

# CRITERIOS PARA DETERMINAR EL G.P.

**S. D. Romano<sup>(1), (2)</sup> y D. H. Kurlat<sup>(2)</sup>**

<sup>(1)</sup> *Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval, Facultad de Ingeniería (FI), Universidad de Buenos Aires (UBA).  
Paseo Colón 850 (1063) Buenos Aires.*

<sup>(2)</sup> *Laboratorio de Sistemas Líquidos, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, UBA.  
Email: sromano@fi.uba.ar*

*Se midieron los parámetros reológicos  $G'$  (módulo de almacenamiento) y  $G''$  (módulo de pérdida) en función del tiempo, a distintas frecuencias, durante el proceso de gelificación de sistemas formados a partir de microemulsiones. Dichas microemulsiones estaban formadas por agua, AOT e isoctano, y se les agregó tetrabutóxido de titanio como agente gelificante.*

*Se emplearon distintos criterios con el objeto de determinar el punto de gelificación (G.P.). El primer criterio es el clásico (inversión). El segundo criterio consiste en determinar el momento en el que la elasticidad (medida como  $G'$ ) aparece. El tercer criterio consiste en graficar la  $\text{tg}\delta$  ( $=G''/G'$ ) en función del tiempo, para distintas frecuencias. En el G.P., la  $\text{tg}\delta$  debería ser independiente de la frecuencia, por lo que la intersección de las curvas determinaría el G.P.*

*No existe coincidencia en la determinación del G.P. al utilizar los diferentes criterios. Por ello, creemos que sería más apropiado referirse a una "zona de gelificación" en vez de a un punto, ya que es evidente que se trata de una transición continua y no de un cambio bien definido tal como ocurre en los fenómenos críticos.*

*Rheological parameters ( $G'$ : elastic modulus and  $G''$ : loss modulus) of microemulsions based systems have been measured as a function of time at different frequencies, during the gelification process. Those microemulsions were formed by water, AOT and isoctane.  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  was added as gelification agent.*

*Different criteria have been applied in order to determine the gelification point (G.P.). The first criterion is the classic one (inversion). The second one consists on the determination of G.P. when the value of the elasticity (measured as  $G'$ ) first appears. The third method consists on the plot of  $\text{tg}\delta$  ( $=G''/G'$ ) as a function of time at different frequencies. At the G.P.,  $\text{tg}\delta$  should be not function of frequency and so, the intersection of the various curves should determine the G.P.*

*There is no coincidence in the determination of G.P. following different methods. For this reason we think it would be better to talk about a "gelification zone" instead of a gelification point because it is obvious that it is a continuous transition instead of an abrupt change as in critical phenomenon happens.*

## I. INTRODUCCIÓN

Las microemulsiones son sistemas utilizados en la obtención de nanopartículas debido a que presentan la interesante característica de capturar partículas<sup>(1), (2)</sup> de tamaño nanométrico dentro de sus nanogotas. En particular, el hecho de obtener partículas de  $\text{TiO}_2$  de este tamaño es de gran interés desde el punto de vista tecnológico<sup>(3)</sup>. Por otro lado, para fijar las nanopartículas en el sustrato, es necesario crear un gel. Por lo tanto, la determinación del punto de gelificación es un parámetro de extrema importancia en este tipo de estudios.

Ahora bien, la determinación del punto de gelificación no es una cuestión estrictamente especificada aún. El objeto de este trabajo es establecer la comparación entre los diversos métodos que llevan a la determinación de este parámetro.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Los sistemas en estudio están hechos a base de microemulsiones a las que se les agrega un agente gelificante. Las microemulsiones están compuestas por agua, AOT Sigma (surfactante) e isoctano Fluka (hidrocarburo). La sustancia gelificante utilizada es el tetrabutóxido de titanio Fluka.

Para especificar estos sistemas es necesario establecer tres parámetros: la concentración de AOT ( $[\text{AOT}]$ ), la relación de concentraciones entre agua y AOT ( $W_o = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}]$ ) y la relación de concentraciones entre agua y tetrabutóxido de titanio, R ( $R = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Ti}(\text{BuO})_4]$ ). La preparación de estas muestras se realiza a temperatura ambiente.

