

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



ESTUDIO DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR DE POLÍMEROS
DERIVADOS DE LA CELULOSA MEDIANTE
VISCOSIMETRÍA Y SIMULACIÓN MOLECULAR

Tesis presentada al

POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

por

GABRIELA ESCOBAR VÁSQUEZ

asesorado por

DR. ANTONIO MARTÍNEZ RICHA (DQ-UG)

DR. ALEJANDRO GIL VILLEGAS MONTIEL (DIF-UG)

Guanajuato, Gto. - 2025

Esta tesis se la dedico a mi madre Gabriela Vázquez Cadena,
a mi esposo Juan Pablo Torres e Hijo Miguel Torres,
†Juan y †Valentin

RESUMEN

Esta tesis presenta un estudio integral del comportamiento reológico de derivados de la celulosa, mediante una combinación de enfoques teóricos, experimentales y de simulación computacional.

En la parte de simulación computacional, se implementó un modelo de grano grueso basado en esferocilindros duros con potencial de pozo cuadrado (HSCSW), utilizando el algoritmo de Monte Carlo en el ensamble canónico. A partir de datos experimentales [Martínez-Richa, \(2012\)](#), se calcularon parámetros geométricos y termodinámicos, como la densidad reducida, la temperatura reducida y el parámetro de orden nemático (S). Se observó una correlación directa entre la viscosidad intrínseca y el grado de ordenamiento molecular, especialmente a temperaturas elevadas, lo que indica una mayor flexibilidad de las cadenas poliméricas. Este análisis se realizó para la O-(2-hidroxietil) celulosa (HEC), utilizando tres modelos teóricos (Onsager, Simha y Kuhn-Kuhn), donde el sistema tiene condiciones neutras, pH 4.5 y temperaturas de 25°C y 40°C, ver capítulo 6.

A partir de los buenos resultados que se obtuvieron de la simulación computacional de la HEC, se realizan experimentos para determinar la viscosidad intrínseca de otro derivado de la celulosa: la Carboximetilcelulosa (CMC). Los resultados de mediciones viscosimétricas de tres muestras de CMC en disoluciones acuosas a diferentes temperaturas y pHs.

Desde el punto de vista teórico, se revisaron los fundamentos de la reología, la viscosidad intrínseca y su relación con el peso molecular, utilizando modelos clásicos como los de Huggins, Kraemer, Martin, Maron-Reznik, Schulz-Blaschke, Arrhenius-Rother-Hoffmann y Fuoss-Strauss. Se aplicó la ecuación de Mark-Houwink para establecer la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular, y se exploraron modelos para polímeros rígidos y cristales líquidos.

En la parte experimental, se caracterizaron tres tipos de CMC (ultra baja, baja y ultra alta viscosidad) mediante espectroscopía RMN CP/MAS ^{13}C , calorimetría diferencial de barrido (DSC) y viscosimetría capilar. Se determinaron parámetros como la viscosidad intrínseca, energía de activación, factor de frecuencia, radio de giro y razón de aspecto (L/σ), observando cómo estos varían con el pH, la temperatura y la adición de etilenglicol. Los resultados mostraron que la viscosidad disminuye con el aumento de temperatura y aumenta con la concentración y el peso molecular, confirmando el comportamiento viscoelástico no newtoniano de la CMC.

La metodología desarrollada permite una caracterización avanzada de derivados de la celulosa, con aplicaciones potenciales en la industria alimentaria, farmacéuti-

ca y cosmética. Además, se propone extender el enfoque a otros derivados como la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, incorporando efectos de carga eléctrica mediante modelos con interacción de tipo Yukawa.

AGRADECIMIENTOS

Carl Sagan *"Si tenemos en cuenta el número casi infinito de posibilidades y caminos que conducen a nacer a una sola persona, debes estar agradecida de ser tú misma este preciso instante. Piensa en el enorme número de posibles universos alternativos en los que, por ejemplo, tus tatara-tatara-abuelos nunca se encontraron y tú nunca llegaste a existir. Tienes el placer de vivir en un planeta en el que has evolucionado para respirar el aire, beber el agua y adorar el calor de la estrella más cercana. Estás conectada con todas las generaciones y los seres vivos de este mundo a través del ADN. También con el universo, porque cada célula de tu cuerpo fue creada en los corazones de las estrellas"*.

Agradezco a mi esposo e hijo por su paciencia y apoyo. Un agradecimiento muy especial a mis supervisores, el Dr. Antonio Martínez Rcha y el Dr. Alejandro Gil Villegas Montiel, por su ayuda, orientación y supervisión de este trabajo.

Agradezco al Dr. Jorge Delgado por sus aportaciones y consejos en los diferentes avances de tesis. También agradezco al Dr. Marco Antonio García Revilla, profesor de Departamento de Química, actualmente encargado del Laboratorio de supercómputo. También agradezco a los sinodales que evaluaron esta tesis, Dr. Marco Antonio García Revilla, Dr. J. Oscar C. Jiménez Halla, Dr. Ricardo Vera Graziano, Dr. José Jorge Delgado García, Dr. Alejandro Martínez Bórquez y Dra. Mónica Trejo Durán. Y por ultimo, agradezco a la Universidad de Guanajuato y a todas aquellas personas que de una forma u otra forma influyeron en este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Contribución original de esta tesis	2
1.2	Objetivo general	3
1.3	Objetivos particulares	3
1.4	Hipótesis	3
2	ANTECEDENTES	5
2.1	Reología	5
2.1.1	Objetivos de la reología.	9
2.1.2	Tipo de fluidos	10
2.1.3	Los polímeros no son fluidos newtonianos.	18
2.2	Viscosidad	19
2.3	Masa Molar o Peso Molar	20
2.3.1	Tipos de viscosímetros	21
2.4	Polímeros	27
2.4.1	Conceptos básicos de los polímeros	28
2.4.2	Clasificación de los polímeros	29
2.5	Propiedades de la Celulosa y sus derivados	36
2.5.1	Éteres (derivados de celulosa)	45
2.5.2	Agua (H ₂ O)	49
2.5.3	Conclusión del capítulo	51
3	TEORÍA	53
3.1	Viscosidad Intrínseca	53
3.2	El peso molecular y su relación con la viscosidad intrínseca	57
3.2.1	Modelos para polímeros biológicos o cadenas inflexibles y cristales líquidos	62
3.2.2	Conclusión del capítulo	66
4	PARTE EXPERIMENTAL, MATERIALES Y MÉTODO	69
4.1	Reactivos y Materiales	69
4.2	Metodología	71
4.2.1	Conclusión del capítulo	74
5	SIMULACIÓN COMPUTACIONAL	77
5.1	Elección del Modelo	78
5.2	El potencial interatómico	81
5.2.1	La forma del potencial	82
5.2.2	Algoritmo	82
5.3	Método Monte Carlo	86

5.3.1	Conclusión del capítulo	89
6	RESULTADOS DE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL	91
6.1	Herramientas para la simulación computacional	91
6.1.1	Infraestructura	91
6.2	Resultados de la simulación MC de la O-(2-hidroxietil) celulosa	92
6.2.1	Conclusión del capítulo	98
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL	105
7.1	Caracterización de la carboximetilcelulosa	105
7.1.1	Espectroscopía RMN	105
7.1.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	105
7.1.3	Análisis de resultados viscosimétricos	110
7.1.4	Conclusión del capítulo	145
8	CONCLUSIONES	147
i	APÉNDICE	149
A	LEY DE POISEUILLE	151
ii	APÉNDICE	157
	BIBLIOGRAFÍA	223

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Resultados de Hooke.	5
Figura 2	Experimento de Newton.	6
Figura 3	Modelo de Maxwell.	9
Figura 4	Clasificación de los fluidos	11
Figura 5	Fluidez y viscosidad	12
Figura 6	Tipos de Fluidos	13
Figura 7	Unidad monomérica.	19
Figura 8	Viscosímetros Capilares	22
Figura 9	Viscosímetro de Cannon-Fenske	22
Figura 10	Viscosímetro de orificio o de copa	24
Figura 11	Viscosímetro de pistón o de extrusión	24
Figura 12	Viscosímetros de cuerpo móvil	25
Figura 13	Viscosímetros de cilindros concéntricos	26
Figura 14	Viscosímetros de placas paralelas	26
Figura 15	Viscosímetros de cono-placa	27
Figura 16	Unidad monomérica.	29
Figura 17	Nomenclatura para polímeros.	30
Figura 18	Estructura del polímero.	32
Figura 19	Unidad monomérica.	34
Figura 20	Mapa conceptual de los diferentes tipos de biopolímeros	36
Figura 21	Estructura molecular de la celulosa	38
Figura 22	Estructura molecular de la celulosa	39
Figura 23	Figuras de los probables estados de disolución de la celulosa	40
Figura 24	Derivados de la celulosa	41
Figura 26	Estructura molecular de la Hidroxietilcelulosa	47
Figura 27	Estructura molecular de la Carboximetilcelulosa	48
Figura 28	Estructura molecular de la agua	49
Figura 29	Estructura molecular de la agua	50
Figura 30	Viscosidad intrínseca	55
Figura 31	Formas de macromoléculas.	64
Figura 32	Representación de los cristales líquidos	65
Figura 33	Modelo de esferocilindro	66
Figura 34	Reactivos de CMC.	69
Figura 35	Solventes de diferentes pHs.	70
Figura 36		71

Figura 37	Instrumentos y aparatos utilizados en las mediciones experimentales para determinar la viscosidad	72
Figura 38	Fotografías de como se monto y diseño el experimento para medir la viscosidad de la CMC a diferentes pHs y temperaturas.	73
Figura 39	Muestras de diferentes concentraciones.	73
Figura 40	Etileglicol.	75
Figura 41	Elementos simulación computacional.	83
Figura 42	Celdas de simulación.	85
Figura 43	Celdas de simulación.	86
Figura 44	Equipo de supercómputo.	91
Figura 45	Softwares utilizados para la simulación computacional.	92
Figura 46	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función de la longitud del esferocilindro duro L	95
Figura 47	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del diámetro del esferocilindro duro σ para las 13 muestras de HEC. En este caso se observa una dependencia con la temperatura y diámetro de la partícula	96
Figura 48	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del peso molecular M_w .	97
Figura 49	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función de la razón de aspecto L^*	98
Figura 50	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del parámetro de orden S	99
Figura 51	Espectros RMN de las tres muestras de carboximetildelulosa	106
Figura 52	Resonancia magnética nuclear de la CMC	107
Figura 53	Termograma de CMC	109
Figura 54	Viscosidades relativa a pH 4 y pH 4 + 10 % Etilenglicol.	111
Figura 55	Viscosidades relativa a pH 5 y pH 5 + 10 % Etilenglicol.	113
Figura 56	Viscosidad intrínsecas para diferentes métodos a pH 4 de UBV.	115
Figura 57	Viscosidad intrínsecas para diferentes métodos a pH 4 de BV.	116
Figura 58	Viscosidad intrínsecas para diferentes métodos a pH 4 de UAV.	117
Figura 59	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH4 + 10 % Etilenglicol de UBV.	119
Figura 60	Viscosidades intrínsecas para diferentes autores a pH4 + 10 % Etilenglicol de BV.	120
Figura 61	Viscosidades intrínsecas para diferentes autores a pH4 + 10 % Etilenglicol de UAV.	121
Figura 62	Geométrica de CMC: UBV, BV y UAV	124
Figura 63	Geométrica de CMC-UBV a diferentes pH's	128
Figura 64	Geométrica de CMC-BV a diferentes pH's	129
Figura 65	Geométrica de CMC-UAV a diferentes pH's	130

Figura 66	Geométrica de CMC: UBV, BV y UAV a pH 4 y pH 4 + 10 % de etilenglicol	131
Figura 67	Energía de activación, E_a , CMC-UBV a diferentes pH's	132
Figura 68	Energía de activación, E_a , CMC-BV a diferentes pH's	133
Figura 69	Energía de activación, E_a , CMC-UAV a diferentes pH's	134
Figura 70	Energía de activación, E_a , CMC-UBV+10 % Etilenglicol a diferentes pH's	135
Figura 71	Energía de activación, E_a , CMC-BV+10 % Etilenglicol a diferentes pH's	136
Figura 72	Energía de activación, E_a , CMC-UAV+10 % Etilenglicol a diferentes pH's	137
Figura 73	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ de diferentes autores, como función de la longitud del esferocilindro duro L de CMC: Ultra baja viscosidad (UBV), Baja viscosidad (BV) y Ultra alta viscosidad (UAV). Además, diferentes temperaturas a pH4 y pH4 + %10 etilenglicol.	138
Figura 74	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ de diferentes autores, como función del diámetro del esferocilindro duro σ de CMC: Ultra baja viscosidad (UBV), Baja viscosidad (BV) y Ultra alta viscosidad (UAV). Además, diferentes temperaturas a pH4 y pH4 + %10 etilenglicol.	139
Figura 75	Viscosidad intrínseca $\ln[\eta]$ de diferentes autores, como función del peso molecular $\ln M_w$ de CMC: Ultra baja viscosidad (UBV), Baja viscosidad (BV) y Ultra alta viscosidad (UAV). Además, diferentes temperaturas a pH4 y pH4 + %10 etilenglicol.	141
Figura 76	comparación de dos formulas para obtener un solvente de pH 11.	144
Figura 77	Fluido circulando por un tubo uniforme de radio r	151
Figura 78	Perfil de velocidades del fluido	152
Figura 81	Viscosidades relativa a pH 7 y pH 7 + 10 % Etilenglicol.	159
Figura 82	Viscosidades relativa a pH 10 y pH 10 + 10 % Etilenglicol.	160
Figura 83	Viscosidades relativa a pH 11 y pH 11 + 10 % Etilenglicol.	161
Figura 84	Viscosidades relativa a pH 12 y pH 12 + 10 % Etilenglicol.	162
Figura 85	Viscosidades relativa a pH 14 y pH 14 + 10 % Etilenglicol.	163
Figura 86	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 (UBV).	169
Figura 87	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 (UBV).	170
Figura 88	Viscosidades intrínsecas por diferentes métodos a pH10 (UBV).	172
Figura 89	Viscosidades intrínsecas por diferentes métodos a pH11 (UBV).	173
Figura 90	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 (UBV).	175

Figura 91	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 (UBV).	176
Figura 92	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 (BV).	178
Figura 93	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 (BV).	179
Figura 95	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 (BV).	182
Figura 96	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 (BV).	184
Figura 97	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 (BV).	185
Figura 98	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 (UAV).	187
Figura 99	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 (UAV).	188
Figura 100	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 (UAV).	190
Figura 101	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 (UAV).	191
Figura 102	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 (UAV).	193
Figura 103	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 (UAV).	194
Figura 104	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol (UBV)	196
Figura 105	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 + 10 % de etilenglicol (UBV)	197
Figura 106	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol (UBV)	199
Figura 107	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 + 10 % de etilenglicol (UBV).	200
Figura 108	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol (UBV)	202
Figura 109	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 + 10 % de etilenglicol	203
Figura 110	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol (BV)	205
Figura 111	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 + 10 % de etilenglicol (BV)	206
Figura 112	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol (BV).	208
Figura 113	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 + 10 % de etilenglicol (BV).	209
Figura 114	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol (BV).	211
Figura 116	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol (UAV).	214
Figura 117	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 + 10 % de etilenglicol (UAV).	215
Figura 118	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol (UAV).	217

Figura 119	Viscosidades intrínsecas para diferentes autores a pH11 + 10 % de etilenglicol (UAV). 218
Figura 120	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol (UAV). 220
Figura 121	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 + 10 % de etilenglicol (UAV). 221

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Métodos de determinación del peso molecular medio de polímeros 20
Tabla 2	tipos de bio-polímeros, sus fuentes y usos. 37
Tabla 3	Estructura química de los derivados de celulosa. 42
Tabla 5	Solventes a utilizar 70
Tabla 6	Mediciones del buffer pH 4 a diferentes temperaturas. 74
Tabla 7	Mediciones de 40 mg CMC+buffer pH 4 a diferentes temperaturas. 74
Tabla 8	Parámetros de muestras HEC a temperatura de 25°C. 97
Tabla 9	Parámetros de muestras HEC a temperatura de 40°C. 100
Tabla 10	Parámetros de muestras HEC a temperatura de 25°C. 100
Tabla 11	Parámetros de muestras HEC a temperatura de 40°C. 101
Tabla 12	Parámetros de simulación MC de muestras HEC a temperatura de 25°C. 101
Tabla 13	Parámetros de simulación MC de muestras HEC a temperatura de 40°C. 102
Tabla 14	Conformaciones estructurales de las 13 muestras de HEC a 25°C 103
Tabla 15	Conformaciones estructurales de las 13 muestras de HEC a 40°C 104
Tabla 16	Asignación de los corrimientos químicos en el espectro del CMC. 107
Tabla 17	Termogramas de las tres muestras de CMC 109
Tabla 18	Viscosidades relativa a pH 4 y pH 4 + 10 % Etilenglicol. 112
Tabla 19	Viscosidades relativa a pH 5 y pH 5 + 10 % Etilenglicol. 114
Tabla 20	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH 4 de UBV, BV y UAV. 118
Tabla 21	Viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH 4 de UAV 122

Tabla 22	Viscosidades intrínsecas a pH4 + 10 % Etilenglicol de UBV, BV y UAV. 123
Tabla 23	Viscosidades intrínsecas a pH4 + 10 % Etilenglicol de UAV. 124
Tabla 24	Parámetros fisicoquímicos de la CMC ultra baja viscosidad a pH 4. 125
Tabla 25	Parámetros fisicoquímicos de la CMC baja viscosidad a pH 4. 126
Tabla 26	Parámetros fisicoquímicos de la CMC ultra alta viscosidad a pH 4. 127
Tabla 27	Parámetros fisicoquímicos de la CMC ultra baja viscosidad. 128
Tabla 28	Parámetros fisicoquímicos de la CMC baja viscosidad. 129
Tabla 29	Parámetros fisicoquímicos de la CMC Ultra alta viscosidad. 130
Tabla 30	Parámetros fisicoquímicos de la CMC Ultra alta viscosidad. 131
Tabla 31	Valores de la energía de activación para la CMC-UBV. 132
Tabla 32	Valores de la energía de activación para la CMC-BV. 133
Tabla 33	Valores de la energía de activación para la CMC-UAV. 134
Tabla 34	Valores de la energía de activación para la CMC-UBV+10 % Etilenglicol. 135
Tabla 35	Valores de la energía de activación para la CMC-BV+10 % Etilenglicol. 136
Tabla 36	Valores de la energía de activación para la CMC-UAV+10 % Etilenglicol. 137
Tabla 37	Parámetros fisicoquímicos de la CMC ultra baja viscosidad a pH4 y pH4 + 10 % etilenglicol. 142
Tabla 38	Parámetros fisicoquímicos de la CMC ultra baja viscosidad a pH4 y pH4 + 10 % etilenglicol. 143
Tabla 39	Viscosidades relativa determinadas de forma experimental con pH 7 y pH 7+10 % Etilenglicol 164
Tabla 40	Viscosidades relativa determinadas de forma experimental con pH 10 y pH 10+10 % Etilenglicol 165
Tabla 41	Viscosidades relativa determinadas de forma experimental con pH 11 y pH 11+10 % Etilenglicol 166
Tabla 42	Viscosidades relativa determinadas de forma experimental con pH 12 y pH 12+10 % Etilenglicol 167
Tabla 43	Viscosidades relativa determinadas de forma experimental pH 14 y pH 14+10 % Etilenglicol 168
Tabla 44	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH5 y pH7. 171
Tabla 45	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH10 y pH11. 174

Tabla 46	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH12 y pH14. 177
Tabla 47	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH5 y pH7. 180
Tabla 48	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH10 y pH11. 183
Tabla 49	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH12 y pH14. 186
Tabla 50	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH 5 y pH 7. 189
Tabla 51	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH10 y pH11. 192
Tabla 52	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH12 y pH14. 195
Tabla 53	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol y pH7 + 10 % de etilenglicol. 198
Tabla 54	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol y pH11 + 10 % de etilenglicol. 201
Tabla 55	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos. 204
Tabla 56	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol y pH7 + 10 % de etilenglicol. 207
Tabla 57	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol y pH11 + 10 % de etilenglicol. 210
Tabla 58	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol y pH14 + 10 % de etilenglicol. 213
Tabla 59	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol y pH7 + 10 % de etilenglicol. 216
Tabla 60	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol y pH11 + 10 % de etilenglicol. 219

Tabla 61	Viscosidades intrínsecas determinadas mediante diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol y pH14 + 10 % de etilenglicol. 222
----------	--

INTRODUCCIÓN

La reología, como disciplina que estudia la deformación y el flujo de la materia bajo la acción de fuerzas externas, ha evolucionado desde los postulados clásicos de Hooke y Newton hasta convertirse en una herramienta fundamental para la caracterización de materiales complejos. En particular, los polímeros, por su naturaleza macromolecular, presentan comportamientos que no pueden ser descritos adecuadamente por modelos puramente elásticos o viscosos. Esta tesis doctoral se centra en el estudio reológico de la celulosa y sus derivados, que son polímeros con una amplia gama de aplicaciones en la industria alimentaria y papelera, así como en la fabricación de detergentes, adhesivos, plásticos, cosméticos, pinturas, etc. Su uso en procesos industriales se da principalmente en soluciones acuosas, formando un sistema coloidal protector con propiedades estabilizadoras; también se utiliza como espesante y aglutinante.

La reología de polímeros naturales, como la celulosa y sus derivados, han sido objeto de estudio por su versatilidad, biodegradabilidad y capacidad de formar soluciones viscosas. Sin embargo, su comportamiento reológico presenta retos específicos debido a su heterogeneidad estructural, sensibilidad a las condiciones del medio y la presencia de interacciones intra e intermoleculares. La literatura reciente ha abordado el uso de modelos viscoelásticos lineales y no lineales, así como simulaciones moleculares para describir el comportamiento de estos sistemas. A pesar de estos avances, persiste la necesidad de establecer correlaciones cuantitativas entre propiedades macroscópicas como la viscosidad y parámetros estructurales como el peso molecular, la longitud de cadena y el grado de sustitución.

La CMC es un polímero aniónico soluble en agua, ampliamente utilizado como agente espesante, estabilizador, emulsionante y controlador de liberación en formulaciones farmacéuticas, cosméticas y alimentarias. Su comportamiento reológico depende de múltiples factores, entre ellos, el peso molecular, el grado de sustitución, la temperatura, el pH y la concentración. Comprender cómo estas variables afectan sus propiedades mecánicas y estructurales es esencial para optimizar su uso en aplicaciones específicas y para el diseño racional de nuevos materiales funcionales.

El polímero de celulosa O-(2-hidroxietil)celulosa (HEC) es un éter de celulosa biodegradable, no iónico y soluble en agua, con propiedades reológicas y antibacterianas únicas. Se utiliza ampliamente en aplicaciones farmacéuticas; puede emplearse para la administración dirigida de fármacos [Mianehrow, H., et. al. 2015](#).

A lo largo de los años, se han utilizado diversas estrategias de modelado de la conformación de polímeros como modelos primitivos, que pueden clasificarse en cinco grupos principales [Harding, S.E., 1995](#): (i) elipsoides de revolución, (ii) elipsoides triaxiales generales, (iii) modelo de esferas, (iv) análisis estructural general y (v) análisis de flexibilidad. A partir de mapas de energía conformacional para la celulosa y sus derivados, se ha observado que estas sustancias se comportan como estructuras rígidas extendidas [Brant, D.A., and Christ, M.D., 1990](#). En este trabajo, utilizamos un modelo de esferocilindros rígidos (en inglés Hard spherocylinders, HSC) que interactúan mediante un potencial de pozo cuadrado (HSCSW) como modelo primitivo de grano grueso, lo que nos permite comprender el papel de los parámetros moleculares en las propiedades termodinámicas determinadas experimentalmente. Los sistemas HSC se han utilizado en trabajos anteriores para describir las propiedades de alcanos, nanobarras de oro y moléculas de cristal líquido [McGrother, S.C., Gil-Villegas, A., and Jackson, G., 1998](#), [Williamson, D.C., del Río, F., 1998](#) y [van Duijnveltdt, J.S., Gil-Villegas, A., Jackson, G., and Allen, M.P., 2000](#).

La HEC y CMC son relevantes en el contexto de materiales sostenibles, que representan una alternativa sustentable frente a polímeros sintéticos derivados del petróleo. Su biodegradabilidad, no toxicidad y origen renovable la convierten en un material de interés para aplicaciones en las que se requiere compatibilidad ambiental y biológica. Además, su capacidad para formar geles, suspensiones y soluciones de alta viscosidad la hace ideal para sistemas de liberación controlada, encapsulación de fármacos y formulaciones alimentarias. El estudio profundo de sus propiedades reológicas permite optimizar su desempeño y ampliar su campo de aplicación.

La importancia de la viscosidad intrínseca como parámetro universal, es un parámetro hidrodinámico que refleja el volumen efectivo ocupado por una macromolécula en solución. Su determinación permite inferir propiedades estructurales como el peso molecular, la conformación y la flexibilidad de la cadena polimérica y proporciona información fundamental para el diseño de materiales y la comparación entre sistemas.

1.1 CONTRIBUCIÓN ORIGINAL DE ESTA TESIS

Esta investigación propone una metodología integral que combina caracterización experimental, modelado teórico y simulación computacional para el estudio de derivados de celulosa. La aplicación de modelos de esferocilindros duros con potencial de pozo cuadrado en simulaciones Monte Carlo permite predecir la geometría molecular y el grado de ordenamiento orientacional, aspectos poco explorados en la literatura para sistemas derivados de la celulosa. Además, se establece una relación cuantitativa entre la viscosidad intrínseca y parámetros geométricos como la longitud y el diámetro de la cadena, así como el peso molecular y la energía de activación. Estos

resultados permiten una mayor comprensión del comportamiento reológico de polímeros de origen natural y ofrecen herramientas para el diseño racional de materiales sustentables.

1.2 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de la tesis es desarrollar una metodología integral que permita caracterizar y modelar el comportamiento reológico y obtener información sobre la geometría molecular de polímeros derivados de celulosa mediante el uso combinado de técnicas experimentales, modelos teóricos y simulación computacional.

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de diferentes pesos moleculares y por consiguiente de diferentes viscosidades (ultra baja, baja y ultra alta viscosidad) en función de la temperatura, el pH y la concentración, utilizando modelos empíricos clásicos para derivar el valor de $[\eta]$.
- Obtener información sobre las dimensiones moleculares de los polímeros obtenidos a partir de la técnica de viscosimetría (valores de L , σ , L/σ), así como el peso molecular y la energía de activación.
- Implementar simulaciones computacionales de Monte Carlo en el ensamble canónico (NVT), utilizando un modelo de grano grueso de esferocilindros duros con potencial de pozo cuadrado (HSCSW).
- Relacionar los resultados experimentales con los obtenidos mediante simulación molecular de modelos primitivos de polímeros.
- Analizar la influencia del cambio en la viscosidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas del cambio en la constante dieléctrica de la solución al añadir etilenglicol en diferentes proporciones.
- Proponer un protocolo metodológico que pueda ser extendido a otros derivados de la celulosa.

1.4 HIPÓTESIS

Basados en la experiencia que ha adquirido el grupo de investigación en polímeros de la Universidad de Guanajuato y del grupo de mecánica estadística y simulación

molecular dirigido por el Dr. Alejandro Gil (Departamento de Ingeniería Física), la hipótesis de este proyecto es que, mediante mediciones experimentales y de simulación molecular, se podrá obtener información importante sobre la forma, el tamaño molecular y el ordenamiento de estas moléculas en soluciones acuosas neutras y a diferentes pH. Se espera obtener una contribución importante en el entendimiento de las propiedades reológicas a partir de bases moleculares en el área de polímeros derivados de la celulosa.

ANTECEDENTES

2.1 REOLOGÍA

La historia de la reología comienza en el año 1678 con Robert Hooke quien publicó en su libro “True Theory of elasticity”, donde plantea la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado en un muelle. De este planteamiento, gran parte de los sólidos se han clasificado como sólidos de Hooke, por su capacidad de deformarse y recuperar su forma, al igual que un muelle [Barnes, Hutton, y Walters, \(2001\)](#).

$$\sigma = G \frac{dL}{d\gamma} = G \times \gamma \quad (1)$$

donde σ es el esfuerzo cortante (Pa), G es el módulo de rigidez (Pa) y γ es la deformación (%) (ver Fig. 1).

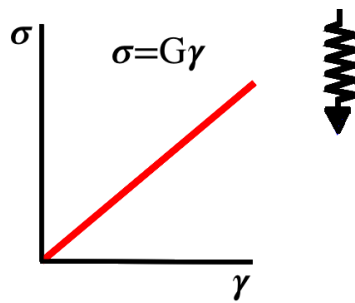


Figura 1: Se presenta el esfuerzo cortante contra la deformación de un muelle analizado por Hooke.

Nueve años después, en 1687 Isaac Newton escribió sobre los líquidos en “Philosophiae Naturalis Principia Mathematica”, donde aparece el concepto de viscosidad. Dicho escrito dice que “La resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un fluido es proporcional a la velocidad con que se separan unas de otras dentro de él”. Esta necesidad de deslizamiento es lo que ahora se denomina “viscosidad”, sinónimo de fricción interna. Dicha viscosidad es una medida de la resistencia a fluir. Los fluidos que obedecen esta ley de proporcionalidad se denominan fluidos de Newton.

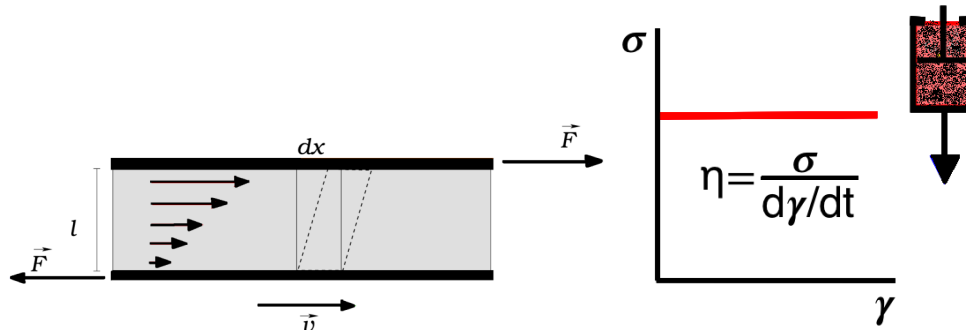


Figura 2: Experimento de Newton, de un fluido cuando se tiene fija la parte de abajo y la parte de arriba móvil

Newton colocó un fluido entre dos láminas paralelas, una permanecía inmóvil mientras aplicaba una fuerza tangencial a la otra, conforme se muestra en la figura 2, y observó que cada fluido oponía una resistencia característica al deslizamiento de las láminas. Newton estableció que la fuerza por unidad de área (F/A) necesaria para mover la lámina era proporcional al gradiente de velocidades creado en el fluido, siendo la constante de proporcionalidad función de “la capacidad de deslizamiento del fluido”. Esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad [Doraismamy, \(2002\)](#) y [Torres Agudo, \(2009\)](#).

Una vez que la fuerza haya cesado, podrán presentarse las siguientes situaciones:

- Que el material regrese a su forma original.
- Que permanezca en la nueva posición (habrá ocurrido un flujo).
- Que regrese a su forma original, sólo parcialmente.

Estos tres comportamientos son típicos en los materiales sólidos, fluidos y plásticos, respectivamente. La mayoría de los materiales puede comportarse de una u otra forma, dependiendo de la escala de tiempo empleada en la aplicación de la fuerza y en la medición de su deformación.

Por tanto, el movimiento de un fluido viscoso es similar al del esfuerzo cortante y la deformación por cizalladura en un sólido. Si se tienen dos placas paralelas entre las que hay un fluido con la placa inferior en reposo y la placa superior moviéndose con velocidad v , entonces el fluido en contacto con las placas se mueve con la misma velocidad que ellas. La velocidad de las capas intermedias aumenta uniformemente de una superficie a otra.

Este tipo de flujo se llama flujo laminar, donde las capas del fluido se deslizan una sobre otra. Una porción de fluido (línea continua) tomará en un instante posterior la forma señalada en el dibujo (línea discontinua) y se deformará cada vez más al continuar el movimiento; es decir, aumentará constantemente su deformación.

Para mantener la posición de la lámina inferior, hay que hacer una fuerza F en sentido contrario.

Si A es la superficie del fluido sobre la que se aplican las fuerzas, existe un esfuerzo cortante, σ , ejercido sobre el fluido cuyo valor es

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

y su efecto es producir cierto desplazamiento Δx . Sea dt el tiempo en el que el esfuerzo cortante, σ , produce un desplazamiento dx . La deformación cortante producida en $d\gamma$ es

$$d\gamma = \frac{dx}{l} = \frac{vdt}{l} \quad (3)$$

donde la variación con el tiempo de la deformación cortante en un fluido es

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{v}{l} \quad (4)$$

llamada también variación de la deformación.

Por tanto, el coeficiente de viscosidad de un fluido, o simplemente la viscosidad, se define como

$$\eta \equiv \frac{\text{esfuerzo cortante}}{\text{variación de la deformación unitaria cortante}} = \frac{F/A}{v/l} = \frac{\sigma}{d\gamma/dt}. \quad (5)$$

o bien

$$F = \eta A \frac{v}{l} \quad (6)$$

Otra forma en la cual se puede definir la ecuación anterior

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (7)$$

donde σ es el esfuerzo tangencial o cortante, y se determina como el cociente entre la fuerza aplicada y el área de la lámina (F/A), (Pa).

$d\gamma = \frac{vdt}{l}$ es la deformación que sufre el material.

$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{v}{l}$ es el gradiente de velocidades que se genera en el fluido a lo largo del espesor del mismo y es debido al movimiento de la lámina. Se denomina velocidad de deformación o velocidad de corte (s^{-1}).

η es la viscosidad, que es la razón de la presión de corte sobre la variación de la deformación de corte.

Esta ecuación se denomina Ley de Newton, que es aplicable actualmente aún para algunos fluidos determinados (newtonianos). La glicerina y el agua son ejemplos muy comunes que obedecen la Ley de Newton. Para la glicerina, por ejemplo, la viscosidad vale $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, en cambio, para el agua la viscosidad vale $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, es decir, es mil veces menos viscosa que la glicerina.

Un fluido que obedece la ecuación (7) es llamado fluido newtoniano. Un fluido newtoniano es un fluido cuya viscosidad puede considerarse constante, ejemplo: agua, aire, gasolina, el vino, etc. Si no obedece esta ecuación, es llamado fluido no newtoniano, cuya viscosidad varía con la temperatura y la presión de corte que se aplica, ejemplo: pegamento, miel, geles, sangre, etc.

Durante casi 200 años se vinieron clasificando los materiales como líquidos de Newton o sólidos de Hooke. Sin embargo, en el siglo XVIII se empezaron a tener dudas respecto a dicha clasificación, ya que en 1835 Wilhelm Weber realizó experimentos con hilos de lana, en los cuales aplicaba esfuerzos longitudinales, observando que para determinados esfuerzos sí se cumplía la ley de Hooke, pero para cierto valor el hilo de lana se extendía para no volver a recuperar la longitud original. Con este experimento se puso de manifiesto que la ley de Hooke no puede explicar el comportamiento de este sólido.

Así que, en 1867 J.C. Maxwell propuso un modelo matemático para explicar el comportamiento de sólidos como los hilos de lana empleados por Weber. Dicho modelo propone que las propiedades de las sustancias son una combinación de una componente elástica y una viscosa. Este modelo dio lugar a que en la comunidad científica surgiera la noción de viscoelasticidad (ver figura 3).

En 1926 comenzaron a realizarse encuentros en la Universidad de Easton (EEUU) entre físicos, químicos e ingenieros interesados en los problemas de los coloides. Dichos encuentros desembocaron en la creación en 1929 de la American Society of Rheology.

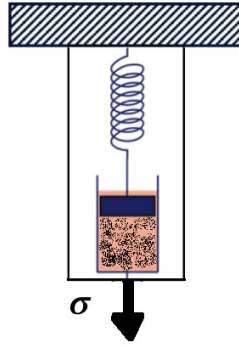


Figura 3: Representación esquemática del modelo de Maxwell para un material viscoelástico.

El término “Reología” fue propuesto por Eugene Cook Bingham, Markus Reiner y otros que lo definen como el estudio de la deformación y flujo de la materia cuando se le somete a una presión. Ésta puede ser una tensión, una compresión o una fuerza cortante. Aunque en general los sistemas dispersos y coloidales se comportan de forma muy similar a los sólidos que son sometidos a una tensión o a una compresión, su comportamiento es, en cambio, muy diferente cuando se les aplican fuerzas cortantes.

La Reología cobró mucha fuerza a partir de la Segunda Guerra Mundial, con la búsqueda de materiales viscoelásticos para lanzallamas. Se profundizó en el estudio de materiales reales que presentan comportamientos viscosos, elásticos o una combinación de ambos.

Algunas de las propiedades reológicas más importantes son:

- Viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte).
- Coeficientes de esfuerzos normales.
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio).
- Módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal).
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal.

2.1.1 *Objetivos de la reología.*

La Reología tiene principalmente dos objetivos: Primero, uno supone el desarrollo de ecuaciones entre esfuerzo y deformación para un material de interés, lo cual solamente puede ser conseguido con ayuda de un número relativamente importante

de experimentos. Estas relaciones son conocidas como ecuaciones reológicas de estado o ecuaciones constitutivas. Segundo, es el desarrollo de relaciones que muestran cómo el comportamiento reológico depende de la estructura y composición del material, la temperatura y la presión. Idealmente, convendría saber cómo estos parámetros afectan a las ecuaciones constitutivas, cosa que aún hoy en día sigue sin haberse realizado, excepto para materiales muy simples como los fluidos newtonianos. En el caso de materiales más complejos, tan solo se podría especificar cómo la viscosidad puede depender de la estructura molecular, composición y temperatura. En el caso de los materiales poliméricos, muestran un comportamiento intermedio al de un sólido elástico y un fluido viscoso; una ecuación constitutiva exclusiva de estos sistemas no ha sido desarrollada hasta el momento y nuestro conocimiento actual sobre este tipo de sistemas es empírico.

2.1.2 *Tipo de fluidos*

Los fluidos, según su viscosidad, los podemos dividir en tres grupos: newtonianos, no newtonianos y viscoelásticos. Por otro lado, ciertos sistemas no muestran una dependencia en el tiempo. A este tipo de fluidos pertenecen los newtonianos o ideales y otros fluidos no newtonianos, cuyo comportamiento es igualmente estacionario, y son los dilatantes, plásticos y pseudo-plásticos (ver figura 4).

Otro tipo de fluidos muestran, en cambio, un comportamiento que depende del tiempo, es decir, presentan tixotropía (la viscosidad disminuye cuanto más tiempo experimentan esfuerzo cortante) o el comportamiento es opuesto reopexia [Steffe, \(1996\)](#) y [Garriga, \(2002\)](#).

Fluidos newtonianos

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Por ejemplo, si se triplica el esfuerzo cortante, la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que la viscosidad es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Hay que tener en cuenta que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura y de la presión a la que se encuentre. Ejemplos de este tipo de fluidos son el agua, el aceite, etc.

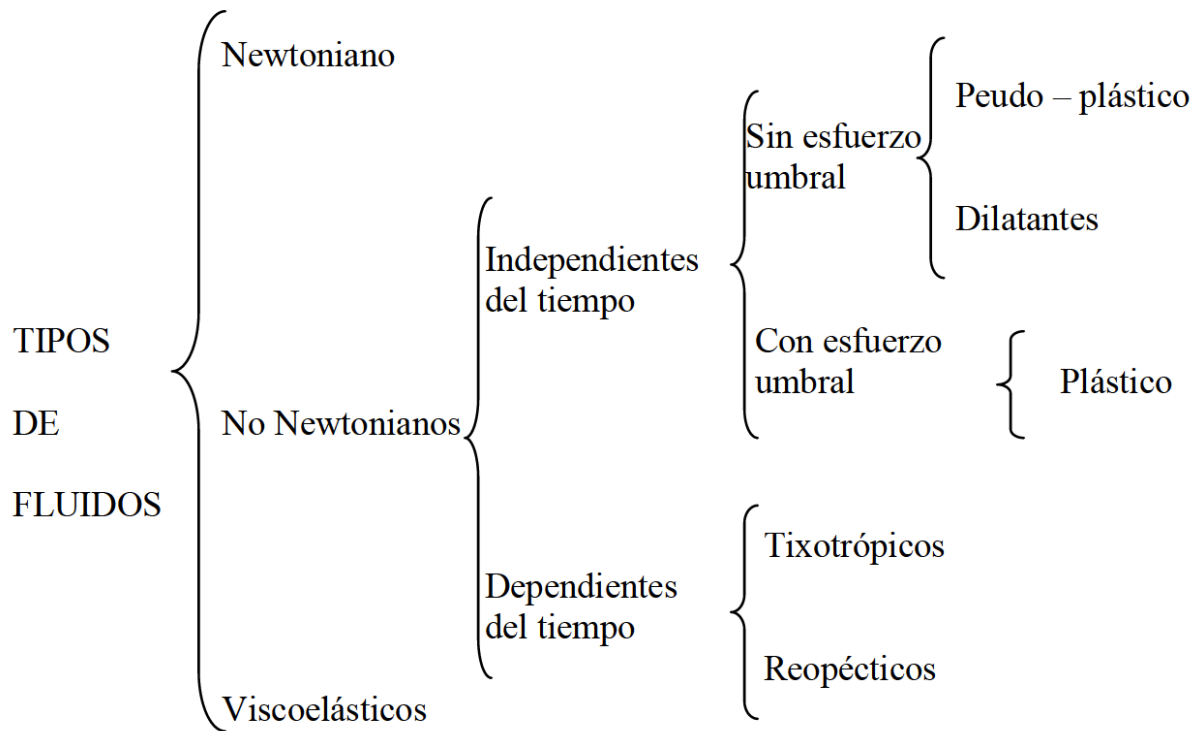


Figura 4: Se muestra como se clasifican los fluidos

Para un mejor entendimiento de este tipo de fluidos se representan dos gráficas (ver figura 5). En la gráfica del lado izquierdo se muestra el esfuerzo cortante frente a la velocidad de deformación. En la gráfica del lado derecho se muestra la viscosidad en función de la velocidad de deformación.

Fluidos Viscoelásticos

Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el fluido de moléculas muy largas y flexibles, o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos.

La ecuación que describe el comportamiento viscoelástico está basada en el modelo de Maxwell:

$$\sigma + \lambda \dot{\sigma} = \eta_a \dot{\gamma} \quad (8)$$

donde,

σ es esfuerzo cortante aplicado.

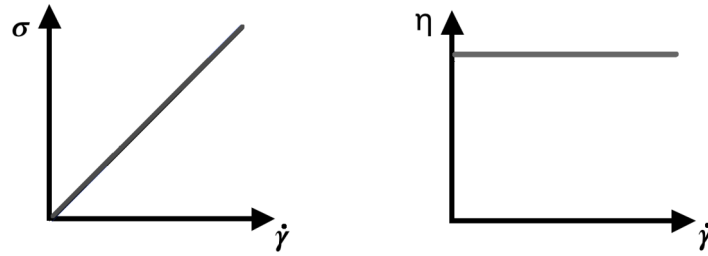


Figura 5: Gráfica de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

λ el tiempo de relajación.

$\dot{\sigma}$ es el gradiente de esfuerzo cortante (η/G).

η_a viscosidad aparente.

$\dot{\gamma}$ velocidad de deformación.

η coeficiente de viscosidad de un fluido.

G es el módulo de rigidez (Pa). Ejemplos de fluidos viscoelásticos son la nata, la gelatina, los helados, etc.

Fluidos no newtonianos

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. Estos fluidos, a su vez se dividen en fluidos dependientes e independientes del tiempo.

■ Fluidos independientes del tiempo

Estos fluidos se pueden clasificar dependiendo de si tienen o no esfuerzo umbral, es decir, si necesitan un mínimo de esfuerzo cortante para que el fluido se ponga en movimiento.

Fluidos sin esfuerzo umbral

1. pseudo-plásticos

Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Su comportamiento se puede observar en las siguientes curvas (ver figura 6). Se pueden dar dos explicaciones a este fenómeno:

a) Flujo de varillas rígidas suspendidas en un fluido newtoniano.

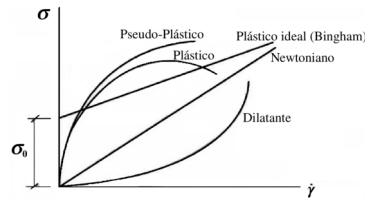


Figura 6: Variación del esfuerzo tangencial Vs la velocidad de deformación de distintos fluidos

Imaginemos una serie de varillas desorientadas dentro del fluido newtoniano. Cada varilla, caracterizada por su movimiento browniano, tiene un vector de velocidad que tiende a adoptar una situación horizontal, dicho movimiento browniano (propuesto por Brown en 1827) es una observación indirecta de la agitación térmica de las moléculas de un fluido, al visualizarse el desplazamiento de partículas en suspensión en el seno del mismo.

La resultante de los choques al azar es una fuerza de magnitud y dirección variable que a la orientación de las varillas, responsable de la viscosidad, para evitar que se llegue a un cierto estado de equilibrio. Cuanto mayor sea la orientación de las varillas, menor será la viscosidad del fluido.

b) Flujo de moléculas filamentosas en un fluido newtoniano.

Se supone que, dentro de un fluido newtoniano situado entre dos placas paralelas, una de las cuales se mueve, aparecen una serie de macromoléculas en forma de filamentos porosos que contienen grupos de átomos con una gran movilidad.

Al principio estos grupos de átomos forman filamentos bastante enredados. Con el tiempo, al moverse la placa superior, la velocidad de deformación aumenta y la resultante de las fuerzas tiende a desenredar estos filamentos en la dirección del flujo, dependiendo de su elasticidad y de su velocidad de deformación, y además dicha fuerza libera parte del fluido que existe alrededor de la molécula. Como resultado de todo lo que ocurre en el seno del fluido se produce una disminución de la fricción interna dando lugar a su vez a una disminución de la viscosidad.

Ejemplos de fluidos pseudoplásticos son: algunos tipos de ketchup, mostaza, algunas clases de pinturas, suspensiones acuosas de arcilla, etc.

La formulación matemática de un fluido pseudoplástico es bastante compleja aunque para movimientos simples se pueden utilizar las siguientes formulas.

Ley de potencia (Ostwald)

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n = K|\dot{\gamma}|^{n-1}\dot{\gamma} \quad (9)$$

con:

σ es el esfuerzo cortante.

$\dot{\gamma}$ la velocidad de deformación.

K constante cuyas dimensiones dependen del valor de la viscosidad aparente.

n valor entero menor que uno.

Series de potencia (Steiger, Ory)

$$\sigma = a\dot{\gamma}^3 + b\dot{\gamma}^2 + c\dot{\gamma} \quad (10)$$

donde

σ esfuerzo cortante.

$\dot{\gamma}$ velocidad de deformación.

C_1, C_2 y C_3 factores dimensionales s^{-1}, s^{-3}, s^{-5} respectivamente.

2. Fluidos dilatantes.

Los fluidos dilatantes son suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad (ver figura 6).

El fenómeno de dilatancia se produce debido a la fase dispersa del fluido. En dicho fluido tiene lugar un empaquetamiento de las partículas, dejando a la fase continua casi sin espacio.

Si a continuación se aplica un esfuerzo, el empaquetamiento se altera y los huecos entre las partículas dispersas aumentan. Además, conforme aumenta la velocidad de deformación aplicada, mayor turbulencia aparece y más difícil es el movimiento de la fase continua por los huecos, dando lugar a

un mayor esfuerzo cortante (la viscosidad aumenta).

Ejemplos de este tipo de fluidos son: la harina de maíz, las disoluciones de almidón muy concentradas, la arena mojada, dióxido de titanio, etc.

La ecuación matemática que describe un comportamiento dilatante es la ley de la potencia vista anteriormente en el caso de fluidos pseudoplásticos, ecuación (9), cambiando únicamente el valor de n , que debe ser menor que la unidad.

Fluidos con esfuerzo umbral (llamados plásticos)

Este tipo de fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un fluido (ver figura 6).

La razón por la que se comportan así los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada de solvatación. Están formados por dos fases, una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua.

En estos fluidos, las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad.

En este tipo de fluidos se forman coloides cuyas fuerzas repulsivas tienden a formar estructuras de tipo gel. Si las partículas son muy pequeñas poseen entonces una gran superficie específica, rodeados de una capa de absorción formada por moléculas de fase continua. Debido a esta capa, las partículas inmovilizan gran cantidad de fase continua hasta que no se aplica sobre ellas un esfuerzo cortante determinado.

Los fluidos plásticos, a su vez, se diferencian en la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, a partir de su esfuerzo umbral. Si existe proporcionalidad, se denominan fluidos plásticos de Bingham y si no la hay, se denominan solo plásticos.

Algunos ejemplos de comportamiento plástico son el chocolate, la arcilla, la mantequilla, la mayonesa, la pasta de dientes, las emulsiones, las espumas, etc.

Las ecuaciones que modelan el comportamiento de los fluidos plásticos son:

Ecuación generalizada de Bingham

Se aplica a los fluidos plásticos de Bingham:

$$\sigma - \sigma_x = \eta_a |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (11)$$

con

σ el esfuerzo cortante (Pa).

σ_x el esfuerzo umbral requerido para que el flujo se ponga en movimiento (Pa).

η_a la viscosidad aparente (Pa · s)

$\dot{\gamma}$ velocidad de deformación (s^{-1}).

n valor entero.

- Si el esfuerzo cortante aplicado (σ) es menor que el esfuerzo umbral (σ_x): el material se comporta como un sólido elástico y no fluye (la velocidad de deformación es cero).
- Si el esfuerzo cortante aplicado (σ) es igual o mayor que el esfuerzo umbral (σ_x): el material comienza a fluir y presenta una relación lineal entre el exceso de esfuerzo cortante ($\sigma - \sigma_x$) y la velocidad de deformación cortante (gradiente de velocidad).

Ecuación de Casson

Se aplica para aquellos fluidos en los que no existe proporcionalidad entre el esfuerzo y la velocidad:

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_x} + \eta_\infty \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

donde

σ es el esfuerzo cortante.

σ_x el esfuerzo umbral.

$\dot{\gamma}$ la velocidad de deformación.

η_∞ la viscosidad plástica definida por Casson.

- Fluidos dependientes del tiempo.

Este tipo de fluidos se clasifican en: fluidos tixotrópicos, en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, y los fluidos reopéticos, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

1. Fluidos tixotrópicos

Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de su estructura interna al aplicar un esfuerzo. Esto produce la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas. Una vez aplicado un esfuerzo cortante, sólo pueden recuperar su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. La viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y acto seguido vuelve a aumentar al cesar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio. Aparece un fenómeno de histéresis, así que, los fluidos tixotrópicos son emulsiones, suspensiones o soluciones de macromoléculas. Frecuentemente estas moléculas son cadenas largas o con ramificaciones.

Las razones de este comportamiento son diversas. Si se considera al fluido como un sistema disperso, se debe tener en cuenta que las partículas que hay en él poseen diferentes potenciales eléctricos y tienden a formar tres estructuras variadas dependiendo de cómo sea la fase dispersa.

Si la fase dispersa está formada por una serie de capas se denomina “Castillo de cartas”, si en cambio se compone de una serie de varillas, y si la fase dispersa está compuesta por formas esféricas se denomina “Estructura de perlas encadenadas”. Las fuerzas que actúan en estas estructuras son de tipo electrostático y se originan por el intercambio de iones dentro del fluido, el cual provoca atracciones y repulsiones entre ellos que dan lugar a cambios estructurales.

Estos cambios estructurales hacen disminuir la viscosidad con el aumento de la velocidad de deformación y que ésta muy influenciada por el tiempo. La estructura puede volver a recuperar su forma inicial dejándola un tiempo en reposo.

Para diferenciar de forma sencilla un fluido tixotrópico, se aumenta la velocidad de deformación hasta un determinado valor y luego se disminuye hasta el reposo, observando entonces un fenómeno de histéresis, que ayuda a comprender la variación de la viscosidad.

Ejemplos típicos de fluidos tixotrópicos son: las pinturas, el yogur, las tintas de impresión, la salsa de tomate, algunos aceites del petróleo, el nylon, etc.

2. Fluidos reopécticos.

Los fluidos reopécticos, se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada y presentan una histéresis inversa a estos últimos.

Esto es debido a que si se aplica una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, mientras que si cesa ésta se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad. Ejemplos de este tipo de fluidos, el yeso, la arcilla bentonita, etc.

2.1.3 *Los polímeros no son fluidos newtonianos.*

Para poder entender el comportamiento de los polímeros, hay que tener en cuenta su estructura. Una descripción física de las moléculas de un polímero es aquella en la que un polímero está constituido por una larga cadena con un cierto grado de flexibilidad y le permite alcanzar distintas configuraciones. A temperaturas por encima de su transición vítrea, la molécula cambia continuamente su configuración debido al efecto del movimiento térmico (movimiento browniano), aunque podemos describir el estado de la molécula con una serie de promedios estadísticos. Por ejemplo, a una temperatura dada, únicamente habrá un solo valor de distancia extremo-extremo de la molécula, \vec{R} , siempre y cuando ésta se encuentre en un estado de equilibrio. Si se deforma la cadena polimérica, el valor de \vec{R} será diferente, pero volverá a su valor original por efecto de los movimientos brownianos una vez cese dicha deformación. donde $\vec{R} = \sum \vec{r}_i$.

Para disoluciones diluidas, las moléculas poliméricas tendrán un valor medio de R , y una distribución aleatoria de orientaciones. Cuando dicha disolución experimenta

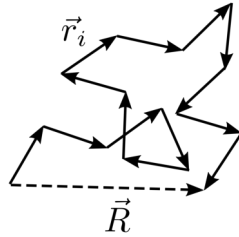


Figura 7: Unión de monómeros para dar lugar a un polímero

una determinada deformación, la molécula será arrastrada, pero la cadena molecular es tan larga, que las diferentes partes de ella experimentarán un gradiente de velocidades que modificará la forma de la molécula, aumentando su distancia \vec{R} y favoreciendo una cierta orientación en la misma. De esta forma, según la deformación aplicada, el estado de la disolución será distinto, además de su comportamiento [García Quesada, \(2007\)](#).

En el caso de soluciones poliméricas concentradas, la transmisión de los esfuerzos aplicados a una molécula es principalmente a las interacciones entre moléculas. La respuesta de sistemas de gran peso molecular ante deformaciones extremadamente rápidas es muy similar a la de un caucho entrecruzado. Este comportamiento es explicado en base a la existencia de una estructura reticulada temporal, atribuible a la existencia de enmarañamientos entre cadenas, como consecuencia de la proximidad existente entre cadenas poliméricas.

2.2 VISCOSIDAD

Las fuerzas de atracción que mantienen las moléculas a distancias ínfimas, dando a los líquidos suficiente cohesión al fluir a través del tubo que produce fricción. La resistencia que el líquido ofrece al flujo se denomina viscosidad. Los líquidos tienen coeficientes de viscosidad más altos que los gases. La viscosidad de los gases aumenta con la temperatura y es independiente de la presión.

En cambio, la viscosidad de los líquidos disminuye a medida que aumenta la temperatura y decrece la presión, (Romo S., A. 1972). En el análisis del fenómeno se establece que la velocidad de las capas de un líquido fluye y aumenta a medida que crecen las distancias de las capas del líquido en dirección normal a las paredes del conducto.

La viscosidad es una propiedad de transporte en el diseño y simulación de procesos químicos, que se observa en diferentes fenómenos que involucran flujo de fluidos,

Tabla 1: Métodos de determinación del peso molecular medio de polímeros.

Método	Tipo de peso molecular medio	limites de aplicación
Crioscopía y ebulloscopía	\overline{M}_n	2×10^4
Grupos finales	\overline{M}_n	5×10^4
Osmometría	\overline{M}_n	$10^4 - 10^6$
Microscopio electrónico	\overline{M}_n	10^6
Difusión	\overline{M}_w	10^5
Difracción de luz	\overline{M}_w	$10^4 - 10^7$
Viscosimetría	\overline{M}_w	ilimitado
Doble refracción	\overline{M}_w	$10^4 - 10^7$
Velocidad de sedimentación	\overline{M}_w	$10^4 - 10^7$
Equilibrio de sedimentación	\overline{M}_z	10^5

transferencia de masa y/o calor. Por lo tanto, el conocimiento de esta propiedad nos sirve para diseñar equipos que sirvan de fuerza impulsora en el transporte de fluidos, la selección de tuberías, las condiciones en las cuales un lubricante tiene mejor desempeño, la consistencia de los alimentos, la extracción de crudos petroleros, etc.

2.3 MASA MOLAR O PESO MOLAR

El alto peso molecular de los polímeros es el responsable de muchas de las propiedades que los hacen una clase de material interesante. La determinación del peso molecular no es posible realizar por técnicas como: disminución del punto de congelación, aumento del punto de ebullición, disminución de la presión, etc., por tal razón se han desarrollado otros métodos que conducen a un valor medio que depende del método experimental usado. Los métodos más comunes para determinar el peso molecular medio de macromoléculas se muestran en la tabla 1 donde también se indican los límites de aplicabilidad, así como el tipo de peso molecular medio que determinan [González Ruelas, \(1981\)](#).

El viscosímetro es un instrumento que se utiliza para medir la viscosidad de los fluidos, fue inventado por Isaac Newton en el año de 1884 y fue mejorado por Jean Marie Poiseuille.

Actualmente existen distintos tipos de viscosímetros y se pueden dividir en tres tipos: capilares, rotacionales y de cuerpo móvil, los cuales son utilizados en los distintos fluidos, dependiendo de su estructura molecular, es decir, de la fluidez.

2.3.1 *Tipos de viscosímetros*

2.3.1.1 *Viscosímetros Capilares*

El viscosímetro capilar es quizá el instrumento para la determinación de viscosidad más empleado, y también el más antiguo. En este tipo de viscosímetro un fluido es obligado a pasar a través de un tubo observándose una distribución de velocidades en el tubo de tipo parabólico, de forma que la porción del fluido que está en contacto con las paredes del capilar tiene una velocidad nula y la porción del fluido que se encuentra en el centro del tubo tiene una velocidad máxima. En este tipo de viscosímetro la viscosidad se mide a partir del flujo medio y la presión aplicada. La ecuación básica es la ecuación de Hagen-Poiseuille (ver apéndice A).

Viscosímetros capilares de vidrio

Este tipo de viscosímetro es muy utilizado para fluidos newtonianos. La fuerza impulsora es normalmente la presión hidrostática del líquido del que se va a medir la viscosidad, aunque en algunos casos (en fluidos muy viscosos o para fluidos no newtonianos) se suele aplicar una presión externa.

Los viscosímetros más comunes son usados en soluciones poliméricas del tipo: Oswald, Fenske, y Ubbelohde (ver figura 8). Dichos dispositivos se basan en la medición del flujo del fluido a través de un tubo.

La determinación del peso molecular implica hacer mediciones de la viscosidad, la cual, se lleva a cabo en un viscosímetro capilar a bajas concentraciones, donde la densidad de la solución es casi igual a la densidad del solvente. De esta manera, las mediciones de viscosidad de solución se reducen únicamente a la comparación del tiempo de flujo t requerido para un volumen específico de una solución de polímero al fluir a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo t_0 para el solvente.

Por tanto, el tiempo de flujo t de un fluido a través del capilar de longitud l es el tiempo que toma la superficie del fluido para caer del punto a a b (ver figura 9) Sun, (2004). La presión p que ejerce la columna del fluido es la diferencia de presión de los dos extremos del fluido, h , esto es

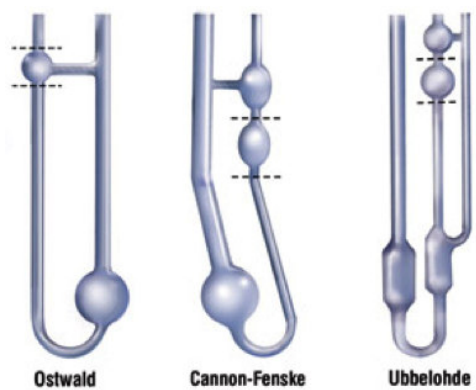


Figura 8: Viscosímetros Capilares

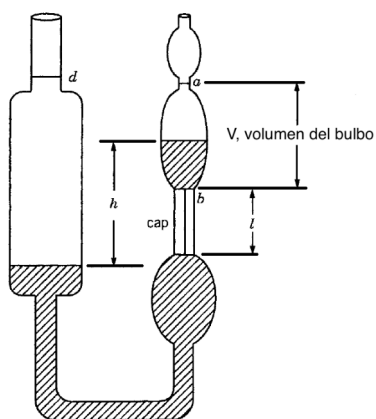


Figura 9: Viscosímetro de Cannon-Fenske

$$p = h\rho_0g \quad (13)$$

donde, ρ_0 es la densidad del fluido y g es la aceleración de la gravedad. Puesto que h es variable con forme fluye el fluido, p es igualmente variable.

La viscosidad η puede ser calculada según la ley de Poiseuille (ver apéndice A)

$$\eta = \frac{\pi r^4 tp}{8Vl} \quad (14)$$

donde r es el radio del capilar en cm, p es la presión que ejerce la columna en dinas/cm², V es el volumen del bulbo, y V/t es la razón de volumen fluyendo. La unidad de η está dada en Poise, (P en honor a Poiseuille, $1P = \text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por ejemplo, la viscosidad del agua a 20°C es 0.01P, o 1 centipoise (cP).

De la ecuación (13), dos cantidades pueden ser definidas: la máxima tensión de corte σ de la pared del capilar,

$$\sigma = \frac{h\rho gr}{2l} \quad (15)$$

Y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ (es decir, el gradiente de la velocidad)

$$\dot{\gamma} = \frac{4V}{r^3\pi t} \quad (16)$$

Entonces la viscosidad η puede ser expresada en términos de σ y $\dot{\gamma}$:

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (17)$$

Viscosímetro de orificio o de copa

Este tipo de viscosímetro se utilizan para medir y controlar las propiedades de flujo en la manufactura, procesamiento y aplicaciones de tintas, pinturas, adhesivos. En general, son sencillos y fáciles de manejar, aunque presentan el inconveniente de que las medidas de viscosidad no son muy precisas. Ejemplo de viscosímetro de este tipo son los viscosímetros Ford, Zahn, Shell, Saybolt y Furol, (ver figura 10).

$$p = h\rho_0g \quad (18)$$

Los viscosímetros de orificio tienen normalmente capilares muy cortos; el viscosímetro típico es un recipiente con un agujero en el fondo. La copa se llena y se mide el

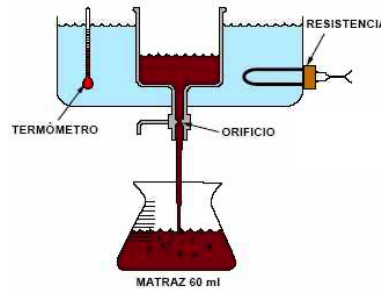


Figura 10: Viscosímetro de orificio o de copa

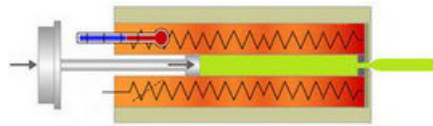


Figura 11: Viscosímetro de pistón o de extrusión

tiempo necesario para que se vacíe. Este tipo de viscosímetros no debería ser usado en fluidos no newtonianos ni en fluidos tixotrópicos o reopécticos.

Viscosímetros de pistón o de extrusión

Este tipo de viscosímetro se usa principalmente para medir la viscosidad de polímeros fundidos y/o materiales muy viscosos. En este viscosímetro un depósito se conecta a un capilar y el fluido a estudiar se extruye a través del capilar por medio de un pistón que aplica un esfuerzo constante. La viscosidad puede ser calculada a partir del caudal volumétrico y de la pérdida de carga a lo largo del capilar. El método y las condiciones de trabajo para la caracterización de materiales termoplásticos (ver figura 11).

$$p = h\rho_0g \quad (19)$$

Una variante del viscosímetro de pistón consiste en sustituir el pistón por un tornillo sin fin que haga fluir continuamente el material a través del capilar. Normalmente, los polímeros fundidos son fluidos no newtonianos.

2.3.1.2 Viscosímetros de cuerpo móvil

En los viscosímetros de cuerpo móvil, la cual puede ser por una esfera, burbuja, disco, etc. en el fluido da medida de la viscosidad del fluido.



Figura 12: Viscosímetros de cuerpo móvil

Los viscosímetros más conocidos son los de caída de esferas, los cuales se basan en la ley de Stokes, que relaciona la viscosidad de un fluido con la velocidad de caída. Si una esfera cae libremente en el interior de un fluido se acelera hasta que la fuerza de la gravedad se iguala a la fuerza de rozamiento que ejerce el fluido sobre ella. Normalmente se utilizan para fluidos muy viscosos, también se emplean en fluidos newtonianos, ya que para fluidos no newtonianos no se ha desarrollado ninguna ecuación. Ejemplos de este tipo de viscosímetros de Hoeppler, de Paar AMV 200 y de Paar Physica, (ver figura 12).

2.3.1.3 *Viscosímetros rotacionales*

Los viscosímetros rotacionales constan de dos partes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar. Dichas partes pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono de pequeño ángulo, un rotor en el interior de un cilindro, etc. El movimiento de una de estas partes provoca la aparición de un gradiente de velocidades a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad angular. Este tipo de viscosímetros son mucho más versátiles que los estudiados anteriormente y pueden ser utilizados para fluidos no newtonianos; sin embargo, su principal inconveniente es el precio.

A continuación se describirán los tipos de viscosímetros rotacionales más empleados:

Viscosímetros de cilindros concéntricos

Los primeros viscosímetros rotacionales fueron de cilindros concéntricos; constan de dos cilindros concéntricos, uno exterior hueco y otro interior macizo (ver figura

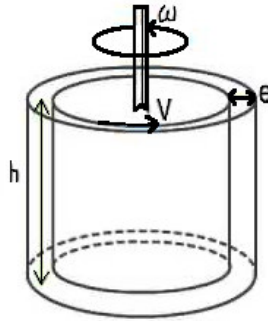


Figura 13: Viscosímetros de cilindros concéntricos

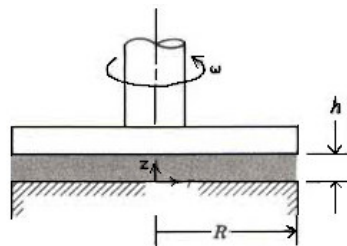


Figura 14: Viscosímetros de placas paralelas

13). Por el movimiento de uno de los cilindros se genera una cizalla en el líquido situado en el espacio anular. En este tipo de instrumentos la medición se realiza de dos formas:

- Haciendo girar uno de los elementos con un cierto par de fuerzas y midiendo la velocidad de giro provocada.
- Provocando una velocidad de giro en uno de los elementos y midiendo el par de fuerzas opuesta.

Viscosímetros de placas paralelas

En este caso, el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, la superior gira y la inferior permanece inmóvil. Los elementos de fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior a la que tienen los que se encuentran próximos a la placa fija. Así pues, la cizalla se produce desde la placa de abajo hacia la de arriba. Al igual que en los viscosímetros de cono-placa, este tipo de instrumentos son fáciles de limpiar y requieren pequeñas cantidades de la muestra. La viscosidad de la muestra es difícil de evaluar, ya que la velocidad de cizalla cambia de acuerdo a la distancia al centro de la placa (ver figura 14).

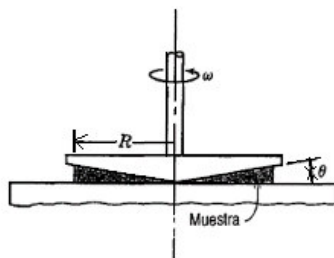


Figura 15: Viscosímetros de cono-placa

Viscosímetro de cono-placa

Su funcionamiento se basa en la cizalla presente en un líquido situado en el espacio comprendido entre un cono y una placa, siendo el ángulo θ entre ambos muy pequeño (inferior a 4° , ya que para ángulos mayores, los cálculos se complicarían excesivamente).

