedes a temperatura controlada (25, 30, 35 y 40°C) de un sistema micelar de CTAB 100mM NaSal 40mM	45

INDICE DE TABLAS

Tabla No.1.- Usos de los Tensoactivos	10
Tabla No. 2.- Relación de muestras de (CTAB/NaSal)	25
Tabla No. 3.- Relación de Muestras de (CTAB/NaSal/CNT)	26

Capítulo 1 Introducción

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas compuestas por una parte hidrófoba (parte no polar) y una parte hidrófila (parte polar), una de las propiedades más importantes con las que cuentan los tensoactivos es la de poder provocar cambios de tensión superficial entre fases o interfaces de líquidos, debido a esta propiedad los tensoactivos son empleados en diversas aplicaciones como son, en la industria de limpieza, en la fabricación de cosméticos, entre otras.

Al estar en contacto con una solución acuosa, los tensoactivos quedan en la superficie del líquido, sin embargo, al aumentar la concentración de tensoactivo en la solución existe un momento en el cual se alcanza la concentración micelar crítica (CMC) y ahí los tensoactivos comienzan a introducirse en el líquido formando micelas esféricas, conforme se aumenta la concentración de tensoactivo, se van formando micelas alargadas o micelas tipo gusano, esto hace que la viscosidad de la disolución sufra cambios respecto a la concentración de tensoactivo que contenga.[1]

Las micelas tipo gusano, han llamado mucho la atención en años recientes debido a su complejo comportamiento reológico y a sus potenciales aplicaciones tales como recuperación de aceites, como plantillas en síntesis de materiales, como sistemas reductores de arrastre en flujo y en recuperación mejorada del petróleo.[2, 3]

Durante varios años se ha estudiado el comportamiento viscoelástico de disoluciones de tensoactivos con sales orgánicas una de ellas el Salicilato de sodio (NaSal), en donde las soluciones formadas por el tensoactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y el NaSal presenta un cambio en su viscoelasticidad al aumentar la concentración de NaSal, esto es debido a la formación de micelas tipo gusano.[4, 5]

Actualmente se ha incrementado el estudio de los diversos comportamientos viscoelásticos que presentan estos sistemas de disoluciones acuosas de micelas alargadas o gigantes al agregar Nanotubos de carbono (CNT) de capa simple (SWCNT) y/o multicapa (MWCNT) [6], debido a aplicaciones en biomedicina, para control de liberación de fármacos, detección de células cancerígenas, entre otros, así como también para aplicaciones en detección de macromoléculas orgánicas en aguas residuales, entre otros.

Para estudiar y analizar las variaciones de la viscosidad de las disoluciones de tensoactivos se utiliza la reología líneal oscilatoria, en particular, la cual es una ciencia que estudia la relación que existe entre el esfuerzo aplicado a un material y la deformación que ocurre en el al aplicarle dicho esfuerzo, en reología se estudia el comportamiento de los fluidos al aplicarles pequeñas deformaciones, esto permite conocer la elasticidad, viscosidad y/o viscoelasticidad de los líquidos.

El reómetro es el equipo experimental utilizado en reología, es una técnica muy útil para obtener información de las propiedades mecánicas de los materiales, por lo que en la industria es muy utilizada como una técnica estandarizada para la determinación de la viscoelasticidad. El potencial de esta técnica no se limita a la determinación de las propiedades macroscópicas o de bulto de los materiales, sino que también permite entender a nivel microscópico la estructura, así como las interacciones moleculares que dan origen a las propiedades reológicas [7]

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Tensoactivos

Los Tensoactivos o surfactantes son moléculas anfifílicas macroscópicas compuestas de una parte hidrófila (parte polar) y una parte hidrófoba (parte no polar); la parte polar es de menor longitud que la parte no polar, debido a ello se le denomina “cabeza”, un ejemplo de la forma de los tensoactivos se presenta en la figura No. 2.1, mientras que la parte no polar está constituida por una cadena hidrocarbonada y se le conoce como “cola”. Los tensoactivos actúan en el límite de una fase condensada y una

fase gaseosa (conocido como “superficie”) o en el límite entre dos fases condensadas (conocido como “interface”) reduciendo la tensión superficial o interfacial de dichas faces.

El término tensoactivo viene de la contracción del termino en inglés “*Surface active substances*” que significa agente de actividad superficial. Los Tensoactivos son polímeros asociativos los cuales al estar en contacto con una solución acuosa forman agregados del tipo micelas.[8]

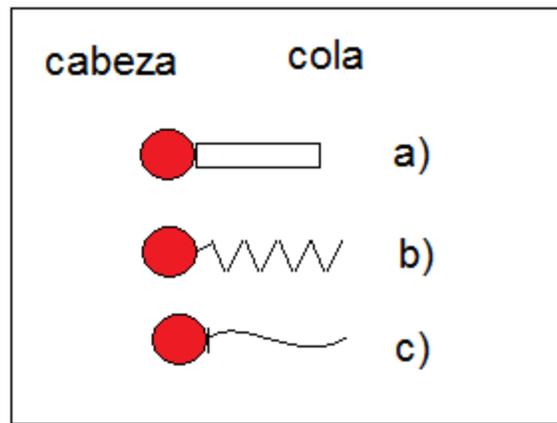


Figura No. 2.1.- Forma del tensoactivo

2.1.1 Clasificación de los tensoactivos

Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a la estructura de su molécula más particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en una solución, en la Figura No. 2.2 se muestra la clasificación de los tensoactivos.[9]

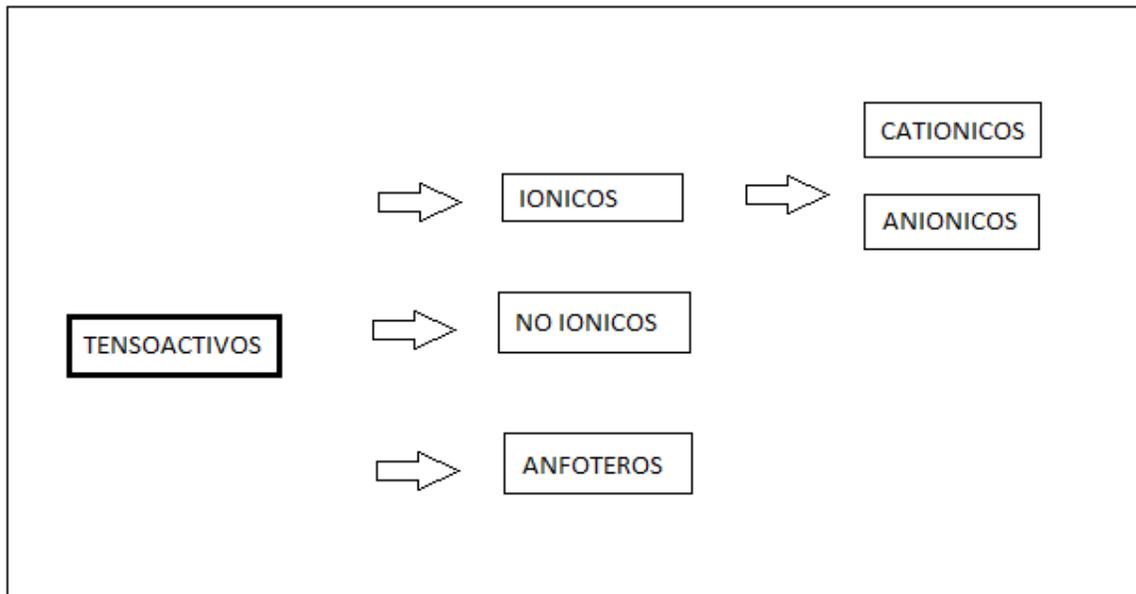


Figura No. 2.2.- Clasificación de los Tensoactivos

2.1.1.1 Tensoactivos iónicos

Los tensoactivos iónicos tienen una fuerte afinidad por el agua debido a atracción electrostática hacia los dipolos del agua que puede llevarse consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos. Los tensoactivos pueden ser aniónicos o catiónicos.

Tensoactivos aniónicos. Son los compuestos que poseen uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disoluciones acuosas, considerando el comportamiento de sus grupos en la solución el grupo hidrófobo queda cargado negativamente, estos iones son los responsables de su actividad superficial. Los tensoactivos aniónicos se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos como por ejemplo moléculas de Na^+ , K^+ , etc. y una parte hidrófila que contiene a los grupos aniónicos por ejemplo COO^- , -SO_3^- , y están formados por una cadena alquílica lineal o ramificada formada entre 10 y 14 átomos de carbono, en la Figura No. 2.3 se muestra la molécula de un tensoactivo aniónico.[10]

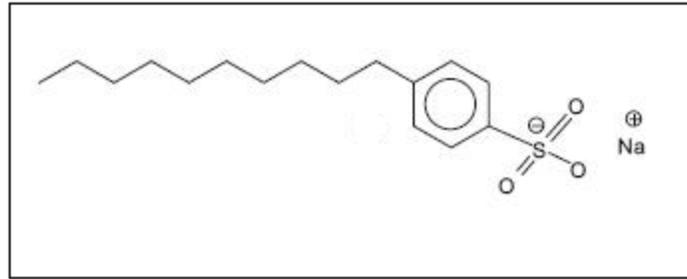


Figura No. 2.3.- Formula química de un tensoactivo aniónico (docecil bencen sulfonato de sodio (LAS))

Tensoactivos catiónicos. Estos compuestos también están formados por uno o varios grupos funcionales que en disoluciones acuosas se ionizan, esta ionización da como resultado la un catión anfífilo y un anión que en general es un metal alcalino o amonio cuaternario. En estos compuestos el grupo hidrófobo queda cargado positivamente y es el responsable de la actividad superficial, en la Figura No. 2.4, se muestra un ejemplo de una molécula de tensoactivo catiónico.

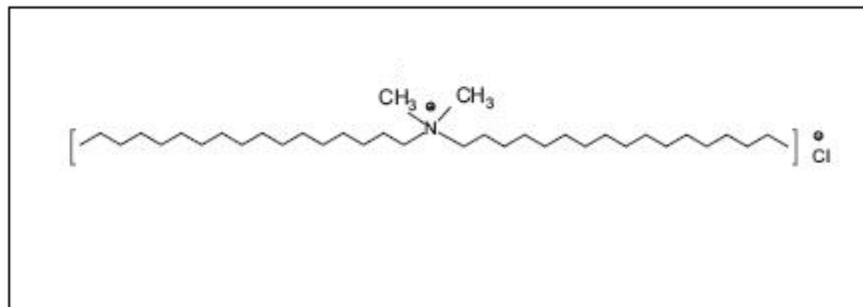


Figura No. 2.4.- Formula química de un tensoactivo catiónico (cloruro cuaternario de amino)

2.1.1.2 Tensoactivos no iónicos

Los tensoactivos no iónicos son los que en una solución acuosa no se ionizan, sin embargo se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles como el hidroxilo, -OH, capaces de formar puentes de hidrogeno con las moléculas en el agua, en la Figura No. 2.5 se muestra un ejemplo de una molécula de tensoactivo no iónico

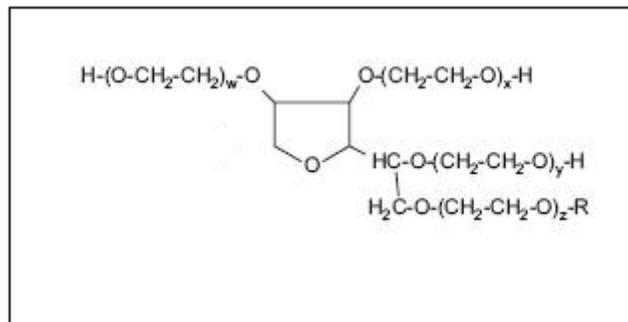


Figura No. 2.5.- Formula química de polioxietileno sorbital ester (POSE) (tensoactivo no iónico)

2.1.1.3 Tensoactivos anfóteros

Los tensoactivos anfóteros poseen una estructura molecular con uno o más grupos funcionales que pueden ionizarse en disoluciones acuosas confiriendo al compuesto el carácter de tensoactivo aniónico o catiónico según las condiciones del medio. El pH es el principal responsable de que se comporten como aniónicos (en condiciones de alcalinidad) o catiónicos (en condiciones de acidez). Cuando estos tensoactivos igual carga positiva que negativa se define un punto isoeléctrico y en estas condiciones presentan una actividad superficial mínima.