Se eligieron 3 microemulsiones "base", a las que de aquí en adelante se las llamará microemulsiones 1, 2 y 3.

Las composiciones de dichas microemulsiones están indicadas en la Tabla I y ubicadas en el diagrama ternario de fases en la Figura 1<sup>(4)</sup>. Todas ellas tienen la misma relación de concentraciones agua/surfactante.

Al agregar diferente cantidad de tetrabutóxido de titanio a cada microemulsión "base" se genera una "serie". Las muestras que integran cada "serie" tienen el mismo  $W_o$  (dado por la microemulsión) pero diferente R (distinta concentración de butóxido). Se obtuvieron así, las muestras que contienen nanopartículas de dióxido de titanio, para el estudio de propiedades reológicas. Dichas medidas fueron realizadas durante una estada en el Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, NWI, Universität Bayreuth, Alemania.

Tabla I: composición de las microemulsiones "base".

Micro emulsión	AOT (%p/p)	$iC_8H_{18}$ (%p/p)	$H_2O$ (%p/p)	$W_o$ [H <sub>2</sub> O]/[AOT]
1	20.00	79.47	0.53	0.65
2	30.93	68.25	0.82	0.65
3	38.05	60.95	1	0.65

Inmediatamente después de mezclar todos los componentes de las muestras, se obtienen soluciones ópticamente transparentes y de baja viscosidad. A medida que transcurre el tiempo, la viscosidad de las soluciones aumenta y el sistema evoluciona hasta tomar el aspecto de un gel blancuzco. El tiempo de gelificación depende de la composición del sistema. Las muestras reológicas estudiadas son las que poseen un tiempo de gelificación de aproximadamente una hora y media (R = 2.5 de serie 1, R = 3.0 de serie 2 y R = 2.0 de serie 3), evaluadas con el criterio de inversión.

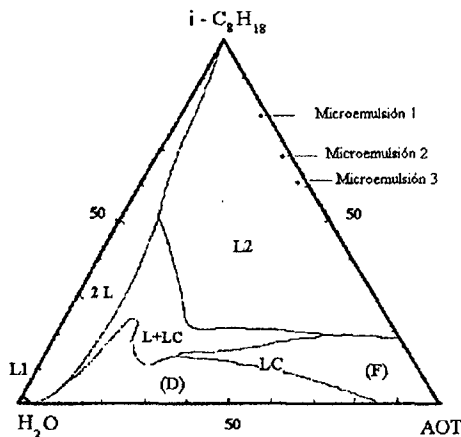
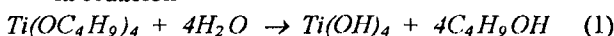


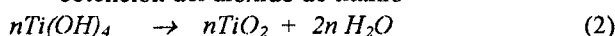
Figura 1: diagrama ternario de fases del sistema agua - isooctano - AOT. L2: solución de micelas inversas.

Las reacciones químicas que se producen en estos sistemas al agregar tetrabutóxido de titanio a las microemulsiones, se muestran a continuación:

- Las reacciones de hidrólisis<sup>(2), (5)</sup> están descritas por la ecuación



- Las reacciones de condensación<sup>(2), (5)</sup> permiten la obtención del dióxido de titanio



### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Por un lado, se realizaron medidas de los parámetros viscoelásticos ( $G'$  y  $G''$ ) para distintas muestras en función del tiempo, variando la frecuencia. El rango de frecuencias estuvo comprendido entre 0.1 y 60 rad/seg.

Paralelamente, se realizaron medidas de  $G'$  y  $G''$  en función del tiempo, a frecuencia constante, para muestras con distinta concentración de tetrabutóxido de titanio (muestras de la misma serie).

Dado que se realizaron numerosas medidas, se mostrarán a continuación los resultados de aquellas que sean representativas del conjunto.

En la Figura 2 se muestran los valores medidos de  $G'$  y  $G''$  en función del tiempo, a una frecuencia de 20 rad/seg (R = 2.0, serie 3).

