



Ingeniería, investigación y tecnología

ISSN: 1405-7743

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería

Puente-Córdova, Jesús Gabino; Hernández-Ramírez, Claudia Lizeth; Reyes-Melo, Martín Edgar; Rentería-Baltierra, Flor Yanhira; Miranda-Valdez, Isaac Yair
Estudio reológico de soluciones poliméricas de carboximetil celulosa
Ingeniería, investigación y tecnología, vol. XXIII, núm. 2, e1921, 2022, Abril-Junio
Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería

DOI: <https://doi.org/10.22201/ii.25940732e.2022.23.2.012>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=40475446004>

- ▶ [Cómo citar el artículo](#)
- ▶ [Número completo](#)
- ▶ [Más información del artículo](#)
- ▶ [Página de la revista en redalyc.org](#)

UNAM [redalyc.org](https://www.redalyc.org)

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto



Estudio reológico de soluciones poliméricas de carboximetil celulosa Rheological behavior of polymer solutions of carboxymethyl cellulose

Puente-Córdova Jesús Gabino

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Laboratorio de Reología de Polímeros
Correo: jesus.puentecr@uanl.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0002-1095-8752>

Hernández-Ramírez Claudia Lizeth

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Correo: claudia.hernandezrmrz@uanl.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0002-3805-8289>

Reyes-Melo Martín Edgar

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales
Correo: edgar.reyesml@uanl.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0002-6705-1297>

Rentería-Baltierrez Flor Yanhira

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas
Correo: flor.renteriabltz@uanl.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0002-6655-7771>

Miranda-Valdez Isaac Yair

Aalto University, School of Chemical Engineering, Finland
Correo: isaac.mirandavaldez@aalto.fi
<https://orcid.org/0000-0002-5005-3448>

Resumen

La carboximetil celulosa CMC es un polímero biocompatible, cuyo proceso de síntesis consiste en modificar químicamente la macroestructura de la celulosa. Este derivado de celulosa se utiliza tradicionalmente tanto en la industria de alimentos como la farmacéutica. La optimización de estas aplicaciones se relaciona de manera directa con la comprensión y manipulación de la reología de las soluciones acuosas de la CMC. En este trabajo se estudiaron soluciones de CMC de diferente concentración mediante la interpretación de sus curvas experimentales de viscosidad, en función de la tasa de corte, del nivel de concentración y de la temperatura. Las curvas experimentales de viscosidad para las soluciones estudiadas mostraron un comportamiento reológico del tipo pseudoplástico que es menos evidente para las soluciones más diluidas. Se identificó que la viscosidad de las soluciones aumenta con el incremento de su concentración, pero disminuye con el incremento de la temperatura. Los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Ostwald o ley de la potencia y al modelo de Cross, mostrando ambos modelos una buena correlación, pero presentan discrepancias con las curvas experimentales a tasas de corte inferiores a 200 s^{-1} . Finalmente, se proponen dos modelos empíricos, que son una extensión del modelo de Ostwald, uno para predecir la magnitud de la viscosidad en función de la tasa de corte y la concentración de CMC, y otro que describe la viscosidad en función de la temperatura y la tasa de corte. Estos resultados constituyen una metodología sistemática para la evaluación de soluciones poliméricas de la CMC y derivados de celulosa.

Descriptores: Carboximetil celulosa, viscosidad, modelo reológico, ley de la potencia, pseudoplasticidad.

Abstract

Carboxymethyl cellulose is a biocompatible polymer whose synthesis process consists of chemically modifying the macrostructure of cellulose. This cellulose derivative is traditionally used in both the food and pharmaceutical industries. Optimizing these applications is directly related to understanding and manipulating the rheology of aqueous CMC solutions. In this work, CMC solutions of different concentrations were studied by interpreting their experimental viscosity curves as a function of shear rate, concentration level, and temperature. The experimental viscosity curves for the solutions studied showed a shear-thinning rheological behavior that is less evident for the more dilute solutions. It was identified that the viscosity of the solutions increases with increasing concentration but decreases with increasing temperature. The experimental results were adjusted to the Ostwald model or power law and the Cross model, both models showing a good correlation, but they show discrepancies with the experimental curves at shear rates lower than 200 s^{-1} . Finally, two empirical models are proposed, which are an extension of the Ostwald model, one to predict the magnitude of the viscosity as a function of the shear rate and the concentration of CMC, and another that describes the viscosity as a function of temperature and the shear rate. These results constitute a systematic methodology for the evaluation of polymeric solutions of CMC and cellulose derivatives.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, viscosity, rheological model, power law, shear-thinning.

INTRODUCCIÓN

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia. Sus aplicaciones abarcan diversas industrias, como la farmacéutica, el ramo alimenticio, procesamiento de polímeros, fabricación y aplicación de pinturas, adhesivos, petroquímica, lubricantes y cosméticos, entre otras (Barnes, 2000; Barnes *et al.*, 1993; Goodwin & Hughes, 2000; Mezger, 2014). La relación estructura-propiedades de los polímeros es uno de los aspectos más importantes para estas industrias. En este sentido, debido a la estructura macro y supramolecular de los polímeros, las propiedades reológicas de interés son su viscosidad y su elasticidad. Para la mayoría de los procesos industriales en donde se involucran a los polímeros, las mediciones experimentales de su viscosidad, así como su control en dichos procesos, son de suma importancia, puesto que la viscosidad es una medida relativa de todas las fuerzas que se oponen al flujo (Mezger, 2014; Miranda *et al.*, 2019). En la industria de los polímeros y plásticos, una práctica común es inducir un proceso de flujo (deformación muy grande), debido a que es una etapa clave en los procesos de transformación de estos materiales. El orden de magnitud de la viscosidad define el grado de dificultad para hacerlo fluir, a mayor viscosidad mayor resistencia al flujo, lo cual demanda un mayor consumo de energía en los procesos de transformación (Schramm, 2000). Para contrarrestar este efecto, en algunos casos es necesario incrementar la temperatura del polímero a valores superiores a su temperatura de transición vítrea, o bien, mediante la utilización de un solvente apropiado, con el objetivo de disminuir el enredamiento de las cadenas poliméricas y por ende, también el número de entrecruzamientos físicos entre dichas cadenas poliméricas.