2.1.2 Aplicaciones de los tensoactivos

Por la característica de su molécula, es decir, que los tensoactivos están formados por una parte hidrófoba y una hidrófila, los tensoactivos pueden ser utilizados como agentes activos de diversos productos. Otras propiedades de los tensoactivos debido a las cuales puede ser utilizado de diferentes formas en la industria son: su solubilidad, su concentración micelar crítica (CMC), control de humedad y capacidad de espumado. Algunos de los usos más importantes que se le dan a los tensoactivos son los mostrados en la Tabla No. 1.

Aplicaciones Industriales	Aplicaciones de Consumo
Aplicaciones en cultivos agrícolas	Adhesivos
Materiales de construcción	Líquidos de limpieza
Aditivos de cementos	Cosméticos
Fluidización de carbón	Desinfectantes
Recubrimientos	Alimentos y bebidas
Polimerización en emulsión	Pinturas
Industria de limpieza	Productos fotográficos
Lubricación	Jabones, champú, cremas
Recuperación de petróleo	Textiles

Tabla No.1.- Usos de los Tensoactivos

2.2. Formación de agregados

Cuando un tensoactivo se dispersa en un líquido, el tensoactivo queda adsorbido en la superficie de éste. Pero si aumentas la concentración de tensoactivo, existirá un exceso de éste que no puede ser adsorbido en la superficie del líquido y que ha de permanecer en él líquido formando agregados moleculares coloidales, denominados micelas.

En un medio con constante dieléctrica alta, como es el caso del agua ($\epsilon=80$ F/m) y a bajas concentraciones de tensoactivo, la mayoría de las moléculas se adsorben en las paredes del recipiente y en la interface de la solución, porque esto es energéticamente más favorable, es decir, al contar con una parte hidrófoba el tensoactivo le cuesta más trabajo permanecer dentro del agua, mientras que al permanecer en la interface la parte hidrófoba no está en contacto con el agua. En la Figura No. 2.6 a) se muestra este comportamiento de los tensoactivos.

Conforme la concentración de tensoactivo aumenta, la adsorción aumenta de manera favorable ya que las moléculas adsorbidas comienzan a interactuar lateralmente con otras mediante una atracción mutua de sus cadenas hidrocarbonadas; entonces la superficie comienza a cubrirse con una monocapa de moléculas del tensoactivo (Figura No. 6 b)). Al llegar a esta concentración, la disolución normalmente concluye, pero un nuevo proceso aparece. Las moléculas en solución comienzan a agregarse en lo que se denomina micelas, las cuales contienen de 50 a 100 moléculas. Este proceso cooperativo único ocurre a una cierta concentración denominada concentración micelar crítica (CMC) y puede ser identificado en base a las propiedades de transporte y de equilibrio de la solución (como densidad óptica y conducción eléctrica) son afectadas por el proceso de agregación, el cual se describe en la Figura No. 6 c).[11]

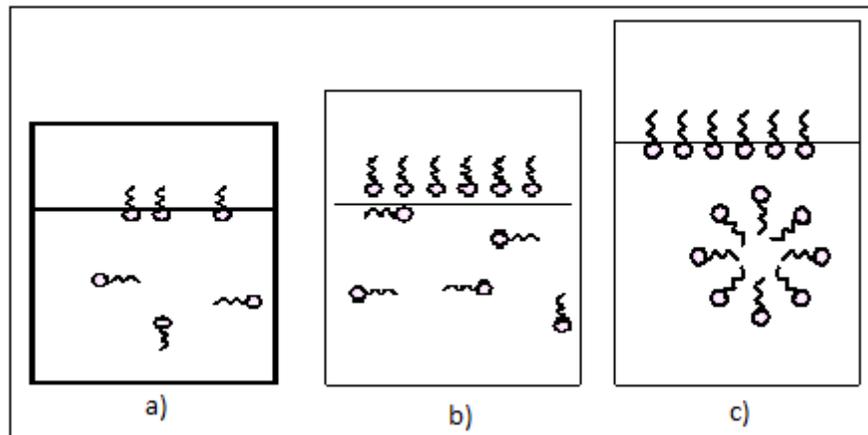


Figura No. 6.- Formación de agregados del tensoactivo en agua.

Las micelas tienden a ser esféricas en un amplio intervalo de concentración alrededor de la CMC, sin embargo, conforme aumenta la concentración de tensoactivo, las micelas tienden a formar estructuras elipsoides, normalmente cilindros alargados. A concentraciones mayores existe una transformación de los cilindros alargados a estructuras líquidas cristalinas. En los sistemas que contienen micelas esféricas la viscosidad es baja, mientras en los sistemas con micelas en forma de cilindros alargados la viscosidad es mayor, y en los sistemas que presentan una fase líquida cristalina la viscosidad es mucho más grande.[12, 13]

Al aumentar la concentración de tensoactivo el sistema pasa de encontrarse en el régimen diluido al régimen semidiluido, en este régimen comienza la formación de micelas alargadas, un diagrama de la formación de este tipo de micelas se muestra en la Figura No. 2.7.

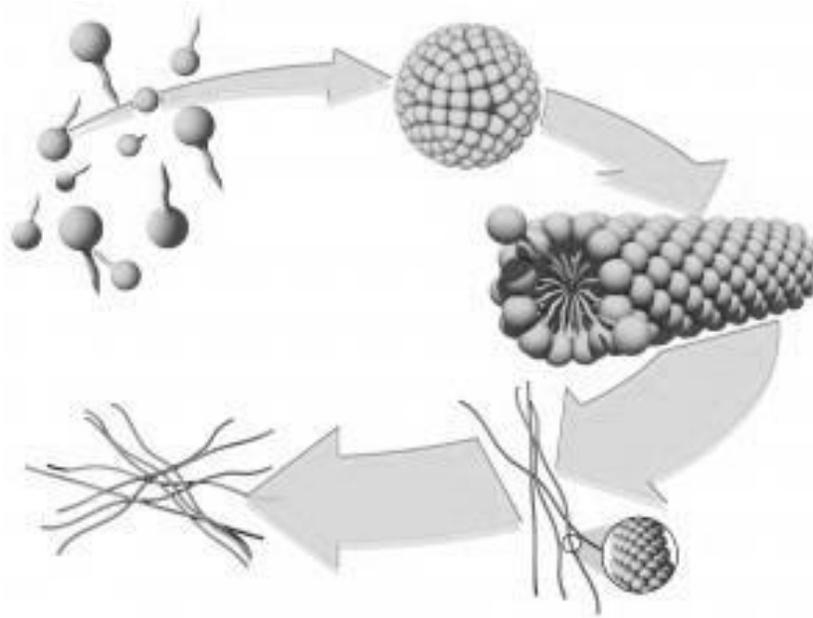


Figura No. 2.7.- Formación de agregados de los tensoactivos

2.3. Viscoelasticidad

La teoría clásica de la elasticidad considera que las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos están de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación realizada es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. Por otra parte, la teoría hidrodinámica estudia las propiedades de los líquidos viscosos para los que el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independiente de la deformación misma, esto es conforme lo dice la ley de fluidos de Newton [14]. El comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en deformaciones infinitesimales (Figura No. 8) y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton (comportamiento viscoso) (Figura No. 9). Estos estados se consideran como sistemas idealizados, ya que no siempre ocurre este comportamiento.

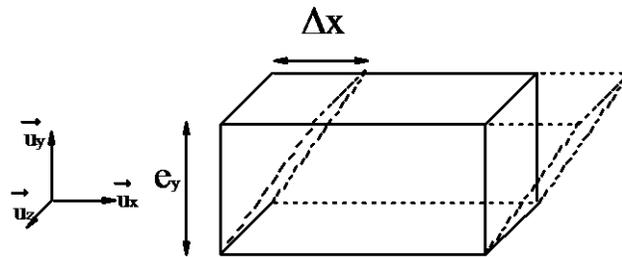


Figura No. 2.8.- Deformación de un Sólido

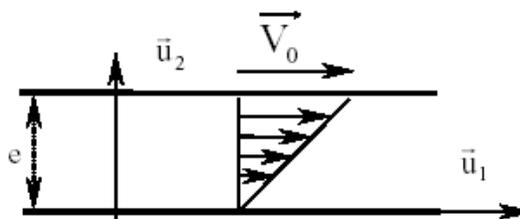


Figura No 2.9.- Flujo de un fluido

Un parámetro utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento elástico/viscoso/viscoelástico es el número de Deborah, parámetro introducido por el Dr. Reiner. Éste número se define como:

$$De = \frac{\tau}{t} \quad (2.1)$$

donde t es un tiempo característico del proceso de deformación al que se ve sometido una determinada sustancia y τ es un tiempo de relajación característico de dicha sustancia; el tiempo de relajación es infinito para un sólido de Hooke y cero para un fluido de Newton. De hecho el tiempo de relajación es del orden de 10^{-6} s para polímeros fundidos y 10^{-12} seg. para el agua.

De esta forma, clasificando el comportamiento de los materiales de acuerdo a su número de D_e se podrían distinguir 3 zonas: una a bajos número de D_e , correspondiente a un comportamiento viscoso, otra zona a números de D_e elevados, correspondiente a un

comportamiento puramente elástico y una zona intermedia correspondiente a un comportamiento viscoelástico. Sin embargo, dentro de cada zona podrían observarse diferentes comportamientos en los sólidos elásticos y en los fluidos viscosos debido a la linealidad existente entre esfuerzo/deformación y esfuerzo/velocidad de deformación.

2.4. Reología

La reología es la ciencia que estudia y describe como se deforman los cuerpos ya sean sólidos o líquidos, cuando son sometidos a fuerzas extremas. En reología existen un gran número de experimentos para caracterizar materiales estos dependen de la magnitud de la deformación que es aplicada a los materiales, estos experimentos se dividen en experimentos de reología lineal y no lineal. En los experimentos de reología lineal se mide la respuesta de los materiales a pequeñas deformaciones (viscoelasticidad lineal). Los más importantes son relajación de esfuerzos, oscilaciones sinusoidales y deformación lenta. Este tipo de experimentos proveen una gran información acerca de la estructura de los materiales, ya que la deformación aplicada es tan pequeña que no se llega a destruir la estructura que se está examinando.[15]

En los experimentos no lineales se obtienen las propiedades reológicas de los materiales a deformaciones grandes (viscosidad no lineal). Estos experimentos proveen información referente al comportamiento reológico de materiales cuando se hacen fluir ya sea por medio de esfuerzos de corte o gradientes de presión. En este caso la estructura de los materiales es destruida, y en algunos casos, se generan otras estructuras de corte. Algunos experimentos importantes son: relajación de esfuerzos después del corte, barridos de velocidad de corte, barridos de esfuerzos e interrupción del corte. La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos lineales y no lineales puede dar información valiosa del grado de estructuramiento que una sustancia posee.