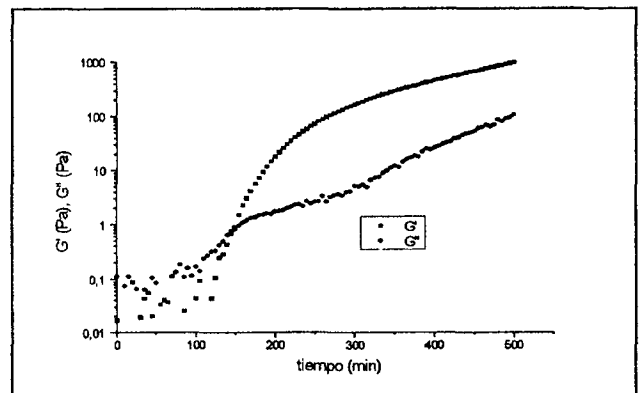


Figura 2: módulos de almacenamiento y de pérdida ( $G'$  y  $G''$ ) en función del tiempo ( $\omega = 20$  rad/seg, R = 2.0, serie 3).

En la Figura 3 se muestra el tiempo en que se produce la intersección de  $G'$  y  $G''$  para diferentes concentraciones de alcóxido, a una frecuencia de 10 rad/seg (serie 3). Se puede observar que el tiempo necesario para que se produzca el cruce de ambos parámetros viscoelásticos crece a medida que lo hace la concentración de butóxido.

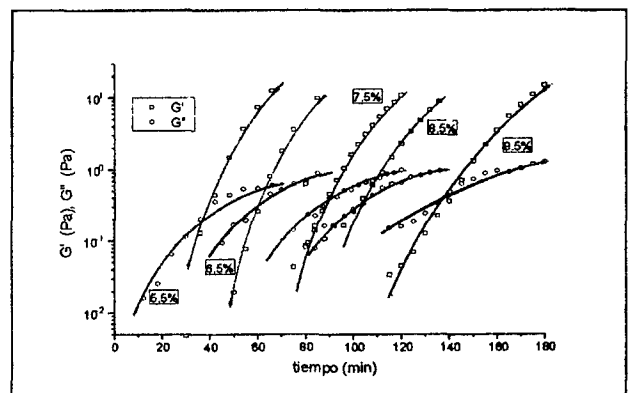


Figura 3: curvas de  $G'$  y  $G''$  en función del tiempo para muestras de la serie 3 ( $\omega = 10$  rad/seg).

#### IV. DISCUSIÓN

Existen diferentes criterios para determinar el *G.P.* (*gelification point*), por lo que, en principio, la determinación experimental del punto de gelificación es una cuestión sujeta a controversia.

La primera propuesta es cualitativa y consiste en invertir el recipiente que contiene la muestra. Si el recipiente no pierde su contenido, se puede decir que se ha encontrado la concentración correspondiente al *G.P.* Por supuesto, éste es un método muy impreciso.

Una segunda propuesta consiste en determinar el *G.P.* cuando la elasticidad (medida como  $G'$ ) aparece por primera vez, es decir cuando los valores de  $G'$  (medidos en función del tiempo) comienzan a aumentar. Es obvio que, a pesar de ser un método más riguroso que el primero, no resuelve el problema dado que no es posible realizarlo con precisión. Sin embargo, este método es el que adoptan algunos de los seguidores de la teoría de percolación.

Un tercer método fue sugerido por Winter<sup>(6)</sup> y colaboradores. Ellos proponen usar el ángulo de pérdida  $\delta$ , para localizar el *G.P.* Dicho argumento se basa en que en el punto de gelificación,  $\delta$  no es función de la frecuencia. En consecuencia, la intersección de varias curvas en un gráfico de  $\text{tg}\delta$  en función del tiempo, para distintas frecuencias, debería determinar el *G.P.*

Es importante destacar que no existe coincidencia en las determinaciones del *G.P.* utilizando los tres criterios mencionados.

#### Parte A: análisis del comportamiento de los parámetros viscoelásticos en función del tiempo, para distintas frecuencias.

El tiempo de gelificación de las muestras estudiadas según el primer criterio es de 90 minutos.

Al emplear el segundo criterio, se obtienen tiempos de gelificación levemente mayores en todas las muestras.

