

# Evaluación de la Viscosidad de Corte de Soluciones de Viscosa a través del Viscosímetro Capilar Gravitatorio

Diana B. Lanieri<sup>1</sup>, Graciela V. Olmos<sup>1</sup>, Mirtha G. Maximino<sup>1</sup>, Julio A. Deiber<sup>2\*</sup>

1: Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

2: Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, Universidad Nacional del Litoral, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Santa Fe, Argentina.

\* [treoflu@santafe-conicet.gov.ar](mailto:treoflu@santafe-conicet.gov.ar)

## Resumen

La celulosa es el biopolímero más abundante de la naturaleza. Los productos de celulosa regenerada, fibras (rayón), films, membranas y esponjas, constituyen el segmento principal en volumen del procesamiento de celulosa. Este biopolímero es difícil de procesar debido a su estructura supramolecular que lo hace insoluble en la mayoría de los solventes comunes. El proceso de Viscosa continúa siendo el método de disolución de celulosa que predomina industrialmente. En este trabajo se presenta una metodología reológica-reométrica para evaluar la viscosidad de corte de la Viscosa a través del viscosímetro capilar gravitatorio, en un rango práctico de velocidades de corte. Se generan criterios reológicos para caracterizar Viscosas que se obtienen mediante diferentes metodologías de preparación, utilizando pulpa para disolver de eucalipto con y sin tratamiento enzimático. Se analizan los resultados con modelos reológicos y se proponen parámetros reométricos de caracterización que son relevantes para el adecuado procesamiento posterior de la Viscosa.

**Palabras Clave:** Celulosa, Viscosa, Viscosidad de corte, Viscosimetría capilar gravitatoria.

**Sesión:** Polímeros a partir de recursos naturales/renovables.

## 1 INTRODUCCIÓN

Aunque la producción de celulosa se centra principalmente en la industria de pulpa y papel, la fabricación de derivados de celulosa y celulosa regenerada es también importante, teniendo múltiples aplicaciones debido en parte a la biocompatibilidad que presenta este polímero natural. No obstante la celulosa es difícil de procesar debido a su estructura supramolecular que la hace insoluble en la mayoría de los solventes comunes. Uno de los procedimientos más utilizados para disolver la celulosa es el proceso de Viscosa (Bywater, 2011), el cual consiste en tratar la pulpa celulósica con sulfuro de carbono para obtener un producto intermediario metaestable, el xantato de celulosa, soluble en NaOH diluido formando así la Viscosa. Los productos moldeados se logran cuando se desprende el sustituyente y se regenera celulosa de alta pureza.

La evaluación de la viscosidad de esta solución polimérica es importante para su adecuado procesamiento posterior. En este trabajo se presenta una metodología para evaluar la viscosidad de corte de la Viscosa a través del viscosímetro capilar gravitatorio. Se analizan tres Viscosas que se obtuvieron mediante diferentes metodologías de preparación, utilizando pulpa para disolver de eucalipto con y sin tratamiento enzimático. Este tratamiento ofrece la posibilidad de disminuir el grado de polimerización, además de incrementar la reactividad de la pulpa celulósica, lo que permite reducir la cantidad de S<sub>2</sub>C utilizada en la preparación

de Viscosa. Se analizan los resultados reométricos con modelos reológicos simples y se proponen parámetros reométricos de caracterización que correlacionan con el grado de polimerización DP de la cadena de celulosa.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materia prima.

Se trabajó con pulpa para disolver de eucalipto (Solucell®). Para su caracterización se determinó el contenido de alfa celulosa (Norma TAPPI T203 cm-99), la viscosidad intrínseca en cuprietilendiamina y el DP promedio viscosimétrico usando la viscosidad intrínseca  $[\eta]_0$  (Marx-Figini, 1987). Para disminuir el DP de la pulpa, se realizó un tratamiento con la enzima Maximize (endoglucanasa monocomponente) al 9% (9 ml de enzima por cada 100 g de pulpa seca) a 45 °C en buffer fosfato pH 6 y consistencia de pulpa de 5% p/p. La duración del tratamiento fue de tres horas y finalmente la enzima fue desactivada. La pulpa tratada se almacenó a baja temperatura. Para caracterizar esta pulpa se determinó nuevamente el DP para comprobar el efecto de la enzima en la disminución de esta propiedad.