2.4.1.- Modelos mecánicos de viscoelasticidad

Para poder describir la respuesta viscoelástica de los materiales en un enfoque clásico como la ley de Hooke (comportamiento elástico), se fundamenta en una analogía con la respuesta de ciertos elementos mecánicos.[16]

Los modelos mecánicos combinan un número de elementos elásticos (representados por resortes) y de elementos viscosos (representados por pistones). En el caso del resorte, la fuerza aplicada es directamente proporcional a su desplazamiento, donde la constante de proporcionalidad es la constante elástica, G . Suponiendo que la fuerza aplicada es análoga al esfuerzo (τ) y el desplazamiento es análogo a la deformación (γ), entonces el resorte es un material elástico Hookeano con una constante elástica que es el módulo de corte G_0 . Para el caso del pistón, la fuerza que actúa sobre éste es proporcional a la extensión resultante; si éstas son análogas al esfuerzo cortante y a la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$), respectivamente, entonces el pistón representa a un fluido Newtoniano. El factor de proporcionalidad en este caso es la viscosidad Newtoniana (η). [17]

2.4.1.1.- Modelo de Maxwell

Uno de los modelos más sencillos que se utilizan para estudiar la respuesta del material viscoelástico a esfuerzos o deformación, es el modelo de Maxwell. Este modelo corresponde a un arreglo de un resorte que obedece a la ley de elasticidad de Hooke ($\sigma = G\gamma$) con constante elástica G_0 como ya se describió anteriormente, y un pistón que contiene un líquido de viscosidad η que obedece a la ley de fluidos de Newton ($\eta = \sigma / \dot{\gamma}$). El arreglo del modelo es que el resorte y el pistón se encuentran en un circuito en serie, el cual se muestra en la Figura No. 2.10.[18]

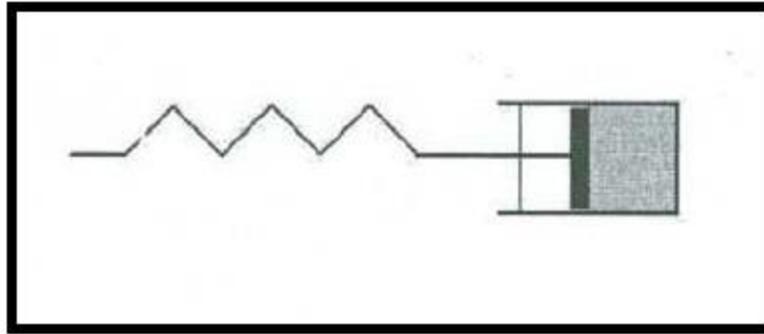


Figura No. 2.10.- Arreglo del modelo de Maxwell

Las ecuaciones constitutivas para el modelo de Maxwell son:

$$G'(\omega) = G \frac{(\omega\lambda_c)^2}{1 + (\omega\lambda_c)^2} \quad (2.4)$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega\lambda_c}{1 + (\omega\lambda_c)^2} \quad (2.5)$$

Al graficar estas ecuaciones se obtiene la respuesta teórica de los materiales en un rango de frecuencia ω (Figura No. 2.11), en donde λ es el tiempo de relajación único, y es el punto en donde $G'(\omega) = G''(\omega)$, del punto $\omega\lambda = 1$ hacia la derecha se le asocia un comportamiento macroscópico al material y hacia la izquierda el comportamiento asociado es microscópico.

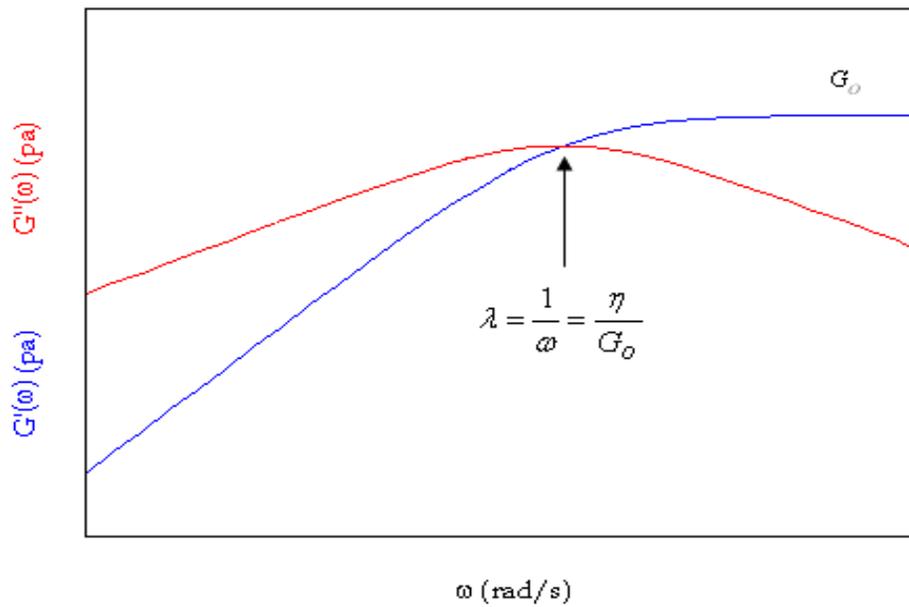


Figura No. 2.11.- Respuesta del modelo de maxwell a un intervalo de frecuencia

2.4.1.2.- Modelo de Hess

Otro modelo que predice el comportamiento viscoelástico de soluciones de tensoactivos a altas frecuencias es el modelo de Hess. Este modelo predice el *plateau* en G' y la dependencia de G'' en frecuencias con pendientes de uno en la región de tiempos menores que el tiempo característico t . La expresión para el módulo dinámico es:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{(1 + \omega^2 \lambda^2)} + G_\infty \omega \quad \text{y} \quad G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \lambda}{(1 + \omega^2 \lambda^2)}, \quad (2.6)$$

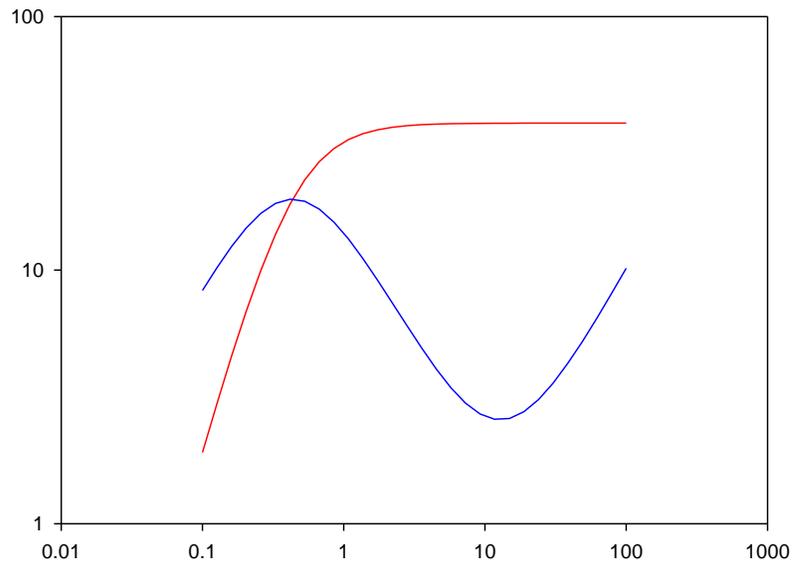


Figura No. 12.- Respuesta del modelo de Hess en un rango de frecuencia

En la Figura No. 2.12 se presenta la gráfica correspondiente al modelo de Hess, en esta gráfica, la línea roja corresponde al módulo elástico, mientras que la línea azul al modulo viscoso.

CAPÍTULO 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describirá la metodología que se utilizó para la realización de este trabajo así como también las técnicas experimentales y equipos de laboratorio utilizados en esta tesis. Primero comenzaremos viendo como fue la preparación de las muestras, se describirá el proceso por el cual pasaron las muestras para que puedan medirse en el equipo experimental, y por último se darán los detalles técnicos de los equipos utilizados en las mediciones de las muestras.

3.1. CTAB (Bromuro de hexacetiltrimetilamonio)

El CTAB es un tensoactivo catiónico, tiene la capacidad de formar micelas alargadas, por lo que en soluciones diluidas y semi-diluidas exhibe diferentes comportamientos reológicos. En estos sistemas se espera que la adición de sales, debido a la presencia de contra iones, modifique la distribución de tamaños micelares y por consiguiente se modificará el espectro de tiempos de relajación. Soluciones de micelas tipo polímero exhiben una distribución amplia de tamaños micelares, pero debido al proceso de rompimiento y recombinación de las micelas estos sistemas exhiben una distribución estrecha con tiempos característicos en el régimen de rompimiento de micelas rápido.[19]

La molécula del CTAB es una cadena hidrocarbonada de 14 miembros unida a un Nitrogeno, el cual a su vez se encuentra unido a 3 metilos, el esquema de la estructura del CTAB se ilustra en la Figura No. 3.1

Por otro lado, las fuertes interacciones electrostáticas e hidrófobas entre polielectrolitos y micelas con cargas opuestas originan la aparición de una gran variedad de comportamiento reológicos. Este tipo de sistemas pueden ser utilizados como sistema modelo para entender el comportamiento viscoelástico en sistemas biológicos inmersos en flujo, y sobre todo en sistemas donde directamente se encuentran polielectrolitos naturales, tales como el DNA, interactuando con tensoactivos naturales tales como las lecitinas.

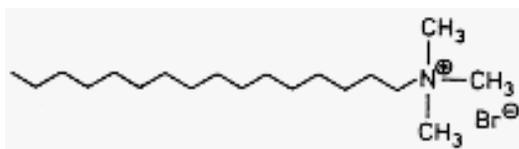


Figura No. 3.1.- Estructura química del CTAB

3.2. Nanotubos de Carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima [4], quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito.

Los nanotubos de carbono están formados por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando cilindros de carbono nanométricos con una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad.

Algunas de las aplicaciones que tienen los nanotubos de carbono son: los materiales compuestos reforzados con nanotubos, las pantallas planas que utilizan los nanotubos como emisores de campo, los sensores biológicos y químicos para detectar sustancias contaminantes, la administración de fármacos o las pilas de combustible. En general, sectores como electrónica, materiales, sensores, biotecnología, química, energía, mecánica, instrumentación científica y fotónica podrían verse favorecidos por la introducción de nanotubos de carbono en muchos de sus productos.[20]

Los nanotubos de carbono se clasifican de acuerdo al número de capas como:

Nanotubos de capa múltiple (MWNT por sus siglas en Ingles).- Son aquellos formados por capas concéntricas de forma cilíndrica, y estas capas están separadas entre sí por una distancia correspondiente a la distancia interplanar del grafito. Una imagen de un nanotubo de carbono multicapa se encuentra en la figura No. 3.2.