A continuación, se sigue el tercer criterio (propuesta de Winter<sup>(6)</sup>). En las Figuras 4a, b y c, se muestra la variación de  $\text{tg}\delta$  en función del tiempo, a distintas frecuencias, y la localización aproximada del *G.P.* siguiendo este método, para todas las muestras. De hecho, no se muestra un punto sino una zona de cruce de las curvas.

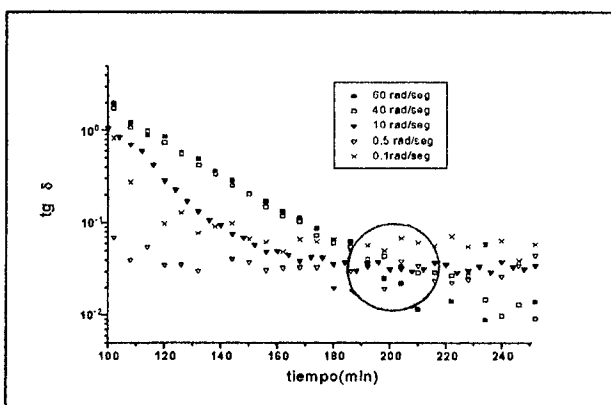


Figura 4a: variación de  $\text{tg}\delta$  en función del tiempo, para distintas frecuencias ( $R = 2.0$ , serie 3).

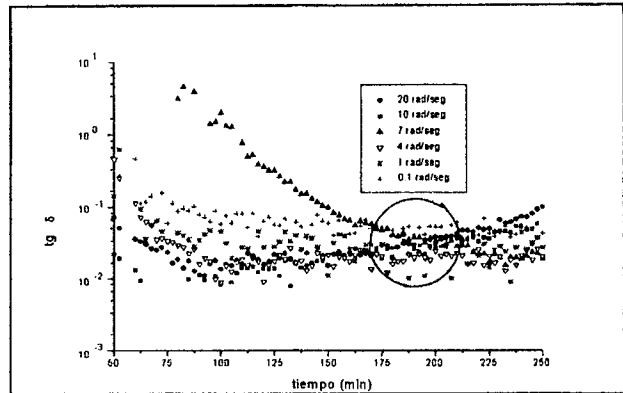


Figura 4b: variación de  $\text{tg}\delta$  en función del tiempo, para distintas frecuencias ( $R = 3.0$ , serie 2).

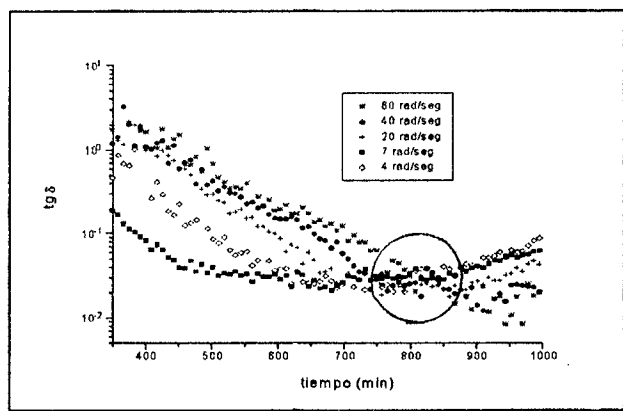


Figura 4c: variación de  $\text{tg}\delta$  en función del tiempo, para distintas frecuencias ( $R = 2.5$ , serie 1).

La base teórica de las expresiones de escala es la analogía que propusieron por primera vez De Gennes<sup>(7)</sup> y Stauffer<sup>(8)</sup> entre conductividad ( $\sigma$ ) de una mezcla aleatoria de resistor y capacitor y los módulos viscoelásticos ( $G'$  y  $G''$ ).

