

## TRANSICIÓN DE TEXTURA Y FASES INDUCIDAS POR UN ESFUERZO CORTANTE EN FASES LAMELARES DE SURFACTANTES

**J. I. Escalante\*, E. R. Macías, J. F. A. Soltero, F. Bautista, J. H. Pérez López, J. E. Puig**

*Universidad de Guadalajara, Departamento de Ingeniería Química. M. G. Barragán 1451 Col. Olímpica. Guadalajara, Jalisco, 44430, México. [jescalante@cucei.udg.mx](mailto:jescalante@cucei.udg.mx)*

**Abstract-** Nosotros investigamos la transición de textura y de fases inducidas por un flujo cortante en fases lamelares formadas por el sistema AOT/KBr/Agua. Debido al acoplamiento estructura-flujo, el flujo induce nuevas estructuras, fenómeno muy comúnmente observado en las soluciones micelares (“shear thickening”, espesamiento al corte). De este estudio se concluyó que el espesamiento al corte es el resultado de la formación de vesículas multilamelares inducidas por corte. Es bien conocido que las fases lamelares muestran orientación por corte de acuerdo a la dirección de la capa normal. En un previo trabajo se encontró que el cambio de alineamiento de las láminas, así como el inicio de la transición de lámina a vesícula depende de un característico tiempo de deformación<sup>1-3</sup>. Por otro lado, encontramos que al aumentar la velocidad de corte el proceso de transición de fases mostrado por este sistema se acelera. Finalmente, observamos que la viscosidad en estado estacionario exhibida por la nueva fase vesicular presenta un decaimiento tipo ley de potencia, el cual es característico de varios sistemas formados por fases lamelares.

### Introducción

Debido a la gran demanda y necesidad de mejores propiedades (o propiedades mas específicas), existe un fuerte interés en desarrollar nuevos materiales. Es bien sabido que las propiedades de un material dependen de su estructura, por lo tanto el sintetizar materiales con estructuras bien definidas permitiría en gran medida controlar las propiedades del material. Por otro lado los sistemas basados en surfactantes producen múltiples fases desde micelas esféricas hasta cristales líquidos lamelares; y es posible utilizar estos últimos en formulaciones cosméticas y procesos industriales, en la controlada deposición de drogas por sus inmejorables propiedades de encapsulación, como microreactores para la síntesis de partículas semiconductoras monodispersas del rango de nanómetros, para la separación de reactantes en sistemas de fotosíntesis artificial, incluso como sitios de polimerización lo que nos permitiría obtener materiales poliméricos con estructuras mas definidas<sup>4-6</sup>.

Para que esto sea posible es necesario primero el conocer de manera detallada las estructuras que se forman en los sistemas de surfactantes así como su comportamiento ante distintas variables. En esta investigación se planea determinar la estructura de soluciones micelares, principalmente con mediciones reológicas y corroborado por mediciones ópticas, en especial enfocaremos nuestra atención a láminas liotrópicas (cristales líquidos) formadas en mesofases de sistemas de surfactantes.

Igualmente, los estudios realizados referentes al efecto de las fuerzas de corte (flujo cortante) sobre estos sistemas resultan ser muy escasos. El flujo cortante influye en forma especial en estas estructuras, ya que induce una elevada anisotropía en la microestructura en flujo, de tal forma que las unidades estructurales, ya sean macromoléculas o aglomerados micelares, presentan una elevada orientación debida principalmente a la deformación aplicada.

En trabajos previos realizados por nuestro grupo de trabajo se encontró que la fase lamelar sufre un alineamiento paralelo a las paredes de la geometría de corte una vez que es sometida a un esfuerzo de corte. El alineamiento paralelo que presentan las láminas pueden ayudarnos a determinar la permeabilidad de las bicapas, cuyo mecanismo no ha sido clarificado aún. Por otro