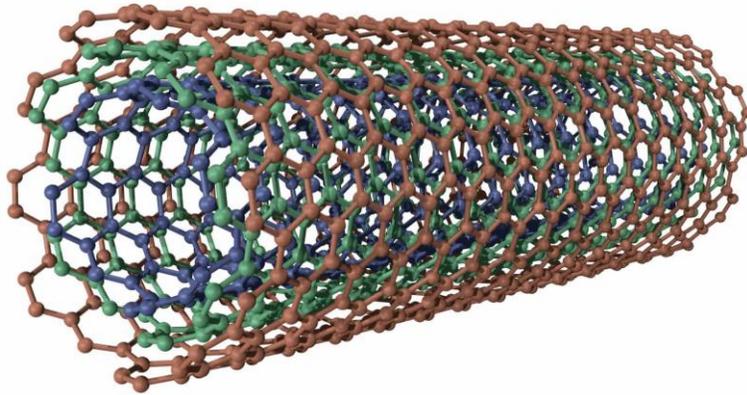


Figura No. 3.2.- Estructura de un Nanotubo de Multicapa (MWNT) (Fuente: www.pond5.com/stock-footage/22564990/rotating-isolated-multi-walled-carbon-nanotube.html)

Nanotubos de capa única (SWNT por sus siglas en Inglés).- Son los que se describen como una capa bidimensional de grafito enrollada, con la forma de cilindro con radios nanometricos, como se muestra en la Figura No. 3.3

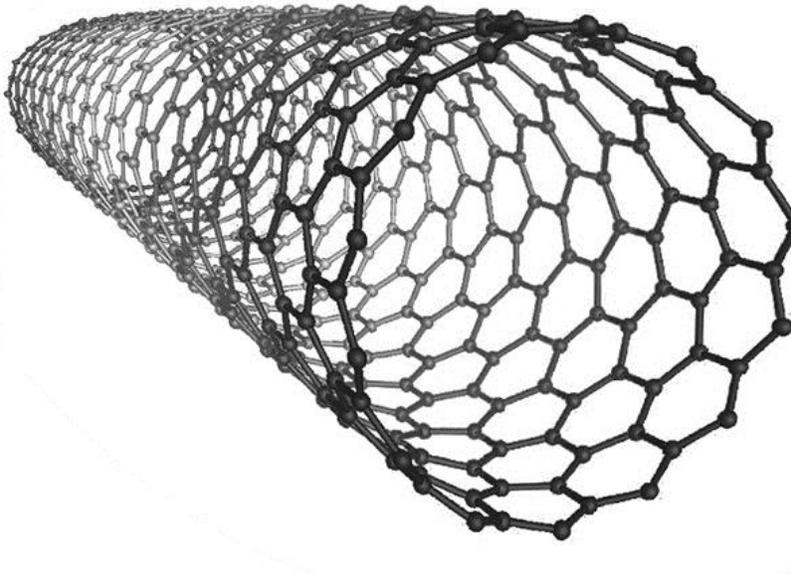


Figura No. 3.3.- Estructura de un Nanotubo de capa única (SWNT) (Fuente: <http://cargocollective.com/sergidiseo/Grafeno>)

3.3 Materiales utilizados y Preparación de Muestras

Los reactivos utilizados en este trabajo son el surfactante Bromuro de hexacetiltrimetilamonio (CTAB), el Salicilato de Sodio (NaSal), los dos son de la marca Sigma-Aldrich con una pureza de 99% y 98% respectivamente. El agua utilizada para la realización de las muestras fue de calidad ultrapura proveída por un sistema Milli-Q ultrapure presentando una conductividad eléctrica de $18.2 \text{ M}\Omega / \text{cm}$. Los nanotubos de carbono utilizados en este trabajo son de la marca Sigma-Aldrich, multicapa con una base de carbón mayor al 90% con un diámetro de 110-170 nm y un largo de 5-9 μm .

Para este trabajo el proceso de preparación de muestras fue en dos partes, debido a que en la primera parte se pretende ver el comportamiento de la viscosidad de las muestras de CTAB a diferentes concentraciones de NaSal y con cambios de temperatura, en la segunda parte del trabajo se observará el comportamiento de la viscosidad al agregarle CNT a diferentes concentraciones.

En la primera parte del trabajo, las muestras fueron preparadas a una concentración de surfactante (CTAB) constante de 100 mM. La concentración de salicilato de Sodio (NaSal) se varió en intervalos de 5mM desde 30 a 70 mM.

El proceso de preparación de las muestras fue el considerar un volumen final fijo para cada muestra, se procedió a realizar cálculos para obtener la cantidad de reactivo que se tenía que pesar utilizando la molaridad deseada, el volumen final y los pesos moleculares de los reactivos.

Primero se pesó el peso calculado de surfactante (CTAB) utilizando una Balanza Adventurer Pro, antes de comenzar a pesar, se colocó el frasco de vidrio en el cual se preparará la muestra en la balanza y se taro su peso para así pesar solo la cantidad de surfactante. Ya pesada la cantidad de surfactante se procedió a pesar el agua necesaria para alcanzar el volumen deseado a la molaridad deseada, para pesar el agua se utilizó el mismo recipiente que tenía el CTAB y fue tarado para pesar solo la cantidad de agua vertida, para echar el agua se utilizó una pipeta tarada a 5 ml ya que se pesó la cantidad de agua

necesaria se taró la balanza para poder agregar en el recipiente la cantidad requerida de sal (NaSal).

Ya preparada la muestra es colocada en un recipiente con recirculación de agua a una temperatura de 35°C por aproximadamente 48 horas para que la muestra se homogenice.

En la primera parte del trabajo las muestras que se realizaron y las cantidades de reactivos que se pesaron fueron las correspondientes con la tabla

Muestra	Volumen (ml)	CTAB (mM)	CTAB (gr)	NaSal (mM)	NaSal (gr)	Agua (gr)
1	15	100	0.5468	30	0.0694	14.4533
2	15	100	0.5468	35	0.081	14.4533
3	15	100	0.5468	40	0.0926	14.4533
4	15	100	0.5468	45	0.1041	14.4533
5	15	100	0.5468	50	0.1157	14.4533
6	15	100	0.5468	55	0.1273	14.4533
7	15	100	0.5468	60	0.1388	14.4533
8	15	100	0.5468	65	0.1504	14.4533
9	15	100	0.5468	70	0.162	14.4533

Tabla No. 2.- Relación de muestras de (CTAB/NaSal)

Para la segunda parte del trabajo se tomaron las concentraciones de CTAB 0.1M/NaSal 0.04M y CTAB 0.1M/NaSal 0.05M como una base para observar el comportamiento viscoelástico de las muestras al agregarle Nanotubos de Carbono (CNT).

Para la preparación de estas muestras fue el procedimiento parecido primero pesábamos el surfactante (CTAB), seguido de los Nanotubos de Carbono (CNT) para continuar pesando el agua y terminando con la sal (NaSal), el procedimiento para pesar

estos reactivos fue el mismo que se llevó a cabo para pesar los reactivos de la primera parte del trabajo.

De igual manera las muestras fueron colocadas en un recipiente con recirculación de agua a una temperatura de 35°C por aproximadamente 48 horas para que la muestra se homogenice. Las muestras realizadas en esta segunda parte así como las cantidades de reactivos utilizadas están en la tabla 3..

Muestra	Volumen (ml)	CTAB (mM)	CTAB (gr)	NaSal (mM)	NaSal (gr)	Agua (gr)	CNT (%W)	CNT (gr)
10	15	100	0.5468	40	0.0926	14.4533	0.001	0.0002
11	15	100	0.5468	40	0.0926	14.4533	0.003	0.0005
12	15	100	0.5468	40	0.0926	14.4533	0.005	0.0008
13	15	100	0.5468	40	0.0926	14.4533	0.007	0.0011
14	15	100	0.5468	40	0.0926	14.4533	0.01	0.0015
15	15	100	0.5468	50	0.1157	14.4533	0.001	0.0002
16	15	100	0.5468	50	0.1157	14.4533	0.003	0.0005
17	15	100	0.5468	50	0.1157	14.4533	0.005	0.0008
18	15	100	0.5468	50	0.1157	14.4533	0.007	0.0011

Tabla No. 3.- Relación de Muestras de (CTAB/NaSal/CNT)

3.4 Equipo de medición

Las mediciones de reología lineal oscilatoria fueron llevadas a cabo mediante un reómetro MCR 300 de la marca Anton Paar, el cual fue utilizado en el modo de deformación controlada, con una celda cono – plato de 50 mm de diámetro y con un ángulo $\alpha = 0.98^\circ$, acoplado a este reómetro se encuentra un sistema Peltier (TEK150P-C) que

funciona como control de temperatura con una precisión de 0.1°C , en la figura No. 3.4 se muestra la fotografía del reómetro utilizado para hacer las mediciones



Figura No. 3.4.- Reómetro utilizado para hacer las mediciones

La geometría utilizada en el reómetro, como se dijo anteriormente, es cono-plato, aquí la muestra es colocada entre el peltier y el cono, la muestra debe de quedar justamente en el límite de la geometría, en la figura No. 3.5 se muestra la fotografía de la geometria cono-plato, en ella se encuentra el cono, que es el que aplica la deformación sobre la muestra.



Figura No.3.5.- Geometría Utilizada en el Reómetro para realizar las mediciones

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En éste capítulo se reportan las mediciones reológicas lineales de los sistemas CTAB/NaSal/H₂O, y CTAB/NaSal/CNT/H₂O mostrando sus correspondientes comportamientos en función de la concentración de NaSal, concentración de nanotubos multiparedes de carbono (CNT) y temperatura, para concentraciones constantes del tensoactivo CTAB. Las disoluciones analizadas corresponden a concentraciones de NaSal donde se forman micelas alargadas tipo gusano, las cuales son las que ofrecen el mayor interés reológico. Así como también sistemas de micelas alargadas tipo gusano y nanotubos de carbono multiparedes. Es decir, se estudiará a través de los comportamientos

viscoelásticos oscilatorios en el régimen de deformación lineal, las interacciones entre ver micelas en régimen de concentraciones semidiluido y nanotubos de carbono. Para ello se dividirá este capítulo en dos grandes apartados, en la primera parte se describen los resultados de mediciones reológicas oscilatorias lineales de micelas alargadas de tipo gusano, mientras que en la segunda parte se presentan los resultados de micelas alargadas y nanotubos de carbono. Y finalizando con análisis de energía de activación y comportamientos universales en ambos sistemas a medida que se modifican las concentración de NaSal y CNT.

En la sección 4.1 se presentan los barridos de deformación a frecuencia constante (1.0rad/s) a diferentes concentraciones de NaSal y temperaturas para valores constantes de CTAB. En la sección 4.2 se hace un estudio del comportamiento viscoelástico lineal de una disolución micelar de CTAB/NaSal a una concentración de 100mM/150mM en función de la frecuencia, con el objetivo de determinar los comportamientos reológicos oscilatorios típicos que rigen los diferentes sistemas estudiados en este trabajo. En la sección 4.3 se lleva a cabo un estudio en función de la temperatura del sistema CTAB/NaSal/H₂O con el objeto de obtener los comportamientos reológicos oscilatorios lineales y determinar los parámetros que los determinan. Mientras en la sección 4.4 se hace un estudio del efecto de la concentración de NaSal en disolución acuosa a temperatura controlada. La siguiente sección 4.5 se presenta el comportamiento viscoelástico del sistema CTAB/NaSal/CNT. Y finalmente en la sección 4.6 se hace el estudio del efecto de CNT multipared en el sistema de micelas alargadas tipo gusano.

