

**Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química**

**“Potencial  $\zeta$  de superficies para la caracterización  
de activos de suavizantes de tela”**

**Tesis**

**Para Poder Obtener el Título de Ingeniera Química**

**PRESENTA**

**Renata Gómez Mendoza**

**Tutor: Jesús Gracia Fadrique  
Ciudad Universitaria, CD. MX.  
Agosto 2021**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Contenido

<b>Palabras Clave</b>	5
<b>1. Introducción</b>	7
<b>2. Objetivos</b>	8
<b>3. Metas</b>	9
<b>4. Antecedentes</b>	10
<b>4.1. Suavizantes de Telas</b>	10
<b>4.1.1. ¿Qué es un Suavizante de Telas?</b>	10
<b>4.1.2. Antecedentes Históricos de los Suavizantes de Telas</b>	10
<b>4.1.3. Mercado Suavizantes de Telas</b>	11
<b>4.2. Composición de los Suavizantes de Telas</b>	12
<b>4.2.1. Ingredientes de un Suavizante de Tela</b>	12
<b>4.2.2. Tensoactivos Catiónicos (Cationes Cuaternarios de Amonio, CCA o quats)</b>	12
<b>4.2.3. Tensión Superficial y Concentración Micelar Crítica (CMC)</b>	16
<b>4.3. Potencial zeta de Superficies</b>	19
<b>4.3.1. Herramienta para Caracterizar a los ECA</b>	19
<b>4.3.2. Fundamentos Teóricos del Potencial zeta de Superficies</b>	21
<b>4.3.2.5. Parámetros que afectan la medición del potencial de flujo</b>	25
<b>4.3.2.6. Tela con carga electrostático negativo</b>	25
<b>4.4. Fuerzas Intermoleculares</b>	28
<b>4.5. Métodos adicionales para caracterización de ECA</b>	31
<b>4.5.1. Métodos para evaluar la afinidad del ECA con la tela</b>	32
<b>4.5.2. Caracterizaciones en donde se estudian los arreglos que forma el ECA en la solución</b>	33
<b>4.5.3. Métodos predictivos de estabilidad</b>	36
<b>5. Hipótesis</b>	39
<b>5.1. Hipótesis General</b>	39
<b>5.2. Hipótesis Particulares</b>	39
<b>6. Metodología Experimental</b>	39
<b>6.1. Materiales</b>	41
<b>6.2. Preparación de Soluciones de ECA a caracterizar</b>	42

6.3.	<b>Equipos</b>	43
6.3.1.	<b>SurPASS - Potencial zeta de Superficies</b>	43
6.3.2.	<b>Fabrómetro</b>	45
6.3.3.	<b>Zetasizer</b>	45
6.3.4.	<b>Mastersizer</b>	45
6.3.5.	<b>Calorímetro</b>	45
6.3.6.	<b>Lumisizer</b>	46
6.3.7.	<b>Reómetro</b>	46
7.	<b>Resultados y Discusión</b>	47
7.1.	<b>Composición Química y propiedades de los ECA</b>	47
7.2.	<b>Métodos en donde se estudia la afinidad del ECA con la tela</b>	49
7.2.1.	<b>Fabrómetro</b>	49
7.3.	<b>Caracterizaciones en donde se estudian los arreglos que forma el ECA en la solución</b>	51
7.3.1.	<b>Potencial <math>\zeta</math> Líquido</b>	51
7.3.2.	<b>PSD</b>	52
7.3.3.	<b>Entalpía de Transición</b>	53
7.4.	<b>Métodos predictivos de estabilidad</b>	54
7.4.1.	<b>Integral @25°C y @40°C</b>	54
	Se analizaron las soluciones de ECA en el LUMIsizer. Para interpretar los datos de las gráficas de transmitancia normalmente se toma el descriptor de “velocidad de separación”; pero en esta ocasión dichos datos no representaban lo que las gráficas indicaban. Por lo anterior se analizaron las graficas de transmitancia de luz por medio del valor de la integral (área bajo la curva), valor que se tomo para este análisis.	54
7.4.2.	<b>Esfuerzo Umbral</b>	55
7.4.3.	<b>Potencial <math>\zeta</math> de Superficies</b>	56
7.4.3.1.	<b>Selección de la celda</b>	56
7.4.3.2.	<b>Ancho del Canal de Celda del SurPASS</b>	57
7.4.4.	<b>Isotermas de Adsorción</b>	60
7.4.5.	<b>[IE] por gr de tela</b>	64
7.4.6.	<b>Punto Máximo</b>	66
7.5.	<b>Correlaciones de Potencial Z de Superficies con caracterizaciones complementarias</b>	67

<b>8. Conclusiones</b>	72
<b>9. Recomendaciones y Perspectiva</b>	73
<b>10. Fuentes de Consulta</b>	74
<b>11. Anexos</b>	77

### **Índice de Tablas**

Tabla 1. Principales Características de un Suavizante de Telas Líquido	12
Tabla 2. Descripción de la composición química de los ECA según las SDS de los proveedores	42
Tabla 3. Descripción de la composición química del espesante según las SDS de SNF	43
Tabla 4. Características de las soluciones de ECA	44
Tabla 5. Propiedades de los ECA de acuerdo con las SDS	48
Tabla 6. Tensión Superficial y CMC de ECA de acuerdo con Mondal y Pratap [40]	48
Tabla 7. Composición Química de los ECA determinada a través de RMN	49
Tabla 8. Características (viscosidad y pH) de las soluciones de ECA	50
Tabla 9. Prueba de Significancia para determinar diferencias significativas en la suavidad de toallas con distintos ECA	52

### **Índice de Figuras**

Figura 1. Estructura general de un catión cuaternario de amonio (CCA)	12
Figura 2. Estructura general de un CCA dialquilo	13
Figura 3. Estructura de DHTDMAC	13
Figura 4. Estructura de un ECA basado en MDEA	14
Figura 5. Estructura de un Di ECA basado en TEA	14
Figura 6. Composición de los productos de reacción de ECA a partir de diversas proporciones de TEA y ácidos grasos [6].	15
Figura 7. Remanentes de reacción: a) TEA; b) mono éster amina; c) di éster amina; d) tri éster amina; e) ácido graso [1]	16
Figura 8. Tipos de Interdigitación [15].	18
Figura 9. Diagrama de los cambios morfológicos de fosfolípidos [15].	19
Figura 10. Interacción electrostática de vesículas catiónicas con fibras de carga negativa (izquierda) y colapso de la vesícula para formar capas (monocapa o multicapas) sobre la tela (derecha) [20].	21
Figura 11. Modelo de la Doble Capa Eléctrica [24].	23
Figura 12. Potencial de Flujo vs Diferencial de Presiones [21].	25
Figura 13. a) Molécula de celulosa b) molécula de poliéster [25].	26
Figura 14. Adsorción y Desorción de ECA en SurPass. Línea gris oscura (C) adsorción sobre tela de algodón, línea gris clara (P/C) adsorción sobre algodón/poliéster en donde I potencial zeta inicial, II adición de solución de ECA, III el potencial zeta llega a las vecindades del cero, IV adición del electrolito [26].	27
Figura 15. Fuerzas Intermoleculares [29]	31
Figura 16. Gráfico de una distribución de tamaño de partícula [33]	34

Figura 17. Gráfico típico de DSC (Flujo de calor vs Temperatura) Curva a) Polipropileno puro, b) Polipropileno + Óxido de grafeno y ácido pimélico c) Polipropileno + Oxido de grafeno reducido y ácido pimélico [37].	35
Figura 18. Muestra y % Transmisión de luz vs posición al inicio del experimento [38].	37
Figura 19. Muestra y % Transmisión de luz vs posición al final del experimento [38].	37
Figura 20. Modelo de Herschel-Bulkley [1]	38
Figura 21. Diagrama de bloques del desarrollo del proyecto	40
Figura 22. SurPASS de Anton Parr. La figura 2.1 Muestra los componentes de este equipo. A es una válvula con 3 ramificaciones, B celdas para el transporte del electrolito, C transductores de presión, electrodos (Ag/AgCl), D celda de medición, E electrodo de pH y F Conductímetro [21]	43
Figura 23. Esquemización de la técnica de potencial de flujo en donde se puede apreciar la separación de cargas debido a la diferencia de presiones dentro de la celda [21]	44
Figura 24. Puntuación de suavidad de acuerdo con el fabrómetro	50
Figura 25. Potencial zeta (mV) de líquido de soluciones de ECA & espesante	52
Figura 26. Dispersión del tamaño de partícula de soluciones de ECA	53
Figura 27. Gráfico de la entalpía de transición de las muestras de ECA	54
Figura 28. Gráfico de integrales @25°C y @40°C	55
Figura 29. Esfuerzo Umbral de las soluciones de ECA y espesante	56
Figura 30. Celda de canal ajustable [21]	57
Figura 31. Valores de $\zeta$ a distintos anchos de canal de celda	58
Figura 32. Valores de potencial $\zeta$ de la tela al ser titulada con distintas diluciones de ECA	59
Figura 33. Rampas de Concentración	60
Figura 34. Valores de potencial z de la tela al interactuar con distinta cantidad de EsQ de Kao (Lote 1, Prueba 1)	62
Figura 35. Pendientes de la Primera Sección de las Isotermas de Adsorción	63
Figura 36. Pendientes de la Segunda Sección de las Isotermas de Adsorción	64
Figura 37. [IE(gr tela) ] de cada solución de ECA	66
Figura 38. Máximo valor de $\zeta$ que alcanzó la tela al interactuar con cada solución de ECA	67
Figura 39. Correlación del Zp Líquido con la concentración de ECA por gramo de tela en el punto isoeléctrico	68
Figura 40. Zp Líquido vs Integral a 25	68
Figura 41. Esfuerzo Umbral vs Integral	69
Figura 42. Esfuerzo Umbral vs Entalpía de Transición	70
Figura 43. PSD (Dv 50) vs Esfuerzo Umbral, Entalpía de Transición	71
Figura 44. Correlación del PSD con el parámetro del punto isoeléctrico del potencial z	71
Figura 45. Relación Potencial Z Superficies vs Suavidad	72

## Conceptos Clave

- **Vesícula:** arreglo esférico de moléculas de lípidos
- **Estática en la tela:** se produce por el efecto triboeléctrico, que se refiere a la carga eléctrica (intercambio de electrones) que adquiere un cuerpo por estar en contacto con otro
- **Tensoactivos (surfactante):** sustancias que presentan actividad en las superficies, reducen la tensión superficial del líquido en el que está disuelto o bien la tensión superficial de la interfase si hubiera otra fase presente, que poseen en su estructura molecular un grupo polar (hidrofílico) y un grupo no polar (hidrofóbico)
- **Catión:** iones con carga positiva
- **Anión:** iones con carga negativa
- **Anfóteros:** moléculas que presentan tanto grupos funcionales catiónicos como aniónicos
- **ECA:** Esteres Cuaternarios de Amonio, comercialmente conocidos como esterquats
- **CCA:** Cationes cuaternarios de Amonio, comercialmente conocidos como quats
- **AG:** Ácido Graso
- **Dispersión coloidal:** sistema físico químico compuesto por 2 fases, la fase continua (fluido) y la fase dispersa (partículas “sólidas”)
- **Grupo hidrofílico:** grupo que tiene afinidad por el agua
- **Grupo hidrofóbico:** grupo que no interacciona con el agua
- **Arreglos:** hace referencia a los agregados que forman los ECA, ya sean micelas o vesículas
- **Dispersión coloidal:** Es un sistema disperso homogéneo formado por soluto (fase dispersa) y solvente (fase dispersante).
- **Emulsión:** Constituidos por dos líquidos inmiscibles en los que la fase dispersa se encuentra en forma de gotas distribuidas en la fase continua o dispersante.
- **Fricción:** fuerza que se opone al movimiento
- **Sebo:** Grasa cruda de res, oveja o buey
- **Energía potencial eléctrica:** trabajo que se necesita para llevar una carga “q” de un punto A a un punto B
- **Fluido no newtoniano:** aquel fluido cuya viscosidad varía con la velocidad de deformación, cuyas propiedades de flujo no están descritas por un solo valor constante de viscosidad
- **m/m:** masa/masa
- **Agua DI:** agua desionizada
- **Electrolito:** Sustancia que se descompone en iones cuando se disuelve en agua
- **RPM (rpm):** revoluciones por minuto

- **Adsorción:** tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente a la composición correspondiente en el bulto del líquido.

## 1. *Introducción*

En la actualidad los suavizantes de tela son muy usados para el cuidado de la ropa. Anualmente se consumen alrededor de 4 millones de toneladas a nivel mundial [1]. La necesidad de usarlos comenzó cuando se popularizó el uso de la lavadora, ya que ésta genera un esfuerzo mecánico sobre las prendas provocando que queden duras y tiesas. Además de la suavidad, este producto brinda otro tipo de beneficios a la ropa, como son la reducción de estática, la prevención de formación de pelusas, la disminución del tiempo de secado y la disminución de la presencia de arrugas; además ayudan a proteger el color y las fibras de la tela, y permiten que las prendas mantengan un buen olor.

Los suavizantes de tela son emulsiones que están compuestas por diversos ingredientes. Entre estos se incluyen tensoactivos catiónicos que fungen como los ingredientes activos y le dan suavidad a la ropa, preservativos para prevenir la descomposición del producto por crecimiento microbiano, espesantes catiónicos para darle viscosidad y estabilidad al producto, entre otros.

Los ingredientes más importantes de los acondicionadores de tela son los tensoactivos catiónicos, habitualmente del tipo cationes cuaternarios de amonio (ECA). Estos activos son sintetizados a partir de la reacción de esterificación de ácidos grasos (ya sean vegetales o animales) con trietanolamina (TEA) o metildietanolamina (MDEA), y generalmente son conocidos como ECA. Su modo de acción es mediante adsorción sobre las fibras de la tela, propiciando así la suavidad de la ropa.

Los ECA o esterquats son activos biodegradables debido al enlace éster que presentan. Generalmente se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente, y debido a su hidrofobicidad son mezclados con solventes para mejorar su manipulación y procesabilidad. Dentro de las principales propiedades que se le evalúan a este ingrediente para asegurar características adecuadas del producto terminado son pH, olor, color, apariencia, carga catiónica y viscosidad. También es conocido que en función de la composición química del ECA y de los “arreglos” moleculares que éste forme, se van a ver afectadas las propiedades del producto terminado (estabilidad y desempeño).



Actualmente las propiedades que se evalúan en un suavizante de telas con el fin de asegurar la estabilidad del producto son: viscosidad, pH, métodos predictivos de estabilidad, así como velocidad de separación y esfuerzo umbral y prueba de estabilidad a diferentes temperaturas en tiempo real. Durante el desarrollo de nuevas formulaciones, para generar un entendimiento más completo de sus características se aplican métodos más complejos como la calorimetría, distribución de tamaño de partícula, potencial zeta de partícula, entre otros.

Para determinar los beneficios que proporcionan los suavizantes de tela se aplican diferentes metodologías previamente estandarizadas: por ejemplo, para evaluar la suavidad se corren paneles de evaluadores entrenados, o se usa el fabrómetro; para el aroma se llevan a cabo evaluaciones del equipo de fragancias y pruebas con los consumidores; para la protección de color se mide el “dE” que es un parámetro que indica el cambio de color que sufre la ropa después de ciertos lavados, y para la reducción de arrugas se cuentan el número de arrugas que presenta la tela.

Para generar un mayor entendimiento de las propiedades y beneficios que pueden presentar las nuevas formulaciones de suavizantes de telas se ha propuesto explorar una herramienta, denominada medición del potencial zeta de superficies, donde se estima la carga efectiva que se genera al poner en contacto una superficie con una solución, y que permite monitorear esta carga conforme la concentración de la solución va cambiando. Mediante el uso de este equipo se pretende desarrollar una metodología para evaluar la adsorción que tienen los activos (ECA) sobre la tela, y así poder generar un mejor entendimiento del tipo de interacciones que presentan. Adicionalmente se pretende identificar cómo se asocia la respuesta del potencial zeta de superficies con la respuesta de ciertas caracterizaciones complementarias como estabilidad, carga de la vesícula y suavidad que se obtiene mediante un panel o mediante el uso del fabrómetro.

## **2. Objetivos**

Desarrollar un nuevo método para la caracterización de soluciones de activos (ECA) de suavizantes de telas basado en el uso del potencial zeta de superficies para entender la adsorción que presentan al interactuar con la tela. Este método permite entender la afinidad de cada material por la tela y permite describir el mecanismo por el cual el tensoactivo se adsorbe sobre ella.

## **3. Metas**

- a) Estandarizar el método de medición del potencial zeta de superficies (SurPASS) que permita generar isothermas de adsorción de soluciones de ECA, considerando los siguientes parámetros experimentales: tipo de celda, ancho de celda, presión, dilución de la muestra, rampa de concentración.
  
- b) Realizar una caracterización complementaria de las propiedades de las soluciones de ECA para soportar al método de potencial zeta de superficies:
  1. Caracterización fisicoquímica: pH, CoA (Color, Olor, Apariencia)
  2. Distribución del tamaño de partícula (PSD)
  3. Entalpía de transición (DSC)
  4. Estabilidad de la emulsión (potencial zeta de partícula).
  
- c) Evaluar el impacto en estabilidad que tienen los distintos ECA mediante la aplicación de métodos predictivos de estabilidad (esfuerzo umbral / velocidad de segregación)
  
- d) Determinar el desempeño de suavidad que puede brindar cada una de las soluciones de los distintos ECA mediante el uso del fabrómetro

## **4. Antecedentes**

### **4.1. Suavizantes de Telas**

#### **4.1.1. ¿Qué es un Suavizante de Telas?**

Los suavizantes de telas son los productos que le imparten a la ropa y telas una sensación agradable y suave, ya que reducen la fricción entre las fibras [8]. Actualmente, este tipo de productos no solamente suavizan la ropa, sino que proveen otro tipo de beneficios como protección de las fibras de la tela evitando su desgaste, lo que reduce la cantidad de pelusas que se generan sobre ella, propician que la ropa conserven su color, depositan un aroma limpio y fresco sobre la ropa, neutralizan las cargas de la tela reduciendo así la estática y el número de arrugas que esta suele presentar, hacen que el planchado sea más fácil, entre otros beneficios.

#### **4.1.2. Antecedentes Históricos de los Suavizantes de Telas**

Los primeros suavizantes de telas fueron desarrollados por la industria textil a principios del siglo XX [2]. El proceso que se utilizaba en dicha industria para teñir las fibras de algodón dejaba la tela dura y rígida, por lo que una vez tratada la tela se lavaba con este suavizante para darle una mejor sensación. Estos suavizantes estaban hechos a base de agua, jabón y aceite de oliva, maíz o sebo.

Décadas después, en los años posteriores a la Segunda Guerra Mundial se sustituyó el lavado de la ropa a mano por el uso de la lavadora. Este electrodoméstico provoca que la ropa quede dura y rígida por el esfuerzo mecánico que se ejerce sobre ella durante el ciclo de lavado, así como por el depósito de partículas de detergente sobre ella. Ante la necesidad de darle una mejor sensación a la tela después del ciclo de lavado se comienzan a utilizar los suavizantes de tela a nivel comercial, apareciendo primeramente en el mercado estadounidense a principios de los años 50s, y posteriormente expandiéndose gradualmente a todos los mercados [3].

### 4.1.3. Mercado Suavizantes de Telas

En la actualidad los suavizantes de telas son muy usados para el cuidado de la ropa: anualmente se consumen alrededor de 4 millones de toneladas de este tipo de productos a nivel mundial (2015). Se espera que para el 2025, el mercado mundial de suavizantes de telas tenga un crecimiento de \$6 mil millones de dólares (comparado contra el valor del mercado de 2018, de \$17,545 millones de dólares) debido al aumento en los hábitos de cuidado que los consumidores le están dando a su ropa, para que el tiempo de vida de esta sea mayor [4].

Actualmente, los suavizantes de telas líquidos son los más populares en el mercado global, con cerca de un 75 % de participación, en la tabla 1 se describen algunas de las principales características que presentan. En el mercado también se pueden encontrar suavizantes de tela en forma sólida, como lo son las hojas para secadora, bolas de lana, etc., aunque estos aún tienen poca popularidad y no están disponibles en todas las regiones del mundo.

Tabla 1. Principales Características de un Suavizante de Telas Líquido

Forma	Presencia	Descripción	Método de aplicación
Líquido	Global	Emulsión de aceite en agua de un tensoactivo catiónico. Presenta vesículas de entre 1 y 3 $\mu\text{m}$	Ciclo de enjuague (Si se agrega en el lavado, puede reaccionar con el detergente y formar residuos que se depositan en la ropa)

El consumidor prefiere comprar detergentes y otros productos similares en los supermercados debido a la disponibilidad de una amplia variedad de productos, grandes descuentos y exhibición efectiva en el punto de compra, lo que posiciona así a Colgate Palmolive, Procter & Gamble, Unilever y Henkel como los participantes clave en el mercado de suavizantes de tela [4].

La creciente demanda por este tipo de productos alienta a los fabricantes de suavizantes de tela a invertir en el área de “investigación y desarrollo” de los materiales y tecnologías que actualmente se utilizan en este tipo de productos, así como en la exploración de materiales innovadores acordes con las tendencias actuales.

### 4.2. Composición de los Suavizantes de Telas

#### 4.2.1. Ingredientes de un Suavizante de Tela

Los suavizantes de tela están compuestos por diversos ingredientes. Entre estos se incluyen tensioactivos catiónicos que fungen como los ingredientes activos y le proporcionan suavidad a la ropa, polímeros catiónicos que actúan como co-suavizantes, preservativos para prevenir la descomposición del producto por crecimiento microbiano, espesantes catiónicos para darle viscosidad al producto, fragancia, color, entre otros. Los ingredientes más importantes de los acondicionadores de tela son los tensioactivos catiónicos, habitualmente del tipo cationes cuaternarios de amonio (CCA, quats).

#### 4.2.2. Tensioactivos Catiónicos (Cationes Cuaternarios de Amonio, CCA o quats)

Todos los ingredientes activos que se han utilizado a lo largo de los años en los suavizantes de tela han sido tensioactivos catiónicos clasificados como CCA o quats. Un CCA o quat, es un tensioactivo catiónico con estructura molecular  $NR_4^+$  (figura 1). En esta figura, la R corresponde a un sustituyente que puede ser un grupo alquilo, que toma la forma de una cadena, o un grupo arilo, que toma la forma de un anillo. En estado puro, los CCA cuentan con su contraparte, un anión que generalmente es un cloruro, bromuro o metosulfato. En solución, la molécula se disocia, separándose así los cationes de los aniones. A lo largo de los años, los suavizantes de tela han tenido distintos CCA como activos, aunque todos ellos comparten las siguientes características: a condiciones normales de presión y temperatura son pastas color blanco-amarillo con ligero aroma a isopropanol (que funge como cosolvente que permite manipular con mayor facilidad al material), que como sustituyentes presentan cadenas hidrocarbonadas que pueden contar con entre 12 a 22 carbonos, aunque abundan las de 16 a 18 carbonos y no tienen una composición química fija, por lo que no tienen un punto de fusión establecido, aunque suelen transitar a estado líquido entre los 40-65° C.

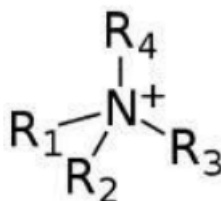


Figura 1. Estructura general de un catión cuaternario de amonio (CCA)

Los CCA que tienen 2 cadenas alquílicas como sustituyentes tienen el prefijo dialquil (figura 2). Las propiedades que presenta cada compuesto dialquil dependerán del número de carbonos que tengan sus cadenas. Mientras la cadena

cuenta con un mayor número de carbonos, la solubilidad en agua de la sustancia será menor, pero la capacidad para adsorberse a una superficie (tela) será mayor.

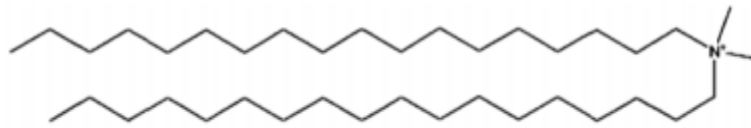


Figura 2. Estructura general de un CCA dialquilo

Los primeros suavizantes de tela que salieron al mercado tenían como ingrediente activo al cloruro de sebo dihidrogenado dimetilamonio (DHTDMAC por sus siglas en inglés). Se adoptó comercialmente el nombre de “quats” para el grupo de este tipo de compuestos, aunque en estricto sentido los CCA o quats, como se mencionó anteriormente hacen referencia a cualquier catión cuaternario de amonio. Las cadenas alquílicas de este compuesto son saturadas ya que no presentan dobles enlaces (figura 3) [5].

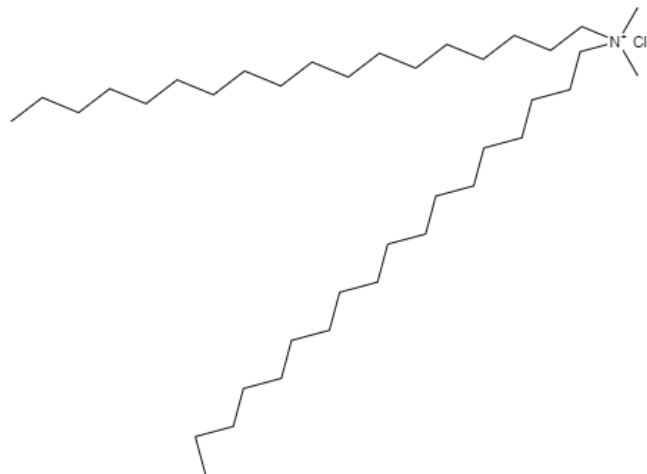


Figura 3. Estructura de DHTDMAC

A partir de 1990, el uso de este material empezó a cuestionarse debido a sus bajos niveles de biodegradabilidad, ya que el Consejo Ambiental de la UE lo clasificó como dañino para el medio ambiente. Fue así que, a partir de 1991, las empresas manufactureras de suavizantes de telas empezaron a migrar al uso de nuevos ingredientes activos, los ECA (o esterquats). Los ECA son cationes cuaternarios de amonio sintetizados por primera vez en los años 70s. A diferencia del DHTDMAC, los ECA tienen enlaces químicos débiles -ésteres- que se rompen fácilmente al estar en contacto con agua, lo que propicia la degradación de la molécula y genera intermediarios no tóxicos.

Actualmente las empresas que producen suavizantes de telas utilizan ECA basados en metildietanolamina (MDEA) o trietanolamina (TEA). Procter & Gamble ha usado en sus suavizantes de tela ECA basados en metildietanolamina desde

1995. Estos productos se sintetizan en dos pasos: en primer lugar, se esterifica la MDEA al reaccionar con ácidos grasos en una proporción 1:2, posteriormente se cuaternizan las aminas esterificadas con cloruro de metilo (figura 4). La distribución de este tipo de ECA resulta en mono (20%) y di ECA (80%), alcanzando un 98% de cuaternización.

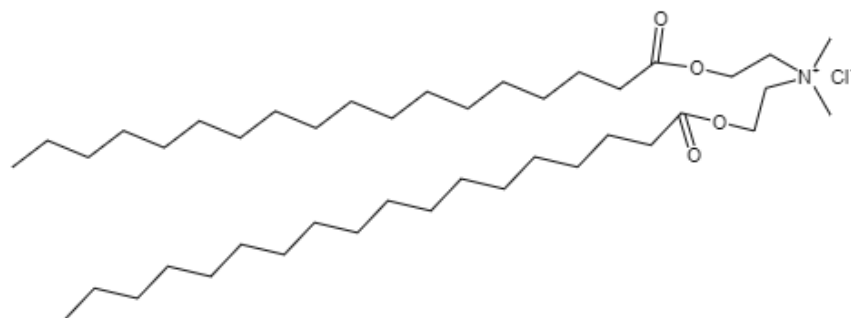


Figura 4. Estructura de un ECA basado en MDEA

Es en 1991 cuando Colgate Palmolive y Henkel comienzan a utilizar los ECA basados en TEA como ingrediente activo en sus suavizantes de tela, mientras que Unilever comenzó a utilizarlos en 2003. En este trabajo se evaluarán este tipo de ECA (figura 5). Como se mencionó anteriormente, este tipo de compuestos no presenta una composición química homogénea, factor que hace que no tengan un peso molecular establecido. Dicha heterogeneidad en los ECA se debe principalmente a dos factores: por un lado, a la distribución de mono, di y tri ECA, y por el otro lado a los remanentes de reacción.

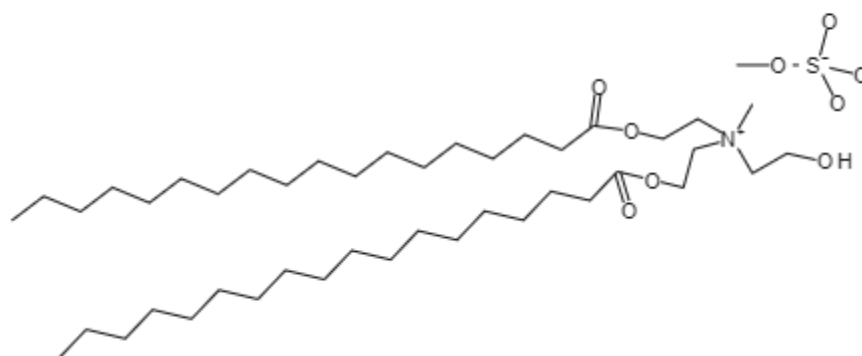


Figura 5. Estructura de un Di ECA basado en TEA

La esterificación de la TEA, como se muestra en la figura 6, se puede hacer utilizando un número distinto de moles de ácidos grasos que pueden ser tanto de origen animal (sebo de res) como de origen vegetal (aceite de palma). Actualmente el proceso de esterificación se controla termodinámicamente utilizando principalmente dos equivalentes de ácidos grasos por mol de TEA ( $v=k[TEA]^m[AG]^m$ ), lo que resulta en una distribución de mono, di y tri ésteres [6].

Una vez que se tienen los mono, di y tri ésteres aminos (20%, 45%, 30%) se cuaternizan utilizando sulfato de dimetilo (DMS). Es importante mencionar que la cuaternización de los ésteres aminos no ocurre en la totalidad de las moléculas, sino sólo aproximadamente en el 88% de éstas. Se favorece la síntesis de di ésteres aminos por la relación costo-beneficio que estas moléculas le otorgan tanto al desempeño del suavizante de telas como a los atributos sensoriales que le confieren a la ropa.

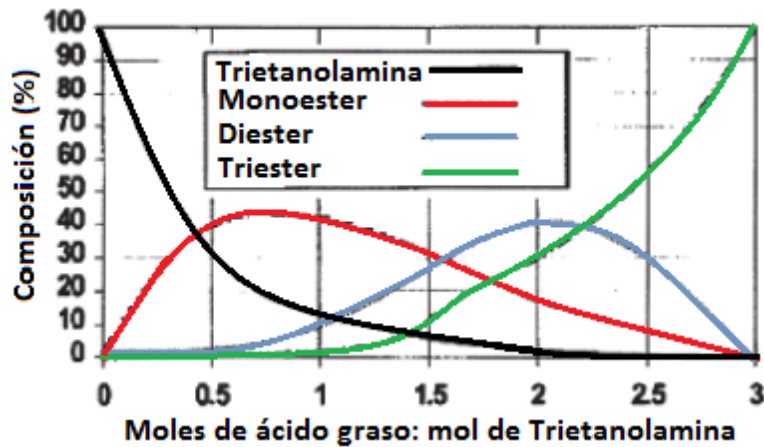


Figura 6. Composición de los productos de reacción de ECA a partir de diversas proporciones de TEA y ácidos grasos [6].

La composición química heterogénea que presentan los ECA no solamente se debe a la distribución de mono, di y tri ésteres aminos cuaternizadas. Durante la síntesis de este producto quedan varios compuestos como remanentes de reacción. Los ECA como materia prima para manufacturar un suavizante de telas, presentan entre 40-70% m/m de activo catiónico, 15-35% m/m de remanentes de reacción, y 8.5-10% m/m de solvente (isopropanol, que se agrega para procesar este material con mayor facilidad, propiciando así su fluidez).

Los compuestos que se han encontrado como remanentes de reacción son moléculas de TEA que no reaccionaron, una distribución de aminos que no se lograron cuaternizar (mono, di y tri ésteres aminos) y moléculas de ácidos grasos que no reaccionaron. Es de suma importancia entender y estudiar la heterogeneidad en la composición química de cada ECA, ya que esto va a regir los arreglos moleculares que formen al fungir como activos en los suavizantes de telas.



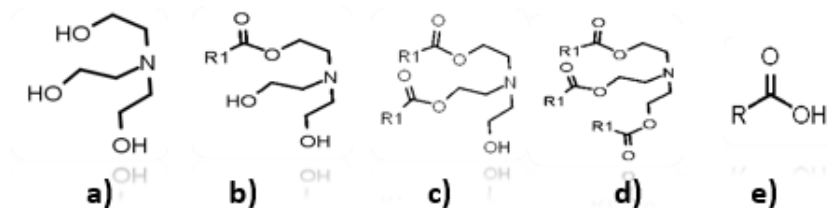


Figura 7. Remanentes de reacción: a) TEA; b) mono éster amina; c) di éster amina; d) tri éster amina; e) ácido graso [1]

### 4.2.3. Tensión Superficial y Concentración Micelar Crítica (CMC)

La tensión superficial ( $\sigma$ ), fenómeno que se presenta en la interfase líquido-gas (aire), puede definirse como la fuerza que ejerce un líquido sobre las moléculas individuales de la superficie debido a la existencia de una atracción no compensada hacia el interior de este. Es decir, es la forma en la que se refleja la cohesión entre las moléculas en un líquido [7]. La tensión superficial del agua a 20°C es de 72.8 mN/m.

Cuando un soluto (ECA) está presente en un solvente (agua), el establecimiento de interacciones soluto-soluto y soluto-solvente da lugar a la modificación estructural del solvente, lo cual genera que haya una distribución del soluto al interior del solvente, pero también sobre la interfase aire-solución [8,9]. En caso de que el soluto tenga en su estructura partes no polares y partes polares, como ocurre con el ECA, ciertas moléculas se van a asociar con el agua en el bulto de la solución mientras que otras moléculas van a presentar una migración hacia la interfase (adsorción), quedando así las partes polares de la misma asociadas a las moléculas de solvente presentes en la región superficial, y las partes no polares orientadas hacia el aire [8,10].

Sin embargo, llega un momento en el que la superficie ya ha alojado la mayor cantidad posible de soluto, y como no puede permitir mayor ocupación, las moléculas de soluto que quieren migrar a la superficie no podrán hacerlo, por lo que optan por asociarse formando grupos al interior de la solución acuosa formando *micelas*, arreglos moleculares donde las partes no polares del soluto se asocian unas con otras, siendo “protegidas” del agua por las partes polares del mismo, que sí permanecen en contacto con el solvente, en un fenómeno llamado *agregación micelar* [8,10]. El esterquat no solamente forma micelas (con diámetro entre 2 a 20 nm) [11], sino que también forma agregados moleculares más

grandes llamados *liposomas* (estructuras esféricas cuyo tamaño suele oscilar entre 20 nm y varias decenas de micrómetros) [12].

La máxima concentración de moléculas que pueden ocupar un espacio en la superficie antes de que se formen micelas se conoce como concentración micelar crítica (CMC). Todo esto indica que un soluto que migre hacia la superficie de una solución inevitablemente altera la tensión superficial del solvente, y un soluto que así se comporte se denomina tensoactivo, agente superficial o surfactante

Para la adsorción en fases fluidas, como es el caso de líquido-vapor o líquido-líquido, es necesario emplear la ecuación de adsorción de Gibbs (1) que cuantifica la adsorción o concentración de solutos en la superficie de contacto mediante la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de soluto [13,14].

