

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE CARBOXIMETILCELULOSA - NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

Arisbel Cerpa-Naranjo¹, Enrique Durango Lorente¹, Lourdes Rodríguez Mayor¹, Javier Pérez Piñeiro¹, Isabel Lado Touriño¹, M. L. Rojas Cervantes²

¹Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, ARISBEL.CERPA@universidadeuropea.es

²Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, Madrid, 28040 Madrid

Resumen: En el presente trabajo se estudia el comportamiento reológico de suspensiones acuosas de carboximetilcelulosa en presencia de nanoplaquetas de grafeno (CMC/GNP) a diferentes concentraciones, comprendidas entre 0,005 y 0,2% en peso de sólidos y a temperatura constante, 25 °C. En el estudio se llevaron a cabo dos tipos de ensayos: rotacional y oscilatorio. Se determinaron las curvas de flujo, los parámetros reológicos y las propiedades viscoelásticas de las suspensiones preparadas. Los resultados obtenidos permiten concluir que las suspensiones estudiadas muestran un comportamiento no newtoniano típico de un fluido pseudoplástico, para todas las concentraciones estudiadas. Los resultados experimentales se han ajustado adecuadamente al modelo reológico de Ostwald de Waele. Las muestras presentan un comportamiento viscoelástico y en los ensayos oscilatorios realizados se pudo apreciar que predomina la componente viscosa (G'') sobre la elástica (G').

Palabras clave: Reología, propiedades viscoelásticas, carboximetilcelulosa, nanoplaquetas de grafeno, materiales nanocarbonados.

1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas basadas en carbono, al ser añadidas como fase secundaria, mejoran las propiedades de los materiales que actúan como matriz. En los últimos años la comunidad científica ha incrementado el interés por las mismas, debido a sus posibles aplicaciones en diferentes campos: electrónica, biomedicina, energía, medioambiente y otras. Sin embargo, al ser tan novedosas, hay poco conocimiento sobre sus efectos en la reología y en las propiedades viscoelásticas de las suspensiones.

Actualmente, la carboximetilcelulosa (CMC) se emplea como producto espesante y estabilizante, producto de relleno y emulsificante, y en la formulación de fibra dietética. Destaca el uso de sus disoluciones en forma de geles en cirugías de corazón, torácicas y de córnea [1]. La comunidad científica se ha interesado en el estudio de suspensiones de CMC en presencia de diferentes tipos de nanopartículas debido a la mejora que estas pueden proporcionar en sus propiedades al combinar estos materiales [2-4]. La CMC es un biopolímero lineal soluble en agua y un derivado semisintético de la celulosa que se produce por sustitución parcial de los grupos 2, 3, 6-hidroxilo de la celulosa por grupos carboximetilo [5]. 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 trata de uno de los éteres más importantes derivados de la celulosa [6], cuyas propiedades la hacen ideal para una amplia variedad de aplicaciones industriales [2-4]. Además, es de bajo costo, ecológico,

no tóxico, modificable y biodegradable y tiene una alta estabilidad al cizallamiento [7].

Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) son nanopartículas formadas por entre cinco y diez láminas de grafeno. El número de láminas afecta directamente a sus propiedades. Su estructura le brinda una serie de propiedades difíciles de encontrar en otros materiales convencionales, como la elasticidad, la tenacidad y la resistencia [8]. Al añadir nanopartículas basadas en carbono, es necesario asegurar su estabilidad y una dispersión eficaz en la matriz, que suele llevarse a cabo por vía líquida, lo que puede conllevar importantes alteraciones en las propiedades de flujo de la suspensión.

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes. Existen tres tipos de fluidos según su respuesta a este esfuerzo: newtonianos, no newtonianos y viscoelásticos.