En la figura 15 se muestra la geometría del sistema. Si el cono gira con cierta velocidad angular ω , se generará un movimiento de rotación en el fluido de tal forma que éste girará a una velocidad mayor cerca de las paredes del cono.

Todos los instrumentos de cono-placa permiten extraer el cono para un cambio de la muestra, lo que facilita en muchos casos la limpieza del mismo, siendo ésta, junto con la pequeña cantidad de muestra necesaria, las principales ventajas que presentan este tipo de equipos. En la mayoría de los viscosímetros rotacionales la velocidad de cizalla cambia con la distancia al centro de rotación. Sin embargo, en el viscosímetro de cono-placa la velocidad de cizalla a lo largo del espaciado del cono es constante, ya que el espaciado entre el cono y el plato aumenta al aumentar la distancia al centro.

2.4 POLÍMEROS

Los polímeros son tan antiguos como la vida en la tierra, la cual está constituida por los grupos de polímeros naturales o bio-macromoléculas: DNA, RNA, polipéptidos y polisacáridos, como la celulosa. Sin embargo, hasta mediados del siglo XX se comenzó a comprender la naturaleza de los polímeros.

Los polímeros son macromoléculas en forma de cadenas cuyas unidades repetitivas se encuentran unidas por enlaces covalentes. Las cadenas poliméricas pueden disponerse de diversas maneras en el espacio, dando origen a un gran número de estados

conformacionales, lo que hace que la entropía del sistema se incremente.

Hermann Staudinger, en 1922 fue el primero en proponer la teoría de que los polímeros están compuestos de moléculas gigantes, es decir, macromoléculas. Posteriormente, en 1926 expone su hipótesis de que un polímero es una larga cadena de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes.

Wallace Carothers, a finales de la década de 1930 se descubrió el nailon, su investigación contribuyó a la aclaración de la naturaleza de los polímeros.

Hoy en día, es posible crear polímeros a partir de materiales naturales o sintéticos. Dichos materiales poliméricos se pueden producir en forma de plásticos sólidos, fibras, elastómeros o espumas. Pueden ser duros, blandos o películas, recubrimientos o adhesivos. Pueden hacerse porosos, no porosos o pueden fundirse con calor o endurecerse con calor. Las posibilidades son casi infinitas y sus aplicaciones están en todas las áreas del conocimiento como son: alimentación, construcción, detergentes, papelería, textil, petrolera, plásticos, pinturas, telecomunicaciones, aeronáutica, medicina, agricultura, etc.

Los polímeros sintéticos contienen entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros como la celulosa, ADN o las proteínas presentan estructuras más complejas, es decir, los polímeros naturales tienen pesos moleculares de $10^3 - 10^{10}$ como el ADN. El elevado peso molecular de estos polímeros, da como resultado polímeros de gran tamaño, esto es lo que le da propiedades especiales.

Por tal razón, es importante conocer las propiedades químicas y físicas de los materiales poliméricos como un requisito para su correcta utilización en lugar de otros materiales y en algunas ocasiones presentan propiedades únicas que los hacen únicos e insustituibles para ciertas aplicaciones.

2.4.1 *Conceptos básicos de los polímeros*

La definición de polímero se deriva del griego **poli** que significa “muchos” y **meros** que significa “partes”. Por lo tanto, un polímero es una macromolécula o cadena larga construida por la unión química de cientos o miles de unidades pequeñas (monómeros), ver figura 16. La reacción de formación de polímeros se le conoce como *Polimerización*.

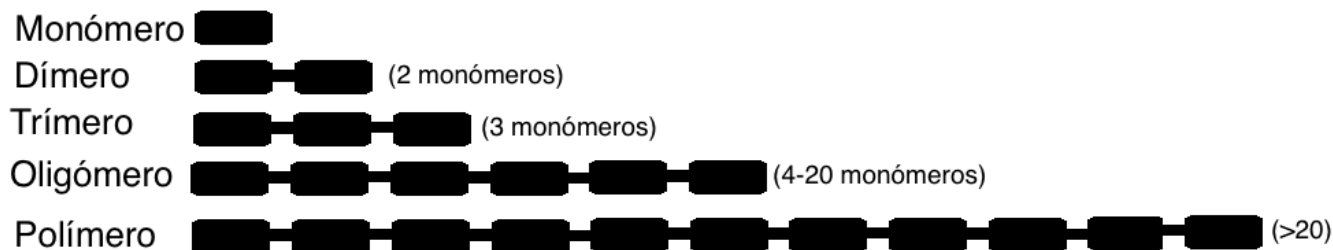


Figura 16: Unión de monómeros para dar lugar a un polímero

La unidad que se repite a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de unidad monomérica. Se denomina grado de polimerización (DP) al número de unidades monoméricas que se repiten en la macromolécula. Este número se indica con la letra **n** al final de los corchetes se indica la unidad monomérica.

En la figura 17 se muestran ejemplos donde podemos observar las unidades monoméricas dentro de la macromolécula.

Existen dos tipos de reacciones de polimerización: de adición y de condensación. Las polimerizaciones de condensación proceden a través de reacciones por etapas de los grupos funcionales, por lo tanto, los grupos funcionales generalmente forman parte del esqueleto de la cadena. El mecanismo de la reacción por etapas consiste en la reacción sucesiva de dos monómeros que tienen funciones complementarias o un monómero con dos funciones complementarias. Mientras que las polimerizaciones de adición son reacciones en cadena que implican centros activos de tipo radical o iónico. En tales polímeros no aparecen grupos funcionales en las cadenas, sino que están formados por la sucesión de átomos de carbono, aunque ciertos grupos funcionales pueden estar presentes como sustituyentes laterales. Al desarrollarse el polímero a partir de un centro activo, se obtienen polímeros de peso molecular elevado.

2.4.2 Clasificación de los polímeros

Debido a la gran diversidad de polímeros, estos se clasifican en función de diversos parámetros, como pueden ser:

- Naturaleza u origen
- Composición química
- Número de unidades repetitivas
- Arquitectura de la cadena



Monómero	Polímero
Etileno	Polietileno (PE)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n\text{---}$
Propileno	Polipropileno (PP)
$\text{CH}_2=\text{CH}$ CH_3	$\text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n\text{---}$ CH_3
Tetrafluoroetileno	Politetrafluoroetileno (PTFE)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{---}[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n\text{---}$
Estireno	Poliestireno (PS)
$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$\text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}]_n\text{---}$ 

Figura 17: Los polímeros se pueden nombrar, de acuerdo al monómero del que proceden.

- Configuración de la cadena
- Propiedades mecánicas
- Propiedades químicas
- Propiedades térmicas
- Reacciones de polimerización

A continuación se desarrollan algunas de estas clasificaciones.

Composición química

La clasificación química de los polímeros se establece basándose en la constitución química de la unidad repetitiva. Por tanto, se clasifican en dos grupos principales:

- * Los polímeros homocadena: en la cadena principal no se tiene heteroátomos, es decir, se caracterizan por la presencia de átomos de carbono e hidrógeno.
- * Los polímeros heterocadena: la cadena principal contiene heteroátomos, es decir, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y ciertos halógenos.

Unidades repetitivas

Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos dependiendo del número de unidades repetitivas:

- * Homopolímero: son aquellos que están constituido por una sola clase de monómero.
- * Copolímero: son aquellos materiales que en su estructura están constituidos por distintos tipos de monómero.

Los copolímeros a su vez se pueden clasificar en:

- i) Al azar o estadístico: las unidades repetitivas se encuentran dispersas de forma estadística.



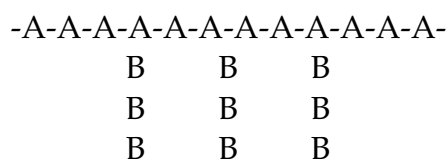
- ii) Alternantes: las unidades repetitivas se suceden alternativamente.



- iii) En bloque: existen secuencias largas de cada una de las unidades repetitivas.



- iV) De injerto: a una cadena formada por la misma unidad repetitiva le cuelgan como ramificaciones cadenas formadas por otra unidad repetitiva.



Arquitectura de la molécula

Según la morfología de la cadena polimérica, se clasifican en:

- a) Polímeros lineales: no existen otras ramas que no sean las correspondientes a los grupos laterales ya presentes en el monómero.
- b) Polímeros ramificados: existen cadenas largas, de constitución idéntica a la cadena principal, que emergen de manera estocástica de la cadena principal.

- c) Polímeros entrecruzados: son polímeros ramificados en los que las ramificaciones entrelazan las cadenas unas con otras, de manera que todo el conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado.
- d) Polímeros estrella: son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas emanan de una misma unidad central.
- e) Polímeros peine: contienen cadenas laterales de igual o distinta longitud, dispuestas con una cierta regularidad a lo largo de la cadena principal.
- F) Polímeros escalera: están constituidos por una sucesión regular de ciclos. También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí.

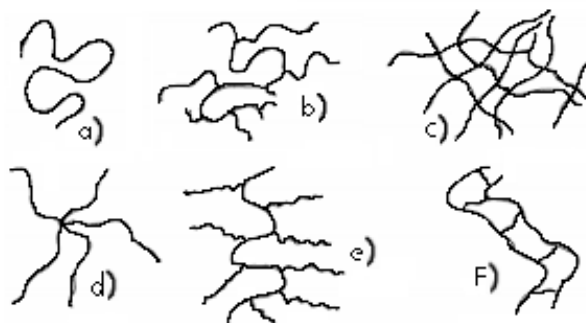


Figura 18: Tipos de polímero según su arquitectura.

Por lo tanto, el tamaño molecular se define mediante valores promedios, dado el carácter polidisperso que inevitablemente tienen los polímeros. Los pesos moleculares pueden oscilar entre unos cuantos miles y varios millones, y en el caso de los polímeros fuertemente entrecruzados, se puede considerar que el peso molecular es infinito.

Configuración de la cadena polimérica

Una parte importante de los polímeros, además de la estructura y la constitución es la direccionalidad. Un polímero o un monómero presentan direccionalidad en la cadena si no tienen un eje de simetría perpendicular a ella. La condición necesaria, pero no suficiente, para que un polímero sea direccional es que el monómero también lo sea:

- * Direccional: no presenta un eje binario perpendicular a ella.
- * Adireccional: sí que presenta un eje de simetría.

A su vez, los monómeros direccionales pueden incorporarse a la cadena polimérica con dos orientaciones distintas. En función de esto, los polímeros pueden clasificarse en:

- **Regiorregulares:** las unidades repetitivas quedan orientadas de manera regular en la cadena.
- **Regioirregulares:** las unidades repetitivas quedan orientadas de manera irregular en la cadena.

En el caso de polímeros del tipo A-B, es decir, con grupos funcionales distintos en sus extremos, se pueden obtener:

- **Polímeros cabeza-cola:** la orientación es la misma para todas las unidades.
- **Polímeros cabeza-cabeza o cola-cola:** la orientación cambia alternativamente a lo largo de la cadena.

Por lo regular, los polímeros regiorregulares suelen ser cabeza-cola. Por otro lado, las uniones cabeza-cabeza se producen en pequeña proporción y suelen considerarse como defectos de cadena.

Asimismo, una molécula de polímero puede adoptar diversas formas espaciales o conformaciones. La conformación puede modificarse por rotación de los enlaces simples. Las distintas disposiciones espaciales que resultan son las múltiples conformaciones moleculares que pueden generarse. La conformación particular que adopta una cadena de polímero, es decir, aquella más estable, viene determinada por su constitución y por su tamaño, pero también por las condiciones del entorno en que se encuentra, por lo que no puede considerarse como una característica intrínseca del polímero.

Propiedades mecánicas de cadena polimérica

Una clasificación de acuerdo a su aplicación muy general, del comportamiento mecánico del material es:

- **Elastómeros:** son los materiales que tienen una consistencia elástica y gomosa.
- **Fibras:** son materiales poliméricos con propiedades optimizadas en una dirección, que presentan una relación longitud/diámetro.
- **Plásticos:** son polímeros cuya síntesis tienen propiedades intermedias entre los elastómeros y las fibras.

Propiedades térmicas de cadena polimérica

Los polímeros pueden clasificarse, según su comportamiento térmico, en tres grandes grupos:

- 1) Termoplásticos: son polímeros que, al someterlos a un calentamiento progresivo, se reblandecen y funden en un proceso que puede ser reversible. Se trata de polímeros lineales o ramificados sin enlaces covalentes intermoleculares. Su moldeo es factible. A su vez, este grupo de polímeros puede dividirse en:
 - Los polímeros amorfos son polímeros que no poseen orden en su estructura
 - Los polímeros semicristalinos, cuando los polímeros que cristalizan tienen una parte amorfa y una parte cristalina en su estructura, por tal razón son llamados polímeros semicristalinos (ver figura 19). La temperatura de transición vítrea (T_g) es aquella temperatura a la que las cadenas que conforman la parte amorfa de los polímeros adquieren movilidad. La temperatura de fusión (T_f o T_m) de un polímero es aquella en la que la parte cristalina de un polímero pasa de estado sólido a un líquido con mayor o menor viscosidad.

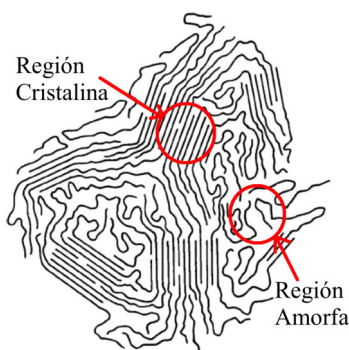


Figura 19: Unión de monómeros para dar lugar a un polímero

- 2) Polímeros elastómeros: es un polímero que tiene fuerzas intermoleculares extremadamente débiles y, generalmente, un módulo de Young bajo, lo que les presenta una consistencia elástica y gomosa que se pierde a temperaturas muy bajas. Se trata de moléculas reticuladas de malla poco tupida. Cada uno de los monómeros que tienen que enlazarse para formar el polímero suelen ser de hidrógeno, carbono, silicio u oxígeno.
- 3) Polímeros termoestables: son polímeros que presentan una estructura entrecruzada, formando una red a base de uniones covalentes. Este tipo de polímero sólo se moldea cuando se conforma, ya que tras este primer enfriamiento no

puede volver a alterarse su estructura mediante la aplicación de calor o presión. Sus características generales son: su alta estabilidad térmica, rigidez y dureza. Además, suelen ser insolubles y aislantes tanto térmicos como eléctricos.

Los polímeros provenientes de los derivados del petróleo se han vuelto indispensables como materiales comunes de envasado, debido a sus características como ligereza, resistencia, transparencia y maleabilidad. Sin embargo, su uso indiscriminado ha generado graves problemas ecológicos debido a su no biodegradabilidad.

Aunque el reemplazo completo de polímeros derivados del petróleo por polímeros amigables con el medio ambiente es imposible de lograr. Ya que los polímeros biodegradables presentan desventajas frente a los polímeros tradicionales, tales como que el coste de producción de un polímero biodegradable es mayor al coste de producción de un polímero derivado del petróleo y, en muchos casos, las propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables son inferiores a polímeros derivados del petróleo, presentando menor resistencia física.

Por tal razón, se pretende buscar una alternativa para aplicaciones específicas que ayuden a resolver muchos problemas, como el calentamiento global, las fluctuaciones y escasez de recursos petroleros, la contaminación y problemas económicos.

Los polímeros basados en recursos renovables han sido de gran importancia en las últimas décadas como una alternativa a los polímeros derivados del petróleo.

Este tipo de polímeros tiene las siguientes características: materias primas naturales, no tóxicos, biodegradables y sostenibles. Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en tres categorías principales según su síntesis y origen:

- Polímeros extraídos directamente de la biomasa, como almidón, celulosa, quitosano y alginatos. Son el recurso más abundante y principal de polímeros de base biológica
- Polímeros sintetizados a partir de monómeros bioderivados
- Polímeros sintetizados por microorganismos / bacterias

La figura 20 ilustra la clasificación de polímeros biodegradables [Marwah, et. al., \(2020\)](#).

El desarrollo e innovación de dichos materiales son importantes, ya que tienen un gran potencial para estudios de investigación y aplicaciones industriales. La tabla 2 presenta los polímeros de base biológica más comunes, sus fuentes y aplicaciones industriales relacionadas. Se han diseñado muchos estudios y estrategias de desarrollo

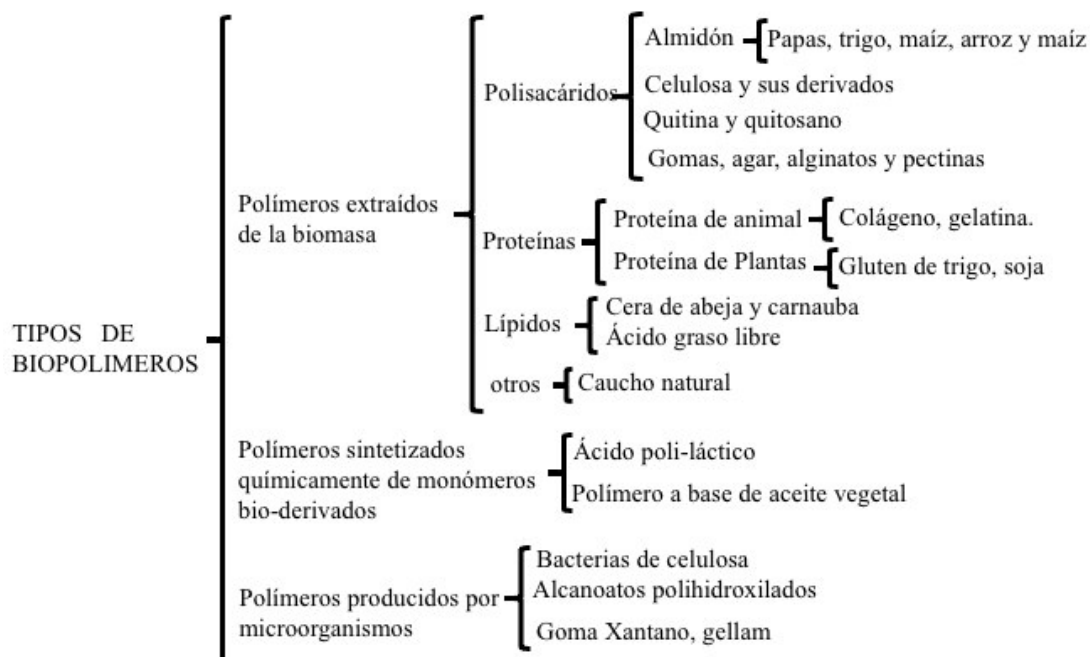


Figura 20: Clasificación de biopolímero

para descubrir y optimizar los usos potenciales de este tipo de polímero para aplicaciones comerciales, incluida la industria del envasado de alimentos, fines agrícolas, cosméticos, la industria médica y la industria farmacéutica.

2.5 PROPIEDADES DE LA CELULOSA Y SUS DERIVADOS

La celulosa, es un biopolímero y el compuesto orgánico más común en la tierra. Es el polímero natural más abundante en la biosfera y componente básico de las paredes celulares vegetales con una producción global (y descomposición) de $\sim 1.5 \times 10^{12}$ toneladas por año, comparable a las reservas principales fuentes fósiles y minerales [Klemm, et al., \(2005\)](#). El interés científico en la celulosa es el uso como materia prima renovable y biodegradable en diversas aplicaciones, además es una solución para afrontar los problemas medioambientales y de reciclado.

La celulosa existe en forma de microfibrillas con una organización helicoidal que contiene regiones cristalinas y amorfas, su estructura cambiante ha permitido su uso en una variedad de aplicaciones (por ejemplo, rellenos, materiales de construcción y recubrimiento, laminados, papeles, textiles, películas ópticas, medios de absorción, reguladores de viscosidad, etc).

Tabla 2: tipos de bio-polímeros, sus fuentes y usos.

Bio-polímero	Fuente	Usos
Almidón	sagú, maíz, tapioca, papa, arroz	Adhesivos, espesantes y estabilizantes en alimentos y bioplásticos
Celulosa	plantas, bacterias	papel, textiles y madera
Quitina/Quitosano	camarones, cangrejo, langosta, mariscos	cosméticos, alimentos, productos farmacéuticos
Aceites	aceite de palma, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de canola	Resinas, recubrimientos y adhesivos
Pectina	Frutas cítricas	Aditivos en la industria alimentaria, Farmacéutica
Látex	árbol de caucho, arbustos de guayule	Médico, adhesivos

El descubrimiento de la celulosa comenzó en 1837 por el químico francés Anselme Payen, quien mostró que varios materiales vegetales producen una sustancia fibrosa después de purificarla con amoníaco ácido y la extracción con agua, alcohol y éter [Heinze, \(2015\)](#). La academia francesa finalmente la nombró “celulosa” al carbohidrato resultante. Hoy en día, hay varios procesos usados para aislar la celulosa, por ejemplo, los procesos alcalinos, bisulfito y sulfato (Kraft-), en combinación con tratamientos térmicos y mecánicos. Los diversos procesos dan lugar a diversas fuerzas en la fibra de pulpa.

Estructura de la celulosa

La celulosa consiste en unidades de anillo Glucopiranososa en la configuración de silla 4C_1 , que exhibe la conformación de energía más baja. Tales unidades están vinculadas por los enlaces β -1,4-glicosídico que resulta en un giro alternativo del eje de la cadena de celulosa de 180° . La celobiosa tiene una longitud de 1.3 nanómetros que es considerada como la unidad de repetición de la celulosa. Existen tres grupos de hidróxilo reactivos en cada unidad anhidroglucosa (AGU) dentro de la cadena de celulosa, un grupo primario en C6 y dos grupos secundarios en C2 y C3 que se sitúan en el plano del anillo (ver figura 21).

Para un polímero formado por “policondensación”, los extremos de la cadena de la molécula de la celulosa son químicamente diferentes. Un extremo contiene un átomo de C anomérico ligado por enlaces glicosídico (extremo no reductor) mientras que el otro extremo tiene una unidad glucopiranososa en equilibrio con la función aldehído

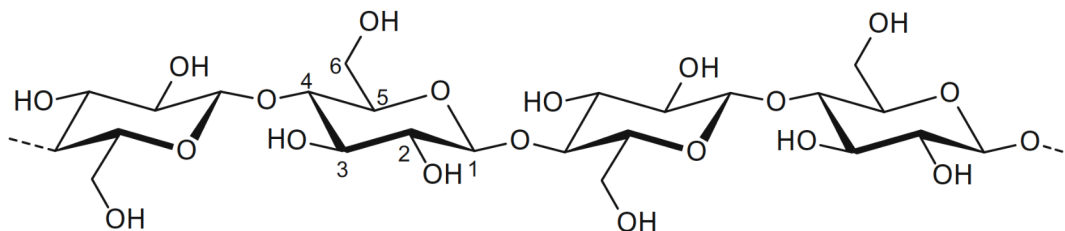


Figura 21: Estructura molecular de la celulosa

(reduciendo el grupo final).

Los cambios en la estructura molecular original conducen a reacciones de hidrólisis o a la oxidación de la cadena de la celulosa. Tales reacciones ocurren principalmente en la superficie de las fibras o en regiones amorfas.

El grado de polimerización (por sus siglas en inglés DP) de la celulosa nativa está en el rango de 1000 – 30000, que corresponde a la longitud 500 – 15000 nm. Las muestras de celulosa obtenidas por métodos de aislamiento poseen valores DP que oscilan entre 800 y 3,000. Las muestras de celulosa son polidispersas, así que el DP es un valor medio. Hay varias técnicas que dan información sobre las masas molares y su distribución, incluyendo mediciones de viscosidad, cromatografía de exclusión de tamaño y dispersión ligera [Heinze, \(2015\)](#).

Enlaces de Hidrógeno

La celulosa posee varios enlaces de hidrógeno, que tienen una influencia significativa. Por ejemplo, la solubilidad limitada en la mayoría de los solventes, la reactividad de los grupos hidróxilos, y la cristalinidad de las muestras de la celulosa debido a los fuertes enlaces de hidrógeno. La celulosa también contiene zonas (alrededor de los átomos de C) que tienen influencia en las propiedades globales, incluyendo solubilidad.

Los tres grupos de hidróxido del AGU, los átomos de oxígeno del anillo glucopiranososa, y el acoplamiento glicosídico interactúan entre sí dentro de la cadena o con otra cadena de la celulosa formando lazos intramoleculares e intermoleculares del hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno dan lugar a varios arreglos tridimensionales (ver figura 22).

La espectroscopía Infrarrojo (IR) y del estado sólido del ^{13}C -RMN reveló que el grupo OH en el C3 y el oxígeno del éter adyacentes a las unidades AGU forman enlaces

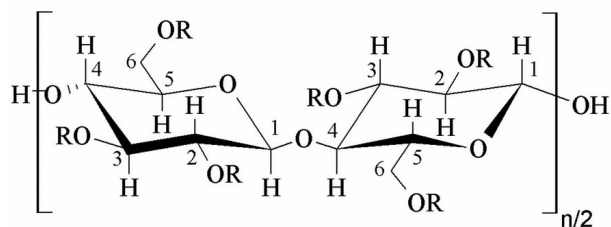


Figura 22: Estructura molecular de la celulosa

intramoleculares junto con átomos de oxígeno del grupo hidroxilo en C6 y vecinos hidróxilo vinculados a C2. Junto con los enlaces covalentes β -glucosídicos, los enlaces de hidrógeno intramolecular son responsables de la rigidez o dureza del polímero de celulosa. Como resultado, se producen soluciones altamente viscosas de celulosa en comparación con los obtenidos de polisacáridos equivalentes unidos por enlaces α -glucosídicos. Esto conduce a una alta disposición a cristalizarse o a formar estructuras fibrosas.

El hidrógeno intermolecular es responsable de la interacción fuerte entre la cadena de celulosa. Los enlaces se producen entre macromoléculas de celulosa adyacentes situadas en el plano (002) del enrejado cristalino de celulosa I (celulosa nativa), principalmente entre el átomo de oxígeno del C3 y el OH en C6. Juntos, los enlaces de hidrógeno, enlaces débiles C – H – O, y las interacciones hidrofóbicas son responsables de la unión de capas de celulosa, tal como se explica por experimentos de rayos X de sincrotrón y por difracción de neutrones [Heinze, \(2015\)](#).

El estudio de la estructura de la celulosa y sus derivados en solución no es sólo cuestión de interés científico, sino también en la industria, ya que se tiene un gran número de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, el proceso de fabricación para la formación de fibras de polímero, modificación de la síntesis de derivados de la celulosa y las propiedades de los éteres de celulosa solubles en agua, que dependen de la estructura de la solución. Por esta razón, la estructura de la celulosa en solución ha sido objeto de intensa investigación y debate en las últimas décadas. Según Schurz, la diferenciación se realiza inicialmente entre moléculas dispersas y soluciones en cadena, al que se le agrega una porción de partículas en gel. La figura [23](#) ilustra los modelos sugeridos de los estados en disolución diferente de derivados de la celulosa, que dependerán del tipo de solvente, concentración del polímero, distribución de la longitud de la cadena, el tipo, patrón y grado de sustitución de la celulosa [Klemm, et al., \(2005\)](#).

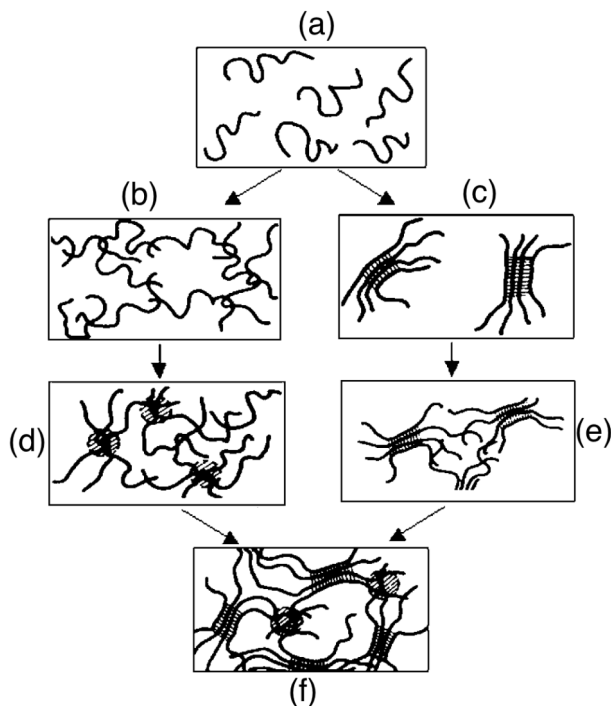


Figura 23: Figuras de los probables estados de disolución de la celulosa. (a) Altamente diluido, (b) Red homogénea ideal, (c) Asociadas aisladas, (d) Red con regiones enredadas, (e) Enredos asociados y (f) Red asociada y regiones de enredo.

Los derivados de celulosa se pueden formar haciendo reaccionar parcial o totalmente los tres grupos hidroxilo presentes en la unidad de anhidroglucosa con varios reactivos. Los derivados de celulosa más conocidos son clasificados según se muestran en la figura 24.

Los éteres celulosa, tales como metil, etil, hidroxietil, hidroxietilmetil, hidroxipropil (HP), hidroxipropil metil y carboximetil de celulosa, se forman por hidroxil eterificación con el haluro de alquilo apropiado a partir de celulosa previamente alcalinizada, normalmente obtenida a partir de pulpa de madera. El grado de sustitución (DS) en estos derivados de éter indica el número medio de grupos R presentes en cada unidad de glucano a lo largo de la cadena. El DS máximo es tres, ya que es el número de grupos hidroxilo que se pueden sustituir en cada unidad de glucano. El DS afecta las propiedades físicas de los derivados de la celulosa, como la solubilidad.

En la tabla 3 y figura 25 muestra las estructuras de celulosa general y derivados de celulosa Marques-Marinho, et al., (2013).

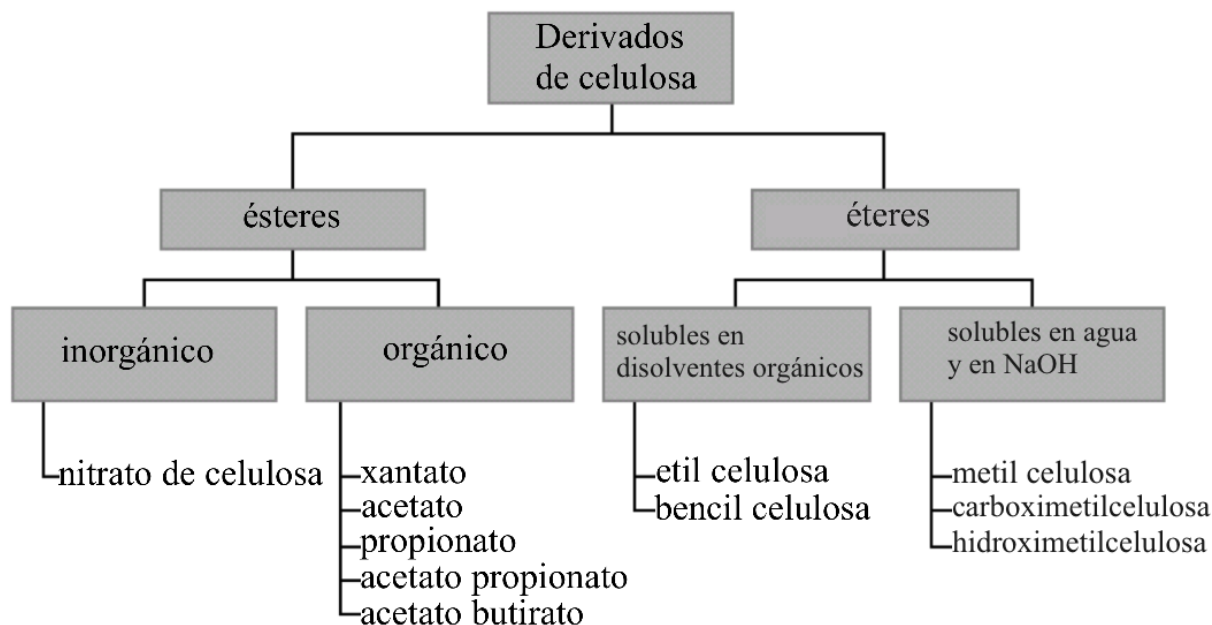


Figura 24: Descripción de los derivados de la celulosa

Los ésteres de celulosa como: acetato, acetato trimelitato, acetato ftalato, ftalato HPM, acetato succinato HPM se forman por esterificación por hidroxilo con ácidos acético, trimelítico, dicarboxílico ftálico o succínico, o una combinación de ellos, como se representa en la tabla 3 y figura 25. La reacción generalmente ocurre en presencia de un ácido fuerte que promueve la catálisis ácida.

Los derivados de celulosa tienen numerosas aplicaciones. Se utilizan como membranas para la separación, como aglutinantes de medicamentos, como agentes de recubrimiento de películas, películas de barrera, aplicaciones textiles y muchas otras. Muchos investigadores han informado de la función de la celulosa y los derivados de la celulosa como huéspedes en un sistema de electrolitos poliméricos.

En la tabla ?? se muestra el grado de polimerización de los derivados de la celulosa. Los ésteres de celulosa como la carboximetilcelulosa de sodio, contienen sustitutos que se cargan eléctricamente. Los ésteres no iónicos

Polímeros en soluciones acuosas

La disolución de polímeros sólidos ocurre en dos etapas. Etapa 1, al ponerse en contacto el polímero con el solvente, éste se difunde inmediatamente dentro de las partículas sólidas, las cuales gradualmente se hinchan y se transforman en partículas gelificadas. Etapa 2, las moléculas de polímero se solvatan en la superficie de la partí-

Tabla 3: Estructura química de los derivados de celulosa.

Éteres de celulosa	Grupos R
Metilcelulosa	H, CH ₃
Etilcelulosa	H, CH ₂ CH ₃
Hidroxietilmetilcelulosa	H, CH ₃ , [CH ₂ CH ₂ O] _n H
Hidroxipropilcelulosa	H, [CH ₂ CH(CH ₃)O] _n H
Carboximetilcelulosa	H, CH ₂ COONa
Esteres de celulosa	Grupos R
Acetato	H, I
Trimelitato de acetato	H, I, II
Ftalato de acetato	I, III
Hidroxipropilmetilftalato	H, CH ₃ , CH ₂ CH(OH)CH ₃ , III, IV
Succinato de acetato de hidroxipropilmetilftalato	H, CH ₃ , CH ₂ CH(OH)CH ₃ , I, V

cula hinchada y se desenganchan gradualmente una de otra, lentamente se difunden en el solvente. Esta última etapa puede acelerarse considerablemente por agitación. De esta forma, cuando el polímero en polvo es agregado al solvente por medio de agitación, las condiciones de mezclado deben ser tales que proporcionen una completa absorción y, al mismo tiempo, permitan que las partículas se separen antes de hincharse y volverse pegajosa o tiendan a gelificarse. Si ello no ocurre, las partículas tienden a aglomerarse formando una capa translúcida que encierra partículas de polímero seco. Debido al gran tamaño y pequeña superficie específica, estos cúmulos se disuelven lentamente [Tapia, \(1995\)](#).

Reglas para la solubilidad del polímero

1. Los disolventes polares tienden a disolver polímeros polares y el disolvente apolar tiende a disolver polímeros apolares.
2. Dado un solvente a cierta temperatura, la solubilidad de un polímero disminuirá con el aumento de peso molecular.
3. La reticulación (o entrecruzado) elimina la solubilidad. Solamente se pueden disolver polímeros lineales o ramificados.
- 4.

Peso molecular-viscosidad

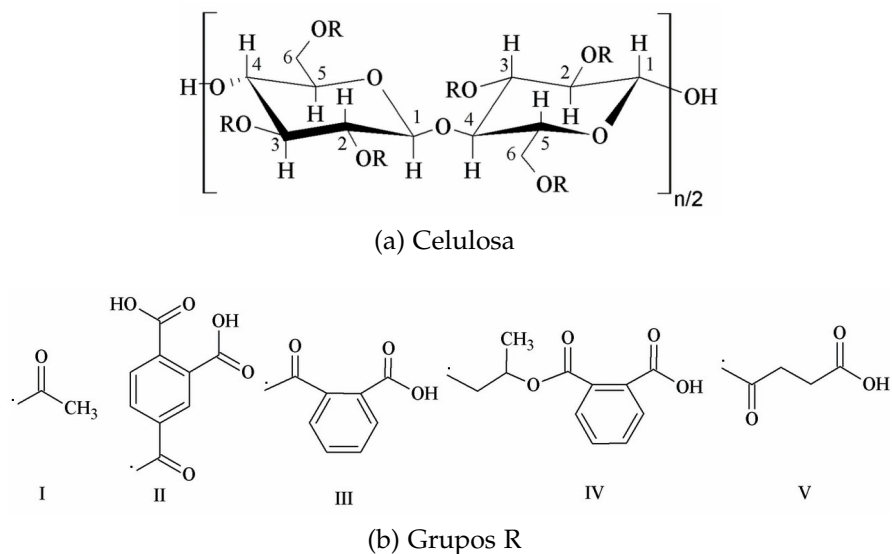


Figura 25: Estructura química de la celulosa con dos unidades de anhidroglucosa con enlaces β -1,4

Una de las características importantes de los derivados de celulosa es su peso molecular promedio. El peso molecular determina su poder espesante. Es así como a mayor peso molecular del derivado, mayor es la viscosidad de las soluciones que forma a una determinada concentración. Este hecho se explica por el mecanismo de hidratación anteriormente expuesto: a mayor grado de polimerización del derivado, mayor hidratación y por tanto, la mayor resistencia al flujo.

Viscosidad-concentración

La viscosidad de las soluciones acuosas de los derivados de celulosa aumenta de forma exponencial con la concentración. Las máximas concentraciones aplicables en la práctica aumentan en un 4 % o 5 % en el caso de los derivados de celulosa de alto peso molecular. En el caso de productos de bajo peso molecular se pueden preparar soluciones de hasta un 10 % a 12 %.

Viscosidad-temperatura

Al aumentar la temperatura se observa una disminución de la viscosidad de las soluciones de los derivados de celulosa, casi independientemente del peso molecular y la concentración. Esta disminución es constante hasta alcanzar la temperatura de gelificación específica, la cual depende, entre otros factores, del grado de sustitución y de la velocidad con que aumenta la temperatura. Después del punto de gelificación, al aumentar la temperatura aumenta la viscosidad hasta el punto de floculación. Al

enfriarse las soluciones floculadas vuelven a adquirir su fluidez inicial, lo que significa, que el proceso de coagulación térmica es reversible.

Viscosidad-pH

Una de las grandes ventajas de los éteres de celulosa no iónicos, como la metilcelulosa (MC), sobre los derivados iónicos como la carboximetil-celulosa (CMC) es que la estabilidad y viscosidad de las soluciones es independiente del pH en un amplio rango ($\text{pH} = 2$ a 11). En cambio, la CMC es inestable a pH bajo de 4.0 y se precipita a su forma ácida con un pH inferior a 2.0 .

Controlador reológico

La reología de una solución acuosa de los derivados de celulosa son afectados por su peso molecular, concentración, temperatura y la presencia de otros solutos. En general, a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación las soluciones acuosas de MC presentan flujo pseudoplástico, es decir, la viscosidad de la solución disminuye con el incremento de la velocidad de corte. La pseudoplasticidad se incrementa con el aumento del peso molecular o la concentración. Sin embargo, a una velocidad de corte bajo, todas las soluciones presentan un comportamiento newtoniano, es decir, la viscosidad de la solución es independiente de la velocidad de corte.

Como sistema de liberación de droga

Los polímeros solubles en agua se usan frecuentemente como matrices hidrofílicas de liberación prolongada. En estos sistemas la penetración de agua al polímero es seguida por hinchamiento y gelificación. Así, la droga incorporada dentro de la matriz debe difundirse a través de un gel viscoso que retarda su liberación.

Los derivados de celulosa y otros polímeros naturales modificados son generalmente usados como agentes de granulación y en formulaciones para compresión directa debido a sus propiedades ligantes y adhesivas. Cabe destacar que los derivados de celulosa, son biodegradables y solubles en agua.

Como agente espesante

Al disolverse, los polímeros incrementan la viscosidad aparente de las soluciones. Esta propiedad de espesar es usada en algunas preparaciones farmacéuticas y cosméticas como suspensiones, cremas y lociones. El mecanismo que explica este gran incremento de viscosidad es debido a que la solución está totalmente hidratada. Un oxígeno etéreo tiene dos pares de electrones no compartidos y puede, por tanto, unir

2 moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno. Cada una de estas moléculas de agua puede a su vez unir otras moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno y de esta manera la cadena de polímero queda rodeada por una capa de agua de hidratación. El aumento de tamaño del polímero intensamente hidratado incrementa fuertemente la resistencia al flujo o viscosidad de la solución.

Los polímeros solubles en agua modificados hidrofóbicamente son de gran interés para la industria como: tensoactivos, espesantes de pinturas solubles en agua, en la recuperación de petróleo, en los cosméticos, en la medicina y farmacia, etc. Estos materiales son macromoléculas anfifílicas constituidas fundamentalmente por un esqueleto hidrofílico que se modifica con grupos hidrofóbicos. En soluciones acuosas son capaces de cambiar su comportamiento producto de la asociación hidrofóbica inter e intramolecular, lo cual trae como resultado las propiedades inusuales que presentan.

Pueden obtenerse a partir de polímeros naturales o sintéticos, neutros o iónicos. Su preparación se consigue por formación de un enlace covalente entre los grupos hidrofóbicos (alquílicos o aromáticos) y los grupos funcionales de la macromolécula. En dependencia de la hidrofobicidad de los grupos y del grado de modificación, se pueden obtener polímeros solubles o insolubles en agua. En el caso de los solubles, se reporta que la sustitución con los grupos hidrofóbicos debe estar entre 5 y 10 %. El componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, el biopolímero de origen natural más abundante y la base estructural de las células vegetales, la celulosa, es completamente insoluble en agua a pesar de su elevada afinidad por ella, lo cual se atribuye principalmente a los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre las cadenas individuales. Sin embargo, puede convertirse en un polímero soluble introduciendo grupos funcionales en el esqueleto macromolecular.

El espectro de derivados celulósicos solubles en agua obtenidos en el mundo va desde derivados no iónicos como la metil y la hidroxipropilcelulosa hasta los aniónicos como la carboximetilcelulosa. Este último es el éter de celulosa industrialmente más importante y se produce desde grados industriales, sin ninguna refinación, hasta los de alta pureza que son utilizados en alimentos, medicina y farmacia. En los últimos años, la modificación de este derivado con grupos hidrofóbicos es objeto de estudio de muchos grupos de investigación [León Fernández, \(2013\)](#).

2.5.1 Éteres (derivados de celulosa)

Los polímeros solubles en agua modificados hidrofóbicamente son de gran interés para la industria como: tensoactivos, espesantes de pinturas solubles en agua, en

la recuperación de petróleo, en los cosméticos, en la medicina y farmacia, etc. Estos materiales son macromoléculas anfifílicas constituidas fundamentalmente por un esqueleto hidrofílico que se modifica con grupos hidrófobos. En soluciones acuosas son capaces de cambiar su comportamiento producto de la asociación hidrofóbica inter e intramolecular, lo cual trae como resultado las propiedades inusuales que presentan. Pueden obtenerse a partir de polímeros naturales o sintéticos, neutros o iónicos. Su preparación se consigue por formación de un enlace covalente entre los grupos hidrófobos (alquílicos o aromáticos) y los grupos funcionales de la macromolécula. En dependencia de la hidrofobicidad de los grupos y del grado de modificación, se pueden obtener polímeros solubles o insolubles en agua. En el caso de los solubles, se reporta que la sustitución con los grupos hidrofóbicos debe estar entre 5 y 10 %.

El componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, el biopolímero de origen natural más abundante y la base estructural de las células vegetales, la celulosa, es completamente insoluble en agua a pesar de su elevada afinidad por ella, lo cual se atribuye principalmente a los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre las cadenas individuales. Sin embargo, puede convertirse en un polímero soluble introduciendo grupos funcionales en el esqueleto macromolecular. El espectro de derivados celulósicos solubles en agua obtenidos en el mundo va desde derivados no iónicos como la metil y la hidroxipropilcelulosa hasta los aniónicos como la carboximetilcelulosa. Este último es el éter de celulosa industrialmente más importante y se produce desde grados industriales, sin ninguna refinación, hasta los de alta pureza que son utilizados en alimentos, medicina y farmacia. En los últimos años, la modificación de este derivado con grupos hidrofóbicos es objeto de estudio de muchos grupos de investigación [León Fernández, \(2013\)](#).

2.5.1.1 *Propiedades de la hidroxietilcelulosa*

Es el producto de algunos o todos los hidrógenos en el grupo hidroxilo de la celulosa sustituida por el grupo hidroxietilo, con transparencia y buenas propiedades. Su estructura se especifica en la figura [26](#).

La hidroxietil celulosa (HEC) es un éter de celulosa no iónico a través de una serie de procesos químicos, con las celulosas del polímero natural como materia prima. Es inodoro, insípido y no tóxico en forma de polvo o gránulos blancos a grisáceos. Puede ser disuelto en agua para formar una solución viscosa transparente.

La hidroxietil celulosa (HEC) puede utilizarse en la construcción de materiales, industria de pinturas, productos petroquímicos, resina sintética, industria cerámica, farmacéutico, alimentos, textil, agricultura, cosméticos, tabaco, tinta, fabricación de papel

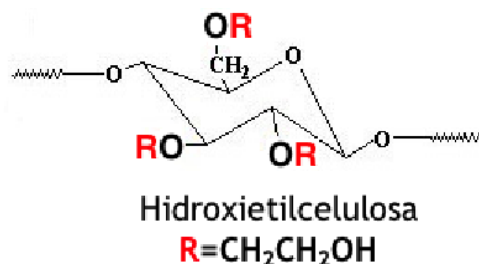


Figura 26: Estructura molecular de la Hidroxietilcelulosa

y otras industrias.

La HEC puede utilizarse como un agente tensoactivo no iónico. Además la HEC es muy utilizado como espesante, agente de suspensión, adhesivo, como recubrimiento de pastillas, reduce la pérdida de agua y proporciona propiedades de coloide protector, pero también tiene las siguientes propiedades.

1. La hidroxietil celulosa es soluble en agua caliente o fría, se precipita por calor o hirviendo y le permite tener una amplia gama de solubilidad y las características de viscosidad, así como gelificación no térmica ;
2. Es no iónico y puede coexistir con una amplia gama de otros polímeros solubles en agua, tensioactivos y sales, un espesador coloidal en una la solución que contiene una alta concentración de electrolitos;
3. Su capacidad de retención de agua es el doble de metil celulosa y tiene mejores característica de regulación de flujo;
4. El producto es estable en viscosidad y previene de moho.

La hidroxietil celulosa es soluble en agua caliente y fría, pero en circunstancias normales no se disuelve en la mayoría de disolventes orgánicos. Cuando el pH está dentro del rango de 2 – 12, el cambio en la viscosidad es pequeño, pero si fuera de este rango, la viscosidad disminuye. La superficie tratada la hidroxietil celulosa se puede dispersar en agua fría sin aglomeración, pero la velocidad de disolución es más lenta, y generalmente requiere unos 30 minutos. Con calor o ajustar el pH a 8 – 10, puede ser rápidamente disuelto.

2.5.1.2 *Propiedades de la carboximetilcelulosa*

La CMC es un material biocompatible y posee en su estructura grupos carboximilo de sodio enlazados a grupos hidroxilos de la unida β -anhidroglucosa, y además

sus grupos funcionales pueden formar enlaces de coordinación con iones divalentes. Por lo anterior la CMC ofrece importantes propiedades al sector industrial, tales como: habilidad de procesado, solubilidad tanto en agua fría como en agua caliente, su grado adhesivo, características de suspensión y retención de agua, que lo hacen adecuado para su uso en diferentes aplicaciones dentro de la industria alimenticia, además también es resistente a los aceites, grasa y a solventes orgánicos que también tiene aplicación en la industria del petróleo como lubricante en la perforación y en la industria cosmética como un estabilizador, debido a su no toxicidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad también ha sido usado como un portador de injerto óseo en animales.

Aunque la celulosa es insoluble en agua y a la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, los derivados de la celulosa son solubles en una amplia gama de solventes; por ejemplo, el acetato de celulosa es soluble en acetona, Tetrahidrofurano y otros disolventes orgánicos mientras la metilcelulosa, la celulosa hidroxietil de etilo, y la celulosa Carboximetil de sodio (NaCMC) son solubles en agua. Los derivados de la celulosa pueden ser disueltos a nivel molecular o coloidal.

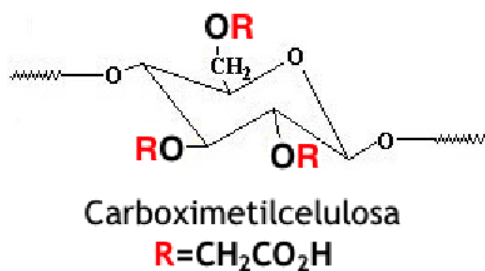


Figura 27: Estructura molecular de la Carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa (CMC), es utilizada generalmente como sal de sodio NaCMC, es uno de los derivados más usados de la celulosa del polielectrólito. NaCMC es un compuesto aniónico, soluble en agua, polielectrólito con usos en alimentos, farmacéutico, cosmético, papel, etc. Por ejemplo, la NaCMC se utiliza extensivamente como un modificador reológico en pastas y champús comunes, como película en tratamientos textiles. Su estructura de monómero se muestra en la figura 27, donde R está dada por $-H$ o $-CH_2CO_2Na$. El grado de sustitución (D.S.) es el número promedio de grupos Carboximetil sustituidos por unidad del monómero, que oscila entre 0 a 3 con el residuo $R=H$.

Las soluciones acuosas de NaCMC son generalmente complejas. Algunos estudios sugieren que sólo una fracción se dispersa molecularmente, lo que implica que la

NaCMC es un polímero de dispersión coloidal mientras que otros argumentan solubilidad completa en soluciones salinas.

2.5.2 Agua (H_2O)

El agua es un compuesto químico cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H_2O). Esta molécula es una sustancia química de reacciones esenciales para la vida.

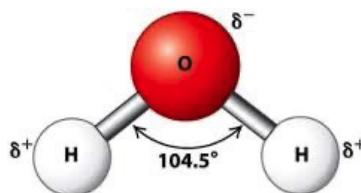


Figura 28: Estructura molecular de la Agua

Este compuesto es uno de los agentes ionizantes más conocidos, ya que la mayoría de las sustancias son solubles en agua. El agua combina con ciertas sales para formar hidratos, reacciona con óxidos de los metales formando ácidos y actúa como catalizador en muchas reacciones químicas importantes.

El agua es una de las sustancias químicas más investigadas actualmente sobre su naturaleza y sus propiedades, pero sigue siendo la menos entendida.

Características físico-químicas del agua

- El agua es un disolvente universal, debido a su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias, ya que estas se disuelven cuando interactúan con las moléculas polares del agua. Los puentes de hidrógeno mantienen a las moléculas fuertemente unidas, formando una estructura compacta que la convierte en un líquido casi incompresible.
- El agua es el producto final de reacciones de combustión, ya sea del hidrógeno o de un compuesto que contenga hidrógeno.
- El agua también se forma en reacciones de neutralización entre ácidos y bases.
- El agua absorbe grandes cantidades de calor que utiliza en romper los puentes de hidrógeno. Su temperatura desciende más lentamente que la de otros líquidos a medida que va liberando energía. Por ejemplo 20°C se necesitan 540 calorías para evaporar un gramo de agua.

- Para tener moléculas bipolares, el agua es un gran medio disolvente de compuestos iónicos, como las sales minerales, y de compuestos covalentes polares como los glúcidos.
- Las moléculas de agua, al ser polares, se disponen alrededor de los grupos polares del soluto, llegando a desdoblar los compuestos iónicos en aniones y cationes, que quedan así rodeados por moléculas de agua. Este fenómeno se llama solvatación iónica.
- El agua pura tiene la capacidad de disociarse en iones: agua molecular (H_2O), protones hidratados (H_3O^+), llamados también iones hidronio o iones hidrógeno, o simplemente H^+ , e iones hidroxilo (OH^-).

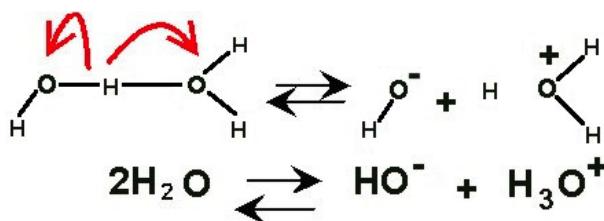


Figura 29: Disociación del Agua

- De cada 107 moléculas de agua, sólo una se encuentra ionizada. Esto explica que la concentración de iones hidronio (H^+) y de los iones hidroxilo (OH^-) sea muy baja. Dados los bajos niveles de H^+ y de OH^- , si al agua se le añade un ácido o una base, aunque sea en poca cantidad, estos niveles varían bruscamente.
- El agua reacciona con muchos óxidos metálicos y no metálicos para formar hidróxidos y oxácidos respectivamente. También forma hidróxidos al reaccionar directamente con los elementos con mayor electropositividad, como los metales alcalinos y alcalinotérreos, que desplazan el hidrógeno del agua en una reacción que, en el caso de los alcalinos más pesados, puede llegar a ser explosiva debido al contacto del hidrógeno liberado con el oxígeno del aire.
- A causa de su capacidad de autoionización, el agua puede hidrolizar otras moléculas. Las reacciones de hidrólisis pueden producirse tanto con compuestos orgánicos como inorgánicos. Son muy importantes en el metabolismo de los seres vivos, que sintetizan numerosas enzimas denominadas hidrolasas con la función de catalizar la hidrólisis de diferentes moléculas.
- El agua se usa muy a menudo en reacciones químicas como disolvente o reactivo y, más raramente, como soluto o como catalizador. En las reacciones inorgánicas es un solvente común, debido a que muchos compuestos iónicos y polares se

disuelven fácilmente en ella. Tiene menos usos en las reacciones orgánicas, porque no suele disolver los reactivos bien y es una sustancia anfótera y nucleófila, aunque estas propiedades son a veces deseables.

Por tanto, el agua es un solvente eficaz porque permite disolver iones y moléculas polares. En el proceso de disolución, las moléculas del agua se agrupan alrededor de los iones o moléculas de la sustancia para mantenerlas alejadas o dispersadas. Los aniones o porciones de la molécula con carga negativa atraen a hidrógenos presentes en la molécula del agua, mientras que los oxígenos presentan afinidad por los cationes o superficies con carga positiva.

2.5.3 *Conclusión del capítulo*

En este capítulo se presentaron fundamentos teóricos para la comprensión del comportamiento reológico de materiales complejos, con un enfoque en sistemas poliméricos y fluidos no newtonianos. La reología, como disciplina que estudia la relación entre esfuerzo y deformación, constituye una herramienta indispensable para la caracterización mecánica de materiales cuya respuesta no puede ser descrita adecuadamente por los modelos clásicos de elasticidad o viscosidad. Asimismo, se ha abordado la clasificación de los fluidos en función de su dependencia con la velocidad de deformación y el tiempo, destacando la complejidad de los fluidos no newtonianos y viscoelásticos, cuya respuesta reológica está fuertemente influenciada por factores como la estructura molecular, la temperatura, la presión y la historia de deformación.

En el contexto de los polímeros, se ha resaltado la influencia del peso molecular, la arquitectura macromolecular y el grado de polidispersidad sobre las propiedades reológicas. Particular atención se ha dedicado a la celulosa y sus derivados, los cuales, debido a su naturaleza biodegradable, su capacidad de formar soluciones viscosas y su versatilidad funcional, son materiales de gran importancia en aplicaciones en las industrias farmacéutica, alimentaria, cosmética y de materiales. La comprensión de las interacciones moleculares, como los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares, y su impacto en la solubilidad, la formación de geles y la respuesta viscoelástica, resulta crucial para el diseño racional de sistemas funcionales.

En suma, este capítulo proporciona un marco conceptual robusto para el análisis y modelado del comportamiento reológico de materiales complejos, sentando las bases para el desarrollo de investigaciones experimentales y computacionales orientadas al diseño de materiales con propiedades reológicas específicas y controladas.

TEORÍA

3.1 VISCOSIDAD INTRÍNSECA

La determinación de la viscosidad intrínseca se utiliza en la química de polímeros, que se ocupa de la síntesis, análisis de la estructura y propiedades de un polímero. La viscosidad intrínseca se usa para clasificar polímeros y ayuda a identificar las aplicaciones para las que se pueden usar polímeros. Dependiendo del tipo de monómero, el tamaño y la estructura molecular de la molécula de polímero, los polímeros muestran propiedades únicas.

Hay muchas técnicas para la caracterización de polímeros. Uno de ellos es la “viscosimetría en solución diluida” mediante la cual se pueden determinar parámetros como la viscosidad intrínseca.

La viscosimetría en solución diluida es una técnica analítica. La técnica se basa en el hecho de que la disolución de un polímero en un disolvente aumenta la viscosidad de la solución polimérica final. El aumento de la viscosidad depende de la temperatura, el tipo de polímero y disolvente, la concentración del polímero y la masa molar del polímero. Generalmente, cuanto mayor sea la masa molar de un polímero, mayor será la viscosidad de la solución de polímero.

La viscosimetría está representada por el método viscosimétrico de Staudinger, que hace uso de la propiedad hidrodinámica de las soluciones de altos polímeros, que depende del tamaño y forma molecular, llamada “viscosidad de solución”. La utilidad de la viscosidad de solución como una medida del peso molecular de un polímero se ha reconocido desde el trabajo de Staudinger en 1930.

Básicamente, la viscosidad en solución es una medida del tamaño espacial de las moléculas del polímero. Esta se relaciona con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad de las mediciones y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular es tan grande, que la medición de la viscosidad constituye un instrumento para la caracterización molecular de los polímeros.

El método viscosimétrico, para determinar el peso molecular, se basa en el fenómeno que causa las moléculas filiformes en el incremento de la viscosidad del sol-

vente en el cual están disueltas (siendo más alto el incremento cuanto mayor sea el peso molecular del polímero). Este método es válido únicamente para moléculas que sean lineales o ligeramente ramificadas, fallando para moléculas esféricas o altamente ramificadas.

En química macromolecular, se mide la viscosidad del disolvente puro y la viscosidad de la solución de polímero (polímero disuelto en disolvente) estableciendo una relación entre sí, lo que conduce a un valor de la viscosidad relativa η_r . La cual se define como:

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solucion}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{(\rho t)_{\text{solucion}}}{(\rho t)_{\text{solvente}}} \simeq \frac{t_{\text{solucion}}}{t_{\text{solvente}}} = \frac{t}{t_0} \quad (20)$$

A partir de este parámetro básico, se pueden calcular varios parámetros del polímero como se muestra a continuación, La viscosidad específica η_{sp} ,

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (21)$$

La viscosidad reducida η_{red} ,

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{ct_0} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (22)$$

La viscosidad inherente η_{inh} ,

$$\eta_{inh} = \ln \frac{t}{t_0} = \ln \frac{\eta_r}{c} \quad (23)$$

El comportamiento del flujo de la solución de polímero depende en gran medida de la estructura molecular del polímero, así como de las interacciones de las moléculas entre sí en la solución. A medida que las interacciones moleculares disminuyen al disminuir las concentraciones, las mediciones de viscosidad se llevan a cabo con soluciones muy diluidas. Una solución libre de interacciones entre las moléculas de polímero solo podría alcanzarse en el estado de la "solución diluida ideal". En esta "solución diluida ideal", la concentración se acerca a cero, lo que significa que las moléculas de polímero están aisladas entre sí y solo interactúan con las moléculas de disolvente. Sin embargo, este estado nunca se puede alcanzar en la realidad y, por lo tanto, se deben considerar pequeñas interacciones poliméricas. Tanto el cálculo de la viscosidad reducida como la inherente requieren el valor de concentración y, por lo tanto, la viscosidad intrínseca es un parámetro importante que consiste en una extrapolación a una concentración teórica cero.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$, se define como:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \right) \quad (24)$$

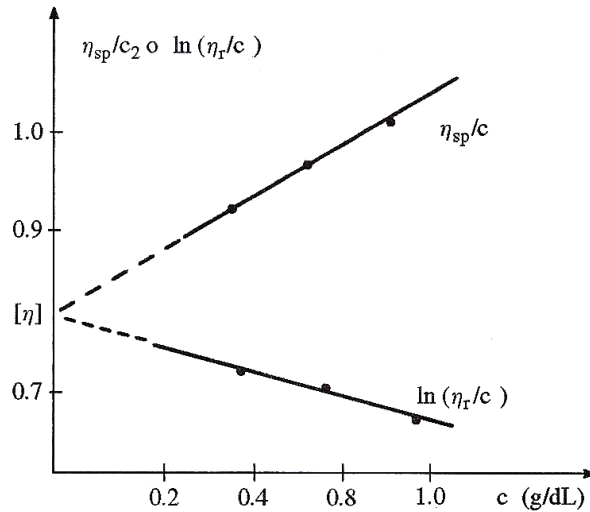


Figura 30: Ejemplo de la extrapolación a concentración cero de la variación de η_{sp}/c y $\ln(\eta_r/c)$ Vs la concentración

donde c es la concentración de polímero en g/100ml o g/mm de solución. La cantidad η_{sp}/c es llamada viscosidad reducida. Las unidades de $[\eta]$ están en decilitros/g (dL/g) o mL/g dependiendo de las unidades de la concentración de la solución. La viscosidad intrínseca es también llamada número limitante de viscosidad.

La gráfica de η_{sp}/c Vs c ó $(1/c)\ln \eta_r$ Vs c varían con la concentración (ver figura 30), por lo que Staudinger propuso una magnitud más apropiada; la viscosidad intrínseca $[\eta]$, la cual es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c = 0$, teóricamente se eliminan las interacciones moleculares de los polímeros (dilución infinita). Sin embargo, sigue siendo función del solvente usado.

Huggin en 1942, presenta un método donde la viscosidad intrínseca $[\eta]$ se define como la relación entre el aumento de la viscosidad relativa (η_{sp}) y la concentración (c en g/cm³) cuando esta tiende a cero.

$$\frac{d}{dc} \frac{\eta_{sp}}{c} = k_H [\eta]^2 \quad (25)$$

o

$$\frac{1}{[\eta]^2} \frac{d}{dc} \frac{\eta_{sp}}{c} = k_H \quad (26)$$

Integrando se tiene la ecuación

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (27)$$

donde k_H es la constante de Huggins. El valor de k está relacionada con la estructura de los polímeros. Permitiendo una estimación de $[\eta]$ a partir de una sola determinación de η_{sp}/c .

Otros métodos para determinar $[\eta]$ se muestran a continuación.

Kraemer en 1938, propone la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{c} \ln(\eta_r) = [\eta] + k_K [\eta]^2 c \quad (28)$$

donde k_K es la constante de Kraemer.

Martin en 1942, propone la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] e^{k_M [\eta] c} \quad (29)$$

o

$$\ln\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \ln[\eta] + k_M [\eta] c \quad (30)$$

donde k_M es la constante de Martin.

Maron y Reznik en 1969, realizaron todo un análisis de las ecuaciones de Huggins y Kraemer, proponiendo la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_{sp} - \ln(\eta_r)}{c^2} = \frac{[\eta]^2}{2} + (k_{MR} - \frac{1}{3}) [\eta]^3 c \quad (31)$$

donde k_{MR} es la constante de Maron-Reznik.

Schulz y Blaschke en 1941, proponen la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_r \quad (32)$$

donde k_{SB} es la constante de Schulz-Blaschke.

Además **Arrhenius en 1917** and **Hoffmann en 1957**, proponen la siguiente ecuación conocida como ecuación de Arrhenius-Rother-Hoffmann:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{AR} [\eta] \ln(\eta_r) \quad (33)$$

donde k_{AR} es la constante de Arrhenius-Rother-Hoffmann.

Por último, se utilizará la ecuación de **Fuoss y Strauss en 1948**, proponen la siguiente ecuación:

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{1}{[\eta]} + k_{FS} \frac{1}{[\eta]} c^{1/2} \quad (34)$$

3.2 EL PESO MOLECULAR Y SU RELACIÓN CON LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA

Staudinger, (1932) encontró que el coeficiente de viscosidad (η_{sp}/c), es proporcional al peso molecular del polímero, escribiendo la ecuación de la forma

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM \quad (35)$$

donde:

c concentración del polímero (g/cc, g/ml).

K constante proporcional para una clase de polímeros similares.

M peso molecular del polímero.

Sustituyendo la ecuación (35) en la ecuación (24) se tiene que

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = KM \quad (36)$$

Como ya hemos dicho, la viscosidad depende de la concentración del soluto. Los polímeros con bajo peso molecular generalmente dan líneas rectas, mientras que para pesos moleculares muy altos, frecuentemente presentan convexidad hacia arriba de sus curvas.

Staudinger encontró la relación fundamental entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular; pero fueron **Mark, (1938)** y **Houwink, (1940)** independientemente quienes ampliaron la ecuación, de la forma siguiente:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (37)$$

donde K y α son constantes. La ecuación de Mark-Houwink se aplica a muchos polímeros y se usa para determinar el peso molecular.

La evaluación matemática de esta ecuación es un tanto abstracta, por lo que se prefiere la solución gráfica.

La forma logarítmica de la ecuación (37) es :

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M \quad (38)$$

de modo que graficando $\ln[\eta]$ Vs $\ln[M]$ se produce una línea recta, donde el exponente α representa la pendiente de dicha recta. La constante K , puede obtenerse de la intersección con la ordenada o de la misma ecuación (38). Las constantes K y α varían con el polímero y solvente, por lo que la viscosidad intrínseca de una muestra

de polímero dado es diferente en diferentes solventes. Este fenómeno da alguna idea de la forma general de las moléculas del polímero en solución. Por ejemplo, para el caso de una esfera rígida $\alpha = 0$, donde la mayor parte de las macromoléculas están presentes en solución aproximadamente en forma de rollos fuertemente expandidos, en las cuales, las moléculas del solvente están ligadas por fuerzas de *solvatación*.

Sin embargo, para la mayor parte de los polímeros α varía de 0.5 a 1.0 (moléculas de cadena larga en solución con formas enrolladas o torcidas, intermedias entre una configuración rígida lineal y una fuertemente enrollada), donde 0.5 representa el valor extremo para un rollo en que las moléculas del solvente circundadas no están en intercambio difusional con el solvente; y 1.0, representa el valor para rollos a través de los cuales el solvente puede difundirse sin impedimento. Hay casos donde α alcanza valores mayores que 1.0. Esto es cierto para muchas macromoléculas rígidas que asemejan el modelo de una barra rígida en solución, para la cual $\alpha = 2.0$.

Una solución diluida de polímero en una mezcla de mal solvente se puede esperar que presente una viscosidad intrínseca menor que si la solución del mismo polímero fuera un buen solvente. La interacción hecha entre solvente y polímero no depende solamente de la naturaleza de ambos, sino también, de la temperatura. Con un incremento en la temperatura la solvatación de las macromoléculas por el solvente se favorece (los rollos se expanden más fuertemente alcanzando α valores más altos), mientras que, con la disminución de la temperatura prevalece una asociación entre parejas semejantes; por ejemplo, entre segmentos de cadena del polímero y entre las mismas moléculas del solvente.

Para cada polímero disuelto en cualquier solvente, existe una temperatura en que las fuerzas de solvatación y de asociación se igualan. Esta es la llamada temperatura de Flory con símbolo θ , la cual puede definirse como la menor temperatura a la cual un polímero con peso molecular infinito, puede ser miscible completamente en un solvente específico. Es decir, θ es la temperatura de miscibilidad crítica a la cual la molécula asume una conformación no-perturbada.

Para determinar estas constantes se requiere un calibrado con muestras monodispersas de peso molecular conocido, en este trabajo se utilizaron los valores encontrados por [Eremeeva, et. al., \(1998\)](#).

$$[\eta] = 2.24 \times 10^{-4} M_w^{0.83} \quad (39)$$

donde $k = 2.24 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ y $\alpha = 0.83$ son para un pH 5 a 25 °C. Con estas mediciones de [Eremeeva, et. al., \(1998\)](#) podemos calcular los valores de k y α para cada una de nuestras mediciones de CMC.