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (1)$$

Dicha ecuación (1) es la expresión termodinámica fundamental en el estudio de los tensoactivos, en donde  $\Gamma$  se refiere a la concentración de soluto en la superficie,  $x$  es la composición de la fase volumétrica,  $R$  la constante universal de los gases,  $T$  es temperatura y  $\pi$  es la presión superficial. La ecuación de adsorción de Gibbs se integra en las vecindades de la CMC (3), ya que el gráfico de los resultados de dicha ecuación presenta un comportamiento lineal en dicha zona, en donde se señala la concentración máxima de superficie o concentración de saturación  $\Gamma_{\text{máx}}$ .

$$\Gamma_{\text{máx}} RT = \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{\text{cmc}}} ; T = \text{cte} \quad (2)$$

Reagrupando e integrando la ecuación (2) en las vecindades de la CMC,

$$\int_{\pi}^{\pi_{\text{máx}}} d\pi = \Gamma_{\text{máx}} RT \int_x^{x_{\text{cmc}}} d \ln x \quad (3)$$

Se obtiene una relación lineal, siendo esta la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma integrada (4)

$$\pi = \pi_{\text{máx}} - \Gamma_{\text{máx}} RT \ln x_{\text{cmc}} + \Gamma_{\text{máx}} RT \ln x \quad (4)$$

cuya pendiente corresponde a  $\Gamma_{m\acute{a}x} RT \ln x$  y la ordenada al origen es  $\pi_{m\acute{a}x} - \Gamma_{m\acute{a}x} RT \ln x_{cmc}$ .

A mayor porción no polar en la estructura del soluto, mayor alteración de la tensión superficial del solvente. En general, cuando el surfactante tiene grandes partes no polares, se acumula rápidamente sobre la superficie, por lo que afecta en gran medida la tensión superficial del solvente aún incluso a concentraciones del orden de las ppm, como ocurre en el caso de los detergentes comunes [8].

#### 4.2.4. Arreglos que forman los ECA y sus demás componentes

Todas las moléculas que están presentes en los ECA pueden llegar a interactuar entre sí. Esto provoca, que se puedan formar todo tipo de arreglos moleculares que se pueden clasificar de manera general en interdigitados y no interdigitados. Existen múltiples tipos de interdigitación; el tipo de interdigitación que se forma depende en gran medida de la estructura y simetría de las cadenas de hidrocarburos [15]. La figura 8 presenta los arreglos que pueden llegar a tener moléculas con una y dos cadenas hidrocarbonadas. Aún no se ha determinado el comportamiento en cuanto a la formación de arreglos de moléculas con 3 cadenas hidrocarbonadas, pero se tiene la suposición de que favorecen la interdigitación.

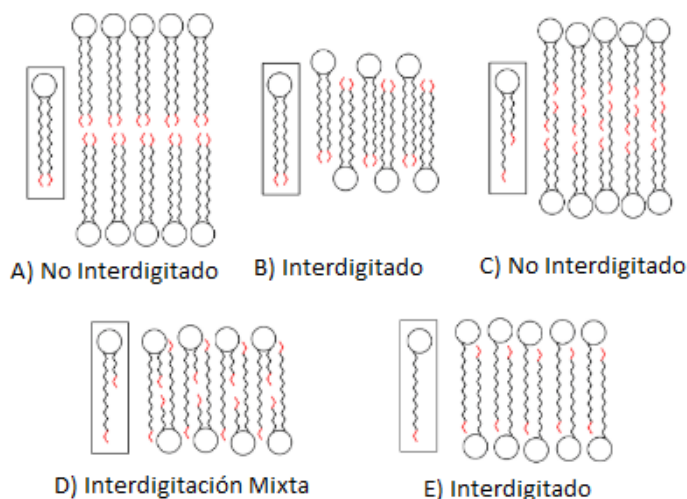


Figura 8. Tipos de Interdigitación [15].

En un liposoma no interdigitado (Figura 8-A) los extremos de las cadenas hidrocarbonadas se encuentran interactuando en el plano medio del arreglo, además de que forman dos “planos” creando así una estructura hidrofóbica gruesa y estable. Por otro lado, en un liposoma interdigitado se pierde la interacción en el plano medio del liposoma, el grosor de la fase interdigitado se reduce (siendo esta estructura menos hidrofóbica), se presenta mayor separación entre las cabezas hidrofílicas de las moléculas y la parte final de las cadenas hidrocarbonadas queda

más expuesta a la interfase acuosa. Todo esto hace que este tipo de micelas/liposomas sean más inestables.

Aunado a la interdigitación o no interdigitación, que es una clasificación basada en la “química” del material, el ECA también puede llegar a formar estructuras tanto laminares como liposomas. Esta última, es una clasificación que depende del proceso o la “física” con la que se manipule al material [15]. La figura 9 muestra cómo los arreglos pueden ir transitando entre laminares y liposomas al sufrir cambios de temperatura o perturbaciones en el medio. En general en una primera instancia (Figura 9-a) se forman láminas interdigitadas, con el aumento en la temperatura se forma una mezcla tanto de estructuras laminares como de liposomas, ambos no interdigitados (Figura 9-b). Posteriormente al agitar el medio se obtienen solamente vesículas no interdigitadas (Figura 9-c) al disminuir la temperatura se obtendrán liposomas interdigitados (Figura 9-d).

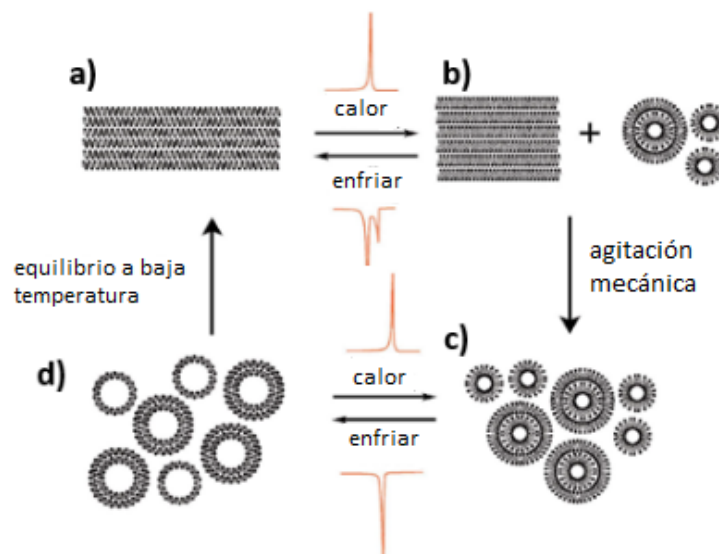


Figura 9. Diagrama de los cambios morfológicos de fosfolípidos [15].

Es así como resalta la manera en la que cada ECA va a formar distintas estructuras físicas que van desde micelas hasta vesículas (así como unilamelares y multilamelares) [16] que como bien ya se mencionó están sujetas a la composición química del material y a las condiciones de proceso bajo las cuales se manipule el mismo. Ya que los esterquats son moléculas grandes y cuentan con una cabeza polar grande, se espera que los agregados moleculares que formen sean principalmente esféricos [17]. Las diferencias tanto químicas como físicas entre los ECA se verán reflejadas en los suavizantes de tela, de ahí la relevancia de este estudio. Dichas variaciones en los ECA van a determinar: la estabilidad de un suavizante de telas (tiempo de vida del producto) así como sus

propiedades fisicoquímicas desde entalpía de transición (estabilidad térmica, como se explicará más adelante) hasta la adsorción de los catiosomas sobre la tela que físicamente se percibe como suavidad.

### **4.3.Potencial zeta de Superficies**

#### **4.3.1. Herramienta para Caracterizar a los ECA**

La medición del potencial zeta es de gran utilidad para la industria textil, ya que proporciona información acerca de la interacción entre las fibras de la tela y distintos productos: desde suavizantes de telas y detergentes, hasta moléculas de colorantes, de polielectrolitos e incluso nanopartículas [18]. Usando esta herramienta se puede medir la carga efectiva que se genera cuando un material (ECA) se adsorbe sobre una superficie (tela), lo que permite generar un mejor entendimiento de la afinidad de este activo por la tela.

Para entender cómo se da el mecanismo de adsorción de los activos (ECA) de un suavizante de tela sobre las fibras de la ropa, es importante comenzar por recordar o describir a qué se refiere un proceso de adsorción. La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente a la composición correspondiente en el bulto del líquido [19]. La adsorción puede darse por dos procesos: por un lado, el proceso de adsorción física que se rige por interacciones intermoleculares, siendo este proceso uno reversible en donde el adsorbato conserva su identidad; por el otro lado está el proceso de adsorción química, en donde las moléculas interactúan en la interfase con fuerzas análogas a las de un enlace químico ( $\Delta H = 200 \text{ kJ/mol}$ ). Para el análisis de la adsorción generalmente se utilizan isotermas de adsorción, gráficos que permiten comparar la capacidad de adsorción de una superficie al interactuar con cierto adsorbato.

De acuerdo con el estudio reportado por Takako, existen varias teorías en cuanto al mecanismo de adsorción de los catiosomas sobre la tela. La teoría más aceptada sostiene que los catiosomas de ECA se adsorben a las superficies de las fibras de la tela de algodón que presentan una carga electrostática negativa. Crutzen sugiere que las interacciones hidrofóbicas derivadas de las largas cadenas alquílicas de los tensoactivos catiónicos son la principal fuerza impulsora de la adsorción, porque el ECA puede adsorberse en superficies de fibras que no presenten carga. Minegishi and Arai reportan que la adsorción tiene una dependencia importante con la fuerza mecánica, por lo que sugieren que la fuerza impulsora para que ocurra dicho fenómeno es la frecuencia de colisiones entre las fibras de tela y las vesículas [20].

Una vez adsorbidos sobre la superficie (tela), los catiosomas colapsan en el momento en el que dejan de estar en contacto con el medio líquido, formando así “capas” de material lubricante, es decir otorgándole suavidad a la tela (figura 10).

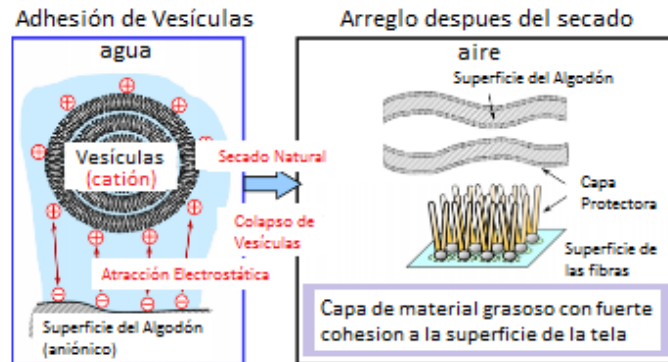


Figura 10. Interacción electrostática de vesículas cationicas con fibras de carga negativa (izquierda) y colapso de la vesícula para formar capas (monocapa o multicapas) sobre la tela (derecha) [20].

Generalmente, cuando se estudia la adsorción, los resultados de estas mediciones se reportan mediante isothermas de adsorción. Entre los métodos que se utilizan para medir la adsorción sobre la tela está la espectroscopía IR, en donde se obtiene un gráfico de espectro de absorción vs tiempo (isoterma de adsorción) que se genera al ir variando la concentración de soluto que interactúa con la tela [45]; un segundo método que se sigue para obtener estos gráficos es el de titulación, para el que se introduce la tela en una solución en donde se varía gradualmente la concentración del soluto para obtener una isoterma de concentración final vs concentración inicial. Otro de los métodos y uno de los más utilizados actualmente es mediante mediciones de potencial zeta de superficies, parámetro que expone el comportamiento del ECA en la interfase sólido-líquido, método que se usará a lo largo de este trabajo.

### 4.3.2. Fundamentos Teóricos del Potencial zeta de Superficies

#### 4.3.2.1. Origen Potencial zeta de Superficies

El potencial zeta ( $\zeta$ ), también conocido como potencial electrocinético, describe el comportamiento de cargas en la interfase que se genera cuando una superficie sólida (tela) entra en contacto con una solución acuosa [21].

La historia del estudio de los fenómenos electrocinéticos comienza a partir de que, en 1809, Ferdinand Friedrich Reuss realizó mediciones de electroforesis y del flujo electro osmótico, estableciendo así los fundamentos para el descubrimiento y exploración de los efectos electrocinéticos. Posteriormente, continua con los

descubrimientos de Quincke, quien en 1859 describió por primera vez al potencial de flujo, pero fue hasta 1879 que Hermann von Helmholtz estableció la teoría de la doble capa eléctrica y desarrolló la primera ecuación que relaciona al potencial de flujo con la potencial zeta. En 1905 Marjan von Smoluchowski ajusta la ecuación que Helmholtz propuso, lo que dio lugar a la ecuación de Helmholtz - Smoluchowski que actualmente se sigue utilizando para calcular el potencial zeta [21] que, como mencioné anteriormente, no aparece con este nombre, o simbolizado por la letra griega zeta sino hasta 1922.

#### **4.3.2.2. Modelo de la Doble Capa Electroquímica y Potencial zeta**

Las características de la interfase, así como del potencial zeta ( $\zeta$ ) se explican utilizando el modelo de la doble capa electroquímica (EDL por sus siglas en inglés) que fue desarrollado y complementado por varios científicos a lo largo de los años. El modelo que actualmente se utiliza fue definido por Grahame en 1947, el cual incluye la adsorción de iones sobre la superficie, así como el plano interno de Helmholtz, el plano externo de Helmholtz y la capa difusa [11]. Como lo describe el nombre de este modelo, en la interfase se originarán dos capas o potenciales eléctricos, que de acuerdo al modelo serán el potencial de superficie y el potencial zeta [3].

A continuación, se describe paso a paso utilizando el modelo de la doble capa eléctrica, la formación del potencial zeta:

1. Cuando la superficie entra en contacto con la solución acuosa se presenta un potencial superficial. El potencial de superficie va a inducir el arreglo de cargas en la interfase con el fin de compensar el fenómeno eléctrico
2. En la interfase existe una zona eléctrica en donde los iones interactúan con tanta fuerza con el potencial de superficie que las cargas permanecen inmóviles; esta zona se conoce como la capa estacionaria (Capa de Stern). La capa estacionaria se divide a su vez en un plano de cargas o plano interno de Helmholtz (que se encuentra entre la superficie y el plano de capas externo) y un plano de cargas o plano externo de Helmholtz (que se encuentra entre el plano de cargas interno y la capa difusa)
3. Como bien se mencionó anteriormente, la carga superficial genera un potencial eléctrico relativo a la solución, este disminuye gradualmente con la distancia aproximándose a cero fuera de la capa difusa. Es así, que la capa difusa (Capa de Gouy-Chapman) es el plano de contra iones que todavía son atraídos por la superficie, pero que cuentan con movimiento. La concentración de los contra iones disminuye gradualmente al alejarse de la superficie hasta que se logra su

equilibrio en el seno de la disolución [12]. El plano que divide a la capa estacionaria de la capa difusa se conoce como el *plano de corte*

4. El potencial zeta se mide en el plano de corte. Para llevar a cabo la medición es necesario que la fase líquida se esté moviendo con respecto a la superficie

En suma, el potencial zeta es el potencial eléctrico en el plano de corte entre una superficie cargada y un líquido, cuando este último se mueve con respecto a la superficie.

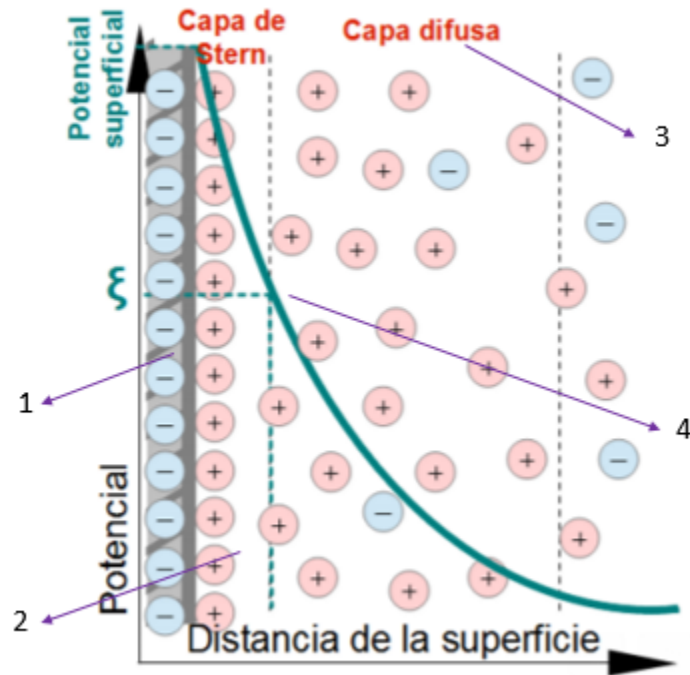


Figura 11. Modelo de la Doble Capa Eléctrica [12].

#### 4.3.2.3. Medición de Potencial zeta

El potencial zeta se determina a través de la medición de un efecto electrocinético que depende del tamaño y tipo de sólido presente en el medio. Los efectos electrocinéticos se dividen en dos grupos: por un lado están aquellos efectos en donde la aplicación de un campo eléctrico externo provoca el movimiento del líquido, como la movilidad electroforética, el flujo electro-osmótico y la amplitud sónica, mientras que por el otro lado están aquellos efectos en donde el movimiento (o flujo) del líquido genera un potencial, que incluyen al potencial de sedimentación, el potencial vibracional de coloides y el potencial de flujo [21]. En la mayoría de los casos, para determinar el potencial zeta de fibras textiles se utiliza el método de electro-ósmosis, así como el método de potencial de flujo o corriente de flujo [3].



#### 4.3.2.4. Cálculo de Potencial zeta en Tela

Una vez que se obtienen los datos de potencial de flujo o corriente se calcula el potencial zeta utilizando la aproximación de Helmholtz-Smoluchowski (HS), que relaciona a los parámetros en cuestión. La ecuación original de HS (ecuación 1) que se utiliza para determinar el potencial zeta con base en la corriente de flujo requiere que la muestra tenga un tamaño definido para su superficie sólida, que esta última sea plana y que no sea porosa [21]. En la ecuación HS (5) el primer término  $dI_{str}/d\Delta p$  denota el coeficiente de corriente de flujo, siendo este el cociente entre  $dI_{str}$  la diferencia del corriente de flujo y  $d\Delta p$  la diferencia de presión. El segundo término de la aproximación presenta propiedades de la solución de electrolito, siendo  $\eta$  su viscosidad, y  $\epsilon \times \epsilon_0$  el coeficiente dieléctrico del electrolito. En el tercer término,  $L$  representa el largo del canal (de la celda o capilar) mientras que  $A = W \times H$ , es decir el área es el producto del ancho por la altura del canal.

$$\zeta = \frac{dI_{STR}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\epsilon \times \epsilon_0} \times \frac{L}{A} \quad (5)$$

No todas las superficies cumplen con los requisitos que el corriente de flujo requiere. Entre esas superficies se encuentran las telas, ya que no presentan una superficie plana y uniforme. Es por esta razón que para calcular el potencial z de la tela se utiliza una ecuación derivada de la ecuación HS (6), que se obtiene al sustituir en la ecuación (5) la corriente de flujo por el potencial de flujo utilizando la Ley de Ohm  $I = U/R$ .

$$\zeta = \frac{dU_{STR}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\epsilon \times \epsilon_0} \times \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad (6)$$

Finalmente, para obtener la aproximación de Helmholtz y Smoluchowski (8), se utiliza la definición de conductividad eléctrica (7), que se sustituye en la ecuación 6.

En esta aproximación se utiliza al potencial de flujo ( $dU_{str}$ ) en lugar de la corriente de flujo, así como la conductividad del electrolito ( $\kappa_B$ ). Es válido utilizar la conductividad del electrolito en lugar de la conductividad eléctrica de la celda (no se puede medir ya que los parámetros que la definen no están especificados) siempre y cuando la superficie no tenga propiedades de conductor.

$$\kappa = \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad (7)$$

$$\zeta = \frac{dU_{STR}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \kappa_B \quad (8)$$

Cabe mencionar que el coeficiente de potencial de flujo que se utiliza en la ecuación HS se obtiene al calcular la pendiente del gráfico de potencial de flujo vs  $d\Delta p$ , como se muestra en la figura 12.

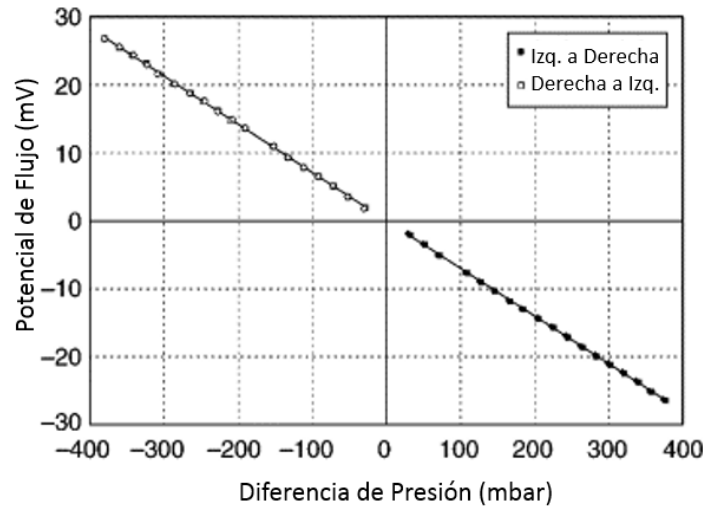


Figura 12. Potencial de Flujo vs Diferencia de Presiones [21].

#### 4.3.2.5. **Parámetros que afectan la medición del potencial de flujo**

El potencial de flujo depende principalmente de 3 parámetros: el flujo volumétrico, el tamaño del canal o capilar, y la fuerza iónica de la disolución electrolítica [21]. Mientras mayor sea el flujo volumétrico, mayor será el potencial de flujo, ya que se propicia y magnifica la separación de cargas a la entrada y salida del capilar. La fuerza iónica afecta directamente la separación de cargas a la entrada y salida del capilar, y esta tiene que ser adecuada para que se pueda realizar la medición. Si la fuerza iónica es muy pequeña, el potencial que se genera es mínimo, e incluso indetectable. Por otro lado, si la fuerza iónica es muy grande el medio va a estar sumamente saturado, dificultando la separación de cargas dentro de la celda. Finalmente, la conductividad del electrolito afecta al potencial de flujo como se muestra en la ecuación 4. Aunque la ecuación no indica una relación directa entre ancho de canal - potencial de flujo, el parámetro que se ve afectado con las diferencias en el ancho del canal es la conductividad en la superficie, ya que por debajo de los  $30 \mu m$  y por arriba de los  $200 \mu m$  el potencial de flujo se suprime [21].

#### 4.3.2.6. *Tela con carga electrostático negativo*

Cuando la superficie (tela, para este proyecto) entra en contacto con la solución acuosa va a presentar una carga superficial; a continuación se explicará la manera en la que este se genera.

En la interfase sólido-líquido la carga de superficie se genera por dos mecanismos principales:

- 1) Por reacciones ácido-base entre los grupos funcionales de la superficie y la solución. Por medio de este mecanismo los grupos funcionales ácidos de la superficie pueden llegar a disociarse en agua presentando así una carga superficial negativa; si los grupos funcionales son básicos pueden protonarse y asumir así una carga superficial positiva. Es de suma importancia considerar el pH en el que se trabaja para que puedan ocurrir este tipo de reacciones, de lo contrario la disociación o protonación de los grupos funcionales se puede inhibir en su totalidad dando lugar a la adsorción de iones a la superficie
- 2) Por la adsorción de iones del medio. Este mecanismo ocurre en superficies que no cuenta con grupos funcionales, estos suelen presentar un comportamiento hidrofóbico.

La tela que utilizaremos en los experimentos de este trabajo es gabardina, compuesta por algodón y poliéster. Como se puede apreciar en la imagen, ambas moléculas presentan grupos funcionales (alcoholes y ésteres).

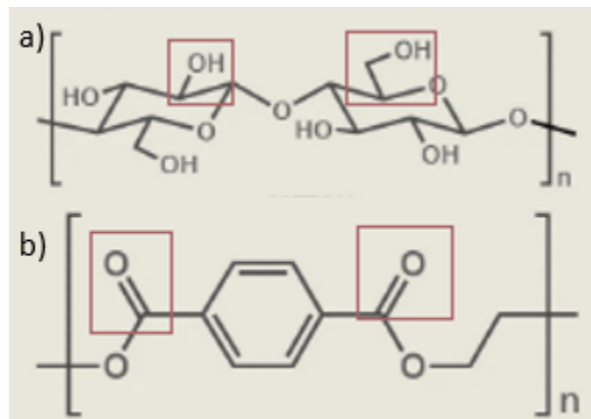


Figura 13. a) Molécula de celulosa b) molécula de poliéster [22].

Varios estudios han reportado el potencial zeta de distintas telas, determinando en todas las ocasiones que este es negativo. Por mencionar algunos ejemplos, el nylon 6 presenta un potencial zeta de -33 mV, el poliéster de -52 mV y el rayón de -22mV, todos estos determinados a un pH neutro [22].

### 4.3.3. Uso del potencial zeta de superficies para caracterización de ECA

Durante los últimos 10 años, se ha vuelto popular el uso del potencial z de superficies para caracterizar al ECA. Un ejemplo de este tipo de trabajos es el que presentó la Dr. Tanja Pusic en la 8va Conferencia Internacional de Textiles, Ropa & Diseño de Croacia, en 2016 [18]. En este trabajo se expone la adsorción y desorción de ECA en tela de algodón y algodón/poliéster, que están representadas por la línea gris clara y gris oscura en el gráfico de la figura 14. En la gráfica se pueden resaltar varios elementos. En primer lugar, se puede apreciar que el potencial zeta inicial de ambas telas es negativo; al agregar ECA se vuelve positivo (adsorción de activo catiónico sobre la tela), y posteriormente, al agregar una solución de KCl empieza a disminuir hasta volverse negativo nuevamente (desorción de activo catiónico). En segundo lugar, se puede ver que la adsorción del material catiónico sobre la superficie (tela) corresponde a 2 factores: interacción de cargas electrostáticas e hidrofobicidad. Del inicio del experimento, hasta que el  $\zeta = 0$ , la adsorción se debe principalmente a la interacción de cargas, ya que el activo catiónico se va a ir depositando gradualmente, “neutralizando” las cargas, hasta que llega al punto isoeléctrico ( $\zeta = 0$ ). Después de este punto, cuando el  $\zeta$  se empieza a volver positivo, se puede atribuir este fenómeno a las interacciones hidrofóbicas, derivadas de las cadenas alquílicas del activo, ya que no quedan más cargas por “neutralizar”. Finalmente, en la figura 14 se observa que la tela no es capaz de alcanzar nuevamente el  $\zeta$  que tenía al inicio del experimento, lo que indica que no todo el material depositado es capaz de desorberse.

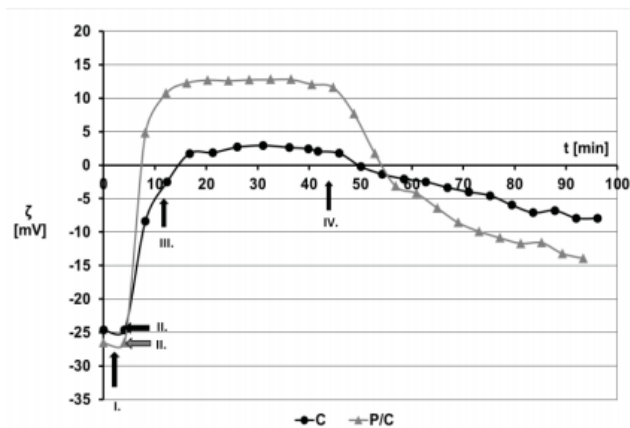


Figura 14. Adsorción y Desorción de ECA en SurPass. Línea gris oscura (C) adsorción sobre tela de algodón, línea gris clara (P/C) adsorción sobre algodón/poliéster en donde I potencial zeta inicial, II adición de solución de ECA, III el potencial zeta llega a las vecindades del cero, IV adición del electrolito [18].

#### **4.3.4. Otros usos del Potencial zeta de Superficies**

El potencial zeta de superficies es una herramienta que también se usa en varias industrias distintas a la de los textiles. Aunado a los suavizantes de telas la técnica de potencial  $\zeta$  se usa en la industria de cuidado del hogar con el fin de obtener información acerca de la funcionalidad de las superficies: vidrios, metales y cerámicas, al interactuar con limpiadores (fase líquida). Se utiliza en la industria de cuidado personal con los mismos fines que en la industria del cuidado del hogar, la diferencia es que aquí las superficies pueden ser cabello o piel (superficies sólidas) interactuando con shampoos y acondicionadores, o jabones y cremas respectivamente (emulsiones, “fase líquida”) permitiendo así desarrollar nuevas fórmulas y obtener información de dichas emulsiones [21].

El potencial  $\zeta$  de superficies también funge como parámetro para predecir la compatibilidad de un biomaterial (polímero, metal, cerámica que esté expuesto al cuerpo humano) al estar en contacto con distintas soluciones acuosas que contienen proteínas y varias biomoléculas (propias del cuerpo). Algunos ejemplos son: implantes dentales de titanio o acero inoxidable, injertos cardiovasculares hechos de polímeros, o cerámica de alúmina como sustituto óseo (incluir referencias). También se utiliza para caracterizar la superficie de distintos minerales al interactuar con compuestos que se encuentran disueltos en sistemas acuosos; como en el proceso de flotación. Si bien el potencial  $\zeta$  de superficies tiene un sinnúmero de aplicaciones, todas estas están regidas por las mismas interacciones moleculares en el sistema.

Por lo anterior mencionado, es de suma importancia estudiar los distintos tipos de interacciones moleculares que existen y que se presentan entre la superficie y el material adsorbido.

#### **4.4. Fuerzas Intermoleculares**

Las interacciones entre las moléculas son de particular importancia en el estudio del potencial  $\zeta$  de superficies, ya que estas permiten entender cómo parte del fenómeno de adsorción sobre la tela se debe a interacciones electrostáticas, mientras que otra parte se debe a interacciones de “hidrofobicidad” (por practicidad, se nombran así a todas las interacciones de origen “no electrostático”). A pesar de lo anterior, cabe mencionar que todas las interacciones moleculares son fundamentalmente de naturaleza electrostática y pueden describirse mediante alguna variación de la Ley de Coulomb. Sin embargo, reservamos el término 'interacción electrostática' para describir las interacciones entre especies cargadas formalmente [23].

Las fuerzas intermoleculares son las que rigen las interacciones entre las moléculas de una sustancia, y es importante recordar que no son enlaces químicos. Estas fuerzas tienen lugar en sustancias puras, así como en mezclas o sustancias heterogéneas (como entre el ECA y la tela). En estas últimas, el estudio de las interacciones intermoleculares es complejo, ya que no solamente se presentan interacciones entre partículas del mismo tipo, sino también entre moléculas distintas [24]. Las interacciones moleculares son fuerzas de atracción o repulsión entre moléculas.

Dentro de las interacciones electrostáticas se encuentran las ion-ion y ion-dipolo permanente; estas son las que principalmente ocurren antes de que se alcance el punto isoeléctrico. Después del punto isoeléctrico, las interacciones hidrofóbicas son las que rigen el proceso de adsorción sobre las fibras de la tela, y dentro de estas se encuentran las interacciones entre dipolos permanentes, interacciones entre dipolo permanente-dipolo inducido, fuerzas de dispersión de London, y puentes de hidrógeno. Las características de todas las interacciones mencionadas se encuentran en la tabla 4.

Tabla 2. Descripción de Fuerzas Intermoleculares

Nombre de Interacción	Características
<b>Ion - Ion (Electrostáticas)</b>	Ocurren entre especies con carga formal, es decir entre cationes y aniones. La energía potencial entre iones es inversamente proporcional a la distancia y por consiguiente, tienen un alcance mucho mayor que otras fuerzas intermoleculares que dependen de potencias más elevadas que de los inversos de la distancia [24]. (Energía de Interacción= 300-600 kJ/mol)
<b>Ion-Dipolo Permanente (Electrostáticas)</b>	Una molécula que presenta un momento dipolar permanente puede interactuar favorablemente tanto con cationes como con aniones. Si en la solución hay aniones presentes, el momento dipolar positivo se alinea hacia dicho ion; si hay cationes ocurrirá lo contrario. (Energía de Interacción= 10-20 kJ/mol)
<b>Dipolos Permanentes (Hidrofóbicas)</b>	Gran parte de las moléculas que se conocen actualmente presentan momentos dipolares permanentes, resultado de la distribución no uniforme de las cargas electrónicas que estas poseen. Es así, como dichas moléculas polares, van a presentar un extremo con carga parcial negativa, mientras el otro extremo tendrá carga parcial positiva. La energía de interacción entre dos dipolos permanentes dependerá de la distancia entre los centros de estas moléculas, y de su orientación relativa. El arreglo más favorable entre este tipo de moléculas es aquel en el que el

	extremo positivo de una molécula interactúa con el extremo negativo de otra. (Energía de Interacción= 1-5 kJ/mol)
--	---

Tabla 2 (Continuación). Descripción de Fuerzas Intermoleculares

<b>Dipolo Permanente-Dipolo Inducido (Hidrofóbica)</b>	Cuando una molécula no polar se encuentra en las proximidades de una molécula polar, va a sufrir una deformación en su nube de electrones, induciéndose así un momento dipolar en ella. Este fenómeno se conoce como polarización. La fuerza que se va a ver ejercida entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, va a ser siempre atractiva [24]. (Energía de Interacción= 2-10 kJ/mol)
<b>Fuerzas de Dispersión de London (Hidrofóbicas)</b>	Las moléculas no polares no presentan momento dipolar “naturalmente”; a pesar de esto los electrones todo el tiempo están oscilando sobre los orbitales de un átomo. En un momento determinado los electrones se van a encontrar provocando así una distribución de cargas no homogéneas dentro del átomo dando lugar a un momento dipolar temporal y pequeño. Este dipolo es de corta duración y de magnitud y dirección cambiante; pero tiene la capacidad de inducir dipolos en los átomos (o moléculas) vecinas. Esto resultará en la inducción de fuerzas atractivas entre los átomos conocidas como dipolo inducido-dipolo inducido y dependen del área superficial de los átomos o moléculas, mientras mayor sea el área de contacto entre dos estructuras, mayor será la interacción entre las fuerzas de dispersión. (Energía de Interacción= 0.5-2 kJ/mol)
<b>Puentes de Hidrógeno (Hidrofóbicas)</b>	Un enlace de hidrógeno es una interacción dipolo-dipolo; pero se caracteriza ya que esta interacción es especialmente fuerte. A pesar de lo anterior, cabe mencionar que este tipo de interacciones no son realmente enlaces químicos, ya que la energía de un enlace de hidrógeno se encuentra entre 8-40 kJ/mol, mientras que la de los enlaces covalentes suele estar entre 200-400 kJ/mol [24].

Cuando un átomo de hidrógeno se encuentra interactuando con un átomo de oxígeno, flúor o nitrógeno, se presentan las condiciones ideales para que los puentes de hidrógeno comiencen a surgir entre las moléculas.

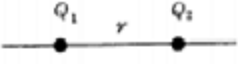
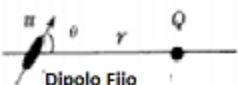
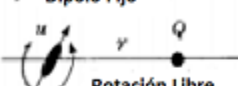
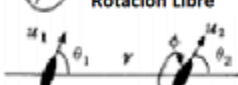
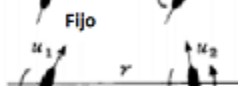

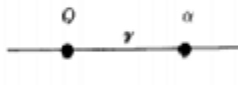
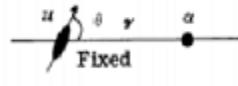

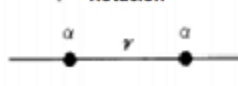
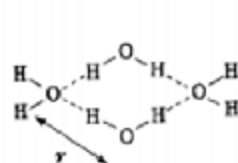
<b>Carga - Carga</b>		$Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$ <b>Energía de Coulomb</b>
		$-Qu \cos \theta / 4\pi\epsilon_0 r^2$
<b>Carga - Dipolo</b>		$-Qu \cos \theta / 4\pi\epsilon_0 r^2$
		$-Q^2 u^2 / 6(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^4$
<b>Dipolo - Dipolo</b>		$-u_1 u_2 [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi] / 4\pi\epsilon_0 r^3$
		$-u_1^2 u_2^2 / 3(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^6$ <b>Energía de Keesom</b>
<b>Carga - No Polar</b>		$-Q^2 \alpha / 2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4$
		$-u^2 \alpha (1 + 3 \cos^2 \theta) / 2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6$
<b>Dipolo - No</b>		$-u^2 \alpha / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6$
<b>2 moléculas no polares</b>		$\frac{3}{4} \frac{h\nu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$ <b>Energía "Dispersión de London"</b>
<b>Puentes de Hidrógeno</b>		<b>Rango Corto,</b> <b>Energía aprox. proporcional a</b> $-1/r^2$

Figura 15. Fuerzas Intermoleculares [25]

Las fuerzas intermoleculares, además de regir las interacciones en la interfase sólido líquido del potencial  $z$  de superficies también determinan las características y la estabilidad de la dispersión; cuando se habla de estabilidad de suavizantes de tela, se hace referencia a la vida de anaquel que estos pueden llegar a tener. Los suavizantes de tela, como se mencionó anteriormente, son dispersiones de aceite en agua, lo que provoca que con el paso del tiempo este tipo de productos se separen en 2 fases. Por lo anterior se debe de evaluar la estabilidad para poder ofrecerle un producto de buena calidad al consumidor.



