

ESTUDIO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES DE CARBOXIMETILCELULOSA EN PRESENCIA DE NANOMATERIALES

Alberto Díaz-Alejo¹, **Arisbel Cerpa**¹, María Lourdes Rodríguez¹, José L. Valverde²

¹Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid

²Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla-La Mancha, Av. Camilo José Cela, 1, 13005 Ciudad Real, Cdad. Real

arisbel.cerpa@universidadeuropea.es

Resumen

En el presente trabajo se ha realizado un estudio del comportamiento reológico de suspensiones acuosas de Carboximetilcelulosa (CMC) con diferentes nanomateriales: Nanosílica (NS), Nanoarcilla (NC) y Óxido de Grafeno Expandido (EGO). Los ensayos se realizaron en un rango de concentraciones comprendido entre 0,005-0,2%, en peso de sólidos y temperatura ambiente (25°C). Además, se realizaron ensayos oscilatorios para estudiar las propiedades viscoelásticas de las suspensiones acuosas de CMC en presencia de los diferentes nanomateriales utilizados. Los resultados obtenidos permiten concluir que las dispersiones acuosas de CMC en presencia de Nanosílica, Nanoarcilla y Óxido de Grafeno Expandido muestran un comportamiento **pseudoplástico** para todas las concentraciones estudiadas. El modelo reológico que más se ajusta es el modelo de **Ostwald de Waele** o Ley de Potencia. Los ensayos oscilatorios mostraron que la componente viscosa predominaba sobre la elástica,

Palabras clave: Carboximetilcelulosa, Nanosílica, Nanoarcilla, Óxido de Grafeno Expandido, Reología.

1. INTRODUCCIÓN

La carboximetilcelulosa (CMC) es un compuesto orgánico derivado de la celulosa formado por grupos carboximetil enlazados a algunos grupos hidroxilo, presentes en polímeros de la glucopiranos. Es uno de los compuestos más importantes derivados de la celulosa, cuyas propiedades la hacen ideal para una amplia variedad de aplicaciones industriales [1]. Cabe destacar su carácter higroscópico, la alta viscosidad de las disoluciones diluidas de las que puede formar parte, su inocuidad y su excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo. Se podría decir que presenta propiedades similares a la celulosa, aunque difiere de ésta en que la CMC es soluble en agua y en disoluciones de azúcares como la sacarosa y la fructosa. [2]

En cuanto a sus aplicaciones, la CMC se emplea como producto espesante y estabilizante, producto de relleno y emulsificante, y en la formulación de fibra dietética. Dentro de sus aplicaciones más novedosas, destaca el uso de sus disoluciones en forma de geles en cirugías de corazón, torácicas y de córnea.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento reológico de suspensiones acuosas de CMC dopadas con diferentes nanomateriales: nanosilica (NS), nanoarcilla (NC) y óxido de grafeno expandido (EGO) con vista a

posibles aplicaciones como, por ejemplo, la de ser usados como fluidos en reductores de velocidad de vías públicas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

La nanosilica, compuesto inorgánico a base de sílice con un tamaño de partícula comprendido entre 10-20 µm fue suministrada por Sigma-Aldrich. La nanoarcilla, nanomaterial descrito como silicato hidratado, con un tamaño de partícula $\leq 25\mu\text{m}$ fue suministrada por la misma compañía. El EGO corresponde al óxido de grafeno expandido térmicamente fue sintetizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, según el procedimiento de síntesis descrito en un estudio previo [3].

Para la preparación de las suspensiones acuosas de CMC dopadas con nanomateriales se emplearon 40 ml de agua, 4% de CMC, similar a estudios anteriores [4] y diferentes concentraciones (0,005%, 0,05%, 0,1% y 0,2% en peso) de los nanomateriales objeto de estudio. El conjunto se mantuvo en agitación (placa agitadora) durante 1 hora a 600 rpm y durante otra hora más en el interior de un baño de ultrasonidos. La estabilidad de las suspensiones preparadas en este estudio se analizó con un turbidímetro (Turbiscan) cuyo cabezal de detección estaba compuesto por una fuente de luz infrarroja de

pulsos ($\lambda = 880$ nm) y dos detectores: uno de transmisión y otro dispersivo con el que se determinaba la concentración indirecta de sólidos de la suspensión introducida en una probeta normalizada. De este modo se determinaba el índice de estabilidad de la suspensión (TSI), que es un término estadístico que recoge las variaciones de las señales de transmisión y dispersión de la luz a través de las suspensiones medidas. Valores elevados de TSI indicarían una mala estabilidad de la dispersión de nanopartículas en una suspensión dada.