Primero desarrollamos de forma logarítmica la ecuación (37)

$$\ln[\eta]_{E25}^{UBV} = \ln K_E + \alpha_E \ln M_w^{UBV} \quad (40)$$

los valores de $\ln[\eta]_{E25}^{UBV}$, K_E y α_E son dados por [Eremeeva, et. al., \(1998\)](#). Ahora escribimos esta misma ecuación para nuestras incógnitas K_1 y α_1 ,

$$\ln[\eta]_{30}^{UBV} = \ln K_1 + \alpha_1 \ln M_w^{UBV} \quad (41)$$

Despojamos $\ln M_w^{UBV}$ de la ecuación (40) y sustituimos en la ecuación (41) para obtener la siguiente ecuación.

$$\alpha_E \ln[\eta]_{30}^{UBV} = \alpha_E \ln K_1 + \alpha_1 \left[\ln[\eta]_{E25}^{UBV} - \ln K_E \right] \quad UBV \quad (42)$$

A partir de esta última ecuación, se deduce una ecuación para CMC-BV

$$\alpha_E \ln[\eta]_{30}^{BV} = \alpha_E \ln K_1 + \alpha_1 \left[\ln[\eta]_{E25}^{BV} - \ln K_E \right] \quad BV \quad (43)$$

De estas dos últimas ecuaciones podemos calcular α_1 y K_1 , dadas por:

$$\alpha_1 = \alpha_E \Phi \quad (44)$$

donde

$$\Phi = \frac{\left[\ln[\eta]_{30}^{BV} - \ln[\eta]_{30}^{UBV} \right]}{\ln[\eta]_{E25}^{BV} - \ln[\eta]_{E25}^{UBV}} \quad (45)$$

y

$$K_1 = \ln^{-1} \left[\ln[\eta]_{30}^{UBV} - \Phi \left(\ln[\eta]_{E25}^{UBV} - \ln K_E \right) \right] \quad (46)$$

A partir de las ecuaciones (44) y (46) determinamos K y α , teniendo estos valores podemos determinar el valor del peso molecular mediante la ecuación;

$$M_w = \left[\frac{[\eta]_\theta}{K} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (47)$$

La ecuación de [Flory y Fox, \(1951\)](#) para una temperatura θ , donde solo hay interacción estérica de corto alcance entre vecinos cercanos del segmento del polímero. La molécula de polímero se contrae de una forma compacta. Flory-Fox sugieren que la viscosidad intrínseca para θ puede ser considerada como una medida de la relación del volumen hidrodinámico efectivo del polímero con su peso molecular, M . Ellos tomaron el radio del volumen hidrodinámico como la raíz cuadrática media de la distancia extremo a extremo $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ en una espiral aleatoria

$$[\eta]_\theta \sim \frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{M} \quad (48)$$

Si la constante de proporcionalidad se toma como Φ , la ecuación anterior se escribe de la forma

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{\langle R^2 \rangle_0^{3/2}}{M} = \Phi \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} = KM^{1/2} \quad (49)$$

donde

$$K = \Phi \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \quad (50)$$

La constante de proporcionalidad Φ es llamada constante de viscosidad de Flory. Tanto Flory-Fox proporcionan parcialmente el significado de K y α a la ecuación de Mark-Houwink. Es decir, para la temperatura θ , K se define por la ecuación (50) y $\alpha = 1/2$.

El valor exacto de Φ es muy difícil de determinar. Sin embargo, a partir de la ecuación (49) tenemos que

$$\Phi = \frac{[\eta]_{\theta} M}{\langle R^2 \rangle_0^{3/2}} \quad (51)$$

Se tiene que cualquier incertidumbre en el valor experimental de $[\eta]_{\theta}$ y $\langle R^2 \rangle_0$ contribuyen en el error de Φ . Se requieren dos diferentes métodos experimentales para determinar estas dos cantidades; medición de viscosidad para $[\eta]_{\theta}$ y mediciones de dispersión de luz $\langle R^2 \rangle_0$. La solución de la muestra debe ser idéntica y las condiciones experimentales deben ser las mismas. Es muy difícil minimizar los errores en la misma medida al mismo tiempo en dos experimentos diferentes. El uso de la ecuación (51), muchos investigadores confían en el valor teórico. Pero los valores teóricos varían de acuerdo al modelo asumido (por ejemplo, el modelo de cadena de perlas y el equivalente de esfera hidrodinámica). Flory-Fox estimaron el valor de $\Phi = 2.1 \times 10^{21}$ de un conjunto de datos experimentales, mientras que la ecuación de Kirkwood-Riseman propone un valor 3.6×10^{21} .

Ecuación de Arrhenius

La dependencia de la viscosidad en función de la temperatura, es muy importante porque en las soluciones se forman agregados y no son estables en el tiempo al variar la temperatura, lo cual, se ha estudiado desde el comienzo de la reología de los polímeros. La dependencia de la viscosidad al cizallamiento de un fluido polimérico con la temperatura se encuentra en la forma general del tipo Arrhenius, escrito inicialmente por [de Guzmán., \(1913\)](#), y luego desarrollado por [Eyring, \(1935\)](#), y [Eyring, \(1936\)](#):

$$\eta_{\text{rel}} = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (52)$$

donde, η_{rel} es la viscosidad relativa, A es un factor pre-exponencial o factor de frecuencia, el cual indica la frecuencia de colisiones, E_a es la energía de activación de un fluido viscoso, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta en $^{\circ}C$. No hay un signo negativo delante de E_a ya que esta ecuación se deriva de la viscosidad, no de la velocidad como en la ecuación original de Arrhenius.

En la ecuación (52), la viscosidad disminuye con la temperatura. Esto es debido al hecho de que, conforme aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética, dando lugar a una disminución de la viscosidad. Por este hecho, se debe tomar precaución a la hora de medir la viscosidad, teniendo en cuenta que la temperatura debe permanecer prácticamente constante.

La (52) es explicada con fundamentos termodinámicos donde el flujo pasa de una transición local de una molécula o un grupo de moléculas entre un estado (posición antes de fluir) a otro (posición después de que ocurrió el flujo) superando una barrera de energía. Para los polímeros, además de superar las fuerzas atractivas, las consideraciones entrópicas en la cadena están jugando un papel importante. Las investigaciones en los años 1945 – 1970 sobre la reología de los polímeros conducen a una buena imagen experimental de la aplicabilidad de la (52). La primera conclusión es que esta relación es válida en un rango de temperaturas del orden de $50^{\circ}C$ en la mayoría de los casos, la relación entre la viscosidad newtoniana y $1/T$ deja de ser lineal.

Otro punto interesante es que E_a es independiente o es una función muy débil de la masa molar por encima de cierta masa (Fox y Flory, 1948). La explicación es que la energía de activación de los polímeros lineales aumenta con la masa molar hasta un punto de saturación en el que es casi independiente de la masa molar. Algunos autores han investigado la influencia de la estructura molecular de las cadenas de polímeros sobre el valor de la energía de activación E_a . Dado que E_a expresa la dificultad de mover la cadena de una posición a otra, la intensidad de las interacciones entre cadenas, la presencia, el volumen y la rigidez de las cadenas laterales son parámetros que influyen en el valor absoluto de E_a en el estado diluido. El valor de E_a está influenciado por consideraciones de volumen libre, calidad del solvente, parámetros hidrodinámicos del polímero, o por posibles cambios en la estructura de la solución al aumentar la temperatura Budtova y Navard, (2015).

3.2.1 *Modelos para polímeros biológicos o cadenas inflexibles y cristales líquidos*

La mayoría de los polímeros biológicos, tales como proteínas y ácidos nucleicos y algunos polímeros sintéticos, tienen cadenas relativamente inflexibles. Para las partículas rígidas, el tamaño ya no es de importancia predominante, porque la cadena del polímero ya no está en la forma de una espiral flexible; en cambio, la forma se convierte en un parámetro importante. El factor de forma ν puede expresarse en términos de la relación de aspecto L^* , definido como

$$L^* = \frac{a}{b} \quad (53)$$

donde a es el semi eje mayor y b es el semi eje menor. A continuación se presentan algunas propuestas teóricas para la estimación del factor de forma ν , a partir de la medición de la viscosidad.

Ecuación de moléculas esféricas, Einstein (1911)

Einstein propone en un estudio de la viscosidad de una solución de suspensión de partículas (coloides), sugiere que la viscosidad específica η_{sp} se relaciona con el factor forma ν ,

$$\eta_{sp} = \nu\phi \quad (54)$$

donde ϕ es la fracción de volumen;

$$\phi = \frac{n\nu}{V} \quad (55)$$

donde n es el número de partículas idénticas no interactuantes, ν es el volumen de cada partícula, y V es el volumen de la solución o suspensión. Se asume que las moléculas son de forma esférica, rígida y relativamente grandes en comparación con el tamaño de las moléculas del solvente, y que las partículas son suficientemente pequeñas para exhibir el movimiento Browniano, pero suficientemente grande como para obedecer las leyes de la hidrodinámica macroscópica. Entonces

$$\nu = 2.5$$

La ecuación de Einstein

$$\eta_{sp} = 2.5\phi \quad (56)$$

ahora se utiliza como referencia para estimar la forma de las macromoléculas. Cualquier desviación puede interpretarse como el hecho de que las moléculas no son

esferas.

Ecuación de elipsoides de revolución, Peterlin (1938)

Bajo la influencia de una tensión de corte aplicada, se puede definir un gradiente de la función de distribución $\partial F/\partial t$ para especificar la orientación de la partícula con respecto a los dos ejes (mayores y menores):

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \psi \nabla^2 F - \nabla(F\omega) = 0 \quad (57)$$

donde F es una función de (ψ, δ, R) , la cantidad ψ es el coeficiente de difusión rotacional, δ es la relación de corte para el coeficiente de difusión rotacional, y R es la rotación del elipsoide. El operador Laplaciano ∇^2 es dado por

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (58)$$

y ω es la velocidad angular de las partículas giratorias. En base a la ec. (57), Peterlin deriva una ecuación de elipsoide de rotación R donde el factor de forma ν se determina como

$$\nu = \frac{(L^*)^2 - 1}{(L^*)^2 + 1} \quad (59)$$

Ecuación para elipsoides prolato y oblato, Simha (1940)

Simha resuelve la ecuación (57) para viscosidades de soluciones de elipsoides de revolución para el caso límite $\delta \rightarrow 0$. Para una solución muy diluida en $\delta \rightarrow 0$, Simha deriva las siguientes dos ecuaciones para el factor de forma ν

$$\nu = \begin{cases} \frac{(L^*)^2}{15 (\ln 2 L^* - 1.5)} & \text{para elipsoides prolatos} \\ \frac{16 L^*}{15 \arctan L^*} & \text{para elipsoides oblatos} \end{cases} \quad (60)$$

En la figura 31 se muestran los dos elipsoides.

Ecuaciones para discos y barras rígidas

Ecuación de Lars Onsager (1932) obtiene la siguiente ecuación;

$$[\eta] = \frac{4/15(L^*)^2}{\log L^*} \quad (61)$$

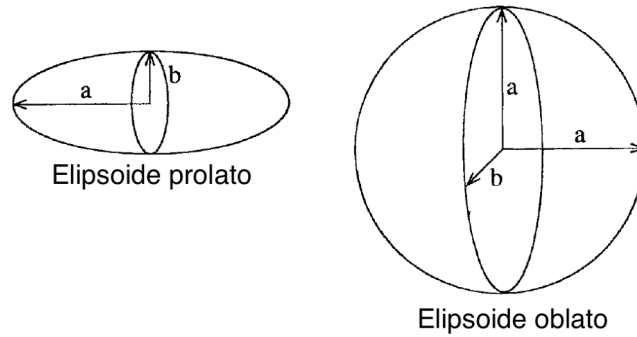


Figura 31: Formas de macromoléculas.

Ecuación de R. Simha, propuesta en (1940) es dada por la siguiente ecuación;

$$[\eta] = \frac{(L^*)^2}{15 (\ln 2L^* - 1.5)} + (L^*)^2 5 (\ln 2L^* - 0.5) + \frac{14}{15} \quad (62)$$

Kuhn y kuhn (1945) obtiene la siguiente ecuación;

$$[\eta] = \frac{(L^*)^2}{15 (\ln 2L^* - 1.5)} + (L^*)^2 5 (\ln 2L^* - 0.5) + 1.6 \quad (63)$$

Cristal Líquido

Los sistemas físicos en función de su estado de agregación ha sufrido una serie de revisiones a lo largo del siglo XX debido a la aparición de una fenomenología en los materiales y sistemas con formas de organización estructural que no son las tradicionales fases sólidas, líquidas o gaseosas. Estas fenomenologías se pueden encontrar en sistemas como disoluciones coloidales, sistemas poliméricos, sistemas anfifílicos o cristales líquidos. Este conjunto de sistemas son llamados Materia Blanda [Daoud y Willians, \(Soft Matter Physics\), \(1999\)](#), [Hamley, \(Introduction to Soft Matter\), \(2000\)](#).

Los cristales líquidos presentan propiedades entre los sólidos cristalinos y los líquidos. Los cristales líquidos se caracterizan por la presencia de algún nivel de orden parcial. Este orden es inferior al de los sólidos cristalinos, en los cuales las posiciones de las moléculas y sus orientaciones se repiten periódicamente en todas las direcciones del espacio. Por otro lado tendrán un orden mayor que los líquidos, en los cuales la correlación entre las posiciones y/o orientaciones de las partículas decae rápidamente con la distancia intermolecular. Estas propiedades ha llevado a que a las fases de cristal líquido se les llame también Mesofases y a las moléculas capaces de formarlas, Mesógenos [de Gennes y Prost., \(The Physics of Liquid Crystals\), \(1998\)](#).

Muchos materiales orgánicos especialmente los derivados de la celulosa presentan una fase de cristal líquido, conocida también conocida como fase mesomórficas o mesofases. Como ya se ha mencionado los cristales líquidos son sistemas con un ordenamiento en al menos en una dirección del espacio, pero con cierto grado de anisotropía. En la figura 32 se muestra los posibles ordenes posicionales,

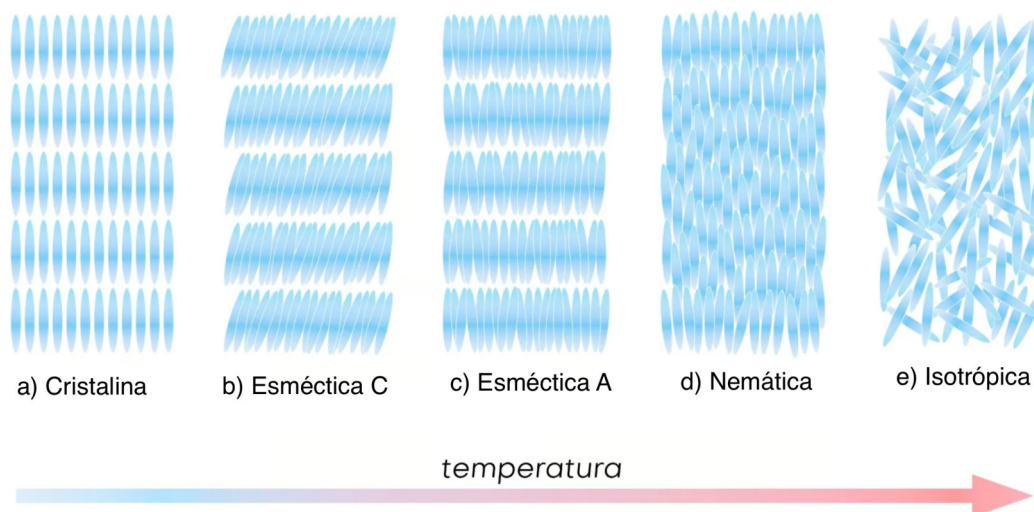


Figura 32: Representación de los cristales líquidos

En primer lugar, tenemos casos que corresponden obviamente a la fase líquida. Sin embargo, si la función de correlación es anisotrópica, ésta no es una fase líquida isotrópica (I) (fig.1.1(e)), sino una fase nemática (N) (fig.1.1(d)), la cual se caracteriza por un orden posicional de corto alcance, y un orden orientacional de largo alcance.

El segundo caso describe un orden unidimensional en un sistema de tres dimensiones: el sistema puede verse como un conjunto de capas de sistemas bidimensionales una sobre otra, con un espacio bien definido entre ellas. Este tipo de fases son llamadas esmécticas. Se distinguen las fases esméctica A (SmA) (fig.1.1(c)) y esméctica C (SmC) (fig.1.1(b)).

Ecuaciones para esferocilindros

Este es un modelo de cristal líquido, el cual ha sido ampliamente estudiado y consta de un fluido de esferocilindros duros (HSC). El modelo de esferocilindro comprende un cilindro de longitud L y diámetro σ , con dos casquetes esféricos situados en cada extremo del cilindro, como se muestra en la figura 33. La relación de aspecto está

definida por $L^* = L/\sigma$.

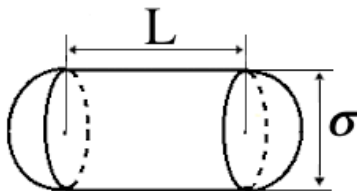


Figura 33: Esta figura muestra el modelo de cristal liquido, consta de un esferocilindro.

Este modelo ha sido utilizado desde 1974 por (Vieillard-Baron, 1974), quien calculo la ecuación de estado de un sistema de esferocilindros duros. Además, en 1984, (Frenkel, et. al., 1984) mediante simulación molecular, mostraron que utilizando sistemas de moléculas elongadas exhiben comportamiento de cristal líquido.

3.2.2 Conclusión del capítulo

En este capítulo, se presentan los fundamentos teóricos que sustentan la determinación de la viscosidad intrínseca y su relación con el peso molecular de polímeros, estableciendo un marco analítico robusto para la caracterización de macromoléculas en solución diluida. Se ha demostrado que la viscosimetría constituye una herramienta hidrodinámica de alta sensibilidad para inferir propiedades estructurales y conformacionales de polímeros, especialmente en sistemas lineales o ligeramente ramificados, donde la correlación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular es particularmente significativa.

La revisión de diferentes métodos para determinar la viscosidad intrínseca –como las ecuaciones de Huggins, Kraemer, Martin, Maron-Reznik, Schulz-Blaschke, Arrhenius-Rother-Hoffmann y Fuoss-Strauss– ha permitido establecer criterios comparativos para la estimación precisa de la viscosidad intrínseca, considerando las interacciones soluto-solvente y las limitaciones inherentes a la extrapolación a concentración cero. Asimismo, la ecuación de Mark-Houwink ha sido presentada como una relación fundamental que vincula la viscosidad intrínseca con el peso molecular, destacando la dependencia de sus constantes empíricas (K y α) con la naturaleza del polímero, el solvente y la temperatura. Además, se ha abordado la ecuación de Arrhenius como modelo termodinámico para describir la dependencia de la viscosidad con la temperatura, resaltando la influencia de factores como la masa molar, la rigidez de la cadena y las interacciones intermoleculares en la energía de activación del flujo.

Finalmente, se han introducido modelos avanzados para polímeros biológicos y sistemas anisotrópicos, incluyendo el análisis de cristales líquidos y esferocilindros, los cuales amplían el alcance de la reología hacia la materia blanda y los sistemas mesomórficos. Estos modelos permiten una descripción más precisa del comportamiento viscoso de macromoléculas rígidas o semiflexibles, proporcionando herramientas teóricas para el estudio de polímeros con estructuras complejas y aplicaciones en biotecnología, farmacología y ciencia de materiales.

PARTE EXPERIMENTAL, MATERIALES Y MÉTODO

4.1 REACTIVOS Y MATERIALES

En este trabajo se utilizaron tres muestras de Carboximetil de celulosa (ultra alta viscosidad, baja viscosidad y ultra baja viscosidad), la cual es un derivado de la celulosa. Las tres muestras de CMC con un grado de sustitución (DS) que va de 0.60 – 0.95, y diferentes viscosidades dinámicas 15 – 50, 500 – 2500 y 1500 – 4500 mPa.s respectivamente. Los pesos moleculares reales se determinaron de forma independiente mediante la viscosidad intrínseca, la cual se presenta en la parte de resultados y discusión. Las muestras de CMC fueron suministradas por Company Sigma-Aldrich Fluka. Las muestras se recibieron como sólidos secos y se utilizaron sin ningún tratamiento o purificación adicional (ver figura 34).



Figura 34: Reactivos de CMC ultra alta viscosidad, baja viscosidad y ultra baja viscosidad

Como solventes de los polímeros anteriores se utilizaron buffers con pHs 4 – 14. Los buffers son soluciones capaces de mantener y regular el pH bajo ciertos límites, los buffers se conocen como sistemas amortiguadores o reguladores.

Cada una de las soluciones buffer se adquirió en una farmacéutica, ya que dichos buffers fueron sometidos a un estudio de estabilidad física; este estudio ayuda a determinar la vida útil o fecha de caducidad del producto, definir las condiciones de almacenamiento adecuadas y garantizar la calidad, seguridad y eficacia del producto durante su ciclo de vida. Una vez adquiridas las soluciones buffer se mantuvieron a temperatura ambiente y en un adecuado almacenamiento para mantenerlas en óptimas condiciones y de esta manera el valor de pH se mantenga en los límites permitidos. Los buffer utilizados se muestran en la tabla 5 y los componentes que se

utilizaron para obtener dichos pHs (ver figura 35).

Tabla 5: Principales características de los solventes a utilizar

Buffer	Componentes
pH4	Citrato de sodio y agua destilada
pH5	Biftalato de potasio, timol y agua destilada
pH7	Fosfato y agua destilada
pH10	Borato
pH11	Carbonato de sodio, hidróxido de sodio formaldehído y agua destilada
pH12	Fosfato de sodio tribásico, hidróxido de sodio timol y agua destilada
pH14	Hidróxido de potasio y agua destilada



Figura 35: . Se muestra los solventes utilizados en mi trabajo.

Materiales

En esta sección se presentan fotografías de los instrumentos que se utilizaron para medir las viscosidades de la CMC a diferentes pHs y temperaturas.

1. Se utilizó el viscosímetro capilar Cannon-Fenske No.100.
2. Termostato de tipo Barnstead con control de temperatura de 0.1°C.
3. Charola de pesaje.
4. Espátula.
5. Vaso de precipitado 50ml.
6. Pipeta graduada de 10ml.



(a) Viscosímetros ca-
pilar

(b) Termostato

Figura 36

7. Balanza electrónica de tipo Mettler-Toledo con precisión.
8. Agitador magnético con calentador.
9. Propipeta perilla.
10. Frasco lavador.
11. Matraces aforados de 25ml de volumen.
12. Cronómetro.

4.2 METODOLOGÍA

Todas las mediciones se realizaron en un intervalo de temperaturas de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ – $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$, con dos viscosímetro capilar Cannon-Fenske No.100 equipado con un baño termostático modelo 7306A11B, ver figura 36.

Las soluciones de CMC se probaron en el rango de concentración de $0.04 - 0.96\text{g/dl}$, dependiendo de si se trata de CMC de ultra baja o ultra alta viscosidad. El límite inferior del intervalo de concentración se eligió arbitrariamente para minimizar los posibles efectos de absorción del polímero en las paredes capilares. La viscosidad relativa de todas las soluciones ensayadas fue superior a 1.0 e inferior a 7.7.

Las soluciones se dejaron reposar durante 24 hrs para asegurar la hidratación completa de la CMC. Para cada solución, se cargó una muestra de 10ml, para minimizar los errores de drenaje, en el viscosímetro y se colocó en el baño termostático. Las mediciones comenzaron después de un tiempo de equilibrio de aproximadamente

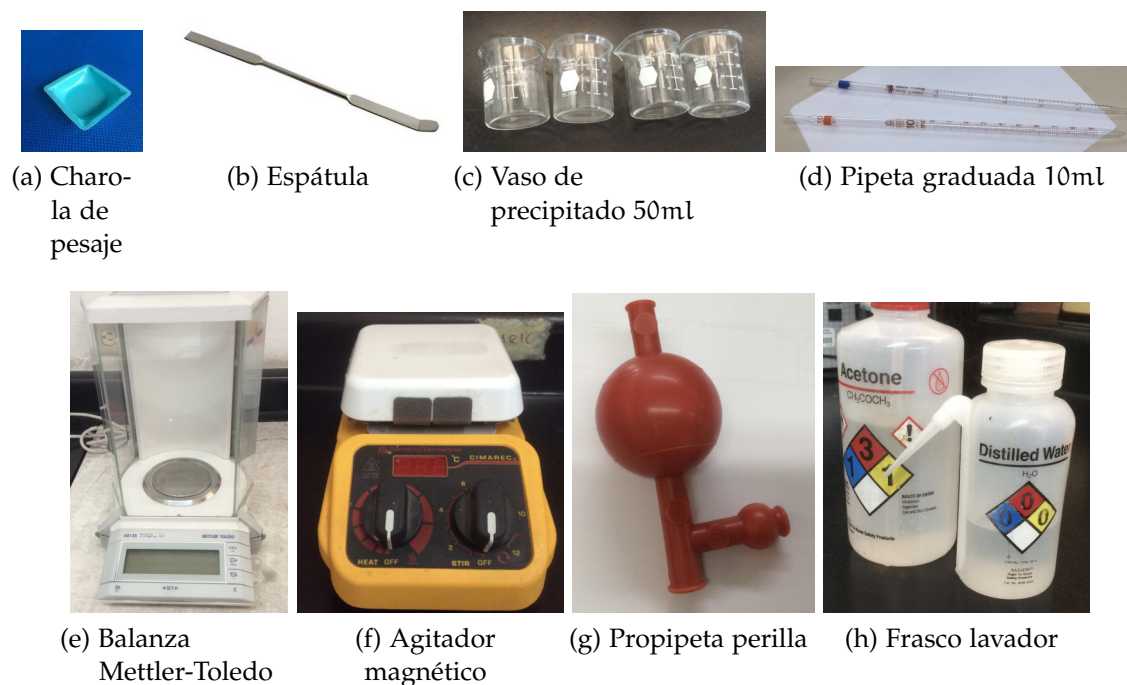
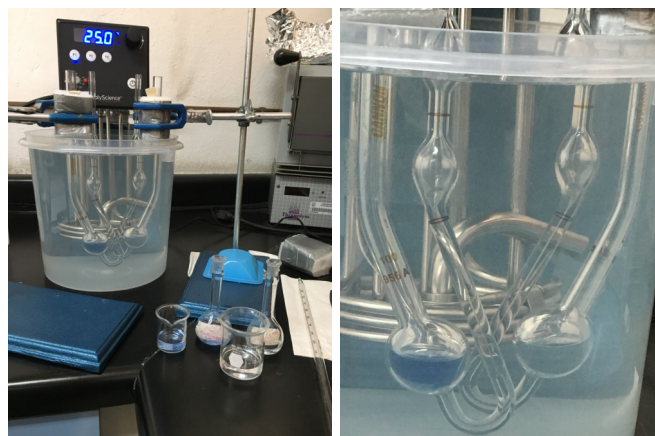


Figura 37: Instrumentos y aparatos utilizados en las mediciones experimentales para determinar la viscosidad

10min. Luego se determina el tiempo de elución de cada solución como el promedio de varias lecturas, ver figura 39.

A continuación, se determinó la viscosidad cinemática dejando que la solución de CMC fluyera por el capilar por gravedad. Se utilizó un cronómetro para determinar cinco tiempos de flujo, un promedio de los cuales se usó para calcular la viscosidad cinemática. La desviación estándar de los tiempos de flujo fue siempre inferior a 1seg. En las siguientes tablas se muestra un ejemplo de los tiempos de dilución obtenidos para una muestra de CMC a pH 4 y diferentes temperaturas, ver tablas 6 y 7. Sin embargo, se obtuvieron resultados para pH4 (buffer ácido) hasta pH14 (buffer alcalino) y así abarcar un mayor espectro de pHs.

Una propuesta de este trabajo de tesis es utilizar otros disolventes. Así que, se añadió 10% etilenglicol a cada muestra de CMC, ver figura 40. La mezcla de carboximetilcelulosa (CMC) con etilenglicol se utiliza principalmente en aplicaciones que implican la formación de materiales poliméricos, como hidrogeles y composiciones para controlar la viscosidad y la congelación. El etilenglicol es una sustancia tóxica si se ingiere. Por lo tanto, la aplicación de la mez-



(a) Termostato

(b) Viscosímetro capilar

Figura 38: Fotografías de como se monto y diseño el experimento para medir la viscosidad de la CMC a diferentes pHs y temperaturas.

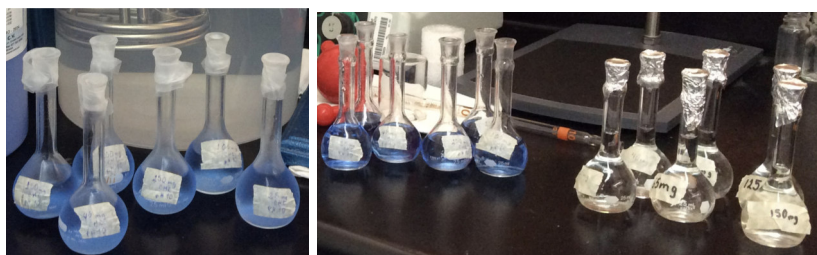


Figura 39: En esta figura se presentan muestras de diferentes concentraciones de CMC y pHs

Tabla 6: Mediciones del buffer pH 4 a diferentes temperaturas.

T (°C)	Tiempos de dilución (s) de Buffer pH 4					Promedio
	Medición #1	Medición #2	Medición #3	Medición #4	Medición #5	
25	67.45	67.41	67.46	67.45	67.46	67.45
30	61.03	61.08	60.98	60.98	60.90	60.99
35	55.432	55.53	55.52	55.52	55.58	55.52
40	50.80	50.68	50.73	50.78	50.65	50.73
45	46.72	46.73	46.72	46.75	46.75	46.73

Tabla 7: Mediciones de 40 mg CMC+buffer pH 4 a diferentes temperaturas.

T (°C)	Tiempos de dilución (s) 40mg de CMC+Buffer pH 4					Promedio
	Medición #1	Medición #2	Medición #3	Medición #4	Medición #5	
25	80.75	80.77	80.75	80.73	80.78	80.76
30	72.41	72.45	72.42	72.39	72.44	72.42
35	65.38	65.34	65.40	65.35	65.38	65.37
40	59.32	59.28	59.33	59.34	59.30	59.31
45	54.20	54.19	54.18	54.21	54.18	54.19

cla depende estrictamente de las proporciones y el uso previsto, y debe manejarse con las precauciones de seguridad adecuadas para el etilenglicol.

4.2.1 Conclusión del capítulo

La presente sección experimental ha establecido un protocolo meticuloso y reproducible para la caracterización reológica de soluciones acuosas de carboximetilcelulosa (CMC) con diferentes grados de viscosidad (ultra baja, baja y ultra alta), en función de variables fisicoquímicas como el pH, la temperatura y la concentración.

El diseño experimental incorporó el uso de viscosímetros capilares Cannon-Fenske No. 100, acoplados a un baño termostático de alta precisión (± 0.1 °C), lo que garantizó la estabilidad térmica durante las mediciones. La metodología empleada, basada en la determinación de la viscosidad cinemática a partir de tiempos de flujo promedio, fue optimizada mediante la implementación de controles rigurosos sobre la hidratación de las muestras, el volumen de carga y el tiempo de equilibrio térmico. La inclusión de etilenglicol al 10 % como modificador de la matriz polimérica permitió evaluar su influencia sobre la viscosidad en función del pH y la temperatura, abriendo nuevas posibilidades para el ajuste fino de las propiedades reológicas.

Los resultados obtenidos, evidencian la alta reproducibilidad del método y su idoneidad para la obtención de datos confiables en estudios de viscosidad intrínseca.



Figura 40: . Se utilizo 10 % de Etilenglicol.

Este enfoque experimental sienta las bases para el análisis cuantitativo del comportamiento hidrodinámico de la CMC, permitiendo la posterior aplicación de modelos teóricos como la ecuación de Mark-Houwink y la correlación con parámetros estructurales como el peso molecular y la conformación macromolecular. En conjunto, esta metodología constituye una herramienta robusta para la caracterización avanzada de polímeros solubles en agua, con implicaciones directas en el diseño de materiales funcionales y sistemas de liberación controlada.

SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

La simulación computacional surgió como una necesidad para la resolución de problemas científicos en distintas áreas de la ciencia, con el fin de estudiar aquellas moléculas que no se pueden observar por medio de microscopía electrónica o que presentan tiempos de equilibrio en escalas muy pequeñas del orden de nanosegundos, los cuales no se pueden medir en el laboratorio o simplemente su dinámica molecular puede ser entendida por medio de métodos numéricos y herramientas computacionales.

La simulación computacional es considerada como una tercera metodología para la investigación científica, como un método alternativo en la comparación entre lo experimental y la teoría. El objetivo de la simulación computacional es resolver numéricamente ecuaciones que no pueden resolverse de manera exacta, excepto para casos muy especiales. Es decir, para sistemas de más de dos cuerpos que interactúan entre sí, es imposible estudiar su movimiento de forma analítica.

En física, la simulación computacional fue introducida como una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos, con el trabajo de Metropolis [Metropolis, et. al, \(1953\)](#). Más tarde, se aplicó a la mecánica estadística clásica, en el estudio de líquidos, en física de fluidos, relatividad general, física del plasma, materia condensada, física nuclear, ciencia de materiales, etc.

Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, se pueden cambiar los parámetros usados, permitiendo probar modelos teóricos, resolviendo así conflictos entre la explicación teórica y observacional. En simulación computacional no sólo obtenemos datos numéricos, sino también obtenemos una imagen gráfica del proceso estudiado.

La simulación computacional es ampliamente usada en estudios experimentales porque permite caracterizar propiedades donde no es posible obtener dichas propiedades de forma experimental, y no es que se prefiera una u otra, no al menos actualmente.

Los dos métodos de simulación computacional más ampliamente utilizados son: Dinámica Molecular (DM), que es de carácter determinista, y el de Monte Carlo (MC), que es de carácter probabilístico. Ambos se consideran métodos para generar configura-

aciones diferentes de un sistema de partículas. Los métodos de Dinámica Molecular y Monte Carlo han sido empleados para simular gases, líquidos y sólidos. Los sistemas estudiados van desde cientos a miles e incluso a decenas de millones de átomos. Los parámetros de estudio incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas [Gonzalo Gutiérrez, \(2001\)](#).

5.1 ELECCIÓN DEL MODELO

La Mecánica Estadística proporciona expresiones que relacionan las magnitudes termodinámicas con la naturaleza microscópica del sistema a través del potencial intermolecular, una de las condiciones que debe cumplir este potencial intermolecular es que sea aditivo por pares, aunque las expresiones que proporciona la Mecánica Estadística son generales para cualquier tipo de interacción. Sin embargo, es necesario especificar el tipo de potenciales.

En la mecánica estadística el potencial intermolecular representa un modelo completo de la molécula, donde describe su forma, grados internos de libertad y las fuerzas intramoleculares. A la hora de escoger un potencial intermolecular adecuado, se tiene que hacer un análisis del nivel de detalle en el tratamiento de las interacciones y, por otra parte, el costo en términos computacionales a la hora de obtener los resultados deseados.

Es difícil tener un potencial de interacción que modele todos los aspectos de la molécula y pueda reproducir todas las propiedades macroscópicas del fluido. El potencial debe incorporar, de forma efectiva, los efectos de varios cuerpos o la interacción asociada con el disolvente. Una estrategia es seleccionar propiedades moleculares y macroscópicas y adaptar los modelos tomando en cuenta los grados de libertad adecuados [Leach, \(1996\)](#).

A la hora de modelar una molécula debemos escoger una estrategia que necesita congelar o simplificar el tratamiento de alguna de las variables. En este sentido, algunas de las aproximaciones más comunes son las siguientes [Zannoni, \(2022\)](#), y [Illytskyi y Wilson, \(2001\)](#):

- Congelar las variables traslacionales y rotacionales y adoptar variables que representen con realismo los grados de libertad interna. Esta estrategia se ha utilizado para el estudio de sistemas confinados como por ejemplo proteínas inmersas en una membrana lipídica [Zannoni, \(2022\)](#).
- Adoptar variables traslacionales aproximadas manteniendo una representación realista para los grados de libertad internos. Hablaríamos, por ejemplo, de modelos de red [Lebowitz y Lasher, \(1972\)](#)

- Considerar variables realistas para los grados de libertad externos (esto es, el movimiento molecular) y aproximadas para los grados de libertad internos. El ejemplo típico de este nivel de aproximación lo constituyen los modelos atomísticos que representan a la molécula como varios centros activos distribuidos a lo largo de la misma. Esta estrategia se ha adoptado habitualmente en el estudio de polímeros Tobias, Tu y Klein, (1997).
- Considerar variables traslacionales realistas y congelar los grados de libertad internos. Modelos de potencial con simetría esférica como el Lennard-Jones y otros de simetría no esférica o los sistemas duros esferocilíndricos McGrother, Williamson y Jackson, (1996) o elipsoidales Frenkel, (1988) cumplen esta definición. Es lo que entendemos como modelos moleculares rígidos

Como se señaló antes, la elección de una estrategia específica dependerá tanto del sistema objeto de estudio como de las propiedades físicas de interés o de los métodos de cálculo a utilizar. En el campo específico de la simulación por ordenador de cristales líquidos las dos estrategias más utilizadas son las dos últimas que hemos apuntado. Los modelos a nivel atomístico, sustituyen átomos o grupos de átomos por centros activos que interactúan entre sí mediante algún potencial en general de simetría esférica (por ejemplo, Lennard-Jones) mientras que sobre los enlaces intramoleculares actúa un potencial armónico en la mayoría de los modelos Tobias, Tu y Klein, (1997). Una de las principales dificultades que presenta esta aproximación es el alto coste computacional que requieren sus simulaciones. Otro inconveniente que puede surgir en este tipo de modelos es el excesivo número de variables que requiere la descripción atomística de las interacciones.

Como alternativa a los modelos atomísticos surgen los modelos rígidos o de grano grueso, que en su forma más simplificada modelan toda la molécula como un único centro activo donde la interacción depende tanto del tamaño como de la forma de las moléculas. La viabilidad de los potenciales moleculares rígidos como sistemas capaces de describir mesofases (a las fases de cristal líquido se les llame también Mesofases y a las moléculas capaces de formarlas, Mesógenos) ha sido comprobada ampliamente desde el trabajo teórico de Onsager Onsager, (1949). Existen además evidencias de formación de mesofases en estudios basados en potenciales de interacción rígidos de simetría elipsoidal Frenkel, (1987), esferocilíndrica McGrother, Williamson y Jackson, (1996) y otras Zannoni, (2001). La ventaja de modelar las moléculas sin entrar en el detalle de sus grados de libertad internos es la reducción del tiempo de computación que permite, por ejemplo, seguir la evolución de los sistemas a lo largo de escalas de tiempo mayores. Además, este tipo de modelos son más accesibles para las distintas teorías que en la actualidad pretenden abordar la descripción de las fases de cristal líquido desde enfoques perturbativos, variacionales, de ecuaciones integrales, etc. El uso de potenciales de interacción rígidos permite seguir de cerca la influencia de

características básicas de las moléculas sobre propiedades estructurales y dinámicas. Por otro lado, los modelos rígidos no son capaces de representar algunas propiedades moleculares fundamentales, como la flexibilidad de las moléculas, característica que se ha demostrado ser relevante tanto en el comportamiento del diagrama de fases [McBride y Vega, \(2002\)](#) como en el cálculo de diversas propiedades viscosas [Cuetos, J. Ilnytskyi y Wilson, \(2002\)](#).

A la hora de describir los potenciales rígidos no esféricos, en el campo de los cristales líquidos, la literatura [Ilnytskyi y Wilson, \(2001\)](#) los suele clasificar en potenciales duros (discontinuos, con repulsiones finitas de corto alcance), considerándose en general partículas elipsoidales o esferocilíndricas, y potenciales blandos (continuos).

Ensamblajes de la Simulación

Para comenzar la simulación hay que elegir un sistema físico y definir que tipo de propiedades son de nuestro interés, dentro de que rango de parámetros y con que precisión. A partir de estos debemos decidir el número de partículas a utilizar, cuales serán las variables de control, que potencial interatómico usar, que tipo de promedios debemos calcular y en que ensamble conducir la simulación.

La información que se obtiene de la Dinámica Molecular es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo. En el caso de MC lo que se obtiene es la posición de las partículas en cada paso de simulación. Empleando las técnicas tradicionales de la Mecánica Estadística podemos pasar de esta información microscópica a la obtención de magnitudes macroscópicas que nos permitan comparar con el experimento, vía la termodinámica.

Supongamos un sistema puro de N partículas, dentro de un volumen V y con una energía E . Las posiciones y velocidades definen un espacio de fase de $6N$ dimensiones. Obtener la posición y la velocidad de cada una de las partículas, en cada instante, significa obtener la trayectoria de un punto Γ del espacio de fase en función del tiempo, esto es, $\Gamma(t)$. Denotemos por A el valor instantáneo de una observable [Allen y Tildesley, \(1987\)](#). El promedio de esta cantidad A está dado por

$$\langle A \rangle_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} A(\Gamma(\tau)), \quad (64)$$

donde τ representa un tiempo discreto (“pasos” de dinámica molecular) y τ_{obs} son los pasos totales de la corrida. Suponiendo que el sistema es ergódico, podemos asociar directamente este promedio con el promedio usual sobre el ensamble de la Mecánica Estadística,

$$\langle A \rangle_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}. \quad (65)$$

Por tanto, mediante la utilización de la simulación computacional lo que se hace es generar una secuencia de diferentes estados (es decir, puntos) en el espacio de fase (que se suponen no-correlacionados), compatibles con las condiciones externas ((N, V, E) en este caso), sobre los cuales se toman los promedios.

Así que la elección de un ensamble para llevar a cabo la simulación se definirá según el tipo de problema a tratar. Los promedios estadísticos pueden llevar a pequeñas diferencias en los diferentes ensambles, pero éstas desaparecen en el límite termodinámico, que se alcanza incluso con unos pocos cientos de partículas. Sin embargo, la elección del ensamble sí influye al momento de calcular las fluctuaciones cuadráticas medias de las magnitudes termodinámicas. Estas permiten calcular, por ejemplo, la capacidad calórica o el módulo de elasticidad.

El ensamble comúnmente utilizado en Dinámica Molecular es el ensamble microcanónico, (N, V, E), mientras que en método Monte Carlo es el canónico, (N, V, T). Sin embargo, se han desarrollado técnicas para llevar a cabo simulaciones de MC en otros ensambles, así como simulaciones de DM en el ensamble canónico, en el ensamble isotérmico-isobárico (N, P, T), a presión y temperatura constante y en el ensamble isoentálpico-isotensión (H, t, N), a tensión externa t constante.

5.2 EL POTENCIAL INTERATÓMICO

La elección del potencial interatómico del sistema a simular, tanto en DM como MC es de gran importancia. La elección de las interacciones deben ser lo más reales entre las partículas, ya que de este potencial dependerá la calidad de los resultados. Es decir, que mientras mayor sea la complejidad funcional del potencial, mayor será el tiempo de computación requerido. Por tanto, si lo que se busca es sólo probar ciertos aspectos de un modelo teórico, lo mejor será utilizar un potencial lo más simple posible que reproduzca el modelo. Ahora, si lo que se desea es simular materiales reales, entonces el potencial deberá contener el máximo de información posible de modo de reproducir los resultados no sólo cualitativamente, sino también cuantitativamente.

Para el caso de sólidos, el mejor método para obtener las fuerzas que actúan sobre los átomos es por medio de la Mecánica Cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger para un sistema de N partículas interactuantes. De hecho, ya se han desarrollado métodos para realizar esta tarea desde primeros principios, como el Método de Car-Parrinello, que combina DM con teoría del funcional de la densidad. Sin embargo, el costo computacional de esto es alto, pudiendo realizarse en la actualidad

simulaciones con cientos de partículas. Si se quiere ir más allá, se debe establecer un compromiso entre la calidad del potencial y las posibilidades de cálculo. Esto es lo que mantiene viva la vigencia de los llamados potenciales empíricos y semi-empíricos y la búsqueda de nuevos métodos para mejorarlos.

5.2.1 *La forma del potencial*

En general, la energía potencial V de un sistema de N átomos puede expresarse en función de las coordenadas de los átomos individuales, es dada por la siguiente ecuación [Allen y Tildesley, \(1987\)](#)

$$V = \sum_{i=1}^N v_1(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (66)$$

donde el primer término v_1 representa las interacciones de un cuerpo (fuerza externa), v_2 las interacciones de dos cuerpos, o de pares, v_3 interacciones de tres cuerpos y así sucesivamente. El término de dos cuerpos, v_2 , sólo depende del módulo de la distancia interatómica $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Este término es muy importante pues se ha demostrado que él por sí solo describe muy bien ciertos sistemas físicos, como es el caso del potencial de Lennard-Jones para los gases nobles. El resto de los términos $v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$, $v_4(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, \vec{r}_l) \dots$ son la llamada interacción de muchos cuerpos. Estos términos toman en cuenta los efectos de cluster sobre un átomo causado por tener más de un átomo alrededor de él. Por ejemplo, el término de tres cuerpos $v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ es de mucha importancia en el caso de sólidos covalentes, por los enlaces direccionales que ellos poseen. En el caso de metales, el potencial se puede separar en un término de dos cuerpos y uno de muchos cuerpos, en la forma de un funcional que depende de la densidad electrónica local alrededor del átomo en cuestión.

5.2.2 *Algoritmo*

Una simulación típica, tanto de Dinámica Molecular como de Monte Carlo, implica la elaboración de un programa de computación cuyos elementos centrales se indican en la siguiente figura [41](#).

Una vez realizada la elección del ensamble del sistema y el potencial de interacción, entre otros, se debe hacer una descripción molecular del sistema en cuestión, especificando las condiciones iniciales de las variables involucradas, tales como posiciones de las partículas, temperatura, volumen, densidad, etc.. Las configuraciones en DM se obtienen integrando numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento que gobiernan el sistema. En MC las mismas se obtienen mediante un método de carácter

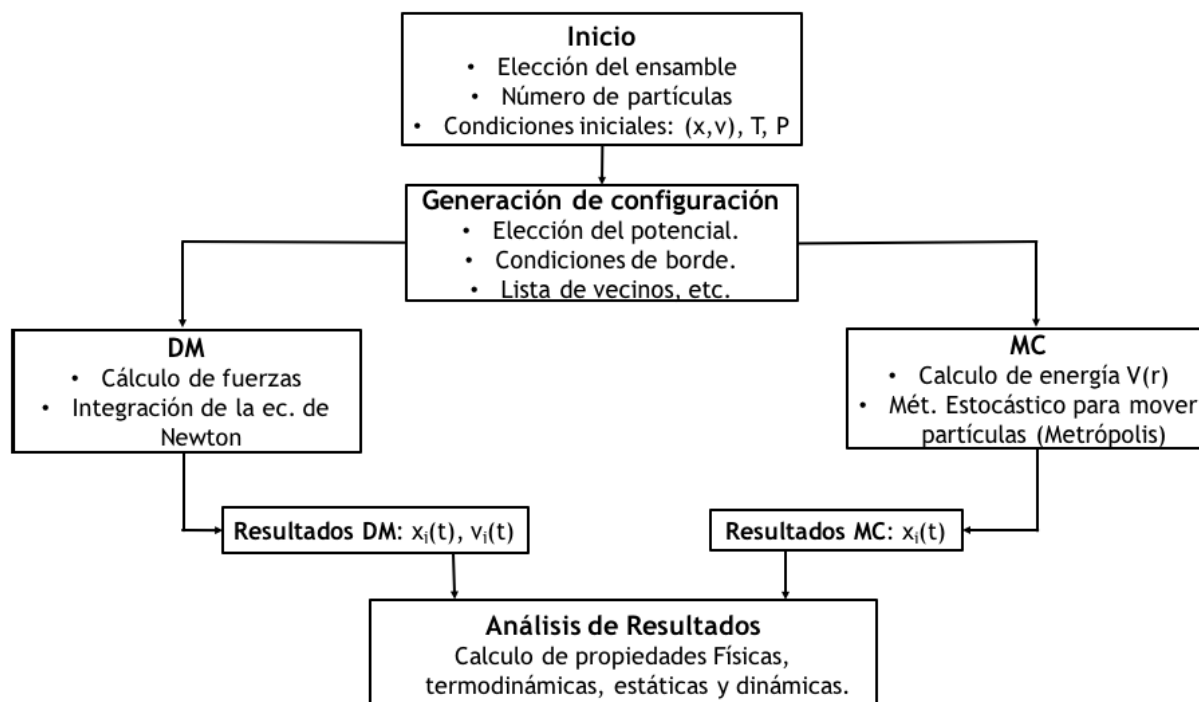


Figura 41: Elementos centrales de un programa típico de simulación computacional.

estocástico.

Condiciones iniciales y de borde

Las condiciones iniciales para la posición y la velocidad de cada partícula dependen de las características del sistema a simular. En el caso de sólidos perfectos se ponen las partículas inicialmente en sus posiciones de equilibrio en la red, tomando como caja de simulación un múltiplo de la celda unitaria en cada una de las direcciones x , y , z . Si se trata de un sólido con defectos en la red cristalina, por ejemplo, un borde de grano, entonces las partículas se ponen inicialmente en posiciones que se suponen cercanas al equilibrio y se utiliza alguna técnica de minimización, para minimizar la energía del sistema, que al inicio de la simulación (a temperatura $T = 0^\circ\text{K}$) corresponde a la energía de cohesión.

Los velocidades iniciales se especifican generalmente asignándoles a cada partícula una velocidad escogida al azar de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Estas velocidades iniciales pueden ser escaladas para obtener la temperatura deseada. El momento lineal y angular del sistema se igualan a cero.

Para el caso de sistemas líquidos y amorfos (vidrios) se puede proceder de forma similar. Calentando gradualmente, i.e., escalando las velocidades de los átomos, y variando las dimensiones de la caja de simulación, obtenemos la temperatura y densidad deseada.

La correcta elección de las condiciones de borde es otro aspecto que debe considerarse en la simulación. Para simular el bulto es costumbre emplear condiciones de borde periódicas (CBP). En el caso de superficies libres u otros defectos, es necesario considerar otro tipo de condiciones de borde.

Energía potencial y fuerzas

La evaluación de la energía potencial (en MC) y las fuerzas (en DM) es la parte más costosa, en términos de tiempo computacional, en una simulación. De hecho, el tiempo que se ocupa en integrar las ecuaciones es casi despreciable al lado de éste. Para un sistema de N partículas, evaluar en forma directa la interacción de dos cuerpos requiere $O(N^2)$ de operaciones, mientras que evaluar la parte de tres cuerpos requiere en principio $O(N^3)$ de operaciones. De allí la necesidad de elaborar técnicas que permitan ahorrar tiempo en esta tarea.

Truncamiento del Potencial

Supongamos que tenemos un sistema de N partículas interactuando a través de potencial de pares con CBP y necesitamos evaluar la energía potencial y la fuerza sobre una cierta partícula i . La situación la podemos representar por una “supercelda” que consiste en la caja de simulación rodeada por sus imágenes, como se muestra en la Figura 42. La fuerza sobre la partícula i corresponde a la suma sobre sus $N - 1$ vecinos de la caja. Pero, debido a las CBP, deberíamos también sumar sobre sus imágenes. Una manera de hacer esto es mediante la convención de mínima imagen: a partir de la partícula i se construye una caja imaginaria de igual dimensión y forma que la caja de simulación, y se suma sólo sobre las partículas dentro de ella. Claro está que para usar la convención de mínima imagen se requiere que el alcance del potencial sea menor que la mitad de la longitud de la caja. Esto último permite dar una idea de las dimensiones mínimas de la caja de simulación (y por tanto del número de partículas) a emplear en relación al potencial usado [Allen y Tildesley, \(1987\)](#).

La contribución principal a la energía y a las fuerzas sobre una partícula provienen de sus vecinos más cercanos. Por ello es costumbre ocupar potenciales de corto alcance, que generalmente no van más allá de quintos vecinos, e introducir un corte (cutoff), r_c , más allá del cual el potencial es nulo. Para asegurar que las fuerzas y la

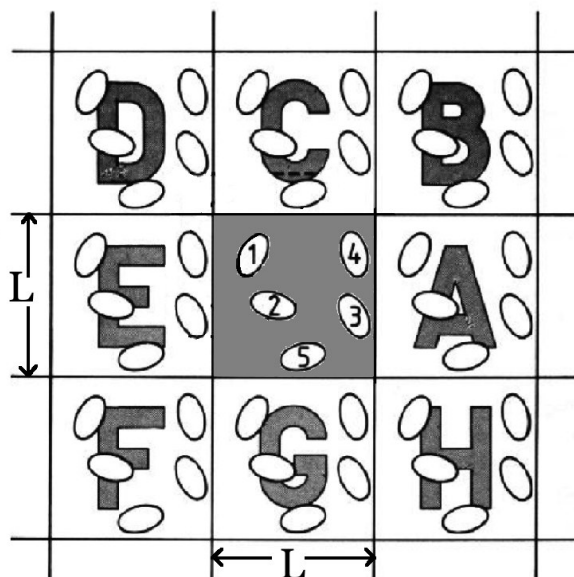


Figura 42: La caja central contiene cinco moléculas.

energía potencial tiendan suavemente a cero en $r = r_c$ se puede usar un ajuste del tipo

$$V(r) \longrightarrow V(r) - V(r)|_{r=r_c} - (r - r_c) \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_c} \quad (67)$$

De este modo, la suma ya no se realiza sobre los $N - 1$ vecinos, sino que queda restringida a los que están dentro de la “esfera de influencia del potencial”, como se muestra en la Figura 43.

Lista de vecinos

Hasta ahora el tiempo de cómputo que hemos ahorrado consiste en que la evaluación de la energía y la fuerza no se hace para $N - 1$ partículas, sino para un número mucho menor. Sin embargo, para saber cuáles partículas son las que están a distancia mayor del corte, y por tanto no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza, debemos examinar, en cada paso de computación, la distancia entre todos los pares de partículas. El tiempo de esta operación es proporcional a N^2 . Para reducir este tiempo de computación, Verlet ideó un ingenioso sistema de lista de vecinos de cada partícula, que se renueva cada cierto número de pasos. El método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula i , o sea aquellos que están dentro de la esfera de radio r_c (ver Figura 43) no varían mucho entre paso y paso de integración. A lo más cada cierto número de pasos, digamos 30 por ejemplo, algunas partículas entran y

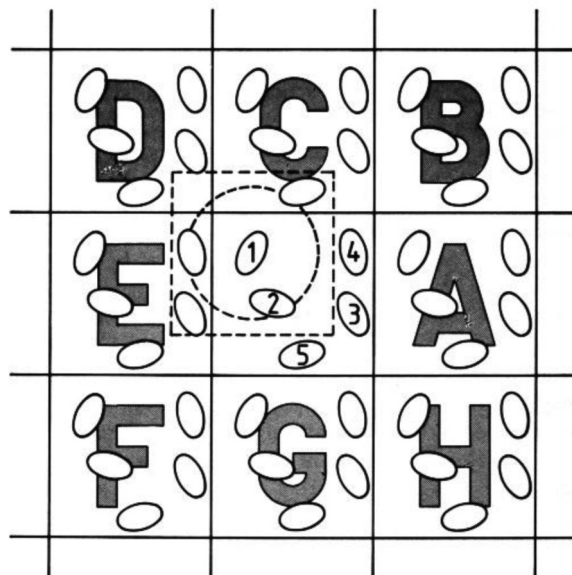


Figura 43: La caja central contiene cinco moléculas. La “caja” construida con la molécula 1 en su centro también contiene cinco moléculas. El círculo discontinuo representa la influencia del potencial.

otras salen, quedando a distancias menores que r_s . Lo que propuso Verlet fue hacer una lista, para cada partícula, de todos los vecinos que están dentro de su esfera de radio r_s , y así en vez de examinar la distancia de la partícula i con todas las $N - 1$ restantes, se examinan esas distancias sólo con las partículas de su lista. Esta lista se construye cada cierto número de pasos.

El ahorro con este método es significativo para sistemas de entre 500 a 5000 partículas, para los cuales el tiempo por paso de simulación baja prácticamente a la mitad. Para sistemas de entre 100 a 200 partículas, los cambios no son sustanciales, mientras que para sistemas de más de 5000 partículas se han ideado métodos más eficientes, como el link-cell-list.

5.3 MÉTODO MONTE CARLO

El método de Monte Carlo es una técnica de análisis numérico que se basa en el uso de secuencias de números aleatorios para muestreo de valores de las variables de probabilidad de un problema determinado. Con mucha frecuencia el número de estados posibles del sistema es tan elevado que hace imposible calcular valores promedio sumando sobre todos los estados, por tal razón se opta por tomar una muestra y estimar los valores promedio a partir de ella. Los valores muestreados se obtie-

nen a partir de las distribuciones de probabilidad de cada variable. La solución al problema planteado, es analizar los valores de la muestra a través de métodos estadísticos. El “Método Monte Carlo” es relativamente reciente y fue acuñado por John von Neumann y Stanislaw Ulam cuando trabajaban en el proyecto Manhattan durante la segunda guerra mundial, la idea del cálculo Monte Carlo es más antigua que la aparición de las computadoras y era conocido con el nombre de “muestreo estadístico”, cuando los cálculos aún se realizaban con papel y lápiz. Inicialmente Monte Carlo no fue un método para resolver problemas en física, sino para evaluar integrales que no podían ser evaluadas de otra manera [Gonzalo Gutiérrez, \(2001\)](#).

Supongamos que deseamos calcular una cierta propiedad A de un sistema en el ensamble canónico (NVT). Según la mecánica estadística, el valor promedio de A_{total} está dado por

$$\langle A \rangle_{\text{total}} = \frac{\int d\vec{p}^N d\vec{r}^N \exp[-\beta H(\vec{p}^N, \vec{r}^N)] A(\vec{p}^N, \vec{r}^N)}{\int d\vec{p}^N d\vec{r}^N \exp[-\beta H(\vec{p}^N, \vec{r}^N)]} \quad (68)$$

En general, como la parte de energía cinética K del Hamiltoniano depende cuadráticamente de los momentos p , estos grados de libertad se pueden integrar analíticamente, quedando sólo una integral que depende de las coordenadas r

$$\langle A \rangle_{\text{total}} = \int d\vec{r}^N A(\vec{r}^N) Z(\vec{r}^N) \quad (69)$$

con

$$Z(\vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\vec{r})]}{\int d\vec{r}^N \exp[-\beta U(\vec{r})]} \quad (70)$$

Nuestro problema entonces se reduce a que dada la energía potencial $U(r^N)$, debemos calcular la función de probabilidad $Z(r^N)$ y luego hacer la integral. Para ello podríamos utilizar el método tradicional de cuadraturas. Sin embargo, se trata de una integral multidimensional (en $6N$ dimensiones, donde N es el número de partículas) donde los métodos de cuadraturas no son recomendables por su lentitud. Una alternativa a esto es hacer la integral por el Método de Monte Carlo.

Supongamos que por algún procedimiento podemos generar aleatoriamente puntos del espacio de configuraciones de acuerdo a la distribución de probabilidades $Z(r^N)$. Esto significa que en promedio, el número de puntos n_i generados por unidad de volumen alrededor del punto r_i^N es igual a $LZ(r_i^N)$, donde L es el número total de puntos generados. O sea

$$\langle A \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(r_i^N) \quad (71)$$

Claramente generar aleatoriamente los puntos en el espacio de configuraciones no es el mejor método, pues como $Z(r^N)$ es proporcional al factor de Boltzmann $\exp(-\beta U)$, los puntos que solo tienen baja energía contribuirán significativamente, mientras que los de alta energía tendrán un bajo peso relativo. La clave está en idear un método que sólo genere puntos que tengan un peso relativo alto. Esto fue precisamente lo que resolvió Metrópolis en los años cincuenta, con el algoritmo que lleva su nombre. A continuación, damos exposición de este método. Consideremos la transición entre estados a y b , donde la probabilidad que el sistema esté en el estado a es p_a y en el estado b es p_b . En equilibrio se cumple la condición del balance detallado, y por tanto

$$W_{ab}p_a = W_{ba}p_b \quad (72)$$

donde W_{ab} es la probabilidad de que ocurra la transición $a \rightarrow b$ y W_{ba} es la probabilidad de que ocurra la transición de $b \rightarrow a$. Por otro lado, sabemos que en equilibrio la probabilidad de encontrar al sistema en el estado $a(b)$ es proporcional a $\exp(-\beta E_{a(b)})$, luego

$$\frac{p_a}{p_b} = \exp(-\beta \Delta E_{ab}) \quad (73)$$

Reemplazando en la ec. (72) queda

$$\frac{W_{ba}}{W_{ab}} = \exp(-\beta \Delta E_{ab}) \quad (74)$$

Así, vemos que también la probabilidad de transición entre dos estados posibles está controlada por el factor de Boltzmann. Esto nos da la clave de escoger la configuración (o sea, cómo hacer el *sampling*) para tener siempre un peso relativamente alto: si al ir del estado a al estado b el cambio de energía ΔE_{ab} es menor que cero, entonces la probabilidad W_{ab} es 1. Pero si el cambio $\Delta E_{ab} > 0$, entonces $W_{ab} \propto \exp[-\beta \Delta E_{ab}]$. En este caso comparamos W_{ab} con un número r entre $[0, 1]$ escogido al azar, y si $W_{ab} > r$, se acepta, y si es menor se rechaza. En la práctica, si tenemos un sistema de N partículas sometido a una temperatura T , el algoritmo de Metrópolis se implementa así:

1. Seleccione una partícula n_i cualquiera y calcule su energía $U_i(r)$

2. Dé a la partícula un desplazamiento aleatorio $r' = r + \Delta r$ y calcule su nueva energía $U'_i(r)$.
3. Si $\Delta U < 0$: acepte la movida y vuelva a 1. Si $\Delta U > 0$, escoja un número α al azar entre $[0, 1]$.
 - Si $\alpha < \exp(-\beta\Delta U)$, acepte y vuelva a 1.
 - Si $\alpha > \exp(-\beta\Delta U)$, rechace la movida, es decir, conserva la posición de la partícula n_i , y vaya a 1.
4. Luego de barrer la N partículas, guarde la configuración obtenida y vuelva a 1 para comenzar otro ciclo. Después de un número razonable de paso, vaya al punto 5.
5. Calcule la propiedades físicas de interés a partir de la configuraciones guardadas. STOP.

Se tienen las siguientes observaciones:

- El algoritmo de Metrópolis es un proceso de Markov en el cual se construye una caminata aleatoria (random walks) de tal modo que la probabilidad de visitar un punto particular \vec{r}^N es proporcional al factor de Boltzmann $\exp(-\beta U)$. De hecho, hay varias maneras de construir tal caminata aleatoria. El algoritmo de Metrópolis es sólo una de ellas, la más usada.
- Una de la mayores diferencias entre MC y DM es que en MC no es posible calcular propiedades dinámicas, pues la dinámica que se sigue es ficticia. ¿Entonces cual es la ventaja de MC? La respuesta depende del tipo de problema a tratar. Según Frenkel [Frenkel y Smit, \(1996\)](#), siempre que se pueda, debería preferirse DM. Sin embargo, hay algunos casos (que no son pocos) en los cuales no es posible usar DM: i) sistemas que no poseen dinámica intrínseca, como modelos en la red, sistemas de espines (Ising, Heisenberg, modelo de Potts, etc). ii) casos en que las barreras de activación son demasiado altas.

5.3.1 Conclusión del capítulo

El presente capítulo ha expuesto de manera rigurosa los fundamentos teóricos y metodológicos de la simulación computacional como herramienta esencial en la investigación de sistemas moleculares complejos, particularmente en el estudio de polímeros y mesofases. Se ha destacado la relevancia de la simulación como una tercera vía de investigación científica, complementaria a la teoría y la experimentación, capaz

de proporcionar información estructural, termodinámica y dinámica en escalas espaciales y temporales.

La elección del modelo molecular y del potencial de interacción constituye un aspecto crítico en la fidelidad y eficiencia de las simulaciones. Se ha analizado la dicotomía entre modelos atomísticos, que ofrecen una descripción detallada a costa de un alto costo computacional, y modelos de grano grueso o rígidos, que permiten explorar fenómenos a mayores escalas temporales y espaciales, aunque con menor resolución estructural. En el contexto de los cristales líquidos y polímeros, los modelos rígidos han demostrado ser particularmente útiles para capturar la formación de mesofases y estudiar propiedades macroscópicas emergentes, como la viscosidad y el comportamiento reológico.

Asimismo, la implementación de la correcta elección del ensamble (canónico), junto con la adecuada parametrización del potencial interatómico, permite una representación realista del sistema bajo estudio, facilitando la comparación cuantitativa con resultados experimentales.

Finalmente, se ha detallado la implementación del algoritmo Monte Carlo, incluyendo técnicas de optimización como el truncamiento del potencial, la convención de mínima imagen y las listas de vecinos, que permiten reducir significativamente el costo computacional sin comprometer la precisión de los resultados. En particular, el algoritmo de Metrópolis ha sido presentado como una estrategia robusta para el muestreo eficiente del espacio de configuraciones en el ensamble canónico.

En conjunto, este capítulo proporciona un marco conceptual y metodológico sólido para la aplicación de simulaciones computacionales en el estudio de sistemas moleculares complejos, sentando las bases para su integración con datos experimentales y modelos teóricos en el desarrollo de materiales avanzados y la comprensión de fenómenos emergentes en la materia blanda.

RESULTADOS DE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

6.1 HERRAMIENTAS PARA LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

En la simulación computacional se utilizó el cluster de supercómputo que está asignado a la División de Ciencias Naturales y Exactas del Departamento de Química, lleva por nombre "Pipila". El Pipila, es integrante del Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño del Conacyt.

Este cluster puede realizar, en poco tiempo, cálculos computacionales complejos que dan solución a problemas específicos relacionados con diversas áreas del conocimiento, la cual, puede realizar 10 billones de operaciones cada segundo, lo que significa una eficiencia mil veces superior a una computadora de escritorio común.

6.1.1 *Infraestructura*

Pipila está compuesto por,

- 1 Nodo Mestro.
- 1 Nodo con 12TB Almacenamiento.
- 36 Nodos 1152 Cores.
- 4.6 TB de Memoria Ram.

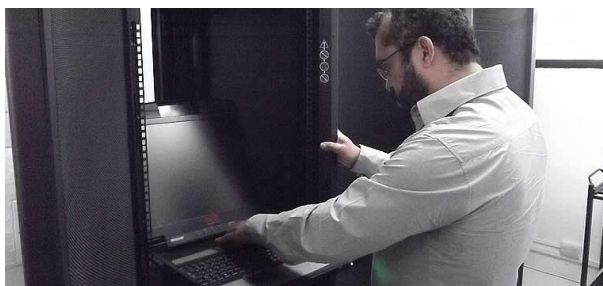


Figura 44: En esta figura se muestran el equipo de supercómputo de la División de Ciencias Naturales y Exactas del Departamento de Química



Figura 45: Softwares utilizados para simulación computacional de la HEC

■ 1 Switch 48 Ptos. GigabiteEthernet

El Software utilizado fue GNU/Linux CentOS 6.2 y Fortran, para la visualización de los resultados de simulación se usó PovRay. El programa Fortran utilizado fue hecho por Carla María Quezada Angulo y Dr. Alejandro Gil Villegas Montiel.

6.2 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN MC DE LA O-(2-HIDROXIETIL) CELULOSA

En este trabajo se utilizó un modelo de grano grueso para modelar a la O-(2-hidroxietil) celulosa (HEC) con el fin de predecir su relación de aspecto mediante la aplicación de tres modelos teóricos (Onsager, Simha y Kuhn-Kuhn,) y simulaciones computacionales Monte Carlo (MC). Los resultados se basan en un estudio experimental previo para esta sustancia en condiciones neutras y a pH 4,5, a temperaturas de 25 y 40 °C [Martínez-Richa, \(2012\)](#). El modelo primitivo de MC consta de partículas esferocilíndricas cuya relación de aspecto se determinó para 13 muestras de HEC de diferentes pesos moleculares.