## **4.5. Métodos adicionales para caracterización de ECA**

A partir de diferentes caracterizaciones se puede entender la funcionalidad que podría brindar un ECA a un suavizante de telas. De igual forma, con estas caracterizaciones se pretende darle confiabilidad al potencial  $\zeta$  de superficies como nuevo método para entender el comportamiento o el desempeño de los ECA como agentes activos en los suavizantes de telas. Actualmente se están explorando nuevas maneras de caracterizar a los principales activos (ECA) y la funcionalidad (estabilidad y beneficios) que pueden brindar al producto terminado, con el fin de predecir el impacto que pudieran tener la incorporación de nuevas tecnologías en las formulaciones de suavizantes. Con este enfoque se busca en un futuro optimizar el tiempo, los materiales y los recursos que originalmente se invierten durante el desarrollo de nuevas formulaciones.

Las caracterizaciones complementarias se pueden dividir en 3 grupos:

- a) Métodos en donde se estudia la afinidad del ECA con la tela, la cual se puede asociar con la percepción de suavidad que tienen los consumidores. En este grupo se incluye al ángulo de contacto y la suavidad
- b) Caracterizaciones en donde se estudian los arreglos que forma el ECA en la solución. Aquí se incluye al potencial  $\zeta$  de partícula (que expone la carga y estabilidad del ECA), PSD (dispersión del tamaño de partícula por sus siglas en inglés) y DSC (Calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés, que permite obtener la entalpía de transición de la muestra).
- c) Métodos predictivos de estabilidad. Determinando la velocidad de separación se puede definir de una manera acelerada la posibilidad de que el producto presente separación de fases durante su vida de anaquel. Mediante el YS (esfuerzo umbral) se puede identificar que tanto esfuerzo se requiere para modificar la fluidez del producto, lo cual puede asociarse con el nivel de estructuración y con su grado de estabilidad.

### **4.5.1. Métodos para evaluar la afinidad del ECA con la tela**

#### **4.5.1.1. Suavidad**

Tradicionalmente, la suavidad que presentan las telas es un parámetro que determina un panel de evaluadores expertos. Actualmente existe un instrumento que permite evaluar mediante un algoritmo la suavidad como dicho panel lo haría.

La medición está basada en determinar la fuerza que se necesita aplicar sobre la tela para desplazarla. Dicha fuerza es procesada mediante un algoritmo que arroja un valor que se localiza en un rango del 1 al 10, siendo 1 lo más rugoso y 10 lo más suave [30].

#### 4.5.2. Caracterizaciones en donde se estudian los arreglos que forma el ECA en la solución

##### 4.5.2.1. Potencial $\zeta$ de Partícula

En suspensiones de partículas y emulsiones líquido-líquido, el potencial zeta de partícula determina la estabilidad de la dispersión. Como regla general, un potencial zeta de  $\pm 30$  mV o superior describe una dispersión estable, es decir, una dispersión en la que es altamente improbable que ocurra una aglomeración de sus vesículas [21]. Este es un parámetro que se puede utilizar para optimizar la formulación de suspensiones.

El potencial z de partícula se basa en el mismo principio teórico que el potencial z de superficies, es decir, se forman capas eléctricas alrededor de la partícula, y el potencial z se determina entre las capas estáticas y la capa difusa o móvil a través de la electroforesis. Este método consiste en someter la suspensión a un campo eléctrico y medir la velocidad de desplazamiento de las partículas bajo el efecto de dicho campo. Entre más alta la carga de una partícula mayor será su movilidad, lo que se traduce en mayor potencial z, por lo que este método también expone qué materiales son más cargados que otros. En este método, el potencial z se calcula de acuerdo a la ecuación de Henry (9) que relaciona la movilidad electroforética (UE) con el potencial z ( $\zeta$ ), en donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\eta$  es su viscosidad,  $f(ka)$  es la llamada *función de Henry* [31].

$$UE = \frac{2 \epsilon \zeta f(ka)}{3 \eta} \quad (9)$$

La función de Henry depende del radio de la partícula ( $a$ ) y la distancia de Debye, es decir el “ancho” de la doble capa eléctrica ( $\kappa^{-1}$ ). Si se considera que en el medio hay partículas esféricas y la función  $ka < 1$ , la función de Henry toma la siguiente forma (10)

$$f(ka) = 1 + \frac{(ka)^2}{16} - \frac{5(ka)^3}{48} - \frac{(ka)^4}{96} \dots \text{términos mas complejos} \quad (10)$$

Por otro lado, si la relación  $ka > 1$ , la función de Henry se expresa de la siguiente manera (11)

$$f(ka) = 1.5 - \frac{9}{2(ka)} + \frac{75}{2(ka)^2} - \frac{330}{(ka)^3} \quad (11)$$

Conforme  $ka$  disminuye, la función de Henry se aproxima a 1, mientras que para  $ka$  grandes se aproxima a 1.5, lo que ocurre en casos límite en los que la partícula es mucho más pequeña que el espesor de la doble capa, o mucho más grande [26].

#### 4.5.2.2. PSD (Dispersión del Tamaño de Partícula)

El tamaño de partícula influye en muchas propiedades de los materiales particulados y es un valioso indicador de la calidad y del rendimiento del material [29]. Este método proporciona la distribución de tamaño de las partículas que se encuentran suspendidas en un medio acuoso. El fundamento de este método es la difracción de la luz, es decir, la medición se basa en que las partículas de la muestra difractan un rayo láser en un ángulo determinado, las partículas de gran tamaño difractan la luz en un ángulo pequeño mientras que las pequeñas difractan la luz en un ángulo amplio. Las partículas de toda la muestra producirán un patrón de luz dispersa definida por la intensidad y el ángulo de esta, que se puede transformar en un gráfico de distribución de tamaño de partícula utilizando la teoría de difracción de Mie [11]. El modelo que desarrolló Mie (ecuación 12) pretende obtener la función de la distribución de tamaño de partícula  $f(a)$  a partir de datos de intensidad de luz ( $I(v)$  en donde  $v$  es el ángulo) y  $K$  es la función de la intensidad de la dispersión [30].

$$I(v) = \int_{a_{min}}^{a_{max}} K(v, a) f(a) da \quad (12)$$

Los resultados se reportan en una gráfica de % de volumen vs diámetro de partícula (figura 16). Ésta permite apreciar qué porcentaje de volumen de la muestra total ocupan las partículas de determinado diámetro [11]. Aunado a la gráfica, se van a reportar lecturas de percentiles (Dv10, Dv25, Dv50, Dv75, Dv90) que indican el tamaño de partícula debajo del cual se encuentra el porcentaje en cuestión (Dv(x%)) de la muestra total; la “v” en Dv hace referencia a una distribución volumétrica.

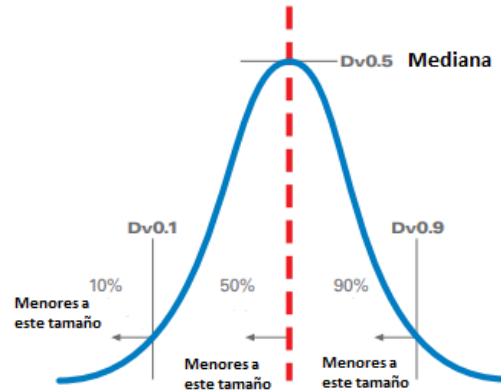


Figura 16. Gráfico de una distribución de tamaño de partícula [29]

#### 4.5.2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [31]. Durante este proceso, la muestra sufre un cambio físico o químico que altera su energía interna (entalpía). Esta técnica puede aplicarse en varias industrias como la farmacéutica, de alimentos, de polímeros, entre otras [32].

La respuesta que se obtiene en el equipo se expone en un gráfico como el de la figura 17, en donde en el eje de las ordenadas se localiza el flujo de calor y en el de las abscisas la temperatura. Cuando la muestra absorbe calor presentará un pico similar al de la figura 17 (en esta se expone el comportamiento de 3 muestras distintas), y si libera calor presentará un comportamiento inverso.

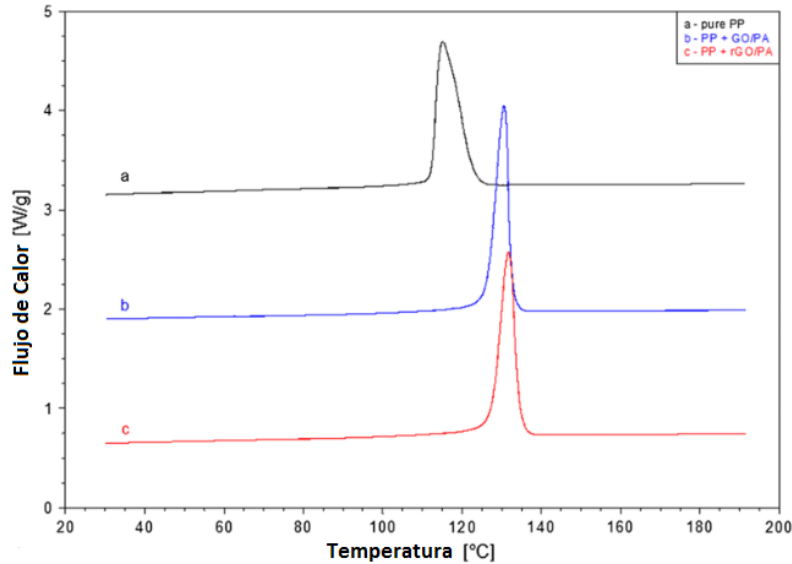


Figura 17. Gráfico típico de DSC (Flujo de calor vs Temperatura) Curva a) Polipropileno puro, b) Polipropileno + Óxido de grafeno y ácido pimélico c) Polipropileno + Oxido de grafeno reducido y ácido pimélico [33].

Este instrumento mide el flujo de calor que se necesita para mantener una muestra a una temperatura establecida, comparándola contra el flujo que se necesita para mantener a una celda de referencia a la misma temperatura. La diferencia entre estos flujos de calor es el valor que se toma como  $Q$  en la ecuación 13;  $m$  se refiere a la cantidad de muestra que se está analizando y  $\sigma$  es el cociente de calentamiento. Con estos valores se calcula el  $C_p$  para finalmente obtener la entalpía de transición de la ecuación 14.

$$\frac{Q}{m} = \sigma \times C_p \quad (13)$$

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (14)$$

Al someter las muestras de ECA a una calorimetría, se va a poder determinar qué material forma arreglos más “estables” térmicamente, siendo así capaz de soportar mayores temperaturas.

### 4.5.3. Métodos predictivos de estabilidad

#### 4.5.3.1. Velocidad de Separación

La velocidad de separación determinada en una centrifuga analítica es un método que se utiliza para “predecir” de manera acelerada la estabilidad de muestras tipo

coloides; es decir, se puede estimar el comportamiento que tendrá un producto en determinados meses o años en tan solo unas horas.

Para evaluar la estabilidad de un suavizante de telas y determinar si con el paso del tiempo este presenta separación de fases tradicionalmente tienen que pasar 13 semanas; en cambio este método permite estimar si dicha separación ocurre en alrededor de 15 horas. En este trabajo este método indicará qué ECA son más estables.

El equipo hace pasar un haz de luz por una muestra que se encuentra en constante movimiento, y al pasar el tiempo se registra el comportamiento que presenta esta muestra. Los registros gráficos se acumulan en un gráfico de % de transmisión de radiación vs distancia (posición en mm de la celda). Este gráfico permite observar si en la muestra ocurrió una sedimentación (la separación de fases es en el fondo de la muestra), floculación (la separación es en el centro), o cremado (la separación es en la parte superior de la muestra) [34].

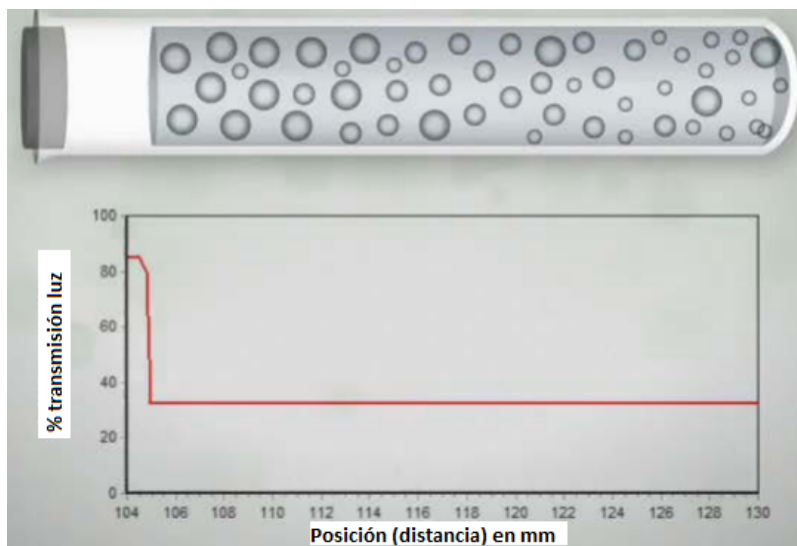


Figura 18. Muestra y % Transmisión de luz vs posición al inicio del experimento [34].

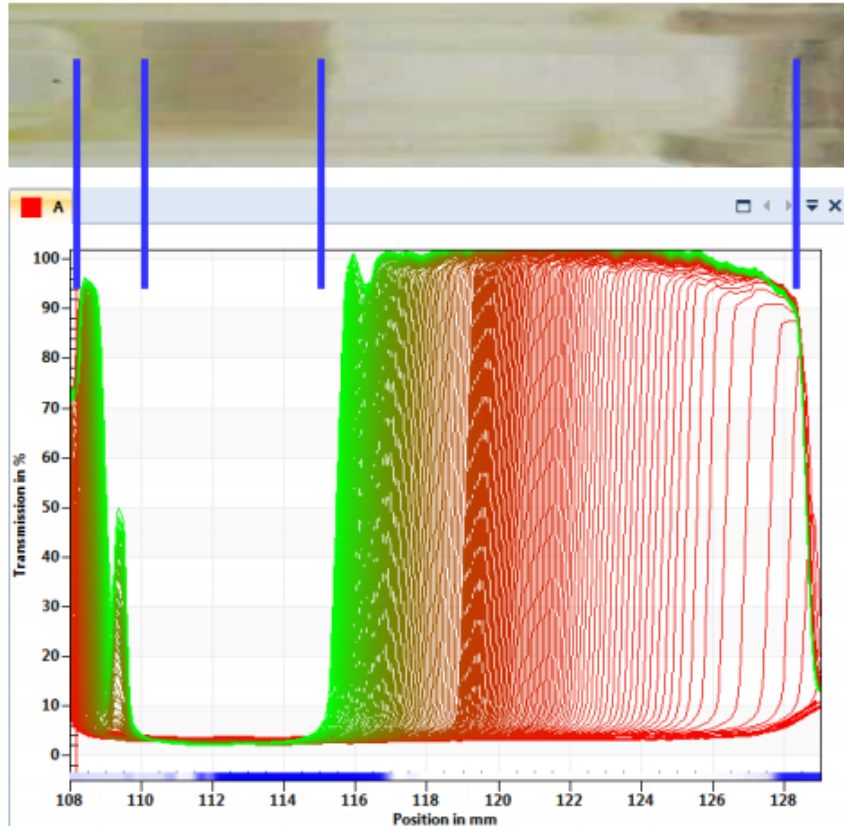


Figura 19. Muestra y % Transmisión de luz vs posición al final del experimento [34].

#### 4.5.3.2. Esfuerzo Umbral

La reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de los materiales. El evaluar la reología de un suavizante de telas permite por un lado tener un mejor entendimiento de las propiedades de fluidez que son importantes para el proceso de manufactura en planta, y por el otro lado permite elucidar la estructura o composición de los materiales y analizar los cambios estructurales que ocurren en este al variar, por ejemplo, un ingrediente activo [35]. En particular, el esfuerzo umbral es la fuerza que se le debe de aplicar a una muestra antes de que esta empiece a fluir. Este parámetro es importante para el estudio de fluidos con estructuras complejas [1], como lo son los suavizantes de telas o las soluciones de ECA, mediante esta caracterización también se genera un mejor entendimiento de la estabilidad del fluido.

Existen diferentes modelos que describen las propiedades reológicas de diferentes sistemas. Para calcular el esfuerzo umbral de un suavizante de telas se utiliza el modelo de Herschel-Bulkley por la manera en la que la viscosidad de este tipo de productos se ajusta al modelo. Este tipo de fluidos corresponde a fluidos no

newtonianos que requieren una tensión crítica finita, conocida como tensión de fluencia o esfuerzo umbral, para deformarse. Por lo tanto, estos materiales se comportan como sólidos rígidos cuando el esfuerzo que se les aplica está por debajo del esfuerzo umbral. Una vez que se excede el esfuerzo umbral, el material fluye con una relación no lineal de tensión-deformación. Este modelo se describe mediante una ley constitutiva no lineal que contiene tres parámetros reológicos determinados experimentalmente: la consistencia, el índice de la ley de potencia y el esfuerzo umbral (Figura 20). La consistencia es una constante de proporcionalidad, mientras que el índice de flujo de potencia mide el grado en que el fluido se adelgaza o se ensancha. Finalmente, el esfuerzo umbral cuantifica la cantidad de tensión que el fluido puede experimentar antes de ceder y comenzar a fluir [1].

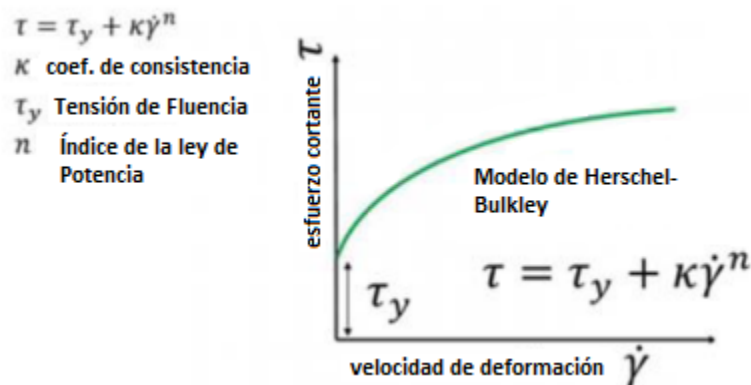


Figura 20. Modelo de Herschel-Bulkley [1]

## 5. Hipótesis

### 5.1. Hipótesis General

Si se determinan las isothermas de adsorción de los distintos ECA mediante la medición del potencial zeta de superficies entonces se podrán relacionar dichos datos con las caracterizaciones complementarias, permitiendo así validar este método para la caracterización de ECAs. Estas isothermas podrían habilitar el estudio de la interacción de la tela con el ECA de una manera continua y cuantitativa, pudiendo ser una alternativa a la manera tradicional con la que se estudia la suavidad.

### 5.2. Hipótesis Particulares

#### *Potencial Zeta de Superficies*



- Si el ECA presenta mayor afinidad por la tela, entonces necesitará menor cantidad de partículas catiónicas para alcanzar el punto isoeléctrico, siendo la adsorción en este caso impulsada principalmente por fuerzas electrostáticas.
- Si el ECA se adsorbe sobre las fibras de la tela después del punto isoeléctrico, entonces la fuerza impulsora que rige la adsorción en este caso será principalmente producto de interacciones hidrofóbicas

***Relacionando Potencial Zeta de Superficies y Potencial Zeta de Partícula***

- Mientras menor concentración de solución de ECA se necesite para alcanzar el punto isoeléctrico, entonces mayor carga tendrá la vesícula de ECA lo que permite neutralizar la tela con menor cantidad de material

***Relacionando Potencial Zeta de Superficies con YS, SS y DSC***

- Si el ECA es más afín a la tela entonces el material presentará mayor estabilidad ya que al tener mayor carga las partículas de ECA se repelen con mayor intensidad lo que evita que se aglomeren y ocurra una separación de fases

***Relacionando Potencial Zeta de Superficies y Suavidad***

- El ECA que permita alcanzar el mayor potencial zeta será el que proporcione mayor suavidad ya que es el que más adsorción sobre la tela tendrá

***Relacionando Potencial Zeta de Superficies y PSD***

- Mientras mayor concentración de solución de ECA se necesite para alcanzar el punto isoeléctrico, entonces mayor tamaño tendrá la vesícula de ECA

## **6. Metodología Experimental**

En este apartado del trabajo se presenta la metodología experimental empleada para determinar las condiciones experimentales del SurPASS, así como la metodología que se siguió para efectuar el resto de las caracterizaciones del ECA, como se explicará a continuación.

La figura 21 esquematiza las principales actividades que se llevaron a cabo para el desarrollo de este proyecto.

Como primera etapa se prepararon dispersiones de cada uno de los ECA, para poder así evaluar a los materiales. Se prepararon por un lado dispersiones de ECA y agua, y por el otro, dispersiones de ECA, agua y espesante, ya que algunos experimentos requerían que la muestra tuviera suficiente viscosidad para poder ser efectuados.

En la segunda etapa se planteó la búsqueda de las mejores condiciones de operación del SurPASS, equipo que se utilizó para determinar el potencial zeta de

superficies por medio de isothermas de adsorción. Las condiciones experimentales que se determinaron fueron la presión, el tipo de celda, ancho de celda, dilución de la muestra y rampa de concentraciones.

En la tercera etapa se efectuaron las caracterizaciones en donde se estudian los arreglos que forma el ECA en la solución en donde se incluye al PSD, DSC y potencial zeta de partícula.

Posteriormente, como cuarta etapa se caracterizaron las soluciones de ECA mediante métodos predictivos de estabilidad en donde se incluye la velocidad de separación y el esfuerzo umbral.

Finalmente, la quinta etapa consistió en evaluar la afinidad de los ECA con la tela, por lo que se evaluó la suavidad utilizando el fabrómetro, y la hidrofobicidad de los materiales mediante el ángulo de contacto.

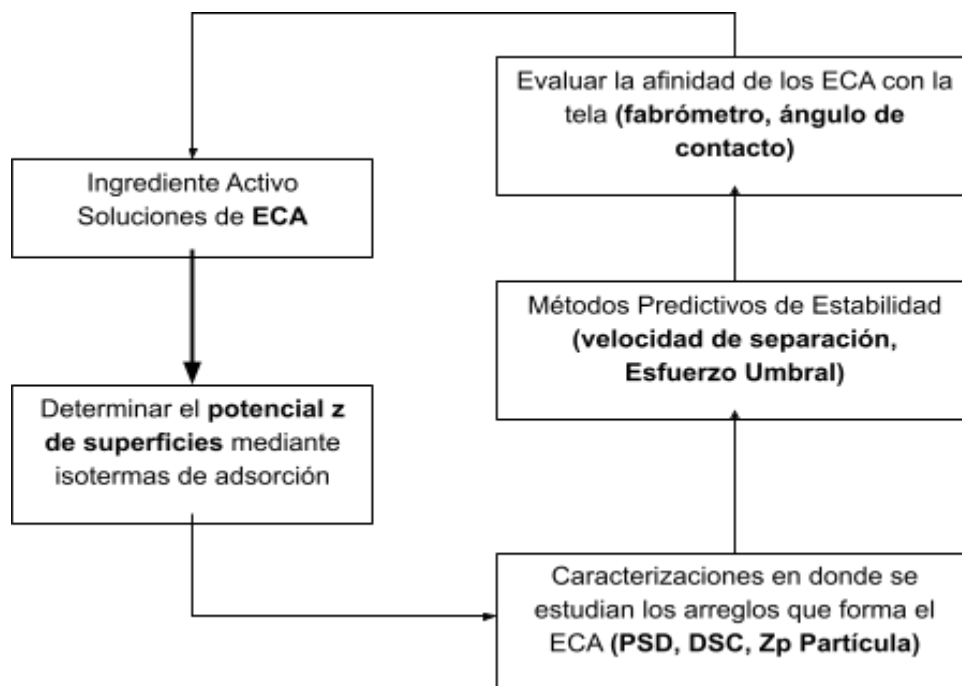


Figura SEQ Figura \\* ARABIC 21. Diagrama de bloques del desarrollo del proyecto

## **6.1.Materiales**

### **6.1.1. ECA**

En este proyecto se trabajó con 4 ECA distribuidos por diferentes proveedores (Stepan, Clariant y QuimiKao). En la tabla 3 se presenta la descripción de dichos materiales, la cual fue tomada de las hojas de seguridad (SDS).

Tabla 2. Descripción de la composición química de los ECA según las SDS de los proveedores

Nombre Comercial del Material	Proveedor	Origen de Ácidos Grasos	Descripción de Composición Química	%
Tetranyl L2-92	Quimi Kao	Sebo de Res	Ácidos grasos, C16-C18 (pares) y C18 insaturado, productos de reacción con trietanolamina, di-metilsulfato cuaternizado	25-100
			Isopropanol	5-10
Stepantex HS-90	Stepan	Sebo de Res	Ácidos grasos, C16-C18 (pares) y C18 insaturado, productos de reacción con trietanolamina, di-metilsulfato cuaternizado	85-90
			Isopropanol	9-11
Praepagen TQSV-IPA	Clariant	Aceite de Palma	Ácidos grasos, C16-C18 (pares) y C18 insaturado, productos de reacción con trietanolamina, di-metilsulfato cuaternizado	70-90
			Isopropanol	10-30
Stepantex 5124-155	Stepan	Sebo de Res	Ácidos grasos, C16-C18 (pares) y C18 insaturado, productos de reacción con trietanolamina, di-metilsulfato cuaternizado	80-100
			Isopropanol	10-20

### 6.1.2. Espesante catiónico

De acuerdo con SNF (proveedor), este material es un agente espesante catiónico y sintético que se agrega en composiciones acuosas ácidas. En la tabla 4 se expone la composición química de este material.

Tabla 3. Descripción de la composición química del espesante según las SDS de SNF

Sustancia	%
Etanaminio, N,N,N-trimetil-2-((2-metil-1-oxo-2-propenilo)oxy)-, cloruro, polímero con 2-propenamida	25-60
Alcoholes, C11-14-iso-, C13-rico, etoxilado	< 8
Nafta (petróleo), fracción pesada tratada con hidrógeno	< 3
Agua	30-50

### 6.2. Preparación de Soluciones de ECA a caracterizar

Se preparó una solución “primaria” al 95% m/m de agua y ECA. La composición de esta solución “primaria” fue 3% m/m de ECA y 92% m/m de agua desionizada (agua DI); cuando se preparó la solución, el agua DI se encontraba a 40°C y bajo agitación constante, y el ECA (caliente a 65 °C) se agregó gradualmente al agua. Posteriormente, dicha solución “primaria” se dividió en 2 partes (solución A y solución B). El 5 % restante de la solución A se completó con agua DI, mientras que la solución B se completó con 0.3 % de espesante y 4.7 % de agua DI.

La solución A permite ver el efecto del ECA “puro”, pero al tener una viscosidad tan baja, no va a presentar la robustez necesaria que se requiere para correr ciertas pruebas de estabilidad. Por dicha razón se preparó la solución B, que aumenta su viscosidad debido al espesante catiónico que se le agrega. Estas soluciones se prepararon con cada uno de los ECA. Cada ECA presenta soluciones por “duplicado” ya que se trabajó con 2 lotes distintos de cada material (excepto para Stepan EU, del que solo se consiguió un lote). En la tabla 5 se presenta la descripción de las muestras Después de la preparación de las muestras, se evaluaron para cada una la apariencia, el pH y la viscosidad.

*Tabla 4. Características de las soluciones de ECA*

Solucion	EsQ	Lot	% Esterquat	% Thickenner
A	KAO	Lot 1	3	0
A	STEPAN	Lot 1	3	0
A	CLARIANT	Lot 1	3	0
A	STEPAN EU	Lot 1	3	0
A	KAO	Lot 2	3	0
A	STEPAN	Lot 2	3	0
A	CLARIANT	Lot 2	3	0
B	KAO	Lot 1	3	0.3
B	STEPAN	Lot 1	3	0.3
B	CLARIANT	Lot 1	3	0.3
B	STEPAN EU	Lot 1	3	0.3
B	KAO	Lot 2	3	0.3
B	STEPAN	Lot 2	3	0.3
B	CLARIANT	Lot 2	3	0.3

## **6.3.Equipos**

### **6.3.1. SurPASS - Potencial zeta de Superficies**

El principal equipo para el desarrollo de este proyecto es el SurPASS de Anton Parr (Figura 22). Actualmente es uno de los equipos con mayor precisión para poder determinar el potencial  $\zeta$  de superficies. Este equipo permite determinar el potencial  $\zeta$  de superficies a través de mediciones de potencial de flujo.

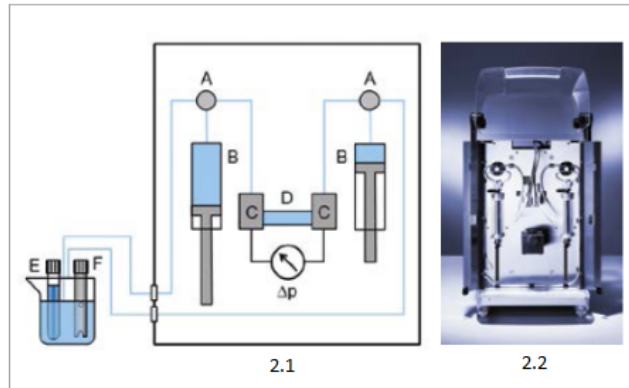


Figura 22. SurPASS de Anton Parr. La figura 2.1 Muestra los componentes de este equipo. A es una válvula con 3 ramificaciones, B celdas para el transporte del electrolito, C transductores de presión, electrodos (Ag/AgCl), D celda de medición, E electrodo de pH y F Conductímetro [21]

Esta metodología experimental consiste en hacer pasar una solución acuosa por un “capilar” o “celda” que genera una respuesta eléctrica que se puede detectar como voltaje dc (potencial de flujo) o corriente dc (corriente de flujo). Para llevar a cabo la medición del potencial de flujo se utilizan electrodos que se localizan a la entrada y salida de la celda, y cuentan con una resistencia interna alta. Al hacer pasar la solución acuosa por el capilar, se necesita aplicar una diferencia de presión entre la entrada y la salida de éste. El gradiente de presiones genera una separación de cargas entre la entrada y salida del capilar, y es así como esta diferencia entre las cargas de la entrada y salida del capilar generarán una diferencia de potencial, siendo éste el potencial de flujo (figura 23).

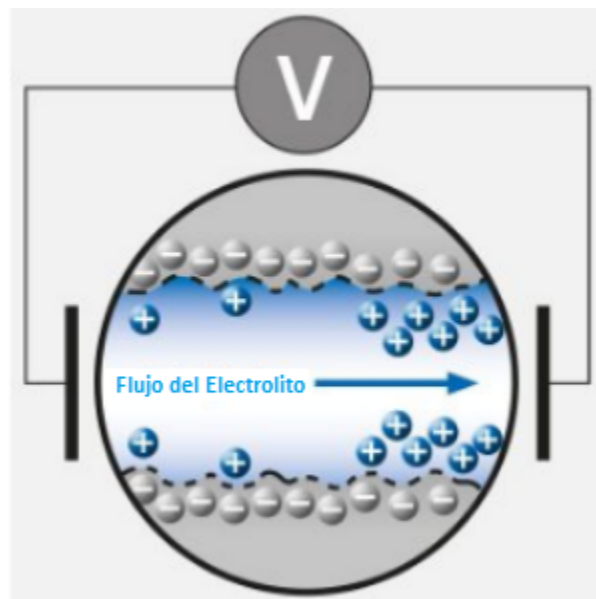


Figura 23. Esquematación de la técnica de potencial de flujo en donde se puede apreciar la separación de cargas debido a la diferencia de presiones dentro de la celda [21]

Para caracterizar a los ECA por medio del potencial  $\zeta$  de superficies, se estandarizaron los siguientes parámetros experimentales en el SurPASS: tipo de celda, ancho de celda, dilución de la muestra y rampa de concentración. Se discutirá más adelante la manera en la que se determinaron estos parámetros. Una vez contando con la definición de los parámetros experimentales, se obtuvieron 3 isotermas de adsorción para cada uno de los lotes de cada ECA; es importante mencionar que cada punto en las isotermas de adsorción (potencial  $\zeta$  vs mL) es el promedio de 4 mediciones, en donde en dos mediciones el flujo entra por el lado derecho y salen por el izquierdo y en las 2 restantes el flujo entra en sentido contrario.

Para todos los experimentos se utilizaron 500 mL de solución electrolítica (KCl) al 0.001 mol/L; solución a la que se le fue inyectando gradualmente distinta cantidad del material titulante (ECA) en periodos de tiempo constante.

### **6.3.2. Fabrómetro**

Las mediciones de suavidad se realizaron en el fabrómetro de WoolHandle Meter ubicado en el laboratorio de performance del Centro de Investigación y Desarrollo de Colgate Palmolive. La técnica consiste en lavar la tela que se usará para las mediciones utilizando el tergotómetro. Se utilizaron 6 toallas blancas (para cada solución de ECA) de 14 cm x 14 cm y se lavaron en 1 L de agua con 0.69 g de detergente líquido y 0.69 g de las soluciones B (solo lote 1). Una vez terminado el ciclo de lavado, las toallas se secaron en la secadora y se cortaron en forma circular con 10 cm de diámetro. Posteriormente, se colocó la toalla sobre la placa de orificio del WoolHandle Meter, donde el pistón aplica una fuerza sobre la tela para desplazarla y determinar así el valor de la suavidad.

### **6.3.3. Zetasizer**

Las determinaciones de potencial  $\zeta$  de partícula se realizaron en el Zetasizer de Malvern Panalytical, ubicado en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de Colgate Palmolive. La técnica consiste en colocar la solución muestra en una celda para después introducirla en el equipo; se evaluaron todos los lotes de las soluciones B. Es importante hacer una dilución 1:10 de la muestra, ya que esto va a permitir el movimiento de las partículas. La configuración que se usa para estas mediciones fue establecida previamente, procurando que el equipo obtenga 6 mediciones por cada muestra.

#### **6.3.4. Mastersizer**

Las determinaciones de la dispersión del tamaño de partícula se realizaron en un equipo Mastersizer de Malvern Instruments. Este equipo, se encuentra en el “Laboratorio de Analítica” en Mission Hills (Guanajuato) por lo que las muestras (soluciones A) fueron enviadas a dicho laboratorio y un analista obtuvo los datos.

#### **6.3.5. Calorímetro**

Para las determinaciones de la entalpía de transición de las soluciones A se usó un DSC multicelda de TA Instruments ubicado en el laboratorio de Dish en el Centro de Investigación y Desarrollo de Colgate Palmolive. En este equipo se pueden evaluar 3 muestras a la vez. La técnica consiste en colocar de 730 a 750 mg de solución muestra en cada celda e introducirla en el equipo. Posteriormente, se elige el método “Charles in FP” que es un método que ha sido estandarizado previamente y se utiliza en las calorimetrías de suavizantes de tela. Se trata de una rampa de temperatura en el que inicialmente se lleva las muestras a 15°C y se aumenta la temperatura 0.5°C por minuto hasta llegar a los 80°C.