La caracterización reológica de las suspensiones estudiadas se realizó con los reómetros Haake RheoStress 6000 y Anton Paar MCR, no apreciándose diferencia significativa en la medida de los parámetros determinados, al utilizar ambos equipos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el estudio de la estabilidad de las suspensiones preparadas, se prepararon tres suspensiones acuosas al 4% de CMC con 0,1% en peso de cada uno de los nanomateriales considerados.

En la Figura 1 se muestra una comparativa de la estabilidad de las tres suspensiones preparadas. Las dispersiones de CMC con un contenido másico de NS del 0,1 % en peso de sólidos no eran suficientemente estables, alcanzándose un valor del índice de estabilidad (TSI) del 32% tras 48 h en reposo. Las suspensiones de NC y EGO presentaban una mayor estabilidad (TSI de 8 y 1,5% en peso de sólidos tras 48 h), siendo la segunda mucho más estable. Este comportamiento se relaciona con la mayor polaridad de estos dos materiales que facilita su dispersión en agua [4]. Por su parte, tanto el óxido de grafeno como sus derivados, entre los que se encuentra el EGO, presentan un gran número de grupos funcionales que facilitan aún más su interacción con este disolvente [5].

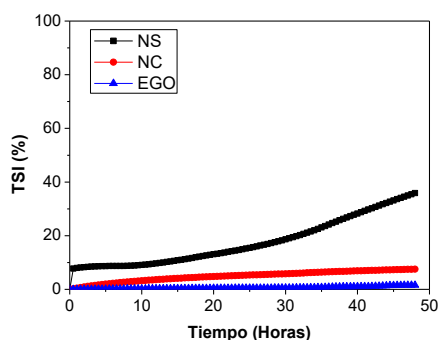


Figura 1. Estabilidad a 25 °C de las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso dopadas con 0,1% en peso de NS, NC y EGO en función del tiempo.

Una vez completado el estudio de estabilidad de suspensiones, se procedió a realizar el estudio del comportamiento reológico de las mismas. Se obtuvieron las curvas de flujo y las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad para cada una de las suspensiones de CMC dopadas con los diferentes nanomateriales.

Inicialmente, se analizó la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso sin presencia de nanomateriales. En la Figura 2 se muestra el esfuerzo de cizalla vs gradiente de velocidad (*curva de flujo*) obtenida, la cual se corresponde con la curva característica de un fluido **pseudoplástico**. En la Figura 3 se muestra la curva de viscosidad del fluido en función del gradiente de velocidad. Como es de esperar para un fluido pseudoplástico, el valor de la viscosidad disminuye a medida que aumenta el gradiente de velocidad.

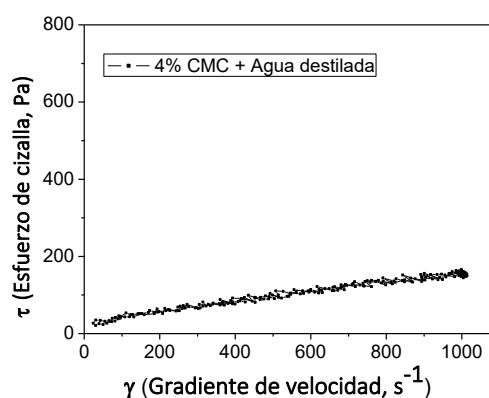


Figura 2. Curva de flujo a 25 °C para la suspensión de CMC al 4% en peso.

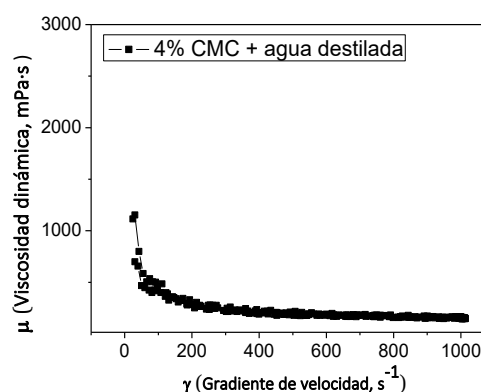


Figura 3. Curva de viscosidad vs gradiente de velocidad a 25 °C para la suspensión de CMC al 4% en peso.

En la Tabla 1 se presentan los valores promedio de viscosidad obtenidos de la figura 3, a gradientes de velocidad de 500 s^{-1} y 1000 s^{-1} para la CMC con agua destilada, como referencia de partida.

Tabla 1. Valores de la viscosidad promedio a 25 °C para la suspensión de CMC al 4% en peso.