El modelo de simulación utilizado en este trabajo fue tomar un sistema de N esferocilindros duros (como se muestra en la figura 33) que interactúan a través de un potencial de pozo cuadrado (HSCSW), para ello se tomó en cuenta estudios previos que describen fases fluidas y de cristal líquido [McGrother, Gil-Villegas, y Jackson, \(1998\)](#), [Williamson y Guevara, \(1999\)](#), [van Duijneveldt, Gil-Villegas, y Jackson, \(2000\)](#), [Wi-](#)

Williamson y del Río, (1998) y García-Sánchez, Williamson, y Martínez-Richa, (2000) .

Para determinar las dimensiones del sistema HSCSW, usamos los datos experimentales de Martínez-Richa, (2012), es decir, la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, el peso molecular promedio, M_z , y el valor promedio de la distancia extremo-extremo del polímero, $\langle R^2 \rangle^{1/2}$. Siguiendo los modelos clásicos propuestos por Kuhn-Kuhn, Onsager y Simha, $[\eta]$ y L^* ver las ecuaciones (61, 62 y 63).

A partir de L^* y $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ es posible determinar la longitud L y el diámetro σ del esferocilindro duro. Se estudiaron trece muestras, para temperaturas de 25°C y 40°C y pH 4.5, ver tablas 8 y 9.

La simulación computacional se realizó a partir de un ensamble Canónico, fijando el número de partículas, N , el volumen, V , y la temperatura, T , y utilizando el método Metrópolis. Los parámetros geométricos de una partícula HSC son la longitud del cilindro L y el diámetro semi-esférico σ , definiendo así la relación de aspecto $L^* = \frac{L}{\sigma}$.

Los resultados se obtuvieron en términos de la densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3$, donde $\rho = N/V$, y temperatura reducida $T^* = kT/\epsilon$, donde ϵ es la profundidad de energía SW con rango atractivo λ y k es la constante de Boltzmann.

Los parámetros para la simulación se obtuvieron de los valores experimentales como se explica a continuación. La fracción de empaquetamiento está dada por

$$\Phi = \frac{Nv_{hsc}}{V} \quad (75)$$

donde v_{hsc} es el volumen de las partículas HSC, determinado por

$$v_{hsc} = \frac{\pi\sigma^3}{6} + \frac{\pi L\sigma^2}{4} \quad (76)$$

Para la primera muestra, tenemos que $L = 1.41 \times 10^3 \text{Å}$ y $\sigma = 0.221 \times 10^3 \text{Å}$, que nos dan $v_{hsc} = 59.65 \times 10^{-24} \text{m}^3$. Para determinar la fracción de empaquetamiento Φ de la muestra experimental, donde se utilizó el 0.3 % de concentración c de HEC en una solución de 25 mL, es decir, $c = 3000 \text{g/m}^3 \text{g}$. Dado que el peso molecular de HEC es $M_w = 681 \times 10^3 \text{g/mol}$, entonces, para un volumen de muestra $V = 1 \text{m}^3$, el número de moléculas de HEC es

$$N = \frac{3000 \text{g} N_A}{681 \times 10^3 \text{g/mol}} = 2.6 \times 10^{21} \text{moléculas} \quad (77)$$

donde N_A es el número de Avogadro, y en consecuencia

$$\Phi = \frac{(2.6 \times 10^{21} \text{ moléculas})(59.65 \times 10^{-24} \text{ m}^3)}{1 \text{ m}^3} = 0.1585 \quad (78)$$

La densidad correspondiente viene dada por

$$\rho = \frac{\Phi}{v_{\text{hsc}}} \quad (79)$$

la ecuación 79, nos permite determinar la densidad escalada que se utilizará en las simulaciones de MC, $\rho^* = \rho\sigma^3$, ver tablas 10 y 11.

Para determinar el rango de atracción λ del SW, se obtuvo el segundo coeficiente virial para HEC en términos de la constante de Hamaker u ,

$$B_H = 2\pi \int |e^{-\beta u} - 1| r^2 dr \quad (80)$$

donde u es dada por

$$u = -\frac{\alpha}{6D^2} \quad (81)$$

y $\alpha = 3.5 \times 10^{-21} \text{ J}$ para la celulosa.

Por otro lado, el segundo coeficiente virial para un fluido isotrópico SW es

$$B_2^{\text{SW}} = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[1 - (\lambda^3 - 1)(e^{1/T^*} - 1) \right] \quad (82)$$

Usando la ecuación de mapeo

$$B_2^{\text{SW}} = B_H \quad (83)$$

esta nos permite determinar $\lambda = 1.2041$ y 1.2168 para temperaturas $T = 248\text{K}$ y 313K , respectivamente.

Con estos valores, los resultados de la simulación se obtuvieron usando $N = 1020$ partículas, con 1.5×10^8 ciclos para equilibrar y el mismo número para producir valores promedio. Los resultados de la simulación se reportan en las tablas 12, 13, 14 y 15.

En las figuras 46-50 presentamos la variación de la viscosidad intrínseca de HEC con los parámetros geométricos de la molécula, así como el orden de fase, que se describe por el parámetro nemático S . La viscosidad medida depende de la fricción del volumen sólido, es decir, la cantidad de energía disipada, que es mayor para las partículas en forma de varilla Boek, Coveney, Lekkerkerker, y van der Schoot, (1997). Se ha informado que la viscosidad intrínseca de partículas en forma de varilla aumenta linealmente con la relación de aspecto Yamamoto y Matsuoka, (1994).

En la figura 46 se observa una dependencia similar para $[\eta]$ en función de la longitud L del esferocilindro duro. Sin embargo, la variación de $[\eta]$ con σ , véase la figura 47, es más compleja y depende de la temperatura y el diámetro de la partícula. A menor temperatura (298 K), $[\eta]$ tiene una baja dependencia de σ , según los tres modelos; sin embargo, a mayor temperatura (313 K), se observa una disminución sensible para valores mayores de σ , según los modelos de Simha y Kuhn-Kuhn. Estos resultados demuestran una conclusión dada en una publicación anterior, donde afirmábamos que a 40°C se presenta una cadena más flexible con respecto a la observada a una temperatura ambiente, dada la disminución del tamaño molecular Martínez-Richa, (2012).

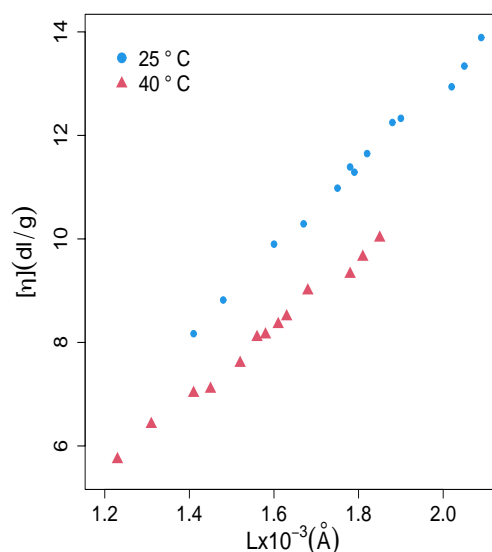


Figura 46: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función de la longitud del esferocilindro duro L

El comportamiento de la viscosidad intrínseca en función del peso molecular en escalas logarítmicas se presenta en la Figura 48, para temperaturas de 25°C y 40°C, y pH = 4.5. Siguiendo la relación Mark-Houwink-Sakurada (MHS) ver ecuación 37 van

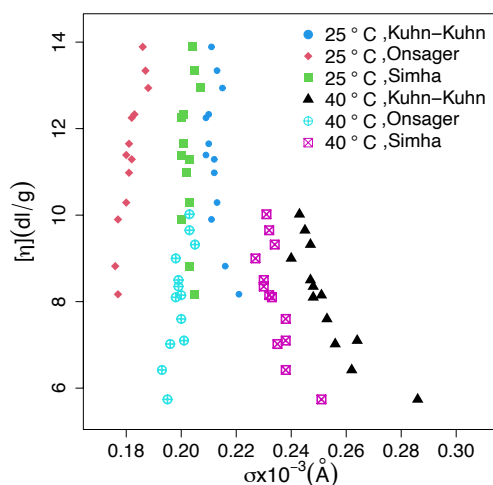


Figura 47: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del diámetro del esferocilindro duro σ para las 13 muestras de HEC. En este caso se observa una dependencia con la temperatura y diámetro de la partícula

Krevelen y Nijenhuis, (2009). Donde las constantes K y a se obtuvieron ajustando los valores medidos. En el caso de a , el rango de valores es $0.7 - 0.8$ y de K es del rango de $1.5 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-2}$, correspondiente a una cadena flexible en un buen solvente Teraoka, (2002). Una conformación ligeramente más extendida está presente a 40°C y pH4.5, de acuerdo con resultados previos Martínez-Richa, (1998) y Martínez-Richa, (2012).

En la Figura 49 se presenta la dependencia de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ en función de la razón de aspecto L^* . La razón de aspecto para partículas en forma de varilla (esferocilindros), es la relación entre la longitud y el diámetro (L/σ). Las razones de aspecto (L^*) de las partículas rígidas en forma de esferocilindro se predijeron teóricamente a partir de $[\eta]$ utilizando las ecuaciones de Onsager, Simha y Kuhn-Kuhn. Los valores teóricos de L^* para las 13 muestras de HEC se calcularon a partir de los valores $[\eta]$ (ver Tabla 8 y 9).

En la Figura 50 se presenta la dependencia de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ en función del parámetro de orden S . El parámetro S se utiliza principalmente para describir el orden orientacional de sistemas observados similares a los cristales líquidos. En ese sentido, para un sistema aleatorio e isotrópico $S = 0$, mientras que para una muestra perfectamente alineada $S = 1$. Los tres modelos predicen que para HEC, a medida que $[\eta]$ aumenta, se forman más dominios ordenados en ambas temperaturas estudiadas, ya que al aumentar la viscosidad se reduce el movimiento de los esferocilindros y

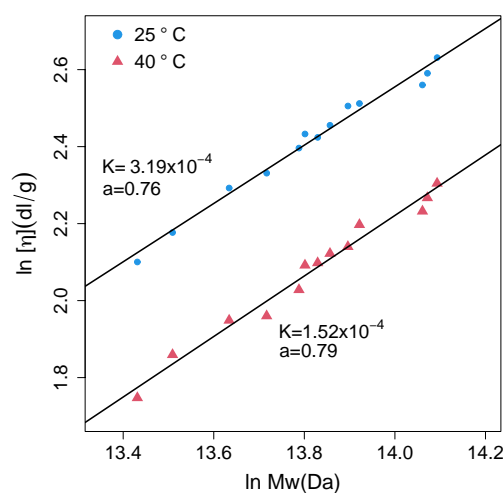


Figura 48: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del peso molecular M_w .

su ordenamiento en una dirección preferencial. Este resultado está relacionado con la relación observada entre el peso molecular y la concentración con la viscosidad intrínseca. Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que el grado de ordenamiento está vinculado cuantitativamente a la viscosidad intrínseca de los sistemas derivados de la celulosa. Este análisis y resultados se encuentran publicados en [Escobar-Vásquez, Martínez-Richa, y Gil-Villegas, \(2023\)](#).

Tabla 8: Parámetros de muestras HEC a temperatura de 25°C.

Muestra	$[\eta]_{25}$	$M_w \times 10^{-3}$	$L \times 10^{-3}$	$\sigma \times 10^{-3} (\text{\AA})$		
	(dl/g)		(\AA)	Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1	8.17	681	1.41	0.221	0.177	0.205
HEC-2	8.82	736	1.48	0.216	0.176	0.203
HEC-3	9.90	834	1.60	0.211	0.177	0.200
HEC-4	10.29	906	1.67	0.213	0.180	0.203
HEC-5	10.98	973	1.75	0.212	0.181	0.202
HEC-6	11.39	986	1.78	0.209	0.180	0.200
HEC-7	11.29	1014	1.79	0.212	0.182	0.203
HEC-8	11.65	1042	1.82	0.210	0.181	0.201
HEC-9	12.25	1084	1.88	0.209	0.182	0.200
HEC-10	12.33	1112	1.90	0.210	0.183	0.201
HEC-11	12.94	1278	2.02	0.215	0.188	0.207
HEC-12	13.34	1292	2.05	0.213	0.187	0.205
HEC-13	13.89	1320	2.09	0.211	0.186	0.204

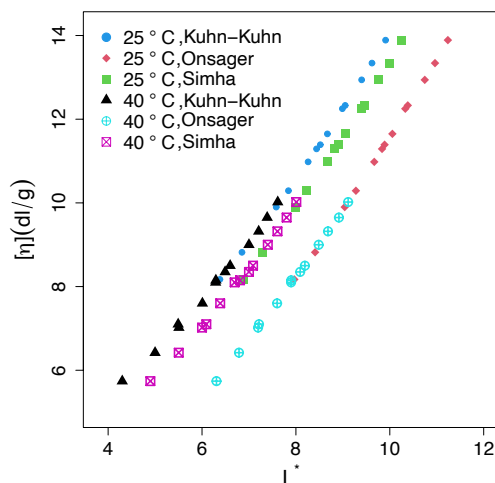


Figura 49: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función de la razón de aspecto L^*

6.2.1 Conclusión del capítulo

Los resultados obtenidos mediante simulaciones Monte Carlo (MC) aplicadas a un modelo de grano grueso de la O(2-hidroxietil) celulosa (HEC) han permitido establecer correlaciones cuantitativas entre parámetros estructurales moleculares y propiedades macroscópicas como la viscosidad intrínseca. La implementación del modelo de esferocilindros duros con potencial de pozo cuadrado (HSCSW), junto con el uso de un ensamble canónico y el algoritmo de Metrópolis, proporcionó una plataforma robusta para explorar el comportamiento conformacional de HEC en función de variables como temperatura, pH y peso molecular.

La validación del modelo se sustentó en datos experimentales previos, permitiendo la determinación precisa de parámetros geométricos (L , σ), densidad reducida (ρ^*), temperatura reducida (T^*), y fracción de empaquetamiento (ψ). La aplicación de los modelos teóricos de Onsager, Simha y Kuhn-Kuhn permitió predecir la razón de aspecto (L^*) y el parámetro de orden nemático (S), revelando una transición hacia estados más ordenados conforme aumenta la viscosidad intrínseca, especialmente a temperaturas elevadas (40°), lo cual sugiere una mayor flexibilidad de la cadena polimérica. Esto se puede observar en las configuraciones de la simulación computacional de la muestra HEC-1 para el modelo de Onsager (ver Tabla 15).

Este estudio representa una contribución significativa al entendimiento de la relación estructura-propiedad en sistemas derivados de la celulosa, al vincular por primera vez el grado de ordenamiento orientacional con la viscosidad intrínseca de HEC.

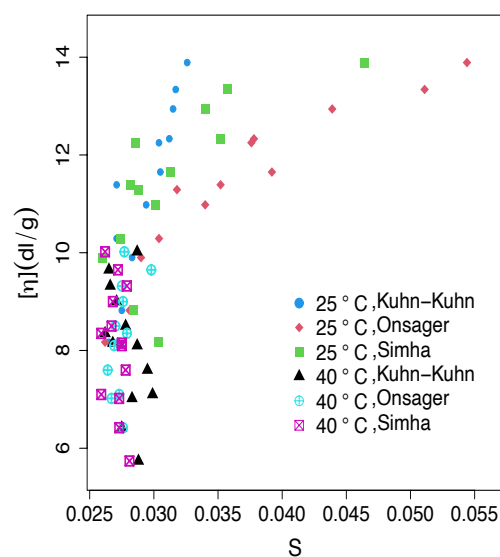


Figura 50: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del parámetro de orden S

Los resultados obtenidos no solo validan el enfoque computacional empleado, sino que también abren nuevas perspectivas para el diseño racional de materiales poliméricos con propiedades reológicas controladas.

Tabla 9: Parámetros de muestras HEC a temperatura de 40°C.

Muestra	$[\eta]_{40}$	$M_W \times 10^{-3}$	$L \times 10^{-3}$	$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)		
	(dl/g)	(daltons)	(Å)	Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1	5.74	681	1.23	0.286	0.195	0.251
HEC-2	6.42	736	1.31	0.262	0.193	0.238
HEC-3	7.02	834	1.41	0.256	0.196	0.235
HEC-4	7.10	906	1.45	0.264	0.201	0.238
HEC-5	7.60	973	1.52	0.253	0.200	0.238
HEC-6	8.10	986	1.56	0.248	0.198	0.233
HEC-7	8.15	1014	1.58	0.251	0.200	0.232
HEC-8	8.35	1042	1.61	0.248	0.199	0.230
HEC-9	8.50	1084	1.63	0.247	0.199	0.230
HEC-10	9.00	1112	1.68	0.240	0.198	0.227
HEC-11	9.32	1278	1.78	0.247	0.205	0.234
HEC-12	9.65	1292	1.81	0.245	0.203	0.232
HEC-13	10.02	1320	1.85	0.243	0.203	0.231

Tabla 10: Parámetros de muestras HEC a temperatura de 25°C.

Muestra	L^*			ρ^*			Φ		
	Kuhn	Onsager	Simha	Kuhn	Onsager	Sima	Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1	6.38	7.966	6.878	0.029	0.0147	0.0229	0.1585	0.0998	0.1355
HEC-2	6.85	8.409	7.291	0.025	0.0134	0.0205	0.1461	0.0954	0.1284
HEC-3	7.58	9.040	8.000	0.020	0.0120	0.0173	0.1319	0.0916	0.1180
HEC-4	7.84	9.278	8.227	0.019	0.0116	0.0167	0.1288	0.0908	0.1165
HEC-5	8.26	9.669	8.663	0.018	0.0110	0.0153	0.1240	0.0894	0.1122
HEC-6	8.52	9.889	8.900	0.017	0.0107	0.0147	0.1207	0.0886	0.1102
HEC-7	8.44	9.835	8.818	0.017	0.0107	0.0149	0.1215	0.0886	0.1110
HEC-8	8.67	10.055	9.055	0.016	0.0103	0.0141	0.1177	0.0866	0.1075
HEC-9	8.99	10.330	9.400	0.015	0.0101	0.0133	0.1155	0.0868	0.1054
HEC-10	9.05	10.383	9.453	0.015	0.0100	0.0132	0.1148	0.0864	0.1049
HEC-11	9.40	10.745	9.759	0.014	0.0094	0.0125	0.1110	0.0842	0.1027
HEC-12	9.62	10.963	10.000	0.014	0.0092	0.0121	0.1092	0.0835	0.1009
HEC-13	9.91	11.237	10.245	0.013	0.0088	0.0116	0.1068	0.0825	0.0996

Tabla 11: Parámetros de muestras HEC a temperatura de 40°C.

Muestra	L*			ρ^*			Φ		
	Kuhn	Onsager	Simha	Kuhn	Onsager	Simha	Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1	4.301	6.308	4.900	0.0621	0.0681	0.0420	0.2422	0.2587	0.1835
HEC-2	5.000	6.788	5.504	0.0442	0.0177	0.0331	0.1965	0.1033	0.1604
HEC-3	5.508	7.194	6.000	0.0364	0.0163	0.0281	0.1763	0.1007	0.1472
HEC-4	5.492	7.214	6.092	0.0367	0.0162	0.0269	0.1775	0.1002	0.1427
HEC-5	6.008	7.600	6.387	0.0301	0.0149	0.0250	0.1577	0.0965	0.1387
HEC-6	6.290	7.897	6.695	0.0280	0.0142	0.0232	0.1527	0.0955	0.1340
HEC-7	6.295	7.900	6.810	0.0282	0.0143	0.0222	0.1541	0.0959	0.1307
HEC-8	6.492	8.091	7.000	0.0265	0.0137	0.0211	0.1487	0.0940	0.1270
HEC-9	6.599	8.191	7.087	0.0251	0.0131	0.0203	0.1433	0.0914	0.1235
HEC-10	7.000	8.485	7.401	0.0225	0.0126	0.0190	0.1353	0.0907	0.1204
HEC-11	7.207	8.683	7.607	0.0213	0.0122	0.0181	0.1317	0.0894	0.1177
HEC-12	7.388	8.916	7.802	0.0206	0.0117	0.0175	0.1301	0.0881	0.1162
HEC-13	7.613	9.113	8.009	0.0196	0.0115	0.0169	0.1277	0.0880	0.1150

Tabla 12: Parámetros de simulación MC de muestras HEC a temperatura de 25°C.

Muestra	U_{sim}^*			S		
	Kuhn	Onsager	Simha	Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1	-1.438 ± 0.005	-0.922 ± 0.014	-1.219 ± 0.004	0.0265	0.0262	0.0304
HEC-2	-1.338 ± 0.004	-0.918 ± 0.017	-1.173 ± 0.003	0.0275	0.0281	0.0284
HEC-3	-1.214 ± 0.002	-0.939 ± 0.036	-1.120 ± 0.006	0.0283	0.0290	0.0260
HEC-4	-1.214 ± 0.003	-0.934 ± 0.031	-1.132 ± 0.012	0.0271	0.0304	0.0274
HEC-5	-1.242 ± 0.005	-0.971 ± 0.044	-1.114 ± 0.017	0.0294	0.0340	0.0301
HEC-6	-1.215 ± 0.008	-0.990 ± 0.055	-1.119 ± 0.021	0.0271	0.0352	0.0282
HEC-7	-1.194 ± 0.006	-0.975 ± 0.054	-1.115 ± 0.011	0.0289	0.0318	0.0288
HEC-8	-1.165 ± 0.010	-0.983 ± 0.058	-1.097 ± 0.019	0.0305	0.0392	0.0313
HEC-9	-1.157 ± 0.019	-1.007 ± 0.046	-1.106 ± 0.030	0.0304	0.0376	0.0286
HEC-10	-1.170 ± 0.022	-1.007 ± 0.058	-1.097 ± 0.024	0.0312	0.0439	0.0340
HEC-12	-1.200 ± 0.021	-1.040 ± 0.061	-1.118 ± 0.038	0.0317	0.0511	0.0357
HEC-13	-1.175 ± 0.030	-1.058 ± 0.065	-1.128 ± 0.045	0.0326	0.0544	0.0464

Tabla 13: Parámetros de simulación MC de muestras HEC a temperatura de 40°C.

Muestra	U_{sim}^*			S		
	Kuhn	Onsager	Simha	Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1	-2.092 ± 0.002	-3.933 ± 0.045	-1.548 ± 0.002	0.0288	0.5669	0.0281
HEC-2	-1.697 ± 0.002	-0.916 ± 0.002	-1.381 ± 0.001	0.0275	0.0276	0.0273
HEC-3	-1.553 ± 0.003	-0.915 ± 0.005	-1.292 ± 0.003	0.0283	0.0267	0.0273
HEC-4	-1.560 ± 0.002	-0.904 ± 0.007	-1.258 ± 0.001	0.0299	0.0273	0.0259
HEC-5	-1.403 ± 0.002	-0.893 ± 0.013	-1.238 ± 0.002	0.0295	0.0264	0.0278
HEC-6	-1.380 ± 0.005	-0.902 ± 0.018	-1.221 ± 0.003	0.0287	0.0269	0.0275
HEC-7	-1.394 ± 0.003	-0.919 ± 0.013	-1.196 ± 0.003	0.0268	0.0273	0.0275
HEC-8	-1.365 ± 0.003	-0.915 ± 0.019	-1.165 ± 0.005	0.0262	0.0279	0.0259
HEC-9	-1.306 ± 0.003	-0.894 ± 1.652	-1.140 ± 0.004	0.0278	0.0270	0.0267
HEC-10	-1.260 ± 0.002	-0.902 ± 0.025	-1.131 ± 0.005	0.0271	0.0276	0.0268
HEC-11	-1.241 ± 0.006	-0.902 ± 0.030	-1.113 ± 0.005	0.0266	0.0275	0.0279
HEC-12	-1.232 ± 0.002	-0.914 ± 0.039	-1.121 ± 0.003	0.0265	0.0298	0.0272
HEC-13	-1.228 ± 0.002	-0.919 ± 0.029	-1.117 ± 0.008	0.0287	0.0277	0.0262

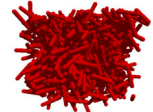
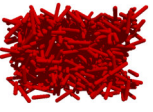
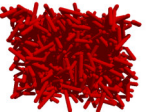
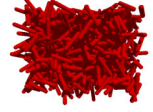
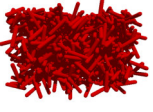
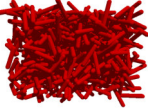
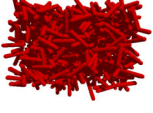
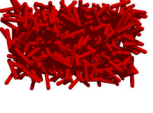
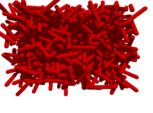

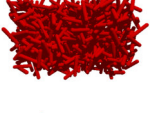
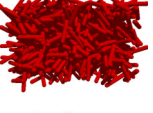






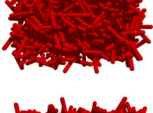

















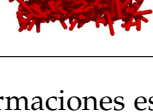
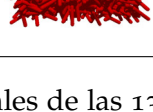

Muestra	Kuhn-Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1			
HEC-2			
HEC-3			
HEC-4			
HEC-5			
HEC-6			
HEC-7			
HEC-8			
HEC-9			
HEC-10			
HEC-11			
HEC-12			
HEC-13			

Tabla 14: Conformaciones estructurales de las 13 muestras de HEC a 25°C

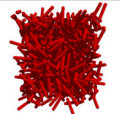

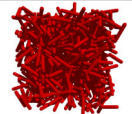
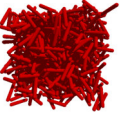
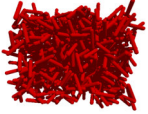
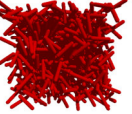
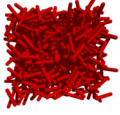
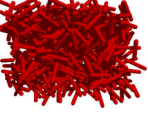
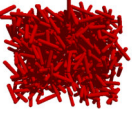

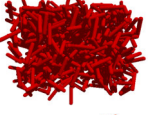
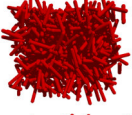

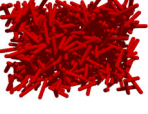
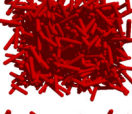
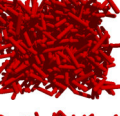
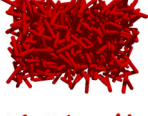
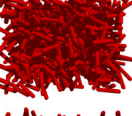

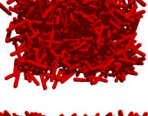







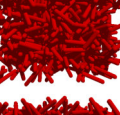

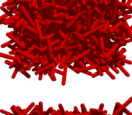


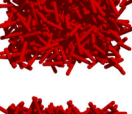
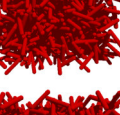
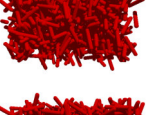

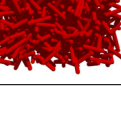
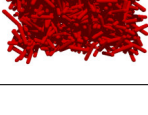

Muestra	Kuhn-Kuhn	Onsager	Simha
HEC-1			
HEC-2			
HEC-3			
HEC-4			
HEC-5			
HEC-6			
HEC-7			
HEC-8			
HEC-9			
HEC-10			
HEC-11			
HEC-12			
HEC-13			

Tabla 15: Conformaciones estructurales de las 13 muestras de HEC a 40°C

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL

7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CARBOXIMETILCELULOSA

7.1.1 *Espectroscopía RMN*

Medidas de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido (RMN CP MAS ^{13}C). Los espectros RMN CP/MAS ^{13}C fueron obtenidos con un espectrómetro Varian (Unity 4096), a frecuencia de resonancia de 100.623 MHz, con banda espectral para polarización cruzada y desacoplamiento 50 – 70 kHz. El tiempo de contacto para polarización cruzada fue 2 min y el tiempo de repetición 3 s, los espectros se obtuvieron con 2048 pulsos. Los resultados fueron tratados con NUTS para separar los picos.

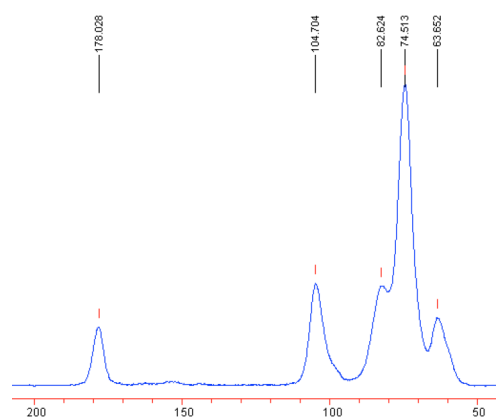
Espectroscopía RMN CP MAS ^{13}C . El espectro de RMN CP /MAS ^{13}C (ver figura 51) muestra los picos característicos de los carbonos en el derivado carboximetilado y bencilado y en la tabla 16 se presentan las asignaciones de las señales para cada uno de ellos. El pico C_1 está influenciado por la eterificación de $\text{C}_2 - \text{C}_5$, tal y como se observa en los picos de los resultados RMN (ver figura 52).

7.1.2 *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

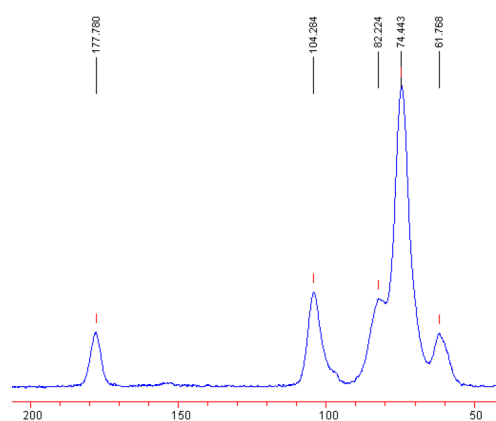
Las técnicas de análisis térmico y de calorimetría son imprescindibles en varios sectores de la industria. La utilización de éstos permite conocer el comportamiento térmico de la materia sea cual sea su naturaleza y composición. La gran diversidad de técnicas permite abordar problemas diversos como pueden ser: la identificación del material, determinar sus propiedades térmicas o conocer la estabilidad térmica de un compuesto para definir el riesgo de un proceso reactivo.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido es la técnica de análisis térmico más utilizada. DSC mide los cambios de entalpía en las muestras debido a cambios en sus propiedades físicas y químicas en función de la temperatura o el tiempo.

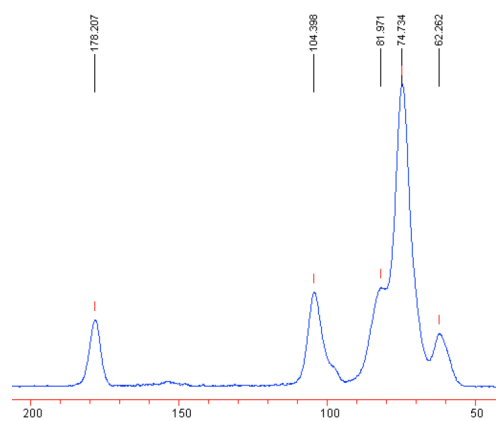
Las transiciones térmicas son todos aquellos cambios que ocurren en un polímero cuando es calentado. Cuando un polímero amorfo es enfriado suficientemente, éste tiende a endurecerse y llegar a quebrarse como un cristal. A la región de temperaturas en donde ocurren dichas transiciones térmicas se le denomina transición vítrea, la



(a) UBV



(b) BV



(c) UAB

Figura 51: Espectros RMN de las tres muestras de carboximetildelulosa

Tabla 16: Asignación de los corrimientos químicos en el espectro del CMC.

Carbono	Señal UBV	Señal BV	Señal UAV
C ₁	104.704	104.284	104.398
C _{2,3,5}	74.513	74.443	74.734
C ₄	82.624	82.224	81.971
C ₆	63.652	61.768	62.262
C ₁₃	178.028	177.78	178.207

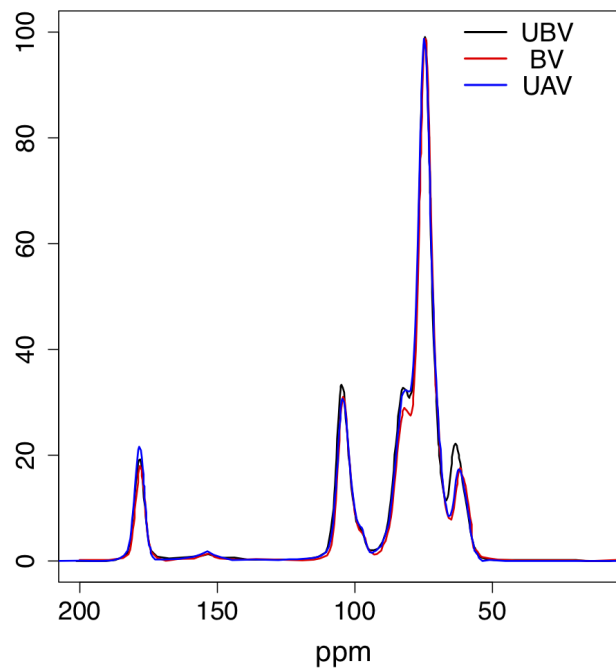


Figura 52: Se observa la resonancia magnética nuclear de tres muestras de carboximetilde celulosa: Ultra baja viscosidad (línea color negro), Baja viscosidad (línea color rojo) y Ultra alta viscosidad (línea de color azul)

cual abarca un amplio rango de temperaturas, por ejemplo 10 a 15°C en el caso de polímeros puros.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en calorimetría diferencial de barridos los cuales son DSC de potencia condensada y DSC de flujo de calor. En el DSC de potencia condensada, la muestra y el material de referencia son calentados por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen igual mientras aumentan o disminuyen linealmente. En el DSC de flujo de calor, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de referencia, cuando la temperatura de la muestra aumenta o disminuye linealmente (Skoogy col., 2001).

En esta investigación se utilizó un equipo METTLER TOLEDO DSC 3+, con un rango de temperatura de -150 a 700 °C en una Sonda FRS 6+ con 56 termopares o HSS 9+ con 120 termopares, con velocidad de calentamiento de 0.02 a 300 K/min, una resolución $0.12/0.2$, una sensibilidad $11.9/56$ y Relación de respuesta (sensor FRS) $>155/85\text{mW}/^{\circ}\text{C}$.

Esta técnica de análisis térmico, se emplea para hallar cambios en propiedades físicas y químicas de materiales en función de la temperatura. El comportamiento de las curvas térmicas de las tres muestras de CMC, se muestra en los termogramas (Figura 53). El perfil de estabilidad térmica fue CMC-BV > CMC-UBV > CMC-UAV. El termograma de CMC-BV exhibió una primera pérdida de masa (aproximadamente 5 %) en el rango de temperatura $0 - 250^{\circ}\text{C}$, seguida de fuertes pérdidas de masa (aproximadamente 32 %) en el rango $230 - 290^{\circ}\text{C}$ y más, con pérdidas de masa graduales hasta 447°C dejando 47 % de residuo. Se observaron pasos similares en la pérdida de masa en CMC-UBV y CMC-UAV. En el rango de $0 - 250^{\circ}\text{C}$ se produjo una pérdida de masa del 15 % que puede atribuirse a la pérdida del agua unida al polímero. Esto fue seguido por una fuerte pérdida de masa (total aproximadamente 50 %) en el rango $250 - 350^{\circ}\text{C}$, y una pérdida de masa gradual hasta (total aproximadamente 70 %) debido a la descomposición de la cadena principal del polímero en el rango $350 - 447^{\circ}\text{C}$. La estabilidad térmica cambió en las muestras CMC-UBV y CMC-UAV que en el polímero CMC-BV, lo que corroboró aún más la modificación en la cadena principal del polímero.

En la Tabla 17, se muestran los picos endotérmicos anchos y dos picos exotérmicos para cada una de las muestras. La diferencia de temperaturas puede atribuirse a la diferencia en su respectiva hidrofilia. Estos gráficos se presentaron en la publicación Recillas, Escobar-Vásquez, Castaño y Martínez-Richa, (2025).

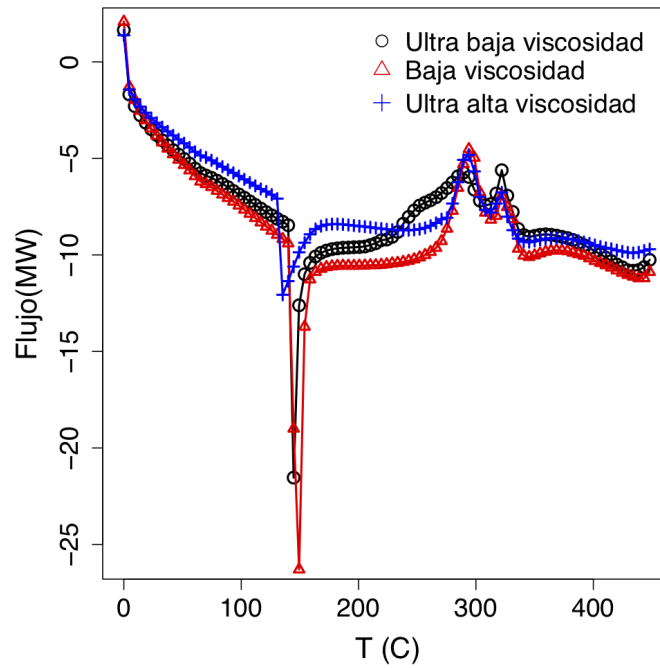


Figura 53: Se observa termograma de tres muestras de carboximetilcelulosa: Ultra baja viscosidad (círculos color negro), Baja viscosidad (triángulos color rojo) y Ultra alta viscosidad (cruces de color azul)

Tabla 17: Asignación de los picos endotérmicos y exotérmicos de los termogramas de las tres muestras de CMC.

Picos	Señal UBV	Señal BV	Señal UAV
Endotérmico	143.759	148.21	134.840
Exotérmico	293.651	298.374	293.717
	321.657	321.577	321.587

7.1.3 *Análisis de resultados viscosimétricos*

La viscosimetría es una técnica muy usada para la caracterización de polímeros. A través de la medición del flujo de la solución polimérica se puede obtener información del comportamiento macromolecular en solución. A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron de las mediciones viscosimétricas utilizando la metodología mencionada en el Capítulo 2.

En las figuras 54 y 55, se presenta gráficamente la viscosidad relativa Vs la concentración de las soluciones de CMC ultra baja viscosidad, baja viscosidad, ultra alta viscosidad a pH 4 y 5 a diferentes temperaturas. Además, en estas gráficas se observan resultados viscosimétricos con 10 % de Etilenglicol para estas soluciones de CMC. En las tablas 18 y 19 se presentan los datos que se muestran en las gráficas 54 y 55. Las gráficas y tablas de los demás pH's se encuentran en el Apéndice B. Podemos observar en estas gráficas y tablas resultados esperados, es decir, cuando aumentamos la temperatura la viscosidad relativa disminuye y cuando se aumente la concentración de CMC la viscosidad relativa aumenta.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es una extrapolación a una concentración que tiende a cero como se explico en el capítulo 2. La intersección con el eje de las ordenadas da la viscosidad intrínseca para las diferentes ecuaciones empíricas que permiten el calculo de $[\eta]$, como se proponen en el Capítulo 2. En las figuras 56, 57 y 58 se muestran los resultados de los modelos sugeridos en el capítulo 2, donde se determino la viscosidad intrínseca para la CMC ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad respectivamente a diferentes temperaturas y pH 4, con sus respectivos intervalos de confianza. En las tablas 20 y 21 se presentan los valores de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, la constante k de cada autor y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 y un pH 4. se observa una similitud en los valores de $[\eta]$ entre los modelos. Las gráficas y tablas de los de más pH's se encuentran en el Apéndice B.

En las figuras 59, 60 y 61 se muestran los resultados de los modelos sugeridos en el capítulo 2, donde se determino la viscosidad intrínseca para la CMC ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad respectivamente a diferentes temperaturas y pH 4 + 10 %Etilenglicol, con sus respectivos intervalos de confianza. En las tablas 22 y 23 se presentan los valores de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, la constante k de cada autor y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 y un pH 4 + 10 %Etilenglicol. se observa una similitud en los valores de $[\eta]$ entre los modelos, Las gráficas y tablas de los de más pH's se encuentran en el Apéndice B.

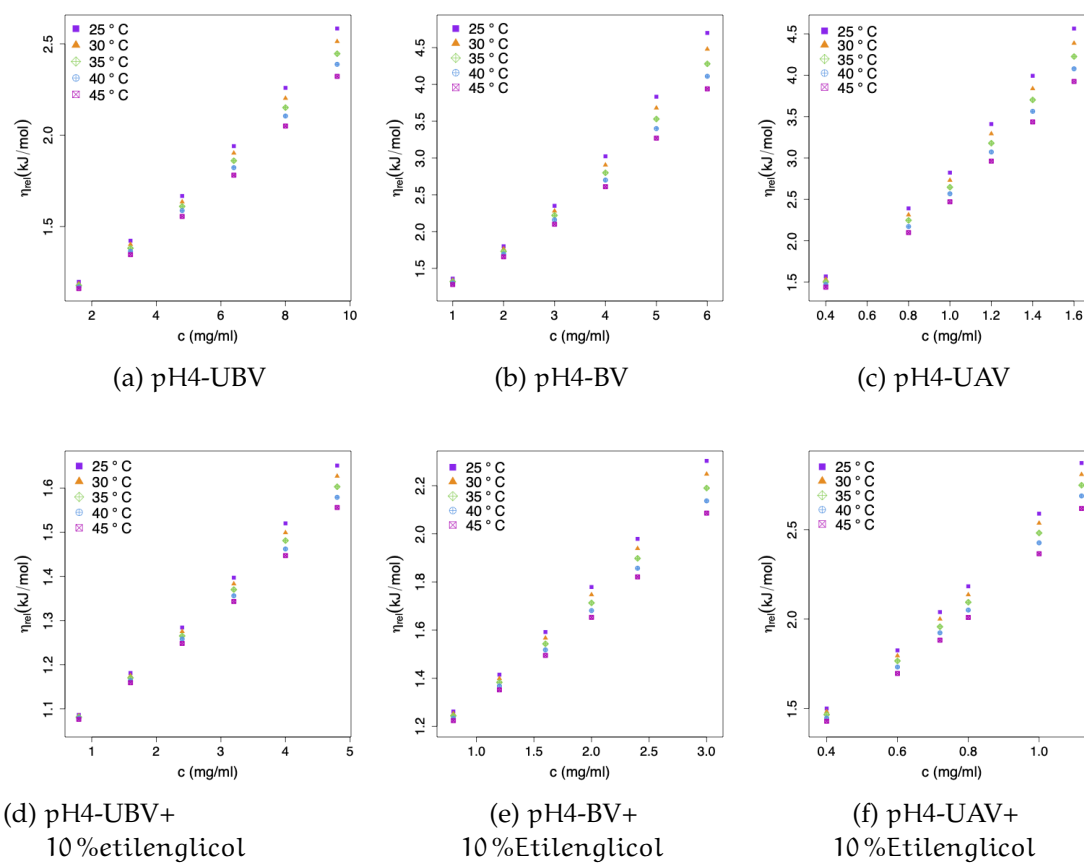


Figura 54: Viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 4 y pH 4+10 % Etilenglicol, para la CMC: UB, BV y UAV, 17 (ver Tabla 18).

Tabla 18: Viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas a pH 4 y pH 4*=pH 4 + 10 % Etilenglicol, para la CMC: UBV, BV y UAV.

	pH 4						pH 4*				
	UBV						UBV				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.197	1.187	1.177	1.169	1.160	20	1.086	1.084	1.081	1.079	1.076
80	1.422	1.402	1.381	1.364	1.346	40	1.181	1.175	1.170	1.164	1.159
120	1.667	1.635	1.610	1.587	1.555	60	1.284	1.275	1.265	1.258	1.248
160	1.940	1.902	1.860	1.822	1.781	80	1.397	1.383	1.370	1.356	1.343
200	2.259	2.202	2.151	2.105	2.050	100	1.520	1.499	1.481	1.462	1.447
240	2.584	2.513	2.446	2.388	2.322	120	1.651	1.627	1.603	1.579	1.556
	BV						BV				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.360	1.338	1.320	1.300	1.280	20	1.262	1.253	1.244	1.234	1.224
50	1.800	1.766	1.730	1.694	1.657	30	1.415	1.399	1.383	1.368	1.352
75	2.350	2.280	2.220	2.160	2.100	40	1.592	1.567	1.543	1.518	1.495
100	3.023	2.905	2.799	2.700	2.610	50	1.779	1.747	1.713	1.681	1.653
125	3.833	3.680	3.530	3.400	3.270	60	1.979	1.939	1.898	1.857	1.821
150	4.700	4.480	4.280	4.111	3.940	75	2.303	2.248	2.190	2.137	2.086
	UAV						UAV				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	1.569	1.535	1.503	1.472	1.439	10	1.500	1.483	1.466	1.447	1.429
20	2.391	2.313	2.247	2.172	2.099	15	2.825	1.795	1.766	1.732	1.696
25	2.823	2.731	2.647	2.568	2.471	18	2.039	2.000	1.957	1.923	1.882
30	3.410	3.293	3.179	3.073	2.962	20	2.183	2.136	2.094	2.050	2.009
35	3.993	3.838	3.702	3.564	3.436	25	2.589	2.536	2.481	2.426	2.365
40	4.564	4.387	4.226	4.078	3.925	28	2.872	2.808	2.748	2.688	2.618

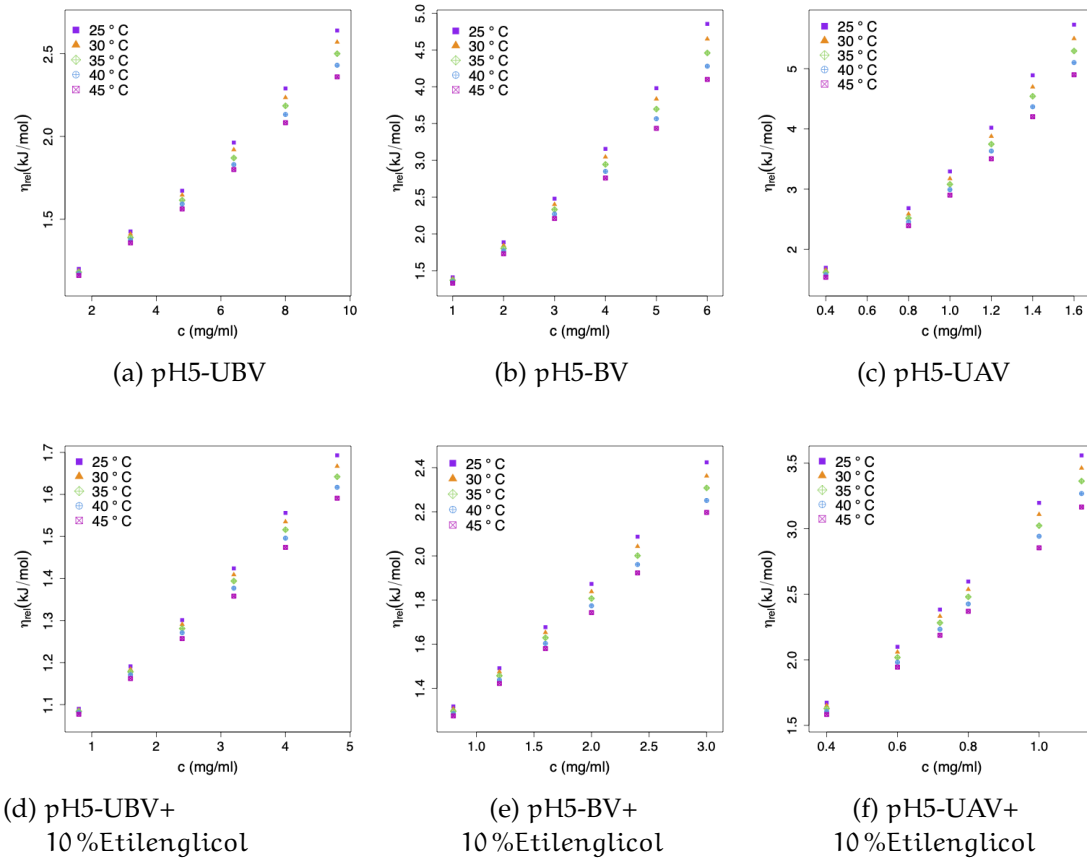


Figura 55: Se muestran las viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 5 y pH 5+10 % Etilenglicol, para la CMC: UB, BV y UAV, 17 (ver Tabla 19).

Tabla 19: Viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas a pH 5 y pH 5*=pH 5 + 10 % Etilenglicol, para la CMC: UBV, BV y UAV.

pH 5						pH 5*					
UBV						UBV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.200	1.188	1.180	1.172	1.160	20	1.090	1.087	1.084	1.081	1.077
80	1.426	1.410	1.389	1.374	1.357	40	1.191	1.184	1.178	1.171	1.162
120	1.672	1.646	1.615	1.592	1.562	60	1.301	1.291	1.281	1.271	1.257
160	1.963	1.920	1.870	1.830	1.800	80	1.424	1.409	1.394	1.377	1.358
200	2.290	2.285	2.185	2.133	2.083	100	1.556	1.535	1.516	1.496	1.474
240	2.640	2.570	2.500	2.430	2.360	120	1.693	1.667	1.642	1.617	1.591
BV						BV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.410	1.390	1.370	1.350	1.330	20	1.318	1.307	1.296	1.285	1.275
50	1.886	1.844	1.803	1.770	1.730	30	1.491	1.475	1.457	1.438	1.422
75	2.479	2.401	2.331	2.270	2.210	40	1.677	1.653	1.629	1.603	1.580
100	3.156	3.046	2.945	2.850	2.760	50	1.873	1.838	1.807	1.774	1.743
125	3.981	3.834	3.697	3.566	3.435	60	2.087	2.043	2.001	1.961	1.923
150	4.855	4.650	4.460	4.280	4.100	75	2.424	2.362	2.308	2.251	2.197
UAV						UAV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	1.693	1.656	1.616	1.577	1.535	10	1.673	1.651	1.628	1.606	1.583
20	2.683	2.586	2.518	2.456	2.392	15	2.099	2.059	2.018	1.981	1.944
25	3.294	3.174	3.080	2.991	2.900	18	2.383	2.332	2.282	2.233	2.187
30	4.020	3.877	3.747	3.632	3.504	20	2.597	2.537	2.480	2.426	2.370
35	4.891	4.697	4.543	4.368	4.203	25	3.197	3.109	3.023	2.942	2.854
40	5.732	5.501	5.295	5.103	4.900	28	.559	3.462	3.363	3.268	3.165

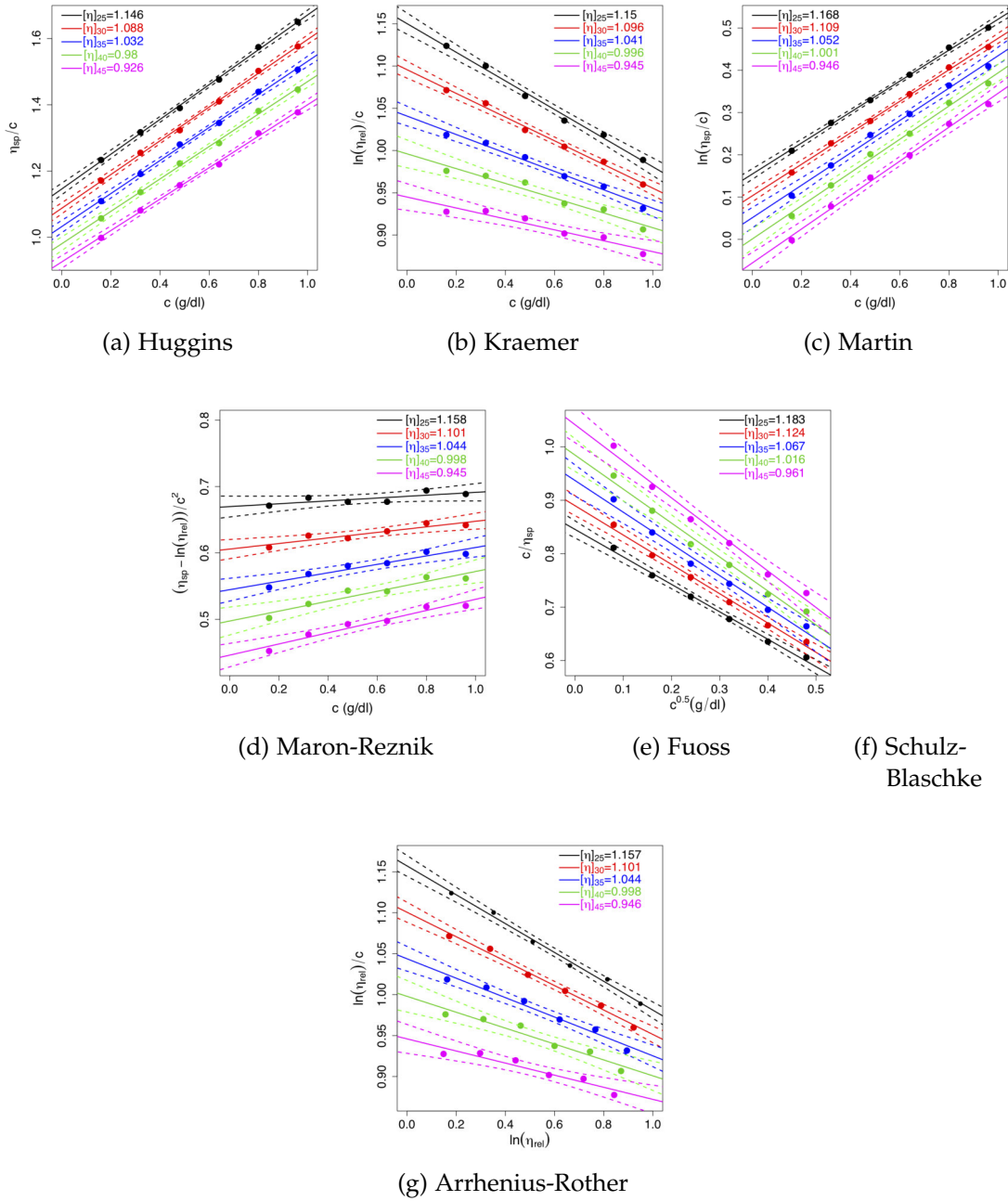


Figura 56: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos propuestos en el Capítulo 2, con sus respectivos intervalos de confianza a pH4 de la CMC ultra baja viscosidad (ver Tabla 20)

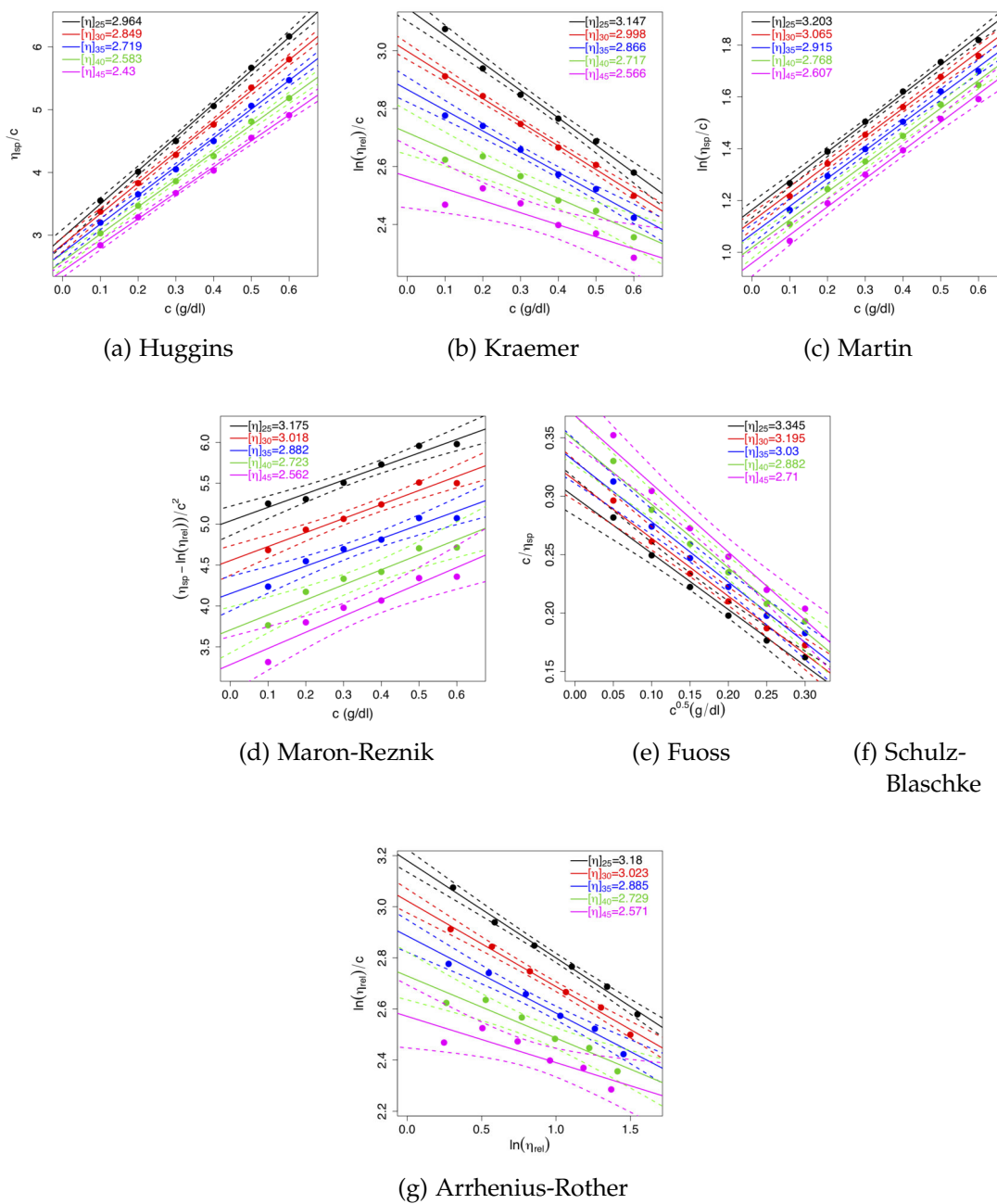


Figura 57: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH4 y CMC baja viscosidad

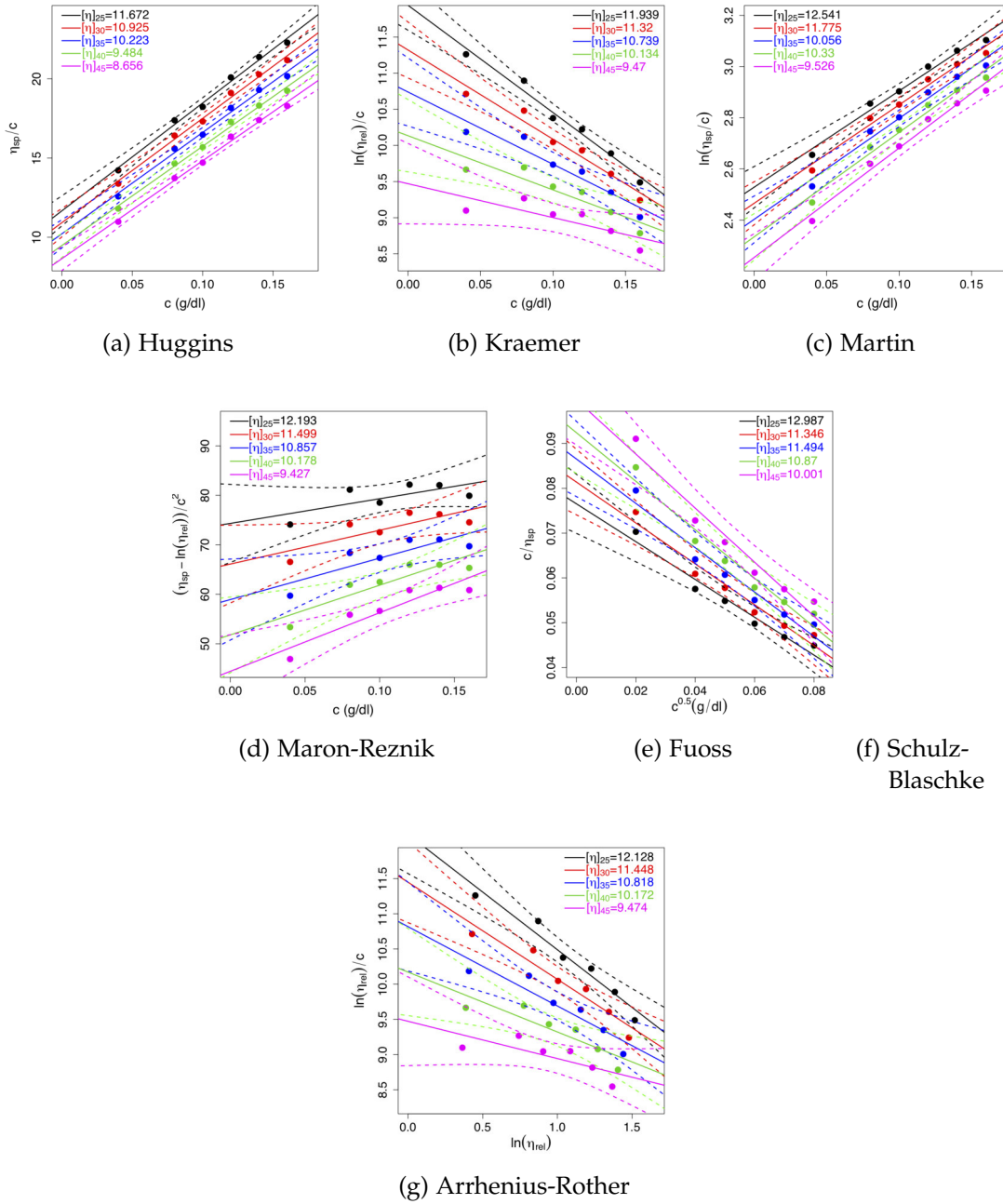


Figura 58: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH4 y CMC ultra alta viscosidad

Tabla 20: Viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad a pH 4.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
UBV							
$[\eta]_{25}$	1.146	1.150	1.168	1.158	1.185	1.157	1.183
k	0.400	0.128	0.314	0.348	0.255	-0.152	-0.608
R^2	0.999	0.993	0.998	0.585	0.996	0.993	0.995
$[\eta]_{30}$	1.088	1.096	1.109	1.101	1.126	1.101	1.124
k	0.431	0.117	0.337	0.365	0.272	-0.135	-0.617
R^2	0.999	0.993	0.998	0.863	0.996	0.991	0.994
$[\eta]_{35}$	1.032	1.041	1.052	1.044	1.071	1.044	1.067
k	0.469	0.101	0.364	0.390	0.291	-0.114	-0.633
R^2	0.998	0.985	0.995	0.911	0.991	0.977	0.987
$[\eta]_{40}$	0.980	0.996	1.001	0.998	1.019	0.998	1.016
k	0.510	0.089	0.393	0.409	0.313	-0.097	-0.646
R^2	0.998	0.955	0.995	0.904	0.992	0.942	0.988
$[\eta]_{45}$	0.926	0.945	0.946	0.945	0.964	0.946	0.961
k	0.554	0.073	0.425	0.433	0.336	-0.078	-0.657
R^2	0.998	0.926	0.995	0.944	0.992	0.913	0.987
BV							
$[\eta]_{25}$	2.964	3.147	3.203	3.175	3.379	3.180	3.345
k	0.605	0.096	0.349	0.385	0.232	-0.120	-1.609
R^2	0.998	0.992	0.997	0.962	0.992	0.994	0.985
$[\eta]_{30}$	2.849	2.998	3.065	3.018	3.231	3.023	3.195
k	0.604	0.091	0.356	0.396	0.237	-0.111	-1.582
R^2	0.998	0.996	0.997	0.964	0.991	0.990	0.984
$[\eta]_{35}$	2.719	2.866	2.915	2.882	3.064	2.885	3.030
k	0.620	0.087	0.369	0.404	0.249	-0.104	-1.564
R^2	0.998	0.988	0.996	0.949	0.991	0.977	0.982
$[\eta]_{40}$	2.583	2.717	2.768	2.723	2.912	2.729	2.882
k	0.651	0.077	0.389	0.424	0.262	-0.089	-1.568
R^2	0.998	0.942	0.995	0.926	0.990	0.921	0.980
$[\eta]_{45}$	2.430	2.566	2.607	2.562	2.742	2.571	2.710
k	0.702	0.063	0.417	0.451	0.281	-0.070	-1.580
R^2	0.998	0.812	0.993	0.907	0.987	0.778	0.974
UAV							
$[\eta]_{25}$	11.672	11.939	12.541	12.193	13.243	12.128	12.987
k	0.499	0.104	0.300	0.361	0.202	-0.135	-5.481
R^2	0.992	0.979	0.982	0.500	0.979	0.956	0.962
$[\eta]_{30}$	10.925	11.320	11.775	11.499	12.468	11.448	12.346
k	0.551	0.096	0.327	0.378	0.218	-0.121	-5.630
R^2	0.993	0.962	0.981	0.653	0.978	0.931	0.960

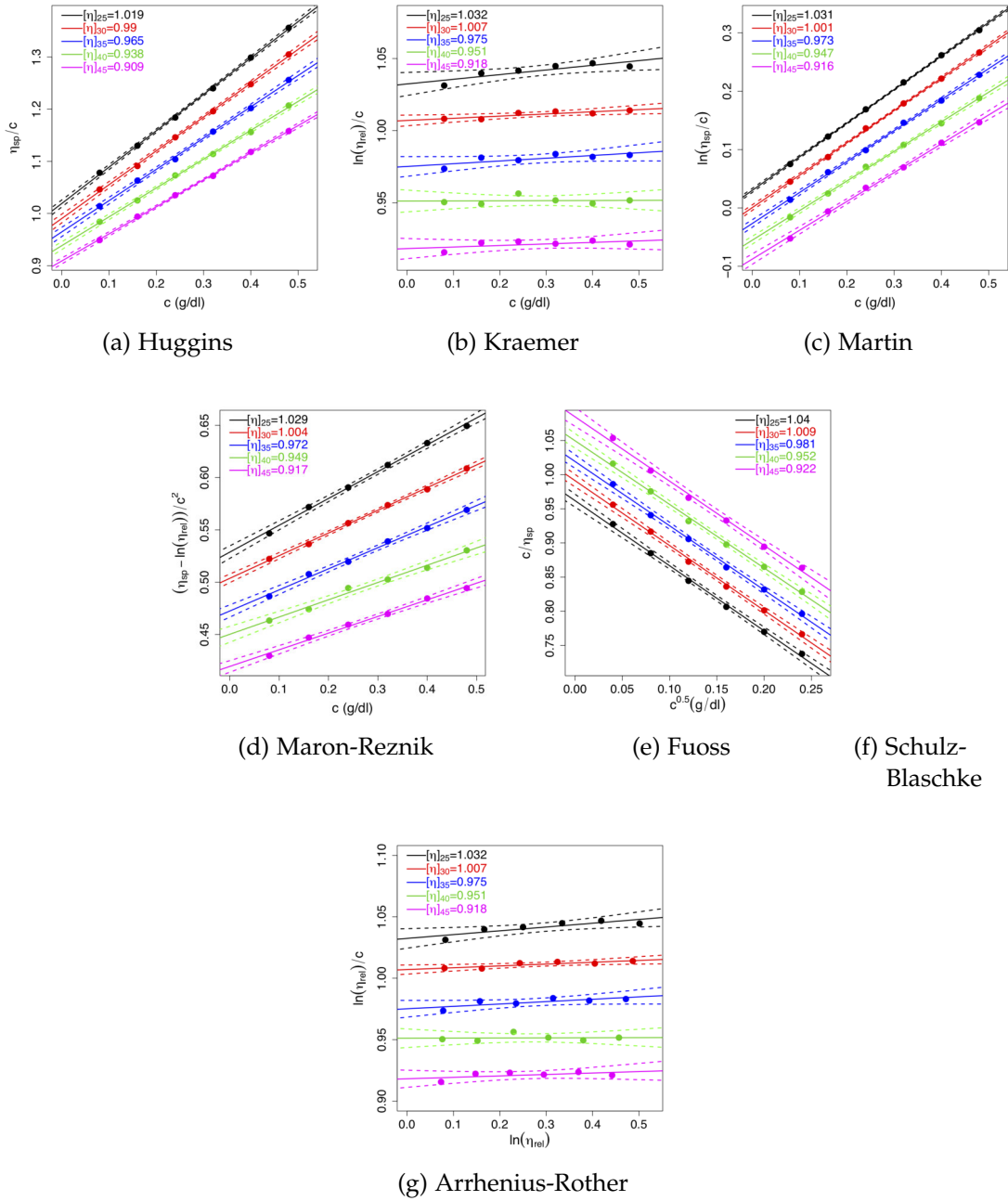


Figura 59: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH4 + 10 % Etilenglicol y CMC ultra baja viscosidad

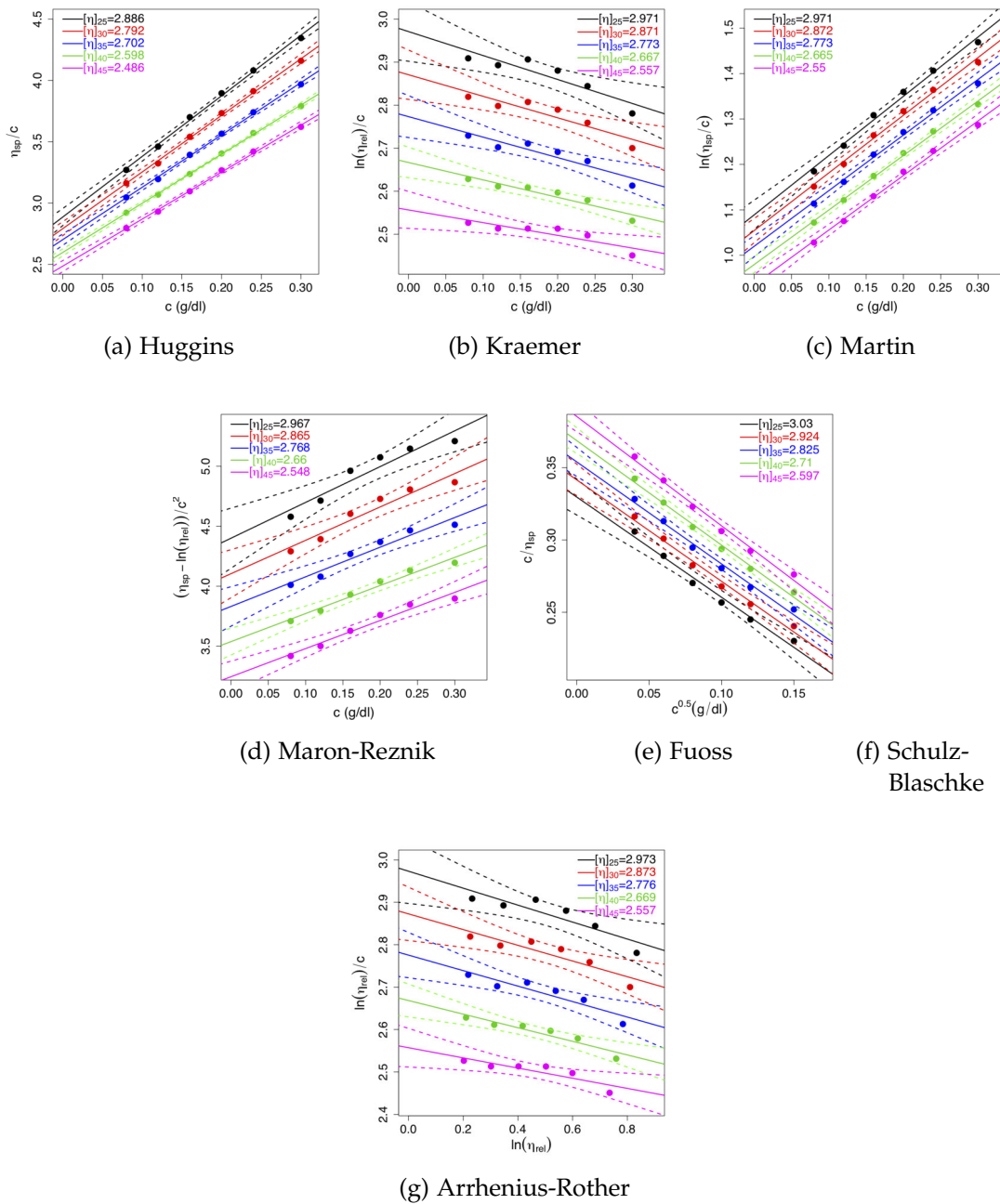


Figura 60: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH4 + 10 % Etilenglicol y CMC baja viscosidad

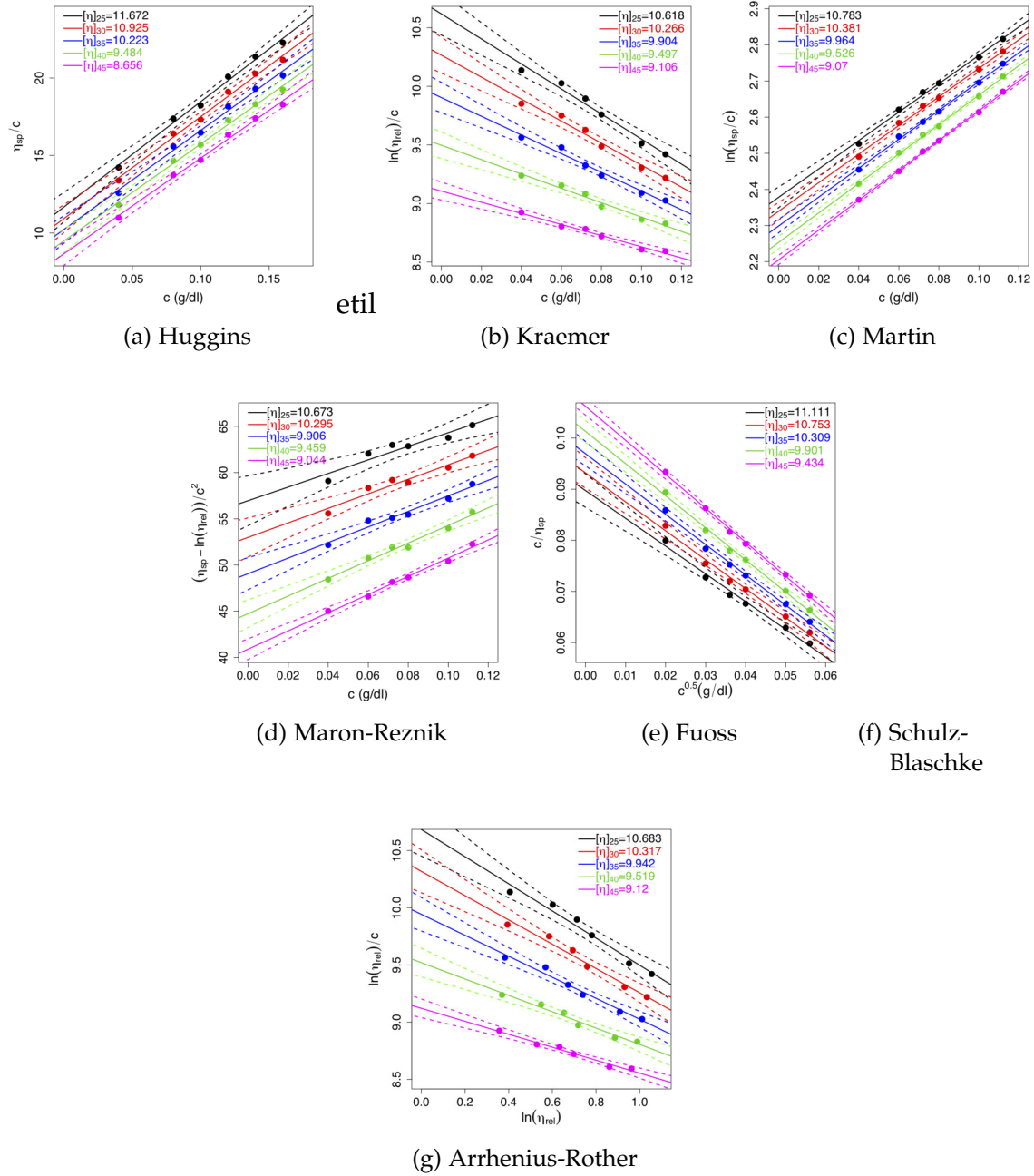


Figura 61: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH4 + 10% Etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad

Tabla 21: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH 4.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
UAV							
$[\eta]_{35}$	10.223	10.739	11.056	10.857	11.747	10.818	11.494
k	0.612	0.087	0.357	0.399	0.225	-0.104	-5.690
R^2	0.992	0.918	0.979	0.723	0.976	0.876	0.956
$[\eta]_{40}$	9.484	10.134	10.330	10.178	11.008	10.172	10.870
k	0.696	0.073	0.395	0.429	0.257	-0.084	-5.880
R^2	0.994	0.848	0.981	0.811	0.977	0.798	0.957
$[\eta]_{45}$	8.656	9.470	9.526	9.427	10.218	9.474	10.000
k	0.824	0.052	0.449	0.475	0.286	-0.056	-6.030
R^2	0.994	0.638	0.981	0.865	0.978	0.580	0.957

En la figura 62 se muestra una visualización en una escala más visible de la geometría de la CMC Ultra baja viscosidad, Baja viscosidad y Ultra alta viscosidad. Y en las figuras 63 a la 66 muestra una comparación de CMC a diferentes pH's.