#### **6.3.6. Lumisizer**

Las determinaciones de velocidad de separación se efectuaron en la centrífuga analítica LUMiSizer de LUM ubicado en el Centro de Investigación y Desarrollo de Colgate Palmolive. Este equipo puede obtener resultados de 12 muestras a la vez. En este equipo se siguen los cambios en transmitancia de las muestras, que deben de ser opacas. Los cambios en transmitancia permiten identificar inestabilidad por separación de componentes en las muestras.

Soluciones A: para este tipo de muestras se utilizan celdas de 10 mm de ancho, y se introduce entre 1.43 y 1.45 g de solución en cada una de ellas. El ciclo experimental se programa con 280 perfiles en intervalos de 200 segundos usando 3,000 rpm con un factor de luz de 0.25. Los ciclos experimentales se corrieron tanto a 25°C como a 40°C. Cada ciclo experimental dura aprox 15.5 horas.

Soluciones B: para este tipo de muestras se utilizan celdas de 3 mm de ancho, y se introduce entre 0.36 y 0.38 g de solución en cada una de ellas. El ciclo experimental se programa con 280 perfiles en intervalos de 200 segundos y se utilizan 3,000 rpm con un factor de luz de 1. Los ciclos experimentales se corrieron tanto a 25°C como a 40°C. Cada ciclo experimental dura aprox 15.5 horas.

#### **6.3.7. Reómetro**

Las determinaciones de esfuerzo umbral se efectuaron en un reómetro híbrido HR-3, ubicado en el laboratorio de Performance del Centro de Investigación y



Desarrollo de Colgate Palmolive. Para estas mediciones, se utilizó la copa “double gap insert” con su respectiva geometría (Rotr Dbl-GAP SST MK2). La técnica consiste en inundar la copa con la solución a medir (aprox 14 mL), se utilizaron todas las muestras de las soluciones B.

Se usó un método previamente estandarizado para la caracterización de suavizantes de telas. Las condiciones de medición consisten en primer lugar, en atemperar la muestra a 25°C. Una vez que se alcance la temperatura, se aplica una tensión de rotura que va de 0.01 a 1000 1/s y el equipo registra los cambios en viscosidad. La medición dura aproximadamente 10 min. Como se explicó en los antecedentes, estos datos se pueden ajustar al modelo de Herschel-Bulkley para obtener el valor de esfuerzo umbral.

## 7. Resultados y Discusión

### 7.1. Composición Química y propiedades de los ECA

La composición química de los ECA que reportan los proveedores está dada de manera muy general como se expone en la tabla 3. En la tabla 5 se describen otras propiedades que son compartidas por los proveedores que permite controlar la calidad de diferentes lotes.

Tabla 5. Propiedades de los ECA de acuerdo con las SDS

Esterquat	Color	Apariencia	Olor	pH	% Sólidos
Kao	Blanco Amarillento	Pasta	Parecido a alcohol	2-3	N/A
Stepan	Amarillento	Pasta	Ligero aroma isopropanol	2 - 3.5	89 - 91
Clariant	Amarillo Claro	Pasta	Ligero aroma isopropanol	2.5-3.1	90
Stepan EU	Blanco	Pasta	Como alcohol	2 - 3.5	N/A

Como se describió en los antecedentes de este proyecto, los esterquats forman distintos arreglos moleculares, desde micelas hasta vesículas. En el trabajo de

Mondal y Pratap se determinaron la tensión superficial y CMC de soluciones de esterquat, que se tomaron como referencia para este trabajo. Los resultados que ellos obtuvieron fueron los siguientes:

*Tabla 6. Tensión Superficial y CMC de ECA de acuerdo con Mondal y Pratap [36]*

<b>Solución de ECA</b>	<b>Tensión Superficial en CMC (mN/m)</b>	<b>CMC (mmol/L)</b>
7.c.	35.24	0.158
7.d.	29.00	0.246

Los valores tanto de tensión superficial como de CMC son muy bajos debido a las grandes cadenas hidrocarbonadas que presentan las moléculas de ECA, lo que provoca que estas se aglomeren habiendo tan baja concentración en el solvente. Todos los suavizantes de tela que se manufacturan comercialmente hoy en día y las emulsiones de ECA que se utilizaron en este proyecto presentan una concentración de ECA mucho mayor que la CMC, por lo tanto dichos productos siempre van a presentar aglomerados moleculares.

Los ECA son, en general, mezclas de diversos compuestos, y de este factor dependen los arreglos moleculares que forman, siendo crucial el conocer la composición química más completa y detallada de cada mezcla de ECA. De modo que mediante una resonancia magnética nuclear (RMN) se puede obtener la composición química exacta de cada ECA. En la tabla 7 se presenta una comparación de la composición de las diferentes muestras de ECA que se usaron en este estudio, las cuales fueron determinadas por RMN.

La RMN permite identificar a cada una de las sustancias que componen al ECA y el porcentaje en el que están presentes. Los componentes que se pueden identificar son: mono, di y triECA (que representan el total de catiónicos del material), los remanentes de TEA, así como las mono, di y triésteres aminas que no se cuaternizaron, el isopropanol, y al metilsulfato. En la tabla 3 se enlista la cantidad de mono, di y triECA de cada material, el resto de los componentes no se puede mostrar por la confidencialidad de la información que pertenece a la empresa.

Tabla 7. Composición Química de los ECA determinada a través de RMN

Esterquat	Lote	Mono Esterquat %	Di Esterquat %	Tri Esterquat %
Kao	1	20.51	61.28	9.31
Stepan	1	23.3	45.92	6.35
Clariant	1	21.58	36.32	4.32
Stepan EU	1	18.82	50.4	8.05
Kao	2	19.86	58.57	9.54
Stepan	2	20.45	41.38	5.94

De acuerdo con la tabla 7 el material que mayor contenido catiónico y mayor cantidad de diECA presenta es Kao, seguido de Stepan EU, Stepan y Clariant. El presentar mayor cantidad de diECA aumenta la probabilidad de que el material forme mayor cantidad de arreglos no interdigitados, por lo que los materiales con estas características podrían ser los más estables fisicoquímicamente hablando, y el tener mayor contenido catiónico propiciará que las vesículas que forme ese ECA tengan la mayor carga. Los materiales que presentan menor contenido catiónico (el tener menor contenido catiónico implica que el material presenta más “impurezas” es decir, moléculas que no se cuaternizaron) podrían formar vesículas con menos carga y mayor tamaño ya que la interacción entre las moléculas de ECA no se van a ver favorecidas.

Todas estas diferencias en la composición de los ECA se deben a las materias primas que el proveedor utiliza, así como al control en el proceso que tiene al momento de manufacturar el ECA, y es interesante notar como lotes del mismo proveedor presentan variaciones en su composición.

En la tabla 8 se muestran las características de las soluciones de ECA que se prepararon para este proyecto, en donde resalta la diferencia en la viscosidad de dichas soluciones al utilizar distintos ECA, lo que empieza a dar indicios de que la composición de cada uno de los activos en efecto impacta el comportamiento del material en la solución.

Tabla 8. Características (viscosidad y pH) de las soluciones de ECA

EsQ	Lot	% Thickener	pH	Viscosidad (cps)
KAO	Lot 1	0	2.91	41.6
STEPAN	Lot 1	0	2.92	21.6
CLARIANT	Lot 1	0	3.04	16.8
STEPAN EU	Lot 1	0	2.93	40.8
KAO	Lot 2	0	2.88	40
STEPAN	Lot 2	0	2.86	24
CLARIANT	Lot 2	0	3.01	20
KAO	Lot 1	0.3	2.93	258.4
STEPAN	Lot 1	0.3	2.95	151.2
CLARIANT	Lot 1	0.3	2.98	186.4
STEPAN EU	Lot 1	0.3	2.96	248
KAO	Lot 2	0.3	2.9	257.6
STEPAN	Lot 2	0.3	2.89	175.2
CLARIANT	Lot 2	0.3	3.02	164

## 7.2. Métodos en donde se estudia la afinidad del ECA con la tela

### 7.2.1. Fabrómetro

La figura 24 muestra que la suavidad que los activos le proporcionan a las toallas puede separarse en dos grupos. En el primer grupo con 2.5 o más puntos se encuentran Stepan y Clariant siendo estos los más suaves, mientras que en el segundo grupo con una puntuación menor a 2.5 están Stepan EU y Kao.

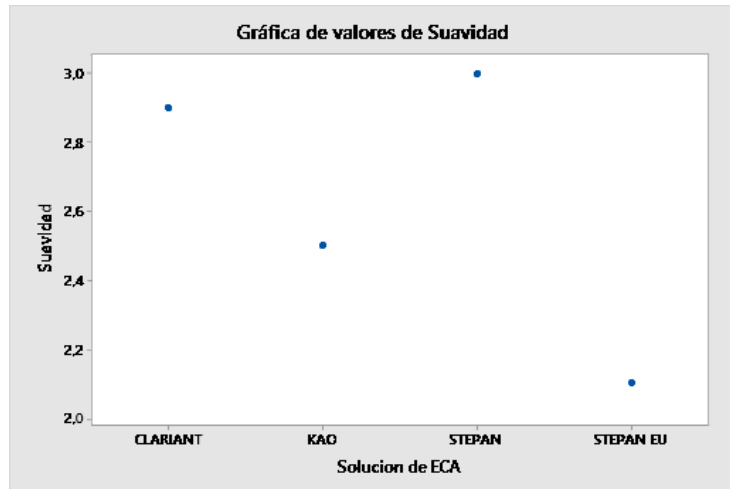


Figura 24. Puntuación de suavidad de acuerdo con el fabrómetro

Al comparar la prueba de diferencias significativas del fabrómetro, resalta que, a pesar de las diferentes puntuaciones de suavidad, al tomar un nivel de significancia de  $p = 0.05$  un panel de evaluadores no podrá detectar diferencias significativas entre los materiales evaluados, es decir los consumidores no podrán detectar las diferencias entre los cuatro ECA evaluados. Con dicho intervalo de confianza, el fabrómetro si alcanza a detectar diferencias significativas entre Kao y Stepan.

Cabe mencionar que este experimento solamente se realizó con las soluciones con espesante de los primeros lotes.

Tabla 9. Prueba de Significancia para determinar diferencias significativas en la suavidad de toallas con distintos ECA

	Stepan EU Esterquar Char	Clariant EsQ Charac	Stepan EsQ Char	Kao Esq Char
Stepan EU Esterquar Char	0.0			
Clariant EsQ Charac	-0.8***	0.0		
Stepan EsQ Char	-0.9***+	-0.1	0.0	
Kao Esq Char	-0.4*	0.4*	0.5**	0.0

\* or +: significancia al 90% del intervalo de confianza  
 \*\* or ++: significancia al 95% del intervalo de confianza  
 \*\*\* or +++: significancia al 99% del intervalo de confianza  
 "\*" representa el intervalo de confianza  
 "+" representa la evaluación del panel de expertos

### 7.3. Caracterizaciones en donde se estudian los arreglos que forma el ECA en la solución

#### 7.3.1. Potencial $\zeta$ Líquido

Los resultados de las mediciones del potencial  $\zeta$  de líquido muestran que el ECA de Kao es el material más estable (figura 25), teniendo así menor probabilidad de que sus catiosomas se aglomeren y se presente una separación de fases. Esta tendencia se presenta en ambos lotes. Este método expone que Kao es el material más catiónico ya que sus vesículas se repelen con mayor fuerza. A diferencia de los experimentos anteriores, en esta ocasión Stepan EU no le sigue a Kao en cationicidad, quizás debido a un posible error experimental, lo que se verificará con los métodos de estabilidad predictiva. Sin tomar en cuenta a Stepan EU, después de Kao se encuentra Clariant y finalmente Stepan; tendencia que siguen ambos lotes.

El potencial zeta de líquido es positivo ya que la primera capa de cargas alrededor de la vesícula es negativa y la segunda es positiva.

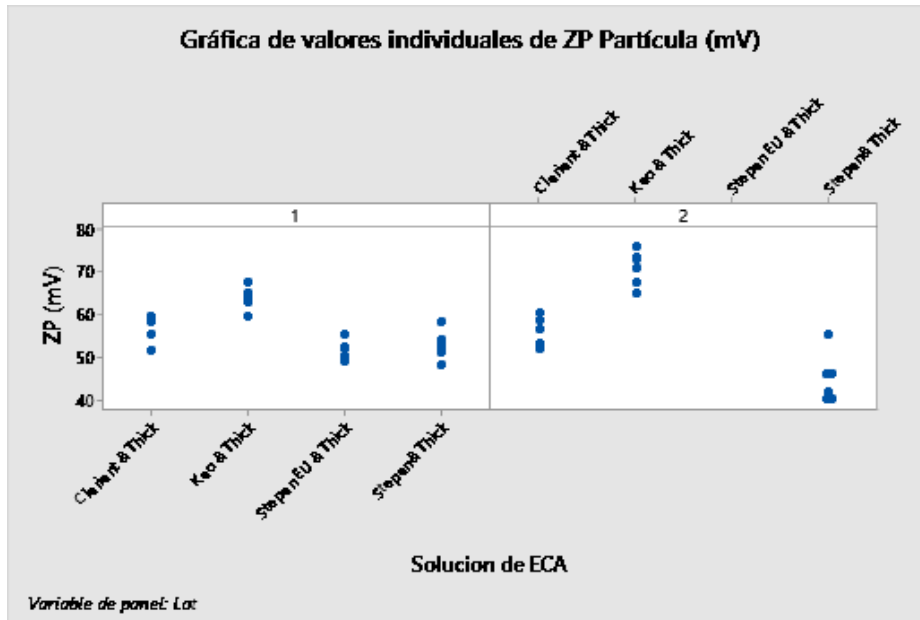


Figura 25. Potencial zeta (mV) de líquido de soluciones de ECA & espesante

### 7.3.2. PSD

Para poder comparar los resultados de la distribución de tamaño de partícula se eligió el Dv 50, ya que es la medida central en donde la mitad de la población de partículas se encuentran por arriba de este valor y la otra mitad por debajo.

Al analizar la figura 26 resalta que la tendencia que exponen ambos lotes es la misma. Clariant es el ECA que forma vesículas de mayor tamaño, y cabe resaltar que en el primer lote las vesículas de este ECA son mucho mayores que en el segundo. Seguido de Clariant se encuentra Stepan, posteriormente Kao y finalmente Stepan EU.

Por los experimentos anteriores y tomando en cuenta la composición química de estos materiales, podemos empezar a hablar de dos grupos de materiales: el grupo uno de Kao y Stepan EU y el grupo dos de Clariant y Stepan. El grupo uno presenta mayor porcentaje de contenido catiónico, de modo que este tipo de materiales tenderán a formar vesículas de menor tamaño.

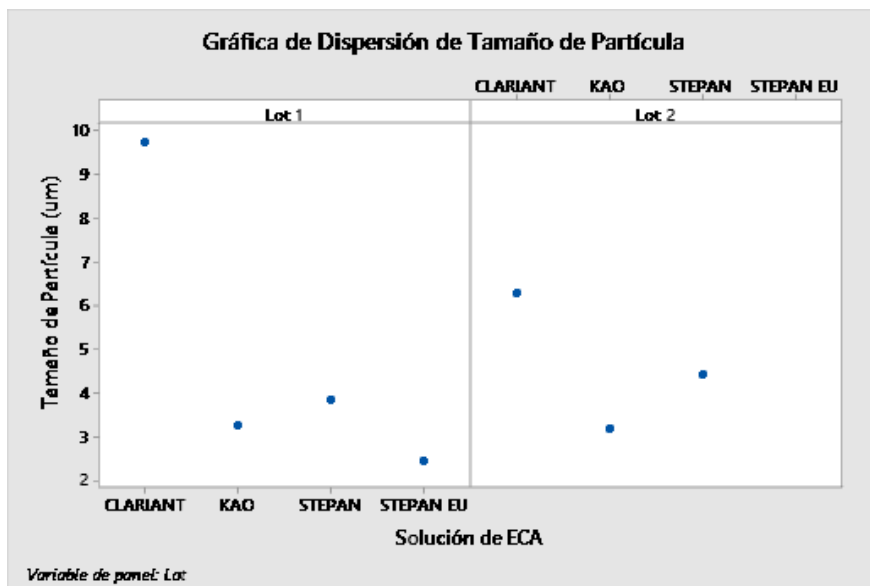


Figura 26. Dispersión del tamaño de partícula de soluciones de ECA

### 7.3.3. Entalpía de Transición

El exponer las soluciones de ECA a un rango de temperaturas hasta llegar a los 80°C propicia el rompimiento de las vesículas de ECA.

El análisis de las entalpías de transición, que expone la manera en la que los arreglos que forman las moléculas de cada uno de los ECA son distintos entre sí, muestra que Stepan y Clariant son los ECA con menor entalpía de transición, lo que indica que son los que poseen las estructuras menos estables con la mayor cantidad de arreglos interdigitados. Por el otro lado la figura 27 hace evidente que los ECA que presentan mayor  $H_T$  cuentan con la mayor cantidad de arreglos no interdigitados y poseen mayor estabilidad térmica.

Nuevamente se pueden separar a los ECA en dos grupos, como en los experimentos anteriores. Es de resaltarse la manera en la que el comportamiento de la entalpía de transición va muy de la mano de la composición química de estos materiales (RMN) indicando así que los ECA más estables térmicamente hablando son los que presentan mayor contenido catiónico.



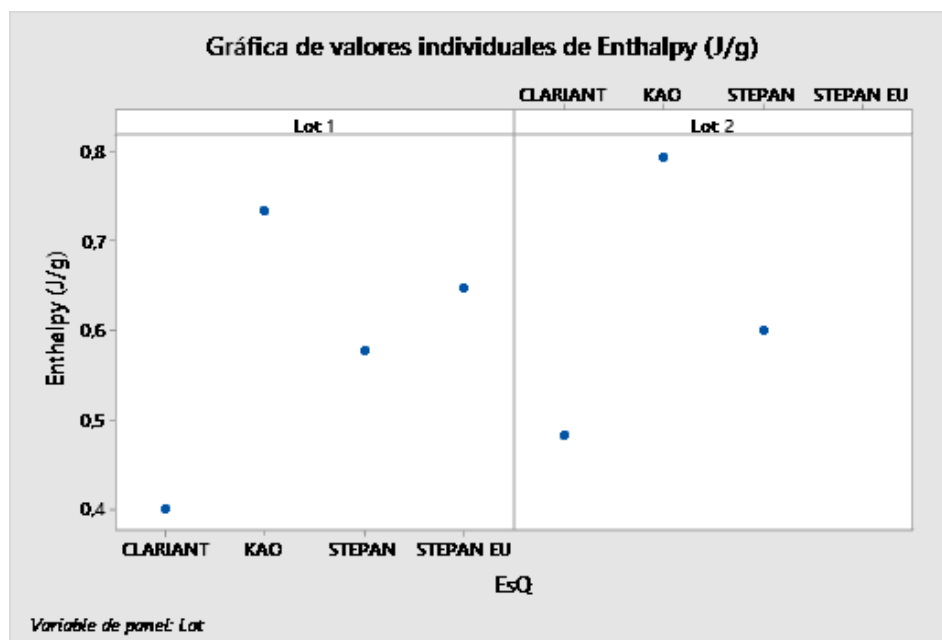


Figura 27. Gráfico de la entalpía de transición de las muestras de ECA

#### 7.4. Métodos predictivos de estabilidad

##### 7.4.1. Integral @25°C y @40°C

Se analizaron las soluciones de ECA en el LUMIsizer. Para interpretar los datos de las gráficas de transmitancia normalmente se toma el descriptor de “velocidad de separación”; pero en esta ocasión dichos datos no representaban lo que las gráficas indicaban. Por lo anterior se analizaron las gráficas de transmitancia de luz por medio del valor de la integral (área bajo la curva), valor que se tomó para este análisis.

Si bien el DSC permite analizar la estabilidad térmica de las muestras, la centrifuga expone la estabilidad fisicoquímica de éstas.

Este método indica que tan fácil se pueden vencer las fuerzas de repulsión (van der Waals) que existen entre las partículas de ECA, es decir que material va a formar aglomerados moleculares con mayor facilidad lo que provocara una separación de fases.

Los resultados de la centrifuga presentan la tendencia de los 2 grupos de datos que se ha estado encontrando en estos métodos de caracterización, por un lado el primer grupo en donde se vuelven a encontrar Stepan EU y Kao con menores valores de integral lo que indica mayor estabilidad mientras que en el segundo grupo están Clariant y Stepan, siendo estos dos nuevamente los más inestables.

Las muestras se analizaron en el LUMIsizer tanto a 25°C como a 40°C para probar si la temperatura acelera su separación; se encontraron prácticamente los mismos resultados a ambas temperaturas por lo que esta condición no tiene un efecto en la separación de las muestras.

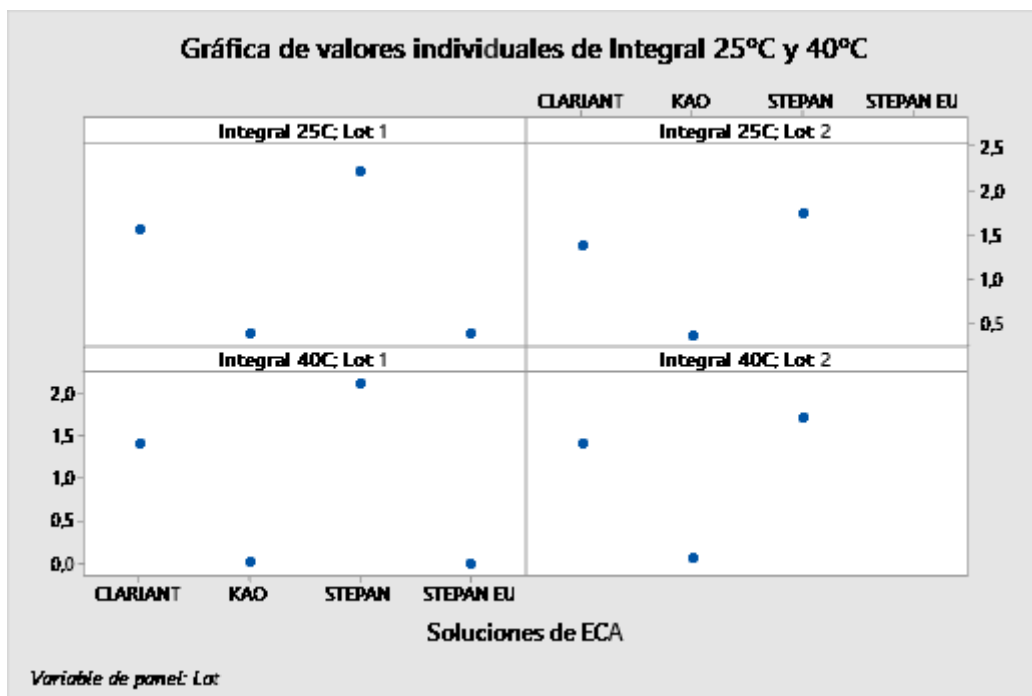


Figura 28. Gráfico de integrales @25°C y @40°C

#### 7.4.2. Esfuerzo Umbral

Esta técnica al igual que la centrífuga expone que tan fácil es vencer las fuerzas de repulsión (van der Waals) que existen entre las vesículas de ECA; mientras menor sea el valor del esfuerzo umbral se va a requiere aplicar menor esfuerzo para lograr vencer la repulsión entre las partículas formándose así conglomerados.

Una vez más, en esta técnica como se hace evidente en la figura 29 se tienen a los 2 grupos. El primer grupo y el más estable lo vuelven a conformar Stepan EU y Kao, mientras que el segundo grupo y el más inestable está constituido por Stepan y Clariant. Nuevamente, estos resultados presentan concordancia con la composición química de cada material, ya que mientras mayor porcentaje de componentes catiónicos tiene el ECA, cuentan con mayor capacidad para que sus vesículas se repelan entre sí, siendo así más estables.

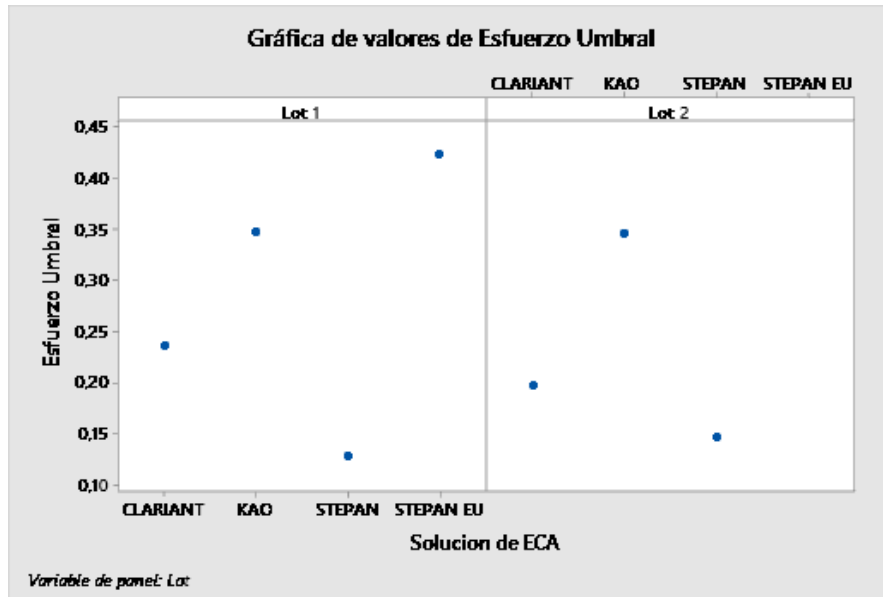


Figura 29. Esfuerzo Umbral de las soluciones de ECA y espesante

### 7.4.3. Potencial $\zeta$ de Superficies

#### 7.4.3.1. Selección de la celda

El primer paso para poder obtener las isotermas de adsorción consiste en seleccionar la celda o capilar adecuado tanto para la tela como para la solución de ECA. De acuerdo con el manual del equipo, cuando se trabaja con fibras textiles se puede utilizar por un lado la celda cilíndrica en donde la muestra de tela se sostiene por medio de discos con orificios, o por el otro lado, la celda de canal ajustable en donde la tela se pega sobre la celda. Los discos que presenta la celda cilíndrica son una barrera física para el flujo de sustancias particuladas como es el caso del ECA, de modo que la celda adecuada para este experimento fue la celda de canal ajustable.

La tela que se utilizó para estos experimentos fue gabardina color caqui con composición química 60 % algodón y 40 % poliéster que cuenta con el grosor necesario para llevar a cabo la medición. Cada muestra de tela debe de tener un peso de 0.05 a 0.06 g, utilizando dos muestras para obtener cada isoterma de adsorción.



Figura 30. Celda de canal ajustable [21]

#### **7.4.3.2. Ancho del Canal de Celda del SurPASS**

Para determinar el ancho del canal de la celda, se realizaron varias pruebas con distintos valores elegidos arbitrariamente. En primer lugar, se establecieron las condiciones de presión (400 mbar) que se tomaron de un método que se utiliza para caracterizar a un co-suavizante.

Inyectando solamente la solución de KCl al sistema se probaron distintos valores de ancho del canal de la celda. En la figura 31 se expone el impacto del ancho del canal en el potencial zeta, en donde resalta que a mayor ancho de canal menor (en valor absoluto) potencial z. El tener valores de baja magnitud (en valor absoluto) de potencial zeta se debe a la disminución de la conductividad, y ya que se espera tener suficiente información para poder estudiar el comportamiento del potencial zeta antes de llegar al punto isoeléctrico los valores de canal de celda mayores a  $150 \mu m$  se descartaron.

Los valores más pequeños de canal de celda, menores a  $80 \mu m$  son los que mayor (en valor absoluto) potencial z presentan, aunque se descartaron estos valores por la dificultad de réplica experimental ya que la tela va absorbiendo líquido a lo largo del experimento lo que hace que esta se expanda provocando así que en ocasiones el canal se bloquee impidiendo el paso del flujo.

Por viabilidad experimental y para tener suficiente información para analizar el comportamiento de la isoterma antes del punto isoeléctrico se estableció el ancho óptimo del canal entre  $80-100 \mu m$ .

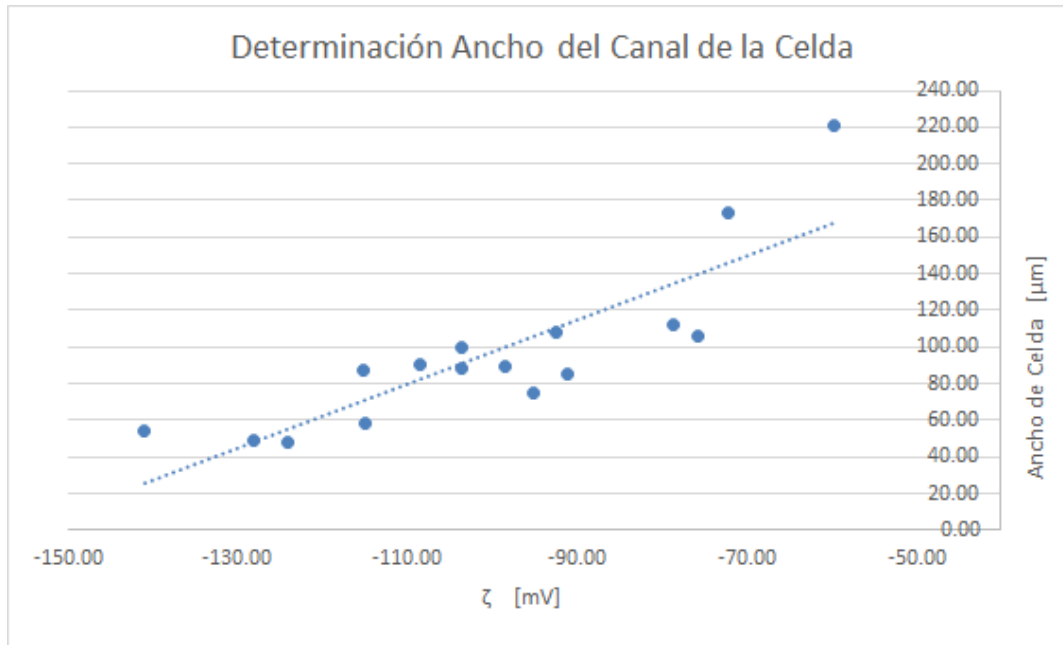


Figura 31. Valores de  $\zeta$  a distintos anchos de canal de celda

#### 7.4.3.3. Dilución de la solución titulante y Rampa de Concentraciones

Para determinar los parámetros en cuestión se inyectó ECA de Kao (Lote 1) al sistema.

##### a) Dilución de la solución titulante

Se diluyó en primer lugar la solución de ECA 1:2. Al no obtener la isoterma de adsorción con los suficientes valores por debajo del punto isoeléctrico, se diluyó sistemáticamente la muestra 1:5, 1:10 y 1:20. Ya que la dilución no tuvo un impacto importante, se decidió fijar la dilución 1:20 para todos los experimentos y se procedió a modificar la cantidad de ECA que se inyectaba en cada paso.

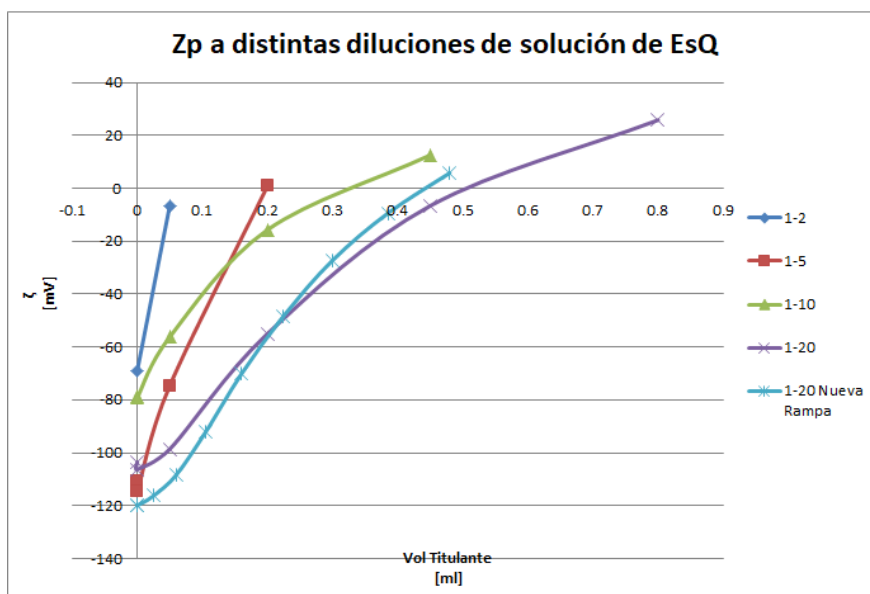


Figura 32. Valores de potencial  $\zeta$  de la tela al ser titulada con distintas diluciones de ECA

#### b) Rampa de concentraciones

Por experimentos previos en donde se caracteriza a uno de los co-activos, ya se contaba con una rampa de concentraciones, como se muestra en la tabla 9. Ya que la dilución no fue suficiente para reducir la fuerza iónica del medio, se propuso la rampa b), con la que se agrega menor cantidad de ECA en cada paso antes de alcanzar el punto isoeléctrico, lo que permite estudiar las interacciones en la interfase a profundidad antes de llegar a dicho punto.

Por la rampa a) se sabía que el potencial z alcanzaba el punto isoeléctrico con aproximadamente 0.45 mL de solución de ECA, por lo que se propuso una rampa con un valor inicial menor (elegido arbitrariamente), y con menores aumentos en el volumen de titulante entre cada paso forzando así a que el potencial z alcanzase el punto isoeléctrico entre el paso 9 y 10. La rampa b) se utilizó en todos los experimentos.

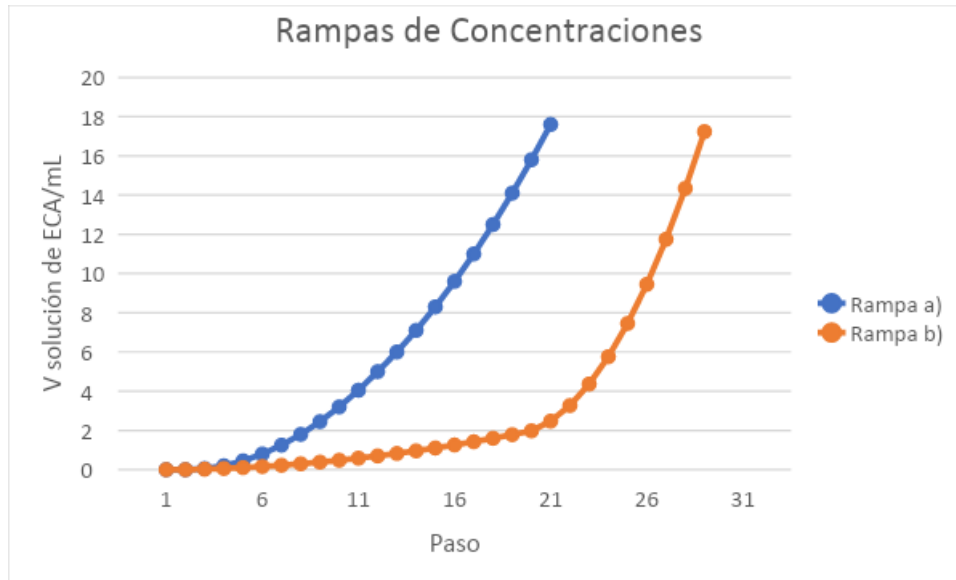


Figura 33. Rampas de Concentración

Una vez que se establecieron todos los parámetros experimentales se obtuvieron las isotermas de adsorción para cada uno de los ECA.

#### 7.4.4. Isotermas de Adsorción

En este trabajo se analizaron datos de  $\zeta$  (mV) vs volumen de solución de ECA en mL. Estos datos se determinaron experimentalmente utilizando el SurPASS. Los datos se representaron gráficamente mediante isotermas de adsorción, lo que permite por un lado comparar el cambio del potencial zeta de la tela mientras esta va adsorbiendo ECA, y por el otro, analizar el principal mecanismo que rige la adsorción de material catiónico a lo largo del experimento.

Como ejemplo de lo descrito anteriormente se tiene la isoterma de adsorción de Kao (Lote 1, prueba 1) en donde resaltan tres “secciones” distintas.