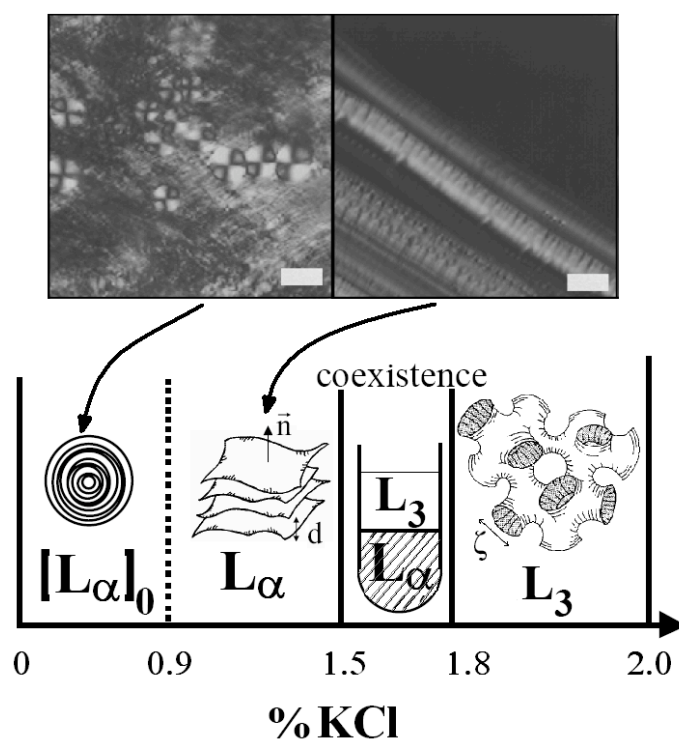
lado, se encontró que al incrementar la deformación aplicada al sistema esta lámina sufre una transición estructural a una fase multivesicular (tipo cebolla, “onions”)<sup>1-3</sup>. Dicha fase presenta mejores propiedades viscoelásticas y propicia un aumento de la capacidad de encapsulación, además de favorecer la controlada deposición de drogas.

### Sección Experimental

Las microfotografías de luz polarizada se obtuvieron con el microscopio OLYMPUS BXP-50. Mientras que las mediciones reológicas de corte simple, así como transientes, fueron obtenidas a 30 °C en un reómetro de Rheometrics (SR-5), el cual mantiene el esfuerzo controlado. La geometría utilizada fue de cono y plato con un diámetro de 40 mm y un ángulo de 0.0384 radianes (2.2°). El equipo cuenta con un control de humedad que no permite la evaporación de la muestra.

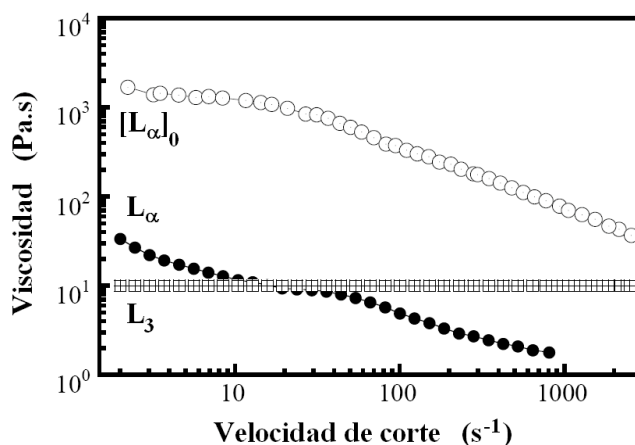
### Resultados y Discusión

En este estudio se reporta la influencia del flujo cortante en las estructuras lamelares formadas por el sistema AOT/KBr/Agua, a una concentración fija de surfactante – 7% en peso – y con salinidad variable – 0% < KBr < 2 % en masa. La figura 1 muestra el diagrama de fases del sistema antes mencionado. A bajas concentraciones de sal (0 - 0.9% en peso) se aprecia una fase multivesicular formada por estructuras tipo cebollas “onions” ( $[L_\alpha]_0$ ). Al aumentar la concentración de sal se aprecia un cambio de fase, esto es en el intervalo de concentraciones de 1 a 1.5% en peso se observa una fase lamelar ( $L_\alpha$ ). Mientras que entre las concentraciones de 1.5 y 1.8% en peso de KBr se presenta una zona bifásica en donde coexisten la fase lamelar y la fase esponjosa ( $L_3$ ). Esta fase esponjosa tiene la peculiaridad de mostrar birrefringencia con el flujo y aparece en una estrecha franja de concentraciones (1.8 – 2.0% en peso). Por arriba de 2% en peso se presenta una coexistencia de fases entre la fase esponjosa ( $L_3$ ) y la fase micelar ( $L_1$ ).