4.1. Barrido de deformación

Se reporta el módulo elástico (G') en función de la deformación de las disoluciones de CTAB a diferentes temperaturas manteniendo la concentración constante de NaSal. En la figura No. 4.1 se reporta G' obtenidos al aplicar un barrido de deformación para la muestra de 170 mM de NaSal y 100 mM de CTAB medido a las temperaturas de 25, 30, 35 y 40 °C. Se observa una amplia zona elástica lineal, donde G' es independiente con la deformación, para todas las disoluciones con deformaciones de 0.2 y hasta 35 % en el rango de temperaturas de 25 a 40°C. Por otra parte se puede observar en la figura No. 17

las zonas viscoelásticas lineales disminuyen a medida que la temperatura del medio se incrementa, pasando de 100Pa, para el caso de la temperatura de 25°C, a 12Pa para una temperatura de 40°C. Esto es, el módulo elástico depende de la temperatura del medio, (G_0). Esto es, al incrementarse la temperatura del sistema, el tamaño de las micelas cilíndricas disminuye y concomitante ocurre una disminución del módulo elástico G' , Esto se explicará detalladamente más adelante en términos de la ecuación de Arrhenius.

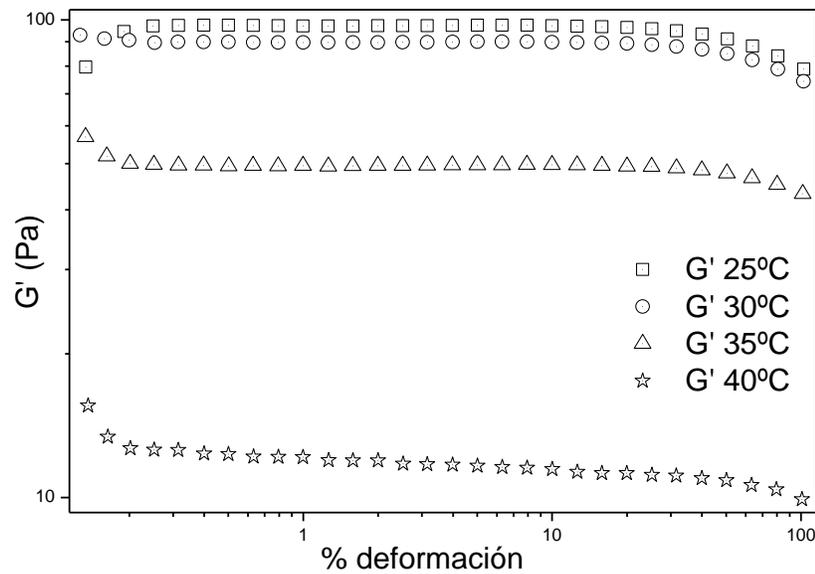


Figura No. 4.1. Módulo elástico (G') en función de la deformación para disoluciones de CTAB a 100 mM y 170 mM de NaSal, medidos a 25, 30, 35 y 40 °C.

4.2. Barrido de frecuencias

Se realizaron barridos de frecuencia para analizar la respuesta elástica (G') y viscosa (G'') a diferentes tiempos de deformación oscilatorias (frecuencia). Primero se reportan los módulos G' y G'' en función de la frecuencia permitiendo el seguimiento de los cambios estructurales que se llevan a cabo en las disoluciones acuosas de CTAB y NaSal. Todas las mediciones en frecuencia fueron llevadas a cabo en el régimen de 0.1 a 100.0 rad/s y el régimen lineal oscilatorio (ver subsección 4.1). En la figura No. 4.2 se muestra los módulos viscoelásticos representativos de micelas alargadas tipo gusano de un sistema de CTAB igual a 100mM y NaSal igual a 150mM a una temperatura constante de

25°C. El rango de frecuencias se extendió con fines ilustrativos de los ajustes que las ecuaciones de Maxwell y Hess (líneas continuas). Como se puede observar en la figura No. 18 se tienen 3 zonas representativas de los distintos comportamientos viscoelásticos de las micelas alargadas. A frecuencias bajas ($0.1 \text{ rad/s} \leq \omega < 1.75 \text{ rad/s}$), en la región terminal, se observa las pendientes características de un comportamiento viscoelástico de tipo Maxwell, en donde los módulos presentan pendientes (en log-log) 1 y 2, para el módulo viscoso y elástico respectivamente. Mientras en la zona de transición se extiende de ($29.5 \text{ rad/s} > \omega > 1.75 \text{ rad/s}$). Por encima de 29.5 rad/s se extiende el comportamiento viscoelástico de correspondiente a los modos de respiración, modos normales de vibración de la cadena de polímero viviente. En esta zona los modelos de Rouse y de Zimm pueden ser aplicados (son modelos microscópicos que pueden ser descritos en términos de vibraciones de masas puntuales o masas finitas, respectivamente, unidos por resortes de constante elástica constante y sin masa). Este efecto puede ser observado en la desviación que siguen los reogramas de los diferentes sistemas de micelas alargadas tipo gusano a diferentes temperaturas y/o concentraciones. Un aumento en los módulos viscoelásticos es observado. Las zonas de relajación y de transición son delimitadas por la frecuencia crítica, en donde en este caso partículas presenta un valor de 1.75rad/s ($\omega\lambda = 1$).

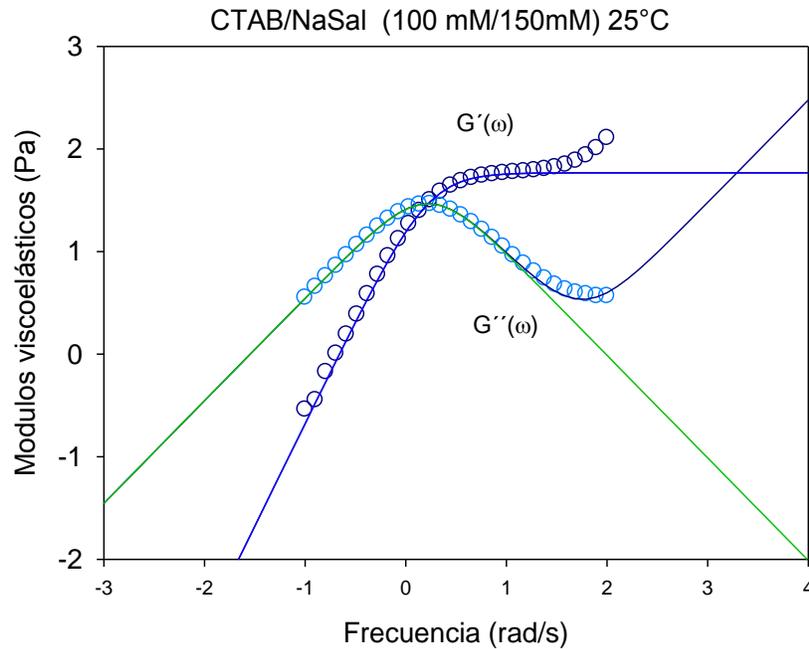


Figura No. 4.2. Módulo elástico (G') en función de la frecuencia para disoluciones de de CTAB a 100 mM y 150 mM de NaSal, medidos a 25 °C, el régimen lineal oscilatorio.

4.3. Efecto de la Temperatura

Mediciones de viscoelasticidad lineal oscilatoria en función de la frecuencia ($0.1s^{-1} \leq \omega \leq 100 s^{-1}$) de disoluciones acuosas de CTAB/NaSal a una concentración de 100mM/ 60mM y a temperatura controlada (25°C) son mostradas en la figura No. 4.3 como un ejemplo característico de estos sistemas. Cabe mencionar que por encima de 40°C no se realizaron mediciones para evitar la evaporación excesiva del disolvente, mientras que por debajo de 25°C fueron restringidas debido a la temperatura de Krafft (temperatura de cristalización del tensoactivo). En todo este trabajo de tesis la concentración de CTAB fue mantenida constante (100mM) en todas las disoluciones micelares que se realizaron en este trabajo, mientras que las mediciones viscoelásticas son obtenidas utilizando reología oscilatoria, con una deformación en el régimen lineal. A frecuencias altas G' presenta una dependencia lineal con ω en una representación log-log. Esto implica que el sistema muestra un tiempo de relajación rápido al mismo tiempo que un comportamiento elástico predominante. Por otra parte a regiones intermedias, G' presenta un valor de plateau

constante, G_0 , que presenta una dependencia con la concentración de NaSal, ϕ_{NaSal} , y temperatura, mientras G'' disminuye a medida que ω aumenta, manteniendo una pendiente de -1, es decir, $G''(\omega) \propto \omega^{-1}$. En la región terminal de relajación delimitada para valores de frecuencias inferiores al cruce de los módulos, $G'(\omega) = G''(\omega)$ valor de G' es proporcional a ω^2 , mientras que el módulo viscoso es proporcional a ω . En esta región los sistemas muestran un comportamiento viscoso. Las transiciones de región terminal a región intermedia y de región intermedia a región de altas frecuencias se realizan de una manera suave, es decir no aparece un tiempo único de relajación, por lo que puede asociarse a un espectro de tiempos de relajaciones.

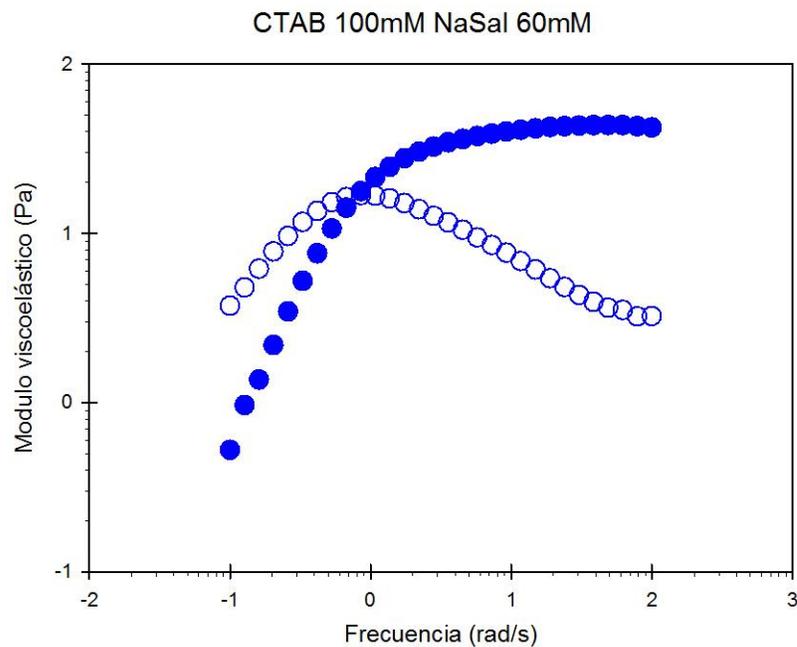


Figura No. 4.3. Módulos viscoelásticos en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y 60 mM de NaSal, a temperatura constante 40 °C, el régimen lineal oscilatorio.