En la primer sección (1) del gráfico de la figura 34 se localizan los valores de potencial z negativos hasta alcanzar el punto isoeléctrico (PIE). Cabe mencionar, que la teoría sugiere que el potencial zeta negativo que presenta la tela se debe a la adsorción de iones sobre la superficie, ya que, si bien esta presenta grupos funcionales, el pH del medio es neutro, lo que inhibe la disociación de los mismos. Esta sección se hace evidente como todo el potencial negativo que presenta la tela se “neutraliza” lo que señala que la adsorción está regida principalmente por interacciones electrostáticas cuya energía potencial tiene una dependencia inversamente proporcional a la distancia ( $r$ ) ( $1/r^2$  siguiendo a la ley de Coulomb) lo que indica que son las interacciones moleculares que presentan mayor energía o “fuerza de atracción”. A pesar de que las interacciones electrostáticas son las que

predominan no podemos descartar la presencia de interacciones hidrofóbicas en esta parte de la isoterma. Aunado a lo anterior esta primera sección del gráfico presenta la pendiente de mayor magnitud siendo prácticamente lineal (y directamente proporcional) con una  $R^2 = 0.9924$  lo que señala que las vesículas catiónicas se adsorben a la superficie de las fibras.

Finalmente, esta sección del gráfico permite obtener mucha información acerca de la vesícula de ECA ya que el fenómeno de adsorción en esta parte de la curva se rige principalmente por atracciones electrostáticas (cargas), la información del punto isoeléctrico se puede relacionar con la estabilidad de la dispersión que se obtiene a través del potencial zeta de partícula, a su vez la información del potencial zeta de partícula se puede relacionar con la integral y el esfuerzo umbral, que a su vez se relaciona con el DSC y el PSD.

Después del punto isoeléctrico, la adsorción del ECA sobre las fibras está regida principalmente por interacciones hidrofóbicas que se presentan entre las moléculas de ECA adsorbidas a la superficie y otras moléculas de ECA que se añaden al medio, ya que toda la carga de la tela se encuentra neutralizada, lo que es soportado por el coeficiente de correlación que está lejos de la unidad. A pesar de lo anterior, pueden llegar a presentarse ciertas interacciones electrostáticas. En la segunda sección de la isoterma de adsorción (2)) se hace evidente la manera en la que la pendiente de la curva es menos pronunciada que en la primera, lo que sugiere nuevamente que en esta zona las interacciones son principalmente hidrofóbicas cuya energía potencial tiene la siguiente forma:  $U=1/r^x$ ,  $x$  es mayor o igual que 2, siendo así estas interacciones menos fuertes que las electrostáticas.

En la tercera sección, la pendiente es mínima comparada con las pendientes de las secciones anteriores lo que indica que se alcanza una “saturación” en la adsorción.



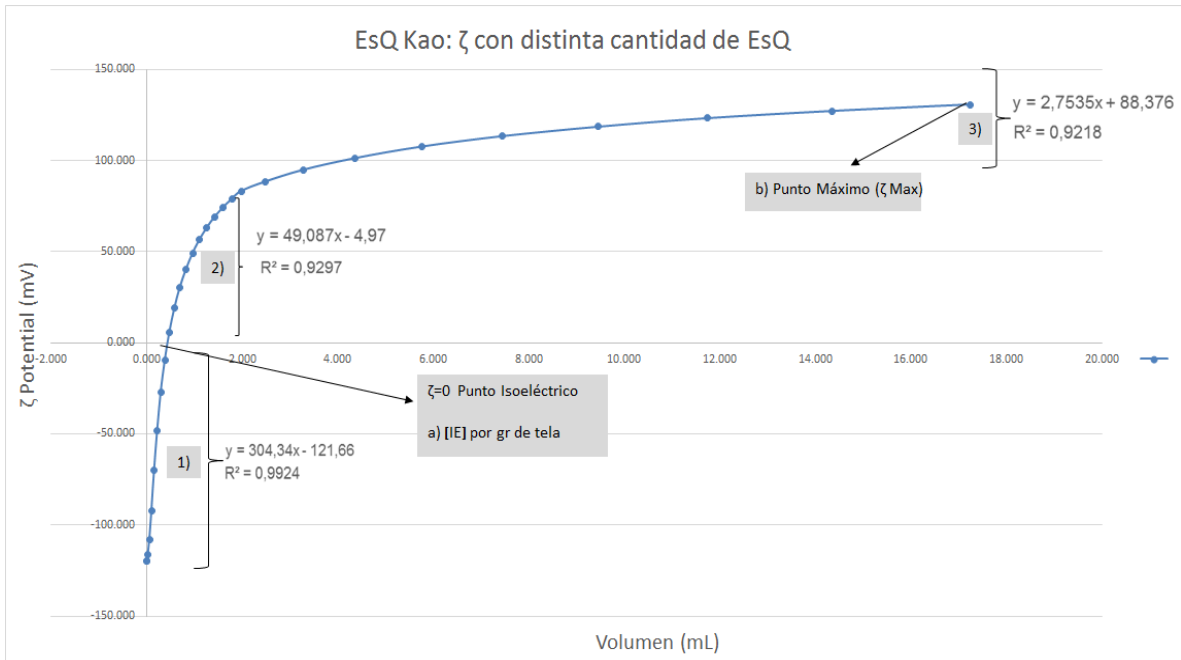


Figura 34. Valores de potencial z de la tela al interactuar con distinta cantidad de EsQ de Kao (Lote 1, Prueba 1)

A continuación, se analizaron las pendientes de la primera y segunda sección de las isoterms de adsorción para cada ECA y sus respectivos lotes.

La gráfica de la figura 35 corresponde a los valores de la pendiente de la primera sección de las isoterms de adsorción en donde resalta que en general el valor de la pendiente es mayor para Kao y Stepan EU seguido de Clariant y Stepan lo que señala en primer lugar que los primeros dos materiales tienen mayor afinidad por la tela ya que se requiere una menor concentración de estos para neutralizar la carga eléctrica superficial del textil, y en segundo lugar que estos materiales son portadores de una mayor carga eléctrica, siendo esto soportado por los resultados de composición que se obtuvieron a través de la RMN.

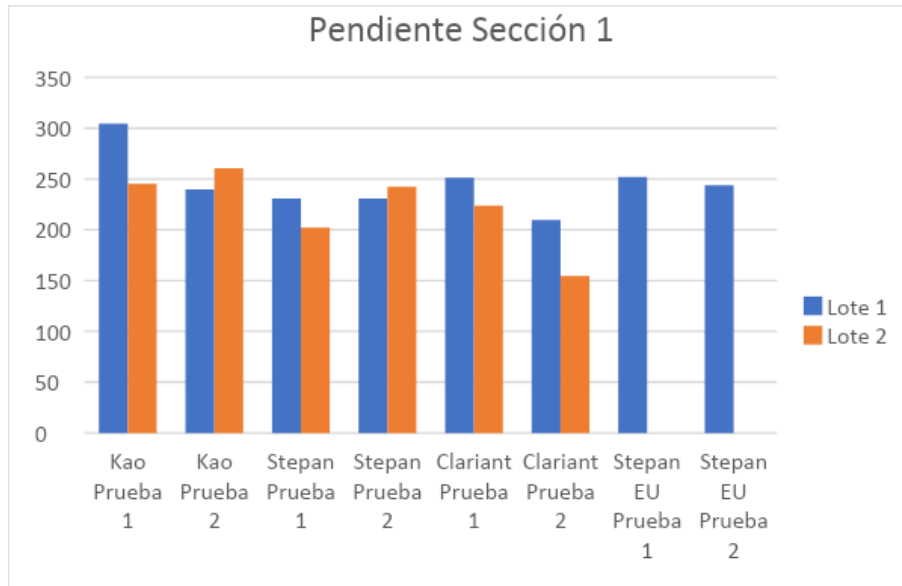


Figura 35. Pendientes de la Primera Sección de las Isotermas de Adsorción

El análisis de las pendientes de la segunda sección muestra que la tendencia general se invierte, a comparación de la primera sección, ya que en este caso Stepan es el de mayor pendiente, seguido por Clariant, Stepan EU y Kao. Como se mencionó anteriormente, después del punto isoeléctrico el mecanismo de adsorción está regido principalmente por interacciones hidrofóbicas, lo que sugiere que los ECA con pendientes de mayor magnitud en esta sección presentan vesículas que pueden conglomerarse con mayor facilidad.

El análisis de las isotermas de adsorción del segundo lote muestra las mismas tendencias que el primer lote, aunque las pendientes del lote 2 tienden a ser de menor valor.

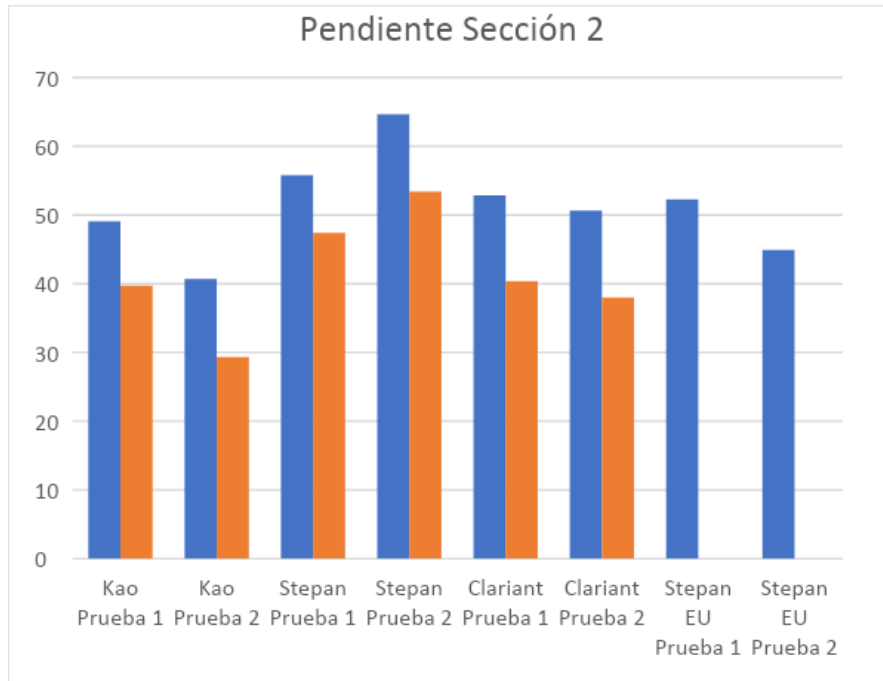


Figura 36. Pendientes de la Segunda Sección de las Isothermas de Adsorción

En el gráfico de la figura 34, se señalan los valores que se analizaron, aunados a las pendientes. En primer lugar, el inciso a) es un parámetro “normalizado” que indica la concentración de ECA en el punto isoelectrico por gramo de tela y b) indica el valor máximo de potencial z que alcanzó la tela al interactuar con cada uno de los distintos ECA.

#### 7.4.5. [IE] por gramo de tela

Para determinar la concentración de ECA que un gramo de tela necesita para alcanzar el punto isoelectrico se realizaron los siguientes cálculos:

- 1) Obtener la “concentración” de la solución de ECA de la siguiente manera

$$[Sol Esq] = \frac{mg_{Esq}}{mL_{H_2O}} \quad (15)$$

Es importante recordar que el que el ECA no tenga una composición fija hace que no tenga un peso molecular establecido. Por ello se propusieron estos cálculos para obtener un descriptor que permita comparar los resultados de cada solución de ECA

- 2) Diluir la concentración 1:20

$$[Sol\ Esq\ Dil] = \frac{mg_{Esq}}{mL_{H_2O}} \times \frac{1}{20} \quad (16)$$

- 3) Se utiliza la siguiente relación para calcular la concentración en el punto isoeléctrico

$$[IE] = \frac{V_{IE}(mL) \times [Sol\ Esq\ Dil] (mg/mL)}{500\ mL} \quad (17)$$

En donde  $V_{IE}(mL)$  se refiere a la cantidad de mL de solución que requirió la isoterma de adsorción para llegar al punto isoeléctrico. Este parámetro se calculó utilizando el software Minitab a través de una regresión lineal que se aplica a los datos alrededor del punto isoeléctrico de la isoterma de adsorción; en donde se utiliza la ecuación de la recta para determinar la cantidad de mL en donde el  $\zeta=0$

- 4) La concentración que se obtuvo en el paso 3) es la que se necesita para neutralizar el potencial de la muestra de tela que se utilizó en el experimento, por lo que resta normalizar esa concentración a un gramo de tela para poder comparar los resultados

$$[IE_{gr\ tela}] = [IE]/gr\ de\ la\ muestra\ de\ tela \quad (18)$$

Se analizaron los datos de la figura 37 por medio de una ANOVA en donde no se encontraron diferencias significativas entre ellos; a pesar de esto se puede analizar la tendencia que estos presentan como se expone en dicha figura.

Por un lado se hace evidente la forma en la que existen variaciones entre los lotes de un mismo proveedor haciendo notar que cada ECA va a tener un comportamiento particular como se vio en la RMN; por el otro, se aprecia cómo los ECA presentan la misma tendencia en ambos lotes siendo Kao y Stepan EU los ECA que menor concentración necesitan y Clariant y Stepan los que más concentración requieren para alcanzar el punto isoeléctrico.

El punto isoeléctrico está relacionado con las interacciones electrostáticas, ya que antes de que el potencial  $\zeta$  de la tela alcance este punto, las interacciones están regidas por las diferencias entre el potencial de la tela (negativo) y la carga positiva de las vesículas de ECA, de tal forma que los ECA añadidos en menor cantidad en el punto isoeléctrico son aquellos que acarrearán una mayor carga eléctrica por arreglo molecular.

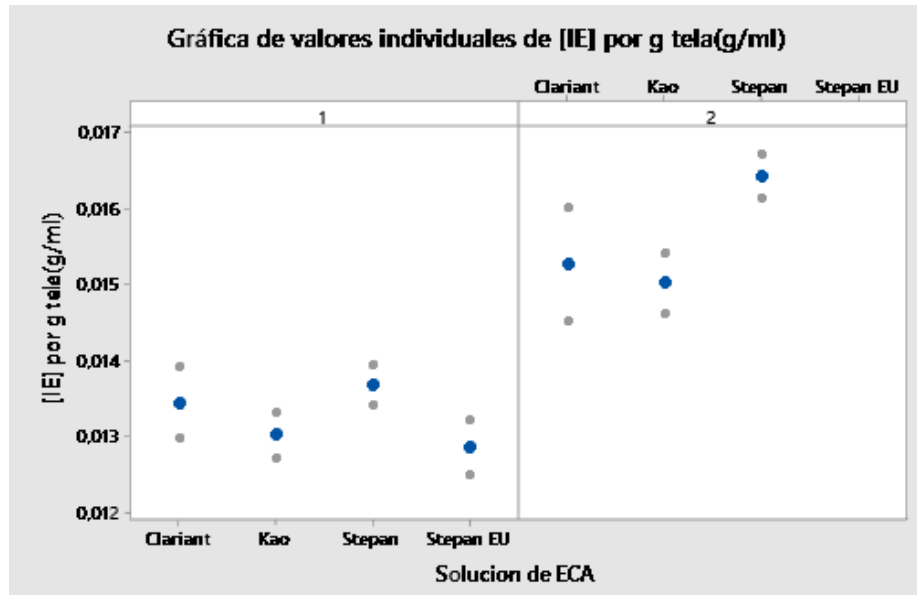


Figura 37. [IE(gr tela) ] de cada solución de ECA

#### 7.4.6. Punto Máximo

Este parámetro se normalizó para un gramo de tela, al igual que el parámetro anterior. Nuevamente, al realizar el análisis estadístico de ANOVA, no se encontraron diferencias significativas entre los máximos valores que alcanza la tela con las respectivas soluciones de ECA, aunque se puede hablar de tendencias.

Para el primer lote resalta la manera en la que en promedio el producto de Clariant se encuentra ligeramente por debajo del máximo del resto de los ECA, que presentan comportamientos similares entre ellos; para el segundo lote Clariant es el ECA que presenta el mayor valor de potencial Z. Todos los datos del lote 1 presentan máximos superiores a los del lote 2, indicando así la presencia de mayor contenido catiónico en el primero.

A pesar de que el punto máximo es un descriptor que se toma de la parte positiva de la isoterma de adsorción, representa la adsorción total del ECA sobre la tela, siendo así este punto resultado tanto de las interacciones electrostáticas, así como de las hidrofóbicas.

Es muy interesante resaltar que en el análisis de las pendientes que se realizó con anterioridad, en la parte electrostática de la curva, las muestras de Kao y Stepan EU presentan las pendientes de mayor magnitud mientras que en la parte hidrofóbica dichos ECA presentan las menores pendientes; Clariant y Stepan tienen un comportamiento inverso. A pesar de lo anterior, los máximos que

alcanzan los cuatro ECA son similares lo que sugiere que ambos tipos de interacciones son importantes y equiparables para el total de la adsorción de material catiónico.

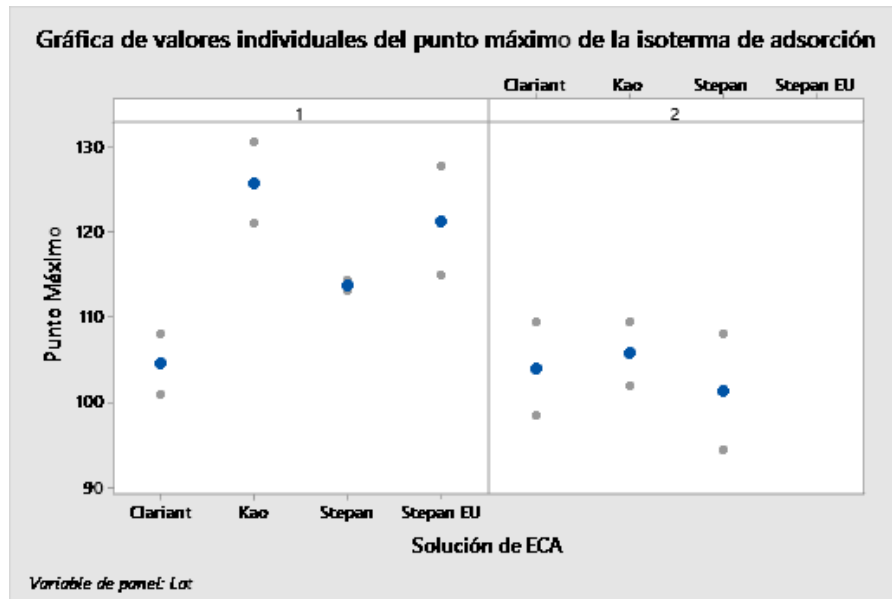


Figura 38. Máximo valor de  $\zeta$  que alcanzó la tela al interactuar con cada solución de ECA

### 7.5. Correlaciones de Potencial Z de Superficies con caracterizaciones complementarias

En los incisos anteriores se caracterizó a las soluciones de ECA por varios métodos, siendo el potencial  $\zeta$  de superficies una nueva manera de entender y estudiar dichas soluciones. A continuación, se van a relacionar los resultados de potencial z de superficies (ya sea directa o indirectamente) con el resto de las caracterizaciones, para poder soportar la implementación de este nuevo método.

En primer lugar, se correlacionaron los datos de (IE)/g tela con los datos de potencial  $\zeta$  de líquido (figura 39). Se hace evidente la manera en la que ambos lotes de ECA presentan la misma tendencia en donde las soluciones de ECA con menor (IE)/g tela son las que presentan mayor potencial zeta de partícula, lo que indica que las micelas de ECA que presentan más afinidad por la tela son las que mayor carga catiónica poseen, lo que sugiere que poseen mayor estabilidad. Es así como Kao es el material más afín a la tela y por esta razón más catiónico, mientras que Clariant y Stepan los menos.

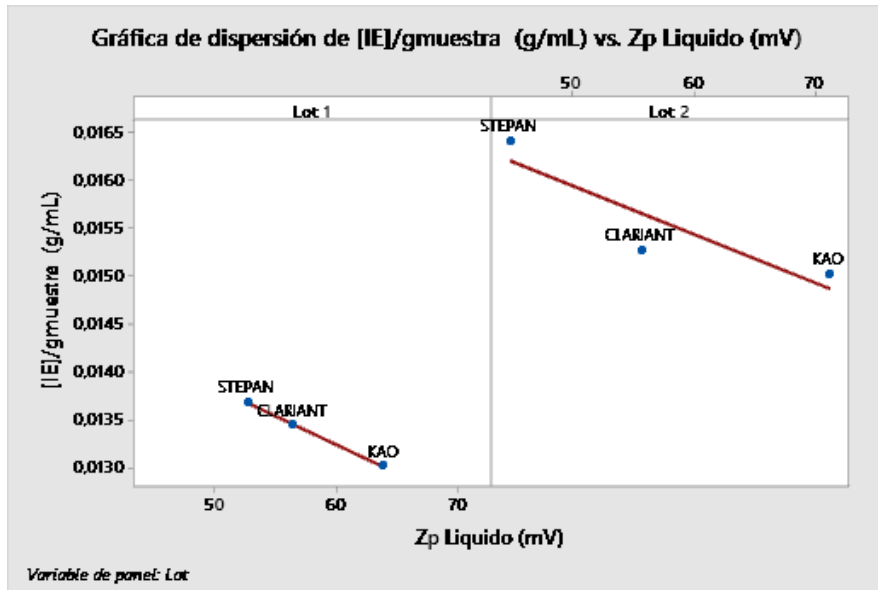


Figura 39. Correlación del Zp Líquido con la concentración de ECA por gramo de tela en el punto isoeléctrico

Posteriormente se relacionaron los datos de potencial zeta de partícula con los datos de estabilidad que se obtuvieron por medio del Lumisizer (figura 40), correlación que indica que mientras más catiónico es el ECA, este posee mayor estabilidad y cuenta con un mayor tiempo de vida de anaquel. Nuevamente Kao funge como el material más estable y catiónico, mientras que Clariant y Stepan como los menos.

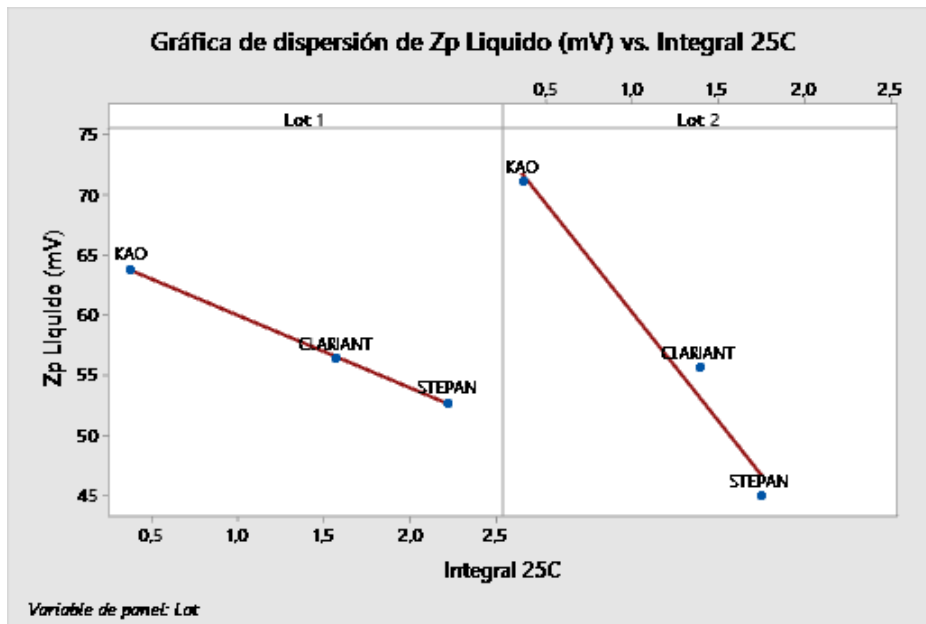


Figura 40. Zp Líquido vs Integral a 25

A continuación, se correlacionaron los datos del Lumisizer (figura 41) con el esfuerzo umbral. Ambos métodos exponen la estabilidad del material y están basados en principios físicos similares por lo que presentan una correlación directamente proporcional en cuanto a la estabilidad de las dispersiones, en donde Stepan EU y Kao son los ECA cuyas vesículas se repelen con mayor fuerza y Clariant y Stepan son los que se repelen con interacciones débiles lo que provoca que puedan conglomerarse con mayor facilidad. Esta misma figura expone que las dispersiones con mayor estabilidad son las que necesitan mayor esfuerzo inicial para comenzar a fluir.

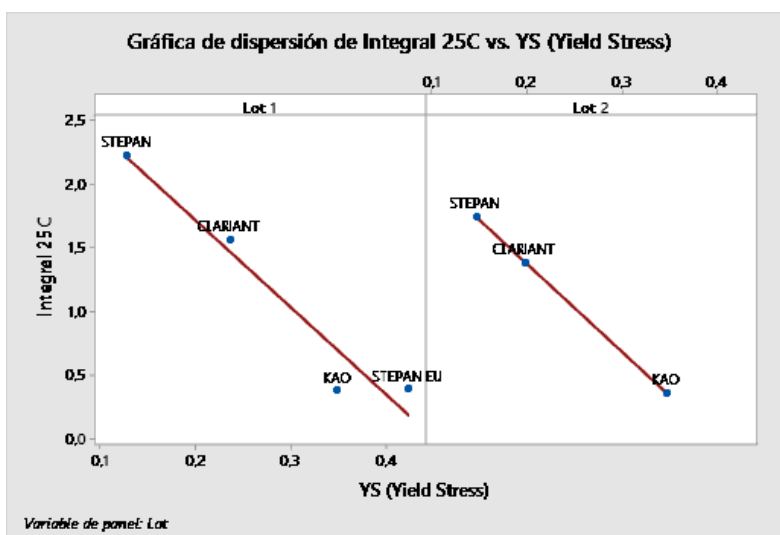


Figura 41. Esfuerzo Umbral vs Integral

La figura 42 evidencia la manera en la que la estabilidad física de las soluciones de ECA presenta un comportamiento similar a la estabilidad térmica, lo que sostiene que los ECA con mayor porcentaje catiónico son más estables; lo que permite hablar de una estabilidad general de los materiales. Cabe resaltar como a lo largo de todas las caracterizaciones se encuentra la separación de los ECA en dos grupos, el grupo conformado por Stepan EU y Kao, que son los más estables y catiónicos y el grupo que se constituye por Clariant y Stepan siendo estos los que presentan menor contenido catiónico y menor estabilidad.



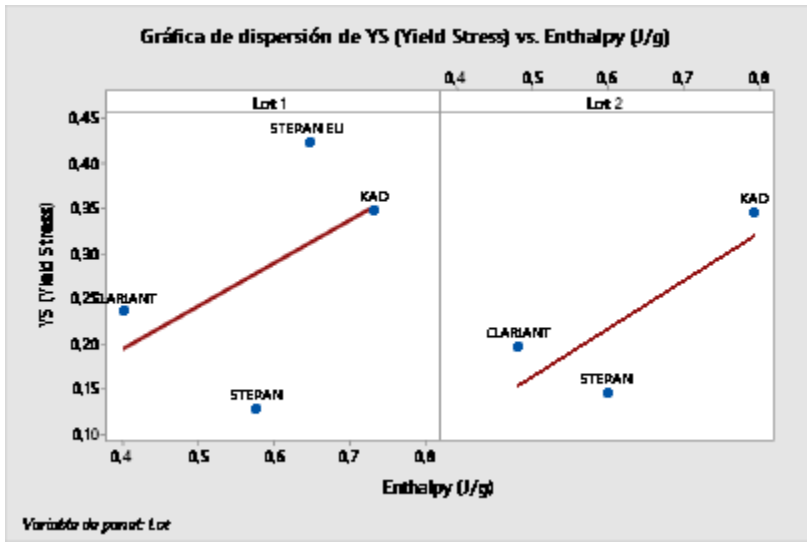
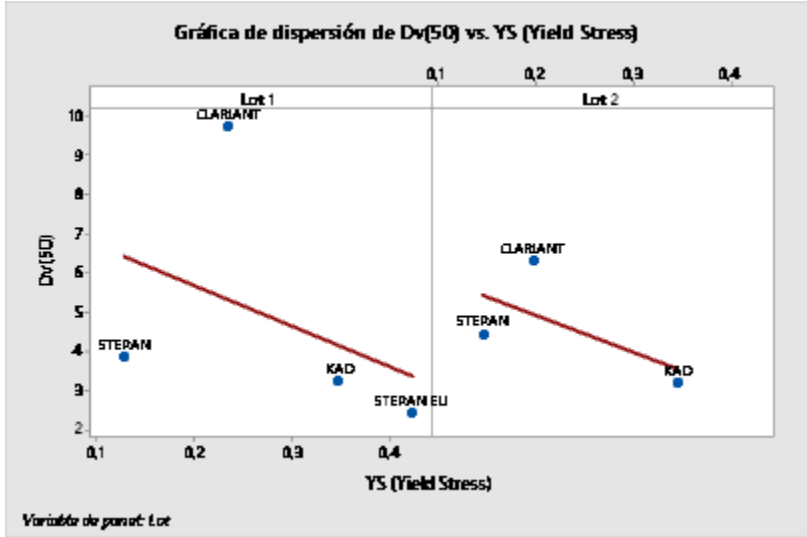


Figura 42. Esfuerzo Umbral vs Entalpía de Transición

Una vez que se determinó que la estabilidad física y térmica de las muestras van de la mano, se espera que la relación entre dichos parámetros de estabilidad y alguna caracterización complementaria presenten la misma tendencia. Al observar la figura 43 se nota que las dos gráficas presentan una tendencia similar en donde las muestras más estables en general son las que menor diámetro de partícula tienen, y si recordamos que las muestras más estables son las que mayor carga catiónica presentan, entonces los ECA que forman micelas más pequeñas son las que tienden a presentar una carga catiónica mayor.



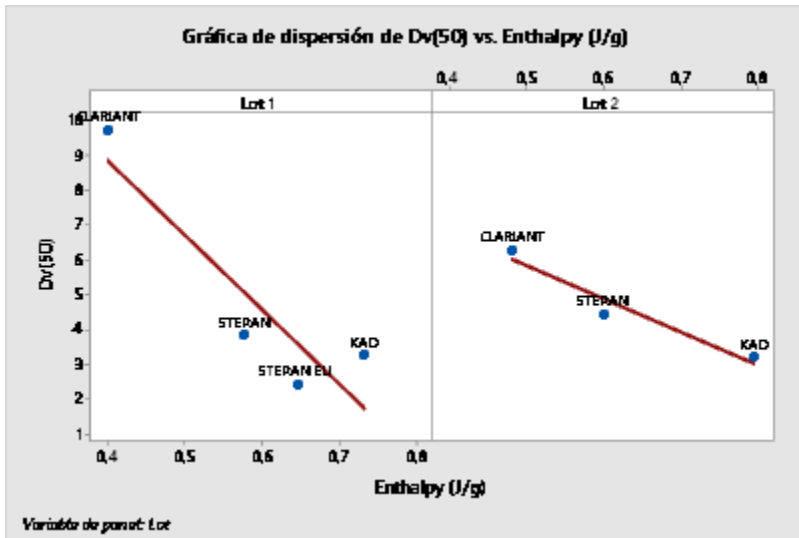


Figura 43. PSD (Dv 50) vs. Esfuerzo Umbral, Entalpía de Transición

La figura 44 expone la manera en la que los ECA que forman vesículas de menor tamaño tienden a necesitar un menor volumen de disolución de ECA para alcanzar el punto isoeléctrico; en términos generales se puede decir que las vesículas más pequeñas son las que mayor carga catiónica presentan. El ECA de Stepan muestra una desviación de la tendencia general lo que da indicios de que sus moléculas forman arreglos compactos, pero con baja carga catiónica, una posible explicación a este fenómeno es que este ECA presenta en su composición química un alto porcentaje de diésteres, lo que puede favorecer así arreglos no interdigitados siendo estos compactos, pero sin carga.