En las figuras 67 a la 72 y las tablas 31 a la 36 se presentan la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC Ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad a diferentes pHs y el factor de frecuencia A con las respectivas concentraciones.

En la figura 73 se observa el comportamiento de $[\eta]$ en función de la longitud L del esferocilindro duro de la CMC ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad a pH4 y pH4 + 10 % etilenglicol para los diferentes autores y temperaturas. Sin embargo, la variación de $[\eta]$ con σ , véase la figura 74, es más compleja y depende de la temperatura y el diámetro de la partícula según los modelos de Onsager, Simha y Kuhn-Kuhn. Estos resultados son muy parecidos a la conclusión que se observó en Escobar-Vásquez, Martínez-Richa, y Gil-Villegas, (2023), donde afirmamos que a 40°C se presenta una cadena más flexible con respecto a la observada a una temperatura ambiente, dada la disminución del tamaño molecular.

El comportamiento de la viscosidad intrínseca de los diferentes autores que se mencionan en el capítulo 2 en función del peso molecular en escalas logarítmicas se presenta en la Figura 75, para temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C, 40°C y 45°C en pH4 y pH4 + 10 % etilenglicol. Siguiendo la relación Mark-Houwink-Sakurada (MHS) ver ecuación 37 van Krevelen y Nijenhuis, (2009). Donde las constantes K y α se obtuvieron ajustando con muestras monodispersas de peso molecular conocido, en este

Tabla 22: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad a pH4 + 10 % Etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
UBV							
$[\eta]_{25}$	1.019	1.032	1.031	1.029	1.041	1.032	1.040
k	0.672	-0.030	0.559	0.570	0.474	0.030	-0.991
R^2	0.999	0.754	0.999	0.997	0.998	0.755	0.998
$[\eta]_{30}$	0.990	1.007	1.001	1.004	1.009	1.007	1.009
k	0.662	-0.015	0.554	0.548	0.474	0.015	-0.960
R^2	0.999	0.757	0.999	0.998	0.999	0.758	0.998
$[\eta]_{35}$	0.965	0.975	0.973	0.972	0.985	0.975	0.981
k	0.644	-0.020	0.546	0.554	0.463	0.020	-0.924
R^2	0.999	0.593	0.999	0.996	0.996	0.594	0.998
$[\eta]_{40}$	0.938	0.951	0.947	0.949	0.953	0.951	0.952
k	0.629	-0.001	0.536	0.527	0.465	0.001	-0.888
R^2	0.999	0.003	0.999	0.989	0.998	0.003	0.997
$[\eta]_{45}$	0.909	0.918	0.916	0.917	0.923	0.918	0.922
k	0.628	-0.013	0.539	0.540	0.468	0.013	-0.868
R^2	0.999	0.309	0.998	0.994	0.997	0.311	0.995
BV							
$[\eta]_{25}$	2.886	2.971	2.971	2.967	3.045	2.973	3.030
k	0.593	0.063	0.439	0.448	0.340	-0.067	-2.100
R^2	0.997	0.830	0.992	0.914	0.989	0.807	0.983
$[\eta]_{30}$	2.792	2.871	2.872	2.865	2.937	2.873	2.924
k	0.592	0.061	0.442	0.452	0.345	-0.064	-2.050
R^2	0.998	0.851	0.994	0.936	0.991	0.832	0.987
$[\eta]_{35}$	2.702	2.773	2.773	2.768	2.833	2.776	2.825
k	0.585	0.062	0.441	0.450	0.348	-0.066	-1.992
R^2	0.998	0.878	0.995	0.944	0.993	0.862	0.989
$[\eta]_{40}$	2.598	2.667	2.665	2.660	2.718	2.669	2.710
k	0.594	0.057	0.450	0.458	0.357	-0.060	-1.957
R^2	0.999	0.908	0.997	0.971	0.994	0.895	0.992
$[\eta]_{45}$	2.486	2.557	2.550	2.548	2.601	2.557	2.597
k	0.620	0.045	0.471	0.475	0.373	-0.047	-1.961
R^2	0.998	0.781	0.995	0.961	0.993	0.763	0.990
UAV							
$[\eta]_{25}$	10.257	10.618	10.783	10.673	11.185	10.683	11.111
k	0.544	0.095	0.364	0.394	0.268	-0.111	-6.033
R^2	0.998	0.978	0.996	0.904	0.994	0.968	0.989
$[\eta]_{30}$	9.856	10.266	10.381	10.295	10.764	10.317	10.753
k	0.572	0.089	0.381	0.405	0.280	-0.103	-6.086
R^2	0.998	0.979	0.997	0.946	0.996	0.973	0.991

Tabla 23: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada autor k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH 4.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
UAV							
$[\eta]_{35}$	9.441	9.904	9.964	9.906	10.337	9.942	10.309
k	0.608	0.081	0.401	0.420	0.294	-0.092	-6.113
R^2	0.997	0.980	0.998	0.968	0.998	0.977	0.995
$[\eta]_{40}$	8.995	9.497	9.526	9.459	9.892	9.519	9.901
k	0.658	0.068	0.428	0.446	0.312	-0.075	-6.218
R^2	0.996	0.974	0.999	0.981	0.998	0.971	0.996
$[\eta]_{45}$	8.552	9.106	9.070	9.044	9.428	9.120	9.434
k	0.706	0.057	0.455	0.467	0.330	-0.062	-6.274
R^2	0.996	0.980	0.999	0.990	0.999	0.979	0.998

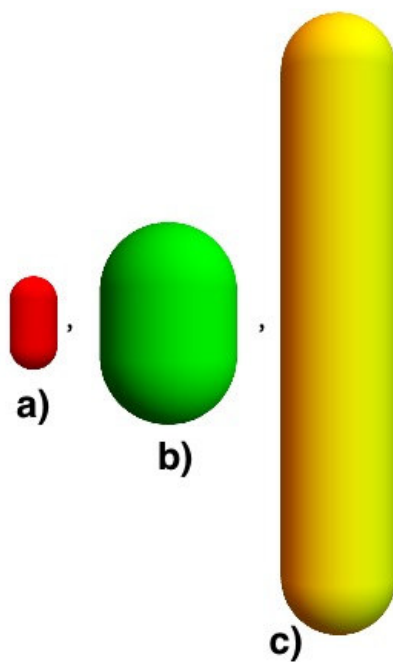


Figura 62: En esta figura se observa la geometría de las tres muestras de CMC: a) Ultra baja viscosidad con $L = 254$ y $\sigma = 136$, b) Baja viscosidad $L = 551$ y $\sigma = 592$ y c) Ultra alta viscosidad $L = 1683$ y $\sigma = 194$. A una temperatura de 25°C , pH 4 y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn.

Tabla 24: Parámetros fisicoquímicos donde se presentan la viscosidades intrínsecas $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC ultra baja viscosidad a pH 4 y diferentes temperaturas.

	UBV						
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	1.146	1.150	1.168	1.158	1.185	1.157	1.183
M_w (Daltos)	28690	29779	29690	29632	30328	29810	30240
$k \times 10^4$ (dl/g)	9.332	5.021	7.254	7.202	6.082	5.538	6.341
α	0.693	0.751	0.717	0.717	0.734	0.742	0.730
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.254	0.258	0.259	0.258	0.262	0.258	0.262
$[\eta]_{30}(\text{dl/g})$	1.088	1.096	1.109	1.101	1.126	1.101	1.124
M_w (Daltos)	28695	29657	29494	29563	30495	29913	30114
$k \times 10^4$ (dl/g)	8.077	4.800	6.506	6.859	5.523	5.311	5.799
α	0.702	0.751	0.723	0.717	0.738	0.741	0.734
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.250	0.253	0.254	0.253	0.258	0.254	0.257
$[\eta]_{35}(\text{dl/g})$	1.032	1.041	1.052	1.044	1.071	1.044	1.067
M_w (Daltos)	28479	29579	29847	29567	30455	29797	30247
$k \times 10^4$ (dl/g)	7.317	4.339	6.056	6.177	5.368	4.797	5.544
α	0.707	0.756	0.724	0.722	0.736	0.746	0.733
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.245	0.249	0.250	0.249	0.254	0.250	0.253
$[\eta]_{40}(\text{dl/g})$	0.980	0.996	1.001	0.998	1.019	0.998	1.016
M_w (Daltos)	28597	29638	29657	29430	30129	29916	30346
$k \times 10^4$ (dl/g)	6.928	4.445	5.489	6.433	5.148	4.965	5.321
α	0.764	0.749	0.723	0.714	0.736	0.738	0.732
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.241	0.245	0.246	0.245	0.249	0.246	0.249
$[\eta]_{45}(\text{dl/g})$	0.926	0.945	0.946	0.945	0.964	0.946	0.961
M_w (Daltos)	28518	29862	29474	29632	30442	29704	30291
$k \times 10^4$ (dl/g)	6.764	4.380	5.668	6.382	5.037	4.930	5.252
α	0.704	0.745	0.721	0.709	0.732	0.734	0.728
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.236	0.241	0.241	0.241	0.245	0.241	0.244

Tabla 25: Parámetros fisicoquímicos donde se presentan la viscosidades intrínsecas $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC baja viscosidad a pH 4 y diferentes temperaturas.

	BV						
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	2.964	3.147	3.203	3.175	3.379	3.180	3.345
M_w (Daltos)	113045	113780	121242	120974	126424	116450	125590
$k \times 10^4$ (dl/g)	9.332	5.021	7.254	7.202	6.082	5.538	6.341
α	0.693	0.751	0.717	0.717	0.734	0.742	0.730
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.551	0.564	0.579	0.577	0.598	0.570	0.594
$[\eta]_{30}(\text{dl/g})$	2.849	2.998	3.065	3.018	3.231	3.023	3.195
M_w (Daltos)	113067	113253	120332	120651	127220	116904	124994
$k \times 10^4$ (dl/g)	8.077	4.800	6.506	6.859	5.523	5.311	5.799
α	0.702	0.751	0.723	0.717	0.738	0.741	0.734
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.544	0.554	0.569	0.567	0.590	0.561	0.585
$[\eta]_{35}(\text{dl/g})$	2.719	2.866	2.915	2.882	3.064	2.885	3.030
M_w (Daltos)	112102	112917	121972	120671	127030	116391	125624
$k \times 10^4$ (dl/g)	7.317	4.339	6.056	6.177	5.368	4.797	5.544
α	0.707	0.756	0.724	0.722	0.736	0.746	0.733
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.534	0.545	0.562	0.558	0.580	0.552	0.575
$[\eta]_{40}(\text{dl/g})$	2.583	2.717	2.768	2.723	2.912	2.729	2.882
M_w (Daltos)	112629	113169	121089	120038	125481	116914	126091
$k \times 10^4$ (dl/g)	6.928	4.455	5.489	6.433	5.148	4.965	5.321
α	0.707	0.749	0.723	0.714	0.736	0.738	0.732
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.526	0.536	0.551	0.547	0.567	0.542	0.566
$[\eta]_{45}(\text{dl/g})$	2.430	2.566	2.607	2.562	2.742	2.571	2.710
M_w (Daltos)	112276	114137	120238	120972	126965	115979	125831
$k \times 10^4$ (dl/g)	6.764	4.380	5.668	6.382	5.037	4.930	5.252
α	0.704	0.745	0.721	0.709	0.732	0.734	0.728
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	0.515	0.526	0.539	0.537	0.558	0.530	0.555

Tabla 26: Parámetros fisicoquímicos donde se presentan la viscosidades intrínsecas $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC ultra alta viscosidad a pH 4 y diferentes temperaturas.

	UAV						
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	11.672	11.939	12.541	12.193	13.243	12.128	12.987
M_w (Daltos)	817002	671636	813574	790149	812830	707367	805305
$k \times 10^4$ (dl/g)	9.332	5.021	7.254	7.202	6.082	5.538	6.341
α	0.693	0.751	0.717	0.717	0.734	0.742	0.730
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	1.683	1.589	1.722	1.689	1.753	1.625	1.736
$[\eta]_{37}(\text{dl/g})$	10.925	11.320	11.775	11.499	12.468	11.448	12.346
M_w (Daltos)	767113	664320	774215	779418	771431	705099	788304
$k \times 10^4$ (dl/g)	8.077	4.800	6.506	6.859	5.523	5.311	5.799
α	0.702	0.751	0.723	0.717	0.738	0.741	0.734
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	1.612	1.555	1.658	1.649	1.688	1.592	1.695
$[\eta]_{35}(\text{dl/g})$	10.223	10.739	11.056	10.857	11.747	10.818	11.494
M_w (Daltos)	729705	648046	769004	757543	788669	684476	774488
$k \times 10^4$ (dl/g)	7.317	4.339	6.056	6.177	5.368	4.797	5.544
α	0.707	0.756	0.724	0.722	0.736	0.746	0.733
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	1.551	1.515	1.620	1.602	1.667	1.547	1.645
$[\eta]_{40}(\text{dl/g})$	9.484	10.134	10.330	10.178	11.008	10.172	10.870
M_w (Daltos)	708946	656146	748448	760853	764271	695222	773216
$k \times 10^4$ (dl/g)	6.928	4.455	5.489	6.433	5.148	4.965	5.321
α	0.707	0.749	0.723	0.714	0.736	0.738	0.732
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	1.498	1.493	1.512	1.570	1.614	1.524	1.614
$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	8.656	9.470	9.526	9.427	10.218	9.474	10.000
M_w (Daltos)	682289	658605	725410	759802	765852	685623	756266
$k \times 10^4$ (dl/g)	6.764	4.380	5.668	6.382	5.037	4.930	5.252
α	0.704	0.745	0.721	0.709	0.732	0.734	0.728
$\langle R^2 \rangle^{1/2} \times 10^3 (\text{\AA})$	1.435	1.381	1.512	1.530	1.576	1.481	1.558

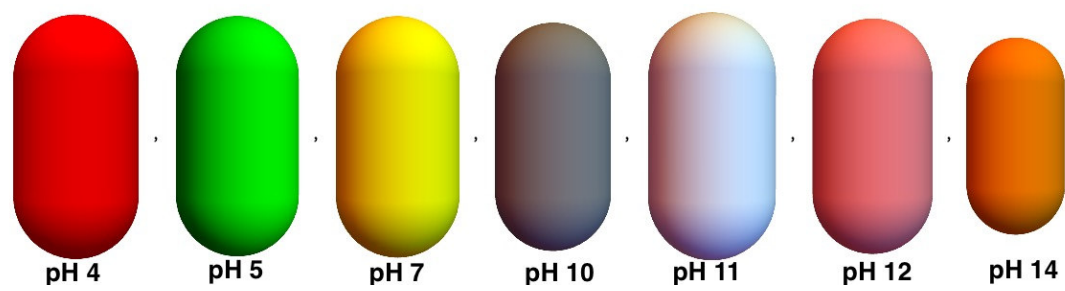


Figura 63: En esta figura se observa la geometría de la muestra de la CMC Ultra baja viscosidad a diferentes pH's, con sus respectivas longitudes y diámetros (ver tabla). A una temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn.

Tabla 27: Estos parámetros fisicoquímicos tales como viscosidad intrínseca $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC ultra baja viscosidad a diferentes pH's y temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn.

UBV							
pH	$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	k_H	$M_W(\text{Daltos})$	$k \times 10^4(\text{dl/g})$	α	$L \times 10^{-3}(\text{\AA})$	$\sigma \times 10^{-3}(\text{\AA})$
4	1.146	0.400	28690	9.332	0.693	0.254	0.136
5	1.123	0.481	28707	2.240	0.830	0.253	0.135
7	1.126	0.436	28736	4.604	0.760	0.253	0.135
10	0.963	0.285	28706	2.064	0.823	0.240	0.126
11	1.227	0.252	28833	6.096	0.965	0.261	0.141
12	1.053	0.294	28764	7.746	0.927	0.247	0.131
14	0.613	0.761	28674	2.879	0.971	0.206	0.105

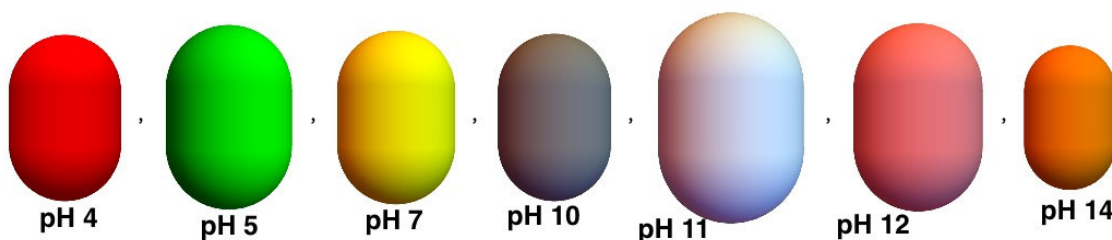


Figura 64: En esta figura se observa la geometría de la muestra de la CMC Baja viscosidad a diferentes pH's, con sus respectivas longitudes y diámetros (ver tabla). A una temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn.

Tabla 28: Estos parámetros fisicoquímicos tales como viscosidad intrínseca $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC baja viscosidad a diferentes pH's y temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn..

BV							
pH	$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	k_H	$M_w(\text{Daltos})$	$k(\text{dl/g})$	α	$L \times 10^{-3}(\text{\AA})$	$\sigma \times 10^{-3}(\text{\AA})$
4	2.964	0.605	113045	9.332×10^{-4}	0.693	0.551	0.592
5	3.505	0.394	113121	2.24×10^{-4}	0.830	0.583	0.652
7	3.193	0.506	113248	4.604×10^{-4}	0.760	0.566	0.621
10	2.977	0.516	113122	2.064×10^{-4}	0.823	0.552	0.594
11	4.611	0.255	113684	6.096×10^{-5}	0.965	0.640	0.739
12	3.755	0.387	113374	7.746×10^{-5}	0.927	0.597	0.675
14	2.321	0.490	112972	2.879×10^{-5}	0.971	0.508	0.461

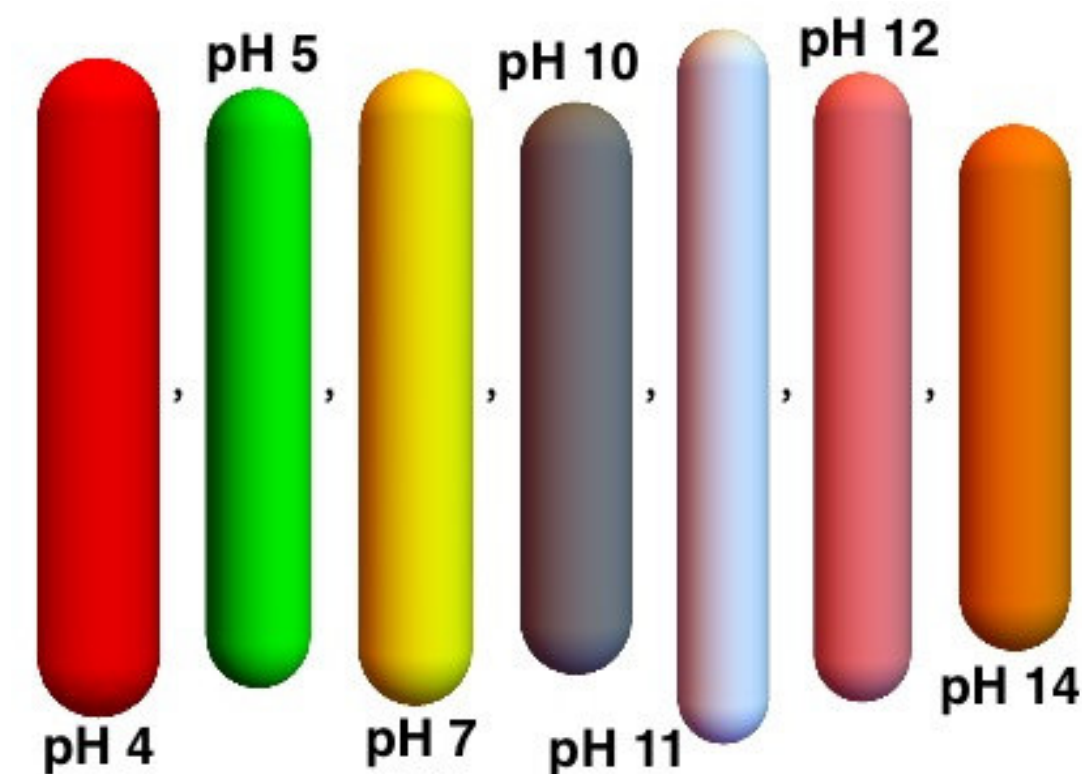


Figura 65: En esta figura se observa la geometría de la muestra de la CMC Ultra alta viscosidad a diferentes pH's, con sus respectivas longitudes y diámetros (ver tabla). A una temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn.

Tabla 29: Estos parámetros fisicoquímicos tales como viscosidad intrínseca $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC Ultra alta viscosidad a diferentes pH's y temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn..

UAV							
pH	$[\eta]_{25}(\text{dl/g})$	k_H	$M_w(\text{Daltos})$	$k(\text{dl/g})$	α	$L \times 10^{-3}(\text{\AA})$	$\sigma \times 10^{-3}(\text{\AA})$
4	11.672	0.499	817002	9.332×10^{-4}	0.693	1.683	0.194
5	12.876	0.627	542472	2.240×10^{-4}	0.830	1.517	0.162
7	12.413	0.543	675963	4.604×10^{-4}	0.760	1.613	0.178
10	10.836	0.460	543637	2.064×10^{-4}	0.823	1.434	0.176
11	21.249	0.275	553744	6.096×10^{-5}	0.965	1.805	0.134
12	15.619	0.377	527599	7.746×10^{-5}	0.927	1.603	0.148
14	9.552	0.270	484997	2.879×10^{-5}	0.971	1.323	0.180

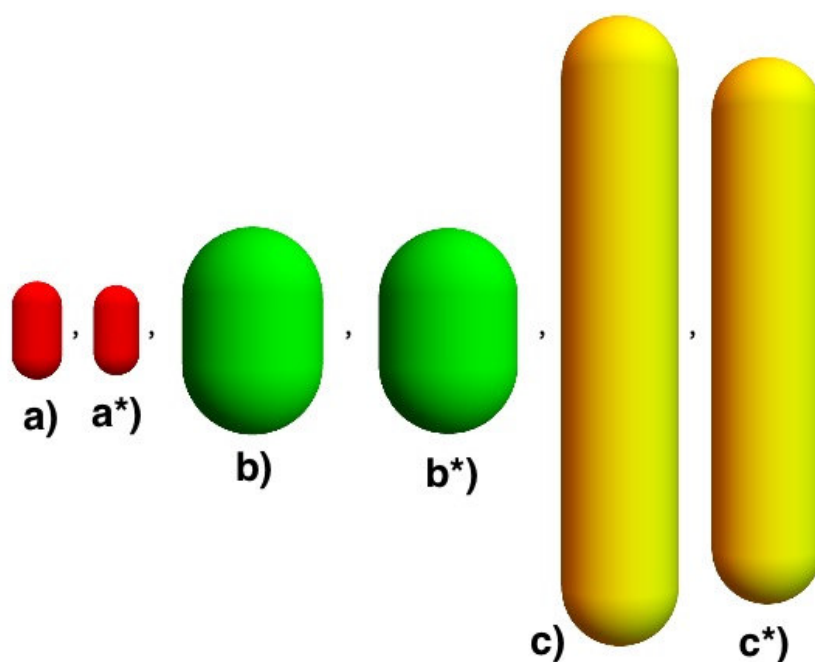


Figura 66: En esta figura se observa la geometría de seis muestras de CMC. Ultra baja viscosidad con: a) pH 4, a*) pH 4 + 10 %. Baja viscosidad con: b) pH 4, b*) pH 4 + 10 % Etilenglicol. Ultra alta viscosidad con: c) pH 4, c*) pH 4 + 10 % Etilenglicol. A una temperatura de 25°C, utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn.

Tabla 30: Estos parámetros fisicoquímicos tales como viscosidad intrínseca $[\eta]$, peso molecular M_w , la constante k y α , y el radio de giro para la CMC Ultra alta viscosidad a diferentes pH's y temperatura de 25°C y utilizando la $[\eta]$ de Huggins y la razón de aspecto de Kuhn-Kuhn..

pH4				pH4 + 10 % Etilenglicol			
$[\eta]_{25}$ (dl/g)	M_w (Daltos)	$L \times 10^{-3}(\text{\AA})$	$\sigma \times 10^{-3}(\text{\AA})$	$[\eta]_{25}$ (dl/g)	M_w (Daltos)	$L \times 10^{-3}(\text{\AA})$	$\sigma \times 10^{-3}(\text{\AA})$
UAV				UAV			
1.146	28690	0.254	0.136	1.019	28767	0.245	0.129
BV				BV			
2.964	113045	0.551	0.592	2.886	113392	0.547	0.583
UAV				UAV			
11.672	817002	1.683	0.194	10.257	602799	1.457	0.187

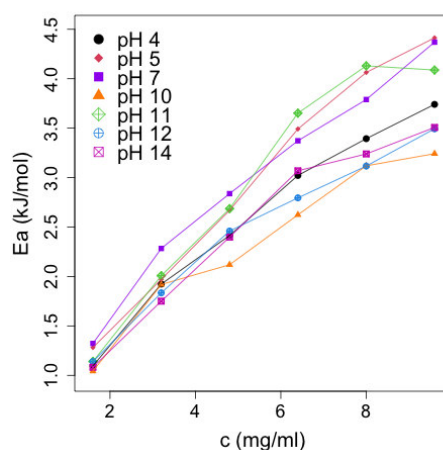


Figura 67: En esta figura se observa la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC Ultra baja viscosidad a diferentes pH's y el factor de frecuencia A (ver tabla 31).

Tabla 31: En esta tabla se presentan los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia para la CMC-UBV para los diferentes pH's y concentraciones.

	UBV							
	pH4		pH5		pH7		pH10	
c mg/ml	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol
0.16	0.768	1095.436	0.715	1281.686	0.703	1322.708	0.763	1042.283
0.32	0.653	1923.219	0.644	1970.609	0.565	2283.365	0.616	1918.963
0.48	0.627	2414.086	0.570	2669.226	0.531	2837.770	0.647	2118.708
0.64	0.571	3021.740	0.479	3491.730	0.498	3372.401	0.597	2623.730
0.80	0.572	3393.717	0.448	4063.667	0.490	3789.653	0.553	3119.138
0.96	0.568	3740.660	0.445	4413.653	0.444	4369.945	0.587	3242.044
	pH11		pH12		pH14			
c mg/ml	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol		
0.16	0.760	1140.818	0.745	1139.354	0.716	1081.976		
0.32	0.637	2008.205	0.654	1834.310	0.604	1750.338		
0.48	0.565	2685.829	0.586	2459.556	0.517	2397.965		
0.64	0.445	3651.725	0.586	2794.926	0.440	3068.928		
0.80	0.422	4130.345	0.585	3116.836	0.455	3239.299		
0.96	0.485	4087.606	0.564	3493.801	0.448	3507.431		

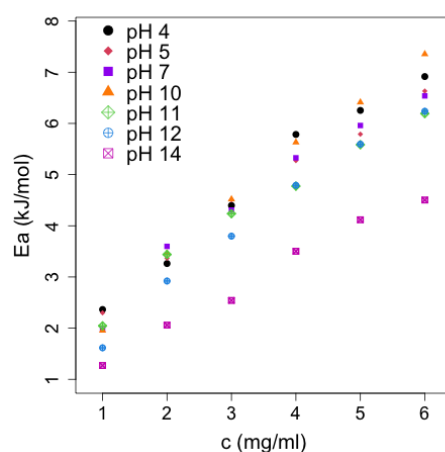


Figura 68: En esta figura se observa la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC baja viscosidad a diferentes pH's y el factor de frecuencia A (ver tabla 32).

Tabla 32: En esta tabla se presentan los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia para la CMC-BV para los diferentes pH's y concentraciones.

	BV							
	pH4		pH5		pH7		pH10	
c mg/ml	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol
0.1	0.524	2364.051	0.558	2300.033	0.622	1969.756	0.612	1954.647
0.2	0.483	3262.271	0.485	3366.428	0.432	3597.931	0.440	3462.768
0.3	0.398	4396.634	0.402	4506.441	0.424	4307.540	0.370	4518.249
0.4	0.293	5784.751	0.376	5274.217	0.360	5328.010	0.300	5630.625
0.5	0.307	6253.979	0.385	5789.743	0.350	5959.529	0.275	6412.654
0.6	0.288	6915.804	0.334	6632.033	0.344	6537.978	0.228	7354.590
	pH11		pH12		pH14			
c mg/ml	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol	A	E_a J/mol		
0.1	0.665	2044.651	0.747	1615.837	0.755	1270.464		
0.2	0.534	3439.764	0.603	2920.838	0.684	2059.444		
0.3	0.523	4236.768	0.564	3797.613	0.689	2541.257		
0.4	0.536	4773.976	0.484	4790.623	0.572	3501.973		
0.5	0.490	5583.978	0.443	5594.857	0.536	4116.823		
0.6	0.470	6191.807	0.423	6237.321	0.542	4503.861		

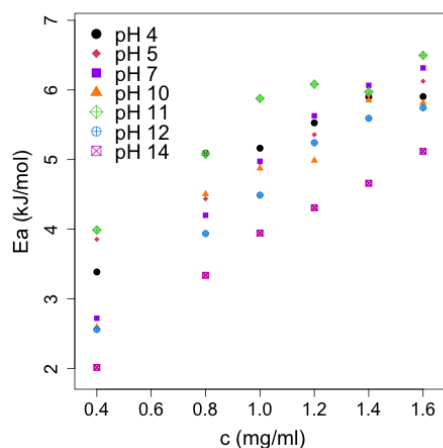


Figura 69: En esta figura se observa la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC Ultra alta viscosidad a diferentes pH's y el factor de frecuencia A (ver tabla 33).

Tabla 33: En esta tabla se presentan los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia para la CMC-UAV para los diferentes pH's y concentraciones.

	UAV							
	pH4		pH5		pH7		pH10	
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a	A	E_a
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		J/mol
0.04	0.400	3385.039	0.358	3854.470	0.544	2720.022	0.535	2589.946
0.08	0.407	5093.049	0.446	4436.450	0.464	4199.357	0.360	4504.023
0.10	0.352	5163.210	0.445	4952.834	0.414	4975.301	0.365	4873.661
0.12	0.367	5526.533	0.462	5357.829	0.383	5628.048	0.411	4985.499
0.14	0.369	5901.542	0.449	5920.123	0.375	6065.766	0.339	5852.827
0.16	0.421	5904.258	0.484	6125.162	0.402	6316.910	0.394	5814.892
	pH11		pH12		pH14			
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a		
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		
0.04	0.413	3987.724	0.635	2558.359	0.631	2013.300		
0.08	0.451	5076.920	0.575	3936.282	0.501	3336.893		
0.10	0.406	5876.863	0.566	4488.572	0.451	3943.946		
0.12	0.455	6082.065	0.510	5241.980	0.439	4307.569		
0.14	0.576	5972.544	0.522	5591.971	0.430	4659.005		
0.16	0.557	6496.911	0.578	5744.044	0.401	5119.219		

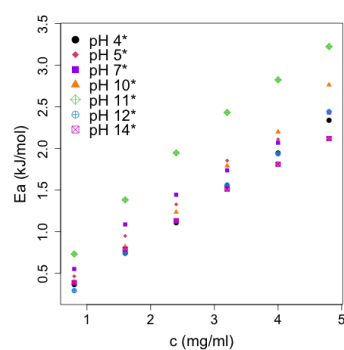


Figura 70: En esta figura se observa la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC Ultra baja viscosidad+10 % Etilenglicol a diferentes pH's y el factor de frecuencia A (ver tabla 34).

Tabla 34: En esta tabla se presentan los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia para la CMC-UBV+10 % Etilenglicol para los diferentes pH's y concentraciones.

	UBV+Etilenglicol							
	pH4		pH5		pH7		pH10	
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a	A	E_a
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		J/mol
0.08	0.938	364.062	0.904	464.759	0.873	552.484	0.918	396.839
0.16	0.876	740.835	0.812	949.482	0.767	1087.526	0.835	821.212
0.24	0.821	1107.609	0.762	1328.294	0.725	1444.595	0.763	1235.633
0.32	0.747	1552.702	0.674	1855.105	0.703	1737.666	0.659	1792.353
0.40	0.693	1946.124	0.664	2110.416	0.671	2069.558	0.604	2198.968
0.48	0.643	2338.950	0.633	2437.221	0.634	2432.045	0.519	2764.533
	pH11		pH12		pH14			
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a		
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		
0.08	0.825	731.821	0.962	292.278	0.909	387.500		
0.16	0.704	1382.423	0.869	745.295	0.821	789.081		
0.24	0.620	1947.450	0.807	1130.058	0.760	1132.233		
0.32	0.563	2433.019	0.735	1561.424	0.692	1512.139		
0.40	0.529	2824.760	0.683	1936.204	0.651	1811.618		
0.48	0.494	3224.182	0.603	2443.288	0.610	2119.587		

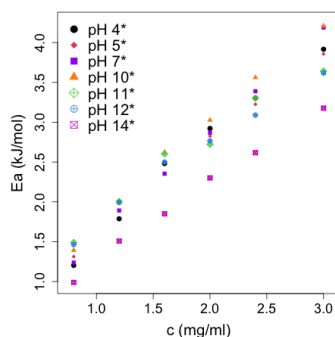


Figura 71: En esta figura se observa la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC baja viscosidad+10 % Etilenglicol a diferentes pH's y el factor de frecuencia A (ver tabla 35).

Tabla 35: En esta tabla se presentan los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia para la CMC-BV+10 % Etilenglicol para los diferentes pH's y concentraciones.

	BV+Etilenglicol							
	pH4		pH5		pH7		pH10	
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a	A	E_a
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		J/mol
0.08	0.777	1203.310	0.776	1312.804	0.776	1238.079	0.736	1392.495
0.12	0.688	1787.991	0.695	1892.726	0.672	1891.937	0.649	1987.632
0.16	0.585	2481.298	0.647	2360.784	0.630	2352.934	0.560	2624.261
0.20	0.547	2922.155	0.599	2825.105	0.575	2868.236	0.528	3025.781
0.24	0.522	3302.685	0.568	3225.055	0.523	3389.051	0.470	3561.344
0.30	0.474	3916.342	0.511	3856.741	0.449	4188.842	0.416	4209.931
	pH11		pH12		pH14			
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a		
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		
0.08	0.792	1489.667	0.753	1464.536	0.823	988.660		
0.12	0.750	2005.234	0.696	1994.320	0.736	1508.104		
0.16	0.680	2603.366	0.643	2499.568	0.703	1849.971		
0.20	0.737	2722.683	0.648	2765.163	0.641	2300.763		
0.24	0.661	3301.288	0.635	3088.850	0.615	2617.706		
0.30	0.677	3642.339	0.597	3617.333	0.555	3176.329		

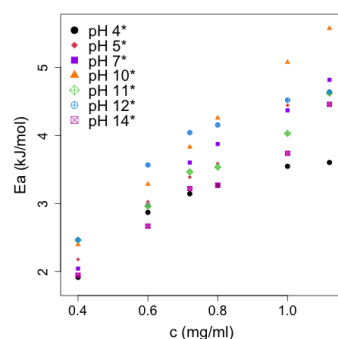


Figura 72: En esta figura se observa la energía de activación, E_a , de la muestra de la CMC Ultra alta viscosidad+10 % Etilenglicol a diferentes pH's y el factor de frecuencia A (ver tabla 36).

Tabla 36: En esta tabla se presentan los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia para la CMC-UAV+10 % Etilenglicol para los diferentes pH's y concentraciones.

	UAV+Etilenglicol							
	pH4		pH5		pH7		pH10	
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a	A	E_a
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		J/mol
0.04	0.693	1914.018	0.695	2177.147	0.705	2042.703	0.577	2396.696
0.06	0.574	2869.576	0.619	3026.095	0.601	2974.202	0.493	3284.600
0.072	0.574	3143.020	0.607	3388.141	0.528	3602.238	0.441	3831.384
0.08	0.585	3265.020	0.611	3586.961	0.509	3874.656	0.401	4257.995
0.10	0.620	3547.318	0.532	4444.683	0.500	4369.517	0.346	5077.606
0.112	0.672	3603.576	0.556	4603.095	0.462	4818.074	0.314	5575.288
	pH11		pH12		pH14			
c	A	E_a	A	E_a	A	E_a		
mg/ml		J/mol		J/mol		J/mol		
0.04	0.699	2463.177	0.637	2463.827	0.681	1946.357		
0.06	0.765	2959.446	0.521	3567.519	0.616	2667.786		
0.072	0.738	3465.243	0.494	4042.576	0.551	3219.854		
0.08	0.806	3536.072	0.514	4155.123	0.577	3270.588		
0.10	0.843	4030.583	0.544	4520.538	0.568	3738.104		
0.112	0.770	4625.101	0.581	4640.706	0.472	4458.960		

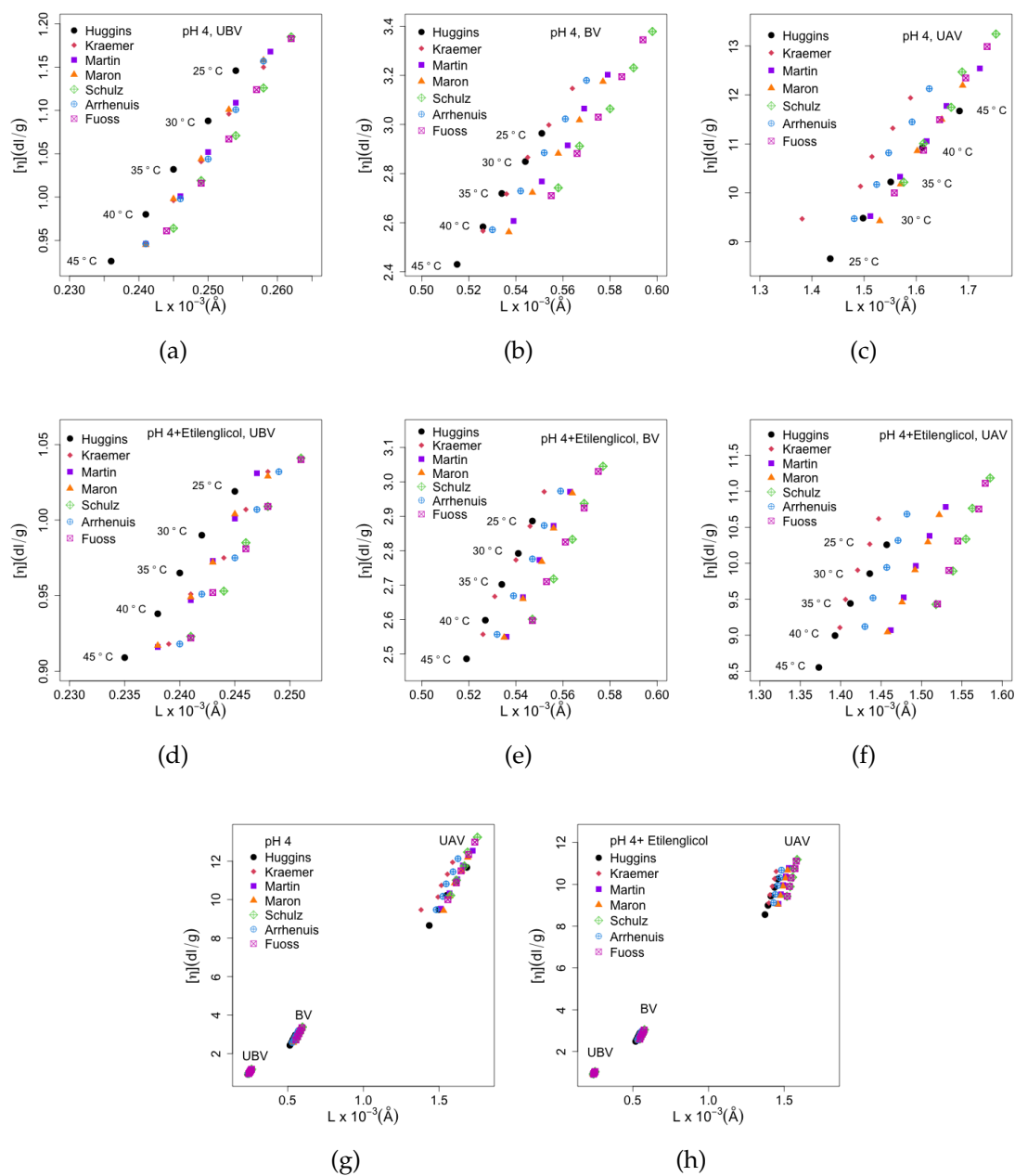


Figura 73: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ de diferentes autores, como función de la longitud del esferocilindro duro L de CMC: Ultra baja viscosidad (UBV), Baja viscosidad (BV) y Ultra alta viscosidad (UAV). Además, diferentes temperaturas a pH4 y pH4 + %10 etilenglicol.

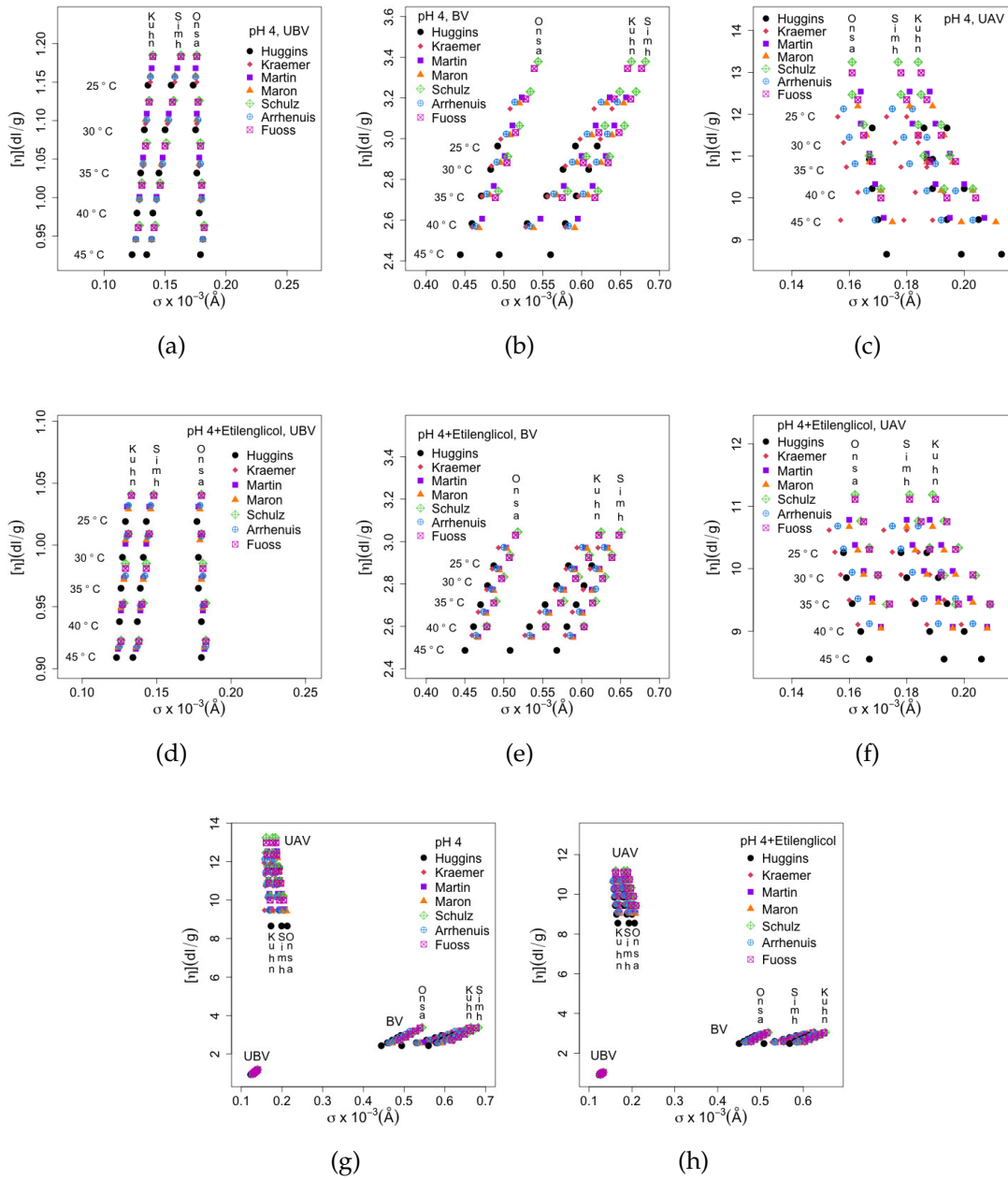


Figura 74: Viscosidad intrínseca $[\eta]$ de diferentes autores, como función del diámetro del esferocilindro duro σ de CMC: Ultra baja viscosidad (UBV), Baja viscosidad (BV) y Ultra alta viscosidad (UAV). Además, diferentes temperaturas a pH4 y pH4 + %10 etilenglicol.

trabajo se utilizaron los valores encontrados por [Eremeeva, et. al., \(1998\)](#). Se observa un comportamiento muy parecido a las obtenidas para la hidrocelulosa.

En la figura 76, se observa una comparación entre las diferentes preparaciones del Buffer pH11:

- Carbonato de sodio, hidróxido de sodio formaldehído y agua destilada (comprado en farmacéutica)
- Bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, fosfato ácido de sodio y agua destilada (hecha en el laboratorio).

Esto se realizó para observar cómo afectaba la viscosidad relativa de las muestras de CMC entre las diferentes preparaciones del buffer pH11 a diferentes temperaturas.

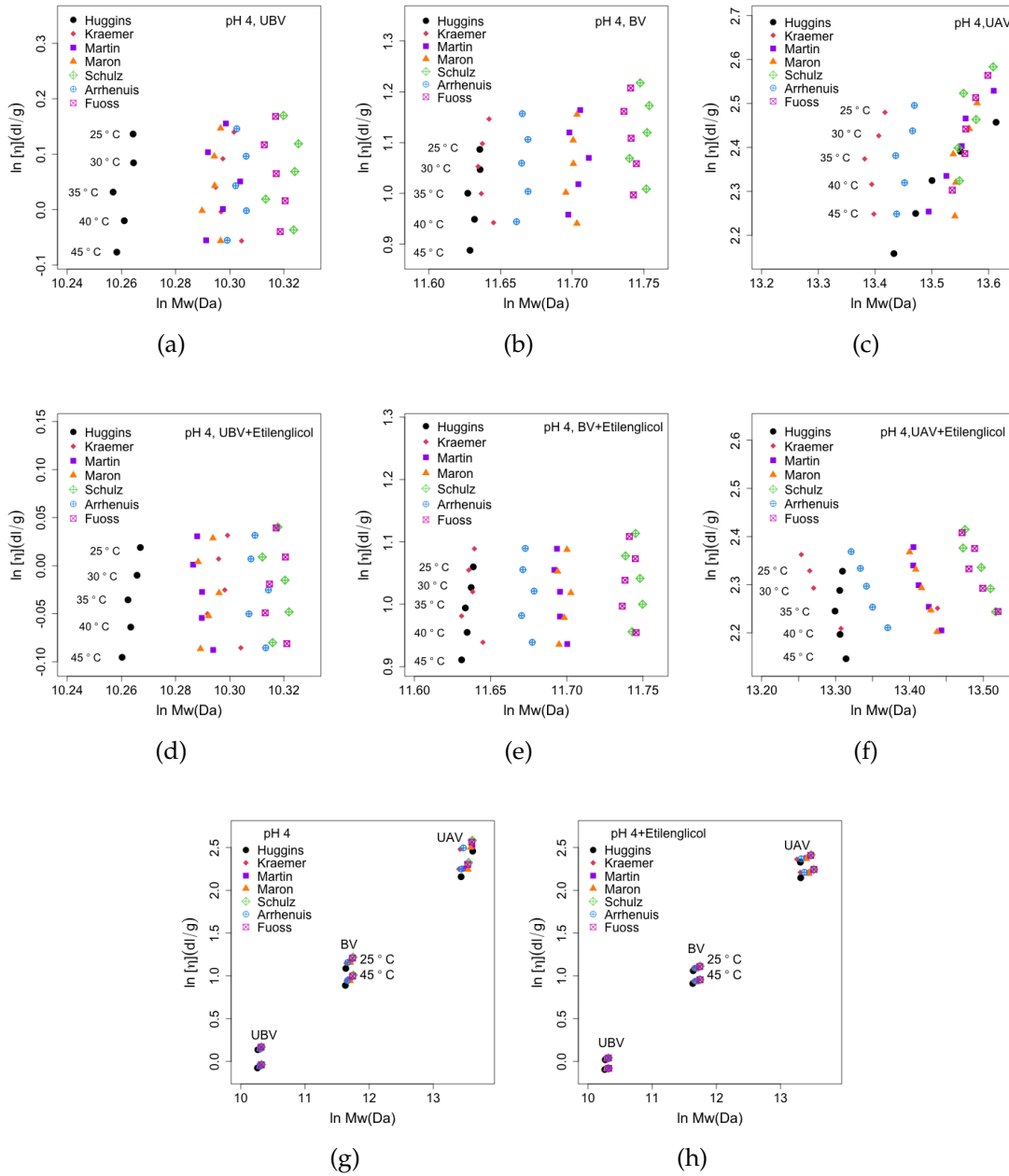


Figura 75: Viscosidad intrínseca $\ln[\eta]$ de diferentes autores, como función del peso molecular $\ln M_w$ de CMC: Ultra baja viscosidad (UBV), Baja viscosidad (BV) y Ultra alta viscosidad (UAV). Además, diferentes temperaturas a pH4 y pH4 + %10 etilenglicol.

Tabla 37: Parámetros fisicoquímicos tales como: la viscosidades intrínsecas $[\eta]$, peso molecular M_w y el diámetro σ para la CMC ultra baja viscosidad a pH 4 y pH 4 + 10 % etilenglicol a diferentes temperaturas.

UBV							
pH 4							
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
$[\eta]_{25}$ (dl/g)	1.146	1.150	1.168	1.158	1.185	1.157	1.183
M_w (Daltos)	28690	29779	29690	29632	30328	29810	30240
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.254	0.258	0.259	0.258	0.262	0.258	0.262
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.136	0.138	0.139	0.138	0.140	0.138	0.140
pH 4 + 10 % etilenglicol							
$[\eta]_{25}$ (dl/g)	1.019	1.032	1.031	1.029	1.041	1.032	1.040
M_w (Daltos)	28767	29708	29377	29548	30266	30010	30246
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.245	0.248	0.247	0.248	0.251	0.249	0.251
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.129	0.131	0.130	0.131	0.133	0.131	0.133
pH 4							
$[\eta]_{30}$ (dl/g)	1.088	1.096	1.109	1.101	1.126	1.101	1.124
M_w (Daltos)	28695	29657	29494	29563	30495	29913	30114
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.250	0.253	0.254	0.253	0.258	0.254	0.257
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.133	0.134	0.135	0.143	0.137	0.135	0.137
pH 4 + 10 % etilenglicol							
$[\eta]_{30}$ (dl/g)	0.990	1.007	1.001	1.004	1.009	1.007	1.009
M_w (Daltos)	28732	29610	29333	29388	30092	29966	30350
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.242	0.246	0.245	0.245	0.248	0.247	0.248
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.127	0.130	0.129	0.129	0.131	0.130	0.131
pH 4							
$[\eta]_{35}$ (dl/g)	1.032	1.041	1.052	1.044	1.071	1.044	1.067
M_w (Daltos)	28479	29579	29847	29567	30455	29797	30247
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.245	0.249	0.250	0.249	0.254	0.250	0.253
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.139	0.132	0.132	0.132	0.135	0.132	0.134
pH 4 + 10 % etilenglicol							
$[\eta]_{35}$ (dl/g)	0.965	0.975	0.973	0.972	0.985	0.975	0.981
M_w (Daltos)	28636	29678	29430	29615	30345	30160	30172
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.240	0.244	0.243	0.243	0.246	0.245	0.246
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.126	0.128	0.128	0.128	0.129	0.129	0.129

Tabla 38: Parámetros fisicoquímicos tales como: la viscosidades intrínsecas $[\eta]$, peso molecular M_w y el diámetro σ para la CMC ultra baja viscosidad a pH 4 y pH 4 + 10 % etilenglicol a diferentes temperaturas.

UBV							
pH 4							
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
$[\eta]_{40}$ (dl/g)	0.980	0.996	1.001	0.998	1.019	0.998	1.016
M_w (Daltos)	28597	29638	29657	29430	30129	29916	30346
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.241	0.245	0.246	0.245	0.249	0.246	0.249
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.127	0.129	0.129	0.129	0.131	0.129	0.131
pH 4 + 10 % etilenglicol							
$[\eta]_{40}$ (dl/g)	0.938	0.951	0.947	0.949	0.953	0.951	0.952
M_w (Daltos)	28665	29488	29427	29501	30389	29944	30124
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.238	0.241	0.241	0.241	0.244	0.242	0.243
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.125	0.126	0.126	0.126	0.128	0.127	0.127
pH 4							
$[\eta]_{45}$ (dl/g)	0.926	0.945	0.946	0.945	0.964	0.946	0.961
M_w (Daltos)	28518	29862	29474	29632	30442	29704	30291
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.236	0.241	0.241	0.241	0.245	0.241	0.244
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.123	0.126	0.126	0.126	0.129	0.126	0.128
pH 4 + 10 % etilenglicol							
$[\eta]_{45}$ (dl/g)	0.909	0.918	0.916	0.917	0.923	0.918	0.922
M_w (Daltos)	28574	29854	29551	29413	30206	30130	30366
$L \times 10^{-3}$ (Å)	0.235	0.239	0.238	0.238	0.241	0.240	0.241
$\sigma \times 10^{-3}$ (Å)-Kuhn	0.123	0.125	0.124	0.124	0.126	0.125	0.126

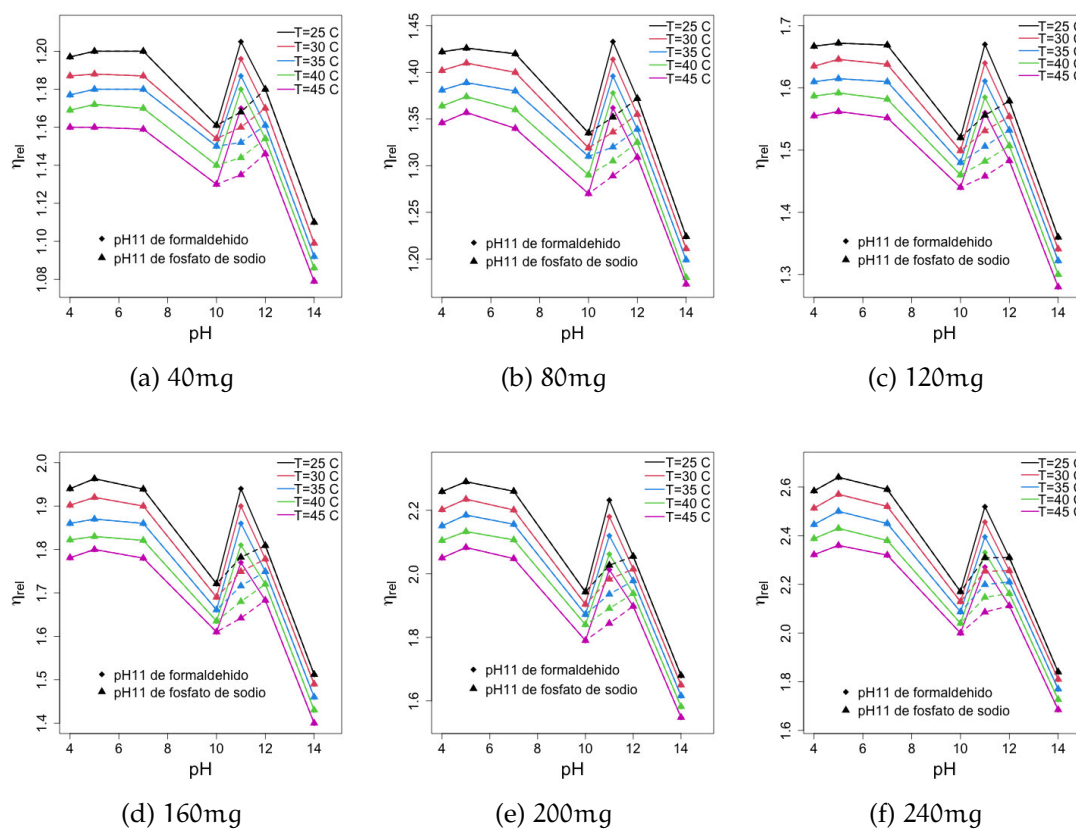


Figura 76: Se muestran seis gráficos de η_{rel} Vs pHs de CMC de ultra baja viscosidad, donde se muestra una comparación de dos formulas para obtener un solvente de pH 11.

7.1.4 *Conclusión del capítulo*

La caracterización experimental de la carboximetilcelulosa (CMC) mediante espectroscopía RMN CP/MAS ^{13}C , calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis viscosimétrico ha permitido establecer una correlación estructural-funcional precisa entre la modificación química del polímero y sus propiedades fisicoquímicas. Los espectros RMN confirmaron la presencia de grupos carboximetil y bencílicos, evidenciando variaciones en los desplazamientos químicos atribuibles a la eterificación diferencial de los carbonos $\text{C}_2\text{-C}_5$, lo cual influye directamente en la conformación macromolecular.

Los termogramas obtenidos por DSC revelaron perfiles térmicos diferenciados entre las muestras de CMC de ultra baja, baja y ultra alta viscosidad, destacando la mayor estabilidad térmica de la CMC-BV. Las pérdidas de masa observadas en rangos específicos de temperatura se asociaron con la deshidratación y la degradación de la cadena principal, confirmando la influencia de la viscosidad en la resistencia térmica del polímero.

El análisis viscosimétrico, realizado en función de la concentración, temperatura, pH y presencia de etilenglicol, permitió determinar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ mediante siete modelos empíricos (Huggins, Kraemer, Martin, Maron-Reznik, Fuoss, Schulz-Blaschke y Arrhenius-Rother), donde se observan coincidencias en los resultados entre Maron-Arrhenius y Fous-Schulz. Además, se observó que el incremento de temperatura reduce $[\eta]$, mientras que el aumento de concentración y peso molecular la incrementa, en concordancia con la relación de Mark-Houwink-Sakurada.

Finalmente, la determinación de la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A) para las distintas muestras y condiciones de pH evidenció una dependencia significativa de la viscosidad con la dinámica molecular del sistema. La inclusión de etilenglicol modificó los parámetros geométricos (L , σ) y la razón de aspecto (L/σ), indicando una mayor flexibilidad de la cadena polimérica a pH elevado.