Bajo este escenario, y debido a que las cadenas poliméricas son de pesos moleculares grandes y de gran dispersión en cuanto a su longitud y tamaño, los polímeros tienen una estructura supramolecular que se encuentra alejada del equilibrio termodinámico, por lo tanto, sus propiedades varían con el tiempo como una manifestación de la tendencia a buscar dicho equilibrio (Reyes *et al.*, 2015). Por lo anterior, el estudio reológico de los polímeros a través de mediciones experimentales de su viscosidad es fundamental para comprender y controlar su flujo. Sin embargo, son muchos los casos en los que la práctica común de incrementar la temperatura de estas macromoléculas promueve cambios irreversibles en su estructura a diferentes escalas (degradación térmica o química). Ante dicho inconveniente, la alternativa de disolver al polímero con un determinado solvente es una práctica recurrente (Te-raoka, 2002). En solución, las interacciones o entrecru-

zamientos físicos que caracterizan a la estructura supramolecular del polímero disminuyen considerablemente, por lo cual disminuye la magnitud de su viscosidad favoreciéndose el proceso de flujo, y macroscópicamente el polímero adquiere una apariencia de material líquido, es decir, se deforma fácilmente. El modelo físico más simple, la ley de Newton de los líquidos viscosos puros, a temperatura y presión constantes, describe la deformación o flujo de un líquido estableciendo a la viscosidad como independiente de la rapidez con que se deforma dicho líquido (comportamiento newtoniano). Sin embargo, los polímeros en general pueden llegar a manifestar comportamientos newtonianos solamente a muy bajas tasas de deformación, y al buscar deformar más rápido al polímero, su comportamiento reológico se aleja del comportamiento newtoniano ideal, lo cual a su vez, puede ser muy variable y se relaciona no solamente con la estructura del polímero, sino también con la manera en cómo se induce el flujo o deformación.

Por lo anterior, es necesario caracterizar las propiedades reológicas de los polímeros en solución, particularmente para el caso en el que las soluciones poliméricas se sometan a un determinado estado de esfuerzos, por ejemplo, durante el bombeo y el transporte a través de tuberías. A este respecto, existe un número muy grande de trabajos de investigación dirigidos hacia el estudio de la viscosidad de una gran variedad de polímeros tanto sintéticos como de origen natural (De Sá Costa *et al.*, 2013; Gómez & Navaza, 2003; Larson, 2005; Miranda *et al.*, 2019), y en la mayoría de los casos la descripción del comportamiento reológico solamente se logra a través de modelos empíricos, donde la interpretación del significado físico de los parámetros de dichos modelos es una tarea demasiado compleja. Como consecuencia de esto, la interpretación de curvas experimentales de viscosidad, principalmente de polímeros de origen natural, requiere de conocimientos profundos tanto de los fundamentos teóricos de la reología como de los aspectos estructurales y prácticos de las muestras bajo estudio.

En este trabajo se describe de una manera simple el análisis de los reogramas experimentales de soluciones de un polímero biocompatible, la carboximetil celulosa o CMC, cuya importancia en la industria resalta por su capacidad hidrosoluble (Ghannam & Esmail, 1997). Este polímero biocompatible tiene una estructura macromolecular lineal (en forma de cadena) a base de enlaces covalentes que unen unidades repetitivas de D-glucopiranosas modificadas debido a la sustitución de grupos -OH por grupos $-\text{[COO}^-\text{Na}^+]$, siendo este grado de sustitución (DS) el parámetro estructural que define las propiedades de la CMC (Figura 1). Dependiendo de la magnitud del DS de la CMC, las unidades

repetitivas adquirirán capacidades o preferencias para romper o crear interacciones con segmentos de cadenas propias o vecinas en una dirección en particular, que resulta ser la más probable, dicho comportamiento se conoce como regioselectividad (Fox *et al.*, 2011). Aunado a lo anterior, el tamaño y la flexibilidad característica de las cadenas de CMC les confiere una estructura supramolecular basada principalmente en fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno, otorgando a este polímero importantes propiedades reológicas y de solubilidad en agua, que la hacen ideal para una amplia variedad de aplicaciones industriales, destacando como espesante, emulsificante y estabilizante. Dentro de sus aplicaciones más novedosas en medicina, destaca el uso de disoluciones en forma de geles para su utilización en el desarrollo de cirugías de corazón, torácicas y de córneas (Garrett *et al.*, 2007; Kulikowska *et al.*, 2013).

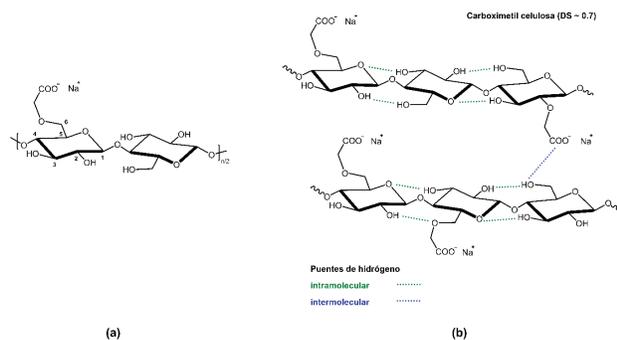


Figura 1. Representación de la estructura (regioselectividad $C6 > C2 > C3$) y posibles interacciones supramoleculares de la CMC. a) unidad repetitiva de la CMC, b) segmento de la macroestructura de la CMC ilustrando la formación de puentes de hidrógeno

Los reogramas experimentales de soluciones acuosas de CMC, que son el objeto de estudio de este trabajo, fueron obtenidos en función de tres variables de proceso: concentración, tasa de corte y temperatura. Los modelos reológicos utilizados describen la viscosidad de dichas soluciones en función de la concentración, de la tasa de corte y de la temperatura. Este trabajo se estructura de la siguiente manera. Primero se abordan los modelos reológicos utilizados para la interpretación de los resultados experimentales. Posteriormente, se describen la metodología experimental, los resultados y la discusión del estudio realizado.