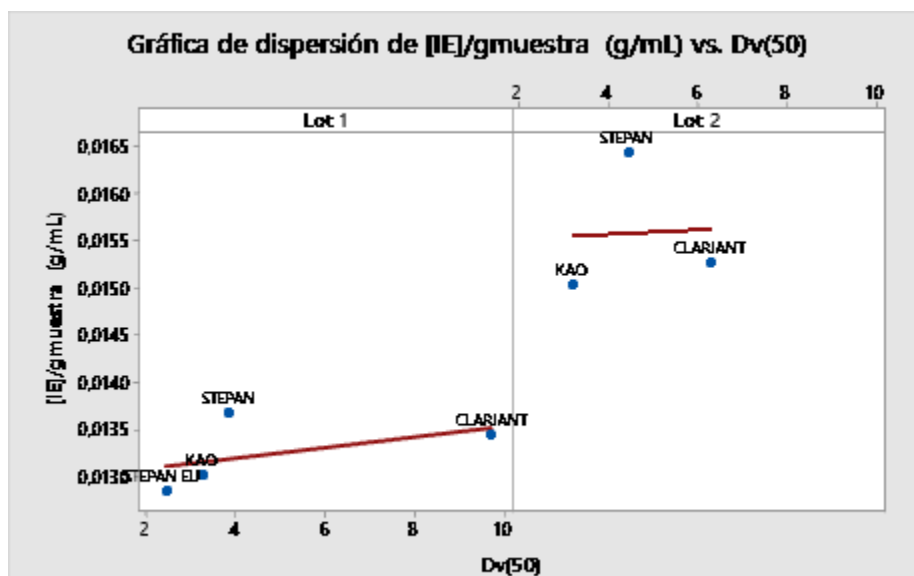
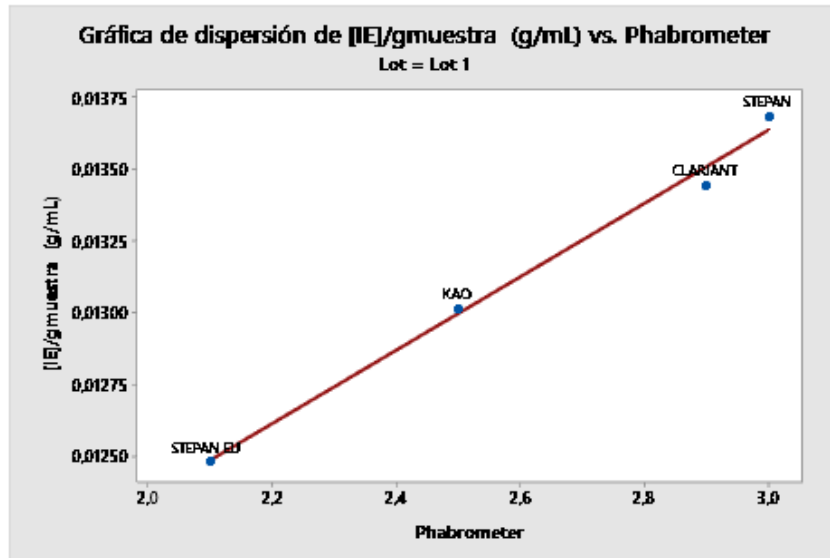


Figura 44. Correlación del PSD con el parámetro del punto isoeléctrico del potencial z



*Figura 45. Relación Potencial Z Superficies vs Suavidad*

## 8. Conclusiones

- Para la caracterización de ECA a través del potencial zeta de superficies se estandarizaron los siguientes parámetros: Tipo de Celda: Celda de Canal Ajustable, Tipo de Tela: Gabardina Color Caqui 60% algodón, 40% poliéster, Ancho de celda: 80-100  $\mu m$ , Dilución de la muestra: 1:20, Presión de Celda: 400 mbar, Rampa de Concentraciones: “b”
- Este método nos permite entender y cuantificar la adsorción del ECA sobre la tela
- Las curvas de adsorción que se obtuvieron mediante el SurPASS indican que la adsorción es propiciada tanto por interacciones electrostáticas como por interacciones hidrofóbicas
- Este método podría llegar a ahorrar mucho tiempo y materiales al momento de probar un nuevo esterquat
- Se encontró que los ECA con mayor contenido catiónico en su composición necesitan menor concentración para neutralizar a la tela en el potencial  $\zeta$  de superficies
- No se encontró una tendencia clara para el punto máximo, aunque el análisis de las pendientes permitió observar cómo las interacciones electrostáticas son equiparables a las hidrofóbicas, por lo que todos los materiales alcanzaron puntos máximos muy cercanos entre sí
- Se puede hablar de una “estabilidad general” de los materiales ya que se demostró que la estabilidad térmica va de la mano con la estabilidad física; los ECA más estables suelen tener menor tamaño y mayor carga
- No se encontró una relación entre la suavidad y el punto máximo

- No hay diferencias significativas en la adsorción (potencial zeta de superficies) de los ECA ya sean vegetales (Clariant) o animales (Kao, Stepan, Stepan EU)
- Después de todos los experimentos realizados en este trabajo, se puede decir que el consumidor no va a percibir diferencias significativas en la suavidad cuando lave con algún producto que tenga como activo alguno de estos cuatro ECA. A pesar de esto, como productores de suavizantes de tela este trabajo nos es de utilidad ya que al saber que la suavidad es independiente de estos tipos de ECA, podemos optimizar costos al tener un ECA con poco contenido catiónico o podemos utilizar los ECA más estables en regiones en donde las condiciones climáticas sean extremas o en regiones en donde usan pequeñas dosis de suavizante de tela en el ciclo de lavado para que así el producto no presente separación.
- Como productores de suavizantes de tela, este método nos permite evaluar un mayor número de ECA para entender la manera en la que estas sustancias interaccionan con la tela. Incluso, se podrían evaluar activos innovadores utilizando este método

## **9. Recomendaciones y Perspectiva**

- Se recomienda seguir explorando este equipo y el método propuesto en este trabajo para cuantificar y evaluar la suavidad de una manera distinta
- Utilizar el mismo tipo de tela en el SurPASS y el Fabrómetro para descartar cualquier variable experimental adicional y seguir explorando la relación que puede existir entre la suavidad y el punto máximo
- Para seguir explorando este método y poder desarrollarlo, se recomienda pre acondicionar la tela que se utiliza en la “celda de canal ajustable” del Surpass ya que de esta manera se podría reducir la variabilidad experimental
- Después de haber pre acondicionado la tela se recomienda realizar un par de corridas en el Surpass y comparar la respuesta experimental que se obtiene. Es muy importante evitar que el experimento presente fugas
- Obtener las isothermas de adsorción de más ECA tanto de TEA como de MDEA para explorar la adsorción que presenta cada uno y poder así optimizar las fórmulas y entender si hay alguno que otorga mayor suavidad
- Explorar e implementar el uso de este equipo en más materiales y otros productos

## 10. Fuentes de Consulta

1. Colgate Palmolive, "Introducción a los suavizantes de tela y su reología", 2018
2. Henault, Benoit. "Una mirada a los suavizantes de telas" Jabones y Cosméticos, Junio 2001  
<http://www.madehow.com/Volume-7/Fabric-Softener.html#ixzz62Bds4RIW>
3. Grancarić, Ana Marija et. atl, "Fenómenos electrocinéticos del algodón cationizado y su capacidad de teñido con tintes reactivos" Fibras y Textiles en Europa del Este, 2013
4. Grand View Research, "Esterquats Market Size, Share & Trend Analysis Report By Application (Fabric Care, Personal Care, Industrial), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, Latin America, GCC, KSA, Rest of MEA), And Segment Forecasts, 2016 - 2024", Noviembre 2017
5. ECTOC, "Technical Report No. 53, DHTDMAC: AQUATIC AND TERRESTRIAL HAZARD ASSESSMENT (CAS NO. 61789-80-8), February 1993)  
<http://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2014/08/ECETOC-TR-053.pdf>
6. Mishra Shilpi, Tyagi V.K., "Ester quats: La nueva clase de suavizantes catiónicos", Diario de la Ciencia Oleosa, 2007  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jos/56/6/56\\_6\\_269/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jos/56/6/56_6_269/_pdf)
7. Morales, Maia M, "Tensión Superficial: Fenómeno Sencillo, Fenómeno Más Que Observado, Pero Tantas Veces Desconocido Por Su Nombre", Escuela de Educación Técnica N°1 Gral Savio, Saladillo, Buenos Aires, 2006
8. Clavijo Penagos, Julio Alberto, Dependencia de la tensión superficial con el método de medida", Grupo de Materiales Fotoactivos, Departamento de Química, Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2012
9. Adamson, A.W., Gast A.P.: Fisicoquímica de Superficies, Nueva York: John Wiley & Sons, Inc. (1997)
10. Viades-Trejo, J., Amigo, A., Gracia-Fadrique, J, Equilibrio de Fases Fluidas. 250, 158-164.(2006)
11. Torelló Maria et atl, "Liposomas (I). Conceptos generales y relación con las estructuras cutáneas", Unidad de Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Barcelona, Octubre 2002
12. Hossain Rokasana et atl, "Propiedades dinámicas de la doble capa eléctrica en electrolitos", Diario de Electrostatica 71 (2013) 829-838
13. Sandoval Federico, Gracia F. Jesús, "Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos", Educación Química Vol. 26, No. 4, México, 2015  
[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-893X2015000400307](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2015000400307)
14. Novelo Torres Miriam, Gracia Fadrique Jesús, "Idealidad en superficies fluidas", Educación Química, Vol 14 No 4, 2003 Joseph Mary et. Atl, "Agentes terapéuticos basados en péptidos y proteínas", Nanotecnologías emergentes para diagnóstico, administración de fármacos y dispositivos médicos, Tecnologías Micro y Nano, p. 145-167, 2017
15. Smith, Eric A. et atl, "Calorimetría Diferencial de Barrido, Estudios de Membranas de Fosfolípidos: La Fase Interdigitada", Aplicaciones de la

- Calorimetría en un context Amplio, Titulación Isotérmica y Microcalorimetría , Amal Ali Elkordy, IntechOpen, 2011  
<https://www.intechopen.com/books/applications-of-calorimetry-in-a-wide-context-differential-scanning-calorimetry-isothermal-titration-calorimetry-and-microcalorimetry/differential-scanning-calorimetry-studies-of-phospholipid-membranes-the-interdigitated-gel-phase>
16. Bucio Jose A, “Overview of Physicochemical Characterization of Esterquats”, Global Technology Center, Colgate-Palmolive, 2018
  17. Modal M, Pratap A, “ Síntesis y desempeño de suavizantes de tela catiónicos provenientes de ácidos grasos ”, Diario de la Ciencia Oleosa Instituto Tecnológico de Química, Mumbai, India 2016
  18. LUXBACHER Thomas, PUŠIĆ Tanja, et. atl, “El Potencial Zeta de Telas; Repaso”, 8va Conferencia Internacional de textiles, prendas y diseño, 2016, Dubrovnik, Croacia
  19. Viades Trejo Josefina, UNIDAD 3. FENÓMENOS DE SUPERFICIE. ADSORCIÓN, 2013 [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenosuperficiales.Adsorcion\\_23226.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenosuperficiales.Adsorcion_23226.pdf)
  20. Igarashi Takako, et atl, “Aclaración del mecanismo de suavizado en el ciclo de enjuague para un suavizante de telas. Parte 1: Efecto de los puentes de hidrógeno”, 2015  
[https://www.researchgate.net/publication/282618996\\_Elucidation\\_of\\_Softening\\_Mechanism\\_in\\_Rinse\\_Cycle\\_Fabric\\_Softeners\\_Part\\_1\\_Effect\\_of\\_Hydrogen\\_Bonding/\\_pdf](https://www.researchgate.net/publication/282618996_Elucidation_of_Softening_Mechanism_in_Rinse_Cycle_Fabric_Softeners_Part_1_Effect_of_Hydrogen_Bonding/_pdf)
  21. Luxbacher Thomas, “La guía del zeta: Introducción a la técnica de potencial de flujo”, 1ª Edición, Anton Paar, Austria, 2014
  22. Agarwal, Gaurav “Interacción de parámetros textiles, agentes de lavado y el uso de suavizantes de tela durante el ciclo de lavado con propiedades mecánicas de telas de punto”, Universidad de Ciencia y Tecnología, Lille 1, 2011
  23. Williams, Loren D, “Molecular Interactions (Noncovalent Interactions)”, Chemistry & Biochemistry, Georgia Tech, 2019  
[https://ww2.chemistry.gatech.edu/~lw26/structure/molecular\\_interactions/mo\\_l\\_int.html#CVN](https://ww2.chemistry.gatech.edu/~lw26/structure/molecular_interactions/mo_l_int.html#CVN)
  24. Prausnitz, John M, “ Termodinámica molecular de los equilibrios de fases”, Prentice Hall, Tercera Edición, Madrid, 2000
  25. Israelachvili Jacob, Fuerzas Intermoleculares y Fuerzas Superficiales, 3º Edición, Academic Press, 2011
  26. ATA Limited & Sheep CRC, “Wool ComfortMeter™ & Wool HandleMeter™ Manual”, 2014
  27. Malvern Panalytical, “Potencial Zeta: Introducción en 30 minutos” 2019
  28. Malvern Instruments Ltd, “Manual de Aplicación: Mediciones de Potencial Zeta”. MAN0066 Edición 1.1, Enero 1993
  29. Horiba Instruments Inc, “Una guía para el análisis del tamaño de partícula”, USA, 2019,

[https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA\\_Guidebook.pdf](https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf)

30. Olvera, Esteban, "Fuerzas Intermoleculares en la Interfase Mediante Equilibrio Solución-Superficie", Tesis, UNAM, 2015
31. S. SURIÑACH, "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales", Física de Materials, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 1992
32. Ishkina, Galina, "Differential Scanning Calorimetry theoretical background", University of Ljubljana, Slovenia, 2010
33. Broda Jan et al, "Nucleating agents based on graphene and graphene oxide for crystallization of the  $\beta$ -form of isotactic polypropylene" Feb 2020
34. Uhl Arnold et al, "Estabilidad Acelerada: comparación de las predicciones de la vida de anaquel para productos cosméticos", LUM GmbH, Berlin, Alemania 2015
35. Zi Ye et al, "Measurements of Particle Size Distribution Based on Mie Scattering Theory and Markov Chain", JOURNAL OF SOFTWARE, VOL. 7, NO. 10, OCTOBER 2012
36. Modal M, Pratap A, " Síntesis y desempeño de suavizantes de tela catiónicos provenientes de ácidos grasos ", Diario de la Ciencia Oleosa Instituto Tecnológico de Química, Mumbai, India 2016
37. Ramirez, Juan Sebastian, "Fundamentos de Reología de Alimentos", Ingeniería de Alimentos, Colombia, 2006
38. Clariant (Brazil) S.A., Composición esterquat concentrada, Oficina Española de Patentes y Marcas, 2009  
<https://patentimages.storage.googleapis.com/e1/27/58/84a68d1ab070c1/ES2318622T3.pdf>
39. Procter & Gamble "Gain Sábanas para Secadora " 2020  
<https://smartlabel.pg.com/00037000862765.html>
40. Kaj Lennart et al, "Compuestos cuaternarios de amonio", Dinamarca, 2014  
<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:760465/FULLTEXT01.pdf>
41. Agarwal, Gaurav "Interacción de parámetros textiles, agentes de lavado y el uso de suavizantes de tela durante el ciclo de lavado con propiedades mecánicas de telas de punto", Universidad de Ciencia y Tecnología, Lille 1, 2011
42. SNF, "Polímeros de SNF para cuidado del hogar", SNF Floerger, 2012,  
[https://snf.com.au/downloads/HomeCare\\_Presentation\\_2012.pdf](https://snf.com.au/downloads/HomeCare_Presentation_2012.pdf)
43. PUŠIĆ T, et al., "Estudio de la adsorción del esterquat sobre telas de algodón y algodón-poliéster", Universidad de Zagreb, Octubre 2016
44. Oikonomou E.K., et al, "Diseño de suavizantes de tela sustentables: estructura, reología y su interacción con nanocristales de celulosa" Dario Científico de Coloides e Interfases, Abril 2018  
<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1804/1804.09395.pdf>
45. K. Aschberger, "European Union Summary Risk Assessment Report Dimethyldioctadecylammonium chloride (DODMAC)", Volume 14 published in 2002 with Addendum 2009 Institute for Health and Consumer Protection,)

- <https://echa.europa.eu/documents/10162/96909e2f-1793-4e24-a3df-d0bbcb08ff87>
46. Uhl, Arnold, "Direct accelerated stability tests for cosmetic products by an innovative technology", LUM, Germany, 2012
  47. PerkinElmer Inc, "Differential Scanning Calorimetry (DSC): A Beginners Guide", 2014, [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE\\_DSCBeginnersGuide.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf)
  48. Luanphaisarnont Torsak, "Intermolecular Forces: Vander Waals Interaction", Evans Group Meeting, Sep, 2009
  49. Bucio Jose A, "Phase Separation and formula fundamentals", Global Technology Center, Colgate-Palmolive, 2019
  50. Bucio Jose A, "Overview of Physicochemical Characterization of Esterquats", Global Technology Center, Colgate-Palmolive, 2018
  51. Bucio Jose A, "Surfactants: Introduction", Global Technology Center, Colgate-Palmolive, 2015
  52. Rachna C, "Diferencia entre Absorción y Adsorción", Bio Differences, 2018 <https://biodifferences.com/difference-between-absorption-and-adsorption.html>
  53. Bruce Kunteson et. atl, "Ley de Coulomb: Capítulo 2" , Curso de electricidad y magnetismo, MIT Web, 2005 <http://web.mit.edu/8.02t/www/802TEAL3D/visualizations/coursenotes/modules/guide02.pdf>
  54. Bruce Kunteson et. atl, "Potencial Eléctrico: Capítulo 3", Curso de electricidad y magnetismo, MIT Web, 2005 <http://web.mit.edu/8.02t/www/802TEAL3D/visualizations/coursenotes/modules/guide03.pdf>
  55. AGENTES TENSOACTIVOS "ATA" O SURFACTANTES "S" Y SU APLICACIÓN INDUSTRIAL, [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ata\\_10205.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ata_10205.pdf)
  56. [Mohamed Khalfaoui](#), The five types of adsorption isotherm, I to V, in the classification of Brunauer, Emmett, and Teller, 2015
  57. La química de los suavizantes de tela [http://chemistry.drupal.ku.edu/sites/chem.ku.edu/files/docs/CHEM190/fabric\\_softener.pdf](http://chemistry.drupal.ku.edu/sites/chem.ku.edu/files/docs/CHEM190/fabric_softener.pdf)
  58. Zhang Pengfei, Isotermas de Adsorción y Desorción, Ke Group, 2016, [http://www.keresearchgroup.com/uploads/4/8/4/5/48456521/160903\\_introduction\\_to\\_bet\\_isotherms.pdf](http://www.keresearchgroup.com/uploads/4/8/4/5/48456521/160903_introduction_to_bet_isotherms.pdf)
  59. Uvillús Herrera AC, "Estudio de la deposición de hidroxapatita sobre sustratos metálicos para aplicaciones biomédicas en presencia de campos magnéticos y por métodos electroquímicos", EPN (Escuela Politécnica Nacional), Quito, 2018
  60. Goldber J, "Intermolecular Forces", UVM, Cursos – Chemistry 35, 2000, disponible en el WWB: [http://www.uvm.edu/~jgoldber/courses/chem35/NewFiles/Chem35\\_2000\\_Ch9\\_IMForces.PDF](http://www.uvm.edu/~jgoldber/courses/chem35/NewFiles/Chem35_2000_Ch9_IMForces.PDF) Consultado el 20 de noviembre de 2020



61. S. Wall, "The history of electrokinetic phenomena", en Current Opinion in Colloid & Interface Science 15 (2010) 119-224

## 11. Anexos

### A1. Surpass – Potencial zeta de Superfícies

Sample	Test	Titration Vol [ml]	pH	Conductivity [mS/m]	Cell Resistance [KOhm]	$\zeta$ [mV]	$\zeta$ Stdev	Elapsed Time [min]
Kao Lot 1	Test 1	0.00	6.06	318454.22	32.64	-119.74	0.55	3.39
Kao Lot 1	Test 1	0.00	6.07	320207.44	32.64	-119.93	0.50	6.75
Kao Lot 1	Test 1	0.03	6.08	321063.98	32.32	-116.26	1.58	10.12
Kao Lot 1	Test 1	0.06	6.08	322018.78	31.87	-108.32	2.08	13.49
Kao Lot 1	Test 1	0.11	6.09	322645.84	31.84	-92.19	2.25	16.88
Kao Lot 1	Test 1	0.16	6.09	322094.93	31.94	-70.21	2.33	20.28
Kao Lot 1	Test 1	0.23	6.10	321902.47	32.10	-48.19	2.14	23.73
Kao Lot 1	Test 1	0.30	6.10	321751.12	32.26	-27.22	1.77	27.17
Kao Lot 1	Test 1	0.39	6.11	322029.10	32.41	-9.41	1.09	30.64
Kao Lot 1	Test 1	0.48	6.11	322464.72	32.49	5.79	0.91	34.09
Kao Lot 1	Test 1	0.59	6.11	321079.88	32.60	18.94	0.78	37.56
Kao Lot 1	Test 1	0.70	6.11	322669.27	32.75	30.44	0.78	41.02
Kao Lot 1	Test 1	0.83	6.11	322563.53	32.94	40.11	0.71	44.49
Kao Lot 1	Test 1	0.96	6.11	315901.82	33.10	48.80	0.62	47.97
Kao Lot 1	Test 1	1.11	6.11	323492.57	33.23	56.41	0.62	51.44
Kao Lot 1	Test 1	1.26	6.11	323246.75	33.36	63.03	0.54	54.91
Kao Lot 1	Test 1	1.43	6.11	310231.61	33.52	69.10	0.54	58.42
Kao Lot 1	Test 1	1.60	6.11	323467.04	33.66	74.29	0.76	61.89
Kao Lot 1	Test 1	1.79	6.11	322721.96	33.85	78.83	0.83	65.36
Kao Lot 1	Test 1	1.98	6.11	311471.86	34.02	83.24	0.92	68.83
Kao Lot 1	Test 1	2.48	6.10	301876.86	34.18	88.31	0.85	72.32
Kao Lot 1	Test 1	3.27	6.09	303826.49	34.32	94.81	0.98	75.82
Kao Lot 1	Test 1	4.37	6.06	320886.16	34.53	101.30	0.98	79.34
Kao Lot 1	Test 1	5.76	6.03	320726.32	34.79	107.62	0.75	82.85
Kao Lot 1	Test 1	7.46	5.99	294753.57	35.09	113.35	0.92	86.37
Kao Lot 1	Test 1	9.45	5.94	292801.68	35.44	118.49	0.62	89.89
Kao Lot 1	Test 1	11.75	5.88	312282.67	35.82	123.21	0.68	93.45
Kao Lot 1	Test 1	14.34	5.81	313755.52	36.08	127.12	0.79	96.97
Kao Lot 1	Test 1	17.24	5.73	310356.27	36.36	130.70	0.56	100.53
Kao Lot 1	Test 2	0.00	6.10	80286.51	32.97	-92.55	0.38	3.35
Kao Lot 1	Test 2	0.00	6.12	80509.10	33.01	-93.24	0.48	6.72

Kao Lot 1	Test 2	0.03	6.14	80777.64	33.03	-88.88	0.69	10.09
Kao Lot 1	Test 2	0.06	6.14	81012.49	33.06	-78.90	0.98	13.47
Kao Lot 1	Test 2	0.11	6.15	80989.55	33.08	-65.63	0.89	16.84
Kao Lot 1	Test 2	0.16	6.16	81328.74	33.11	-50.60	1.14	20.23
Kao Lot 1	Test 2	0.23	6.16	81583.65	33.15	-35.53	1.04	23.63
Kao Lot 1	Test 2	0.30	6.16	81594.03	33.24	-21.16	1.10	27.08
Kao Lot 1	Test 2	0.39	6.16	81596.06	33.38	-7.78	1.09	30.54
Kao Lot 1	Test 2	0.48	6.17	81665.86	33.54	3.90	1.04	33.96
Kao Lot 1	Test 2	0.59	6.17	81761.71	33.67	14.40	0.85	37.41
Kao Lot 1	Test 2	0.70	6.17	81767.47	33.79	23.86	0.88	40.86
Kao Lot 1	Test 2	0.83	6.17	82029.41	33.91	32.51	0.92	44.32
Kao Lot 1	Test 2	0.96	6.17	82113.77	34.03	40.16	0.88	47.77
Kao Lot 1	Test 2	1.11	6.17	81723.32	34.18	46.97	0.95	51.21
Kao Lot 1	Test 2	1.26	6.17	81801.70	34.36	53.19	0.68	54.68
Kao Lot 1	Test 2	1.43	6.17	82112.20	34.50	59.01	0.80	58.11
Kao Lot 1	Test 2	1.60	6.17	82128.19	34.62	64.16	0.64	61.59
Kao Lot 1	Test 2	1.79	6.17	82229.44	34.73	68.49	0.49	65.07
Kao Lot 1	Test 2	1.98	6.17	82250.96	34.84	72.74	0.34	68.56
Kao Lot 1	Test 2	2.48	6.16	82206.48	35.00	77.85	0.47	72.05
Kao Lot 1	Test 2	3.27	6.14	82076.40	35.21	84.21	0.35	75.52
Kao Lot 1	Test 2	4.37	6.12	81998.68	35.44	90.63	0.63	79.02
Kao Lot 1	Test 2	5.76	6.09	80765.43	35.68	97.10	0.67	82.53
Kao Lot 1	Test 2	7.46	6.06	80072.92	35.92	102.95	0.42	86.02
Kao Lot 1	Test 2	9.45	6.02	79268.44	36.19	108.46	0.52	89.49
Kao Lot 1	Test 2	11.75	5.97	77290.89	36.54	113.02	0.79	92.99
Kao Lot 1	Test 2	14.34	5.91	74485.95	36.92	117.05	0.39	96.51
Kao Lot 1	Test 2	17.24	5.84	65187.19	37.32	120.98	0.33	100.07
Stepan Lot 1	Test 1	0.00	6.55	56255.06	35.71	-87.98	1.45	3.41
Stepan Lot 1	Test 1	0.00	6.55	59664.84	34.25	-94.19	0.43	6.76
Stepan Lot 1	Test 1	0.03	6.55	53008.68	33.40	-92.57	0.19	10.13
Stepan Lot 1	Test 1	0.06	6.55	55585.28	33.41	-84.05	0.96	13.50
Stepan Lot 1	Test 1	0.11	6.55	53545.56	33.07	-71.33	0.19	16.90
Stepan Lot 1	Test 1	0.16	6.55	56005.23	32.65	-56.19	0.50	20.32
Stepan Lot 1	Test 1	0.23	6.55	54496.28	32.51	-39.60	0.65	23.72
Stepan Lot 1	Test 1	0.30	6.55	53508.89	32.48	-24.45	0.46	27.19
Stepan Lot 1	Test 1	0.39	6.55	59668.61	32.49	-10.71	0.69	30.68
Stepan Lot 1	Test 1	0.48	6.55	60064.16	32.49	1.93	0.69	34.08
Stepan Lot 1	Test 1	0.59	6.56	58052.02	32.53	13.58	0.60	37.60
Stepan Lot 1	Test 1	0.70	6.56	55684.46	32.56	24.25	0.54	41.09
Stepan Lot 1	Test 1	0.83	6.56	57468.34	32.62	33.73	0.52	44.62
Stepan Lot 1	Test 1	0.96	6.56	59326.70	32.66	42.42	0.36	48.09

Stepan Lot 1	Test 1	1.11	6.57	60927.49	32.73	50.22	0.39	51.56
Stepan Lot 1	Test 1	1.26	6.57	57359.77	32.81	57.33	0.33	55.07
Stepan Lot 1	Test 1	1.43	6.57	60938.65	32.88	63.12	0.56	58.61
Stepan Lot 1	Test 1	1.60	6.58	57371.61	32.96	68.57	0.62	62.13
Stepan Lot 1	Test 1	1.79	6.58	62348.83	33.03	73.58	0.36	65.65
Stepan Lot 1	Test 1	1.98	6.58	57972.71	33.10	77.27	0.76	69.21
Stepan Lot 1	Test 1	2.48	6.58	56707.91	33.20	81.78	0.53	72.75
Stepan Lot 1	Test 1	3.27	6.58	58373.63	33.34	87.55	0.58	76.35
Stepan Lot 1	Test 1	4.37	6.57	50974.58	33.49	93.04	0.62	80.05
Stepan Lot 1	Test 1	5.76	6.56	59682.77	33.67	97.95	0.50	83.59
Stepan Lot 1	Test 1	7.46	6.54	60251.67	33.90	102.23	0.80	87.18
Stepan Lot 1	Test 1	9.45	6.51	61578.20	34.08	106.32	0.43	90.75
Stepan Lot 1	Test 1	11.75	6.47	58065.80	34.34	109.04	0.29	94.42
Stepan Lot 1	Test 1	14.34	6.43	52218.52	34.57	111.89	0.35	98.12
Stepan Lot 1	Test 1	17.24	6.38	50090.72	34.79	114.39	0.57	101.75
Stepan Lot 1	Test 2	0.00	6.61	63708.85	32.09	-93.68	0.98	3.37
Stepan Lot 1	Test 2	0.00	6.61	70255.62	32.06	-95.50	0.83	6.69
Stepan Lot 1	Test 2	0.03	6.60	47201.64	32.02	-92.31	0.59	10.05
Stepan Lot 1	Test 2	0.06	6.60	46399.58	31.99	-84.98	1.17	13.42
Stepan Lot 1	Test 2	0.11	6.59	46290.73	31.98	-71.77	1.17	16.81
Stepan Lot 1	Test 2	0.16	6.58	45725.70	32.00	-55.12	0.52	20.19
Stepan Lot 1	Test 2	0.23	6.58	45205.56	32.06	-38.35	0.70	23.58
Stepan Lot 1	Test 2	0.30	6.58	65763.61	32.15	-22.55	0.84	26.96
Stepan Lot 1	Test 2	0.39	6.57	45689.46	32.25	-8.50	1.09	30.36
Stepan Lot 1	Test 2	0.48	6.57	51566.89	32.32	4.11	1.20	33.77
Stepan Lot 1	Test 2	0.59	6.56	72074.86	32.41	15.62	1.10	37.20
Stepan Lot 1	Test 2	0.70	6.56	45620.67	32.51	25.97	1.13	40.62
Stepan Lot 1	Test 2	0.83	6.56	65820.98	32.64	35.60	0.81	44.06
Stepan Lot 1	Test 2	0.96	6.55	71703.76	32.77	43.56	1.01	47.49
Stepan Lot 1	Test 2	1.11	6.56	70010.58	32.87	50.65	0.83	50.93
Stepan Lot 1	Test 2	1.26	6.56	52901.71	33.02	57.32	1.05	54.37
Stepan Lot 1	Test 2	1.43	6.56	72305.72	33.18	63.17	0.80	57.82
Stepan Lot 1	Test 2	1.60	6.56	72499.64	33.32	68.23	0.45	61.27
Stepan Lot 1	Test 2	1.79	6.55	72479.49	33.44	73.13	0.63	64.71
Stepan Lot 1	Test 2	1.98	6.55	70131.60	33.56	76.98	0.72	68.21
Stepan Lot 1	Test 2	2.48	6.55	52825.63	33.73	81.85	0.40	71.64
Stepan Lot 1	Test 2	3.27	6.54	70628.77	33.92	86.21	0.38	75.08
Stepan Lot 1	Test 2	4.37	6.53	49977.07	34.13	91.53	0.81	78.52
Stepan Lot 1	Test 2	5.76	6.52	50705.54	34.32	96.68	0.27	82.00
Stepan Lot 1	Test 2	7.46	6.50	50665.45	34.61	100.39	0.51	85.53
Stepan Lot 1	Test 2	9.45	6.48	44661.26	34.84	104.52	0.49	89.01

Stepan Lot 1	Test 2	11.75	6.45	47210.52	35.08	107.70	0.32	92.47
Stepan Lot 1	Test 2	14.34	6.42	47768.22	35.36	110.61	0.58	96.02
Stepan Lot 1	Test 2	17.24	6.38	46133.22	35.59	113.13	0.64	99.52
Kao Lot 2	Test 1	0.00	6.09	42120.61	38.41	-108.81	3.75	3.56
Kao Lot 2	Test 1	0.00	6.10	39448.26	33.70	-114.15	1.64	7.03
Kao Lot 2	Test 1	0.03	6.10	39521.38	33.61	-110.61	0.76	10.43
Kao Lot 2	Test 1	0.06	6.12	39586.65	33.54	-101.31	1.40	13.85
Kao Lot 2	Test 1	0.11	6.12	39586.36	33.53	-86.85	1.74	17.25
Kao Lot 2	Test 1	0.16	6.13	39571.05	33.60	-70.13	1.87	20.66
Kao Lot 2	Test 1	0.23	6.14	39526.04	33.69	-51.09	1.11	24.06
Kao Lot 2	Test 1	0.30	6.15	39455.16	33.76	-33.27	0.68	27.48
Kao Lot 2	Test 1	0.39	6.15	39469.08	33.84	-17.06	0.21	30.90
Kao Lot 2	Test 1	0.48	6.16	39469.39	33.94	-3.17	0.26	34.32
Kao Lot 2	Test 1	0.59	6.16	39465.86	34.02	9.18	0.24	37.74
Kao Lot 2	Test 1	0.70	6.17	39425.29	34.13	19.11	0.39	41.16
Kao Lot 2	Test 1	0.83	6.18	39391.16	34.28	28.06	0.35	44.58
Kao Lot 2	Test 1	0.96	6.18	39426.36	34.42	36.00	0.33	48.03
Kao Lot 2	Test 1	1.11	6.19	39430.16	34.55	42.99	0.24	51.49
Kao Lot 2	Test 1	1.26	6.19	40351.28	34.64	48.41	0.28	54.94
Kao Lot 2	Test 1	1.43	6.20	40289.76	34.73	54.02	0.56	58.39
Kao Lot 2	Test 1	1.60	6.21	40186.65	34.84	58.41	0.46	61.85
Kao Lot 2	Test 1	1.79	6.21	40327.44	34.98	62.66	0.57	65.32
Kao Lot 2	Test 1	1.98	6.22	40215.91	35.11	66.18	0.58	68.77
Kao Lot 2	Test 1	2.48	6.22	39820.46	35.23	70.88	0.45	72.21
Kao Lot 2	Test 1	3.27	6.22	39914.04	35.38	75.94	0.85	75.66
Kao Lot 2	Test 1	4.37	6.21	39715.83	35.55	81.79	0.97	79.12
Kao Lot 2	Test 1	5.76	6.20	39778.44	35.83	87.01	0.78	82.59
Kao Lot 2	Test 1	7.46	6.19	39820.09	36.16	92.53	0.80	86.06
Kao Lot 2	Test 1	9.45	6.16	39574.00	36.47	97.24	0.56	89.55
Kao Lot 2	Test 1	11.75	6.13	40234.79	36.79	101.78	1.51	93.00
Kao Lot 2	Test 1	14.34	6.09	39327.37	37.09	105.85	0.81	96.47
Kao Lot 2	Test 1	17.24	6.04	38881.13	37.40	109.50	1.28	99.93
Kao Lot 2	Test 2	0.00	6.85	840753.38	37.27	-90.01	1.46	3.37
Kao Lot 2	Test 2	0.00	6.88	820940.34	34.11	-99.00	3.08	6.89
Kao Lot 2	Test 2	0.03	6.90	716023.05	33.35	-97.88	1.79	10.44
Kao Lot 2	Test 2	0.06	6.91	902444.19	33.29	-90.90	2.12	13.86
Kao Lot 2	Test 2	0.11	6.92	912480.59	33.26	-79.52	2.05	17.28
Kao Lot 2	Test 2	0.16	6.93	990438.39	33.28	-65.34	1.21	20.68
Kao Lot 2	Test 2	0.23	6.93	978383.28	33.30	-50.01	1.04	24.06
Kao Lot 2	Test 2	0.30	6.93	980988.28	33.31	-35.13	0.66	27.43
Kao Lot 2	Test 2	0.39	6.94	983253.92	33.34	-21.48	0.32	30.80

Kao Lot 2	Test 2	0.48	6.94	979082.63	33.43	-9.29	0.21	34.27
Kao Lot 2	Test 2	0.59	6.95	985719.28	33.57	1.77	0.39	37.69
Kao Lot 2	Test 2	0.70	6.95	959910.83	33.71	11.31	0.36	41.18
Kao Lot 2	Test 2	0.83	6.96	981158.24	33.84	19.76	0.16	44.67
Kao Lot 2	Test 2	0.96	6.96	969174.32	33.92	27.79	0.27	48.10
Kao Lot 2	Test 2	1.11	6.96	969077.77	34.00	34.56	0.42	51.57
Kao Lot 2	Test 2	1.26	6.97	976583.03	34.12	40.53	0.62	55.06
Kao Lot 2	Test 2	1.43	6.98	987946.80	34.26	45.87	0.96	58.53
Kao Lot 2	Test 2	1.60	6.99	976034.75	34.42	50.73	0.92	62.02
Kao Lot 2	Test 2	1.79	6.99	975177.86	34.54	55.00	1.09	65.51
Kao Lot 2	Test 2	1.98	6.99	988537.13	34.63	59.33	1.38	68.96
Kao Lot 2	Test 2	2.48	7.00	989978.33	34.75	64.21	1.00	72.41
Kao Lot 2	Test 2	3.27	7.00	983514.23	35.02	69.37	1.18	75.93
Kao Lot 2	Test 2	4.37	7.00	967668.54	35.23	75.07	0.98	79.43
Kao Lot 2	Test 2	5.76	6.99	988386.20	35.44	80.98	1.22	82.94
Kao Lot 2	Test 2	7.46	6.99	967595.17	35.69	86.20	1.03	86.46
Kao Lot 2	Test 2	9.45	6.98	950992.49	35.98	91.38	1.24	90.01
Kao Lot 2	Test 2	11.75	6.96	956188.53	36.34	95.30	1.29	93.57
Kao Lot 2	Test 2	14.34	6.93	897273.71	36.68	98.56	1.42	97.14
Kao Lot 2	Test 2	17.24	6.90	908055.42	36.98	101.98	1.80	100.70
Stepan Lot 2	Test 1	0.00	7.09	79173.63	39.66	-100.32	0.83	3.44
Stepan Lot 2	Test 1	0.00	7.10	77164.82	39.72	-100.85	1.09	6.84
Stepan Lot 2	Test 1	0.03	7.09	77464.71	39.72	-97.63	1.83	10.23
Stepan Lot 2	Test 1	0.06	7.08	76487.26	39.66	-89.89	2.63	13.65
Stepan Lot 2	Test 1	0.11	7.07	74686.40	39.58	-77.19	3.59	17.08
Stepan Lot 2	Test 1	0.16	7.06	73508.12	39.51	-63.13	3.57	20.54
Stepan Lot 2	Test 1	0.23	7.04	80525.21	39.47	-47.51	2.95	23.99
Stepan Lot 2	Test 1	0.30	7.03	83172.49	39.42	-33.53	2.55	27.49
Stepan Lot 2	Test 1	0.39	7.02	83241.19	39.39	-20.69	2.03	30.98
Stepan Lot 2	Test 1	0.48	7.02	82507.10	39.39	-9.12	1.66	34.49
Stepan Lot 2	Test 1	0.59	7.01	83514.12	39.39	1.25	1.61	37.98
Stepan Lot 2	Test 1	0.70	7.01	83673.03	39.40	11.07	1.58	41.50
Stepan Lot 2	Test 1	0.83	7.00	82776.19	39.44	19.65	1.61	45.03
Stepan Lot 2	Test 1	0.96	7.01	83874.30	39.48	28.03	1.55	48.57
Stepan Lot 2	Test 1	1.11	7.00	83463.70	39.52	35.26	1.72	52.09
Stepan Lot 2	Test 1	1.26	7.00	83731.80	39.58	42.32	1.71	55.64
Stepan Lot 2	Test 1	1.43	7.00	84259.93	39.65	48.45	1.66	59.20
Stepan Lot 2	Test 1	1.60	7.00	83627.73	39.69	54.14	1.65	62.74
Stepan Lot 2	Test 1	1.79	7.00	84802.15	39.76	59.07	1.99	66.30
Stepan Lot 2	Test 1	2.39	6.89	83524.70	41.39	65.00	1.64	76.68
Stepan Lot 2	Test 1	3.78	6.87	83475.41	41.71	74.38	1.79	80.13