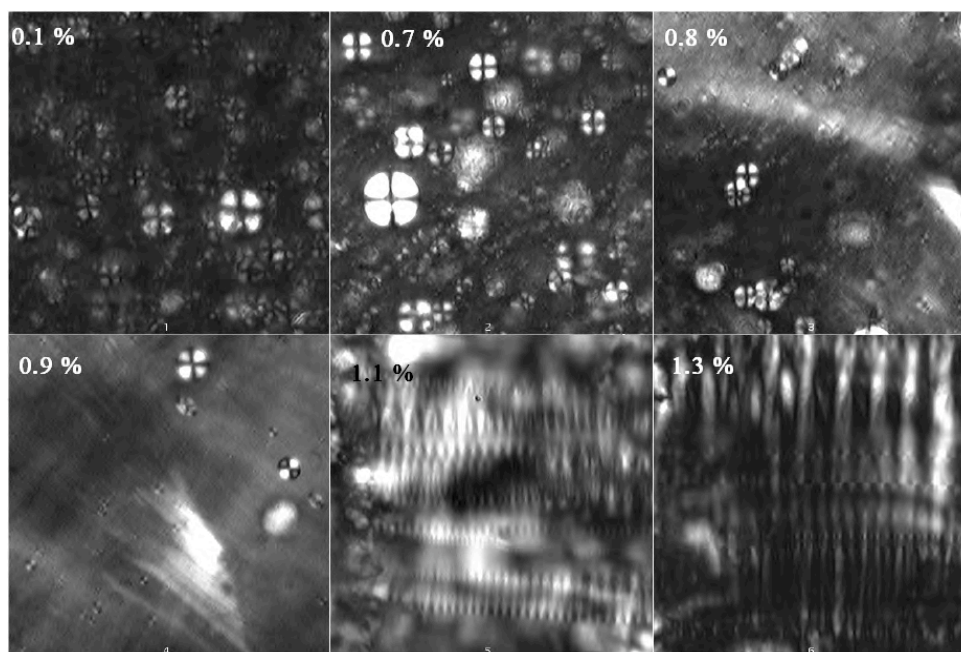
**Figura 1.** Diagrama representativo de las distintas fases lamelares presentes en el sistema AOT/KBr/Agua a 30 °C. En la parte superior se muestran microfotografías de la fase vesicular y la fase lamelar vistas al microscopio de luz polarizada. La barra representa 100  $\mu\text{m}$ .

El reograma mostrado en la figura 2 presenta el comportamiento viscoelástico de las distintas fases lamelares estudiadas en este trabajo de investigación. La curva que representa a la fase vesicular ( $[L_\alpha]_0$ ) fue medida a una concentración de 0.6% KBr, mientras que la fase lamelar contiene 1.35% KBr ( $L_\alpha$ ) y la fase esponjosa una concentración de 1.8% de KBr ( $L_3$ ). Como se observa en esta figura la fase esponjosa no tiene ninguna variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte, esto es, esta fase se comporta como un fluido Newtoniano. Mientras que la fase lamelar y la vesicular denotan un comportamiento adelgazante como función de flujo cortante. Note además que la fase vesicular presenta, en todo el rango de velocidades de corte estudiadas, una viscosidad cerca de 2 ordenes de magnitud mayor que la de la fase lamelar.



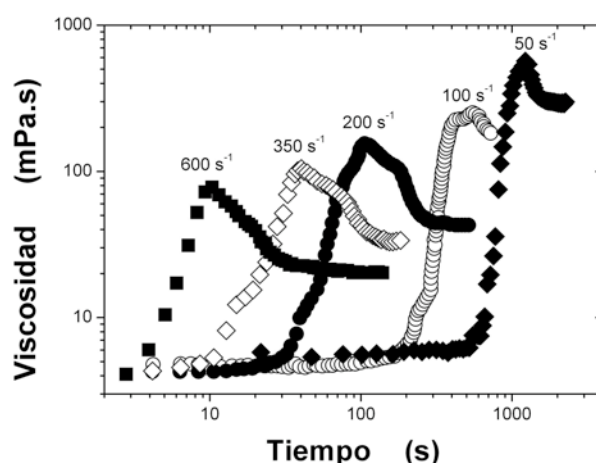
**Figura 2.** Reograma de las distintas fases lamelares presentes en el sistema AOT/KBr/Agua a 30 °C.

La figura 3 presenta las microfotografías de las texturas microscópicas tanto de las fases multivesiculares como lamelares en función de la concentración de KBr. Nótese que conforme aumenta la concentración de KBr van desapareciendo las cruces de malta (también llamados “esferulitas”, característicos de fases vesiculares), y a partir de 0.9% KBr aparecen regiones menos brillantes. Para que a partir de 1% las cruces de malta desaparecen por completo y a partir de este momento aparecen las texturas características de las fases lamelares (“oily streak” texture).