LOS MODELOS REOLÓGICOS

En este trabajo de investigación los modelos reológicos tienen la función de describir el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas bajo estudio, y por lo general son expresiones matemáticas que relacionan la

magnitud del esfuerzo cortante τ con la magnitud de la tasa de corte $\dot{\gamma} = dy / dt$. En este sentido, se puede decir que la ley de Newton de los líquidos viscosos puros es el modelo reológico físico más simple. En la Tabla 1 se presentan los modelos reológicos clásicos utilizados para describir el comportamiento reológico de sustancias en estado líquido, así como a los polímeros y sus soluciones (Al-Shammari *et al.*, 2011; Benslimane *et al.*, 2016; Mezger, 2014).

Aunado a los modelos descritos en la Tabla 1 se han desarrollado y validado un considerable número de modelos empíricos, cuyo objetivo es describir la viscosidad para determinados sistemas en particular, como sustancias orgánicas y soluciones poliméricas, en función de la tasa de corte, la concentración de soluto y la temperatura (Al-Shammari *et al.*, 2011; De Sá Costa *et al.*, 2013; Montalvo *et al.*, 2018). Sin embargo, los parámetros de dichos modelos empíricos no tienen un significado físico definido, una variación en la magnitud de dichos parámetros producen cambios en las formas de las respectivas curvas de viscosidad, aspecto importante cuando se comparan con las curvas experimentales de viscosidad en función de la tasa de corte, de la concentración de las soluciones poliméricas, del diferente tipo de solvente, y para distintas temperaturas.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La carboximetil celulosa sódica utilizada en este trabajo fue de un grado de sustitución $DS = 0.7$ y fue suministrada por Sigma Aldrich. Para llevar a cabo el estudio reológico de soluciones acuosas poliméricas de CMC, en primer lugar se prepararon diferentes muestras a diferente concentración utilizando agua destilada como solvente, el proceso de disolución de la CMC en agua se llevó a cabo a temperatura constante (40°C) y presión atmosférica, induciendo mediante agitadores magnéticos una velocidad de agitación (~ 700 rpm) en una plancha de calentamiento Thermo-Scientific. En la Tabla 2 se describen de manera resumida las condiciones experimentales utilizadas para la preparación de cada una de las soluciones poliméricas. De acuerdo con la literatura, se añade paulatinamente la CMC en el solvente y posteriormente se somete a un proceso de agitación. El tiempo de agitación fue de tres horas (Yang & Zhu, 2007). Como se puede identificar en la Tabla 2, para el caso de la concentración de CMC con 2 % se prepararon muestras a temperaturas de 22, 30, 40 y 50°C , esto con el objetivo de identificar el efecto de la temperatura sobre las propiedades reológicas de estas soluciones a través de la interpretación de sus respectivas curvas de viscosidad. Cabe hacer mención que las otras soluciones de concentraciones diferentes a 2 % en peso, también fue-

Tabla 1. Modelos reológicos clásicos

Modelo	Ecuación y parámetros	Descripción
Newton (1686)	$\tau = \eta \dot{\gamma}$ 1 parámetro (η)	Relaciona el esfuerzo cortante τ con la tasa de corte $\dot{\gamma}$, donde η es la viscosidad constante e independiente de la tasa de corte. Describe fluidos newtonianos
Ostwald (Ley de la potencia, 1923)	$\tau = K \dot{\gamma}^n$ $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ 2 parámetros (K, n)	Si el índice de potencia $n = 1$ se obtiene un comportamiento newtoniano. Si $n > 1$, se obtiene uno dilatante y si $n < 1$ se obtiene uno pseudoplástico. K se denomina índice de consistencia
Bingham (1916)	$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma}$ 2 parámetros (τ_y, η)	El modelo de Bingham incorpora un esfuerzo de cedencia característico τ_y , por debajo del cual no se produce flujo. Por encima de τ_y , el fluido puede ser newtoniano
Herschel-Bulkley (1926)	$\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}^n$ 3 parámetros (τ_y, K, n)	Modelo que incorpora un esfuerzo de cedencia característico τ_y . Por encima de τ_y el fluido puede ser no-newtoniano (pseudoplástico o dilatante)
Ellis (1927)	$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + K \dot{\gamma}^n$ 3 parámetros (η_0, K, n)	Modelo empleado para describir el comportamiento reológico a bajas tasas de corte. η_0 es la viscosidad límite cuando la tasa de corte tiende a cero
Sisko (1958)	$\tau = K \dot{\gamma}^n + \eta_\infty \dot{\gamma}$ 3 parámetros (η_∞, K, n)	Modelo empleado para describir el comportamiento reológico a altas tasas de corte. η_∞ es la viscosidad límite cuando la tasa de corte tiene a un valor infinito
Cross (1965)	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^m}$ 4 parámetros ($\eta_0, \eta_\infty, \lambda_c, m$)	Modelo que describe la curva de viscosidad tomando en cuenta η_0 y η_∞ . λ_c es la constante de Cross y m es el exponente de Cross
Carreau-Yasuda (1968)	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{1-p}}$ 5 parámetros ($\eta_0, \eta_\infty, a, \lambda, p$)	Modelo de viscosidad con a como el exponente de Yasuda, λ es una constante con unidades de tiempo y p el índice de potencia. Si: $p < 1$ se obtiene un comportamiento pseudoplástico, $p > 1$ para uno dilatante, $p = 1$ para un comportamiento de flujo viscoso ideal

ron analizadas, pero por cuestiones de espacio solamente se presentan en este artículo los resultados obtenidos para la solución de concentración de CMC con 2 % en peso.