Por lo tanto, si  $\sigma$  es la conductividad, sigue una ley del tipo

$$\sigma \cong (p - p_c)^t \quad (p > p_c) \quad (3)$$

$$\sigma \cong (p_c - p)^{-s} \quad (p < p_c) \quad (4)$$

donde  $p_c$  es la concentración crítica o umbral. Por lo que,

$$G \cong (p - p_c)^f \quad (\forall p > p_c) \quad (5)$$

$$\eta \cong (p_c - p)^{-k} \quad (\forall p < p_c) \quad (6)$$

De acuerdo a esta teoría (siendo  $\text{tg}\delta = G''/G'$ )

$$\delta = \frac{\pi(1 - \Delta)}{2} = \frac{\pi}{2} \left( \frac{k}{f + k} \right) \quad (7)$$

$$\text{donde } \Delta = \frac{f}{f + k} \quad (8)$$

$$\text{con } \begin{cases} f = 1.94 \\ k = 0.75 \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta = 0.72.$$

$\Delta$  es el exponente crítico que rige el comportamiento de  $G'$  y  $G''$  cerca del punto de gelificación (*G.P.*), de acuerdo a la siguiente expresión

$$G' \cong G'' \cong \omega^\Delta \quad (9)$$

Esta aproximación es aún un tema abierto<sup>(9)</sup>, estando los valores de  $\Delta$  bajo discusión.

Cuando se representa  $\log G'$  en función de  $\log \omega$  para distintos tiempos, se observa claramente que no es posible ajustar los puntos de datos experimentales por medio de una representación lineal. Por otro lado, el comportamiento de  $\log G''$  en función de  $\log \omega$  a distintos tiempos es lineal, con una pendiente  $\Delta$  que se encuentra ente  $0.48 < \Delta < 0.54$  (Figura 5).

Por otro lado, de las Figuras 4a, b y c, se observa que  $\delta = 0.03$  y, en consecuencia,  $\Delta = 0.02$ .

Se puede ver que los valores de  $\Delta$  están claramente en desacuerdo con los predichos por la teoría de escala, aunque cabe destacar que el valor de  $\lg \delta$  es aproximadamente independiente de la composición del sistema en el rango de concentraciones estudiado.

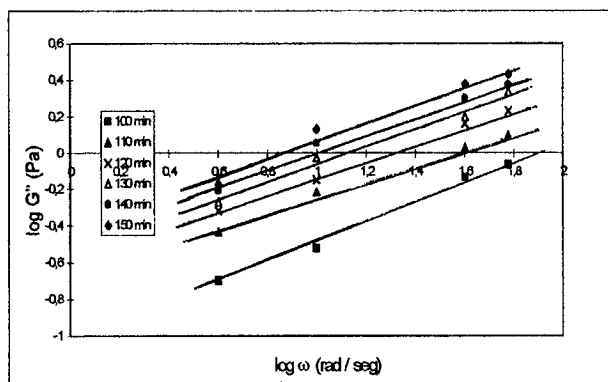


Figura 5:  $\log G''$  en función de  $\log \omega$  para distintos tiempos.

Como sostiene Sahimi<sup>(9)</sup>, hay varias razones para poner en tela de juicio las conjeturas de escala:

- La energía de deformación está compuesta por dos términos: la energía tipo oscilador armónico (en el sentido de la ley de Hooke) y una energía de curvatura que es proporcional al cuadrado de la variación angular. Este último término energético no tiene una analogía o contraparte en la conductividad.
- Los parámetros viscoelásticos son de carácter tensorial.
- Mientras que las medidas de conductividad dan un exponente crítico de valor único, las determinaciones viscoelásticas muestran dos rangos de valores distintos.

En nuestro caso, es claro que las predicciones de la teoría de percolación no se cumplen.

También es interesante comparar nuestros resultados experimentales con aquellos obtenidos para otros sistemas que contienen óxido de titanio, como los estudiados por los grupos de Bleuzen<sup>(10)</sup> y Ponton<sup>(11)</sup>. Ponton propuso utilizar el criterio de Winter para determinar el punto de gelificación en sus sistemas, ya que encontró una intersección bien definida de las curvas de  $\lg \delta$  en función del tiempo. Con respecto a la determinación del exponente crítico, los valores obtenidos fueron menores que 0.72. Estos autores observaron además, que un gran número de trabajos científicos apoya la falta de

universalidad de  $\Delta$  y sostienen que esto se puede deber a que la aproximación teórica no tiene en cuenta ni la naturaleza de las especies químicas ni sus interacciones.