La viscosidad es una medida de la resistencia que ejerce un fluido ante una deformación tangencial. En otras palabras, esta magnitud determina la velocidad con la que se deforma un fluido cuando este es sometido a un esfuerzo. Esta resistencia para fluir se genera a partir del rozamiento entre las moléculas. Por tanto, la viscosidad está muy condicionada por la estructura del material, ya que cuanto más ordenada esté, más difícil será romperla y deformarla, luego mayor será su viscosidad.

En el ensayo rotacional, se obtiene la curva de flujo (esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad [s^{-1}]) y, teniendo en cuenta la forma de la curva, se asigna el tipo de comportamiento que tiene el

fluido, que puede ser newtoniano, en donde el esfuerzo es función del gradiente de velocidad como muestra la ecuación (1), o no newtoniano, en los que la función no es directa, sino exponencial e incluye comportamientos fluidificantes y espesantes.

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

siendo, μ : viscosidad dinámica [Pa·s], τ : esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante [Pa] y $\dot{\gamma}$: gradiente de velocidad [s^{-1}].

Existen varios modelos reológicos para ajustar el comportamiento reológico de un fluido. Uno de los más conocidos es el de Ostwald de Waele, según el cual la concavidad de la curva depende de si $n > 1$ (dilatante) o $n < 1$ (pseudoplástico).

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

El ensayo oscilatorio se realiza mediante un barrido de esfuerzo y un barrido de frecuencia. En este tipo de ensayo, se busca estudiar la respuesta viscoelástica del material. Durante el ensayo, se aplican pequeñas deformaciones sinusoidales y se mide la respuesta del material en términos del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') [9]. El módulo de almacenamiento o módulo elástico, G' , se asocia con la energía potencial elástica que el material almacena durante la deformación. El módulo de pérdidas o módulo viscoso, G'' , está asociado con la energía potencial elástica que el material disipa.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La carboximetilcelulosa (CMC) cuya fórmula es $R_nOCH_2 - COOH$, ha sido adquirida de Sigma Aldrich. Posee una densidad de 0,7-0,9 kg/L, una solubilidad de 20 mg/mL y su temperatura de descomposición es de 294 °C.

Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) utilizadas en este estudio se encuentran ligeramente oxidadas (2%) y presentan alrededor de 5 capas de espesor y una superficie específica de 101 m²/g. Han sido adquiridas en NanoInnova Technologies SL y han sido sintetizadas usando la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) y su forma y tamaño se ha determinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los experimentos fueron realizados utilizando el microscopio JEOL JSM 6335F operando a 200 kV.

Se prepararon suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso. Para ello se pesaron 1,6 mg de CMC que fueron añadidos a 40 mL de agua destilada, según estudios anteriores [1]. Posteriormente, se añadieron 0,08; 0,04 y 0,002 g de GNP para obtener las suspensiones a las concentraciones de 0,005%; 0,1% y 0,2% en peso, respectivamente. Cada suspensión preparada se mantuvo durante 1 hora a 1600 rpm en una placa agitadora y, posteriormente, 1 hora en baño de ultrasonidos.

Una vez preparadas las muestras, se realizó la caracterización reológica, mediante los ensayos rotacional y oscilatorio.

Para la caracterización de las propiedades reológicas de las suspensiones, se utilizó un reómetro rotacional (RheoStress 6000, Thermo Haake, Alemania) mediante el sistema de doble cono-placa (Doppelkegel DC60/2°C Ti L) de 60 mm de diámetro y ángulo de cono 2°. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura de 25 °C.

Se realizaron dos tipos de ensayos: rotacional y oscilatorio. El ensayo rotacional se realizó con vistas a obtener la curva de flujo características de la muestra a estudiar, en un ciclo de velocidad controlado (CR), el cual consta de tres etapas. Primero, se realiza un aumento del gradiente de velocidad de 0 a 1000 s⁻¹ en 300 s, luego se mantiene la velocidad constante a 1000 s⁻¹ durante 60 s y, por último, se disminuye la velocidad desde 1000 s⁻¹ a 0 s⁻¹ en 300 s.