Los resultados de las mediciones experimentales de la viscosidad que son presentados en este trabajo se obtuvieron con un viscosímetro rotacional RheolabQC de Anton Paar, Figura 2, utilizando la geometría de cilindros concéntricos CC39, donde se vierte un volumen aproximado de 56 ml en el espacio anular de los cilindros. Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo a temperatura constante de 22°C y presión atmosférica en un intervalo de la tasa de corte de 10 a 1000 s⁻¹. Como referencia, se midió la viscosidad del agua a 22°C y pre-

sión atmosférica, pero empleando la herramienta doble gap DG42, cuyo valor constante fue de 1.1 mPa·s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3a se presentan las curvas de flujo obtenidas a temperatura constante (22°C) para las cinco soluciones poliméricas evaluadas. Se identifica en esta figura un cambio en la forma de la curva, a medida que aumenta la concentración de CMC, la cual corresponde a la curva típica de un comportamiento pseudoplástico o adelgazante. A concentraciones menores a 1 % este comportamiento tiende a ser menos evidente. El comportamiento pseudoplástico se caracteriza por una dis-

Tabla 2. Condiciones de preparación de soluciones poliméricas

Muestra	Cantidad de CMC (g)	Cantidad de solvente (ml)	Temperatura de medición (°C)	C (% en peso respecto al peso del solvente)
1	0.5	100	22	0.5
2	1	100	22	1
3	1.5	100	22	1.5
4	2	100	22	2
5	2.5	100	22	2.5
6	2	100	30	2
7	2	100	40	2
8	2	100	50	2

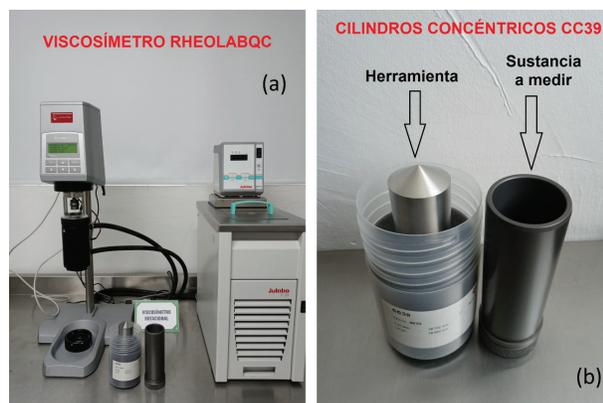


Figura 2. a) Viscosímetro rotacional RheolabQC y b) herramienta de cilindros concéntricos CC39

minución de la viscosidad cuando el polímero se deforma más rápido, lo cual se identifica de una manera más clara en los reogramas de la Figura 3b. Se corrobora para concentraciones menores a 1 % el efecto del solvente, quien parece gobernar el comportamiento reológico de las soluciones. Se acepta en la literatura el origen del comportamiento pseudoplástico como el desenredo de los ovillos de las cadenas poliméricas de CMC en solución o una mayor orientación de las cadenas poliméricas en la dirección del flujo (Mezger, 2014; Muller & Davidson, 1994); esto a su vez está relacionado con una disminución del número de entrecruzamientos físicos de dichas cadenas. Para el caso de la solución con 0.5 % en peso, se observa un ligero incremento de la viscosidad cuando la tasa de corte aumenta, lo que sugiere un comportamiento dilatante o espesante de poca intensidad. El mecanismo físico detrás de este comportamiento es aún tema de investigación, no obstante, se han propuesto varias explicaciones para dicho comportamiento, basadas en soluciones poliméricas de derivados de celulosa. En la literatura se

reporta que dicho efecto está relacionado con una tendencia a desarrollarse un flujo de asociaciones macromoleculares a medida que se incrementa la tasa de corte (Benchabane & Bekkour, 2008).

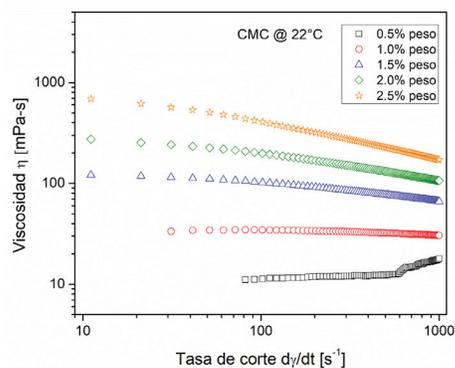
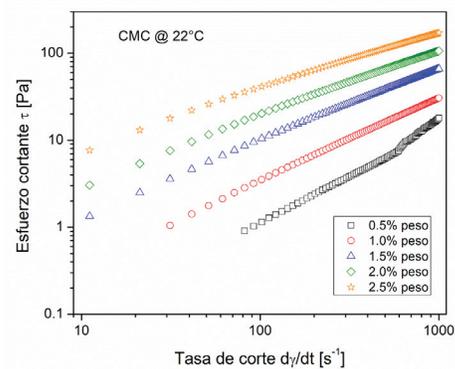


Figura 3. Resultados experimentales de: a) esfuerzo cortante vs tasa de corte y b) reograma de viscosidad vs tasa de corte para diferentes valores de concentración de CMC

Para una interpretación cualitativa de los reogramas de la Figura 3, se debe tomar en cuenta el aumento de la concentración de CMC, lo que conduce al incremento del número de cadenas poliméricas en la solución, y en consecuencia, también se debe incrementar el número de entrecruzamientos físicos por unidad de volumen que se oponen al flujo. Dichos entrecruzamientos físicos en el caso de la CMC se relacionan con la presencia de grupos hidroxilos y carboxilos en las unidades repetitivas, a través de la formación de puentes de hidrógeno que definen en su mayor parte su estructura supramolecular (Figura 1b). Aunado a lo anterior, se establece en la literatura que las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas poliméricas de la CMC son el principal factor para la generación de entrecruzamientos físicos a altas concentraciones (Lopez *et al.*, 2018). Para llevar a cabo un estudio más cuantitativo de las curvas experimentales de las Figuras 3a y 3b, se utilizaron como herramienta de análisis los modelos de Ostwald (ley de la potencia) y el de Cross (Tabla 1), esto último con la finalidad de identificar cuál de los dos modelos es el más apropiado para dicho objetivo. Los resultados del ajuste matemático de ambos modelos a los datos experimentales mostrados en las Figuras 3a y 3b se presentan en las Tablas 3 y 4, respectivamente. La Figura 4 es un ejemplo de cómo las descripciones teóricas de ambos modelos se aproximan a una curva experimental. El cálculo de los parámetros para ambos modelos se llevó a cabo en el programa OriginLab, empleando el algoritmo Levenberg-Marquardt.