Las líneas continuas que aparecen en la figura No. 4.4 son el resultado de utilizar el modelo de Hess, siendo los módulos viscoelásticos descritos por:

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

En la figura No. 4.4, podemos observar el modulo elástico (G') y el modulo viscoso (G'') a deformación controlada, de la muestra de CTAB 100 mM/ NaSal 150 mM.

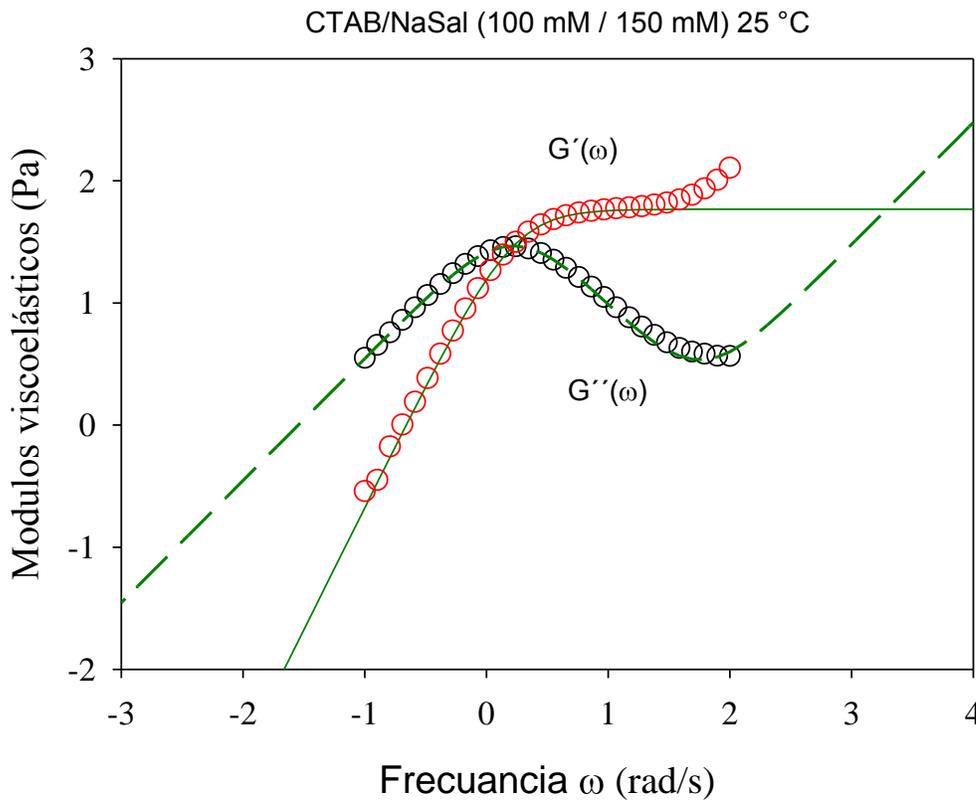


Figura 4.4.- Módulos Viscoelásticos de una muestra de CTAB/NaSal (100 mM/150 mM) aplicando el modelo de Hess

En la Figura No. 4.5 se observa la frecuencia de cruce, es decir $G'(\omega) = G''(\omega)$, es inferior a 0.1 rad/s bien que no se puede obtener directamente del experimento el valor exacto, si se puede extrapolar a valores pequeños, esto implica que el tiempo de relajación, $\omega\lambda = 1$ a una temperatura de 25°C sea mayor a 10.0 seg. Por otra parte, observamos en la figura No. 4.3 a una temperatura de 40°C la frecuencia de cruce es de 18.78 rad/s, es decir

el tiempo de relajación terminal de la disolución acuosa de CTAB/NaSal es 0.053s. Esto implica que a medida que la temperatura aumenta en el sistema, el tiempo de relajación disminuye, esto es, la estructura interna del sistema cambia, suponiendo una disminución de las longitudes de las micelas de tipo gusano. Si nos apoyamos en las teorías de tensoactivos, aquí si podemos ver un cruce entre G' y G'' , esto es, al aumentar la temperatura de medición el sistema presenta cambios en su estructura y los tiempos de relajación son cada vez más pequeños. Esto es, las estructuras micelares se hacen cada vez más pequeñas a medida que la temperatura aumenta. Como se pueden apreciar las curvas del módulo elástico, en la figura No. 4.5 el valor de plateau, G_0 , del sistema de micelas alargadas tipo gusano, se mantiene constante, Mientras que los puntos de cambios de pendiente se desplazan hacia valores cada vez más grandes en frecuencia. Al mismo tiempo que los valores en la zona de respiración, se desplazan a valores más grandes.

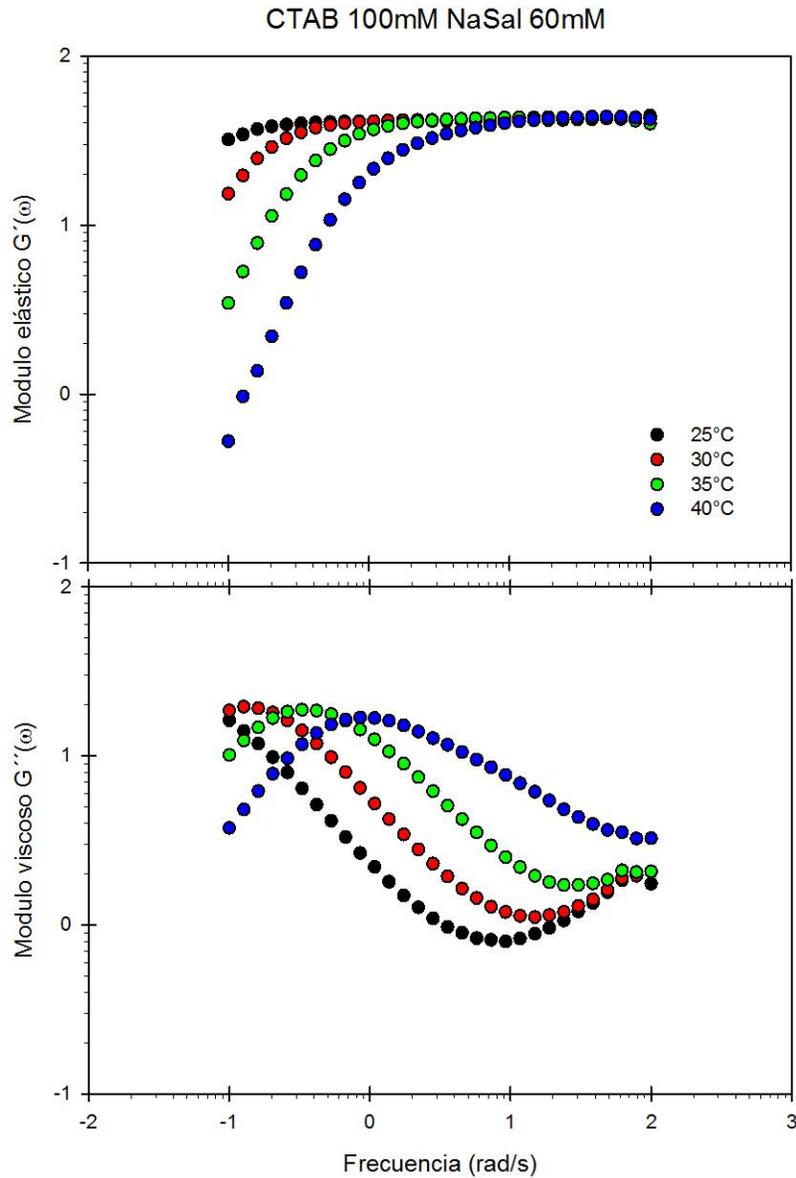


Figura No. 4.5. Módulo elástico (G') en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y 60 mM de NaSal, medidos a 25 °C, el régimen lineal oscilatorio.

Analizando estos hechos en términos de un modelo mecanicista, se tienen que las propiedades viscoelásticas de los sistemas de tensoactivos pueden ser regidos por $\eta_0 = G_0 \cdot \lambda$, y dadas las observaciones anteriores de la figura No. 4.5, se tiene que el tiempo de relajación es el parámetro fisicoquímico que más efectos presentan tanto a los cambios de temperatura del medio, como los efectos de concentración de NaSal. Así mismo se

puede observar que el módulo viscoso es que también presenta mayores efectos en su comportamiento. Alejándose con mayor facilidad de un comportamiento viscoelástico simple, como viene a ser el modelo de Maxwell o de Hess según sea.

4.4.- Efecto de la concentración de NaSal

La figura No. 4.6 muestra los módulos viscoelásticos a temperatura constante de 25°C, en función de barridos de frecuencia (0.1 a 100 rad/s) para diferentes concentraciones de NaSal. Como se puede apreciar en las diferentes gráficas de la figura No. 4.6, los comportamientos viscoelásticos son muy complejos, lo que ocasiona que sea muy difícil el obtener una imagen completa del sistema, a pesar de los innumerables estudios reológicos que se encuentran en la literatura científica.

Las mediciones de los módulos elásticos, tiempos de relajación terminal, y viscosidades estáticas, en función de la concentración de NaSal son presentados en la figura No. 4.7. Se pueden apreciar en las curvas de los módulos elásticos, que no son muy sensibles los valores a las diferentes temperaturas del medio. Mientras que los tiempos de relajación terminal si lo son, y son muy sensibles. Como se puede apreciar, la viscosidad estática presenta 5 zonas correspondientes a igual número de estructuras micelares típicas. Hay que destacar que a concentraciones bajas de NaSal no se pueden hacer mediciones de viscoelasticidad lineal oscilatoria debido a la poca sensibilidad que presenta la geometría de la celda de medición. Sin embargo es una que presenta por si sola comportamientos viscoelásticos muy complejos y se le han consagrado innumerables estudios, debido principalmente que presentan reo espesamiento y reo endurecimiento en función de la razón de corte a bajas concentraciones.