Estos hallazgos consolidan un marco experimental integral para la caracterización avanzada de derivados de celulosa, con implicaciones directas en el diseño de materiales funcionales para aplicaciones en biotecnología, farmacología y sistemas de liberación controlada.

CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología que combinó herramientas teóricas, experimentales y de simulación molecular de polímeros, la cual nos permitió tener una mejor comprensión del comportamiento molecular de derivados de la celulosa, sustancias que se utilizan en farmacéutica, cosméticos, alimentos, etc.

En la simulación computacional, se implementó un modelo de grano grueso basado en partículas esferocilíndricas duras con potencial de pozo cuadrado (HSCSW), utilizando simulaciones de Monte Carlo en el ensamble canónico (NVT). A partir de los datos experimentales de $[\eta]$ y M_w reportados por [Martínez-Richa, \(2012\)](#), se determinaron las dimensiones geométricas (longitud L y diámetro σ) de las partículas, así como la razón de aspecto (L^*), la densidad reducida (ρ^*), y el parámetro de orden nemático (S).

Los resultados de las simulaciones mostraron una correlación directa entre la viscosidad intrínseca y el grado de ordenamiento estructural, evidenciado por el incremento de S con el aumento de $[\eta]$. Los resultados de la simulación permitieron entender el grado de ordenamiento de las partículas y su dependencia con la viscosidad, la temperatura y el solvente. Se encontró que, con excepción de una muestra HEC y con el modelo de Onsager, todas las fases obtenidas fueron isotópicas. La aplicación de los modelos teóricos de Onsager, Simha y Kuhn-Kuhn permitió estimar la razón de aspecto de las cadenas poliméricas a partir de los valores de $[\eta]$, encontrándose que los modelos predicen adecuadamente la geometría molecular en función de la temperatura y el pH. En particular, se observó que a temperaturas elevadas (40°C), las cadenas poliméricas presentan una mayor flexibilidad.

Desde una perspectiva reológica, se confirmó que la CMC no se comporta como un fluido newtoniano, sino que exhibe un comportamiento viscoelástico complejo, dependiente de la concentración, temperatura y pH del medio. Los resultados de este análisis confirman que el grado de ordenamiento depende de la viscosidad intrínseca, y han permitido diseñar un protocolo combinando experimental y de simulación computacional, para incluir efectos de carga eléctrica, presentes en estas sustancias, usando un modelo de esferocilindros duros con interacción atractiva de potencial de Yukawa.

Los resultados obtenidos no solo permiten optimizar el uso de los derivados de celulosa en aplicaciones industriales (alimentarias, farmacéuticas, cosméticas), sino que también abren nuevas líneas de investigación en el diseño racional de materiales poliméricos funcionales, especialmente aquellos basados en recursos renovables y biodegradables.

Como perspectivas futuras, es utilizar la metodología que implementamos en la simulación computacional de Monte Carlo de la HEC y ahora la aplicaremos a los resultados experimentales que se obtuvieron de la CMC y extender el estudio a otros derivados de la celulosa, como la metilcelulosa o la hidroxipropilmetilcelulosa.

Parte I

APÉNDICE

LEY DE POISEUILLE

Cuando un fluido se mueve en un tubo de sección circular, su velocidad de flujo es diferente en distintos puntos de una misma sección transversal. La capa más externa del fluido se adhiere a las paredes del tubo y su velocidad es cero. La pared del tubo ejerce un arrastre sobre esta capa que a su vez arrastra hacia atrás a la adyacente, etc. Para velocidades no muy grandes el flujo es laminar con una velocidad que es máxima en el centro del tubo y disminuye hasta anularse en las paredes. El flujo es análogo a una serie de tubos o capas coaxiales que se deslizan unas sobre otras, estando la capa o tubo más externo en reposo, ver figura 77 donde uno de estos tubos de radio r y longitud L [Torres Agudo, \(2009\)](#).

Se tiene que la fuerza ejercida en los extremos 1 y 2 del tubo es $F_1 = P_1\pi r^2$ y $F_2 = P_2\pi r^2$ donde $P_1 > P_2$ son las presiones en los puntos 1 y 2. Por tanto, la fuerza neta (las fuerzas en los extremos tienen sentidos opuestos) es

$$F = (P_1 - P_2)\pi r^2 \quad (84)$$

Dado que el elemento de tubo no tiene aceleración dicha fuerza ha de equilibrarse en la fuerza de retardo viscoso en la superficie de este elemento que viene dado por la expresión 6, pero dado que la velocidad no varía uniformemente con la distancia radial debemos sustituir v/l por $-dv/dr$, donde el signo menos indica que la velocidad decrece en la dirección radial desde el centro del tubo esto es

$$F = (P_1 - P_2)\pi r^2 = \eta A \frac{v}{l} = -\eta 2\pi r L \frac{dv}{dr} \quad (85)$$

donde el área sobre la que actúa la fuerza viscosa es $A = 2\pi r L$, por tanto tenemos

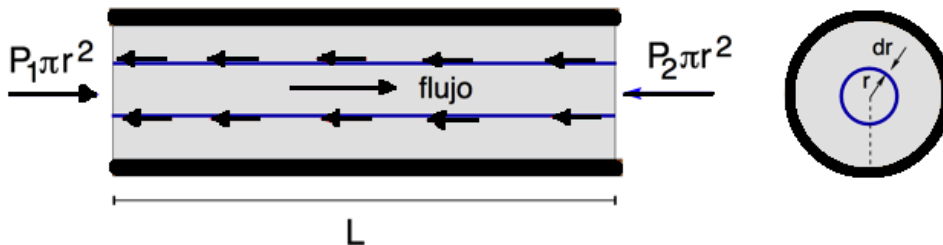


Figura 77: Fluido circulando por un tubo uniforme de radio r

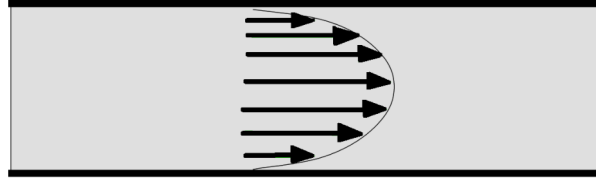


Figura 78: Perfil de velocidades del fluido que corre por un tubo uniforme de sección circular.

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{(P_1 - P_2)r}{2\eta L} \quad (86)$$

lo cual, muestra que la velocidad decrece rápidamente a medida que nos alejamos del centro del tubo ($r = 0$) y nos aproximamos a la pared del conducto ($r = R$). Integrando entre un radio r donde la velocidad es v y la pared del conducto donde $v = 0$ se tiene

$$v = \frac{(P_1 - P_2)}{2\eta L} \int_r^R r dr = \frac{(P_1 - P_2)}{4\eta L} (R^2 - r^2) \quad (87)$$

donde la ecuación del lado derecho es la ecuación de una parábola en r .

La velocidad máxima ocurre en $r = 0$ (centro del conducto) y es proporcional al cuadrado del radio del conducto y a la variación de presión por unidad de longitud $\Delta P/\Delta L$ (*gradiente de presión*). Esta ecuación se puede utilizar para determinar el flujo total por unidad de tiempo del fluido a través del conducto. El volumen de fluido que atraviesa los extremos del elemento de tubo entre r y $r + dr$ en dt es $dV = dA dx = dA v dt$, donde $dA = 2\pi r dr$ (ver dibujo) de donde usando la ecuación 87 se tiene

$$dV = v 2\pi r dr dt = \frac{\pi(P_1 - P_2)}{2\eta L} (R^2 - r^2) r dr dt \quad (88)$$

integrando desde $r = 0$ a $r = R$ se tiene

$$dV = \frac{\pi(P_1 - P_2)}{2\eta L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr dt \quad (89)$$

$$dV = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{(P_1 - P_2)}{L} dt \quad (90)$$

de donde el volumen total de flujo por unidad de tiempo, dV/dt es

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4}{8 \eta} \frac{P_1 - P_2}{L} \quad (91)$$

esta relación se conoce como **Ley de Poiseuille**.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Molecular thermodynamic model for O-(2-hydroxyethyl) cellulose (HEC) intrinsic viscosity

Gabriela Escobar-Vásquez^a, Antonio Martínez-Richa^a, Alejandro Gil-Villegas^{b,*}

^a Departamento de Química (DCNE), Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, CP 36050 Guanajuato, Guanajuato, Mexico

^b División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato, Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre, CP 37150 León, Guanajuato, Mexico

ABSTRACT

We present a coarse-grained model for O-(2-hydroxyethyl) cellulose (HEC) in order to obtain its intrinsic viscosity by applying three theoretical models and Monte Carlo computer simulations (MC). Results are based on a previous experimental study for this substance at neutral conditions and at pH 4.5, at temperatures of 25 °C and 40 °C (Martínez-Richa, 2012 [3]). The MC primitive model consists of spherocylinder particles whose aspect ratio was determined for 13 samples of HEC of different molecular weights. We consider the Onsager, Simha and Kuhn-Kuhn models, in order to relate the intrinsic viscosity with the aspect ratio of the particles.

1. Introduction

Cellulose and its derivatives are polymers with a wide range of applications in the food and paper industry, as well as in the fabrication of detergents, adhesives, plastics, cosmetics, paints, etc. Its use in industrial processes is mainly in aqueous solutions, forming a colloidal protecting system with stabilizing properties, and it is also used as a thickener and binding agent. The modified cellulose polymer O-(2-hydroxyethyl) cellulose (HEC) is a biodegradable non-ionic water-soluble cellulose ether with unique rheological and antibacterial properties. It is widely used in pharmaceutical applications; it can be used for targeted drug delivery [1].

HEC consists of anhydroglucose (AHG) units that are substituted in positions 2, 3 and 6 by 2-hydroxyethyl units $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$, where n is zero or an integer. Substitution in HEC is characterized in terms of the average number of moles of substituents per mol of AHG units (molar substitution, MS). Macromolecular conformation of HEC polymeric chains in a solution depends upon MS, pH value, ionic forces present in solution, solvent, temperature, concentration, etc. It is now generally recognized that HEC behaves more than a relatively stiff polymer chain in solution, with relatively large values of persistence length l_p or Kuhn length b_k [2]. A high persistence length implies a more rigid polymer chain. In a previous article, we reported that persistence length for HEC in aqueous solutions at 40 °C and pH = 4.5 is in the range 260–400 Å [3], which correspond to a Kuhn length value $b_k = 2l_p = 520$ –800 Å. Persistence length of HEC is lower than other highly-extended polymers such as double-stranded DNA (which l_p is around 500 Å) and cellulose nitrate (530–970 Å), [4], but indicates the

existence of a rigid polymer. Evidence indicates that in aqueous and neutral solutions at room temperature, the HEC conformation is also an extended rigid chain, with solvent molecules aggregated around the polymeric chain. At higher temperatures and low acid or basic conditions, the flexibility of the chain increases and its size reduces [5,6].

Over the years, several modelling strategies to polymer conformation have been used as primitive models, that can be classified in basically five groups [7]: (i) ellipsoids of revolution, (ii) general triaxial ellipsoids, (iii) beads model (iv) general structure analysis and (v) flexibility analysis. From conformation energy maps for the case of cellulose and its derivatives, it has been found that these substances behave as extended rigid structures [8]. Following these results, polysaccharides such as HEC and related glycopolymers can be described with worm-like conformations using rigid geometric models, and in this paper we use hard spherocylinders (HSC) interacting via a square-well potential (HSCSW) as a coarse-grained primitive model, that allow us to understand the role of molecular parameters in the thermodynamic properties determined experimentally. HSC systems have been used in previous works to describe properties of alkanes, nanogold rods and liquid crystal molecules [9–15]. The case of HSC particles confined in disordered porous materials has been recently discussed by Holovko and Shmoltokha [16].

2. Theory

Suspensions of ellipsoids and rods have been used to characterize properties of polymeric fibers and rod-like colloids [7,17,18]. In this work we consider the relationship between shape and intrinsic viscosity

Figura 79

RESEARCH ARTICLE

A Solid-State Carbon-13 CP-MAS NMR Analysis of Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt (CMC) Derived From Cotton and Other Sources

S. Recillas¹ | G. Escobar-Vásquez² | V. M. Castaño¹ | A. Martínez-Richa²

¹Molecular Materials Department, Applied Physics and Advanced Technology Center, National Autonomous University of Mexico (UNAM), Juriquilla, Santiago de Queretaro, Mexico | ²Departamento de Química (DCNE), Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, Mexico

Correspondence: A. Martínez-Richa (richa@ugto.mx)

Received: 25 November 2024 | Revised: 20 February 2025 | Accepted: 17 April 2025

Funding: This work was supported by Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (123732).

Keywords: cellulose | cellulosic derivatives | cotton | CP-MAS ¹³C-NMR | topochemically functionalized cellulose

ABSTRACT

Synthetic and commercial carboxymethyl cellulose (CMC) sodium salts were analyzed by CP-MAS ¹³C-NMR and plasma emission analysis. CMC was synthesized in the lab from cotton alkali cellulose and sodium chloroacetate. The progressive changes in the chemical composition and morphology (and reflected in the degree of substitution, DS) were followed by solid-state NMR. Observed differences in solid-state NMR spectra are discussed in terms of DS, chemical composition, dynamics, and polymorphism. The effect of molecular weight in CMC morphology and dynamics can be assessed by small differences observed in peak shapes and peak positions in the CP-MAS spectra.

1 | Introduction

Cotton cellulose is a high polymer consisting of anhydroglucose units with empirical formula (C₆H₁₀O₅)_n and structure (I) (see Figure 1). The degree of polymerization (DP) for cotton cellulose can be as high as 4000–5000, giving molecular weights up to 800,000 Da. X-ray diffraction patterns of cotton fibers consist of natural cellulose I, indicating the presence of crystalline and amorphous regions. These regions apparently merge into each other within the fiber.

The basic monoclinic unit cell of cotton cellulose I contains two cellobiose units with $a=0.835$ nm, $b=1.03$ nm (fiber period), $c=0.79$ nm, and $\beta=84^\circ$ (angle between a and c axes) [1]. The degree of order strongly influences the accessibility of anhydroglucose hydroxyl groups to chemical reagents.

Heterogeneous alkylation and acylation reactions are the two most common procedures used to modify the properties of cotton

fibers without significantly changing its physical form, particularly at low degrees of substitution. Cellulose, being a polyhydroxylated carbohydrate, is usually modified by reactions that involve the nonsubstituted hydroxyl groups of the anhydroglucose units. Final properties of cellulose derivatives depend on many factors, such as the nature of alkylation or acylation reagent, degree and uniformity of substitution, DP, plasticizers, stirring, and experimental reaction conditions among other factors.

A common procedure to obtain a cellulose derivative involves the addition of the alkylating or acylating agent dissolved or dispersed in a liquid medium that wets the cotton fibers. Natural physical properties and morphological features of cotton fibers place limitations on the chemical reactivity of hydroxyl groups. Amorphous regions with low molecular order are easier to access, whereas crystalline regions—with high-range molecular order—are not available to react. Some authors have proposed that cotton reacts topochemically, which means that chemical reactions first take place on the surface and within the accessible

Parte II

APÉNDICE

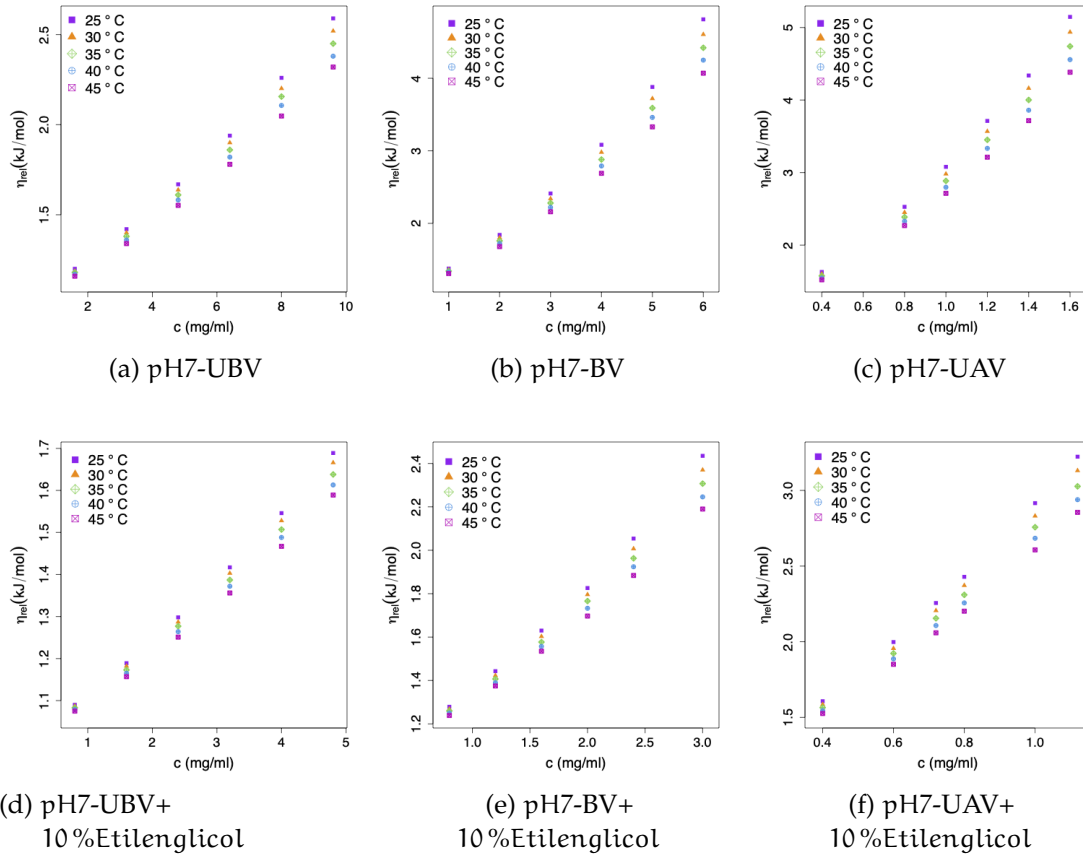


Figura 81: Se muestran las viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 7 y pH 7+10 % Etilenglicol, para la CMC: UB, BV y UAV (ver Tabla 39).

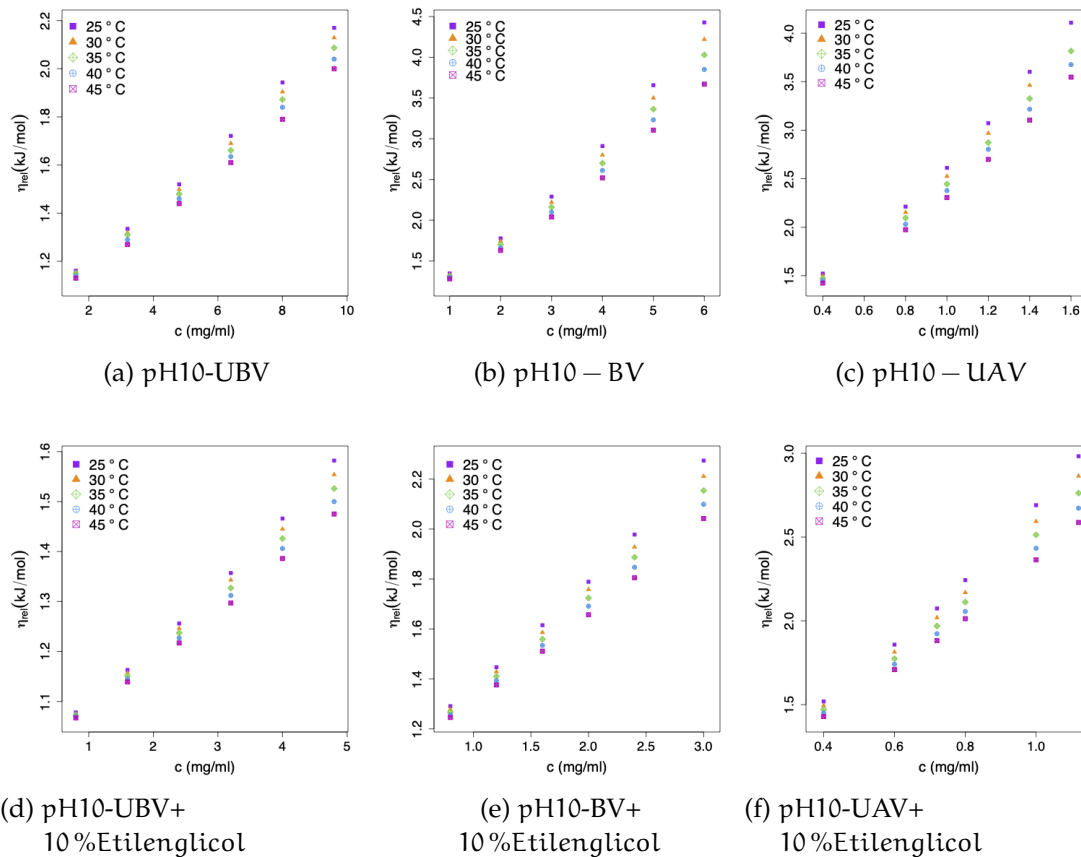
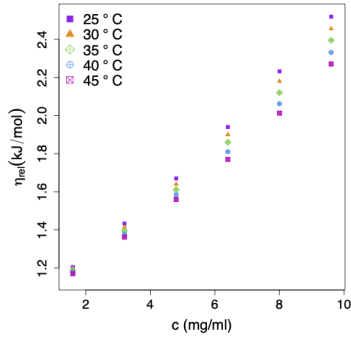
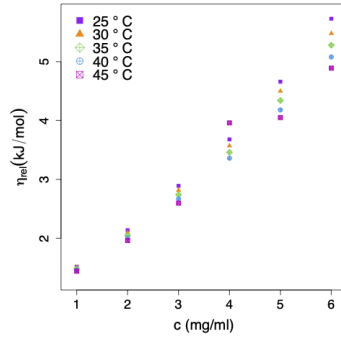


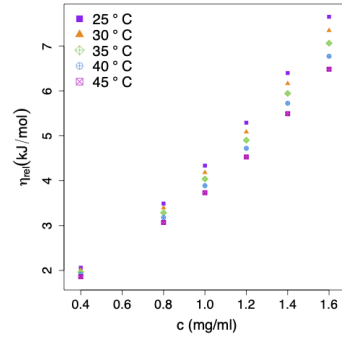
Figura 82: Se muestran las viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 10 y pH 10+10 % Etilenglicol, para la CMC: UBV, BV y UAV (ver Tabla 40).



(a) pH11-UBV



(b) pH11-BV



(c) pH11-UAV

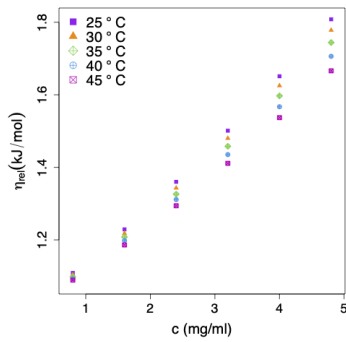
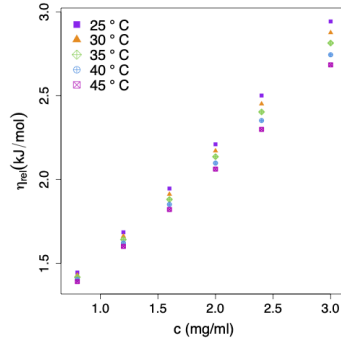
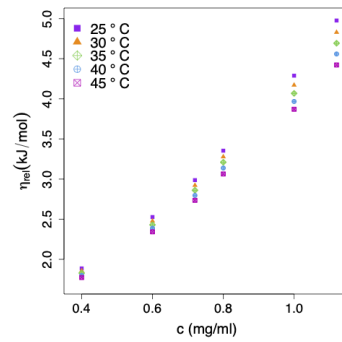
(d) pH11-UBV+
10%Etilenglicol(e) pH11-BV+
10%Etilenglicol(f) pH11-UAV+
10%Etilenglicol

Figura 83: Se muestran las viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 11 y pH 11+10 % Etilenglicol, para la CMC: UBV, BV y UAV (ver Tabla 41).

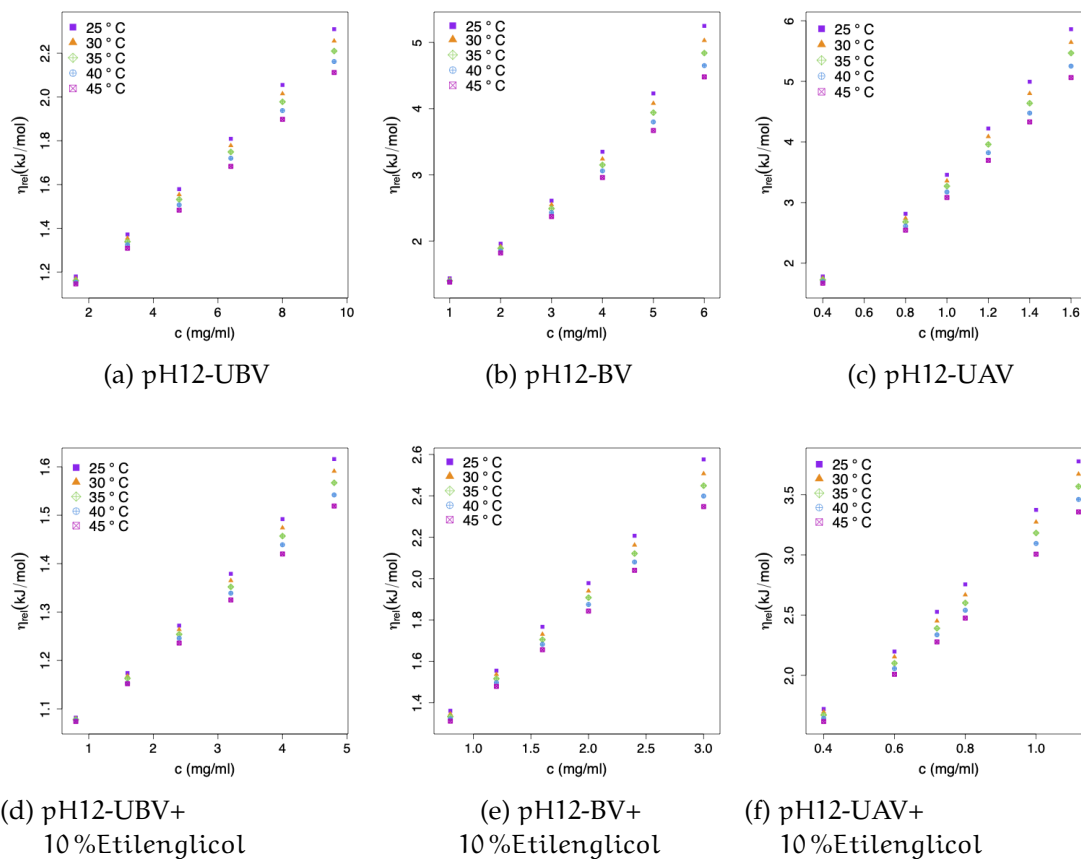
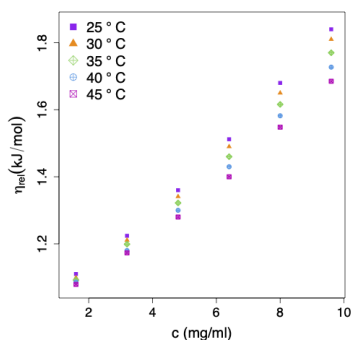
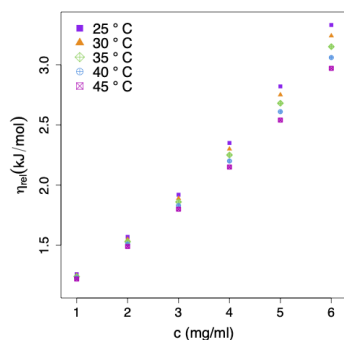


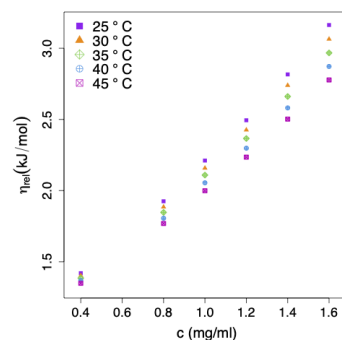
Figura 84: Se muestran las viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 12 y pH 12+10 % Etilenglicol, para la CMC: UBV, BV y UAV (ver Tabla 42).



(a) pH14-UBV



(b) pH14-BV



(c) pH14-UAV

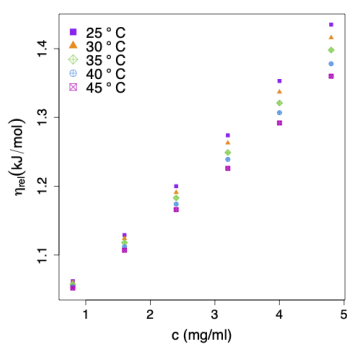
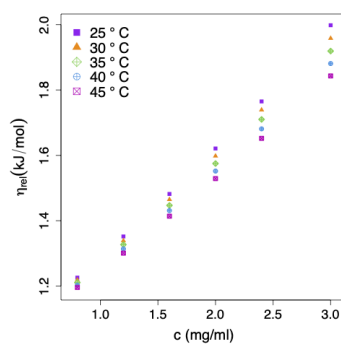
(d) pH14-UBV+
10 %etilenglicol(e) pH14-BV+
10 %Etilenglicol(f) pH14-
UAV+
10 %Etilenglicol

Figura 85: Se muestran las viscosidades relativas η_{rel} Vs concentraciones c a diferentes temperaturas con pH 14 y pH 14+10 % Etilenglicol, para la CMC: UBV, BV y UAV (ver Tabla 43).

Tabla 39: Tabla de viscosidades relativas η_{rel} , concentraciones c y temperaturas con pH 7 y pH 7+10 % Etilenglicol para la CMC: UBV, BV y UAV.

pH 7						pH 7*					
UBV						UBV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.200	1.187	1.180	1.170	1.159	20	1.090	1.087	1.083	1.079	1.075
80	1.420	1.400	1.380	1.360	1.340	40	1.189	1.182	1.173	1.165	1.157
120	1.669	1.638	1.610	1.582	1.552	60	1.298	1.287	1.277	1.264	1.251
160	1.939	1.900	1.860	1.820	1.780	80	1.417	1.403	1.387	1.372	1.356
200	2.260	2.200	2.156	2.107	2.048	100	1.546	1.528	1.507	1.488	1.467
240	2.590	2.520	2.450	2.380	2.320	120	1.689	1.666	1.638	1.613	1.589
BV						BV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.377	1.360	1.343	1.330	1.308	20	1.279	1.269	1.260	1.250	1.239
50	1.841	1.802	1.759	1.722	1.680	30	1.443	1.423	1.407	1.390	1.375
75	2.412	2.340	2.280	2.220	2.160	40	1.630	1.603	1.577	1.557	1.535
100	3.083	2.980	2.880	2.791	2.690	50	1.826	1.796	1.766	1.733	1.697
125	3.880	3.720	3.590	3.460	3.330	60	2.054	2.007	1.963	1.924	1.884
150	4.817	4.604	4.420	4.250	4.070	75	2.435	2.370	2.307	2.246	2.190
UAV						UAV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	1.630	1.603	1.576	1.547	1.522	10	1.607	1.586	1.565	1.545	1.526
20	2.528	2.451	2.387	2.329	2.270	15	1.998	1.956	1.923	1.887	1.851
25	3.079	2.981	2.885	2.798	2.714	18	2.256	2.206	2.155	2.107	2.059
30	3.712	3.568	3.451	3.334	3.212	20	2.429	2.372	2.310	2.257	2.202
35	4.338	4.162	4.001	3.860	3.716	25	2.916	2.831	2.757	2.684	2.607
40	5.156	4.936	4.740	4.557	4.383	28	3.223	3.131	3.027	2.939	2.855

Tabla 40: Tabla de viscosidades relativas η_{rel} , concentraciones c y temperaturas con pH 10 y pH 10+10 % Etilenglicol para la CMC: UBV, BV y UAV.

pH 10						pH 10*					
UBV						UBV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.161	1.154	1.150	1.140	1.130	20	1.078	1.075	1.072	1.070	1.067
80	1.335	1.319	1.310	1.290	1.270	40	1.163	1.157	1.151	1.145	1.139
120	1.520	1.499	1.480	1.460	1.440	60	1.256	1.246	1.237	1.227	1.217
160	1.721	1.690	1.661	1.635	1.610	80	1.357	1.343	1.327	1.312	1.297
200	1.943	1.904	1.872	1.840	1.790	100	1.466	1.445	1.426	1.406	1.386
240	2.170	2.129	2.087	2.040	2.000	120	1.582	1.554	1.526	1.500	1.475
BV						BV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.347	1.329	1.313	1.300	1.280	20	1.291	1.278	1.267	1.256	1.246
50	1.777	1.740	1.702	1.660	1.630	30	1.447	1.429	1.410	1.393	1.376
75	2.290	2.220	2.160	2.100	2.040	40	1.615	1.586	1.559	1.534	1.511
100	2.910	2.800	2.700	2.612	2.520	50	1.789	1.758	1.724	1.691	1.657
125	3.657	3.500	3.363	3.232	3.105	60	1.978	1.928	1.887	1.847	1.805
150	4.427	4.220	4.029	3.850	3.670	75	2.274	2.211	2.154	2.099	2.042
UAV						UAV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	1.522	1.495	1.471	1.449	1.424	10	1.519	1.494	1.471	1.450	1.429
20	2.212	2.153	2.095	2.031	1.974	15	1.858	1.814	1.774	1.741	1.709
25	2.612	2.525	2.445	2.378	2.306	18	2.074	2.019	1.969	1.923	1.882
30	3.072	2.969	2.872	2.803	2.699	20	2.243	2.169	2.112	2.056	2.013
35	3.602	3.463	3.326	3.217	3.104	25	2.690	2.593	2.513	2.433	2.364
40	4.108	3.964	3.816	3.676	3.547	28	2.982	2.864	2.762	2.672	2.587

Tabla 41: Tabla de viscosidades relativas η_{rel} , concentraciones c y temperaturas con pH 11 y pH 11+10 % Etilenglicol para la CMC: UBV, BV y UAV.

pH 11						pH 11*					
UBV						UBV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.205	1.196	1.187	1.180	1.170	20	1.109	1.104	1.098	1.093	1.089
80	1.433	1.414	1.396	1.378	1.362	40	1.229	1.218	1.208	1.198	1.186
120	1.670	1.640	1.611	1.585	1.560	60	1.360	1.343	1.326	1.311	1.294
160	1.940	1.900	1.860	1.810	1.770	80	1.501	1.480	1.458	1.435	1.411
200	2.232	2.180	2.120	2.062	2.013	100	1.651	1.625	1.597	1.567	1.537
240	2.519	2.456	2.315	2.331	2.271	120	1.808	1.778	1.744	1.706	1.666
BV						BV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.516	1.500	1.480	1.460	1.440	20	1.445	1.430	1.417	1.404	1.391
50	2.136	2.095	2.048	2.000	1.960	30	1.685	1.662	1.642	1.621	1.601
75	2.890	2.815	2.740	2.668	2.595	40	1.946	1.912	1.881	1.851	1.821
100	3.680	3.570	3.460	3.360	3.260	50	2.210	2.171	2.136	2.098	2.062
125	4.660	4.500	4.340	4.180	4.050	60	2.501	2.451	2.403	2.352	2.299
150	5.730	5.480	5.280	5.080	4.890	75	2.943	2.876	2.814	2.744	2.684
UAV						UAV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	2.061	2.007	1.961	1.913	1.860	10	1.887	1.858	1.829	1.800	1.773
20	3.490	3.395	3.286	3.180	3.069	15	2.527	2.477	2.430	2.388	2.343
25	4.335	4.182	4.037	3.887	3.731	18	2.987	2.922	2.861	2.797	2.735
30	5.291	5.086	4.901	4.720	4.528	20	3.354	3.278	3.210	3.138	3.064
35	6.398	6.164	5.944	5.725	5.492	25	4.289	4.171	4.068	3.967	3.870
40	7.651	7.345	7.062	6.772	6.483	28	4.976	4.829	4.693	4.559	4.422

Tabla 42: Tabla de viscosidades relativas η_{rel} , concentraciones c y temperaturas con pH 12 y pH 12+10 % Etilenglicol para la CMC: UBV, BV y UAV.

pH 12						pH 12*					
UBV						UBV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.180	1.170	1.161	1.154	1.146	20	1.082	1.080	1.078	1.076	1.074
80	1.372	1.355	1.339	1.325	1.309	40	1.174	1.168	1.163	1.157	1.152
120	1.579	1.554	1.532	1.507	1.483	60	1.272	1.264	1.254	1.246	1.236
160	1.809	1.778	1.744	1.720	1.683	80	1.379	1.365	1.352	1.339	1.325
200	2.055	2.015	1.978	1.938	1.898	100	1.492	1.474	1.457	1.439	1.420
240	2.310	2.256	2.210	2.162	2.112	120	1.616	1.591	1.567	1.542	1.519
BV						BV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.437	1.420	1.400	1.390	1.380	20	1.361	1.346	1.333	1.322	1.311
50	1.960	1.920	1.890	1.850	1.820	30	1.555	1.537	1.516	1.497	1.479
75	2.610	2.550	2.490	2.430	2.370	40	1.767	1.731	1.705	1.682	1.656
100	3.349	3.240	3.150	3.060	2.960	50	1.978	1.940	1.908	1.875	1.843
125	4.230	4.080	3.940	3.800	3.670	60	2.207	2.162	2.121	2.080	2.040
150	5.250	5.030	4.840	4.650	4.480	75	2.576	2.507	2.449	2.399	2.348
UAV						UAV					
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	1.781	1.752	1.724	1.696	1.669	10	1.720	1.696	1.670	1.643	1.616
20	2.815	2.740	2.681	2.611	2.545	15	2.197	2.153	2.100	2.055	2.008
25	3.458	3.358	3.271	3.175	3.084	18	2.527	2.451	2.390	2.336	2.277
30	4.222	4.089	3.960	3.823	3.697	20	2.755	2.668	2.601	2.540	2.475
35	4.994	4.800	4.639	4.476	4.331	25	3.374	3.273	3.182	3.095	3.006
40	5.861	5.644	5.467	5.252	5.063	28	3.777	3.671	3.468	3.461	3.357

Tabla 43: Tabla de viscosidades relativas η_{rel} , concentraciones c y temperaturas con pH 14 y pH 14+10 % Etilenglicol para la CMC: UBV, BV y UAV.

	pH 14						pH 14*				
	UBV						UBV				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
40	1.110	1.099	1.092	1.086	1.079	20	1.062	1.060	1.057	1.054	1.052
80	1.224	1.211	1.199	1.180	1.173	40	1.129	1.124	1.118	1.112	1.107
120	1.360	1.341	1.322	1.300	1.280	60	1.200	1.191	1.183	1.174	1.166
160	1.512	1.490	1.460	1.430	1.400	80	1.274	1.263	1.249	1.239	1.226
200	1.680	1.650	1.616	1.582	1.548	100	1.353	1.337	1.321	1.307	1.292
240	1.840	1.810	1.770	1.727	1.685	120	1.435	1.416	1.398	1.378	1.360
	BV						BV				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
25	1.260	1.250	1.240	1.230	1.220	20	1.226	1.219	1.211	1.203	1.196
50	1.570	1.550	1.530	1.510	1.490	30	1.352	1.339	1.327	1.314	1.301
75	1.920	1.890	1.860	1.830	1.800	40	1.482	1.465	1.447	1.431	1.414
100	2.350	2.300	2.250	2.200	2.150	50	1.621	1.598	1.575	1.552	1.529
125	2.820	2.750	2.680	2.610	2.540	60	1.765	1.739	1.710	1.681	1.652
150	3.330	3.240	3.150	3.060	2.970	75	1.998	1.958	1.919	1.881	1.898
	UAV						UAV				
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	c	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}	η_{rel}
10	1.061	2.007	1.961	1.913	1.860	10	1.781	1.752	1.724	1.696	1.669
20	1.490	3.395	3.286	3.180	3.069	15	2.815	2.740	2.681	2.611	2.545
25	2.335	4.182	4.037	3.887	3.731	18	3.458	3.358	3.271	3.175	3.084
30	2.291	5.086	4.901	4.720	4.528	20	4.222	4.089	3.960	3.823	3.697
35	2.398	6.164	5.944	5.725	5.492	25	4.994	4.800	4.639	4.476	4.331
40	3.651	7.345	7.062	6.772	6.483	28	5.861	5.644	5.467	5.252	5.063

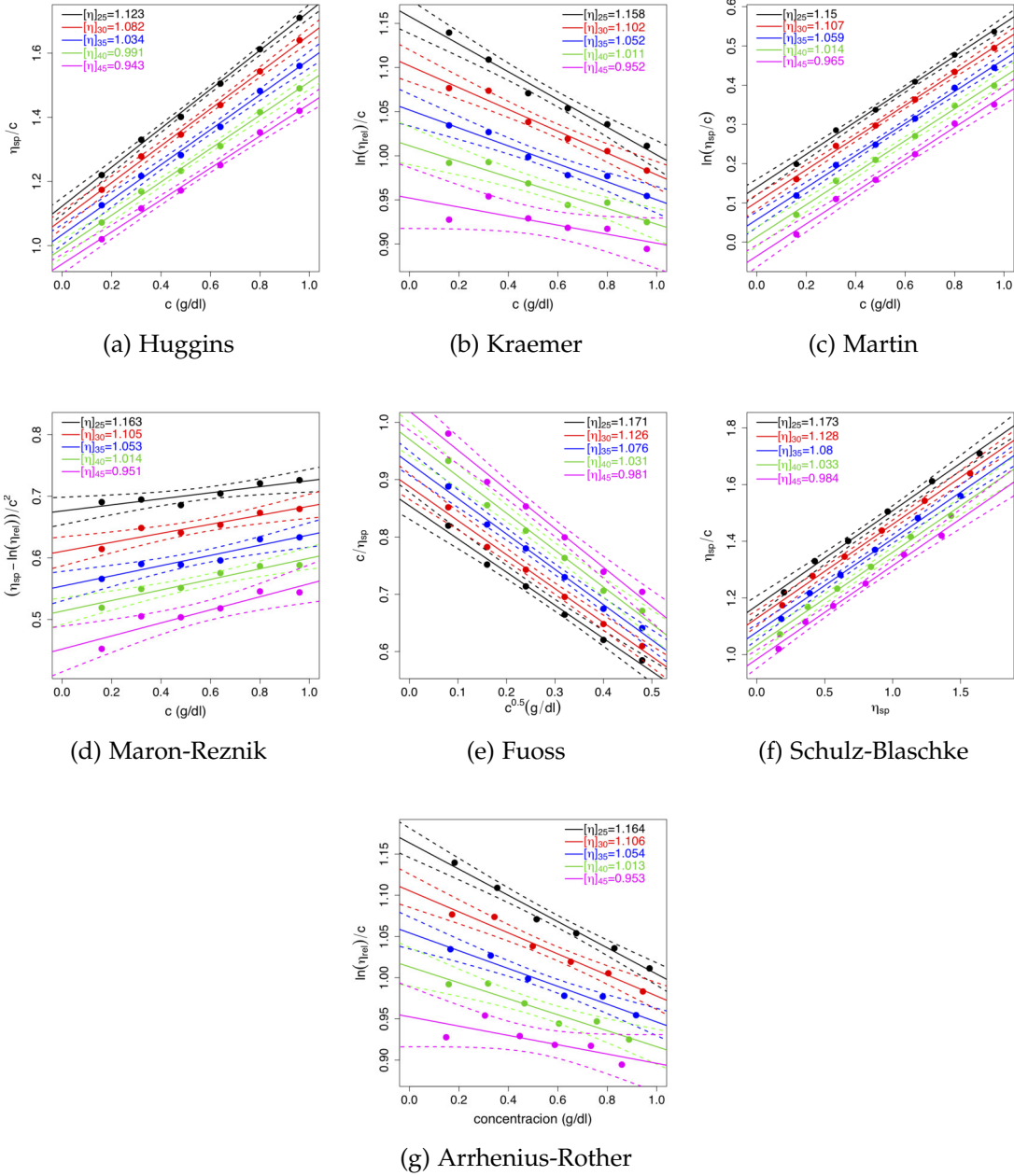


Figura 86: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 y CMC ultra baja viscosidad

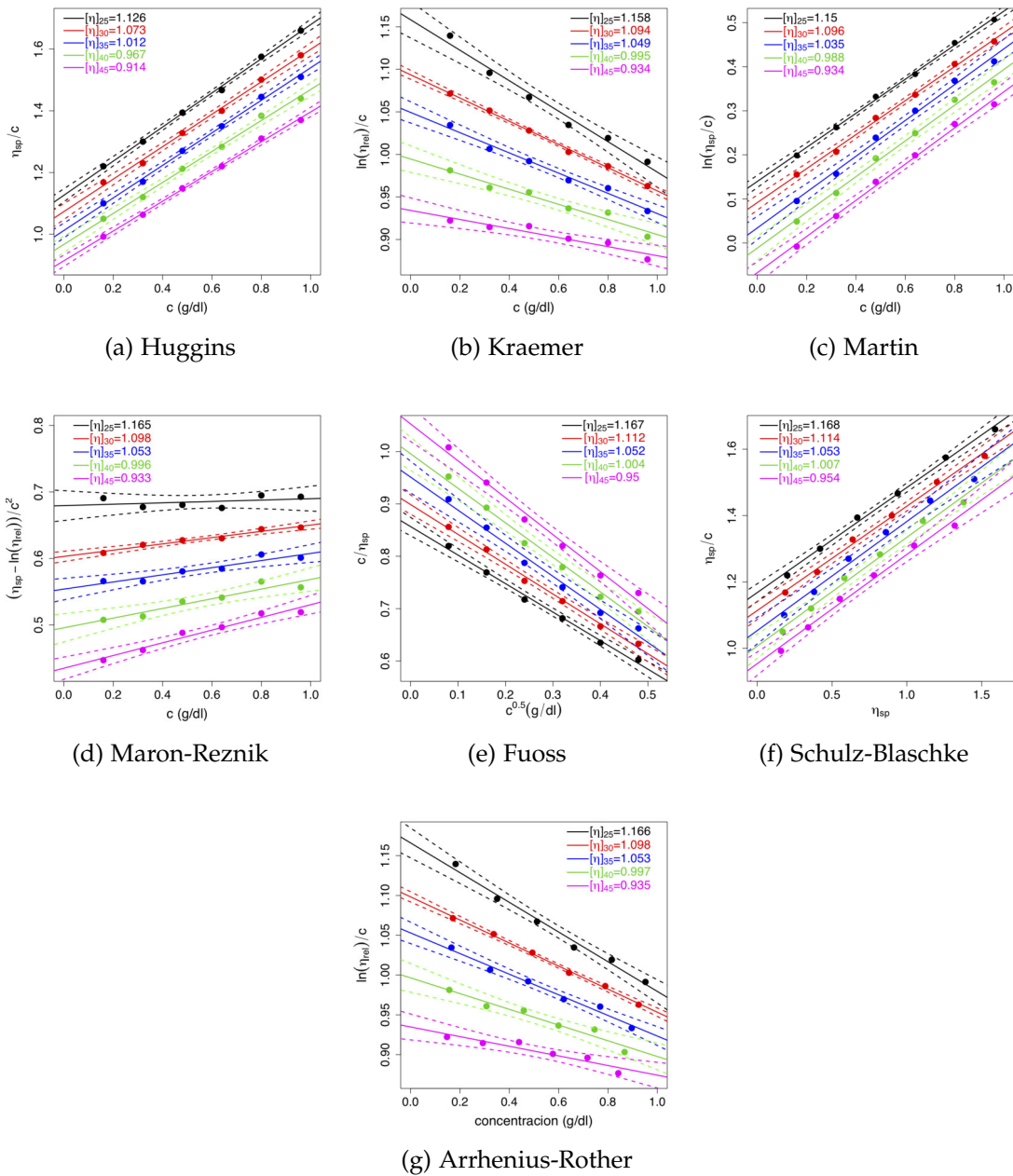


Figura 87: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 y CMC ultra baja viscosidad

Tabla 44: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad a pH5 y pH7.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH5							
$[\eta]_{25}$	1.123	1.158	1.150	1.163	1.173	1.164	1.171
k	0.481	0.117	0.363	0.365	0.287	-0.137	-0.677
R^2	0.998	0.980	0.997	0.786	0.995	0.985	0.991
$[\eta]_{30}$	1.082	1.102	1.107	1.105	1.128	1.106	1.126
k	0.491	0.102	0.371	0.387	0.294	-0.116	-0.668
R^2	0.997	0.972	0.997	0.880	0.996	0.968	0.992
$[\eta]_{35}$	1.034	1.052	1.059	1.053	1.080	1.054	1.076
k	0.510	0.092	0.386	0.403	0.305	-0.103	-0.664
R^2	0.996	0.959	0.997	0.901	0.996	0.957	0.994
$[\eta]_{40}$	0.991	1.011	1.014	1.014	1.033	1.013	1.031
k	0.529	0.087	0.402	0.416	0.318	-0.096	-0.664
R^2	0.996	0.928	0.995	0.922	0.994	0.919	0.989
$[\eta]_{45}$	0.943	0.952	0.965	0.951	0.984	0.953	0.981
k	0.560	0.056	0.425	0.457	0.335	-0.060	-0.668
R^2	0.995	0.623	0.994	0.860	0.993	0.599	0.988
pH7							
$[\eta]_{25}$	1.126	1.158	1.150	1.165	1.168	1.166	1.167
k	0.436	0.134	0.336	0.340	0.271	-0.160	-0.636
R^2	0.998	0.981	0.998	0.140	0.996	0.987	0.995
$[\eta]_{30}$	1.073	1.094	1.096	1.098	1.114	1.098	1.112
k	0.457	0.115	0.352	0.369	0.283	-0.132	-0.634
R^2	0.997	0.998	0.997	0.966	0.996	0.997	0.988
$[\eta]_{35}$	1.012	1.049	1.035	1.053	1.053	1.053	1.052
k	0.516	0.092	0.393	0.380	0.312	-0.124	-0.665
R^2	0.997	0.986	0.994	0.892	0.990	0.985	0.988
$[\eta]_{40}$	0.967	0.995	0.988	0.996	1.007	0.997	1.004
k	0.537	0.090	0.411	0.407	0.326	-0.099	-0.662
R^2	0.996	0.961	0.994	0.898	0.991	0.951	0.988
$[\eta]_{45}$	0.914	0.934	0.934	0.933	0.954	0.935	0.950
k	0.578	0.061	0.440	0.452	0.345	-0.065	-0.670
R^2	0.998	0.907	0.995	0.961	0.991	0.892	0.988

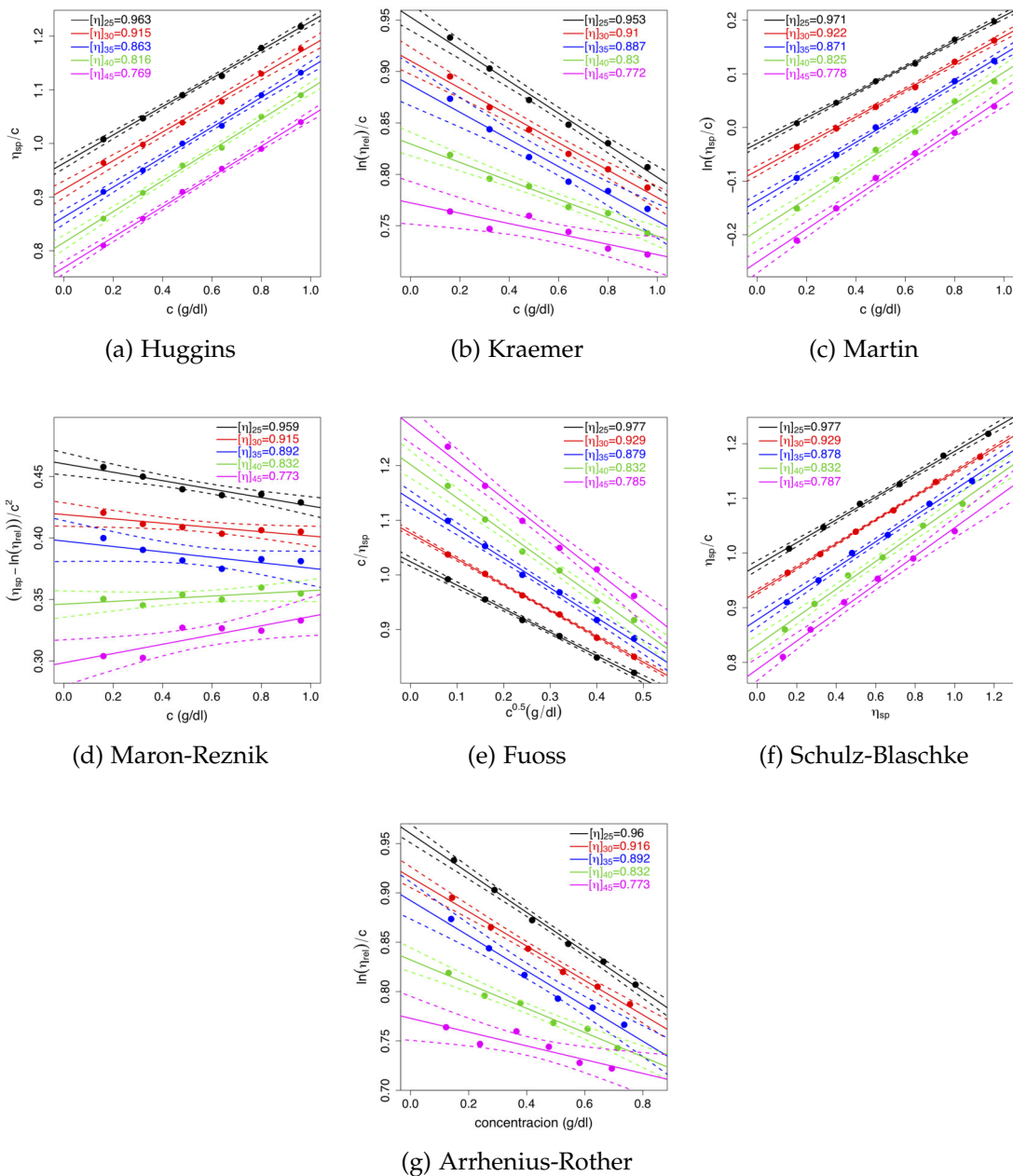


Figura 88: Determinación de las viscosidades intrínsecas por diferentes métodos a pH10 y CMC ultra baja viscosidad.

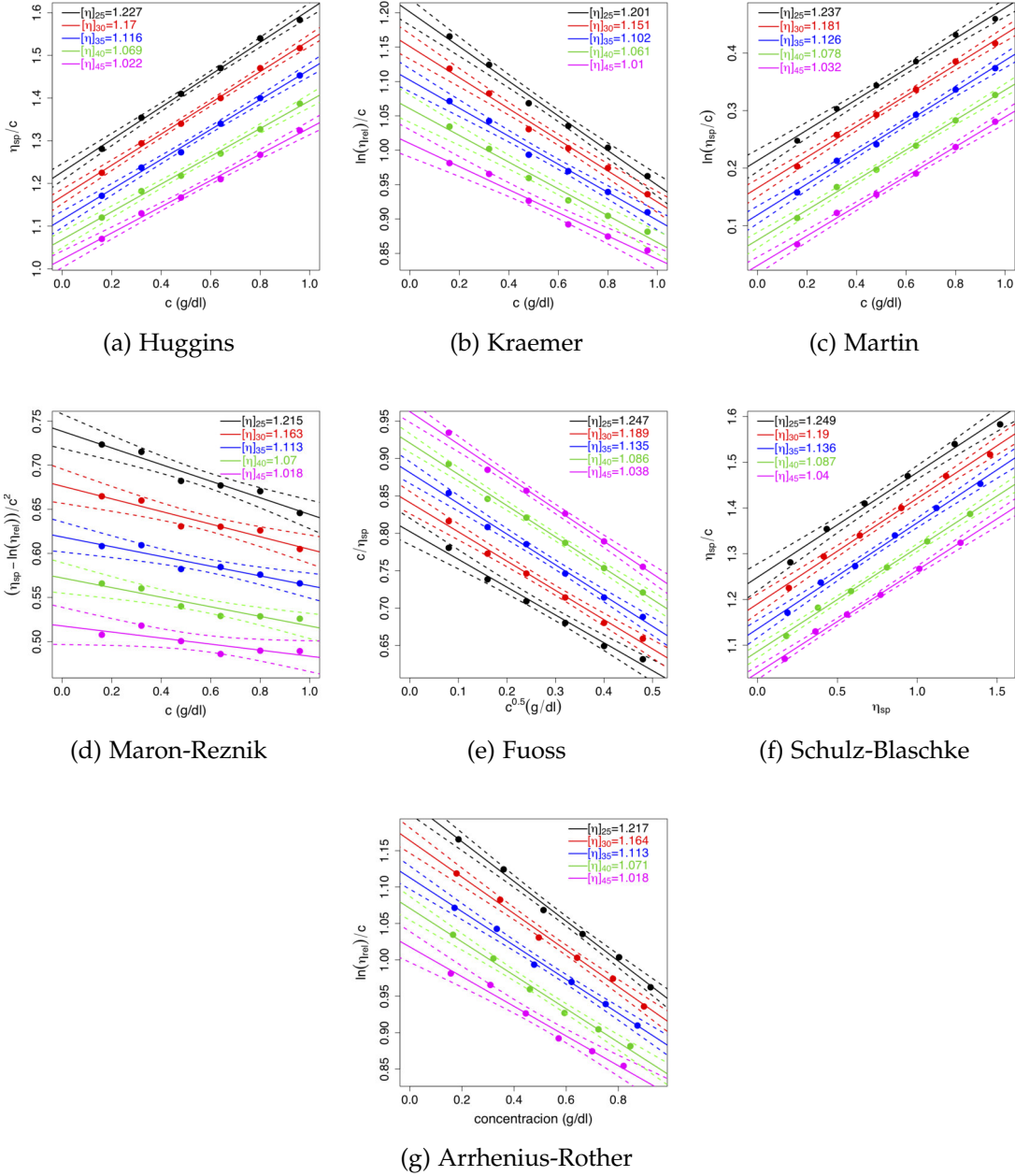


Figura 89: Determinación de las viscosidades intrínsecas por diferentes métodos a pH11 y CMC ultra baja viscosidad.

Tabla 45: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad a pH10 y pH11.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH10							
$[\eta]_{25}$	0.963	0.953	0.971	0.959	0.977	0.960	0.977
k	0.285	0.172	0.245	0.295	0.214	-0.208	-0.420
R^2	0.998	0.991	0.999	0.915	0.998	0.996	0.998
$[\eta]_{30}$	0.915	0.910	0.922	0.915	0.929	0.916	0.929
k	0.319	0.161	0.272	0.310	0.283	-0.190	-0.439
R^2	0.995	0.987	0.998	0.714	0.999	0.993	0.999
$[\eta]_{35}$	0.863	0.887	0.871	0.892	0.878	0.892	0.879
k	0.375	0.168	0.315	0.302	0.236	-0.200	-0.475
R^2	0.997	0.970	0.997	0.568	0.996	0.977	0.996
$[\eta]_{40}$	0.816	0.830	0.825	0.832	0.832	0.832	0.832
k	0.431	0.131	0.359	0.352	0.271	-0.148	-0.508
R^2	0.997	0.979	0.995	0.439	0.994	0.978	0.991
$[\eta]_{45}$	0.769	0.772	0.778	0.773	0.787	0.773	0.785
k	0.479	0.084	0.395	0.416	0.305	-0.091	-0.525
R^2	0.998	0.816	0.994	0.752	0.991	0.798	0.988
pH11							
$[\eta]_{25}$	1.227	1.201	1.237	1.215	1.249	1.217	1.247
k	0.252	0.175	0.214	0.281	0.183	-0.224	-0.464
R^2	0.996	0.992	0.993	0.945	0.991	0.995	0.988
$[\eta]_{30}$	1.170	1.151	1.181	1.163	1.190	1.164	1.189
k	0.267	0.171	0.226	0.288	0.194	-0.216	-0.465
R^2	0.997	0.991	0.996	0.910	0.995	0.993	0.992
$[\eta]_{35}$	1.116	1.102	1.126	1.113	1.136	1.113	1.135
k	0.282	0.168	0.238	0.293	0.204	-0.209	-0.467
R^2	0.996	0.991	0.996	0.887	0.995	0.993	0.993
$[\eta]_{40}$	1.069	1.061	1.078	1.070	1.087	1.071	1.086
k	0.285	0.173	0.241	0.378	0.209	-0.215	-0.454
R^2	0.995	0.986	0.996	0.882	0.997	0.992	0.995
$[\eta]_{45}$	1.022	1.010	1.032	1.018	1.040	1.018	1.038
k	0.295	0.165	0.250	0.301	0.216	-0.200	-0.461
R^2	0.995	0.900	0.996	0.666	0.996	0.982	0.994

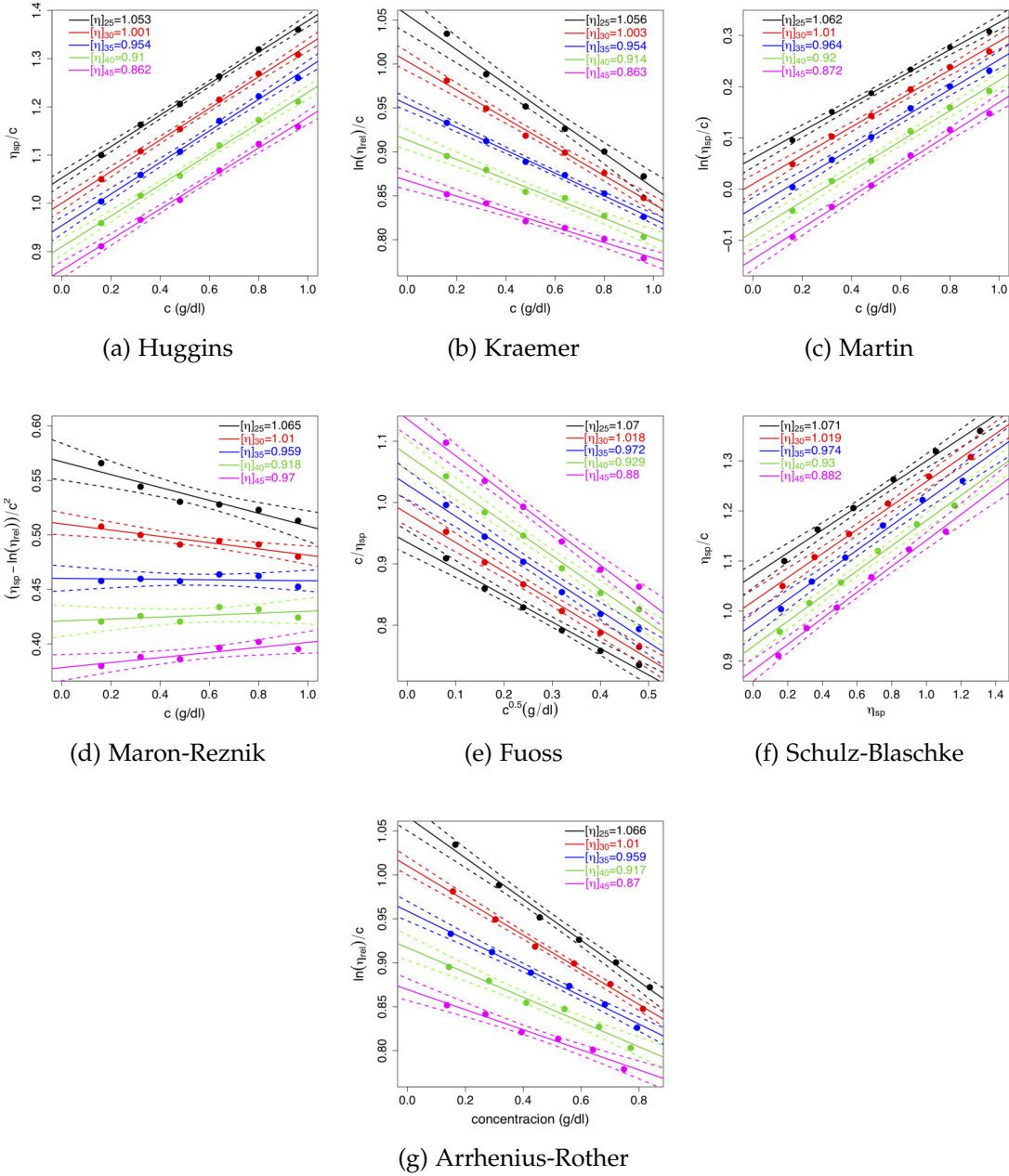


Figura 90: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 y CMC ultra baja viscosidad.

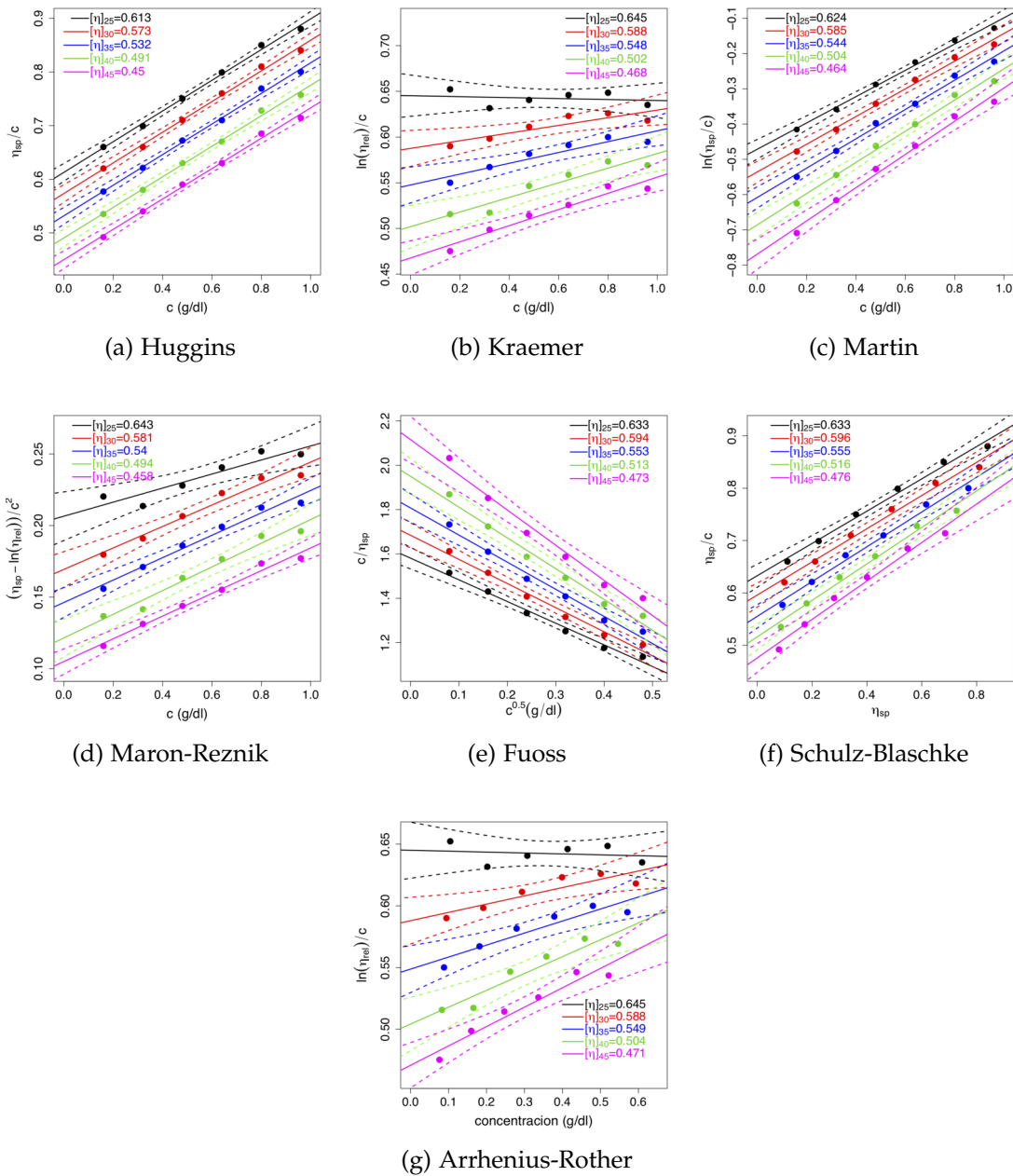


Figura 91: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 y CMC ultra baja viscosidad.