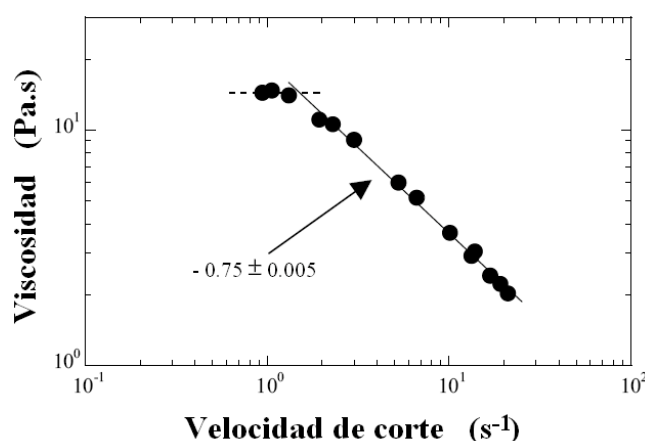


**Figura 3.** Micrografías de la fase vesicular y fase lamelar a diferentes valores de concentración de KBr después de 24 horas de reposo. Las imágenes representan 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 4 presenta el resultado del corte sobre las fases lamelares, la cual se realizo para una muestra que contiene 1.35% en peso de KBr y esta en función de la velocidad de corte. De manera general podemos indicar que al mantener la concentración de sal fija y aumentar la velocidad de corte, se obtiene una transición de fases más rápida pero la fase multivesicular formada exhibe una menor viscosidad. A fin de esclarecer el punto concerniente a la viscosidad final del agregado formado, reportamos en la figura 5 la viscosidad, presentada por la fase lamelar una vez que se ha transformado en la fase multivesicular, esto es en estado estacionario, como una función de la velocidad de corte. Note que la solución se comporta como un fluido adelgazante en donde la viscosidad presenta una dependencia con la velocidad de corte del tipo ley de la potencia ( $\eta \propto \dot{\gamma}^{-\nu}$ ), en donde  $\nu$  es  $0.75 \pm 0.005$ . Otros autores han reportado valores similares para diferentes sistemas formados por fases lamelares<sup>7-10</sup>.



**Figura 4.** Variación de la viscosidad en función del tiempo para la solución que contiene 1.35% en peso de KBr a diversas velocidades de corte.



**Figura 5.** Variación de la viscosidad medida en estado estacionario como una función de la velocidad de corte para una concentración de KBr de 1.4%. La línea sólida representa el mejor ajuste de la ley de la potencia en la región de la fase vesicular:  $\eta = 18.33 \dot{\gamma}^{-(0.75 \pm 0.005)}$ .

## Conclusiones

En este estudio se reporta la influencia del flujo cortante en las estructuras lamelares formadas por el sistema AOT/KBr/Agua, a una concentración fija de surfactante – 7% en peso – y con salinidad variable –  $0\% < \text{KBr} < 2\%$  en masa. Además mostramos evidencia de la transición de textura inducida por el corte en las fases lamelares estudiadas. Esta transición de fases se ve

claramente evidenciado por el rápido aumento de la viscosidad una vez que se alcanza una cierta velocidad de corte crítica. Por otra parte, con el aumento de la velocidad de corte podemos controlar la aparición de la fase multivesicular, la cual tiende a aparecer en un menor tiempo. Sin embargo las propiedades de esta fase multivesicular formada más rápidamente poseen menores propiedades viscoelásticas. Finalmente observamos que la viscosidad en estado estacionario de la fase multivesicular formada por el flujo cortante exhibe un decaimiento tipo ley de potencia, el cual parece ser general para varios sistemas formados por fases lamelares.

### Agradecimientos

JIE reconoce el apoyo económico otorgado por la Universidad de Guadalajara con el proyecto PROPESTI/2004.

### Referencias

1. J. I. Escalante and H. Hoffmann, *J Phys Chem: Cond Matter*, 2000a, 12, 8A, 483-489.
2. J. I. Escalante and H. Hoffmann, *Rheol Acta*, 2000b, 39, 3, 209-214.
3. J. I. Escalante; M. Gradzielski; H. Hoffmann and K. Mortensen, *Langmuir*, 2000, 23, 8653-8663.
4. J. H. Fendler JH in *Membrane-mimetic approach to advanced materials*, Springer-Verlag NY, vol. 113, 1984.
5. G. Gregoriades, *Liposome Technology*, CRC Press: Boca Ratón, FL, 1984.
6. C.M. Paleous, *Polimerization in Organized Media*, Gordon and Breach Science Publishers: Philadelphia, P.A, 1992.
7. O. Robles-Vasquez, S. Corona-Galvan, J. F. A. Soltero and J. E. Puig, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, 160, 65.
8. D. Roux, F. Nallet and O. Diat, *Europhys. Lett.*, 1993, 24, 53.
9. C. Meyer, S. Asnacios, C. Bourgaux and M. Kleman, *Mol. Cryst. Liq Cryst.*, 1999, 332, 531.
10. C. Meyer, S. Asnacios, C. Bourgaux and M. Kleman, *Rheol. Acta*, 2000, 39, 223.