De acuerdo con los parámetros calculados para el modelo de Ostwald, Tabla 3, K aumenta y n decrece a medida que se incrementa la concentración de CMC. Se corrobora también con los resultados de la Tabla 3, para la solución de concentración 0.5 %, un comportamiento

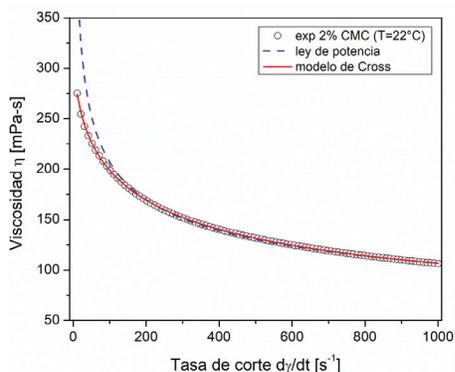


Figura 4. Comparación de datos experimentales de viscosidad (solución 2 % en peso) con las curvas teóricas de los modelos de Ostwald y de Cross

dilatante, lo cual se ve reflejado por el exponente $n > 1$; el resto de las soluciones poliméricas manifiestan un comportamiento pseudoplástico ($n < 1$). Por otra parte, para el caso de los parámetros calculados para el modelo de Cross, Tabla 4, η_0 , η_∞ y λ_C tienden a aumentar a medida que se incrementa la concentración de CMC. Aunque el valor de R^2 se puede tomar como referencia para seleccionar al modelo con mejor ajuste a los datos experimentales, en ambos casos se obtienen valores de R^2 muy cercanos a 1, lo cual implica calificar ambos modelos como apropiados. Sin embargo, se puede apreciar en la Figura 4, para tasas de corte inferiores a 200 s^{-1} , cierta discrepancia entre la curva experimental y las teóricas, siendo mayor para el caso de la curva teórica del modelo de Ostwald. Esto está asociado a que dicho modelo no considera la viscosidad a tasas de corte que tienden a cero η_0 ; este aspecto sí lo considera el modelo de Cross. Tomando en cuenta que el modelo de Ostwald requiere de menos parámetros en comparación

Tabla 3. Parámetros del modelo de Ostwald (T=22°C)

Concentración (%)	K (mPa·s ⁿ)	n	R^2
0.5	0.0010	1.409	0.994
1	0.0491	0.932	0.999
1.5	0.2730	0.796	0.999
2	0.7760	0.713	0.999
2.5	2.4975	0.613	0.964

Tabla 4. Parámetros del modelo de Cross (T=22°C)

Concentración (%)	η_0 (mPa·s)	η_∞ (mPa·s)	λ_C (s)	m	R^2
0.5	11.839	18.211	0.001394	6.343	0.983
1	35.271	26.340	0.001092	1.140	0.998
1.5	127.646	39.957	0.002996	0.759	0.999
2	324.628	29.503	0.005996	0.580	0.999
2.5	913.699	52.912	0.016988	0.641	0.999

con el modelo de Cross, y además describe explícitamente una relación entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte, se tomó la decisión de continuar con este análisis utilizando como modelo reológico de base al modelo de Ostwald.

Con el propósito de identificar el efecto de la concentración de CMC sobre la viscosidad para tasas de corte constantes, a partir de la Figura 3b se construyeron las curvas de la Figura 5a. En dicha figura se presenta el efecto de la concentración para tres tasas de corte diferentes y constantes. Se identifican en estas curvas de viscosidad *vs* porcentaje de concentración, cómo la viscosidad aumenta a medida que se incrementa la concentración de CMC. Este efecto es más pronunciado para la tasa de corte con menor magnitud (100 s^{-1}). La relación entre las dos variables (viscosidad y concentración de la solución) se ajusta a la forma de una curva del tipo exponencial (De Sá Costa *et al.*, 2013). Dicho comportamiento se puede identificar también si se grafica el índice de consistencia K del modelo de Ostwald, de la Tabla 3, en función de la concentración, para lo cual se construyó el gráfico de la Figura 5b. En esta figura se identifica de manera clara que, dichos puntos se pueden ajustar a un modelo empírico de tipo exponencial, $K = A_1 e^{B_1 C}$. Si esta función se sustituye en la ecuación del modelo de Ostwald (Tabla 1), se redefine dicho modelo mediante la ecuación 1:

$$\tau(\dot{\gamma}, C) = A_1 e^{B_1 C} \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

La ecuación 1 se utilizó para calcular la viscosidad en función de $\dot{\gamma}$ y C , para tal efecto se construyó un gráfico comparativo entre resultados teóricos de la ecuación 1 y resultados experimentales para una concentración de 2 % en peso a una $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, y el cual se presenta en la Figura 6a. Aunado a lo anterior, en la Figura 6b se comparan los valores experimentales de viscosidad con las predicciones teóricas de la ecuación 1, se observa una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales, pero a bajas tasas de corte, el modelo manifiesta las deficiencias propias del modelo de Ostwald. Lo anterior corrobora que para estas soluciones de CMC, el modelo de Ostwald a tasas de corte mayores a 200 s^{-1} describe de manera precisa los resultados experimentales.

Para identificar de manera cuantitativa el efecto de la temperatura sobre las mediciones experimentales de la viscosidad, se seleccionó una sola concentración de las soluciones poliméricas estudiadas, la de 2 % en peso, y las Figuras 7a y 7b muestran las diferentes curvas isotérmicas experimentales obtenidas. En la Figura 7a se identifica que, cuando la temperatura aumenta el comportamiento reológico es menos pseudoplástico.