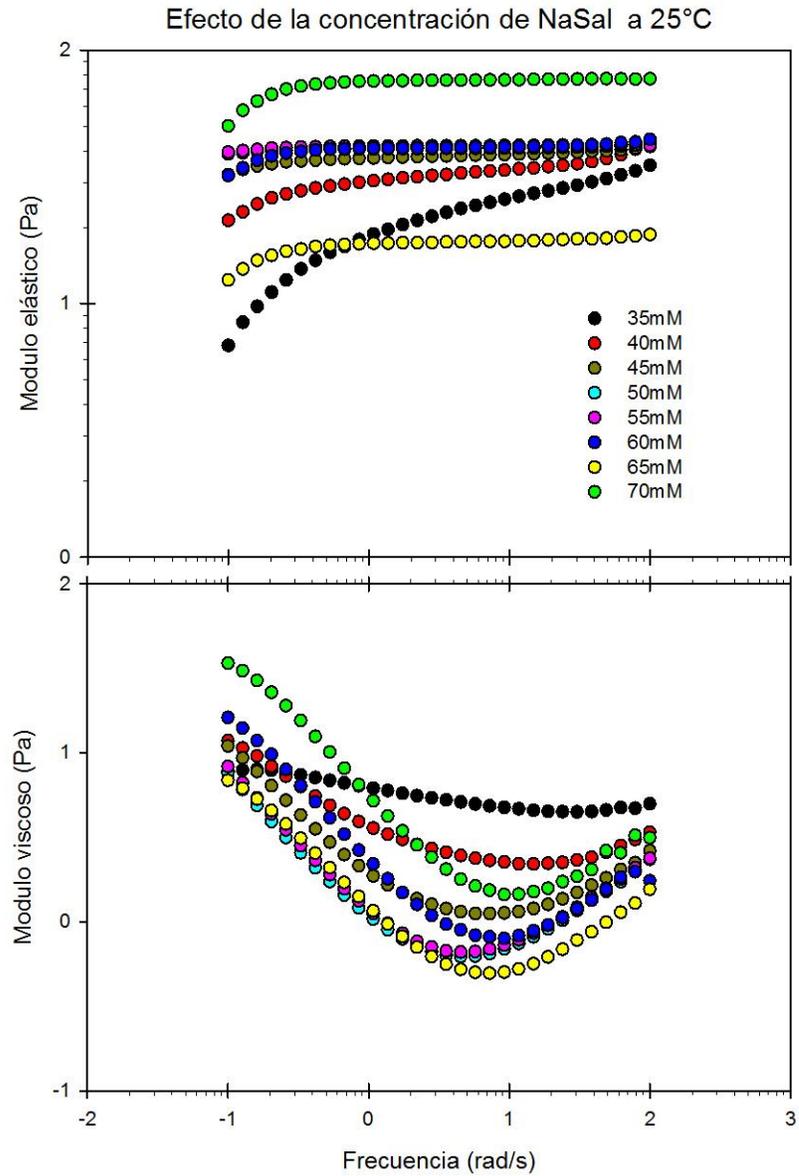


Figura No. 4.6. Módulo viscoelásticos (G' y G'') en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y haciendo varias la concentración de NaSal, medidos a 25 °C, el régimen lineal oscilatorio.

Esta zona se caracteriza por estructuras micelares de tipo bastón que no se tocan, en flujo para valores críticos de razones de corte las micelas crecen y forman una red tridimensional que propicia el aumento de la longitud y de la viscosidad de corte. Continuando con la descripción de las gráficas de la figura 4.6 Las zonas que se presentan

en la figura No. 4.7 se caracterizan por un crecimiento de la longitud lineal de las micelas alargadas al incrementar la concentración de NaSal en disolución. Esta zona se extiende hasta concentraciones en las cuales los valores son tales que las micelas de tipo gusano se entrelazan. La concentración crítica de NaSal en donde el valor máximo de viscosidad estática es aproximadamente 60mM. En la siguiente zona, se puede observar una disminución de la viscosidad estática, debido principalmente a la aparición de estructuras laterales al esqueleto de la estructura principal de las micelas alargadas, estructuras de tipo dedo. En esta zona se tiene que las protuberancias o dedos se desplazan sobre el esqueleto principal de la micela, lo que ocasiona una disminución de la viscosidad estática, y a medida que aumenta la concentración de NaSal se incrementa la cantidad de protuberancias. Esta zona se ve delimitada por el hecho de que las micelas empiezan a soldarse a medida que aumenta la concentración de NaSal y es por consecuencia que la viscosidad aumenta de nuevo, teniéndose un aumento muy marcado. La zona se delimita al soldarse todas las estructuras y forman una red física tridimensional con un alto valor de energía de activación para que se desolden las micelas de la red. Esta red es similar a un gel químico excepto por que pueden romperse las uniones pero con tiempos de relajación muy lentos. La última zona se caracteriza por presentar ser modelado como redes con uniones fantasmas, en donde puede las estructuras filiformes aparecer enfrente de una estructura y posteriormente desaparecen, al estar en contacto dos o más geles, es decir, son geles fantasmas. Esta zona es muy difícil de entender por lo que son únicamente este tipo de modelos incipientes modelaciones teóricas que se han llevado a cabo.

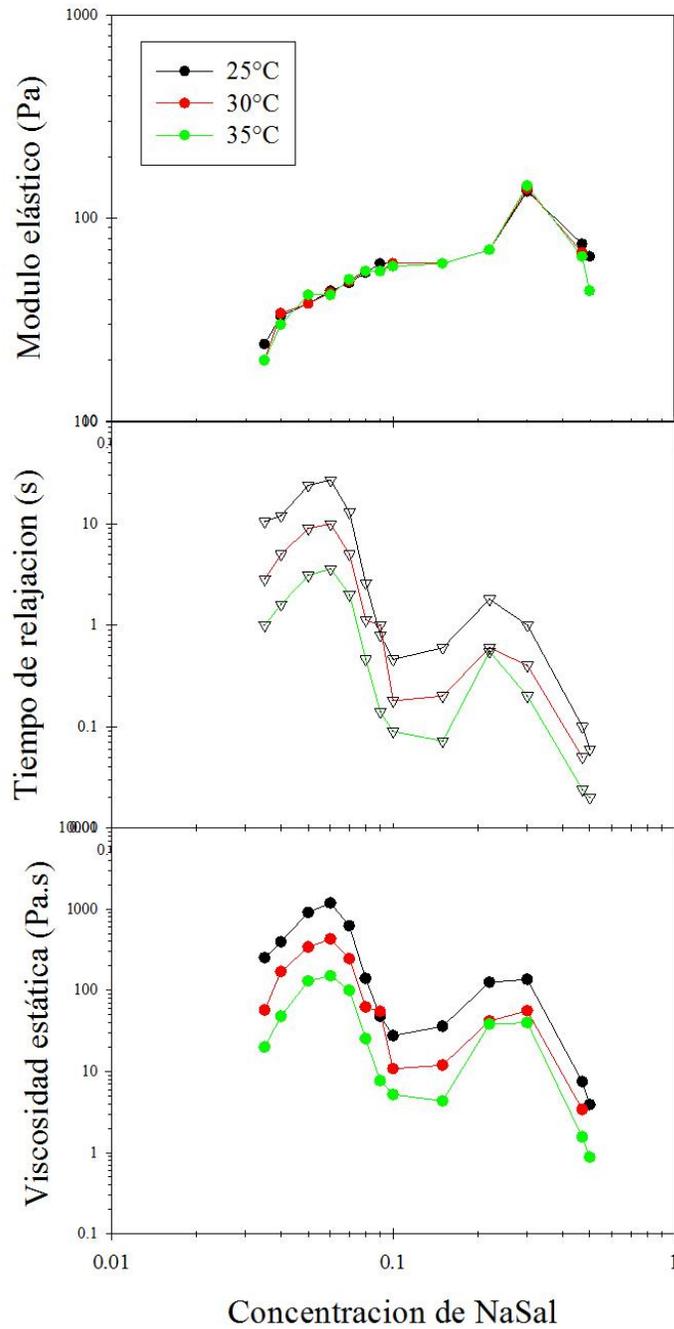


Figura No. 4.7. Módulo G_0 , tiempo de relajación λ y viscosidad estática para diferentes concentraciones de NaSal y temperaturas controladas 25, 30 y 35°C respectivamente y un valor de CTAB constante.

4.5.- Comportamiento viscoelástico del sistema CTAB/NaSal/CNT.

La figura No.4.8 presenta los módulos viscoelásticos (G' y G'') en función de la frecuencia para disoluciones de CTAB a 100 mM y 40 mM de NaSal para varias concentraciones de CNT, a un valor constante de temperatura 25 °C, el régimen lineal oscilatorio. Los reogramas presentan comportamientos similares a los sistemas sin CNT, aunque un poco más complicado, al incrementar la concentración de CNT en disolución. En la figura se observan las líneas continuas correspondientes a los modelos de Maxwell (línea amarilla) y Hess (línea roja), respectivamente.

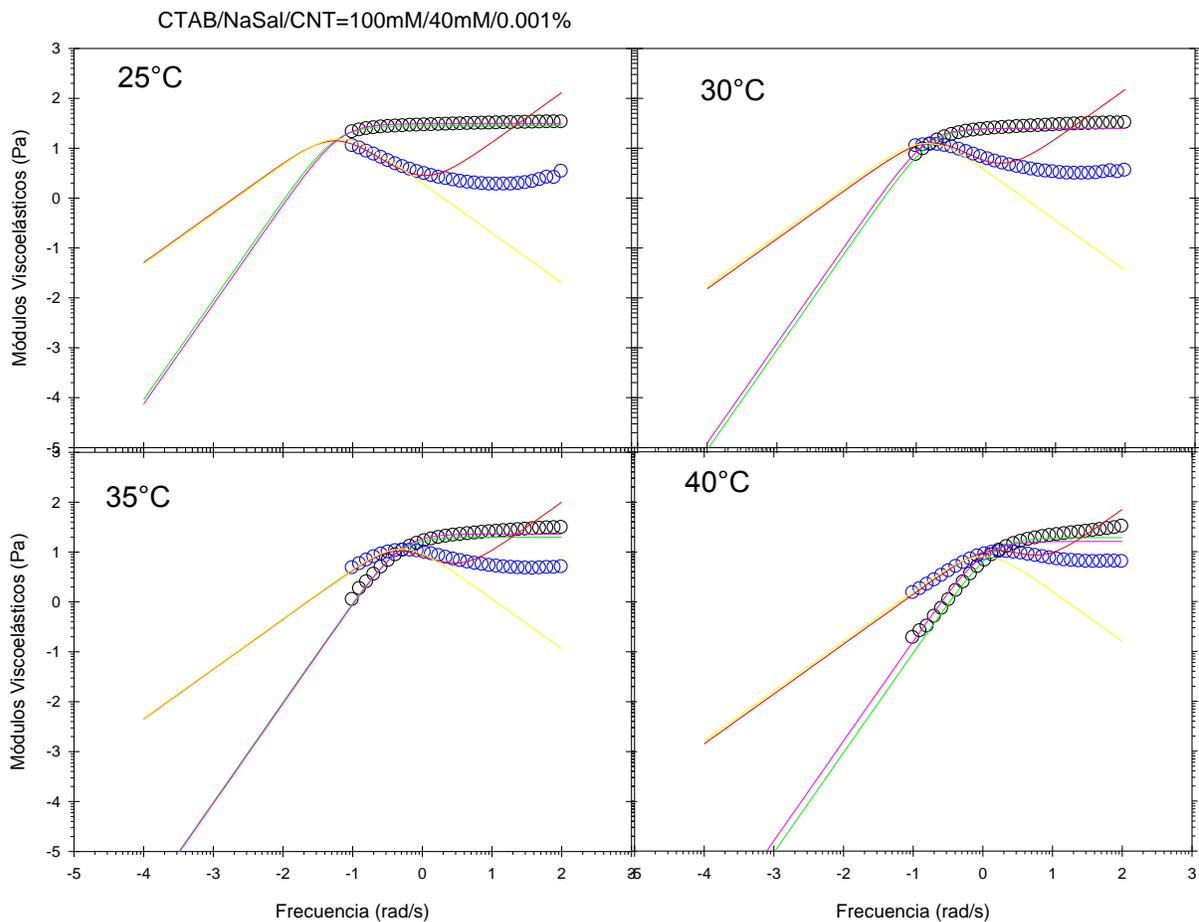


Figura no. 4.8. Módulos viscoelásticos de CTAB 100mM NaSal 40mM y una concentración de CNT de 0.001% p/p, para diferentes temperaturas controladas 25, 30 y 35°C respectivamente y un valor de CTAB constante.