En el estudio del comportamiento oscilatorio, se realizaron dos tipos de barrido: esfuerzo y frecuencia. Para el barrido de esfuerzo, es preciso configurar una serie de parámetros, como son frecuencia del movimiento oscilatorio, esfuerzo inicial y esfuerzo final. En los ensayos realizados, se ha seleccionado: frecuencia = 1 Hz, esfuerzo inicial = 0,01 Pa y esfuerzo final = 10 Pa.

En el caso del ensayo de barrido de frecuencia es necesario configurar varios parámetros, que son esfuerzo, frecuencia inicial y frecuencia final. El valor del esfuerzo debe encontrarse en la zona viscoelástica lineal (LVR); en nuestro caso se ha seleccionado el valor límite de la zona LVR, obtenido en el barrido de esfuerzos. Como frecuencia inicial se ha seleccionado 10 Hz y como frecuencia final 0,01 Hz.

De este análisis se obtienen dos gráficas: 1) variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G''); 2) variación de la viscosidad compleja (η^*) dentro del intervalo de esfuerzo o frecuencia en función del ensayo realizado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra una imagen de las suspensiones CMC/GNP preparadas y una micrografía por SEM de la muestra GNP con diferentes tamaños que pueden llegar al orden de las 30 μ m, así como de la suspensión CMC/GNP que se muestra agregadas y superpuestas rodeadas por una capa difusa.

De las determinaciones reológicas se obtuvieron las curvas de flujo y las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad para cada una de las suspensiones preparadas. Inicialmente, se analizó la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso en ausencia de nanomaterial y posteriormente en presencia de nanopartículas.

En la Figura 2 se muestra la curva de flujo de la CMC (esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad), así como

la curva de velocidad obtenida, en ausencia de nanomaterial.

Como se puede observar, las curvas de flujo y de viscosidad obtenidas corresponden a las de un fluido pseudoplástico, ya que los valores de viscosidad disminuyen a medida que aumenta el gradiente de velocidad. Los valores de viscosidad obtenidos para la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso en ausencia de nanomaterial son de 133 y 116 mPa·s a gradientes de velocidad de 500 s⁻¹ y 1000 s⁻¹. Valores similares se obtuvieron en un trabajo previo realizado por el grupo [1] lo cual indica que la CMC puede alterar sus propiedades con el tiempo.

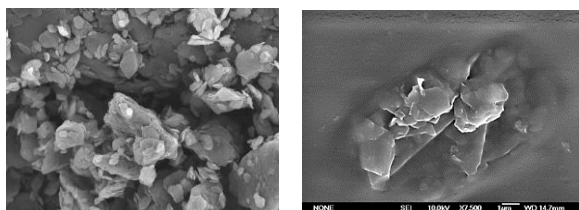
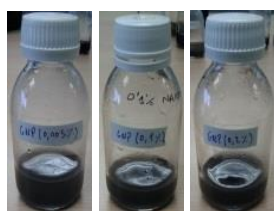


Figura 1. Imagen de las suspensiones preparadas y microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de GNP y CMC/GNP.

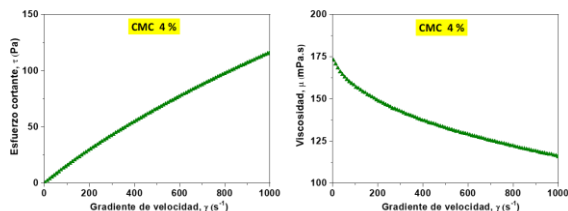


Figura 2. Curva de flujo y curva de viscosidad para una disolución de CMC 4 % en peso en ausencia de nanomaterial.

En la Figura 3 se muestran las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad, para cada una de las suspensiones de CMC a diferentes concentraciones de GNP (0,005; 0,1 y 0,2% en peso). Se puede apreciar que el fluido mantiene el comportamiento pseudoplástico, ya que la viscosidad disminuye con el gradiente de velocidad para las distintas concentraciones estudiadas.