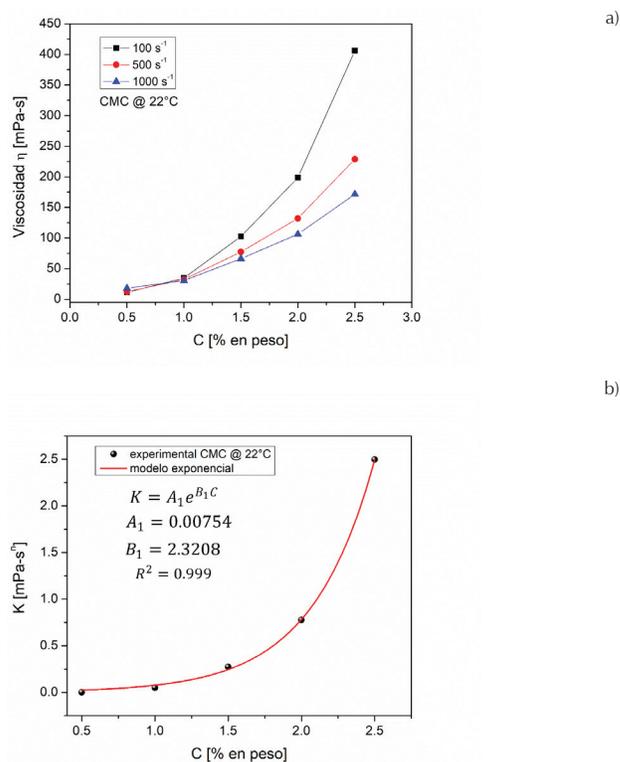


Figura 5. a) Viscosidad vs porcentaje de concentración a 100s^{-1} , 500s^{-1} y 1000 s^{-1} , b) índice de consistencia K en función de la concentración

Esto se debe a que cuanto mayor es la viscosidad, mayor debe ser el número de entrecruzamientos físicos entre las cadenas de CMC, y más fuerte es la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Aunado a lo anterior, a medida que se incrementa la temperatura, las cadenas poliméricas en solución adquieren mayor energía, por lo cual el número de entrecruzamientos físicos disminuye, y en consecuencia se ve favorecido el flujo al aumentar la tasa de corte y por lo tanto las curvas de viscosidad disminuyen globalmente. Este resultado se puede observar en las curvas de la Figura 7b.

A partir de la Figura 7b, se construyeron las curvas de la Figura 8a, donde se observa de manera más clara el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, para tres tasas de corte constantes diferentes. En la Figura 8a se identifica cómo la viscosidad disminuye a medida que se incrementa la temperatura, dicho efecto es más pronunciado cuando la tasa de corte es menor. Por otra parte, a partir de la Figura 7b se calculó la energía de activación E para diferentes valores de la tasa de corte utilizando una ecuación de viscosidad tipo Arrhenius $\eta = A \cdot \exp(E/RT)$. Donde T es la temperatura absoluta, R la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), E es la energía de activación asociada a la deformación o el flujo de la solución polimérica y A una constante ca-

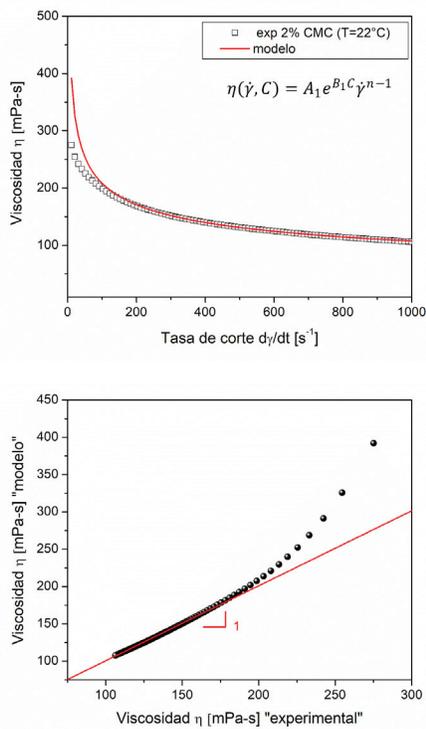


Figura 6. a) Viscosidad vs tasa de corte para 2 % CMC, b) comparación de viscosidad de la predicción del modelo vs valor experimental (10 a 1000 s⁻¹)

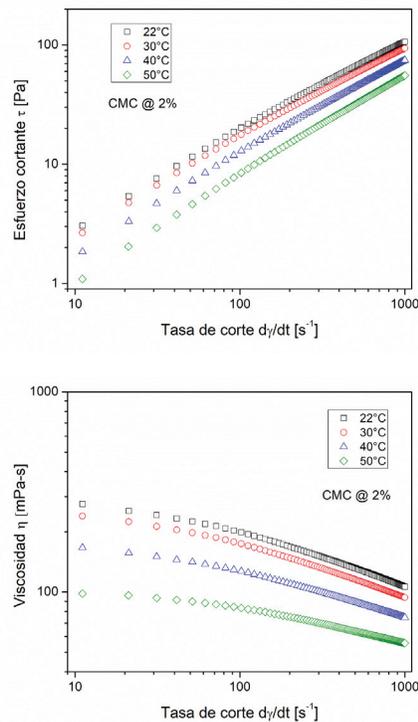


Figura 7. a) Esfuerzo cortante vs tasa de corte y b) reograma de viscosidad vs tasa de corte, para distintas temperaturas