### 2.2 Preparación y Caracterización de Viscosa.

La pulpa se trató con NaOH 18% p/v para obtener alcali-celulosa. La pulpa hinchada se prensó para

eliminar el exceso de álcali y se sometió a un proceso de envejecimiento para disminuir y controlar el DP. El reactivo de esterificación  $S_2C$  se agregó en un 25% con respecto a la cantidad de celulosa en álcali-celulosa. El xantato de celulosa formado se disolvió en NaOH 6% p/v para obtener la Viscosa. El cambio químico más importante de este derivado es la regeneración espontánea de la celulosa, la cual se favorece a temperaturas relativamente altas (proceso denominado maduración). Para retrasar este proceso, las Viscosas se conservan a bajas temperaturas (alrededor de 4 °C) disminuyendo así la velocidad de regeneración de la celulosa en la solución. Esto facilita su utilización en la obtención de productos regenerados. Mediante este proceso, aquí se prepararon tres Viscosas con las siguientes características: **V1** (incluye tratamiento enzimático y se elimina la etapa de envejecimiento), **V2** (no incluye el tratamiento enzimático e incluye envejecimiento) y **V3** (incluye el tratamiento enzimático y envejecimiento). La calidad de las Viscosas a partir de las distintas pulpas se evaluó mediante las siguientes técnicas analíticas convencionales: contenido de celulosa en Viscosa, grado de sustitución DS, viscosidad intrínseca de celulosa regenerada y su DP. Es relevante indicar que los productos de celulosa regenerada se obtienen a partir de pulpas especiales denominadas “pulpas para disolver”. Uno de los requerimientos importantes en la preparación de Viscosa, es que estas pulpas posean elevada pureza. La pulpa de eucalipto presenta un 95% de  $\alpha$ -celulosa y  $[\eta]_o = 428$  ml/g que corresponde a DP=993.

### 2.3 Viscosidad de Corte de la Viscosa. Viscosimetría Capilar Gravitatoria.

Los resultados experimentales sugieren el siguiente marco de trabajo reométrico para el estudio reológico de las Viscosas. Al presente es conocido que se requieren al menos cuatro parámetros para predecir la forma genérica de la viscosidad de corte  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$  en función de la velocidad de corte  $\dot{\gamma}$  de fluidos que presentan un comportamiento pseudoplástico (Barnes et al., 1991).  $\tau$  es la tensión de corte del fluido. En este sentido, la ecuación de Cross tiene la siguiente expresión  $(\eta_o - \eta) / (\eta - \eta_\infty) = (K\dot{\gamma})^m$  donde  $\eta_o$  y  $\eta_\infty$  son las viscosidades de corte nula e infinita, respectivamente y  $K$  es un tiempo de relajamiento característico de la macromolécula en solución semidiluida. Para el caso particular en que  $\eta \ll \eta_o$ , se obtiene el modelo de Sisko con  $m = 1 - n$ . Para  $n = 0$  el resultado es el modelo de Bingham donde  $\eta = \eta_p + \tau_y / \dot{\gamma}$ , siendo  $\eta_p = \eta_\infty$  la viscosidad plástica y  $\tau_y = \eta_o / K$  la tensión-umbral de corte. La viscosidad de corte resultante tiene en este caso un comportamiento pseudoplástico extremo, indicando la existencia de una microestructura discreta del tipo

“suspensión” diferente a la que se encuentra en la mayoría de las soluciones macromoleculares. En general se requiere investigar este modelo a valores bajos de  $\dot{\gamma}$  para poder describir cualitativamente el cambio ideal de  $\tau < \tau_y$  (sin flujo) a  $\tau > \tau_y$  (con flujo).

Para ello se construyó un viscosímetro capilar gravitatorio (Osorio y Deiber, 1986, Berli y Deiber, 2004) donde el capilar tiene 0.118 cm de radio y 6.900 cm de longitud. La temperatura del refrigerante se fija en 20 °C.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El tratamiento enzimático redujo la  $[\eta]_o$  y por ende el DP de la pulpa, siendo los valores 322 ml/g y 766, respectivamente. Las características de las Viscosas se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las Viscosas preparadas.