### Parte B: análisis del comportamiento de los parámetros viscoelásticos en función del tiempo, para distintas muestras de la misma serie.

De la Figura 3 se observa claramente que las muestras que contienen mayor concentración de gelificante, poseen un mayor tiempo de gelificación (tardan más en gelificar), contrariamente a lo que ocurre con la mayoría de las sustancias gelificantes (cuanto más concentradas están, más rápido se produce la gelificación del sistema).

El comportamiento atípico de estos sistemas, se puede explicar de la siguiente forma. Los alcóxidos metálicos son precursores muy utilizados porque reaccionan fácilmente con el agua (reacción de hidrólisis). El ion hidroxilo se une al alcóxido metálico como se muestra en la siguiente reacción

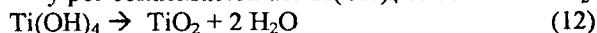


Dependiendo de la cantidad de agua, la hidrólisis puede ser

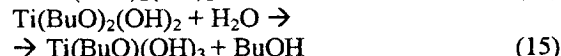
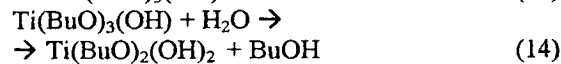
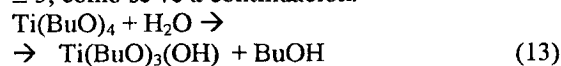
- completa, es decir que todos los grupos butóxido ( $\text{BuO}$ ) son reemplazados por grupos hidroxilos ( $\text{OH}$ ).



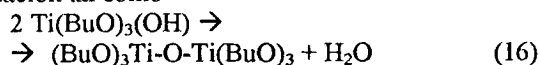
y por condensación del  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  se obtendrá  $\text{TiO}_2$ .



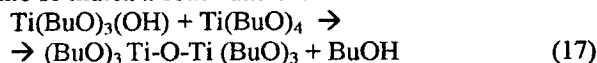
- o incompleta, o sea detenerse, si el metal está parcialmente hidrolizado, formándose intermediarios del tipo  $\text{Ti}(\text{BuO})_{4-n}(\text{OH})_n$  con  $1 \leq n \leq 3$ , como se ve a continuación.



A su vez, dos moléculas de alcóxido parcialmente hidrolizadas se pueden unir en una reacción de condensación tal como



Además las moléculas hidrolizadas de alcóxido pueden reaccionar con otras de alcóxido sin hidrolizar, como se indica a continuación.



Las reacciones del tipo (16) y (17) pueden continuar y generar moléculas, cada vez más grandes, que contengan titanio, por un proceso de polimerización.

El número de uniones que un monómero puede formar se denomina "funcionalidad" ( $f$ ). Si  $f > 2$  entonces las cadenas se pueden unir en forma entrecruzada para formar una estructura tridimensional. La polimerización del butóxido de titanio puede conducir a un entrecruzamiento complejo del polímero ya que su monómero completamente hidrolizado  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  es tetrafuncional. Pero, bajo ciertas condiciones (por ejemplo a bajas concentraciones de agua) no todos sus ligandos serán capaces de condensar y por lo tanto ocurrirá un entrecruzamiento menor.

El fenómeno de polimerización se puede analizar desde la teoría de percolaciones. En este caso para que se unan dos sitios vecinos sería necesario que ambos estén ocupados por moléculas de butóxido y al menos una de ellas se encuentre hidrolizada. Si uno de los vecinos más próximos es butóxido no hidrolizado, se producirá una reacción del tipo de la (17) y el cluster crecerá. Si en cambio, ambos vecinos se encuentran hidrolizados, la reacción será del tipo de la (16), el cluster también crecerá y se producirá una molécula de agua que estará disponible para una nueva hidrólisis. Por último, si ambos butóxidos no se encuentran hidrolizados entonces no se establecerá unión.

Con este análisis<sup>(12)</sup>, es fácil entender la razón por la cual las muestras de una misma serie, cuanto más tetrabutóxido tienen, más tardan en gelificar.