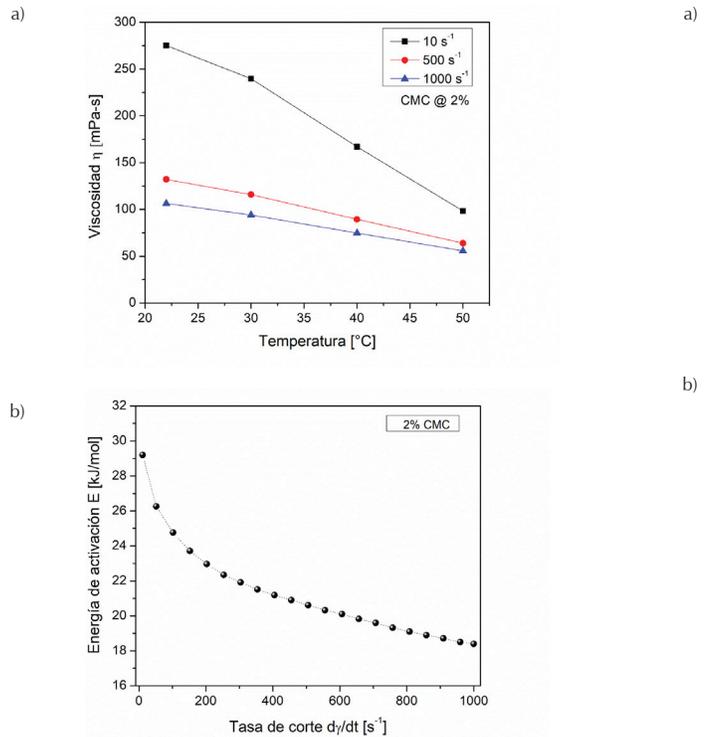


Figura 8. a) Viscosidad vs temperatura a 100s⁻¹, 500s⁻¹ y 1000 s⁻¹, b) energía de activación en función de la tasa de corte

racterística de la sustancia, cuyas unidades son las mismas de la viscosidad. A partir del cálculo de la energía de activación para cada tasa de corte se construyó el gráfico mostrado en la Figura 8b. Estos valores de energía de activación reflejan que un incremento de la tasa de corte conduce a requerir menor energía para llevar a cabo el proceso de flujo. A cierto valor de temperatura, la energía de activación de flujo caracteriza la energía que necesitan las moléculas de solvente y las cadenas poliméricas para ponerse en movimiento contra las fuerzas de fricción de las moléculas vecinas (De Moura & Moreno, 2019; Mezger, 2014).

Con la finalidad de definir una relación empírica extendida, similar a la ecuación 1, pero que defina al esfuerzo de corte en función de la tasa de corte y la temperatura, se llevó a cabo el ajuste de los datos de la Figura 7a con el modelo de Ostwald para cada una de las curvas isotérmicas mostradas (22, 30, 40 y 50 °C). Los parámetros del modelo de Ostwald calculados para cada una de las curvas isotérmicas se describen en la Tabla 5. En esta tabla se identifica que K disminuye y n aumenta acercándose a un valor de 1, a medida que se incrementa la temperatura. Esto significa que al incrementar la temperatura de la solución de CMC, esta se aleja del comportamiento pseudoplástico.

Tabla 5. Parámetros del modelo de Ostwald (C = 2 %)

Temperatura (°C)	K (mPa·s ⁿ)	n	R ²
22	0.7760	0.713	0.999
30	0.6620	0.718	0.999
40	0.4017	0.757	0.999
50	0.2040	0.812	0.999

A partir de los datos de la Tabla 5 se construyó un gráfico del índice de consistencia K en función de la temperatura. En la Figura 9a se presenta dicho gráfico, donde es evidente una relación lineal entre el parámetro K y la temperatura; dicha relación se ajusta a un modelo empírico de la forma: $K = A_2 + B_2T$. Si esta función se sustituye en el modelo de Ostwald, se obtiene un modelo empírico extendido que describe la reología de las soluciones poliméricas de CMC en función de la tasa de corte y de la temperatura:

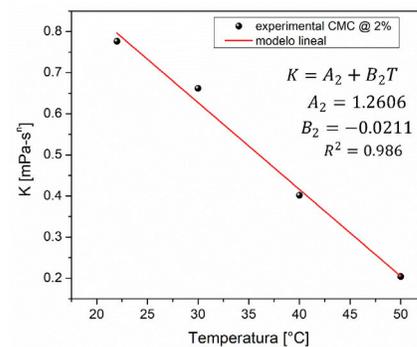
$$\tau(\dot{\gamma}, T) = (A_2 + B_2T)\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Para validar la ecuación 2, en la Figura 9b se realizó una comparación entre los valores experimentales de viscosidad y los calculados a partir de la ecuación 2. Se observa una buena correlación entre el modelo empírico y los datos experimentales, sin embargo, a bajas tasas de corte el modelo presenta una discrepancia, debido a las deficiencias intrínsecas del modelo de Ostwald.

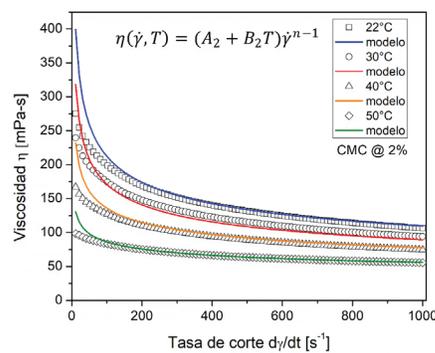
Desde un punto de vista práctico o ingenieril, las expresiones matemáticas 1 y 2 son modelos empíricos útiles que predicen la viscosidad en función de la tasa de corte, la concentración y la temperatura, para el sistema bajo estudio. Sin embargo, desde el punto de vista científico, los parámetros que caracterizan a dichos modelos carecen de un significado físico. El siguiente paso para trabajos futuros debe ser focalizado en buscar relacionar los parámetros de estos modelos empíricos con aspectos físicos de las soluciones poliméricas, como lo es el radio de giro y el radio hidrodinámico de los ovillos en solución, la longitud de persistencia de la cadena, la longitud de correlación del sistema, entre otras (Agasty *et al.*, 2020; Wiśniewska *et al.*, 2014).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron soluciones poliméricas acuosas de CMC con diferentes niveles de concentración. Las soluciones preparadas presentan un comportamiento no-newtoniano, donde predomina el comportamiento reológico denominado pseudoplástico. La viscosidad de estas soluciones aumentó a medida que se incrementó la concentración de CMC, pero disminuyó a medida que se incrementó la temperatura. Los datos experimentales se ajustan a los modelos de Ostwald y de Cross, cuyos



a)



b)

Figura 9. a) Índice de consistencia K en función de la temperatura, b) comparación de viscosidad de la predicción del modelo vs valor experimental

parámetros son función de las variables de análisis. Se calculó la energía de activación de flujo para una solución polimérica a 2 % en peso de CMC, la cual disminuye a medida que se incrementa la tasa de corte. A partir de los datos calculados se obtuvieron modelos empíricos específicos para predecir la viscosidad de las soluciones de CMC en función de la tasa de corte, la concentración y la temperatura. Los resultados de este estudio constituyen una metodología sistemática para la evaluación de soluciones poliméricas de CMC, y pueden considerarse como punto de partida para el análisis reológico de derivados de la celulosa.