Al igual que en el caso de micelas alargadas de tensoactivo que se presentan en secciones anteriores de este trabajo, se tiene que al aumentar la temperatura del sistema el valor de los tiempos de relajación se desplazan hacia valores más pequeños, es decir valores de frecuencias mayores. Asimismo el valor del modulo elástico para este sistema en particular no se ve afectado, sin embargo la zona intermedia se reduce, haciendo que los tiempos de relajación de tipo de respiración se extienda a valores más grandes.

4.6.- Efecto de la concentración de CNT

Al aumentar la concentración de CNT multipared en el sistema de CTAB/NaSal en disolución acuosa a una concentración de 100mM/40mM se tiene que el comportamiento es muy complejo y presenta una dependencia de muy fuerte. Se pueden observar tanto en la viscosidad estática (figura No. 4.9), tiempo de relajación terminal y módulo elástico (figura No. 4.10), 3 zonas con comportamientos similares. Cabe señalar que son resultados preliminares en donde resta hacer un estudio de espectroscopias FTIR, Raman y de microscopias electrónicas para poder determinar la correlación entre el comportamiento viscoelástico tanto con los modos normales de vibración y la modificación de la estructura micelar y su interacción con nanotubos multiparedes. Estos últimos presentan un momento dipolar temporal inducidos por el medio micelar en donde se encuentran inmersos. Esto hace que el comportamiento viscoelástico se vea modificado a medida que se incrementa la concentración de CNT.

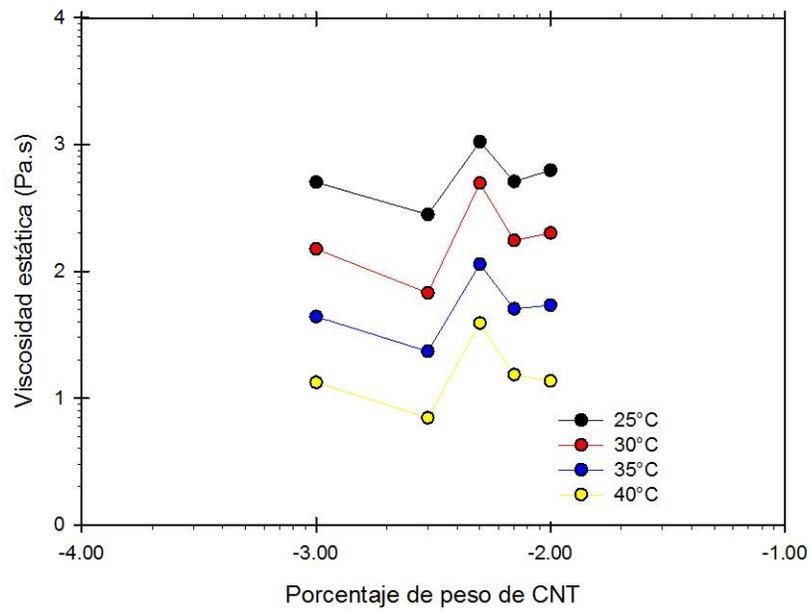


Figura No. 4.9. Viscosidad estática en función de la concentración de CNT multiparedes a temperatura controlada (25, 30, 35 y 40°C) de un sistema micelar de CTAB 100mM NaSal 40mM.

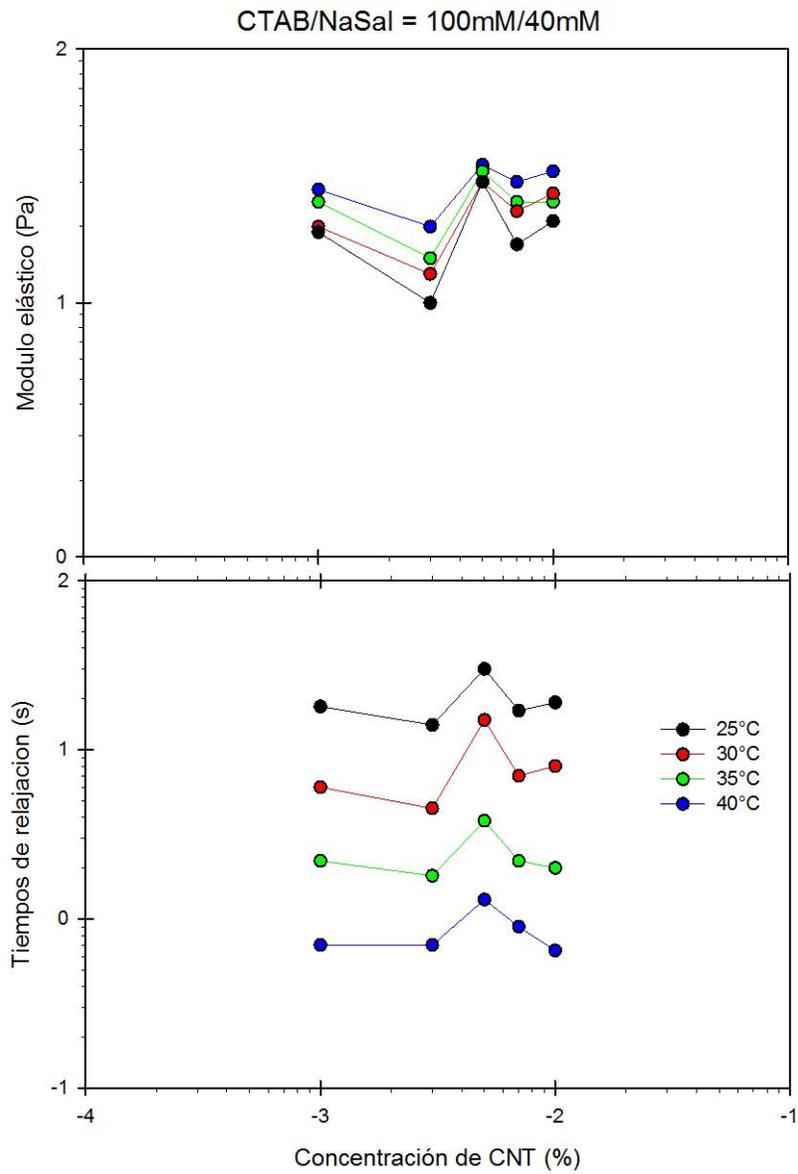


Figura No. 4.10. Módulo elástico y tiempos de relajación terminal en función de la concentración de CNT multiparedes a temperatura controlada (25, 30, 35 y 40°C) de un sistema micelar de CTAB 100mM NaSal 40mM

CAPÍTULO 5.-

CONCLUSIONES

En éste capítulo se reportan las mediciones reológicas lineales de los sistemas CTAB/NaSal/H₂O, y CTAB/NaSal/CNT/H₂O mostrando sus correspondientes comportamientos en función de la concentración de NaSal, concentración de Nanotubos multiparedes de carbono (CNT) y temperatura, para concentraciones constantes de partículas coloidales (PC) y del tensoactivo Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Las disoluciones analizadas corresponden a concentraciones de NaSal donde se forman micelas alargadas tipo gusano en el régimen de concentraciones semidiluido., las cuales, son las que ofrecen el mayor interés reológico. Las propiedades viscoelásticas se llevaron

a cabo utilizando los modelos mecánicos de Maxwell y Hess con los cuales se obtuvieron los valores de tiempos de relajación (terminal, y de respiración), modulo elástico y viscosidad estática. En donde se determinó que el tiempo de relajación de la zona terminal fue el parámetro fisicoquímico que más sensible a las variaciones de temperatura y concentración (de NaSal y de CNT multipared). En el caso de los sistemas de micelas alargadas tipo gusano sin CNT multiparedes, la viscosidad estática arrojó 5 zonas con igual número de zonas con diferente estructura micelar. Cabe señalar que la primera zona. Correspondiente a bajas concentraciones de NaSal no se pudo medir debido a la baja viscoelasticidad que presento, y la cual es próxima a la viscosidad del agua, como disolvente. Una descripción de las diferentes zonas viscoelásticas fue realizada, y posteriormente comparadas con los sistemas de micelas alargadas conteniendo CNT multipared. Se determinó en este trabajo que los comportamientos de los sistemas con CNT presentan comportamientos viscoelásticos mucho más complejos, donde resultados preliminares arrojan indicios que permiten elucidar diferentes zonas de viscoelasticidad que ameritan un estudio más en detalle del tipo de interacción que existe entre las micelas alargadas tipo gusano y los CNT multipared. Así mismo del tipo de estructura micelas que presentan los sistemas compuestos.

BIBLIOGRAFIA

1. Shikata, T., H. Hirata, and T. Koto, *Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: Viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions*. Langmuir, 1987. **3**
2. Zakin, J.L.B., *Reviews in chemical Engineering*, 1998.
3. Maitland, G.C., *colloid interface Sci.* 2000.
4. Shikata, K.N.a.T., *Anionic Hybrid Threadlike Micelle Formation in an Aqueous Solution*. J. Phys. Chem, 2006. **110**.
5. Hirata, T.S.a.H., *Micelle Formation of Detergent Molecules in Aqueous Media: Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions*. Langmuir, 1987. **3**.
6. Einat Nativ-Roth, R.J.N., Igal Szeleiferb and Rachel Yerushalmi-Rozen, *Order-disorder transition induced by surfactant micelles in single-walled carbon nanotubes dispersions*. Soft Matter, 2010. **6**.
7. Rogelio Gámez Corrales, E.R.Á., *Vviscoelásticidad de polimeros en solución acuosa: estudio microreológico-estructural*, *Epistemus*, 2012.12
8. Zimm, B.H., *Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss*. J. Chem. Phys., 1956. **24**: p. 269-278.
9. SALAGER, J.-L., *Surfactantes tipos y usos*, in *cuaderno FIRP S300-A*. 2002, Universidad de los andes: Mérida - Venezuela.
10. *tensoactivos*. Available from:
<http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf>
11. Hunter, R.J., *Introduction to modern colloid Science*, ed. O.U. Press. 1993.
12. Rodríguez, M.O., *Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no ionicos*, in *Departamento de ingeniería química*. 2009, Universidad de Granada: Granada. p. 36-39.

13. Buhler, E., J.P. Munch, and S.J. Candau, *Dynamical properties of wormlike micelles: A light scattering study*. J. Phys. II France, 1995. **5**.
14. Seymour, R.B., & Carraher, C. E., *Introducción a la química de los polímeros*, ed. Reverté. 2002.
15. Ramírez, G.G., *Estudio y Medición de la Reología Tangencial sobre los Polímeros Poliestireno y Polipropileno*, in *Ingeniería industrial*. 2012, Universidad Politecnica de Cartagena: Cartagena. p. 26-30.
16. Ferry, J., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, ed. 3. 1980.
17. Tschoegl, N.W., *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior*. , ed. Springer. 1989, Berlin Heidelberg, New York.
18. Goodwin, J., & R.W., H., *Rheology for chemists; and introduction*. Royal Society of Chemistry 2000.
19. Fischer, P. and H. Rehage, *Rheological master curves of viscoelastic surfactant solutions by varying the solvent viscosity and temperature*. Langmuir, 1997. **13**.
20. Einat Nativ-Roth, R.J.N., Igal Szleiferb and Rachel Yerushalmi-Rozen, *Order–disorder transition induced by surfactant micelles in single-walled carbon nanotubes dispersions*. Soft Matter, 2010. **6**.