Tabla 46: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad a pH12 y pH14.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH12							
$[\eta]_{25}$	1.053	1.056	1.062	1.065	1.071	1.066	1.070
k	0.294	0.177	0.250	0.285	0.214	-0.221	-0.463
R^2	0.997	0.985	0.995	0.901	0.992	0.992	0.990
$[\eta]_{30}$	1.001	1.003	1.010	1.010	1.019	1.010	1.018
k	0.327	0.161	0.275	0.305	0.235	-0.195	-0.483
R^2	0.997	0.994	0.994	0.857	0.992	0.996	0.990
$[\eta]_{35}$	0.954	0.954	0.964	0.959	0.991	0.959	1.029
k	0.359	0.143	0.301	0.331	0.254	-0.168	-0.500
R^2	0.996	0.996	0.993	0.027	0.991	0.991	0.989
$[\eta]_{40}$	0.910	0.914	0.920	0.918	0.930	0.917	0.929
k	0.386	0.134	0.322	0.345	0.270	-0.154	-0.509
R^2	0.996	0.986	0.994	0.228	0.993	0.980	0.989
$[\eta]_{45}$	0.862	0.867	0.872	0.870	0.882	0.870	0.880
k	0.425	0.117	0.351	0.368	0.295	-0.131	-0.524
R^2	0.996	0.982	0.994	0.737	0.992	0.976	0.990
pH14							
$[\eta]_{25}$	0.613	0.645	0.624	0.643	0.633	0.645	0.633
k	0.761	0.012	0.598	0.517	0.487	-0.012	-0.619
R^2	0.996	0.039	0.993	0.862	0.990	0.032	0.987
$[\eta]_{30}$	0.573	0.588	0.585	0.581	0.596	0.588	0.594
k	0.871	-0.122	0.672	0.715	0.532	0.114	-0.646
R^2	0.996	0.772	0.992	0.965	0.989	0.783	0.986
$[\eta]_{35}$	0.532	0.548	0.544	0.540	0.555	0.549	0.553
k	1.007	-0.197	0.764	0.828	0.598	0.177	-0.676
R^2	0.996	0.871	0.993	0.977	0.990	0.873	0.985
$[\eta]_{40}$	0.491	0.502	0.504	0.494	0.516	0.504	0.513
k	1.182	-0.318	0.880	1.022	0.674	0.272	-0.712
R^2	0.996	0.898	0.992	0.967	0.987	0.905	0.983
$[\eta]_{45}$	0.450	0.468	0.464	0.458	0.476	0.471	0.473
k	1.1398	-0.406	1.018	1.154	0.771	0.333	-0.750
R^2	0.996	0.943	0.989	0.984	0.984	0.940	0.977

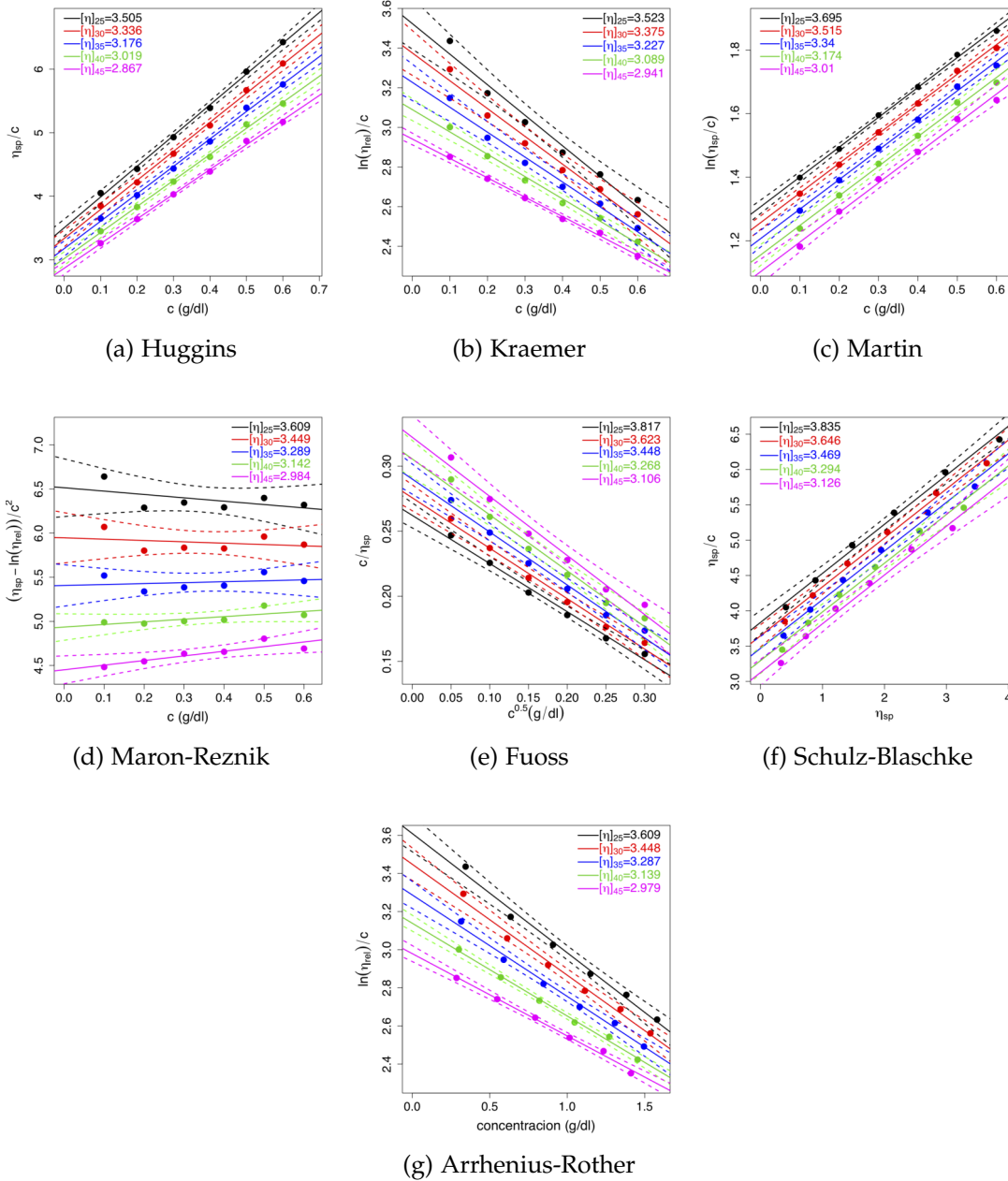
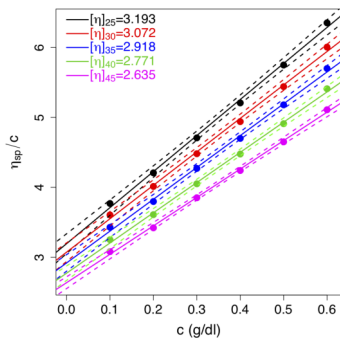
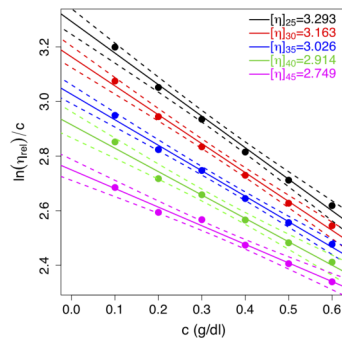


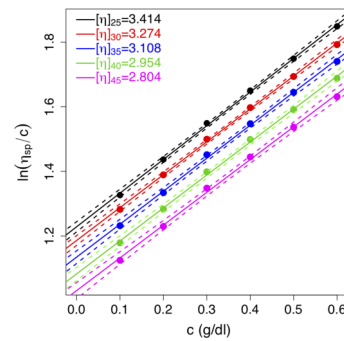
Figura 92: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 y CMC baja viscosidad



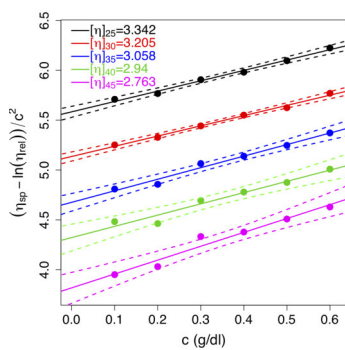
(a) Huggins



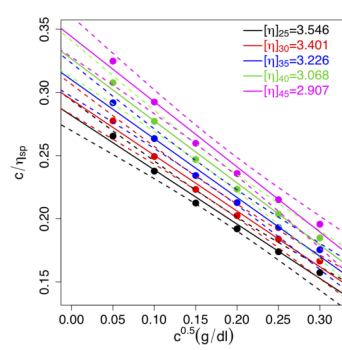
(b) Kraemer



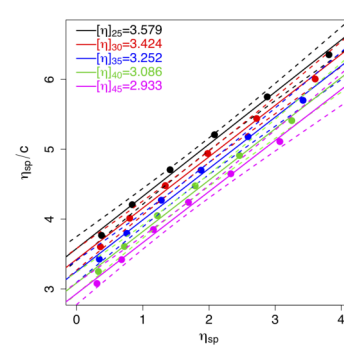
(c) Martin



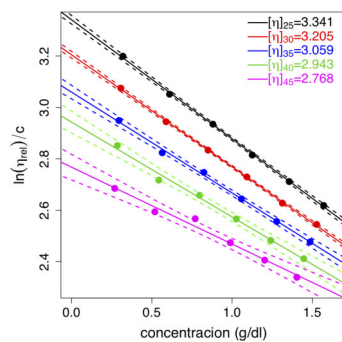
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke

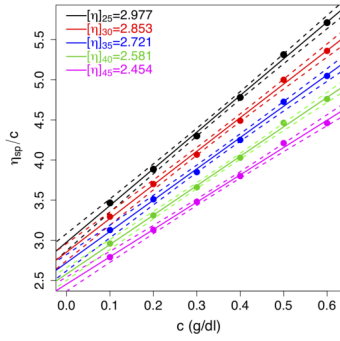


(g) Arrhenius-Rother

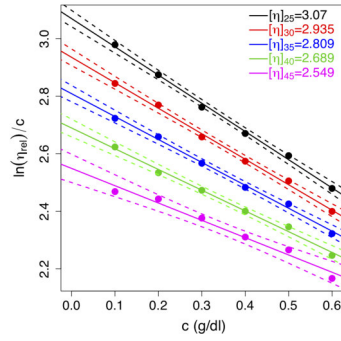
Figura 93: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 y CMC baja viscosidad

Tabla 47: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC baja viscosidad a pH5 y pH7.

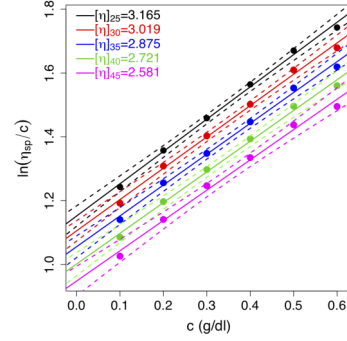
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH5							
$[\eta]_{25}$	3.505	3.523	3.695	3.609	3.835	3.609	3.817
k	0.394	0.124	0.254	0.325	0.181	-0.173	-1.412
R^2	0.997	0.977	0.998	0.285	0.994	0.991	0.998
$[\eta]_{30}$	3.336	3.375	3.515	3.449	3.646	3.448	3.623
k	0.411	0.123	0.266	0.330	0.190	-0.169	-1.406
R^2	0.997	0.978	0.998	0.077	0.994	0.990	0.991
$[\eta]_{35}$	3.176	3.227	3.340	3.289	3.469	3.287	3.448
k	0.428	0.121	0.278	0.336	0.199	-0.162	-1.404
R^2	0.997	0.982	0.997	0.057	0.993	0.991	0.989
$[\eta]_{40}$	3.019	3.089	3.174	3.142	3.294	3.139	3.268
k	0.450	0.118	0.294	0.343	0.210	-0.155	-1.405
R^2	0.998	0.992	0.996	0.533	0.991	0.996	0.985
$[\eta]_{45}$	2.867	2.941	3.010	2.984	3.126	2.979	3.106
k	0.473	0.113	0.310	0.353	0.221	-0.145	-1.410
R^2	0.998	0.997	0.994	0.765	0.989	0.995	0.981
pH7							
$[\eta]_{25}$	3.193	3.293	3.414	3.342	3.579	3.341	3.546
k	0.506	0.107	0.306	0.361	0.209	-0.139	-1.525
R^2	0.997	0.994	0.999	0.991	0.995	0.999	0.989
$[\eta]_{30}$	3.072	3.163	3.274	3.205	3.424	3.205	3.401
k	0.507	0.106	0.311	0.365	0.215	-0.136	-1.500
R^2	0.997	0.995	0.999	0.993	0.995	0.999	0.990
$[\eta]_{35}$	2.918	3.026	3.108	3.058	3.252	3.059	3.226
k	0.535	0.102	0.329	0.374	0.227	-0.128	-1.500
R^2	0.998	0.995	0.999	0.980	0.994	0.998	0.989
$[\eta]_{40}$	2.771	2.914	2.954	2.940	3.086	2.943	3.068
k	0.563	0.101	0.346	0.378	0.238	-0.125	-1.503
R^2	0.998	0.990	0.999	0.954	0.994	0.993	0.988
$[\eta]_{45}$	2.635	2.749	2.804	2.763	2.933	2.768	2.907
k	0.586	0.090	0.362	0.399	0.249	-0.108	-1.497
R^2	0.999	0.989	0.998	0.959	0.993	0.984	0.987



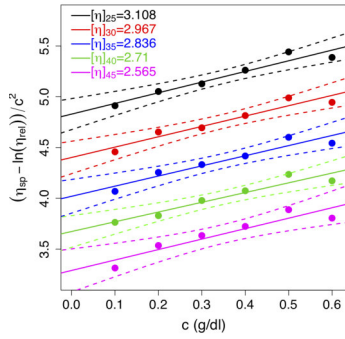
(a) Huggins



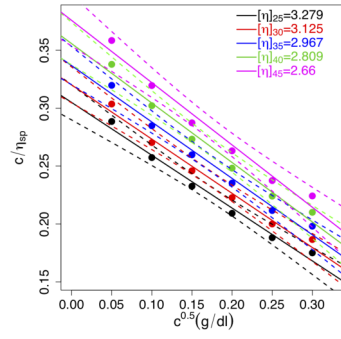
(b) Kraemer



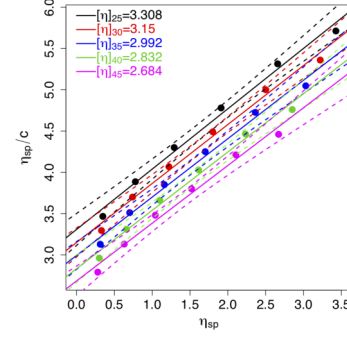
(c) Martin



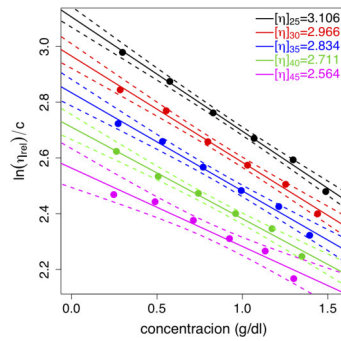
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 94: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 y CMC baja viscosidad.

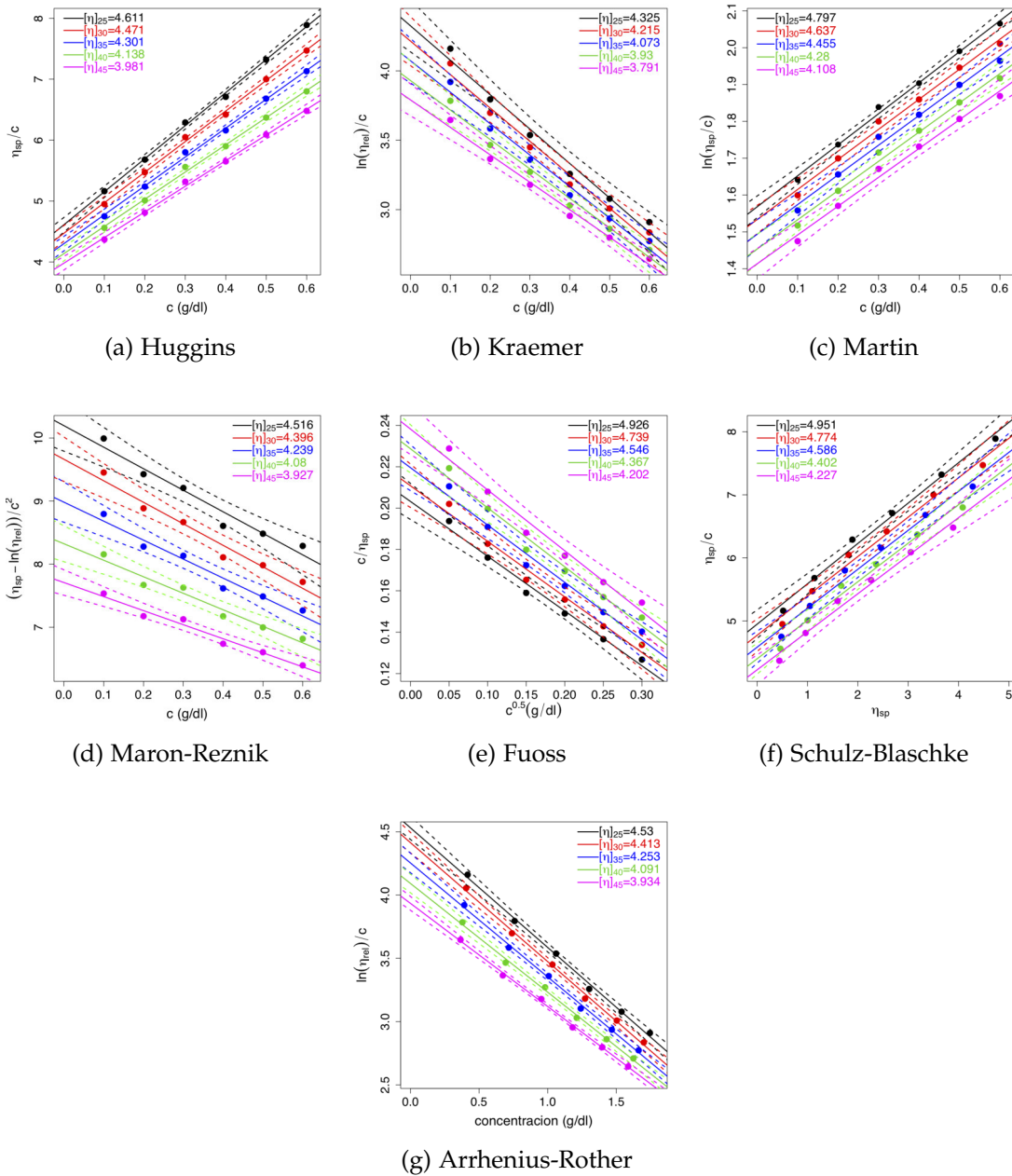


Figura 95: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 y CMC baja viscosidad.

Tabla 48: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC baja viscosidad a pH10 y pH11.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH10							
$[\eta]_{25}$	2.977	3.070	3.165	3.108	3.308	3.106	3.279
k	0.516	0.104	0.320	0.368	0.221	-0.132	-1.495
R^2	0.998	0.997	0.997	0.933	0.991	0.996	0.985
$[\eta]_{30}$	2.853	2.935	3.019	2.967	3.150	2.966	3.125
k	0.514	0.103	0.325	0.372	0.227	-0.129	-1.463
R^2	0.998	0.996	0.996	0.922	0.992	0.993	0.985
$[\eta]_{35}$	2.721	2.809	2.875	2.836	2.992	2.834	2.967
k	0.527	0.101	0.336	0.377	0.237	-0.092	-1.445
R^2	0.998	0.996	0.996	0.914	0.991	0.989	0.985
$[\eta]_{40}$	2.581	2.689	2.721	2.710	2.832	2.711	2.809
k	0.550	0.100	0.354	0.382	0.250	-0.121	-1.441
R^2	0.998	0.994	0.995	0.917	0.990	0.989	0.983
$[\eta]_{45}$	2.454	2.549	2.581	2.565	2.684	2.564	2.660
k	0.565	0.093	0.368	0.394	0.261	-0.110	-1.431
R^2	0.998	0.978	0.992	0.873	0.987	0.960	0.977
pH11							
$[\eta]_{25}$	4.611	4.325	4.797	4.516	4.951	4.530	4.926
k	0.255	0.133	0.176	0.296	0.129	-0.209	-1.261
R^2	0.998	0.981	0.996	0.954	0.992	0.997	0.985
$[\eta]_{30}$	4.471	4.215	4.637	4.396	4.774	4.413	4.739
k	0.251	0.136	0.176	0.293	0.131	-0.213	-1.275
R^2	0.998	0.982	0.992	0.965	0.988	0.997	0.980
$[\eta]_{35}$	4.301	4.073	4.455	4.239	4.586	4.253	4.546
k	0.256	0.137	0.181	0.294	0.135	-0.212	-1.259
R^2	0.998	0.983	0.992	0.963	0.987	0.997	0.979
$[\eta]_{40}$	4.138	3.930	4.280	4.080	4.402	4.091	4.367
k	0.261	0.138	0.186	0.295	0.139	-0.210	-1.245
R^2	0.998	0.985	0.991	0.961	0.987	0.997	0.978
$[\eta]_{45}$	3.981	3.791	4.108	3.927	4.227	3.934	4.202
k	0.266	0.138	0.190	0.297	0.143	-0.207	-1.235
R^2	0.998	0.989	0.990	0.973	0.986	0.998	0.977

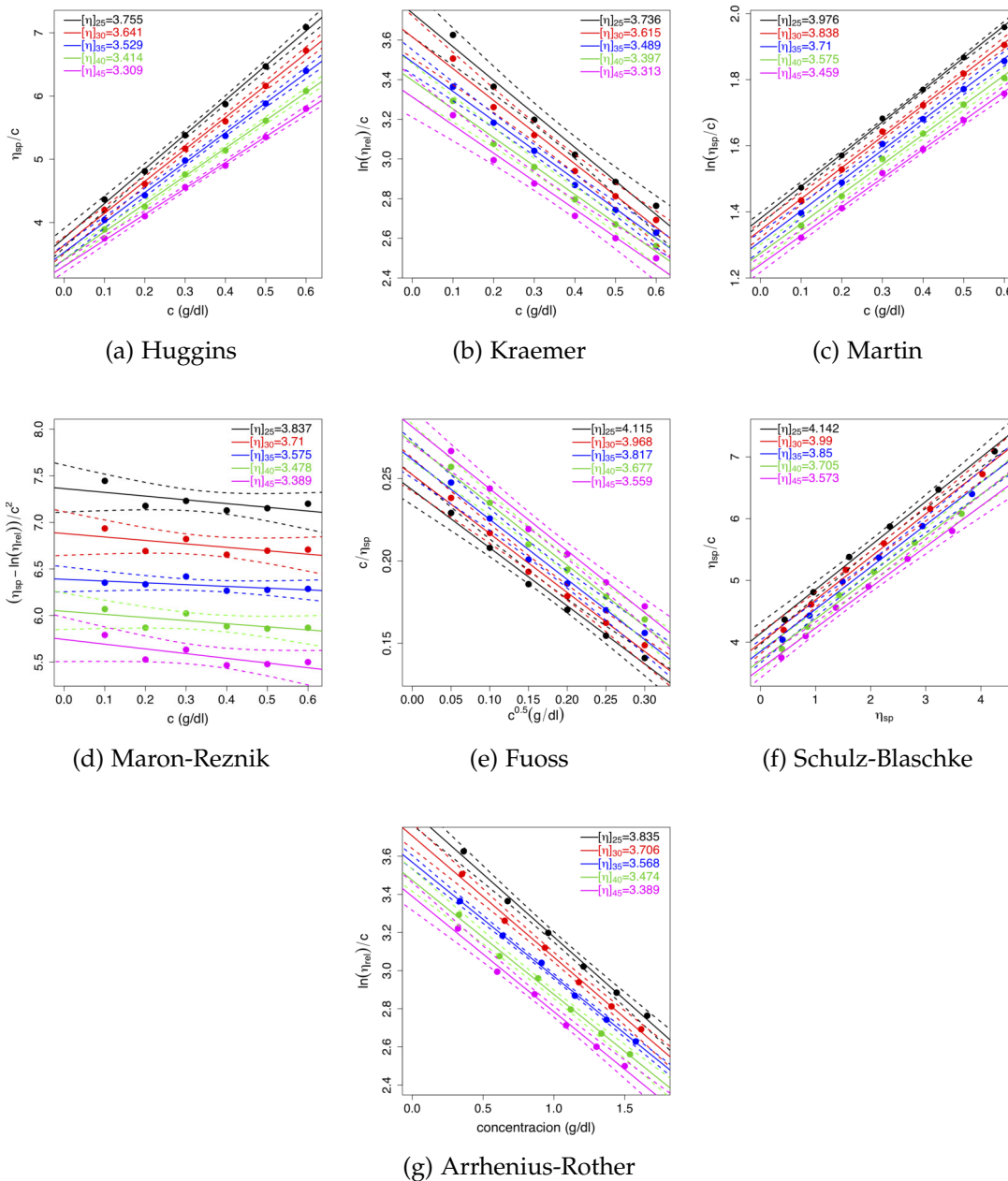
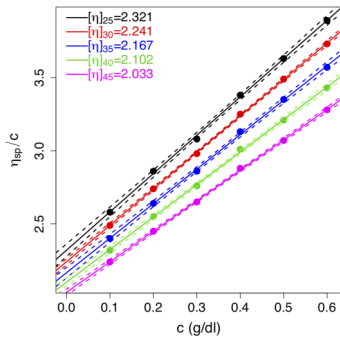
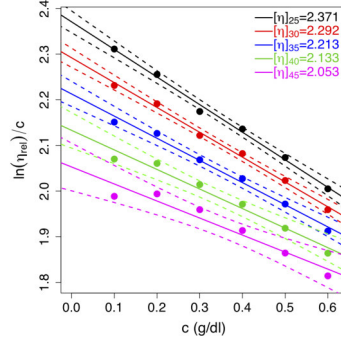


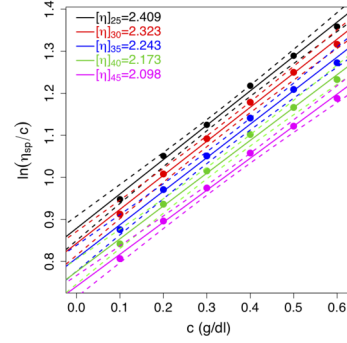
Figura 96: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 y CMC baja viscosidad.



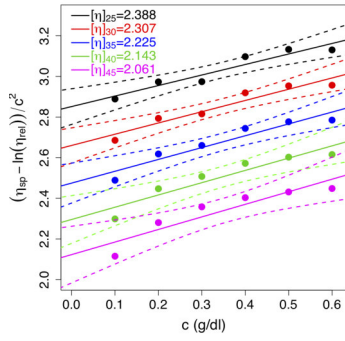
(a) Huggins



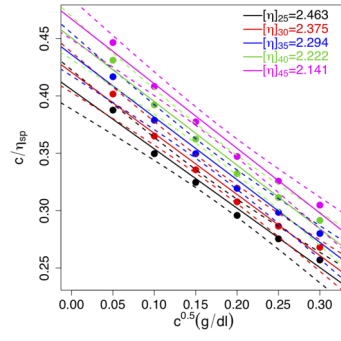
(b) Kraemer



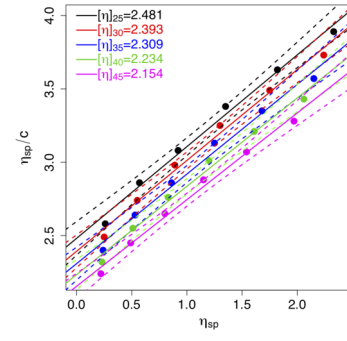
(c) Martin



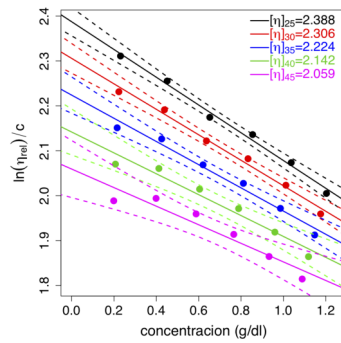
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke

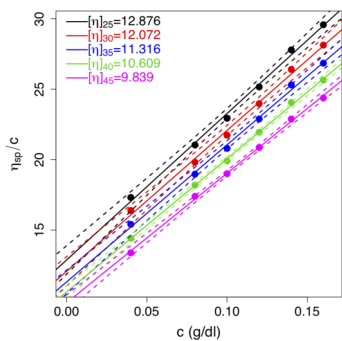


(g) Arrhenius-Rother

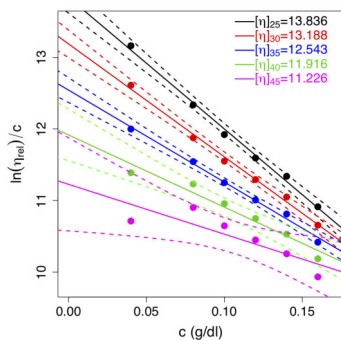
Figura 97: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 y CMC baja viscosidad.

Tabla 49: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC baja viscosidad a pH12 y pH14.

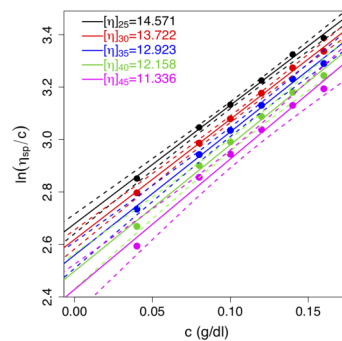
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH12							
$[\eta]_{25}$	3.755	3.736	3.975	3.837	4.142	3.835	4.115
k	0.387	0.121	0.245	0.326	0.172	-0.172	-1.449
R^2	0.997	0.983	0.999	0.425	0.995	0.995	0.991
$[\eta]_{30}$	3.641	3.615	3.838	3.710	3.990	3.706	3.968
k	0.381	0.122	0.246	0.326	0.174	-0.172	-1.421
R^2	0.998	0.985	0.998	0.421	0.994	0.995	0.989
$[\eta]_{35}$	3.529	3.489	3.710	3.575	3.850	3.568	3.817
k	0.380	0.122	0.249	0.329	0.177	-0.168	-1.393
R^2	0.998	0.994	0.997	0.370	0.993	0.999	0.987
$[\eta]_{40}$	3.414	3.397	3.575	3.478	3.705	3.474	3.677
k	0.378	0.125	0.251	0.325	0.181	-0.172	-1.364
R^2	0.998	0.989	0.997	0.461	0.993	0.996	0.987
$[\eta]_{45}$	3.309	3.313	3.459	3.389	3.573	3.389	3.559
k	0.374	0.129	0.252	0.320	0.184	-0.179	-1.338
R^2	0.998	0.982	0.998	0.571	0.994	0.993	0.989
pH14							
$[\eta]_{25}$	2.321	2.371	2.409	2.388	2.481	2.388	2.463
k	0.490	0.107	0.340	0.371	0.252	-0.129	-1.273
R^2	0.999	0.995	0.996	0.910	0.991	0.992	0.985
$[\eta]_{30}$	2.241	2.292	2.323	2.307	2.393	2.306	2.375
k	0.496	0.104	0.349	0.379	0.259	-0.123	-1.264
R^2	0.999	0.995	0.996	0.923	0.991	0.989	0.985
$[\eta]_{35}$	2.167	2.213	2.243	2.225	2.309	2.224	2.294
k	0.502	0.099	0.355	0.386	0.265	-0.117	-1.250
R^2	0.999	0.989	0.995	0.911	0.990	0.979	0.984
$[\eta]_{40}$	2.102	2.133	2.173	2.143	2.234	2.142	2.222
k	0.503	0.094	0.360	0.395	0.270	-0.109	-1.231
R^2	0.999	0.973	0.995	0.886	0.990	0.957	0.985
$[\eta]_{45}$	2.033	2.053	2.098	2.061	2.154	2.059	2.141
k	0.504	0.089	0.363	0.404	0.274	-0.101	-1.206
R^2	0.999	0.937	0.996	0.852	0.992	0.915	0.987



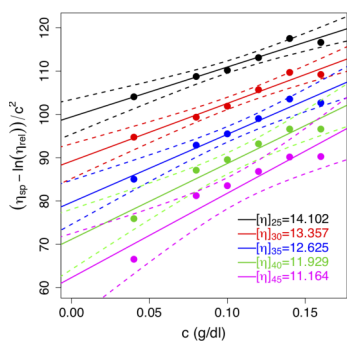
(a) Huggins



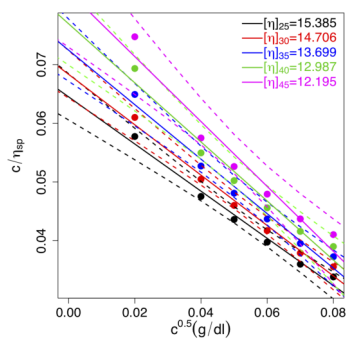
(b) Kraemer



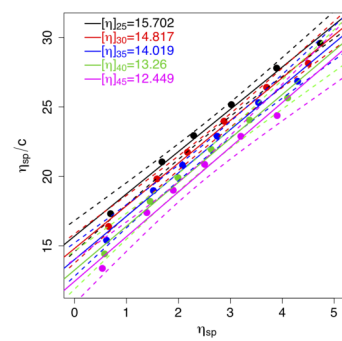
(c) Martin



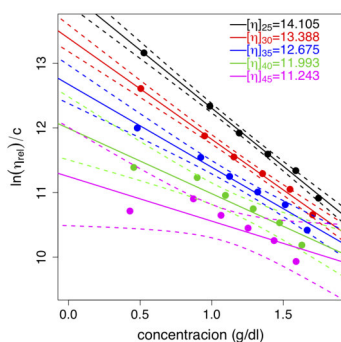
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 98: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 y CMC ultra alta viscosidad

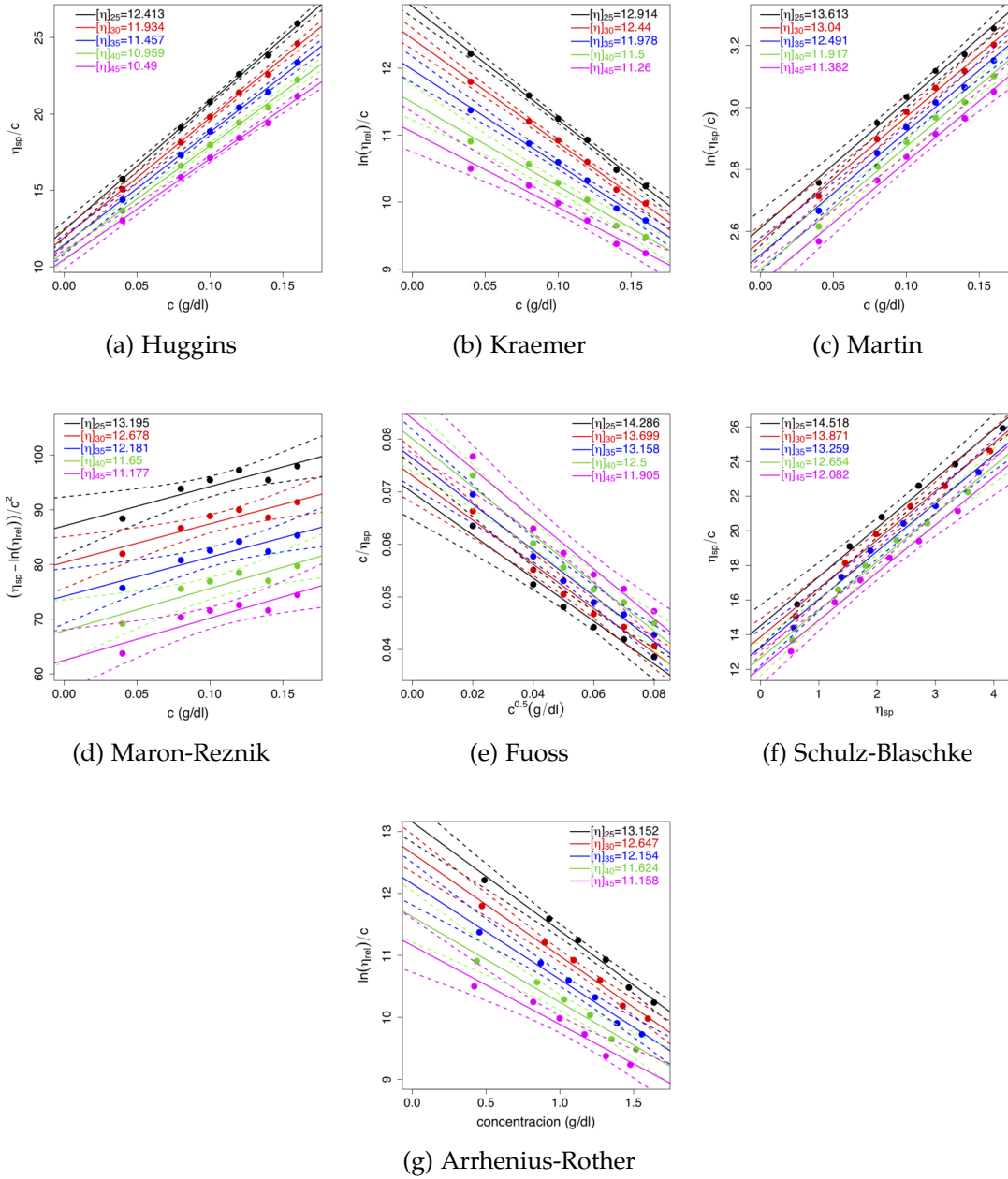


Figura 99: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 y CMC ultra alta viscosidad

Tabla 50: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH 5 y pH 7.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH5							
$[\eta]_{25}$	12.876	13.836	14.571	14.102	15.702	14.105	15.385
k	0.627	0.096	0.311	0.374	0.294	-0.128	-6.185
R^2	0.996	0.994	0.997	0.954	0.992	0.996	0.985
$[\eta]_{30}$	12.072	13.188	13.722	13.357	14.817	13.388	14.706
k	0.687	0.091	0.334	0.389	0.207	-0.117	-6.309
R^2	0.996	0.994	0.998	0.965	0.993	0.994	0.986
$[\eta]_{35}$	11.316	12.543	12.923	12.625	14.019	12.675	13.699
k	0.729	0.082	0.364	0.411	0.222	-0.101	-6.356
R^2	0.997	0.993	0.996	0.960	0.990	0.982	0.980
$[\eta]_{40}$	10.609	11.916	12.158	11.929	13.260	11.993	12.987
k	0.840	0.071	0.396	0.437	0.238	-0.084	-6.533
R^2	0.999	0.951	0.992	0.941	0.986	0.923	0.970
$[\eta]_{45}$	9.839	11.226	11.336	11.164	12.449	11.243	12.195
k	0.950	0.055	0.439	0.473	0.258	-0.061	-6.744
R^2	0.999	0.741	0.985	0.901	0.980	0.685	0.955
pH7							
$[\eta]_{25}$	12.413	12.914	13.613	13.195	14.518	13.152	14.286
k	0.543	0.101	0.301	0.365	0.195	-0.133	-5.829
R^2	0.998	0.997	0.993	0.821	0.987	0.988	0.975
$[\eta]_{30}$	11.934	12.440	13.040	12.678	13.871	12.647	13.699
k	0.549	0.100	0.308	0.368	0.202	-0.131	-5.753
R^2	0.998	0.996	0.993	0.850	0.989	0.988	0.977
$[\eta]_{35}$	11.457	11.978	12.491	12.181	13.259	12.154	13.158
k	0.560	0.099	0.318	0.373	0.210	-0.127	-5.737
R^2	0.997	0.993	0.992	0.834	0.988	0.981	0.976
$[\eta]_{40}$	10.959	11.500	11.917	11.650	12.654	11.624	12.500
k	0.581	0.095	0.332	0.382	0.219	-0.119	-5.713
R^2	0.997	0.983	0.990	0.824	0.986	0.964	0.971
$[\eta]_{45}$	10.490	11.260	11.382	11.177	12.082	11.158	11.905
k	0.598	0.089	0.345	0.389	0.228	-0.114	-5.667
R^2	0.997	0.973	0.989	0.826	0.985	0.952	0.970

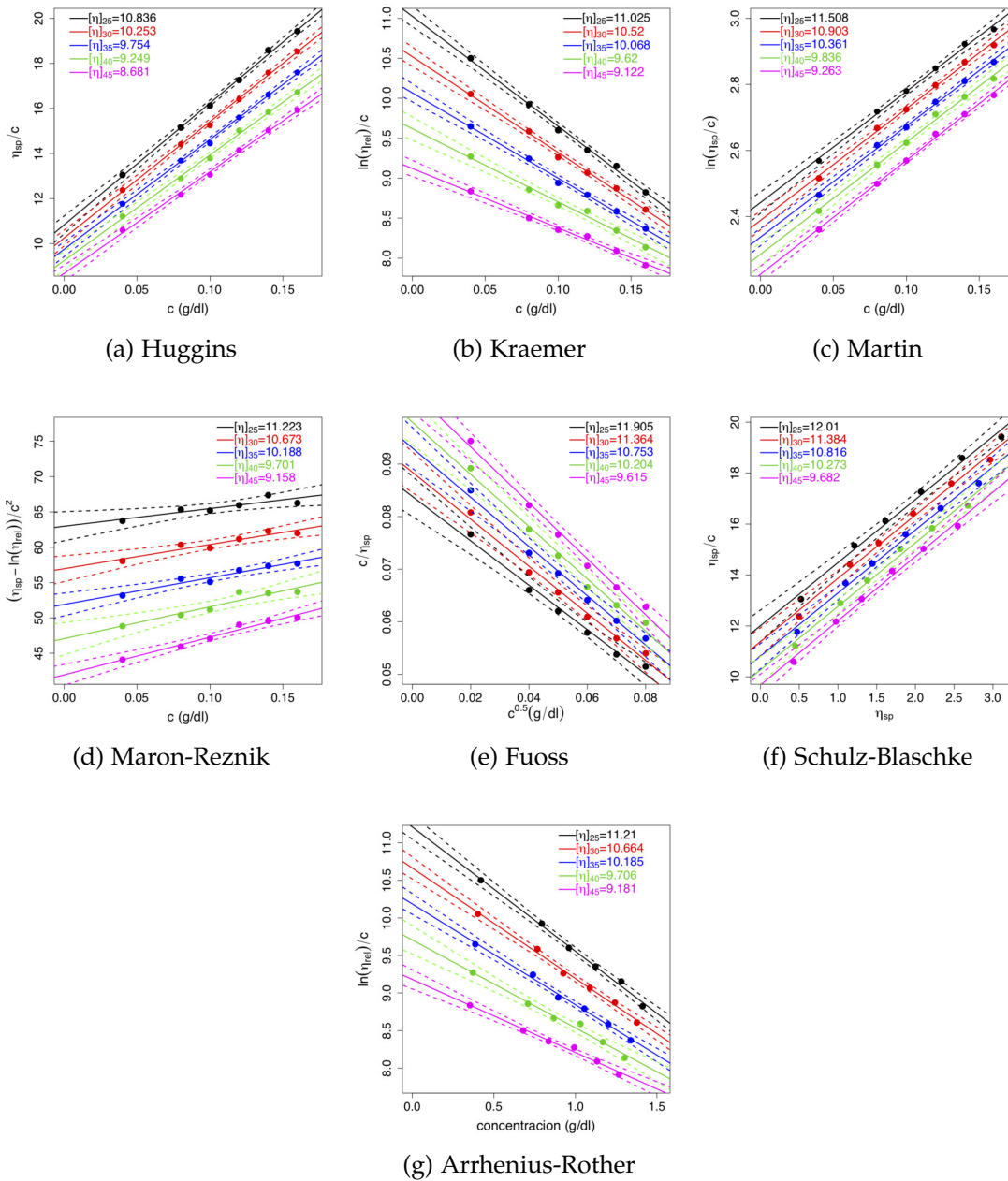
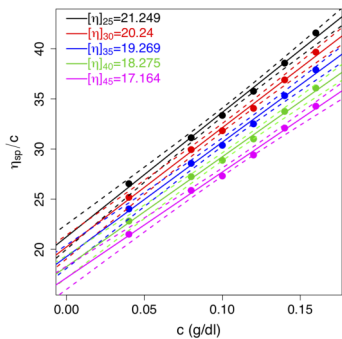
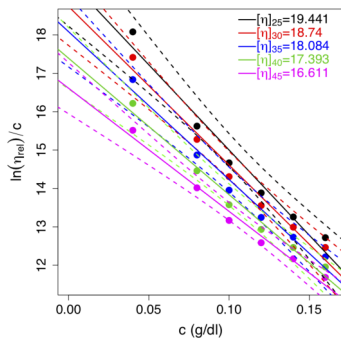


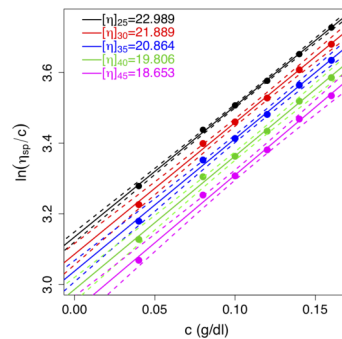
Figura 100: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 y CMC ultra alta viscosidad.



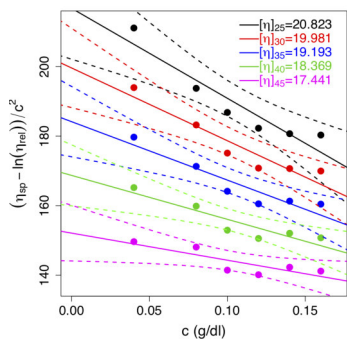
(a) Huggins



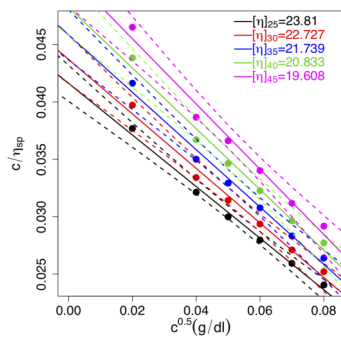
(b) Kraemer



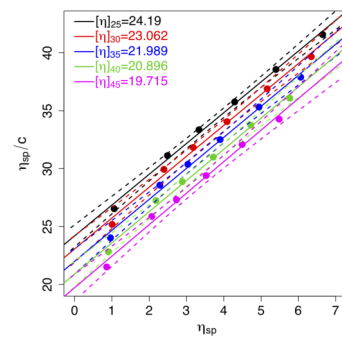
(c) Martin



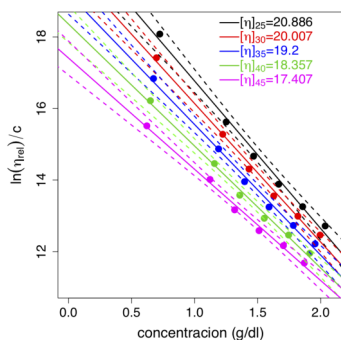
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke

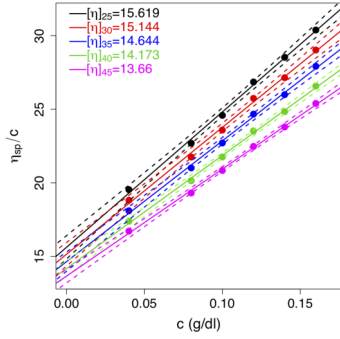


(g) Arrhenius-Rother

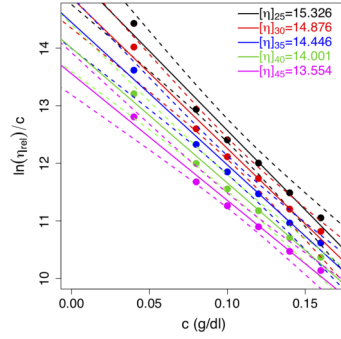
Figura 101: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 y CMC ultra alta viscosidad.

Tabla 51: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH10 y pH11.

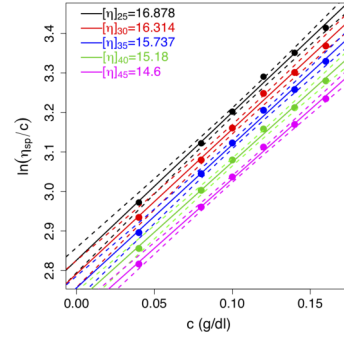
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH10							
$[\eta]_{25}$	10.836	11.025	11.508	11.223	12.010	11.210	11.905
k	0.460	0.113	0.292	0.351	0.206	-0.148	-5.024
R^2	0.998	0.996	0.996	0.787	0.992	0.996	0.987
$[\eta]_{30}$	10.253	10.520	10.903	10.673	11.384	10.664	11.364
k	0.491	0.108	0.310	0.362	0.218	-0.138	-5.080
R^2	0.998	0.996	0.997	0.898	0.993	0.995	0.988
$[\eta]_{35}$	9.754	10.068	10.361	10.188	10.816	10.185	10.753
k	0.512	0.105	0.324	0.369	0.229	-0.132	-5.032
R^2	0.998	0.996	0.998	0.932	0.994	0.994	0.989
$[\eta]_{40}$	9.249	9.620	9.836	9.701	10.273	9.706	10.204
k	0.548	0.099	0.345	0.383	0.218	-0.121	-5.071
R^2	0.997	0.990	0.996	0.907	0.993	0.986	0.988
$[\eta]_{45}$	8.681	9.122	9.263	9.158	9.682	9.181	9.615
k	0.598	0.089	0.372	0.403	0.261	-0.106	-5.115
R^2	0.997	0.993	0.998	0.970	0.995	0.990	0.991
pH11							
$[\eta]_{25}$	21.249	19.441	22.989	20.823	24.190	20.886	23.810
k	0.275	0.118	0.161	0.305	0.110	-0.197	-5.357
R^2	0.996	0.971	0.999	0.886	0.996	0.993	0.992
$[\eta]_{30}$	20.240	18.740	21.889	19.981	23.062	20.007	22.727
k	0.290	0.118	0.170	0.307	0.116	-0.194	-5.386
R^2	0.996	0.976	0.997	0.893	0.994	0.994	0.988
$[\eta]_{35}$	19.269	18.084	20.864	19.193	21.989	19.200	21.739
k	0.307	0.118	0.180	0.310	0.122	-0.190	-5.435
R^2	0.996	0.978	0.997	0.873	0.994	0.994	0.988
$[\eta]_{40}$	18.275	17.393	19.806	18.369	20.896	18.357	20.833
k	0.328	0.118	0.191	0.313	0.129	-0.186	-5.521
R^2	0.996	0.980	0.997	0.838	0.994	0.995	0.986
$[\eta]_{45}$	17.164	16.611	18.653	17.441	19.715	17.407	19.608
k	0.358	0.116	0.206	0.319	0.138	-0.179	-5.569
R^2	0.995	0.983	0.996	0.703	0.993	0.994	0.984



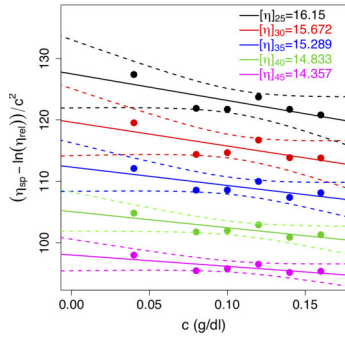
(a) Huggins



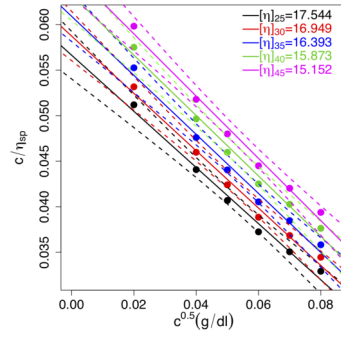
(b) Kraemer



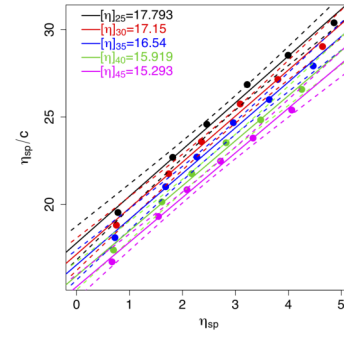
(c) Martin



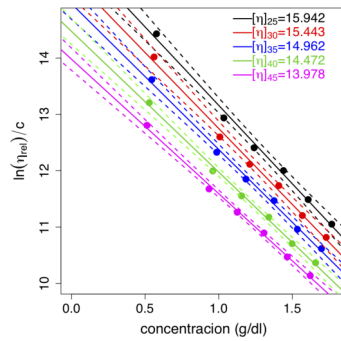
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 102: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 y CMC ultra alta viscosidad.

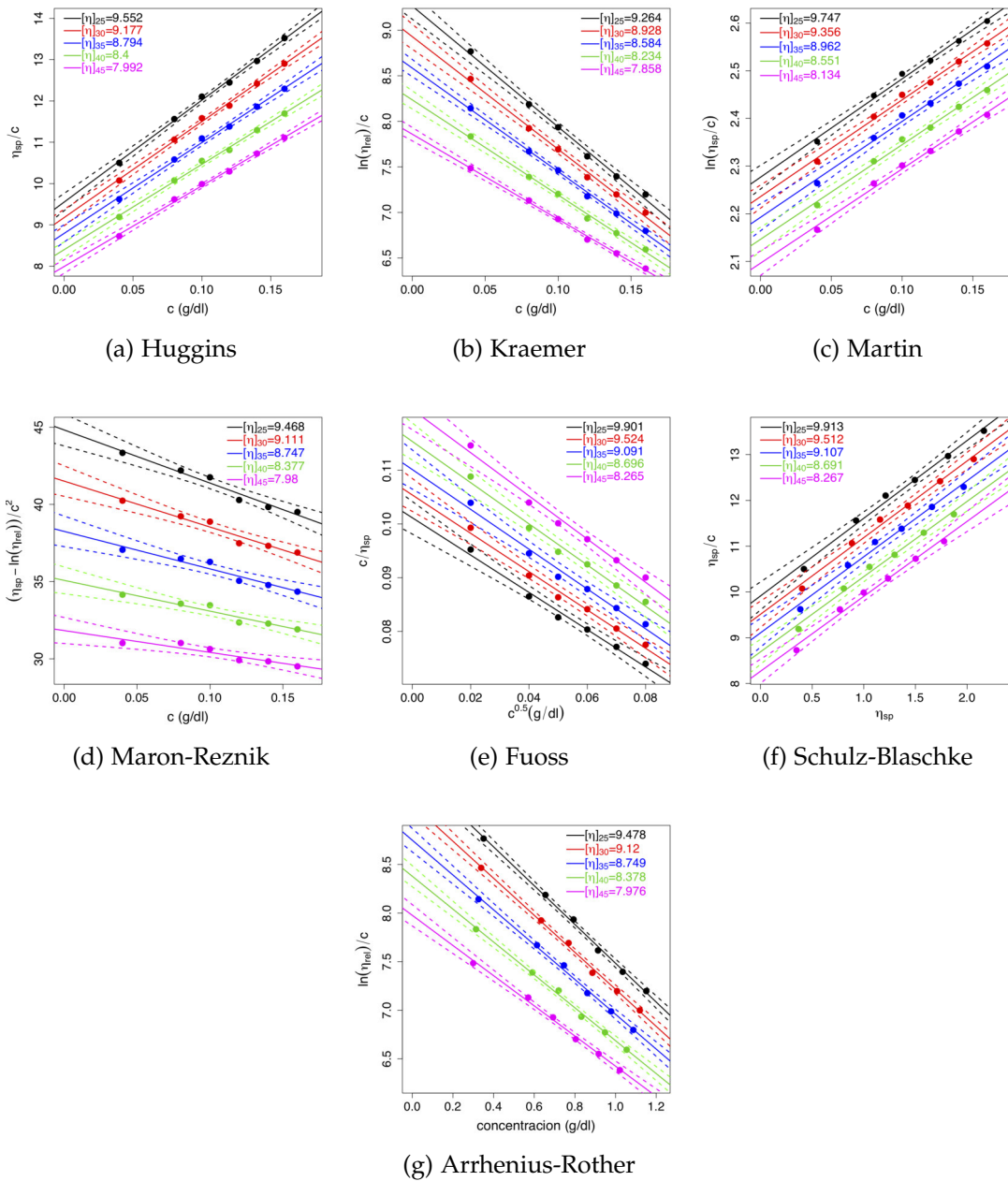


Figura 103: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 y CMC ultra alta viscosidad.

Tabla 52: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH12 y pH14.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH12							
$[\eta]_{25}$	15.619	15.326	16.878	15.969	17.793	15.942	17.544
k	0.377	0.117	-0.222	0.323	0.150	-0.175	-5.404
R^2	0.997	0.983	0.997	0.603	0.993	0.995	0.989
$[\eta]_{30}$	15.144	14.876	16.314	15.468	17.150	15.443	16.949
k	0.376	0.118	-0.224	0.323	0.154	-0.174	-5.339
R^2	0.997	0.984	0.997	0.557	0.993	0.994	0.988
$[\eta]_{35}$	14.644	14.446	15.737	14.988	16.540	14.962	16.393
k	0.383	0.119	0.230	0.325	0.158	-0.173	-5.312
R^2	0.997	0.987	0.997	0.588	0.993	0.996	0.988
$[\eta]_{40}$	14.173	14.000	15.180	14.496	15.919	14.472	15.873
k	0.383	0.120	0.234	0.325	0.162	-0.173	-5.270
R^2	0.998	0.988	0.998	0.628	0.993	0.997	0.989
$[\eta]_{45}$	13.660	13.554	14.600	14.000	15.293	13.978	15.152
k	0.390	0.120	0.240	0.327	0.167	-0.171	-5.182
R^2	0.998	0.989	0.998	0.561	0.995	0.998	0.990
pH14							
$[\eta]_{25}$	9.552	9.264	9.747	9.468	9.913	9.478	9.901
k	0.270	0.155	0.212	0.293	0.171	-0.211	-3.436
R^2	0.997	0.995	0.994	0.965	0.992	0.998	0.988
$[\eta]_{30}$	9.177	8.928	9.356	9.111	9.512	9.120	9.524
k	0.276	0.155	0.217	0.294	0.176	-0.209	-3.400
R^2	0.997	0.995	0.994	0.958	0.992	0.997	0.988
$[\eta]_{35}$	8.794	8.584	8.962	8.747	9.107	8.749	9.091
k	0.284	0.154	0.225	0.297	0.183	-0.205	-3.373
R^2	0.996	0.997	0.992	0.937	0.990	0.996	0.985
$[\eta]_{40}$	8.400	8.234	8.551	8.377	8.691	8.378	8.696
k	0.293	0.154	0.232	0.300	0.189	-0.202	-3.330
R^2	0.997	0.996	0.994	0.929	0.991	0.997	0.987
$[\eta]_{45}$	7.992	7.858	8.134	7.980	8.267	7.976	8.265
k	0.306	0.151	0.243	0.306	0.198	-0.195	-3.322
R^2	0.997	0.998	0.993	0.875	0.991	0.996	0.986

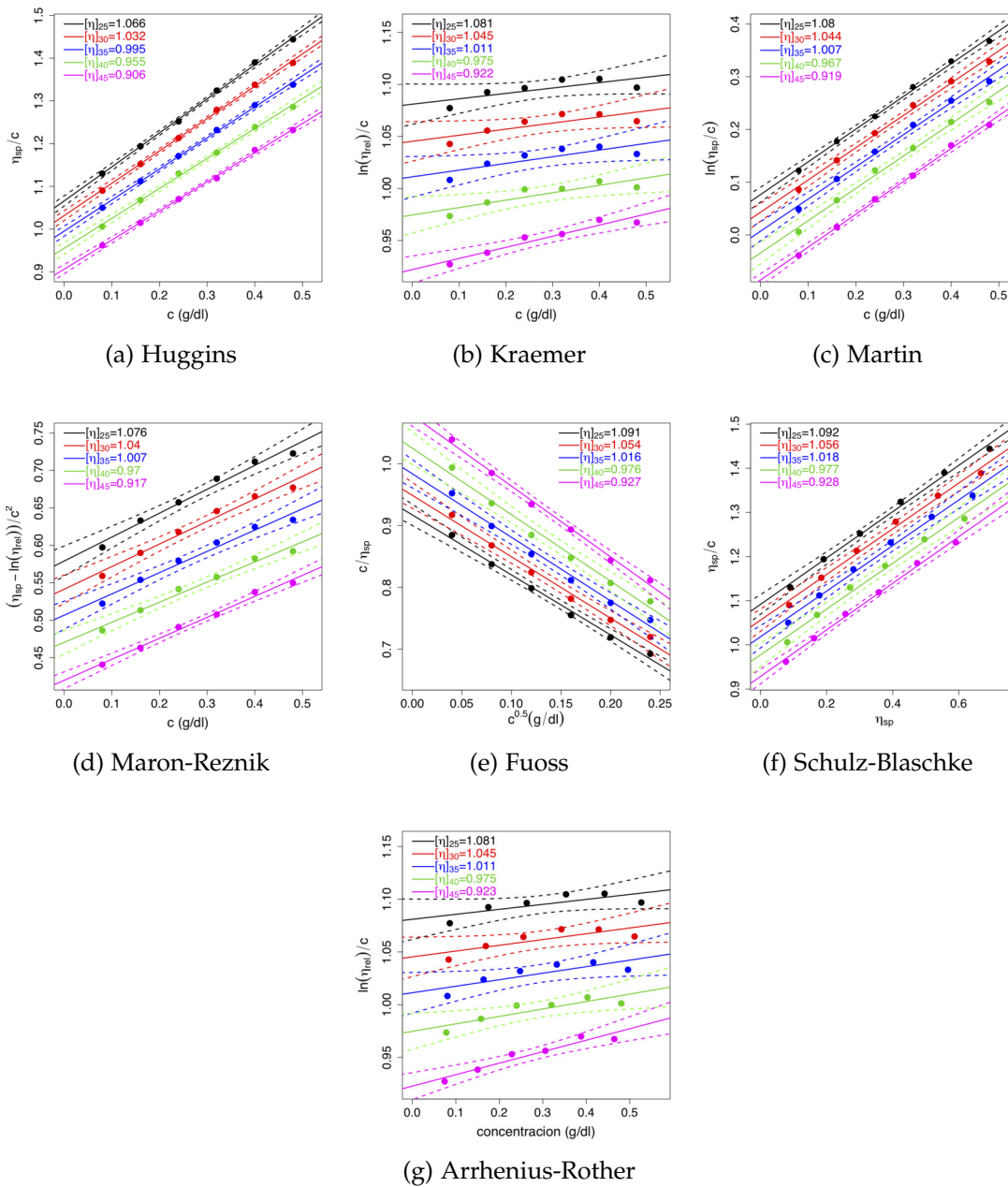


Figura 104: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol de la CMC ultra baja viscosidad

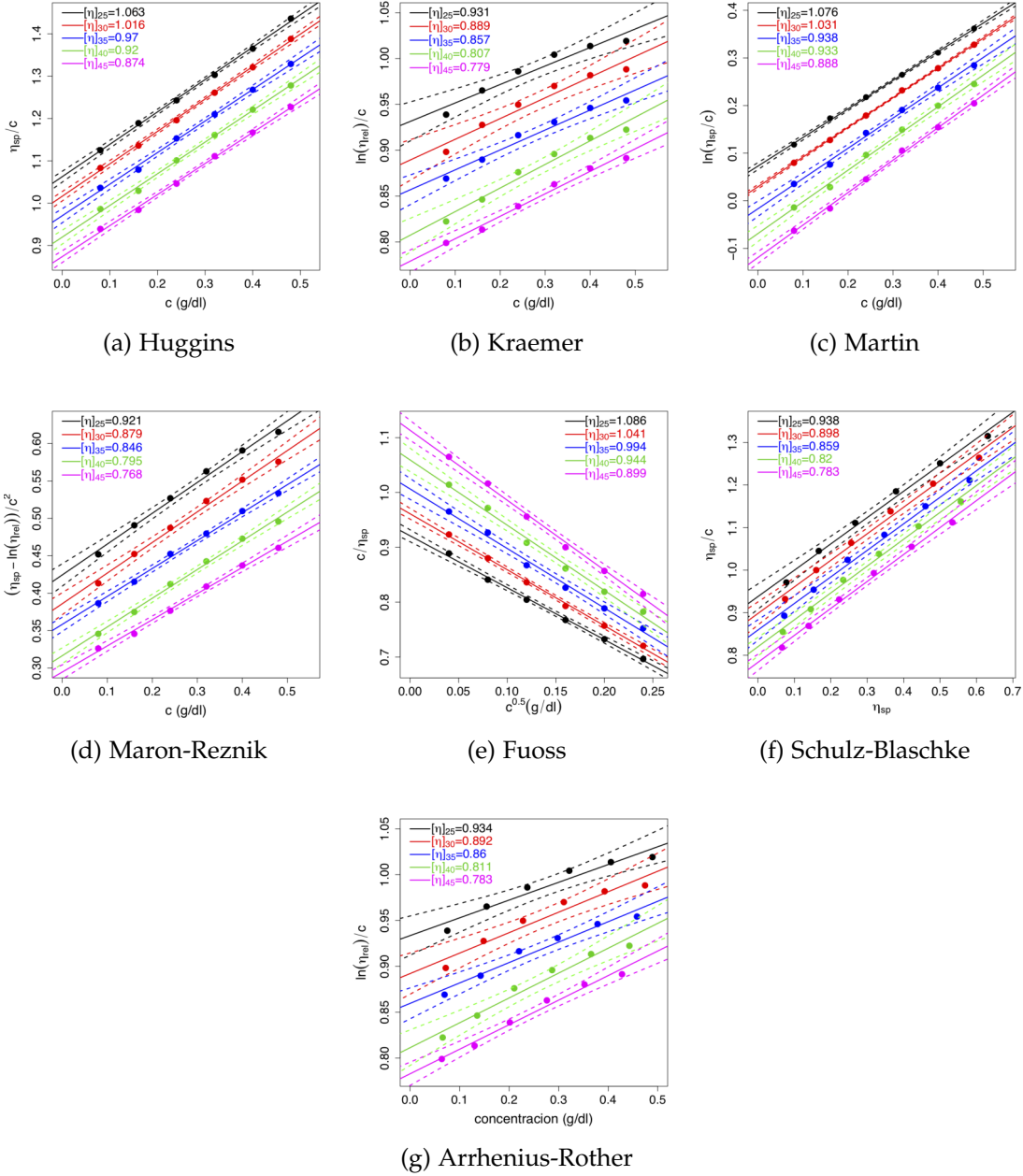
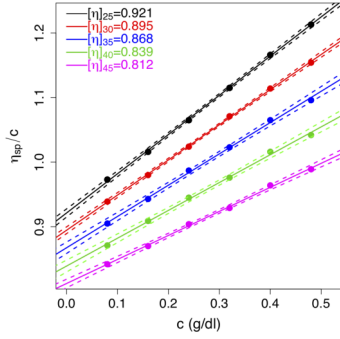


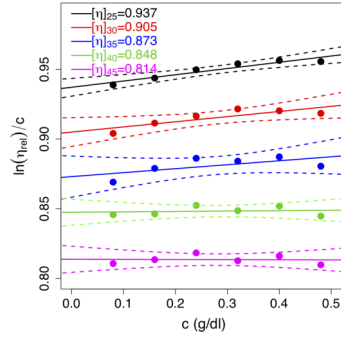
Figura 105: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 + 10% de etilenglicol y CMC ultra baja viscosidad

Tabla 53: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad a pH5 + 10 % de etilenglicol y pH7 + 10 % de etilenglicol.