Además, se puede observar en la Tabla 1 que los valores de viscosidad aumentan con la concentración de GNP a diferentes gradientes de velocidad, con valores de 81, 98 y 107 mPa·s para las suspensiones de 0,005; 0,1 y 0,2 % en peso a un gradiente de velocidad de 1000 s⁻¹, indicando que la estructura presenta más resistencia a fluir cuando se aplica el esfuerzo cortante o de cizalla

debido a un aumento de la masa de partículas presente que conllevan a un aumento de las fuerzas que se oponen al movimiento del fluido. En cambio, los valores de viscosidad disminuyen a medida que aumenta el gradiente de velocidad.

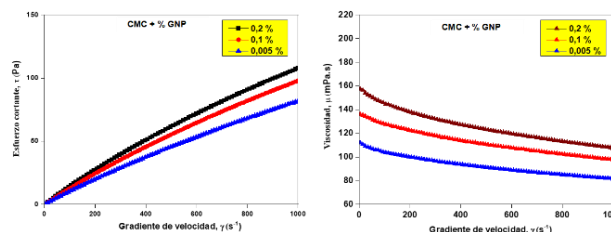


Figura 3. Curva de flujo y curva de viscosidad dinámica de la suspensión de CMC a diferentes concentraciones de GNP en el rango de concentraciones de 0,005-0,02 % en peso de GNP.

Tabla 1. Viscosidad de las suspensiones acuosas de CMC en presencia de GNP a diferentes concentraciones de (NP) para gradientes de velocidad de 500 y 1000 s⁻¹ y 25 °C.

Concentración suspensión CMC/GNP	Viscosidad dinámica (μ) (mPa·s)	
	$\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$
0,005	89	81
0,1	107	98
0,2	123	107

En la Tabla 2 se muestran los valores de k, n y del coeficiente de determinación, r², para las suspensiones estudiadas, según la ecuación (3) de ajuste:

$$\ln(\tau) = \ln(k) + n \ln(\dot{\gamma}) \quad (3)$$

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

Tabla 2. Parámetros reológicos del modelo de Ostwald de Waele, para las distintas concentraciones de las suspensiones de CMC/GNP (% en peso).

Concentración suspensión CMC/GNP	k	n	r ²
0,005	0,84	0,92	0,998
0,1	0,74	0,91	0,990
0,2	0,67	0,90	0,999

Por otro lado, se realizaron ensayos reológicos oscilatorios de barrido de esfuerzo y de frecuencia para evaluar los módulos elásticos (G') y viscoso (G''), así como determinar los valores de viscosidad compleja (η*).

En las Figura 4 se puede apreciar que predomina la componente viscosa sobre la elástica ($G'' > G'$). El valor de G'' está comprendido entre 0,005-10 Pa, mientras que el valor de G' está comprendido entre $3,5 \cdot 10^{-6}$ -1,2 Pa. Se puede observar que el módulo elástico aumenta con la concentración de nanopartículas. Esto indica que a medida que aumenta la concentración la energía potencial elástica que el material almacena durante la deformación es mayor. En cambio, el módulo viscoso varía poco con la concentración, indicando que la energía potencial elástica que el material disipa es menor a medida que la concentración aumenta.

Por tanto, se puede concluir que el contenido de nanopartículas en la suspensión sólo afecta a la componente elástica y no a la viscosa. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores con otros tipos de nanomateriales [1]. Además, la diferencia entre las componentes elástica y viscosa es menor en la suspensión al 0,2% de nanoplaquetas de grafeno, comparada con el resto de las concentraciones.

El módulo elástico y viscoso aumentan a medida que aumenta la frecuencia angular. Cuanto mayor es la concentración de nanopartículas, mayores serán estos módulos. El valor de viscosidad compleja η^* , aumenta a medida que aumenta la concentración de la suspensión y se mantiene prácticamente constante con la frecuencia.