La formación del gel depende de la relación  $[Ti(BuO)_4] / [H_2O]$ . Si la cantidad de agua es suficientemente grande, la probabilidad de que ocurran uniones es alta y el sistema gelifica. A medida que las muestras de la misma serie (igual cantidad de agua) contiene mayor concentración de gelificante ( $>[Ti(BuO)_4]$ ), la probabilidad de que el sistema polimerice es menor y le llevará más tiempo encontrar el camino para unir los lados opuestos del reticulado.

La formación del gel está ligada a la síntesis del  $TiO_2$ . Posteriormente, los monómeros hidrolizados se unen y forman el esqueleto del polímero (microemulsiones polimerizadas)<sup>(13)</sup>.

## V. CONCLUSIONES

Se efectuaron medidas reológicas (módulo de almacenamiento,  $G'$ , y módulo de pérdida,  $G''$ ), en función del tiempo, en sistemas que contienen nanopartículas de dióxido de titanio. Se determinó el punto de gelificación de las muestras, empleando distintos criterios. No hubo coincidencia en los valores de G.P. hallados, obteniéndose los menores tiempos de gelificación con el método de inversión y los mayores tiempos de gelificación con el criterio de la  $tg \delta$ .

Se analizaron las medidas mediante la aplicación de teorías de escala. Estas teorías se basan en suponer que siendo la transición sol – gel un proceso percolativo, se puede aplicar la teoría de exponentes críticos por analogía con las transiciones tipo “conductor – aislante”. Las predicciones de la teoría de escala no se han revelado como satisfactorias. Obviamente, ésta es una cuestión sujeta a controversia. En nuestra opinión, una dificultad primordial radica en el hecho de suponer un tiempo de gelificación definido. Un hecho característico en este tipo de estudios, es la ausencia de un criterio experimental único, definido y aceptado por los diferentes autores. Por eso pensamos que, en general, sería más apropiado referirse a una “zona de gelificación”, ya que es evidente que se trata de una transición continua y no de un cambio neto tal como ocurre en los fenómenos críticos (transiciones ferromagnética  $\rightarrow$  paramagnética, conductor  $\rightarrow$  superconductor, fluido viscoso  $\rightarrow$  superfluido, etc.).

Por último, se efectuó un análisis del efecto producido por la concentración del gelificante en el tiempo de

gelificación, para muestras que poseen la misma cantidad de agua.

## Referencias

- 1 - Saito, H. T. y Komosawa, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 3014 (1993).
- 2 - Joselevich, E. y Winter, E. J. *Phys. Chem.*, **98**, 7628 (1994).
- 3 - Balfour, J. G. *Titanium Dioxide Pigments in Technological Applications of Dispersions in Surfactant Science Series*, Vol. 52, Ed. R.B.McKay (1994).
- 4 - Tamamushi, B. y Watanabe, N. *Col. and Polym. Sci.*, **258**, 174 – 178 (1980).
- 5 - Chhabra, V., Pillai, V., Mishra, B. K., Morrone, A., Shah, D. O. *Langmuir*, **11**, 3307 – 3311 (1995).
- 6 - Chambon, F. y Winter, J. J. *Rheol.* **31**, **8**, 683 – 697 (1987).
- 7 - De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979.
- 8 - Stauffer, D. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **72**, **2**, 1354 – 1366 (1976).
- 9 - Sahimi, M. *Applications of Percolation Theory*, Capítulo 11, Taylor y Francis, Londres (1993).
- 10 - Bleuzen, A., Barboux – Doeuff, S., Flaud, P., Sanchez, C. *Mater. Res. Bull.* **29**, **12**, 1223 – 1232 (1994).
- 11 - Ponton, A., Barboux – Doeuff, S., Sanchez, C. *Coll. & Surf. A* **162** 177 – 192 (1999).
- 12 - Romano, S. D. Tesis Doctoral en Ingeniería, UBA. *Sistemas dispersos. Propiedades de microemulsiones y Organogeles* (2000).
- 13 - Desai, S. D., Gordon, R. D., Gronda, A. M., Cussier, E. L. *Polymerized Microemulsions en Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.* **1**, 519 – 522 (1996). Editores: E.W.Kaler y B.H.Robinson.