Stepan Lot 2	Test 1	5.48	6.84	83237.98	42.07	80.65	2.42	83.58
Stepan Lot 2	Test 1	7.47	6.81	82344.06	42.42	85.96	2.39	87.04
Stepan Lot 2	Test 1	9.77	6.77	79200.70	42.84	89.06	2.58	90.49
Stepan Lot 2	Test 1	12.36	6.72	79160.71	43.22	91.88	2.70	93.96
Stepan Lot 2	Test 1	15.26	6.66	73012.12	43.57	94.36	2.95	97.42
Stepan Lot 2	Test 2	0.00	6.88	22325.90	36.74	-124.44	0.66	3.49
Stepan Lot 2	Test 2	0.00	6.90	22210.57	36.82	-126.37	1.56	6.93
Stepan Lot 2	Test 2	0.03	6.91	22336.33	36.85	-123.63	2.15	10.38
Stepan Lot 2	Test 2	0.06	6.92	22397.06	36.90	-115.55	3.58	13.87
Stepan Lot 2	Test 2	0.11	6.92	22391.06	36.92	-103.63	4.05	17.39
Stepan Lot 2	Test 2	0.16	6.93	22543.01	36.93	-86.82	4.22	20.91
Stepan Lot 2	Test 2	0.23	6.92	22549.53	36.94	-69.52	3.97	24.43
Stepan Lot 2	Test 2	0.30	6.92	22622.74	36.98	-50.89	3.26	27.96
Stepan Lot 2	Test 2	0.39	6.92	22644.30	37.01	-33.12	2.76	31.51
Stepan Lot 2	Test 2	0.48	6.92	22638.14	37.07	-15.76	2.46	35.10
Stepan Lot 2	Test 2	0.59	6.93	22736.87	37.16	0.23	2.22	38.69
Stepan Lot 2	Test 2	0.70	6.93	22798.53	37.24	15.32	2.39	42.27
Stepan Lot 2	Test 2	0.83	6.93	22709.80	37.37	28.75	2.44	45.86
Stepan Lot 2	Test 2	0.96	6.92	22874.31	37.50	40.81	2.51	49.47
Stepan Lot 2	Test 2	1.11	6.92	22669.88	37.63	51.11	2.66	53.09
Stepan Lot 2	Test 2	1.26	6.92	23113.54	37.78	59.81	2.61	56.73
Stepan Lot 2	Test 2	1.43	6.92	22839.71	37.94	67.45	2.68	60.39
Stepan Lot 2	Test 2	1.60	6.92	22891.44	38.08	74.25	2.77	64.05
Stepan Lot 2	Test 2	1.79	6.92	22750.78	38.25	80.01	3.00	67.69
Stepan Lot 2	Test 2	1.98	6.92	22630.61	38.40	84.58	2.72	71.34
Stepan Lot 2	Test 2	2.48	6.92	22540.81	38.62	90.21	2.98	75.06
Stepan Lot 2	Test 2	3.27	6.92	22599.18	38.80	94.99	2.17	78.75
Stepan Lot 2	Test 2	4.37	6.92	22789.97	39.10	100.63	2.58	82.49
Stepan Lot 2	Test 2	5.76	6.74	25107.41	37.10	101.63	1.84	86.10
Stepan Lot 2	Test 2	7.46	6.72	23411.59	37.99	100.63	2.69	89.68
Stepan Lot 2	Test 2	9.45	6.68	23612.63	38.84	102.63	3.07	93.27
Stepan Lot 2	Test 2	11.75	6.63	23595.09	39.47	104.20	3.69	96.86
Stepan Lot 2	Test 2	14.34	6.57	23681.44	39.99	108.08	3.95	100.43
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.00	7.17	61723.20	34.38	-114.38	0.86	3.42
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.00	7.16	61351.31	34.38	-117.36	1.19	6.77
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.03	7.14	61583.41	34.37	-115.01	1.52	10.19
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.06	7.13	62021.75	34.33	-107.68	1.70	13.61
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.11	7.12	61678.05	34.35	-93.78	1.76	17.03
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.16	7.11	62017.46	34.43	-75.35	1.95	20.47
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.23	7.10	61194.72	34.49	-56.11	2.22	23.90
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.30	7.09	61299.82	34.55	-37.34	1.37	27.42

Stepan EU Lot 1	Test 1	0.39	7.08	61861.64	34.59	-19.94	1.26	30.95
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.48	7.07	62572.37	34.65	-4.34	1.11	34.48
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.59	7.06	61806.58	34.69	9.93	1.17	38.04
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.70	7.06	63066.02	34.74	22.67	1.24	41.60
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.83	7.05	60643.99	34.78	34.30	1.60	45.19
Stepan EU Lot 1	Test 1	0.96	7.05	61858.44	34.82	44.60	1.57	48.78
Stepan EU Lot 1	Test 1	1.11	7.04	62802.53	34.87	53.61	1.39	52.40
Stepan EU Lot 1	Test 1	1.26	7.03	63075.72	34.96	61.64	1.38	56.05
Stepan EU Lot 1	Test 1	1.43	7.03	59801.49	35.03	68.38	1.89	59.69
Stepan EU Lot 1	Test 1	1.60	7.03	63982.38	35.10	74.63	1.86	63.31
Stepan EU Lot 1	Test 1	1.79	7.02	62437.28	35.19	80.32	2.11	66.95
Stepan EU Lot 1	Test 1	1.98	7.02	63222.43	35.27	85.32	2.18	70.61
Stepan EU Lot 1	Test 1	2.48	7.02	62935.51	35.38	90.96	1.92	74.29
Stepan EU Lot 1	Test 1	3.27	7.02	63065.16	35.54	97.28	1.90	77.98
Stepan EU Lot 1	Test 1	4.37	7.01	62123.71	35.73	103.44	2.11	81.66
Stepan EU Lot 1	Test 1	5.76	7.01	59628.80	35.95	109.17	1.80	85.34
Stepan EU Lot 1	Test 1	7.46	7.01	58851.00	36.24	113.88	1.63	89.06
Stepan EU Lot 1	Test 1	9.45	7.00	53378.24	36.44	118.49	1.47	92.77
Stepan EU Lot 1	Test 1	11.75	6.98	59360.03	36.76	122.57	1.82	96.58
Stepan EU Lot 1	Test 1	14.34	6.96	56273.03	36.96	124.97	1.34	100.29
Stepan EU Lot 1	Test 1	17.24	6.93	54739.81	37.25	127.67	1.35	104.00
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.00	7.09	61185.30	32.94	-93.47	3.06	3.39
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.00	7.09	61345.37	32.84	-93.72	2.28	6.70
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.03	7.08	61381.05	32.77	-89.85	3.37	10.05
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.06	7.07	61386.66	32.76	-78.98	2.60	13.40
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.11	7.07	61491.81	32.76	-63.14	2.67	16.81
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.16	7.06	61723.31	32.78	-45.80	2.11	20.21
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.23	7.05	61778.52	32.80	-31.73	5.44	23.63
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.30	7.05	61781.33	32.83	-16.31	4.96	27.10
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.39	7.05	61994.47	32.66	-4.83	6.69	30.57
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.48	7.05	60910.70	32.73	5.96	6.80	34.02
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.59	7.05	61722.37	32.83	17.69	5.12	37.46
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.70	7.05	61141.79	32.92	25.58	6.06	40.89
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.83	7.06	61755.25	32.99	34.82	4.76	44.35
Stepan EU Lot 1	Test 2	0.96	7.06	55062.39	33.06	41.66	4.31	47.87
Stepan EU Lot 1	Test 2	1.11	7.07	61045.39	33.18	48.22	4.09	51.41
Stepan EU Lot 1	Test 2	1.26	7.08	61697.40	33.32	53.16	4.29	54.91
Stepan EU Lot 1	Test 2	1.43	7.08	60752.20	33.43	58.66	3.06	58.42
Stepan EU Lot 1	Test 2	1.60	7.09	60098.10	33.51	63.24	2.96	61.92
Stepan EU Lot 1	Test 2	1.79	7.09	59867.49	33.57	67.43	2.44	65.45
Stepan EU Lot 1	Test 2	1.98	7.10	52813.27	33.69	70.00	3.26	68.98

Stepan EU Lot 1	Test 2	2.48	7.10	50713.62	33.87	72.02	3.86	72.59
Stepan EU Lot 1	Test 2	3.27	7.10	41175.42	34.07	77.00	3.67	76.26
Stepan EU Lot 1	Test 2	4.37	7.10	38524.20	34.26	82.07	3.29	79.85
Stepan EU Lot 1	Test 2	5.76	7.10	38096.21	34.44	85.82	3.63	83.41
Stepan EU Lot 1	Test 2	7.46	7.10	37548.77	34.67	88.77	4.37	87.00
Stepan EU Lot 1	Test 2	9.45	7.09	37257.88	34.98	93.29	3.20	90.59
Stepan EU Lot 1	Test 2	11.75	7.07	36991.42	35.34	95.35	3.59	94.16
Stepan EU Lot 1	Test 2	14.34	7.05	36816.98	35.68	97.12	3.98	97.75
Stepan EU Lot 1	Test 2	17.24	7.02	36503.18	35.99	99.24	3.76	101.31
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.00	6.96	52954.52	33.88	-101.20	0.80	3.39
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.00	6.97	52482.10	33.70	-102.60	0.55	6.70
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.03	6.97	51474.27	33.64	-99.05	0.65	10.05
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.06	6.97	50777.00	33.62	-90.27	0.51	13.60
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.11	6.98	50245.27	33.61	-75.93	0.87	17.10
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.16	6.97	49623.88	33.65	-59.86	0.45	20.59
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.23	6.97	41919.77	33.65	-43.54	0.93	24.28
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.30	6.97	33202.45	33.66	-27.66	0.46	27.77
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.39	6.97	32411.37	33.69	-13.33	0.27	31.25
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.48	6.97	32146.85	33.74	-1.18	0.28	34.73
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.59	6.98	32056.37	33.80	9.53	0.46	38.20
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.70	6.98	32095.86	33.85	18.65	0.54	41.70
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.83	6.99	32057.59	33.88	26.96	0.64	45.19
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	0.96	6.99	32073.25	33.91	34.77	0.75	48.73
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	1.11	7.00	31893.02	33.96	41.36	0.96	52.36
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	1.26	7.00	31459.03	34.01	47.58	0.92	55.95
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	1.43	7.01	23733.77	34.10	53.20	1.22	59.99
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	1.60	7.02	12364.29	34.18	58.49	1.12	63.95
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	1.79	7.02	2949.83	34.30	63.07	1.08	67.93
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	1.98	7.03	294.67	34.44	67.11	1.15	71.95
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	2.48	7.03	184.07	34.61	72.09	1.02	76.04
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	3.27	7.04	186.07	34.79	78.23	0.86	80.00
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	4.37	7.04	187.43	35.08	84.18	0.89	83.94
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	5.76	7.03	301.86	35.43	89.01	0.86	87.76
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	7.46	7.02	571.77	35.77	93.21	0.64	91.56
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	9.45	7.01	1072.55	36.16	96.60	0.46	95.44
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	11.75	6.98	1733.94	36.62	98.53	0.57	99.17
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	14.34	6.95	2078.88	37.33	96.37	2.43	102.91
EsQ Clariant Lot 1	Test 1	17.24	6.91	1778.41	39.20	93.73	1.84	106.80
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.00	7.03	50946.89	33.14	-101.99	1.13	3.37
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.00	7.04	52599.27	32.89	-103.88	1.08	6.70
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.03	7.04	53180.11	32.84	-101.97	1.36	10.04



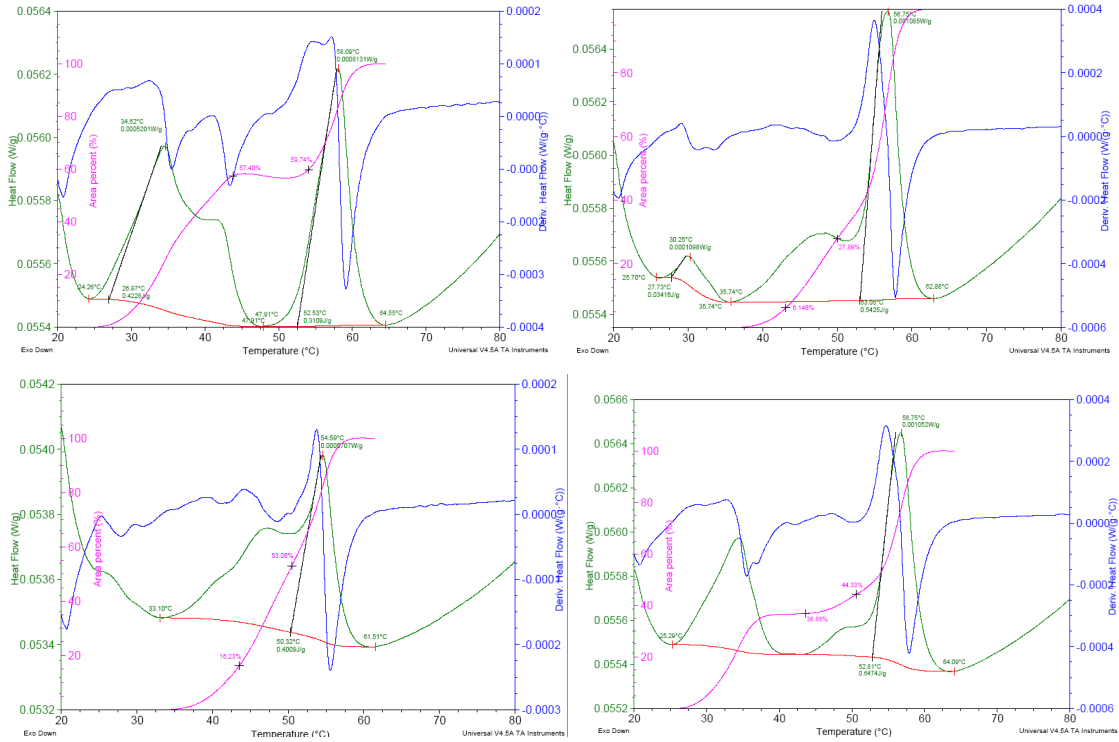
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.06	7.04	53749.93	32.85	-95.03	1.17	13.34
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.11	7.04	53881.47	32.86	-84.03	1.33	16.72
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.16	7.04	53838.32	32.85	-69.04	0.67	20.09
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.23	7.04	53874.17	32.84	-53.22	0.28	23.47
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.30	7.04	54065.76	32.84	-37.65	0.11	26.84
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.39	7.04	53959.56	32.88	-23.03	0.39	30.21
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.48	7.04	53856.31	32.96	-9.30	0.43	33.59
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.59	7.04	53783.97	33.03	3.52	0.59	36.99
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.70	7.04	53632.54	33.08	15.10	0.74	40.41
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.83	7.04	53815.07	33.13	26.00	0.84	43.80
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	0.96	7.04	53186.13	33.24	36.06	0.68	47.20
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	1.11	7.05	53840.19	33.38	45.00	0.89	50.64
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	1.26	7.04	53996.04	33.50	52.88	0.51	54.09
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	1.43	7.04	53895.64	33.59	60.31	0.44	57.51
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	1.60	7.04	53753.12	33.69	66.15	0.34	60.96
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	1.79	7.05	53099.68	33.82	71.03	0.26	64.38
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	1.98	7.05	53653.28	33.98	75.41	0.35	67.85
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	2.48	7.05	53999.71	34.16	80.69	0.38	71.27
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	3.27	7.05	49390.03	34.34	86.55	0.69	74.74
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	4.37	7.05	52356.20	34.54	91.81	0.35	78.19
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	5.76	7.04	53442.59	34.80	95.71	0.58	81.68
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	7.46	7.03	51865.31	35.12	99.51	0.54	85.10
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	9.45	7.01	52734.59	35.44	102.50	0.69	88.55
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	11.75	6.98	51901.42	35.71	105.02	0.74	92.01
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	14.34	6.96	44173.59	35.94	107.18	0.73	95.44
EsQ Clariant Lot 1	Test 2	17.24	6.94	48261.93	36.23	109.39	0.19	98.94
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.00	6.98	96042.17	35.84	-100.22	0.52	3.35
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.00	7.00	97975.11	35.72	-101.09	0.34	6.74
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.03	7.01	94366.95	35.70	-97.63	0.78	10.24
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.06	7.02	91675.71	35.69	-87.93	0.90	13.63
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.11	7.02	112207.58	35.67	-74.33	1.25	17.06
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.16	7.02	107107.85	35.64	-57.57	1.07	20.53
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.23	7.02	109476.18	35.57	-40.60	1.41	23.95
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.30	7.03	109290.46	35.56	-23.80	0.96	27.38
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.39	7.04	108365.00	35.63	-9.13	1.13	31.00
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.48	7.04	104832.27	35.69	4.17	1.32	34.52
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.59	7.05	101013.26	35.75	16.07	1.60	38.21
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.70	7.05	94589.11	35.75	27.28	1.38	41.84
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.83	7.05	78870.77	35.83	36.27	2.95	45.74
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	0.96	7.06	72251.27	35.92	43.74	2.87	49.33
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	1.11	7.06	70040.99	36.06	51.14	3.37	52.94

EsQ Clariant Lot 2	Test 1	1.43	7.07	69431.00	36.28	61.94	5.22	60.10
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	1.60	7.07	69422.14	36.34	65.82	6.37	63.69
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	1.79	7.07	69235.98	36.46	69.04	7.17	67.28
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	1.98	7.07	69108.30	36.64	75.23	4.40	70.89
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	2.48	7.07	69023.98	36.85	79.61	4.31	74.48
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	3.27	7.06	69006.24	37.05	85.23	3.45	78.13
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	4.37	7.06	68954.33	37.26	88.98	4.34	81.72
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	5.76	7.06	68665.48	37.52	92.80	4.83	85.31
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	7.46	7.05	68762.34	37.84	98.52	3.35	88.91
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	9.45	7.05	68230.79	38.19	101.25	2.83	92.54
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	11.75	7.03	67835.48	38.59	102.26	5.37	96.13
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	14.34	7.01	67386.02	38.93	105.36	9.67	99.75
EsQ Clariant Lot 2	Test 1	17.24	6.99	67250.92	39.29	108.07	3.87	103.40
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.00	7.05	105525.46	33.41	-99.34	0.58	3.39
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.00	7.06	107284.43	33.41	-101.63	0.71	6.75
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.03	7.07	83768.67	33.42	-101.85	0.46	10.14
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.06	7.08	101515.70	33.39	-99.23	0.12	13.54
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.11	7.08	82236.78	33.36	-93.41	0.31	17.06
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.16	7.09	86543.11	33.36	-82.76	0.50	20.45
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.23	7.09	99633.87	33.41	-69.77	0.59	23.88
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.30	7.09	100626.39	33.46	-55.69	0.40	27.27
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.39	7.10	101548.15	33.49	-41.60	0.27	30.69
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.48	7.10	104116.28	33.52	-27.90	0.37	34.18
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.59	7.10	103258.67	33.56	-14.54	0.19	37.65
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.70	7.11	96070.19	33.67	-1.98	0.36	41.13
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.83	7.11	99636.56	33.78	9.87	0.52	44.62
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	0.96	7.11	98777.56	33.89	20.53	0.66	48.15
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	1.11	7.11	88711.99	33.97	30.63	0.88	51.77
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	1.26	7.12	97394.74	34.04	39.51	0.75	55.26
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	1.43	7.12	95920.31	34.18	47.42	0.62	58.76
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	1.60	7.12	90595.75	34.35	54.49	0.72	62.27
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	1.79	7.12	97339.58	34.51	60.44	1.30	65.85
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	1.98	7.13	99464.48	34.63	65.74	1.07	69.39
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	2.48	7.13	104944.47	34.77	71.67	0.84	72.91
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	3.27	7.13	100205.45	35.00	77.89	0.48	76.47
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	4.37	7.12	93869.10	35.33	84.71	0.42	80.01
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	5.76	7.12	93030.09	35.66	89.72	0.42	83.56
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	7.46	7.11	101751.30	35.97	94.41	0.50	87.12
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	9.45	7.10	95245.46	36.29	97.86	1.10	90.73
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	11.75	7.08	94870.41	36.61	100.07	0.57	94.30
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	14.34	7.06	103522.46	36.96	103.00	0.73	97.87

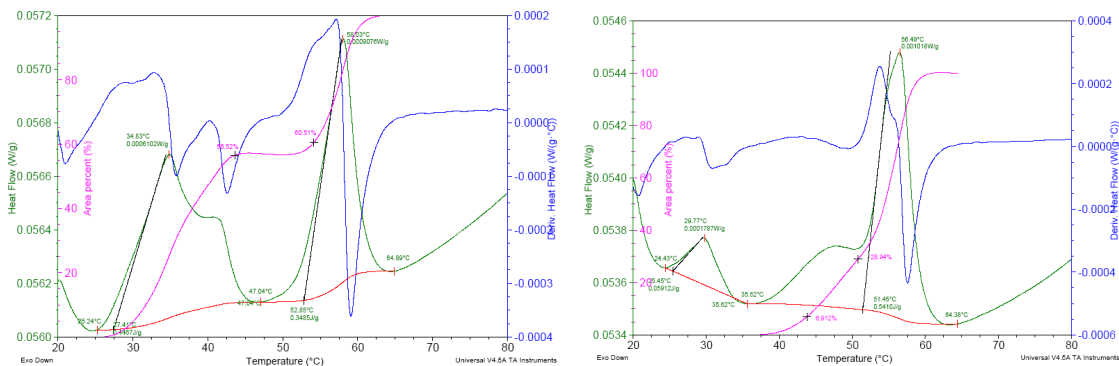
EsQ Clariant Lot 2	Test 2	17.24	7.04	100025.10	37.27	104.78	0.81	101.41
--------------------	--------	-------	------	-----------	-------	--------	------	--------

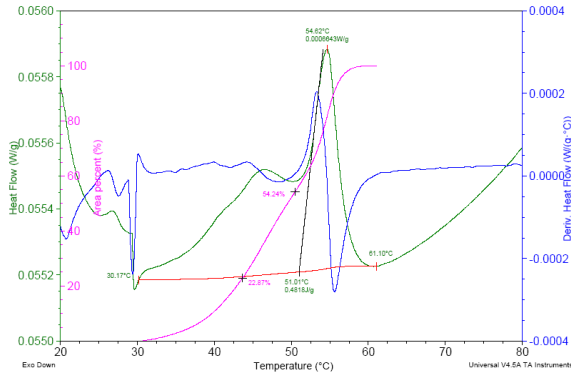
## A.2 Calorimetrías

### Lote 1 (Kao, Stepan, Clariant, Stepan EU)



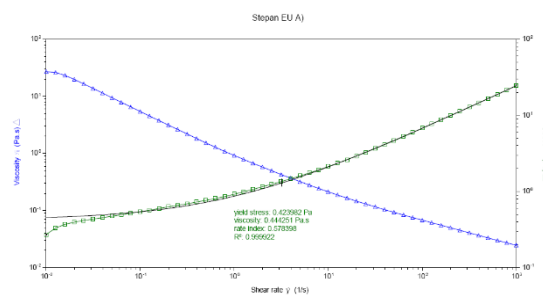
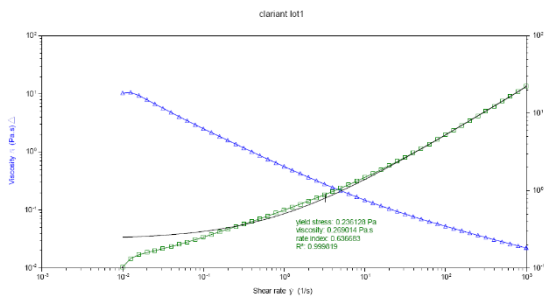
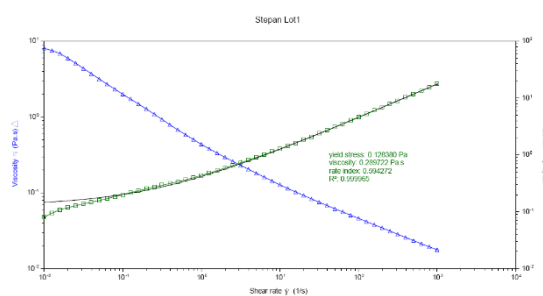
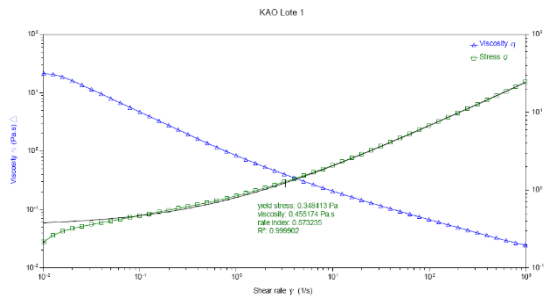
### Lote 2 (Kao, Stepan, Clariant)



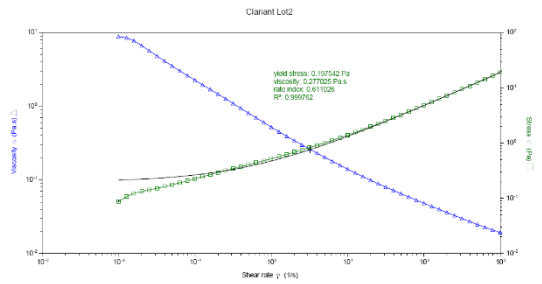
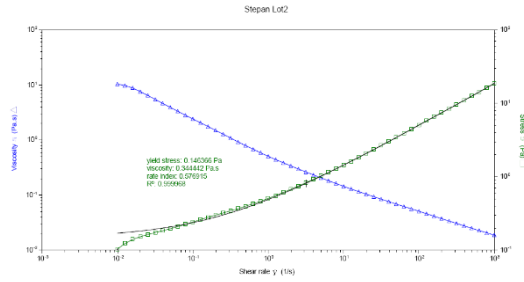
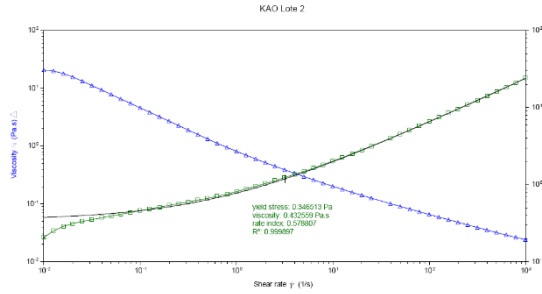


### A.3 Reómetro

#### Lote 1 (Kao, Stepan, Clariant, Stepan EU)

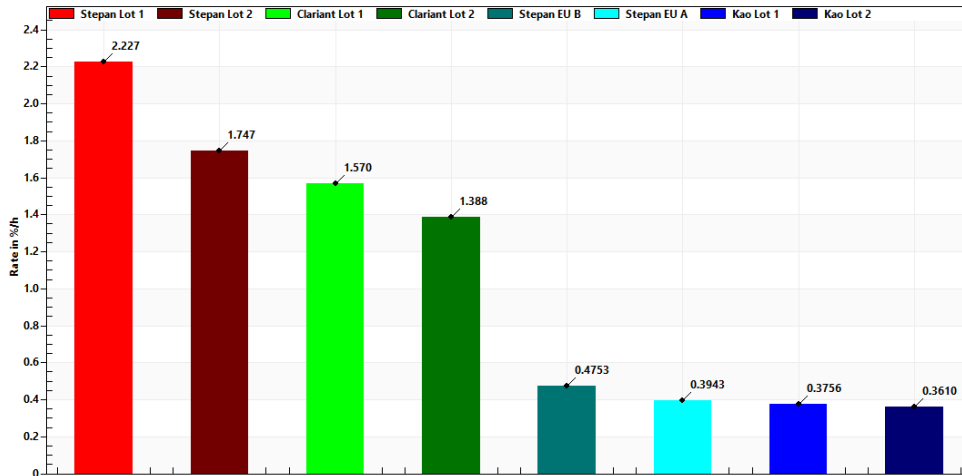


#### Lote 2 (Kao, Stepan, Clariant)



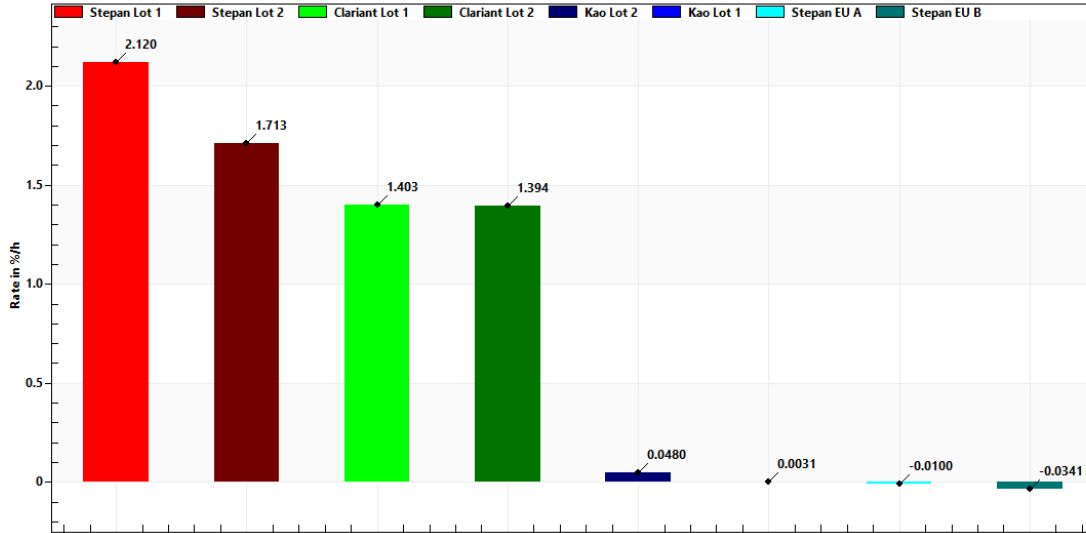
## A.4 Lumisizer

@25° C



Sample Name	Rate in %/h	Mean RCA in g	StdDev in %/h	Corr. coeff.	Mean in %	StdDev in %
Stepan Lot 1	2.227	1,203	0.0545	0.8869	29.94	6.179
Stepan Lot 2	1.747	1,203	0.0400	0.9825	24.02	6.252
Clariant Lot 1	1.570	1,202	0.0418	0.9391	25.85	4.392
Clariant Lot 2	1.388	1,201	0.0345	0.9710	24.50	4.590
Stepan EU B	0.4753	1,203	0.0042	0.9942	20.73	2.155
Stepan EU A	0.3943	1,201	0.0050	0.9945	19.23	1.826
Kao Lot 1	0.3756	1,202	0.0024	0.9964	16.07	1.653
Kao Lot 2	0.3610	1,203	0.0021	0.9960	15.07	1.621

@40° C



Sample Name	Rate in %/h	Mean RCA in g	StdDev in %/h	Corr. coeff.	Mean in %	StdDev in %
Stepan Lot 1	2.120	1,203	0.0522	0.8726	32.37	5.560
Stepan Lot 2	1.713	1,203	0.0437	0.9564	26.72	5.368
Clariant Lot 1	1.403	1,203	0.0376	0.9404	25.10	3.885
Clariant Lot 2	1.394	1,203	0.0321	0.9564	26.63	4.770
Kao Lot 2	0.0480	1,203	0.0045	0.9168	16.62	0.4517
Kao Lot 1	0.0031	1,203	0.0052	0.7999	17.39	0.3918
Stepan EU A	-0.0100	1,203	0.0133	0.9319	20.04	0.9700
Stepan EU B	-0.0341	1,203	0.0144	0.9237	19.90	1.004

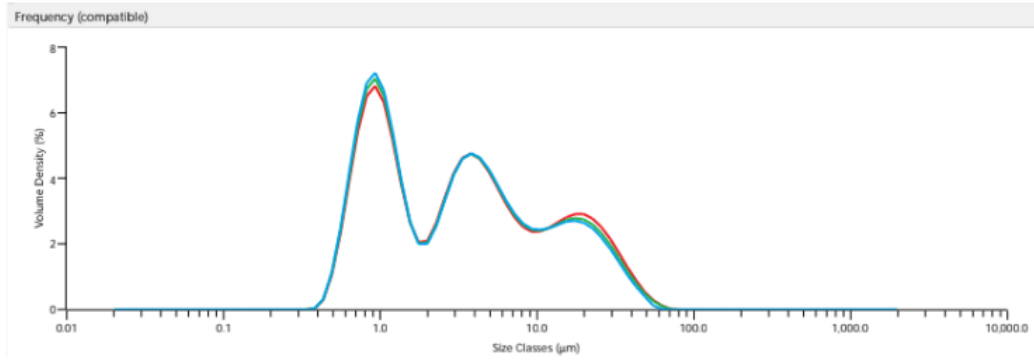
## A.5 Zetasizer

Record	Sample Name	Measurement Date and Time	T (°C)	ZP (mV)	Cond (mS/cm)	Mob (µmcm/Λ)
6646	Kao & Thick Lot 1	lunes, 09 de diciembre de 2019 03:30:22 p.m.	20	59.5	0.166	4.221
6647	Kao & Thick Lot 1	lunes, 09 de diciembre de 2019 03:32:17 p.m.	20	65.1	0.157	4.616
6648	Kao & Thick Lot 1	lunes, 09 de diciembre de 2019 03:32:53 p.m.	20	64.3	0.155	4.558
6649	Kao & Thick Lot 1	lunes, 09 de diciembre de 2019 03:33:28 p.m.	20	63.3	0.154	4.49
6650	Kao & Thick Lot 1	lunes, 09 de diciembre de 2019 03:34:04 p.m.	20	67.6	0.154	4.796
6651	Kao & Thick Lot 1	lunes, 09 de diciembre de 2019 03:34:39 p.m.	20	63.2	0.153	4.479
6670	Stepan&Th Lot1	lunes, 09 de diciembre de 2019 04:13:50 p.m.	20	54	0.186	3.828
6671	Stepan&Th Lot1	lunes, 09 de diciembre de 2019 04:15:44 p.m.	20	52.1	0.178	3.693
6672	Stepan&Th Lot1	lunes, 09 de diciembre de 2019 04:16:19 p.m.	20	48.1	0.177	3.412
6673	Stepan&Th Lot1	lunes, 09 de diciembre de 2019 04:16:55 p.m.	20	51	0.176	3.617
6674	Stepan&Th Lot1	lunes, 09 de diciembre de 2019 04:17:30 p.m.	20	52.7	0.174	3.739
6675	Stepan&Th Lot1	lunes, 09 de diciembre de 2019 04:18:06 p.m.	20	58.4	0.173	4.139
6736	Clariant Thick Lot1 1	martes, 10 de diciembre de 2019 02:50:59 p.m.	20	59.5	0.15	4.223
6737	Clariant Thick Lot1 2	martes, 10 de diciembre de 2019 02:52:54 p.m.	20	55.5	0.147	3.936
6738	Clariant Thick Lot1 3	martes, 10 de diciembre de 2019 02:53:30 p.m.	20	55.3	0.147	3.925
6739	Clariant Thick Lot1 4	martes, 10 de diciembre de 2019 02:54:05 p.m.	20	58.3	0.147	4.137
6740	Clariant Thick Lot1 5	martes, 10 de diciembre de 2019 02:54:41 p.m.	20	51.5	0.148	3.652
6741	Clariant Thick Lot1 6	martes, 10 de diciembre de 2019 02:55:16 p.m.	20	58.2	0.148	4.131
6766	Stepan EU & Thick 1	martes, 10 de diciembre de 2019 03:31:50 p.m.	20	55.2	0.152	3.912
6767	Stepan EU & Thick 2	martes, 10 de diciembre de 2019 03:33:45 p.m.	20	49.7	0.147	3.523
6768	Stepan EU & Thick 3	martes, 10 de diciembre de 2019 03:34:20 p.m.	20	49.1	0.148	3.482
6769	Stepan EU & Thick 4	martes, 10 de diciembre de 2019 03:34:55 p.m.	20	52.2	0.149	3.699
6770	Stepan EU & Thick 5	martes, 10 de diciembre de 2019 03:35:31 p.m.	20	51.8	0.15	3.675
6771	Stepan EU & Thick 6	martes, 10 de diciembre de 2019 03:36:06 p.m.	20	50.4	0.151	3.574
6694	Kao&Thick Lot2	martes, 10 de diciembre de 2019 11:39:41 a.m.	20	76.1	0.172	5.4
6695	Kao&Thick Lot2	martes, 10 de diciembre de 2019 11:41:34 a.m.	20	73.7	0.17	5.224
6696	Kao&Thick Lot2	martes, 10 de diciembre de 2019 11:42:10 a.m.	20	71.1	0.17	5.039
6697	Kao&Thick Lot2	martes, 10 de diciembre de 2019 11:42:45 a.m.	20	73.1	0.168	5.183
6698	Kao&Thick Lot2	martes, 10 de diciembre de 2019 11:43:21 a.m.	20	67.7	0.166	4.801
6699	Kao&Thick Lot2	martes, 10 de diciembre de 2019 11:43:56 a.m.	20	65	0.164	4.612
6718	Stepan & Thick Lot2 1	martes, 10 de diciembre de 2019 02:14:53 p.m.	20	<b>40.1</b>	<b>0.232</b>	<b>2.846</b>
6719	Stepan & Thick Lot2 2	martes, 10 de diciembre de 2019 02:16:48 p.m.	20	<b>41.6</b>	<b>0.228</b>	<b>2.953</b>
6720	Stepan & Thick Lot2 3	martes, 10 de diciembre de 2019 02:17:23 p.m.	20	<b>40.1</b>	<b>0.232</b>	<b>2.846</b>
6721	Stepan & Thick Lot2 4	martes, 10 de diciembre de 2019 02:17:59 p.m.	20	<b>46.1</b>	<b>0.258</b>	<b>3.267</b>
6722	Stepan & Thick Lot2 5	martes, 10 de diciembre de 2019 02:18:34 p.m.	20	<b>55.5</b>	<b>0.286</b>	<b>3.934</b>
6723	Stepan & Thick Lot2 6	martes, 10 de diciembre de 2019 02:19:10 p.m.	20	<b>46.1</b>	<b>0.258</b>	<b>3.267</b>
6754	Clariant & Thick Lot2 1	martes, 10 de diciembre de 2019 03:16:45 p.m.	20	60.3	0.152	4.276
6755	Clariant & Thick Lot2 2	martes, 10 de diciembre de 2019 03:18:40 p.m.	20	56.5	0.147	4.007
6756	Clariant & Thick Lot2 3	martes, 10 de diciembre de 2019 03:19:16 p.m.	20	53.2	0.148	3.77
6757	Clariant & Thick Lot2 4	martes, 10 de diciembre de 2019 03:19:51 p.m.	20	51.8	0.149	3.677
6758	Clariant & Thick Lot2 5	martes, 10 de diciembre de 2019 03:20:27 p.m.	20	53.3	0.149	3.782
6759	Clariant & Thick Lot2 6	martes, 10 de diciembre de 2019 03:21:02 p.m.	20	58.8	0.15	4.169