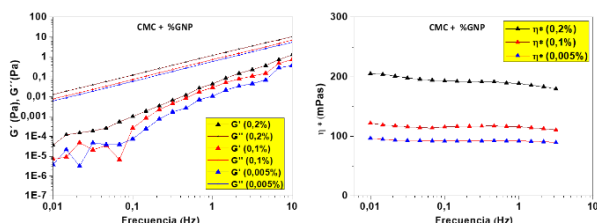


Figura 4. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') y viscosidad compleja dentro del intervalo de frecuencia, para las concentraciones de 0,2%; 0,1% y 0,005% de nanopartículas GNP.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, tanto en las curvas de flujo, como en los ensayos oscilatorios, permiten afirmar que las suspensiones estudiadas presentan un comportamiento pseudoplástico, propio de los fluidos no newtonianos y descritos por la Ley de potencia, con $n < 1$.

Los valores de viscosidad dinámica aumentan con la concentración de nanoplaquetas de grafeno y los valores obtenidos se encuentran en el rango 81-107 mPa·s para el rango de concentraciones entre 0,005 y 0,02% en peso y gradiente de velocidad $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$, mientras que los valores de viscosidad obtenidos para la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso, en ausencia de GNP al mismo valor de gradiente de velocidad de 1000 s^{-1} es de 116 mPa·s, indicando que la presencia de GNP produce una disminución de la viscosidad, mientras que el

incremento de la concentración de GNP aumenta la viscosidad. Los valores de viscosidad de las suspensiones estudiadas, en el rango de concentraciones 0,005-0,2% en peso de GNP, se encuentran entre 89-123 mPa·s y 81-107 mPa·s a $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. En todos los ensayos oscilatorios se muestra que prevalece la componente viscosa (G'') sobre la elástica (G'), por lo que el comportamiento viscoelástico está dominado por la componente viscosa.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecer a la UEM por hacer factible que este trabajo de investigación se llevara a cabo mediante la financiación del proyecto interno 2016/UEM17.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Díaz-Alejo Campos, A. Cerpa, M. L. Rodríguez, J. L. Valverde. Estudio reológico de carboximetilcelulosa en presencia de nanomateriales. *Material-ES*. 2 (2) 2018 pp. 22-25.
- [2] Z.-M. Huang, X.-Y. Liu, W.-G. Wu, Y.-Q. Li, and H. Wang, "Highly elastic and conductive graphene/carboxymethylcellulose aerogels for flexible strain-sensing materials," *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 20, pp. 12540-12552, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1374-1.
- [3] C. Wan and J. Li, "Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding," *Carbohydr Polym*, vol. 150, pp. 172-9, Oct 5 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.051.
- [4] S. T. Nguyen, H. T. Nguyen, A. Rinaldi, N. P. V. Nguyen, Z. Fan, and H. M. Duong, "Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 414, pp. 352-358, 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.08.048.
- [5] C. Wu, X. Huang, X. Wu, R. Qian, and P. Jiang, "Mechanically flexible and multifunctional polymer-based graphene foams for elastic conductors and oil-water separators," *Adv Mater*, vol. 25, no. 39, pp. 5658-62, Oct 18, 2013, doi: 10.1002/adma.201302406.
- [6] PremierHerald, "Global Carboxymethyl Cellulose (CMC) Production Market Share, Revenue, and Average Price by Manufacturers Shared in a Latest Research Report | Premier Herald," ed, 2019.
- [7] Q. Lin, M. Gao, J. Chang, and H. Ma, "Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyldiallylammonium chloride for cationic and anionic dyes," *Carbohydr Polym*, vol. 151, pp. 283-294, Oct 20 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.064.
- [8] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, L. Sun, and Z. Guo, "Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, no. 18, pp. 1951-1959, 2011, doi: 10.1002/macp.201100263.
- [9] F. D. Giudice and A. Q. Shen, "Shear rheology of graphene oxide dispersions Shear rheology of graphene oxide dispersions," no. May, 2017, doi: 10.1016/j.coche.2017.04.003.