Gradiente de velocidad	$\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$
Viscosidad	180 mPa·s	155 mPa·s

En las Figuras 4 y 5 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de flujo y las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad, respectivamente, para cada una de las suspensiones de CMC en presencia de NC a diferentes concentraciones (0,005, 0,05, 0,1 y 0,2 % en peso). Se puede apreciar que el fluido mantiene el comportamiento reológico *pseudoplástico*. Los mismos resultados se obtuvieron para los otros dos materiales estudiados, NS y EGO.

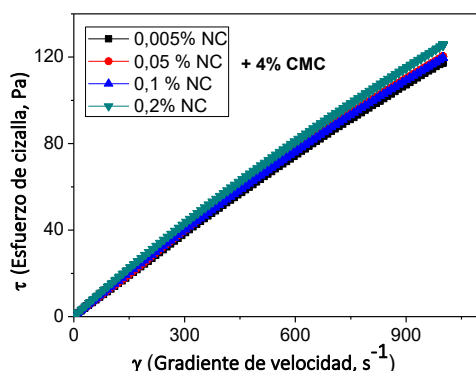


Figura 4. Curva de viscosidad vs gradiente de velocidad a 25 °C para suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso en presencia de 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

Como era de esperar, en la Figura 5 se puede apreciar que la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad.

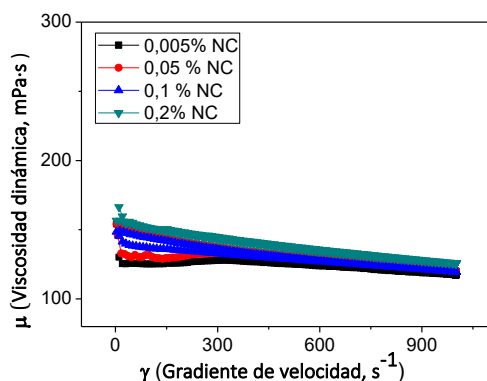


Figura 5. Curva de viscosidad vs gradiente de velocidad a 25 °C para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en presencia de 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

En la Tabla 2 se muestran los valores de viscosidad para todas las suspensiones estudiadas a gradientes de velocidad de 500 y 1000 s^{-1} . Puede apreciarse que la viscosidad de las suspensiones aumenta de manera proporcional con la concentración de nanomaterial.

Tabla 2. Viscosidad de las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso, en presencia de 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de cada nanomaterial (NM) para gradientes de velocidad de 500 y 1000 s^{-1} y 25 °C.

Conc. NM (% en peso)	Viscosidad (mPa.s)					
	NS		NC		EGO	
	$\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$
0,005	119	109	125	117	110	103
0,05	117	109	132	120	137	126
0,1	142	131	128	120	137	125
0,2	142	130	138	126	136	126

El comportamiento *pseudoplástico* se rige por el modelo de *Ostwald de Waele*, que también se conoce como *Ley de Potencia*. La relación entre el esfuerzo cortante (τ) y el gradiente de velocidad (γ) se describe a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau = k \cdot (\gamma)^n \quad (1)$$

siendo:

- n = índice de flujo (adimensional)
- k = índice de consistencia del fluido ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)

El parámetro n indica cuánto se aleja o se acerca el fluido del comportamiento newtoniano, mientras que el parámetro k constituye una medida del grado de viscosidad del material. En la Tabla 3 se muestran los valores de k , n y del coeficiente de determinación, r^2 , para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso y diferentes concentraciones de cada uno de los nanomateriales estudiados, según la ecuación de ajuste:

$$\ln(\tau) = \ln(k) + n \ln(\gamma) \quad (2)$$

El criterio establece que, al ser $n < 1$, el fluido presenta un comportamiento pseudoplástico.

El valor del índice de flujo n obtenido, en todos los casos, es inferior a la unidad, lo que confirma el comportamiento pseudoplástico de los fluidos estudiados.

Finalmente, se realizaron, con los sistemas considerados, ensayos reológicos oscilatorios y de frecuencia. Con este tipo de ensayos se pueden evaluar los módulos elástico (G') y viscoso (G''). En las Figuras 6 y 7 se puede apreciar, tomando como ejemplo las

suspensiones de NC, que predomina la componente viscosa sobre la elástica ($G'' > G'$). Para el resto de nanomateriales (NS y EGO) se cumple la misma condición. Por otra parte, se puede observar que el contenido de nanomaterial en la suspensión sólo afecta a la componente elástica y no a la viscosa. Estos resultados coinciden con los realizados por otros autores [6].

Tabla 3. Parámetros reológicos del modelo Ostwald de Waele en función de la concentración de nanomaterial en la suspensión (25 °C) para las distintas suspensiones preparadas.