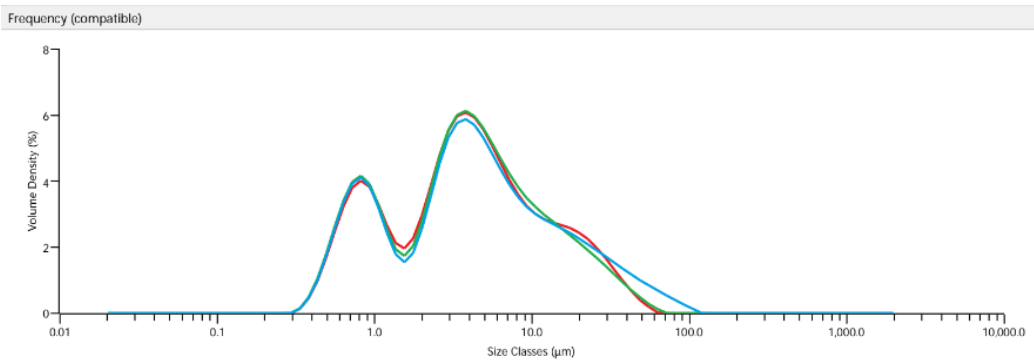
## A.6 Mastersizer

### Lote 1 (Kao, Stepan, Clariant, Stepan EU)

Analysis	Result
<b>Particle Name</b> SUAVITEL <b>Particle Refractive Index</b> 0.000 <b>Particle Absorption Index</b> 0.000 <b>Dispersant Name</b> Water <b>Dispersant Refractive Index</b> 1.330 <b>Scattering Model</b> Mie <b>Analysis Model</b> General Purpose <b>Weighted Residual</b> 2.84 % <b>Laser Obscuration</b> 11.53 % <b>Accessory Name</b> Hydro MV	<b>Concentration</b> 0.0030 % <b>Span</b> 6.387 <b>Uniformity</b> 1.840 <b>Specific Surface Area</b> 3259 m <sup>2</sup> /kg <b>D [3,2]</b> 1.84 μm <b>D [4,3]</b> 7.32 μm <b>Dv (10)</b> 0.751 μm <b>Dv (25)</b> 1.06 μm <b>Dv (50)</b> 3.24 μm <b>Dv (75)</b> 9.04 μm <b>Dv (90)</b> 21.4 μm



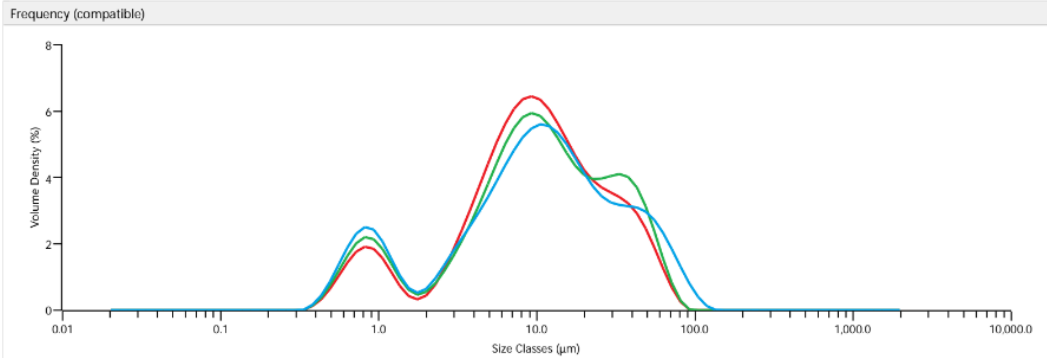
Analysis	Result
<b>Particle Name</b> SUAVITEL <b>Particle Refractive Index</b> 0.000 <b>Particle Absorption Index</b> 0.000 <b>Dispersant Name</b> Water <b>Dispersant Refractive Index</b> 1.330 <b>Scattering Model</b> Mie <b>Analysis Model</b> General Purpose <b>Weighted Residual</b> 2.72 % <b>Laser Obscuration</b> 0.00 % <b>Accessory Name</b> Hydro MV	<b>Concentration</b> 0.0000 % <b>Span</b> 4.620 <b>Uniformity</b> 1.348 <b>Specific Surface Area</b> 2896 m <sup>2</sup> /kg <b>D [3,2]</b> 2.07 μm <b>D [4,3]</b> 7.01 μm <b>Dv (10)</b> 0.749 μm <b>Dv (25)</b> 1.58 μm <b>Dv (50)</b> 3.85 μm <b>Dv (75)</b> 8.37 μm <b>Dv (90)</b> 18.6 μm





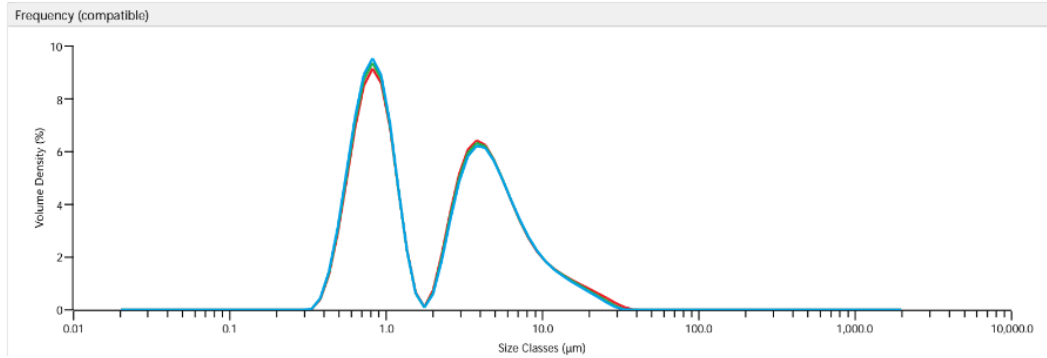
Analysis	
<b>Particle Name</b>	SUAVITEL
<b>Particle Refractive Index</b>	0.000
<b>Particle Absorption Index</b>	0.000
<b>Dispersant Name</b>	Water
<b>Dispersant Refractive Index</b>	1.330
<b>Scattering Model</b>	Mie
<b>Analysis Model</b>	General Purpose
<b>Weighted Residual</b>	1.46 %
<b>Laser Obscuration</b>	0.00 %
<b>Accessory Name</b>	Hydro MV

Result	
<b>Concentration</b>	0.0000 %
<b>Span</b>	3.592
<b>Uniformity</b>	1.020
<b>Specific Surface Area</b>	1446 m <sup>2</sup> /kg
<b>D [3,2]</b>	4.15 μm
<b>D [4,3]</b>	14.8 μm
<b>Dv (10)</b>	1.31 μm
<b>Dv (25)</b>	5.06 μm
<b>Dv (50)</b>	9.74 μm
<b>Dv (75)</b>	19.5 μm
<b>Dv (90)</b>	36.3 μm



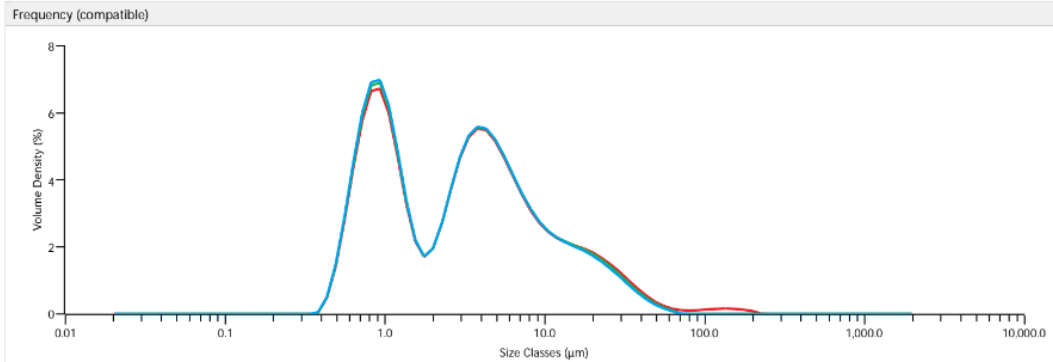
Analysis	
<b>Particle Name</b>	SUAVITEL
<b>Particle Refractive Index</b>	0.000
<b>Particle Absorption Index</b>	0.000
<b>Dispersant Name</b>	Water
<b>Dispersant Refractive Index</b>	1.330
<b>Scattering Model</b>	Mie
<b>Analysis Model</b>	General Purpose
<b>Weighted Residual</b>	4.16 %
<b>Laser Obscuration</b>	10.46 %
<b>Accessory Name</b>	Hydro MV

Result	
<b>Concentration</b>	0.0020 %
<b>Span</b>	3.197
<b>Uniformity</b>	1.149
<b>Specific Surface Area</b>	4420 m <sup>2</sup> /kg
<b>D [3,2]</b>	1.36 μm
<b>D [4,3]</b>	3.67 μm
<b>Dv (10)</b>	0.624 μm
<b>Dv (25)</b>	0.823 μm
<b>Dv (50)</b>	2.42 μm
<b>Dv (75)</b>	4.80 μm
<b>Dv (90)</b>	8.35 μm

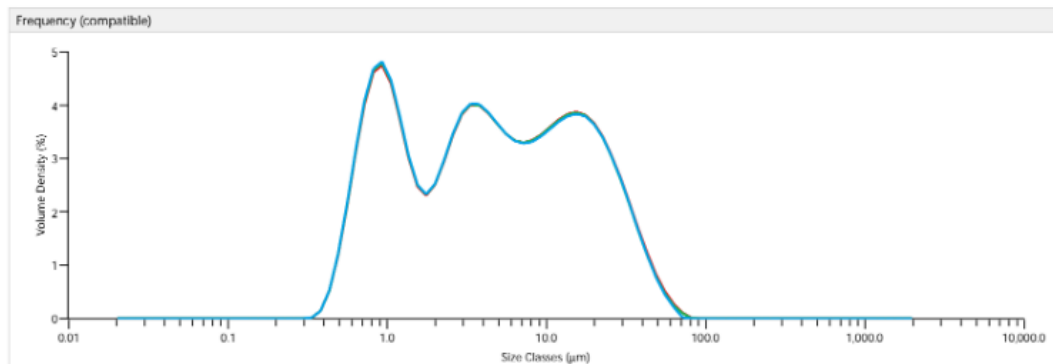


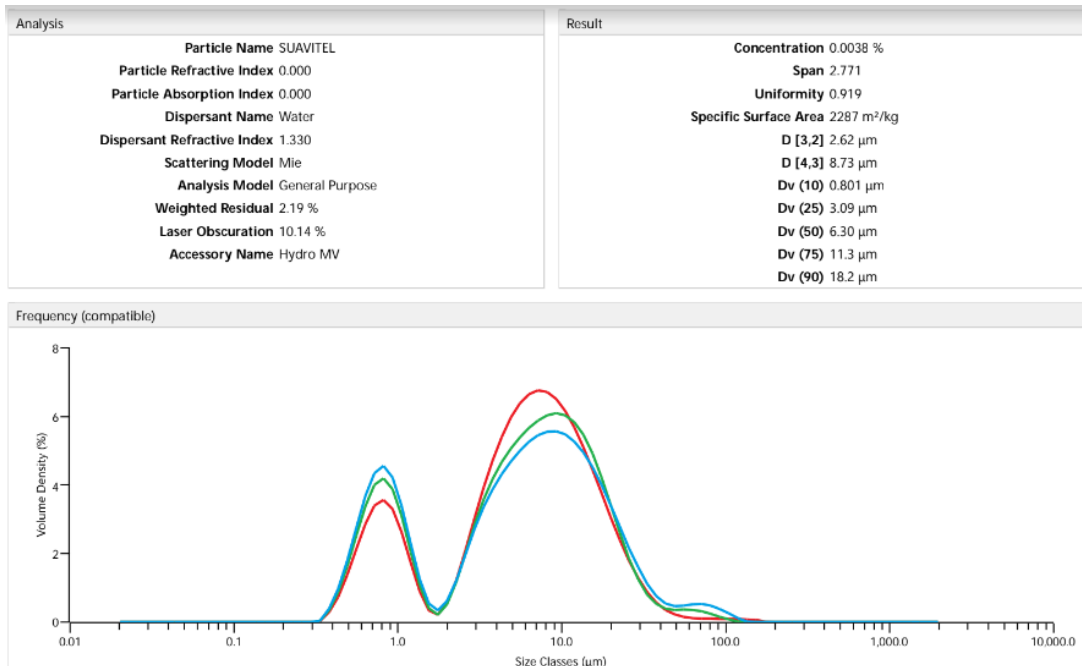
## Lote 2 (Kao, Stepan, Clariant)

Analysis	Result
<b>Particle Name</b> SUAVITEL <b>Particle Refractive Index</b> 0.000 <b>Particle Absorption Index</b> 0.000 <b>Dispersant Name</b> Water <b>Dispersant Refractive Index</b> 1.330 <b>Scattering Model</b> Mie <b>Analysis Model</b> General Purpose <b>Weighted Residual</b> 3.00 % <b>Laser Obscuration</b> 11.55 % <b>Accessory Name</b> Hydro MV	<b>Concentration</b> 0.0029 % <b>Span</b> 5.048 <b>Uniformity</b> 1.815 <b>Specific Surface Area</b> 3405 m <sup>2</sup> /kg <b>D [3,2]</b> 1.76 μm <b>D [4,3]</b> 7.13 μm <b>Dv (10)</b> 0.722 μm <b>Dv (25)</b> 1.03 μm <b>Dv (50)</b> 3.19 μm <b>Dv (75)</b> 6.86 μm <b>Dv (90)</b> 16.8 μm



Analysis	Result
<b>Particle Name</b> SUAVITEL <b>Particle Refractive Index</b> 0.000 <b>Particle Absorption Index</b> 0.000 <b>Dispersant Name</b> Water <b>Dispersant Refractive Index</b> 1.330 <b>Scattering Model</b> Mie <b>Analysis Model</b> General Purpose <b>Weighted Residual</b> 2.35 % <b>Laser Obscuration</b> 11.11 % <b>Accessory Name</b> Hydro MV	<b>Concentration</b> 0.0035 % <b>Span</b> 5.364 <b>Uniformity</b> 1.661 <b>Specific Surface Area</b> 2750 m <sup>2</sup> /kg <b>D [3,2]</b> 2.18 μm <b>D [4,3]</b> 9.17 μm <b>Dv (10)</b> 0.788 μm <b>Dv (25)</b> 1.35 μm <b>Dv (50)</b> 4.43 μm <b>Dv (75)</b> 13.2 μm <b>Dv (90)</b> 24.5 μm





## A7. Mercado de Esterquats

La tensión superficial tiene unidades de energía o trabajo por unidad de área. Las unidades SI para  $\sigma$  son  $J/m^2=N/m$ . Como los valores experimentales de  $\sigma$  suelen ser del orden de  $10^{-3} N/m$ , también es frecuente encontrar valores de  $\sigma$  expresados como  $mN/m$ . Normalmente,  $\sigma$  disminuye con el aumento de la temperatura.

El tamaño del mercado mundial de esterquats se valoró en USD 1,35 billones en 2015 y se espera que crezca a una tasa compuesta anual del 10,6% entre 2016 y 2024.

Los principales segmentos de aplicación del mercado de esterquats son el cuidado de telas, el cuidado personal y las aplicaciones industriales. El cuidado de las telas fue la aplicación más importante, representando el 91.5% de la participación en los ingresos en 2015.

Se espera que el cuidado personal sea testigo del crecimiento más rápido con una TCAC prevista del 12,4%, en términos de volumen, durante el período de pronóstico. Los productos de cuidado personal, como productos de belleza, champús, equipos de afeitado, jabones y geles de baño, juegan un papel importante en la vida de los consumidores. Los consumidores prefieren productos de cuidado personal que sean eficientes. Esta tendencia ha llevado a los

fabricantes a innovar nuevas formulaciones y métodos de preparación para integrar esterquats en numerosos productos de cuidado personal.

Los esterquats se usan como tensioactivos catiónicos en aplicaciones industriales como lavado, productos de limpieza y ablandamiento de papel. La actividad de la superficie, las propiedades sustantivas, antimicrobianas y antiestáticas de los esterquats los convierten en una opción popular para su uso en aplicaciones industriales. El uso de soluciones de limpieza ayuda a prevenir la corrosión y a mejorar la vida útil del equipo.

### **A.8 Solvatación de Micelas**

Las micelas presentan por lo general forma esférica debido a que las fuerzas que existen dentro de la misma son de sentido opuesto. La primera fuerza, que permite la asociación de las cadenas alquílicas, es el efecto hidrofóbico. La segunda fuerza es la responsable en verdad de la forma esférica que poseen las micelas y se relaciona con el efecto de solvatación y la interacción entre las cabezas polares del tensoactivo.

La solvatación de las cabezas de los tensoactivos es termodinámicamente favorable, aun cuando sus moléculas están asociadas debido a la cadena alquílica. La conformación esférica permite la existencia de espacio para que las moléculas de agua que solvatan las cabezas del tensoactivo se acomoden.

### **A.9 Depósito de Cationomas sobre la Tela**

Con el depósito de los cationomas sobre la tela no solamente el ingrediente activo se adsorbe sobre esta, moléculas de fragancia, siliconas, etc. también lo hacen otorgándole así los siguientes beneficios a la tela:

- El depósito de polímeros catiónicos sobre la tela propicia que el manchado de la ropa se reduzca y facilita el planchado de la tela
- El depósito de distintas notas de fragancia sobre la tela hace que la ropa huelga limpia y fresca
- Con la adsorción de una capa de activo (material grasoso) el suavizante de telas lubrica las fibras dándoles así suavidad. De igual manera, dicha capa de material grasoso neutraliza las cargas de la tela, reduciendo así la estática y las arrugas que esta pueda llegar a presentar (es decir, minimiza la interacción entre las fibras de la tela mediante puentes de hidrógeno)

## A10. Síntesis de ECA basado en TEA

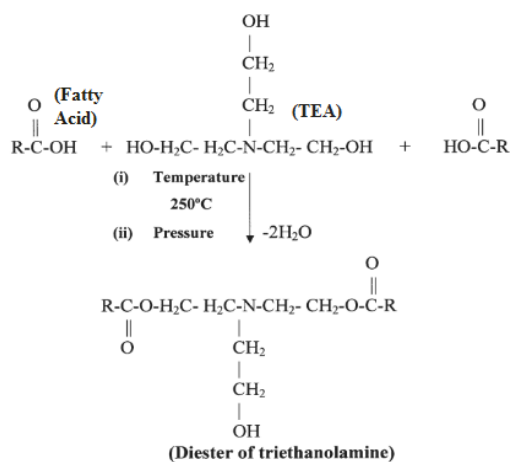


Fig. 2 Synthesis of Esterquats.

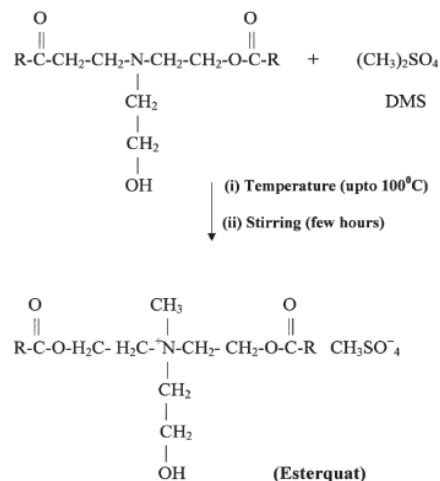


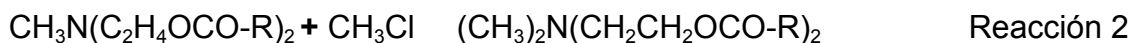
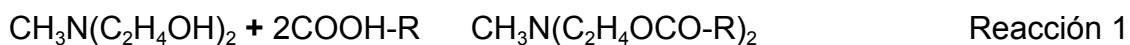
Fig. 3 Synthesis of Esterquats with Dimethyl Sulfate.

### *Síntesis del ECA a partir de TEA (Mishra, Shilpi et. al, 2007)*

Los ECA se sintetizan al hacer reaccionar una alcano amina terciaria (TEA) con ácidos grasos lo que resulta en moléculas de diester de trietanolamina. Posteriormente se cuaterniza con un agente de alquilación (DMS, dimetil sulfato) para finalmente obtener ECA.

El 91.5% del total de ECA que se producen en Norteamérica se utiliza para la manufactura de suavizantes de tela, la producción restante de ECA se utiliza en productos de cuidado personal, así como en productos de limpieza (2015).

## A11. Síntesis de ECA basado en MDEA



## A12. Definiciones

- **Potencial de Flujo:** el campo eléctrico generado cuando un líquido se ve obligado a pasar por una superficie cargada estacionaria
- **Adsorción:** proceso mediante el cual las moléculas de una sustancia interactúan, a través de fuerzas intermoleculares, con la superficie de otra sustancia

- **Campo Eléctrico:** fuerza eléctrica que actúa hasta cierta distancia, alrededor de la carga eléctrica que la genera. Este campo, se cuantifica midiendo la fuerza que una “carga de prueba” con carga positiva, experimenta al estar dentro de este campo eléctrico

$$E = \frac{F_e}{q_o}$$

Figura. En donde  $E$  es el campo eléctrico,  $F_e$  la fuerza del campo eléctrico, y  $q_o$  la carga de prueba.

- **Diferencia en Energía Potencial:** la fuerza (fuerza conservativa) que actúa sobre un objeto para que se mueva desde el punto A, hasta el punto B. Esta fuerza es igual al trabajo, y se expresa en joules

$$\Delta U = U_B - U_A = -\int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{s} = -W$$

La diferencia de potencial eléctrico y la diferencia de energía potencial están relacionados por

$$\Delta U = q_0 \Delta V$$

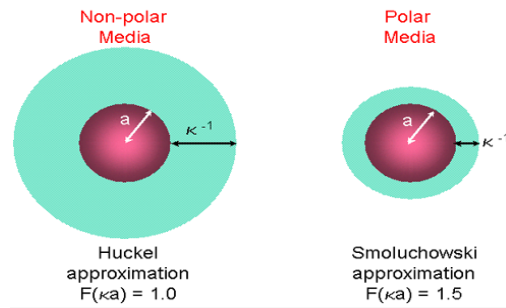
- **Diferencia de Potencial Eléctrico:** representa la cantidad de trabajo realizado por unidad de carga para mover una carga de prueba ( $q_0$ ) del punto A al B, sin cambiar su energía cinética; y está dada por:

$$\Delta V = -\int_A^B (\vec{F}_e / q_0) \cdot d\vec{s} = -\int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{s}$$

*Diferencia de potencial eléctrico* (En donde  $ds$  es el vector que indica la dirección)  
Según el SI, el potencial eléctrico se expresa en volt (V), en donde:

$$1 \text{ volt} = 1 \text{ joule/coulomb} \quad (1V = 1 \text{ J/C})$$

### A13. Potencial Z de Partícula



*Aproximaciones que se utilizan en la ecuación de Henry*

### A14. Ecuación de estado de superficie

Tradicionalmente, para analizar lo que ocurre en la superficie se debe de conocer que tanto se adsorbe de una especie sobre la superficie dependiendo de la concentración de la solución o presión superficial, esta relación se llama isoterma de adsorción y se escribe de forma general como:

$$c = Kf(\Gamma)$$

En donde c es la concentración o presión, K es una constante de proporcionalidad y  $\Gamma$  es la concentración superficial en exceso.

Para sistemas no ideales, la adsorción del principal activo de los suavizantes sobre la tela se podría describir con la ecuación de van der Waals para la superficie. Esta ecuación toma en cuenta las interacciones de las moléculas dependiendo el lugar en el espacio que ocupen, así como las interacciones intermoleculares que se pueden presentar entre ellas, teniendo así la siguiente ecuación:

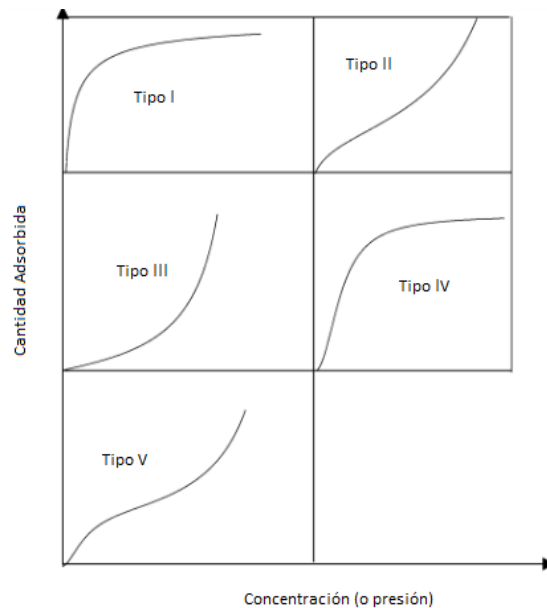
$$\pi = \frac{RT}{A-A_0} - \frac{\alpha}{A^2}$$

Siendo  $\pi$  la presión superficial, **R** la constante universal de los gases, **(A-A<sub>0</sub>)** es el área libre donde las moléculas que están en la superficie se mueven libremente, A<sub>2</sub> es el total del área elevada al cuadrado, y  $\alpha$  es el parámetro de interacción molecular en la superficie.

Con el potencial z, que es la herramienta con la que se va a estudiar la adsorción, no se puede describir a este fenómeno con la Ecuación de van der Waals para la Superficie ya que los parámetros medidos en el SURPASS no permiten obtener la información necesaria para utilizar dicha ecuación.

De acuerdo con Brunauer, Emmett y Teller (BET) [39] hay 5 tipos de isotermas de adsorción que se diferencian por las capas de adsorbato que pueden formar (monocapa o multicapas) y por las interacciones entre sí que presentan las moléculas adsorbidas (figura 10). La isoterma tipo I conocida como la isoterma de

Langmuir es un modelo que sostiene que la adsorción es mono molecular (es decir la adsorción se da en una monocapa), no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas y todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados. El resto de las isothermas las podemos entender como desviaciones de la isoterma de Langmuir, presentando así la isoterma tipo II multicapas de material adsorbido sobre una superficie con macroporos y la isoterma tipo III puede presentar multi capas de adsorbato siendo las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas más fuertes que las interacciones entre el adsorbato y la superficie. Las isothermas tipo IV y V son similares ya que presentan condensación del adsorbato sobre la superficie y forman multi capas, aunque en el tipo V las interacciones laterales son importantes.



Tipos de Isothermas de Adsorción

### A15. PSD

En el análisis del PSD, también se reportan el  $D[4,3]$ , que se conoce como la “media volumétrica”,  $D[3,2]$  la “media de superficie”, y el Span que indica el “ancho” o que tanta distribución existe en la muestra.

$$D[4,3] = \frac{\sum_1^n D_{i,v_i}^4}{\sum_1^n D_{i,v_i}^3} \quad D[3,2] = \frac{\sum_1^n D_{i,v_i}^3}{\sum_1^n D_{i,v_i}^2} \quad Span = \frac{D_{v0.9} - D_{v0.1}}{D_{v0.5}}$$

a)

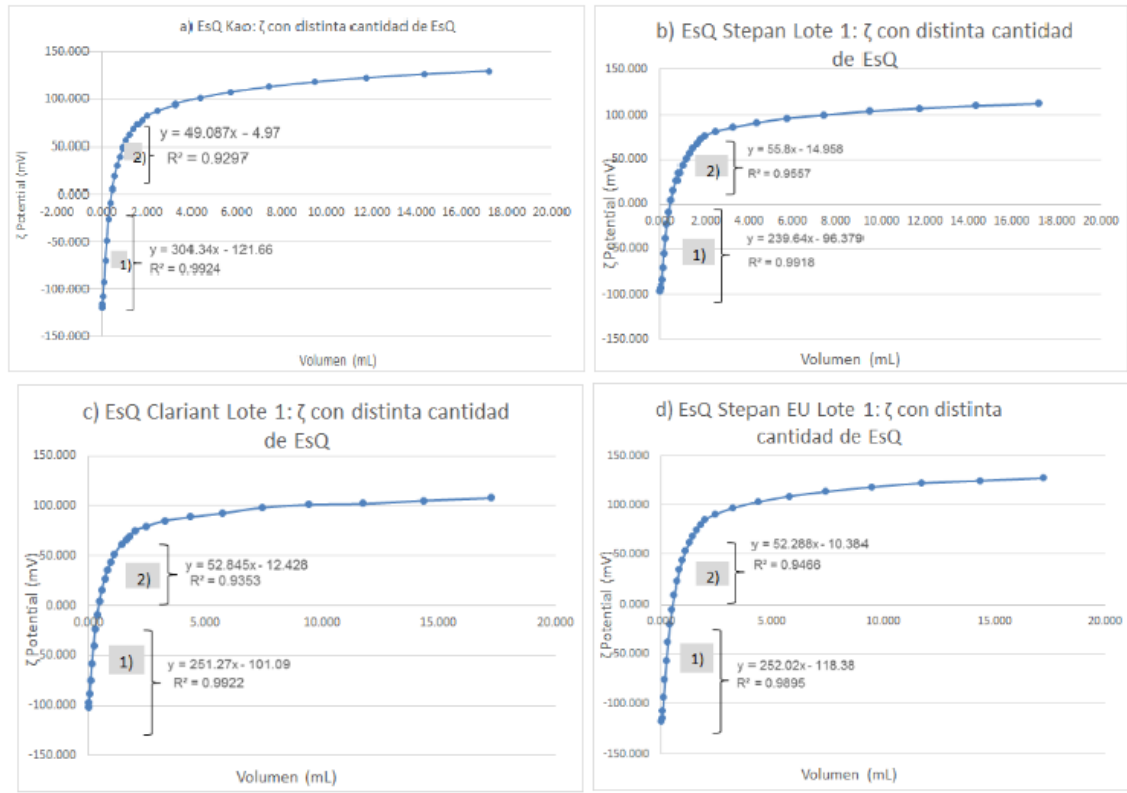
b)

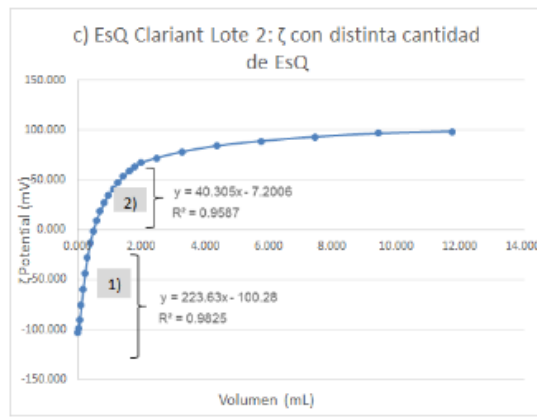
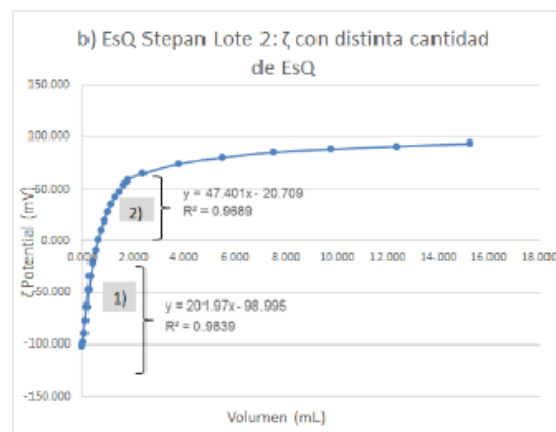
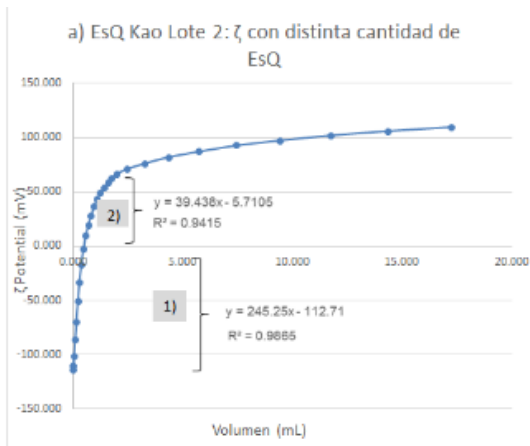
c)

Fórmula para calcular a)  $D[4,3]$ , b)  $D[3,2]$  c) Span (Horiba, 2017)



## A16. Isotermas de adsorción con sus respectivas pendientes





ECA	Lote	Pendiente 1	R2	Pendiente 2	R2.
Kao Prueba 1	1	304.34	0.9924	49.087	0.9297
Kao Prueba 2	1	239.64	0.9891	40.67	0.956
Stepan Prueba 1	1	230.78	0.9918	55.8	0.9557
Stepan Prueba 2	1	230.91	0.992	64.664	0.9477
Clariant Prueba 1	1	251.27	0.9922	52.84	0.9353
Clariant Prueba 2	1	209.49	0.9913	50.63	0.9469
Stepan EU Prueba 1	1	252.02	0.9895	52.28	0.9466
Stepan EU Prueba 2	1	243.83	0.9797	44.91	0.9436
Kao Prueba 1	2	245.25	0.9855	39.73	0.9415
Kao Prueba 2	2	260.46	0.9836	29.33	0.9164
Stepan Prueba 1	2	201.97	0.9839	47.4	0.9689
Stepan Prueba 2	2	242.29	0.9948	53.39	0.9505
Clariant Prueba 1	2	223.63	0.9825	40.35	0.9587
Clariant Prueba 2	2	154.51	0.9918	37.983	0.9113