	Celulosa (%)	DS	$[\eta]_o$ (ml/g)	DP
<b>V1</b>	5,4	0.45	238	566
<b>V2</b>	5,4	0.49	179	427
<b>V3</b>	5,5	0.46	159	379

La Figura 1 muestra la respuesta  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  para las tres Viscosas estudiadas. El ajuste de estos datos experimentales con  $\eta = \eta_p + \tau_y / \dot{\gamma}$  genera un coeficiente de correlación  $r^2 > 0.9999$ , lo cual indica que para valores bajos de  $\dot{\gamma}$  las Viscosas responden al modelo de Bingham (la asíntota  $\eta_p$  se logra para  $\dot{\gamma} < 30$  s<sup>-1</sup>) indicando la consistencia entre modelo y experimentos. Como el modelo de Bingham representa muy bien suspensiones relativamente concentradas se puede inferir que la disolución de la cadena de celulosa podría presentar una estructura relativamente abierta y muy hidratada debido a los grupos  $-S^-$  con contra iones  $Na^+$  sumando a ello el agua ligada vía enlaces del tipo puente-hidrógeno. La Tabla 2 muestra resultados numéricos de los parámetros reológicos  $\eta_p$  y  $\tau_y$  y de DP. La correlación entre estos resultados preliminares indica consistentemente que  $\eta_p$  aumenta con el DP. Estos resultados sugieren el uso de modelos reológicos donde los fenómenos electrocinéticos de la microestructura pueden ser relevante en las diferentes formulaciones de Viscosas, las cuales requieren ser caracterizadas reológicamente para ser luego usadas en diferentes tipos de procesamiento.

Tabla 2. Evaluación de parámetros reológicos.

	$\eta_p$	$\tau_y$	$[\eta]_o$	DP
	mPa s	mPa	ml/g	
<b>V1</b>	2949	1860	238	566
<b>V2</b>	889	1627	179	427
<b>V3</b>	618	1649	159	379

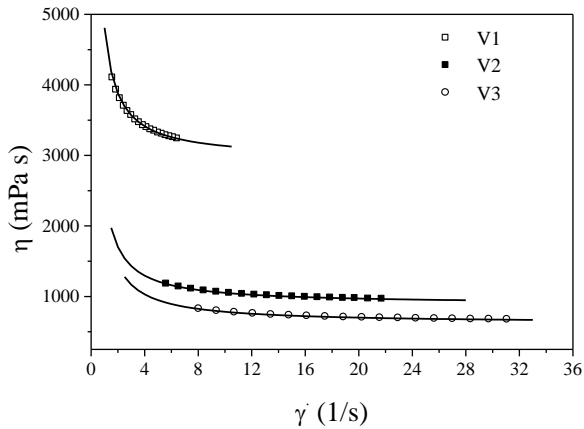


Figura 1. Viscosidad de corte en función de la velocidad de corte. Las líneas continuas son los ajustes del modelo de Bingham de los datos experimentales (símbolos).

Teniendo en cuenta los métodos de preparación de las muestras **V1**, **V2** y **V3** y los valores reportados en la Tabla 2 se infiere que la reología de las Viscosas es más sensible a la etapa de envejecimiento que al tratamiento enzimático usado.

#### 4 CONCLUSIONES

Partiendo de estudios reométricos se concluye que las formulaciones de Viscosas **V1**, **V2** y **V3** presentan cadenas de celulosa con una conformación compleja, donde podrían ser relevantes los valores de la carga eléctrica efectiva y la hidratación promedio de cadena, los cuales a su vez dependen de los valores de DS y DP. El tratamiento enzimático de la celulosa usado tuvo un efecto suave en el DP mientras que el proceso de envejecimiento fue un factor de control relevante en la producción de las Viscosas estudiadas.

#### 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la ayuda financiera recibida de la UNL, Santa Fe, Argentina (CAI+D 2009).

#### 6 REFERENCIAS

BARNES, H. A., HUTTON, J. F. & WALTERS, K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, New York, 1991.

BYWATER, N., The global viscose fibre industry in the 21<sup>st</sup> century - the first 10 year, *Lenzinger Berichte*, 89, pp. 22-29, 2011.

MARX-FIGINI, M., The acid-catalized degradation of cellulose linters in distinct ranges of degree of polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 33, pp. 2097-2105, 1987.

OSORIO, R. A. & DEIBER, J. A., Medición de la Viscosidad Aparente Mediante un Flujo Capilar, Gravitatorio y Cuasiestacionario, *Boletín de la Asociación Argentina de Reología*, IV, pp. 16-25, 1986.

BERLI, C. L. A. & DEIBER, J. A., Theoretical Analysis of the Gravity Driven Capillary Viscometers, *Review of Scientific Instruments*, 75, pp. 976-982, 2004.