Conc. NM (% en peso)	Muestra	k	+/- error	n	+/- error	r ²
0.005	NS	0,25	0,0034	0,87	0,002	0,999
	NC	0,23	0,0073	0,89	0,004	0,998
	EGO	0,20	0,0047	0,89	0,003	0,999
0.05	NS	0,22	0,0076	0,89	0,005	0,990
	NC	0,25	0,0065	0,89	0,008	0,994
	EGO	0,27	0,0049	0,89	0,002	0,999
0.1	NS	0,20	0,0034	0,88	0,002	0,998
	NC	0,24	0,0070	0,81	0,003	0,990
	EGO	0,28	0,0048	0,87	0,002	0,990
0.2	NS	0,29	0,0056	0,88	0,002	0,999
	NC	0,27	0,0051	0,88	0,002	0,999
	EGO	0,26	0,0052	0,89	0,002	0,999

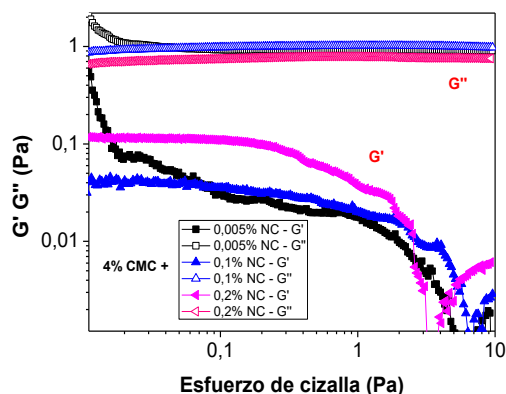


Figura 6. Valores de los módulos G' y G'' vs esfuerzo de cizalla para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso con 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

4. CONCLUSIONES

1. Las suspensiones acuosas de CMC y nanomateriales (NS, NC y EGO) presentan, para todas las concentraciones estudiadas, el comportamiento reológico de un fluido **pseudoplástico**, y su viscosidad disminuye a medida que aumenta el gradiente de deformación.

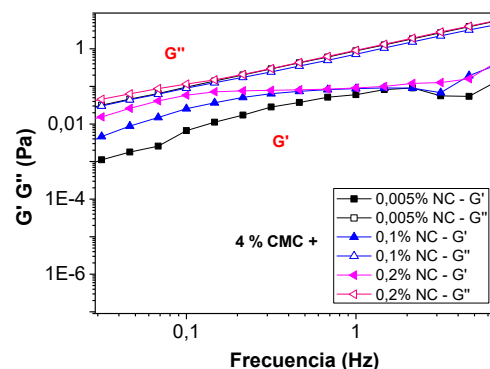


Figura 7. Valores de los módulos G' y G'' vs frecuencia para las suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso con 0,005, 0,05, 0,1 y 0,2% en peso de NC.

2. Los valores de viscosidad de las suspensiones acuosas de CMC en presencia de NS, NC y EGO son menores que los determinados para la CMC sin nanomaterial, y se encuentran comprendidos en un rango de 102-143 mPa.s frente a los 155-180 mPa.s de la CMC sin su presencia, para gradientes de velocidad mayores de 500 s^{-1} .
3. La viscosidad aumenta al aumentar la concentración de sólidos en la suspensión.
4. El ajuste de los datos experimentales al modelo de Ostwald de Waele confirmó el comportamiento pseudoplástico de los suspensiones ensayadas ($n < 1$).
5. Los ensayos en modo oscilatorio mostraron que la componente viscosa predomina sobre la elástica, $G'' > G'$, y que una variación del porcentaje de nanomaterial en la suspensión sólo afecta a la componente elástica y no a la viscosa.

5. REFERENCIAS

- [1] PACHECO, Claudia Barba. Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales. 2002. *Tesis Doctoral*. Universitat Rovira i Virgili.
- [2] STEWART, Derek, et al. Sisal fibres and their constituent non-cellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*, 1997, vol. 6, no 1, p. 17-26.
- [3] LAVÍN-LÓPEZ, Prado et al. Influence of different improved Hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55, p. 12836-12847.
- [4] BENCHABANE, Adel; BEKKOUR, Karim. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 2008, vol. 286, no 10, p. 1173
- [5] ZHOU, T., et al. Electrically conductive bacterial cellulose composite membranes produced by the incorporation of graphite nanoplatelets. *Express Polymer Letters*, 2013, vol. 7, no 9
- [6] LI, Jianchang, et al. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*, 2014, vol. 2, no 3, p. 137-161.