REFERENCIAS

Agasty, A., Wisniewska, A., Kalwarczyk, T., Koynov, K., & Hølyst, R. (2020). Scaling equation for viscosity of polydimethylsiloxane in ethyl acetate: From dilute to concentrated

- solutions. *Polymer*, 203, 122779. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122779>
- Al-Shammari, B., Al-Fariss, T., Al-Sewailm, F., & Elleithy, R. (2011). The effect of polymer concentration and temperature on the rheological behavior of metallocene linear low density polyethylene (mLLDPE) solutions. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 23(1), 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2010.07.001>
- Barnes, H. A. (2000). *A handbook of elementary rheology*. (1st ed.). Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1993). *An introduction to rheology*. (3rd ed.). Elsevier Science Publishers.
- Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1882-2>
- Benslimane, A., Bahlouli, I. M., Bekkour, K., & Hammiche, D. (2016). Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite-carboxymethyl cellulose dispersions: Rheological considerations. *Applied Clay Science*, 132-133, 702-710. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.026>
- De Moura, M. R. V., & Moreno, R. B. Z. L. (2019). Concentration, brine salinity and temperature effects on xanthan gum solutions rheology. *Applied Rheology*, 29(1), 69-79. <https://doi.org/10.1515/ARH-2019-0007>
- De Sá Costa, B., Dos Reis Coimbra, J. S., Martins, M. A., Garcia-Rojas, E. E., Telis-Romero, J., & De Oliveira, E. B. (2013). Rheological behavior of binary aqueous solutions of poly (ethylene glycol) of 1500 g.mol⁻¹ as affected by temperature and polymer concentration. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(4), 838-844. <https://doi.org/10.1021/je300712j>
- Fox, S. C., Li, B., Xu, D., & Edgar, K. J. (2011). Regioselective esterification and etherification of cellulose: A review. *Biomacromolecules*, 12(6), 1956-1972. <https://doi.org/10.1021/bm200260d>
- Garrett, Q., Simmons, P. A., Xu, S., Vehige, J., Zhao, Z., Ehrmann, K., & Willcox, M. (2007). Carboxymethylcellulose binds to human corneal epithelial cells and is a modulator of corneal epithelial wound healing. *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, 48(4), 1559-1567. <https://doi.org/10.1167/iovs.06-0848>
- Ghannam, M. T., & Esmail, M. N. (1997). Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(2), 289-301. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19970411\)64:2<289::aid-app9>3.0.co;2-n](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19970411)64:2<289::aid-app9>3.0.co;2-n)
- Gómez, D., & Navaza, J. M. (2003). Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, 56(4), 387-392. [https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(02\)00211-x](https://doi.org/10.1016/s0260-8774(02)00211-x)
- Goodwin, J. W., & Hughes, R. W. (2000). *Rheology for chemists: an introduction*. (1st ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Kulikowska, A., Wasiak, I., & Ciach, T. (2013). Carboxymethyl cellulose oxidation to form aldehyde groups. *Challenges of Modern Technology*, 4(2), 11-18.
- Larson, R. G. (2005). The rheology of dilute solutions of flexible polymers: Progress and problems. *Journal of Rheology*, 49(1), 1-70. <https://doi.org/10.1122/1.1835336>
- Lopez, C. G., Colby, R. H., & Cabral, J. T. (2018). Electrostatic and hydrophobic interactions in NaCMC aqueous solutions: Effect of degree of substitution. *Macromolecules*, 51(8), 3165-3175. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00178>
- Mezger, T. G. (2014). *The Rheology Handbook*. (4th ed.). Vincentz Network, Hanover.
- Mirandaz, I. Y., Camarillo, C. A., Reyes, M. E., Puente, J. G., & López, B. (2019). Aspectos estructurales, reológicos y dieléctricos de la etil celulosa. *Ingenierías*, 22(83), 40-53. http://ingenierias.uanl.mx/83/documentos/A22_N83_aspectos.pdf
- Montalvo, D., Ruiz, F., Luna, G., & Cantú, L. (2018). Modeling rheological of whey on function of shear rate, temperature and total solids concentration. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 41(3), 156-164.
- Muller, F. L., & Davidson, J. F. (1994). Rheology of shear thinning polymer solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33(10), 2364-2367. <https://doi.org/10.1021/ie00034a016>
- Reyes, M., Rentería, F., & López, B. (2015). Estudio de la movilidad molecular de PVB mediante análisis mecánico dinámico. *Ingenierías*, 18(67), 5-11. http://ingenierias.uanl.mx/67/documentos/estudio_de_la_movilidad.pdf
- Schramm, G. (2000). *A practical approach to rheology and rheometry*. (2nd ed.). Gebrueder Haake.
- Teraoka, I. (2002). *Polymer solutions: An introduction to physical properties*. (1st ed.). John Wiley & Sons.
- Wiśniewska, A., Sozański, K., Kalwarczyk, T., Kędra-Królik, K., Pieper, C., Wiczorek, S. A., Jakiela, S., Enderlein, J., & Holyst, R. (2014). Scaling of activation energy for macroscopic flow in poly (ethylene glycol) solutions: Entangled-Non-entangled crossover. *Polymer*, 55(18), 4651-4657. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.029>
- Yang, X. H., & Zhu, W. L. (2007). Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, 14(5), 409-417. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9137-9>

Cómo citar:

Puente-Córdova J. G., Hernández-Ramírez C. L., Reyes-Melo M. E., Rentería-Baltierrez F. Y., & Miranda-Valdez I. Y. (2022). Estudio reológico de soluciones poliméricas de carboximetil celulosa. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 23 (02), 1-10. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2022.23.2.012>