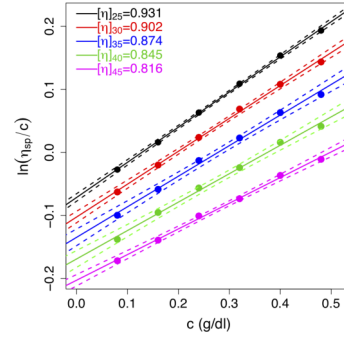
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH5							
$[\eta]_{25}$	1.066	1.081	1.080	1.076	1.092	1.081	1.091
k	0.701	-0.045	0.575	0.590	0.481	0.044	-1.059
R^2	0.999	0.573	0.997	0.979	0.995	0.580	0.993
$[\eta]_{30}$	1.032	1.045	1.044	1.040	1.056	1.045	1.054
k	0.711	-0.054	0.586	0.601	0.490	0.053	-1.047
R^2	0.999	0.639	0.996	0.979	0.993	0.645	0.991
$[\eta]_{35}$	0.995	1.011	1.007	1.007	1.018	1.011	1.016
k	0.734	-0.063	0.606	0.612	0.507	0.061	-1.045
R^2	0.999	0.670	0.995	0.977	0.992	0.675	0.990
$[\eta]_{40}$	0.955	0.975	0.967	0.970	0.977	0.975	0.976
k	0.769	-0.075	0.634	0.629	0.531	0.073	-1.050
R^2	0.998	0.760	0.994	0.982	0.991	0.763	0.987
$[\eta]_{45}$	0.906	0.922	0.919	0.917	0.928	0.923	0.927
k	0.831	-0.126	0.679	0.697	0.569	0.118	-1.062
R^2	0.999	0.926	0.998	0.991	0.996	0.926	0.995
pH7							
$[\eta]_{25}$	1.063	0.931	1.076	0.921	0.938	0.934	1.086
k	0.677	-0.233	0.559	0.861	0.660	0.208	-1.027
R^2	0.999	0.944	0.999	0.993	0.992	0.940	0.998
$[\eta]_{30}$	0.1.016	0.889	1.031	0.879	0.898	0.892	1.041
k	0.742	-0.286	0.606	0.936	0.695	0.250	-1.061
R^2	0.999	0.951	0.999	0.993	0.993	0.946	0.998
$[\eta]_{35}$	0.970	0.857	0.983	0.846	0.859	0.860	0.994
k	0.793	-0.297	0.646	0.951	0.726	0.259	-1.079
R^2	0.997	0.971	0.997	0.997	0.994	0.967	0.993
$[\eta]_{40}$	0.920	0.807	0.933	0.795	0.820	0.811	0.944
k	0.885	-0.396	0.714	1.098	0.770	0.334	-1.123
R^2	0.997	0.973	0.997	0.996	0.995	0.968	0.993
$[\eta]_{45}$	0.874	0.779	0.888	0.768	0.783	0.783	0.899
k	0.961	-0.404	0.768	1.106	0.808	0.342	-1.145
R^2	0.998	0.987	0.998	0.996	0.996	0.985	0.996



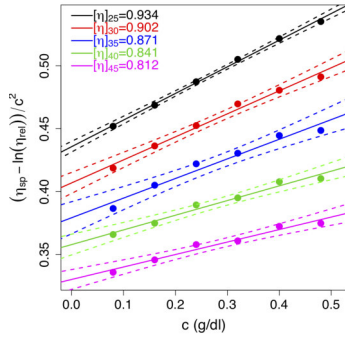
(a) Huggins



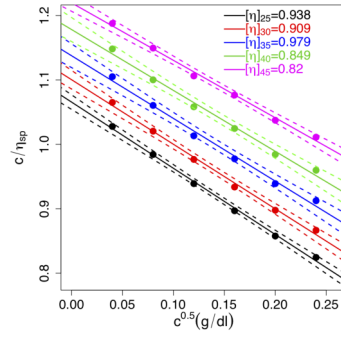
(b) Kraemer



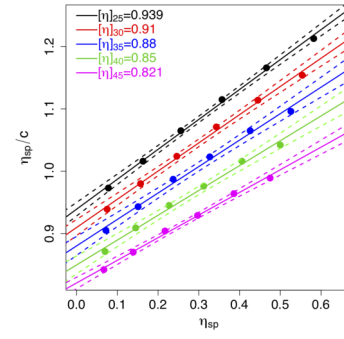
(c) Martin



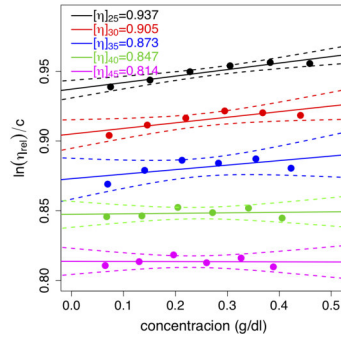
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 106: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 + 10% de etilenglicol y CMC ultra baja viscosidad.

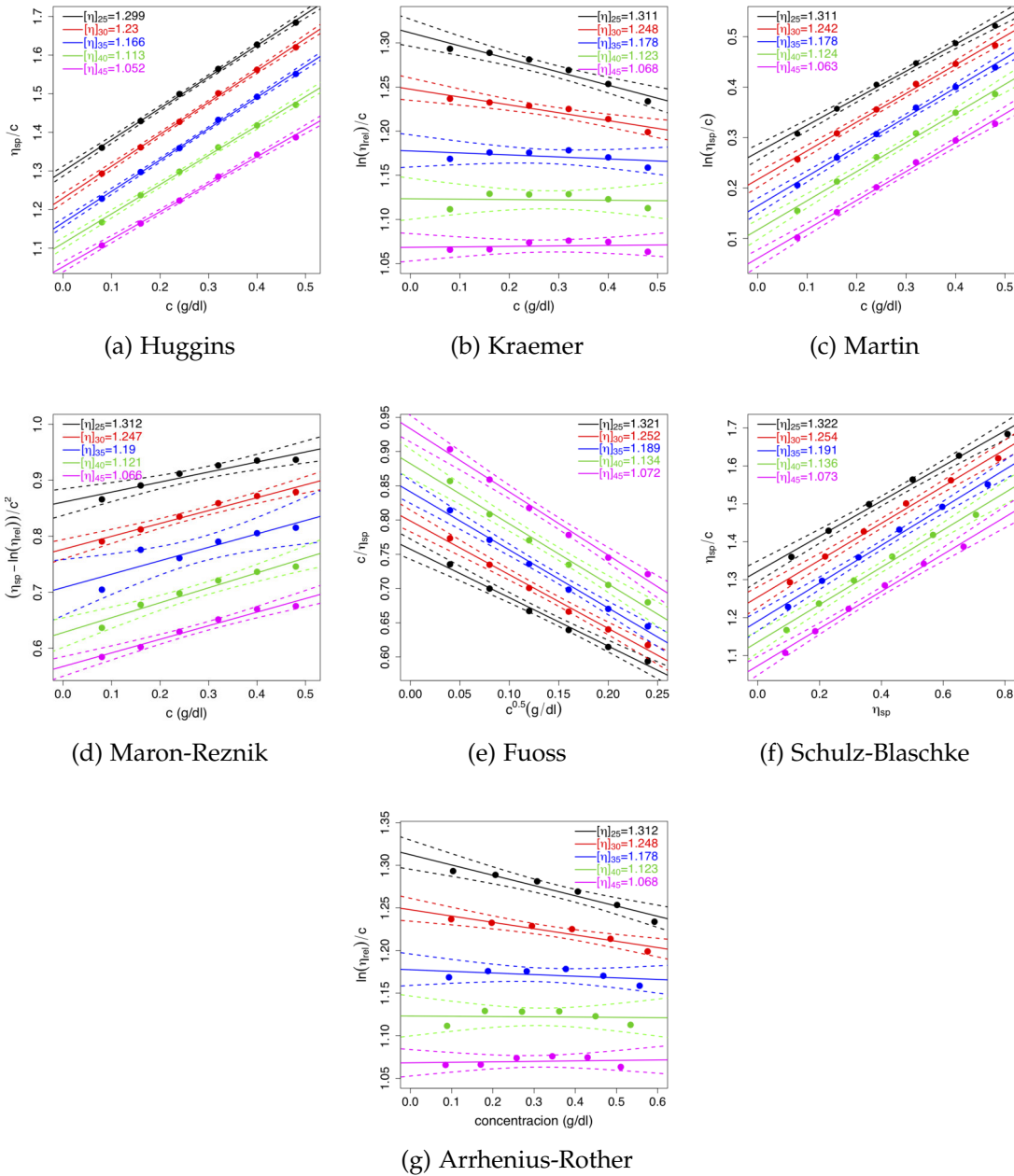


Figura 107: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes autores a pH11 + 10 % de etilenglicol y CMC ultra baja viscosidad.

Tabla 54: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad a pH10 + 10% de etilenglicol y pH11 + 10% de etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH10							
$[\eta]_{25}$	0.921	0.937	0.931	0.934	0.939	0.937	0.938
k	0.716	-0.051	0.600	0.594	0.512	0.050	-0.964
R^2	0.999	0.903	0.999	0.998	0.998	0.903	0.997
$[\eta]_{30}$	0.895	0.905	0.902	0.902	0.910	0.905	0.909
k	0.679	-0.045	0.579	0.583	0.498	0.044	-0.911
R^2	0.999	0.706	0.998	0.989	0.997	0.709	0.996
$[\eta]_{35}$	0.868	0.873	0.874	0.871	0.880	0.873	0.879
k	0.644	-0.038	0.555	0.570	0.483	0.038	-0.856
R^2	0.998	0.411	0.996	0.966	0.994	0.873	0.992
$[\eta]_{40}$	0.839	0.848	0.845	0.846	0.850	0.847	0.849
k	0.612	-0.004	0.534	0.527	0.469	0.005	-0.802
R^2	0.998	0.017	0.995	0.974	0.993	0.019	0.992
$[\eta]_{45}$	0.812	0.814	0.816	0.812	0.821	0.814	0.820
k	0.564	0.002	0.499	0.518	0.443	-0.001	-0.731
R^2	0.998	0.002	0.997	0.967	0.996	0.001	0.995
pH11							
$[\eta]_{25}$	1.299	1.311	1.311	1.312	1.322	1.312	1.321
k	0.482	0.086	0.409	0.413	0.350	-0.092	-0.935
R^2	0.999	0.946	0.996	0.916	0.993	0.936	0.991
$[\eta]_{30}$	1.230	1.248	1.242	1.247	1.254	1.248	1.252
k	0.546	0.057	0.457	0.452	0.388	-0.059	-0.983
R^2	0.999	0.903	0.996	0.970	0.993	0.893	0.991
$[\eta]_{35}$	1.166	1.178	1.178	1.190	1.191	1.178	1.189
k	0.597	0.017	0.497	0.476	0.420	-0.016	-1.008
R^2	0.999	0.226	0.996	0.811	0.994	0.215	0.992
$[\eta]_{40}$	1.113	1.123	1.124	1.121	1.136	1.123	1.134
k	0.613	0.003	0.513	0.523	0.433	-0.003	-0.997
R^2	0.998	0.006	0.994	0.951	0.991	0.005	0.988
$[\eta]_{45}$	1.052	1.068	1.063	1.066	1.073	1.068	1.072
k	0.644	-0.005	0.539	0.534	0.457	0.006	-0.990
R^2	0.998	0.023	0.995	0.973	0.993	0.027	0.991

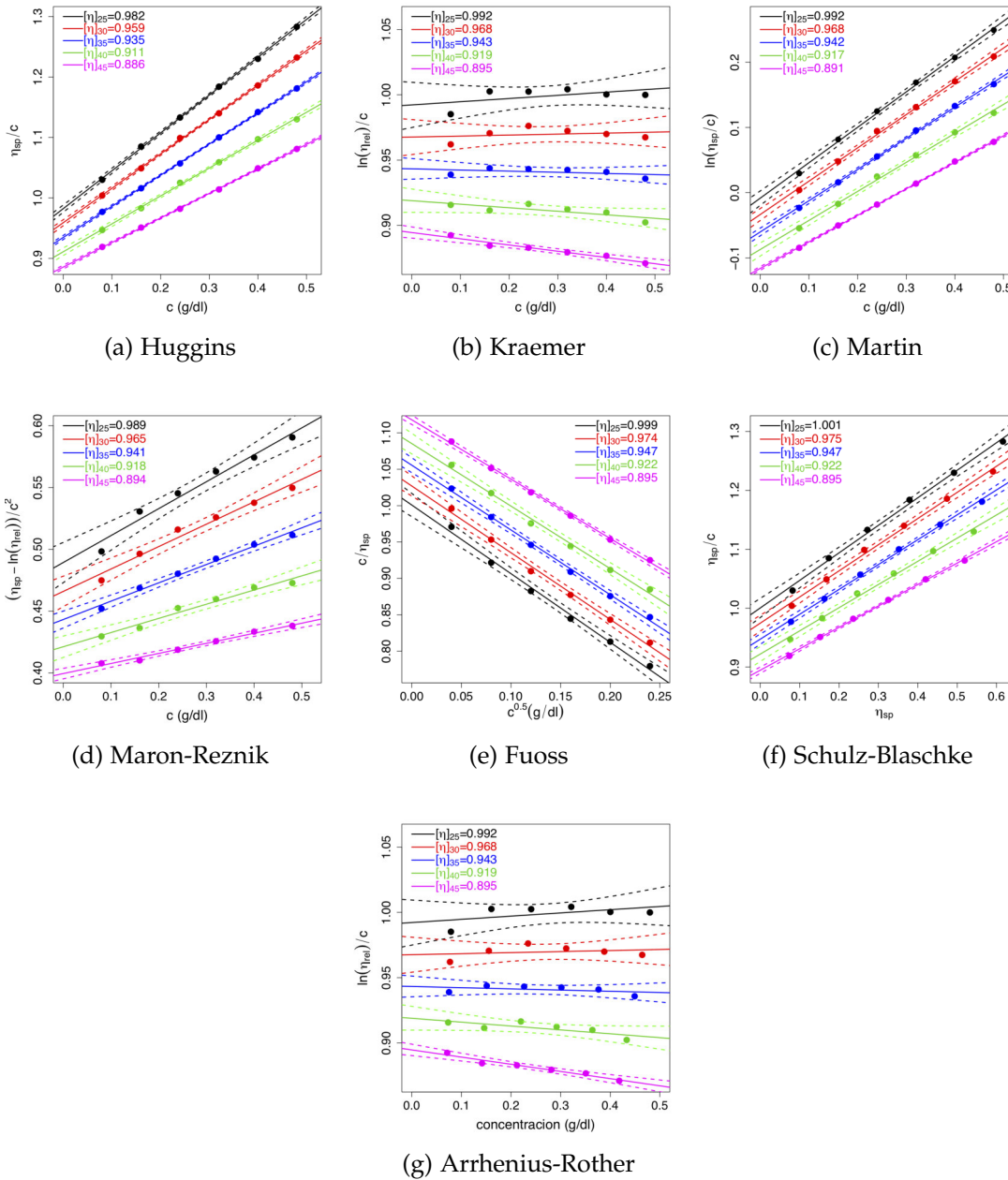
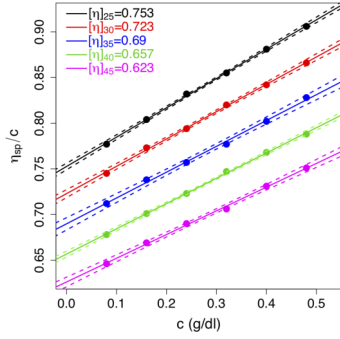
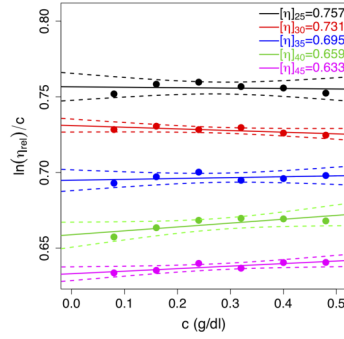


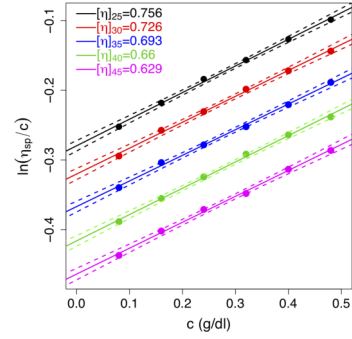
Figura 108: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol y CMC ultra baja viscosidad.



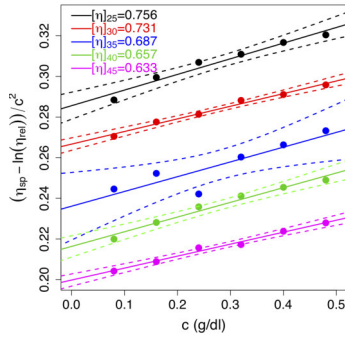
(a) Huggins



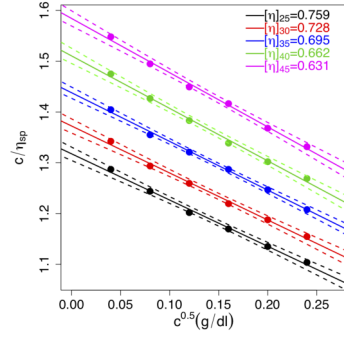
(b) Kraemer



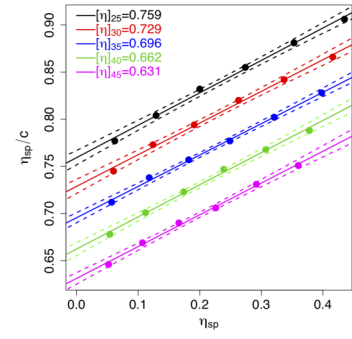
(c) Martin



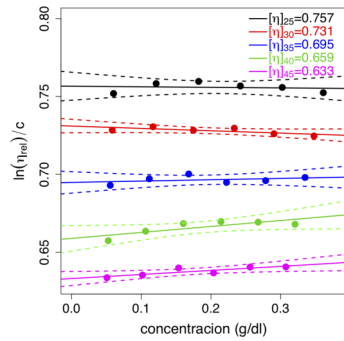
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke

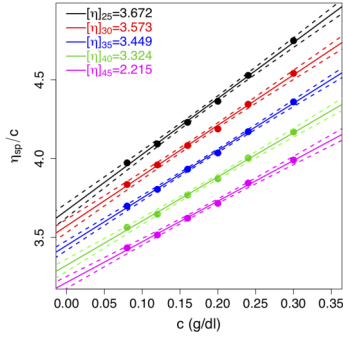


(g) Arrhenius-Rother

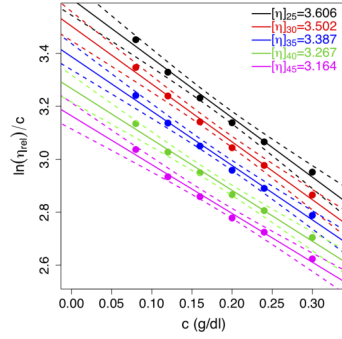
Figura 109: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 + 10% de etilenglicol y CMC ultra baja viscosidad.

Tabla 55: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra baja viscosidad a pH12 + 10 % de etilenglicol y pH14 + 10 % de etilenglicol.

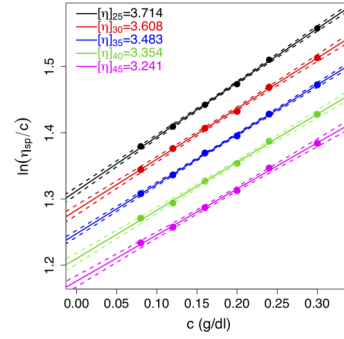
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH12							
$[\eta]_{25}$	0.982	0.992	0.992	0.989	1.000	0.992	0.999
k	0.648	-0.025	0.546	0.559	0.468	0.025	-0.943
R^2	0.999	0.273	0.998	0.971	0.996	0.277	0.994
$[\eta]_{30}$	0.959	0.968	0.968	0.965	0.975	0.968	0.974
k	0.619	-0.009	0.527	0.535	0.455	0.008	-0.894
R^2	0.999	0.057	0.998	0.976	0.997	0.060	0.995
$[\eta]_{35}$	0.935	0.943	0.942	0.941	0.947	0.943	0.947
k	0.589	0.010	0.508	0.511	0.447	-0.010	-0.844
R^2	0.999	0.187	0.999	0.989	0.998	0.182	0.997
$[\eta]_{40}$	0.911	0.919	0.917	0.918	0.922	0.919	0.922
k	0.556	0.032	0.486	0.482	0.427	-0.033	-0.793
R^2	0.999	0.632	0.997	0.971	0.995	0.623	0.994
$[\eta]_{45}$	0.886	0.895	0.891	0.894	0.895	0.895	0.895
k	0.517	0.060	0.457	0.448	0.407	-0.062	-0.730
R^2	0.999	0.958	0.999	0.986	0.999	0.958	0.999
pH14							
$[\eta]_{25}$	0.753	0.757	0.756	0.756	0.759	0.757	0.759
k	0.566	0.005	0.505	0.511	0.453	-0.005	-0.691
R^2	0.999	0.019	0.998	0.962	0.997	0.017	0.996
$[\eta]_{30}$	0.723	0.731	0.726	0.731	0.729	0.731	0.728
k	0.572	0.021	0.512	0.492	0.461	-0.021	-0.674
R^2	0.999	0.550	0.998	0.987	0.996	0.545	0.995
$[\eta]_{35}$	0.690	0.695	0.693	0.687	0.696	0.695	0.695
k	0.594	-0.012	0.531	0.559	0.479	0.013	-0.667
R^2	0.997	0.120	0.998	0.782	0.998	0.123	0.997
$[\eta]_{40}$	0.657	0.659	0.660	0.657	0.662	0.659	0.662
k	0.642	-0.060	0.573	0.587	0.515	0.058	-0.684
R^2	0.999	0.641	0.998	0.973	0.996	0.644	0.996
$[\eta]_{45}$	0.626	0.633	0.629	0.633	0.631	0.633	0.631
k	0.664	-0.042	0.592	0.567	0.534	0.041	-0.674
R^2	0.998	0.718	0.997	0.986	0.997	0.721	0.996



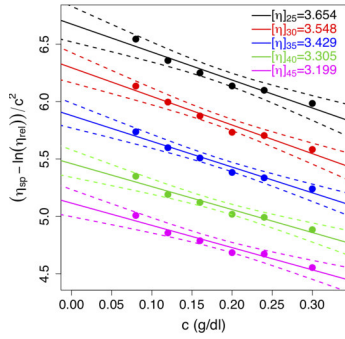
(a) Huggins



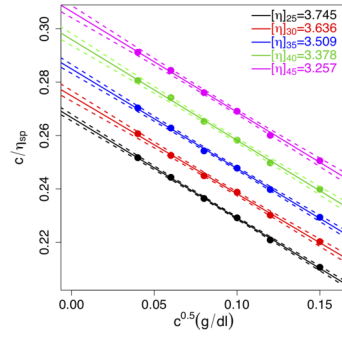
(b) Kraemer



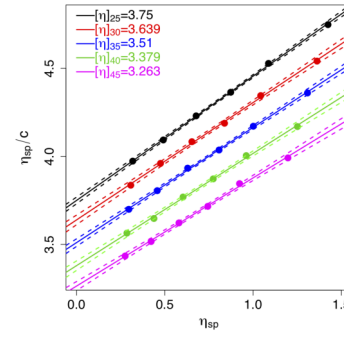
(c) Martin



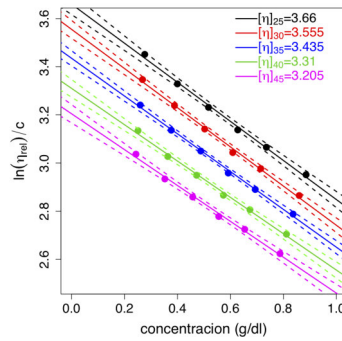
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 110: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 + 10% de etilenglicol y CMC baja viscosidad

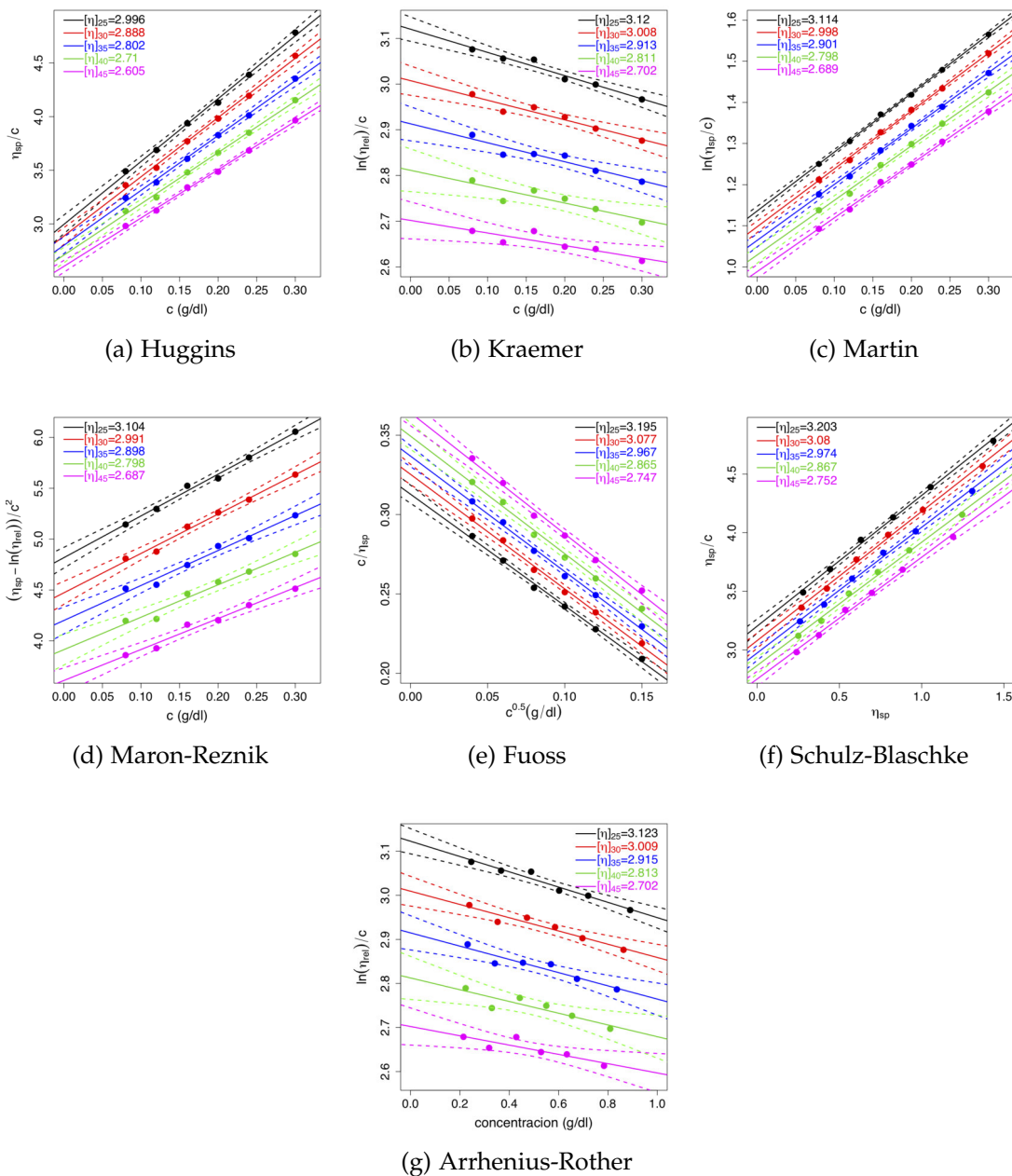


Figura 111: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 + 10 % de etilenglicol y CMC baja viscosidad

Tabla 56: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC baja viscosidad a pH5 + 10 % de etilenglicol y pH7 + 10 % de etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH5							
$[\eta]_{25}$	3.672	3.606	3.714	3.654	3.750	3.660	3.745
k	0.263	0.173	0.220	0.283	0.188	-0.222	-1.262
R^2	0.998	0.990	0.999	0.949	0.999	0.996	0.999
$[\eta]_{30}$	3.573	3.502	3.608	3.548	3.639	3.555	3.636
k	0.250	0.178	0.212	0.278	0.183	-0.229	-1.335
R^2	0.998	0.992	0.999	0.965	0.999	0.997	0.998
$[\eta]_{35}$	3.449	3.387	3.483	3.429	3.510	3.435	3.509
k	0.253	0.179	0.215	0.278	0.186	-0.229	-1.312
R^2	0.999	0.992	0.999	0.970	0.999	0.998	0.999
$[\eta]_{40}$	3.324	3.267	3.354	3.305	3.379	3.310	3.378
k	0.254	0.180	0.217	0.278	0.189	-0.228	-1.277
R^2	0.997	0.991	0.998	0.955	0.999	0.996	0.998
$[\eta]_{45}$	3.215	3.164	3.241	3.199	3.263	3.205	3.257
k	0.250	0.184	0.215	0.274	0.189	-0.233	-1.228
R^2	0.997	0.990	0.998	0.953	0.998	0.995	0.998
pH7							
$[\eta]_{25}$	2.996	3.120	3.114	3.104	3.203	3.123	3.195
k	0.653	0.052	0.459	0.471	0.348	-0.055	-2.246
R^2	0.997	0.965	0.999	0.992	0.998	0.961	0.997
$[\eta]_{30}$	2.888	3.008	2.998	2.991	3.080	3.009	3.077
k	0.662	0.047	0.469	0.478	0.358	-0.050	-2.222
R^2	0.997	0.931	0.999	0.989	0.997	0.927	0.996
$[\eta]_{35}$	2.802	2.913	2.901	2.898	2.974	2.915	2.967
k	0.652	0.049	0.469	0.475	0.361	-0.052	-2.160
R^2	0.997	0.904	0.998	0.981	0.997	0.899	0.996
$[\eta]_{40}$	2.710	2.811	2.798	2.798	2.867	2.813	2.865
k	0.651	0.045	0.474	0.479	0.367	-0.047	-2.120
R^2	0.997	0.815	0.997	0.971	0.996	0.806	0.993
$[\eta]_{45}$	2.605	2.702	2.689	2.687	2.752	2.702	2.747
k	0.664	0.038	0.486	0.491	0.378	-0.039	-2.096
R^2	0.998	0.777	0.998	0.978	0.996	0.767	0.994

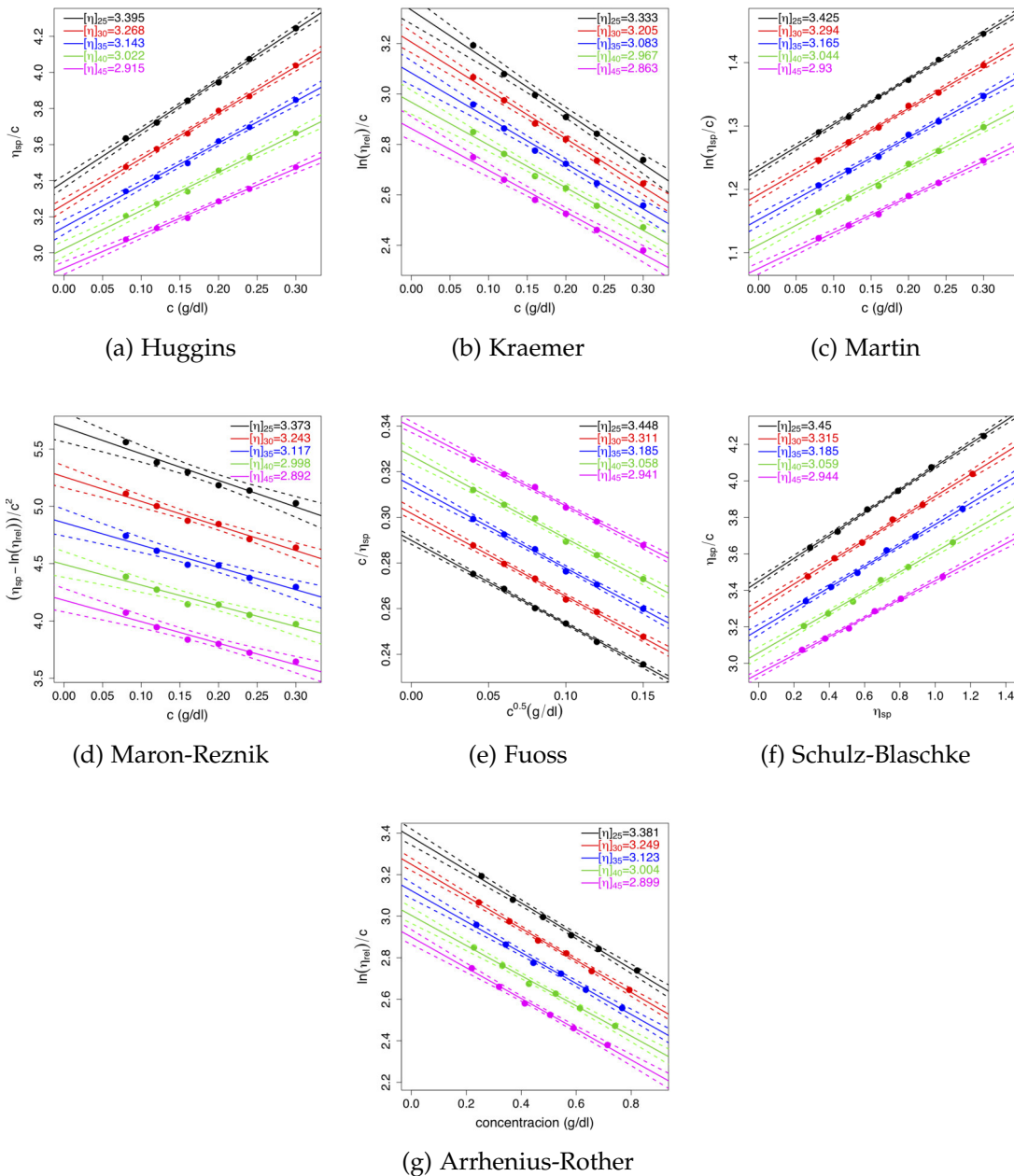
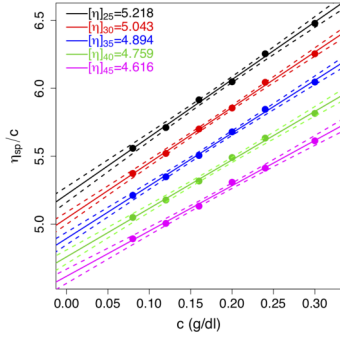
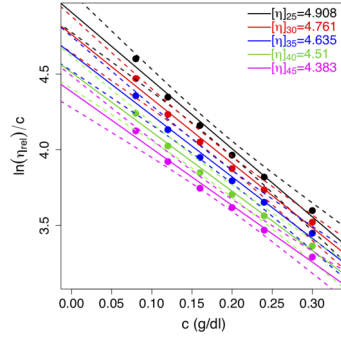


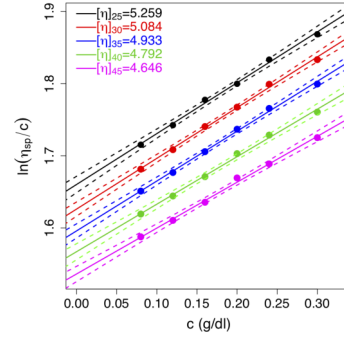
Figura 112: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH10 + 10 % de etilenglicol y CMC baja viscosidad.



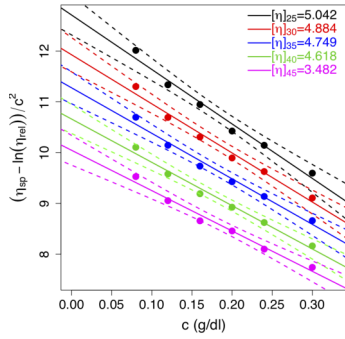
(a) Huggins



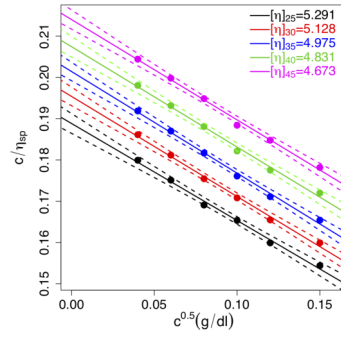
(b) Kraemer



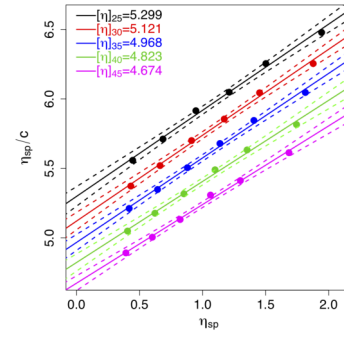
(c) Martin



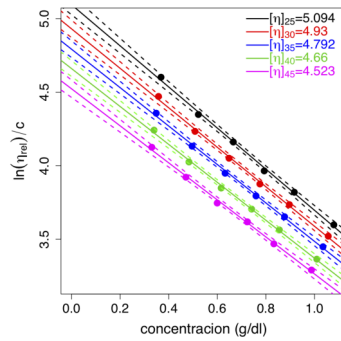
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 113: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH11 + 10% de etilenglicol y CMC baja viscosidad.

Tabla 57: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC baja viscosidad a pH10 + 10 % de etilenglicol y pH11 + 10 % de etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH10							
$[\eta]_{25}$	3.395	3.333	3.425	3.373	3.450	3.381	3.448
k	0.244	0.183	0.209	0.273	0.182	-0.235	-1.259
R^2	0.998	0.990	0.999	0.960	0.999	0.996	0.999
$[\eta]_{30}$	3.268	3.205	3.294	3.243	3.315	3.249	3.311
k	0.238	0.186	0.325	0.270	0.181	-0.237	-1.202
R^2	0.998	0.994	0.998	0.974	0.998	0.997	0.997
$[\eta]_{35}$	3.143	3.083	3.165	3.117	3.185	3.123	3.185
k	0.236	0.189	0.205	0.269	0.181	-0.239	-1.156
R^2	0.996	0.990	0.997	0.955	0.998	0.995	0.997
$[\eta]_{40}$	3.022	2.967	3.044	2.998	3.059	3.004	3.058
k	0.232	0.192	0.203	0.266	0.181	-0.242	-1.107
R^2	0.994	0.990	0.995	0.951	0.997	0.994	0.996
$[\eta]_{45}$	2.915	2.863	2.930	2.892	2.944	2.899	2.941
k	0.217	0.202	0.192	0.256	0.173	-0.255	-1.015
R^2	0.995	0.989	0.997	0.962	0.998	0.995	0.997
pH11							
$[\eta]_{25}$	5.218	4.908	5.259	5.042	5.299	5.094	5.291
k	0.156	0.187	0.134	0.250	0.117	-0.274	-1.243
R^2	0.998	0.989	0.997	0.983	0.996	0.998	0.995
$[\eta]_{30}$	5.043	4.761	5.084	4.884	5.121	4.930	5.128
k	0.160	0.188	0.138	0.250	0.121	-0.272	-1.246
R^2	0.998	0.990	0.997	0.984	0.996	0.998	0.995
$[\eta]_{35}$	4.894	4.635	4.933	4.749	4.968	4.792	4.975
k	0.162	0.189	0.140	0.250	0.122	-0.273	-1.224
R^2	0.998	0.990	0.997	0.984	0.997	0.998	0.996
$[\eta]_{40}$	4.759	4.510	4.792	4.618	4.823	4.660	4.831
k	0.158	0.193	0.137	0.247	0.121	-0.277	-1.174
R^2	0.997	0.990	0.996	0.985	0.995	0.998	0.994
$[\eta]_{45}$	4.616	4.383	4.646	4.482	4.674	4.523	4.673
k	0.156	0.195	0.137	0.245	0.121	-0.278	-1.136
R^2	0.997	0.990	0.996	0.982	0.996	0.998	0.995

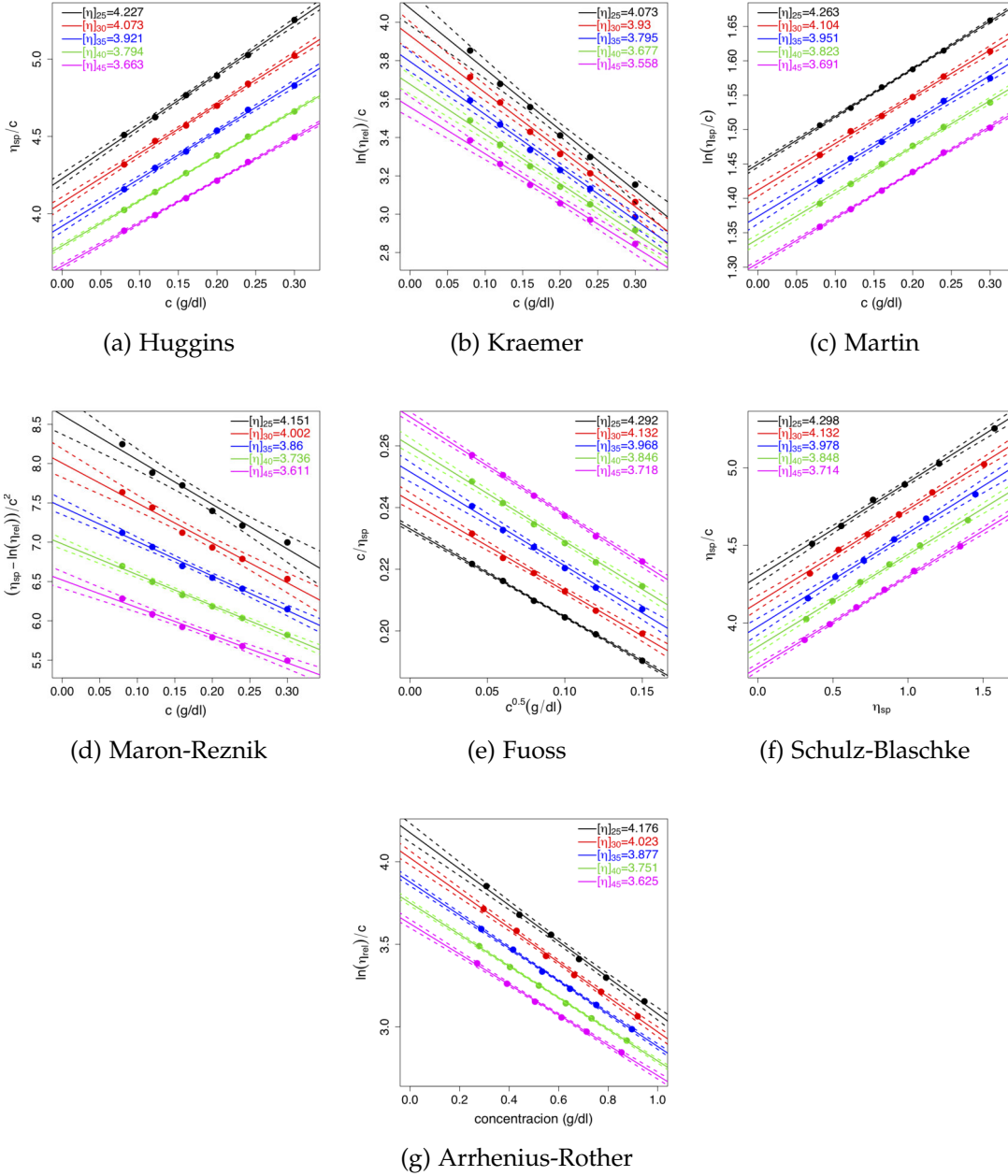


Figura 114: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 + 10% de etilenglicol y CMC baja viscosidad.

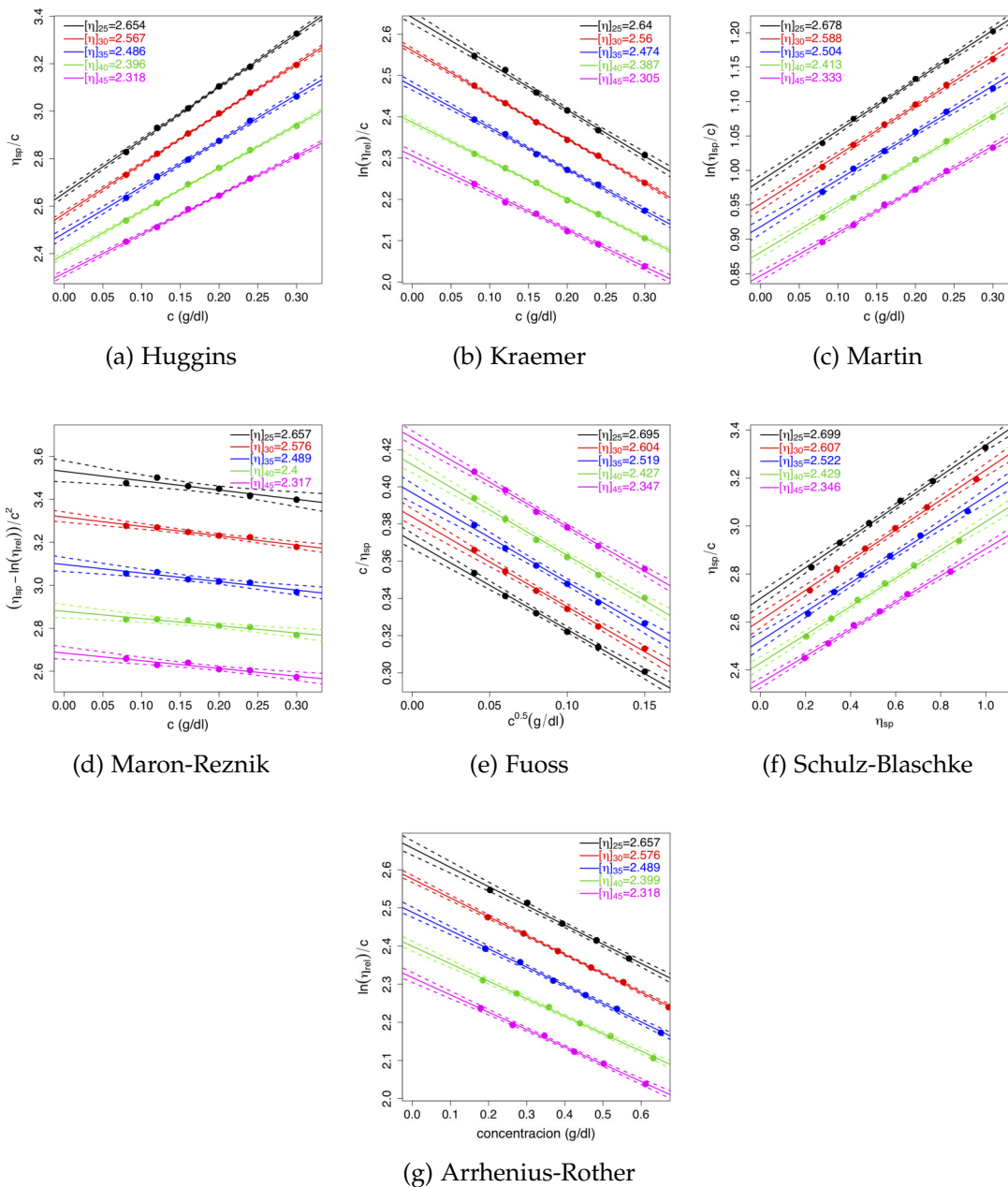


Figura 115: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 + 10 % de etilenglicol y CMC baja viscosidad.

Tabla 58: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC baja viscosidad a pH12 + 10 % de etilenglicol y pH14 + 10 % de etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH12							
$[\eta]_{25}$	4.227	4.073	4.263	4.151	4.298	4.176	4.292
k	0.189	0.191	0.163	0.254	0.142	-0.263	-1.223
R^2	0.998	0.999	0.999	0.976	0.997	0.997	0.999
$[\eta]_{30}$	4.073	3.930	4.104	4.002	4.132	4.023	4.132
k	0.191	0.192	0.165	0.254	0.145	-0.262	-1.207
R^2	0.998	0.992	0.998	0.983	0.997	0.998	0.996
$[\eta]_{35}$	3.921	3.795	3.951	3.860	3.978	3.877	3.968
k	0.199	0.191	0.173	0.257	0.152	-0.257	-1.210
R^2	0.998	0.995	0.997	0.993	0.995	0.999	0.994
$[\eta]_{40}$	3.794	3.677	3.823	3.736	3.848	3.751	3.846
k	0.202	0.192	0.176	0.258	0.154	-0.255	-1.192
R^2	0.999	0.995	0.999	0.996	0.997	0.999	0.997
$[\eta]_{45}$	3.663	3.558	3.691	3.611	3.714	3.625	3.718
k	0.207	0.192	0.179	0.259	0.158	-0.254	-1.178
R^2	0.999	0.994	0.999	0.988	0.999	0.999	0.999
pH14							
$[\eta]_{25}$	2.654	2.640	2.678	2.657	2.699	2.657	2.695
k	0.318	0.160	0.272	0.310	0.236	-0.190	-1.283
R^2	0.999	0.998	0.998	0.855	0.997	0.997	0.996
$[\eta]_{30}$	2.567	2.560	2.588	2.576	2.607	2.576	2.604
k	0.320	0.163	0.276	0.308	0.241	-0.192	-1.258
R^2	0.999	0.999	0.998	0.962	0.997	0.999	0.996
$[\eta]_{35}$	2.486	2.474	2.504	2.489	2.522	2.489	2.519
k	0.314	0.164	0.272	0.308	0.239	-0.193	-1.209
R^2	0.999	0.999	0.997	0.917	0.995	0.998	0.994
$[\eta]_{40}$	2.396	2.387	2.413	2.400	2.429	2.399	2.427
k	0.317	0.164	0.276	0.309	0.243	-0.191	-1.182
R^2	0.999	0.999	0.998	0.898	0.997	0.998	0.996
$[\eta]_{45}$	2.318	2.305	2.333	2.317	2.346	2.318	2.347
k	0.307	0.168	0.269	0.305	0.238	-0.196	-1.122
R^2	0.999	0.998	0.998	0.919	0.998	0.998	0.997

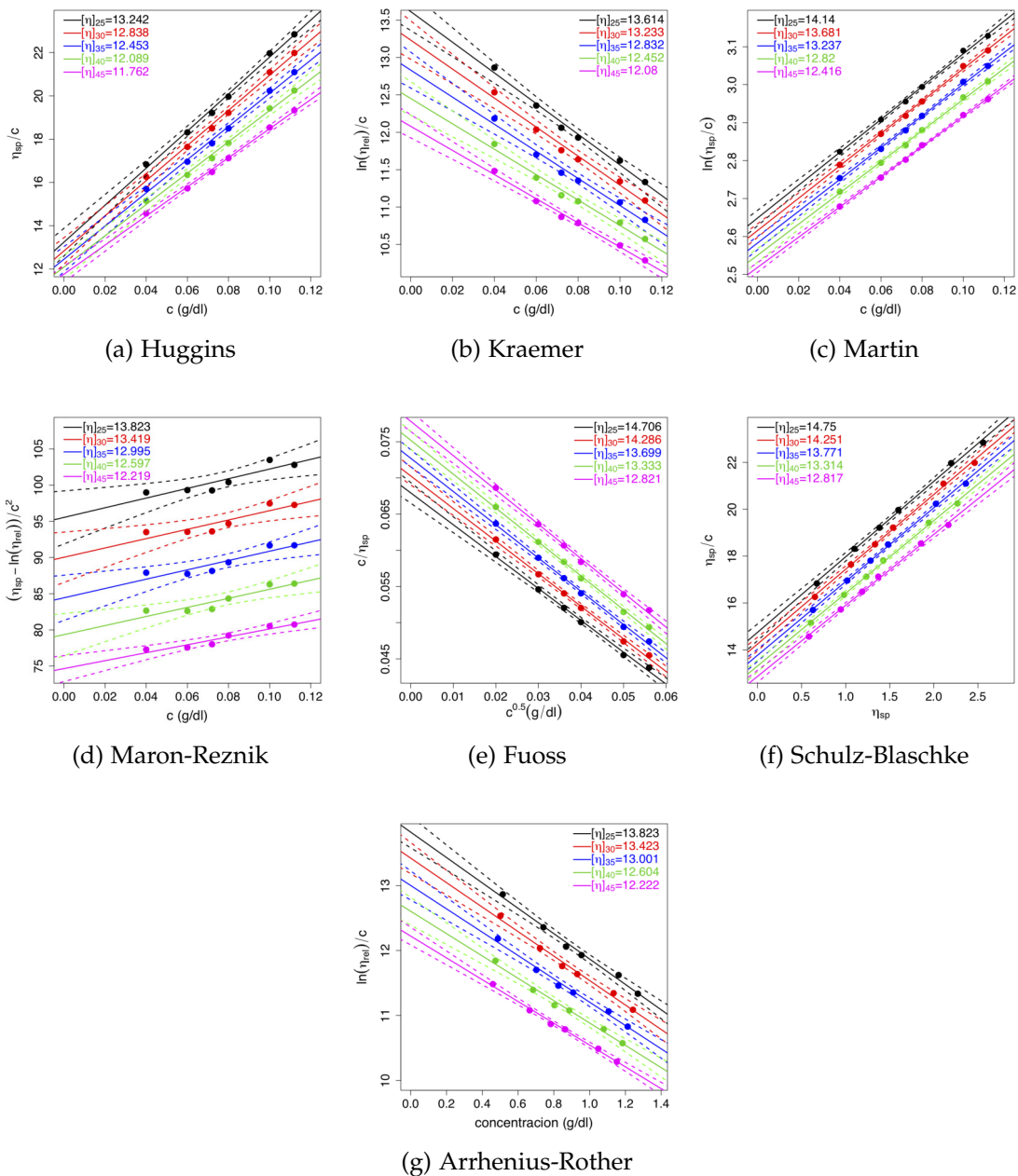
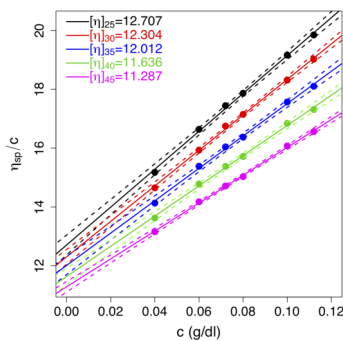
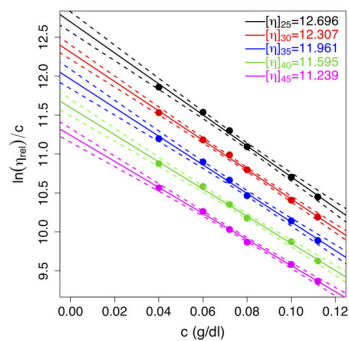


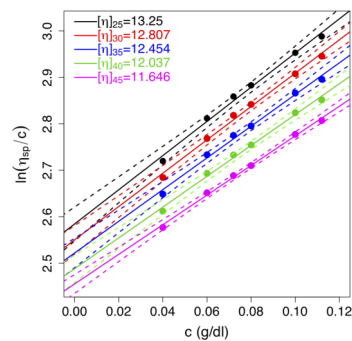
Figura 116: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH5 + 10 % de etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad



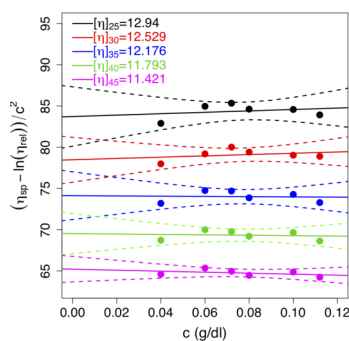
(a) Huggins



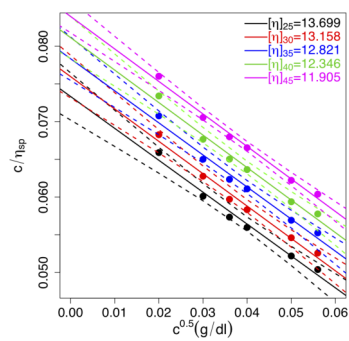
(b) Kraemer



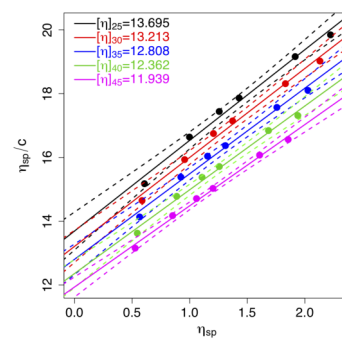
(c) Martin



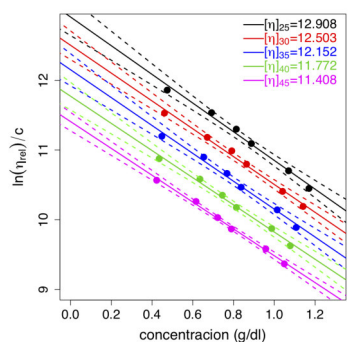
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke

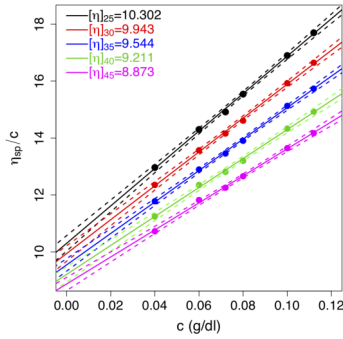


(g) Arrhenius-Rother

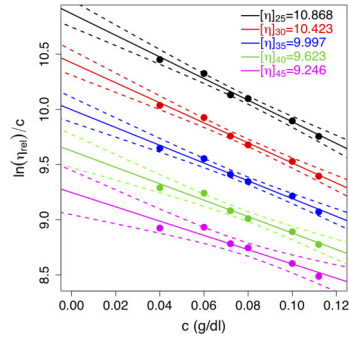
Figura 117: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH7 + 10% de etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad

Tabla 59: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH5 + 10% de etilenglicol y pH7 + 10% de etilenglicol.

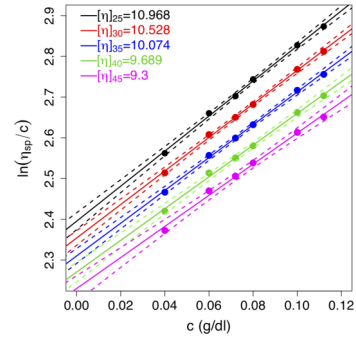
	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH5							
$[\eta]_{25}$	13.242	13.614	14.140	13.823	14.750	13.823	14.706
k	0.488	0.111	0.306	0.359	0.219	-0.141	-6.485
R^2	0.996	0.988	0.998	0.808	0.998	0.991	0.997
$[\eta]_{30}$	12.838	13.233	13.681	13.419	14.251	13.423	14.286
k	0.493	0.111	0.312	0.360	0.224	-0.140	-6.429
R^2	0.997	0.986	0.999	0.813	0.998	0.990	0.998
$[\eta]_{35}$	12.453	12.832	13.237	12.995	13.771	13.001	13.699
k	0.495	0.110	0.316	0.363	0.229	-0.138	-6.301
R^2	0.995	0.986	0.999	0.843	0.999	0.990	0.998
$[\eta]_{40}$	12.089	12.452	12.820	12.597	13.314	12.604	13.333
k	0.495	0.110	0.320	0.365	0.233	-0.137	-6.240
R^2	0.995	0.986	0.999	0.855	0.999	0.990	0.998
$[\eta]_{45}$	11.762	12.080	12.416	12.219	12.871	12.222	12.821
k	0.486	0.111	0.321	0.363	0.235	-0.137	-6.077
R^2	0.998	0.993	0.999	0.923	0.064	0.995	0.997
pH7							
$[\eta]_{25}$	12.707	12.696	13.250	12.940	13.695	12.908	13.699
k	0.399	0.124	0.278	0.337	0.208	-0.159	-5.795
R^2	0.998	0.997	0.992	0.067	0.990	0.989	0.983
$[\eta]_{30}$	12.304	12.307	12.807	12.529	13.213	12.503	13.158
k	0.398	0.125	0.280	0.337	0.211	-0.160	-5.645
R^2	0.999	0.998	0.994	0.096	0.992	0.993	0.986
$[\eta]_{35}$	12.012	11.961	12.454	12.176	12.808	12.152	12.812
k	0.381	0.128	0.274	0.333	0.209	-0.165	-5.449
R^2	0.998	0.996	0.993	0.003	0.991	0.990	0.986
$[\eta]_{40}$	11.636	11.595	12.037	11.793	12.362	11.772	12.346
k	0.380	0.130	0.276	0.332	0.212	-0.166	-5.312
R^2	0.998	0.997	0.994	0.013	0.992	0.992	0.987
$[\eta]_{45}$	11.287	11.239	11.646	11.421	11.939	11.408	11.905
k	0.372	0.132	0.274	0.329	0.213	-0.169	-5.131
R^2	0.999	0.998	0.997	0.164	0.995	0.996	0.992



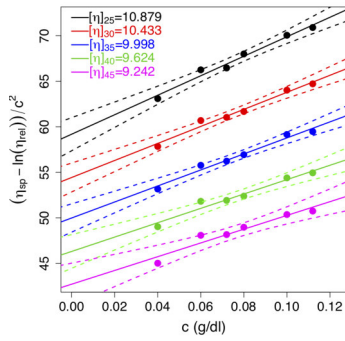
(a) Huggins



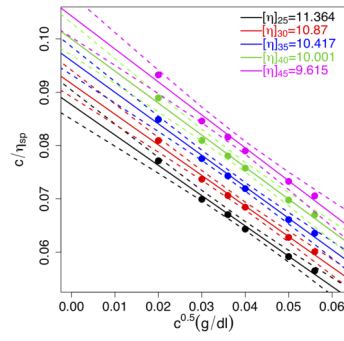
(b) Kraemer



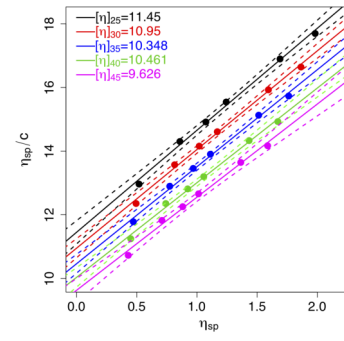
(c) Martin



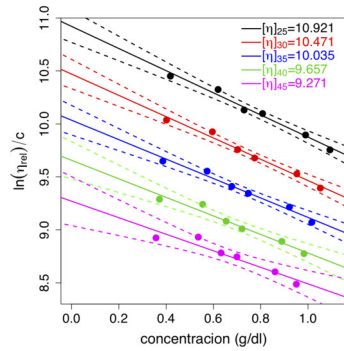
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 118: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes método a pH10 + 10% de etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad.

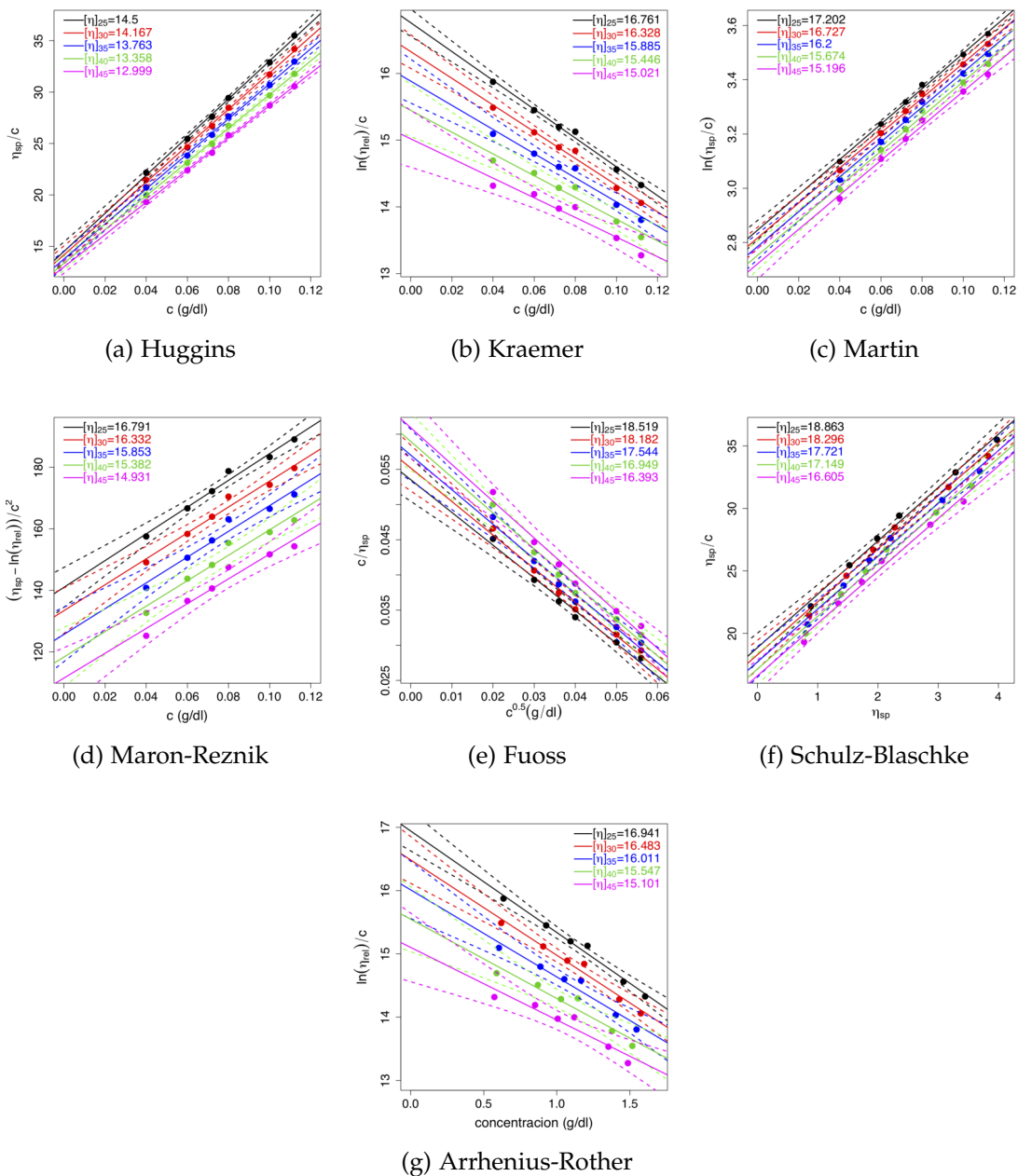


Figura 119: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes autores a pH11 + 10 % de etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad.

Tabla 6o: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constate de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH10 + 10 % de etilenglicol y pH11 + 10 % de etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH10							
$[\eta]_{25}$	10.302	10.868	10.968	10.879	11.450	11.921	11.364
k	0.620	0.083	0.392	0.417	0.280	-0.096	-6.455
R^2	0.999	0.988	0.998	0.978	0.996	0.984	0.993
$[\eta]_{30}$	9.943	10.423	10.528	10.433	10.950	10.471	10.870
k	0.602	0.084	0.391	0.416	0.283	-0.096	-6.228
R^2	0.998	0.988	0.999	0.978	0.997	0.984	0.994
$[\eta]_{35}$	9.544	9.997	10.074	9.998	10.461	10.035	10.417
k	0.607	0.081	0.400	0.421	0.292	-0.092	-6.146
R^2	0.999	0.985	0.998	0.976	0.997	0.979	0.994
$[\eta]_{40}$	9.211	9.623	9.689	9.624	10.033	9.657	10.000
k	0.600	0.080	0.402	0.422	0.297	-0.091	-6.000
R^2	0.998	0.969	0.997	0.958	0.996	0.962	0.992
$[\eta]_{45}$	8.873	9.246	9.300	9.242	9.626	9.271	9.615
k	0.603	0.076	0.411	0.429	0.304	-0.084	-5.942
R^2	0.998	0.930	0.995	0.931	0.993	0.915	0.987
pH11							
$[\eta]_{25}$	14.500	16.761	17.202	16.791	18.863	16.941	18.519
k	0.882	0.077	0.379	0.425	0.226	-0.095	-8.630
R^2	0.998	0.993	0.998	0.983	0.994	0.986	0.986
$[\eta]_{30}$	14.167	16.328	16.727	16.332	18.296	16.483	18.182
k	0.882	0.075	0.386	0.430	0.232	-0.091	-8.673
R^2	0.998	0.988	0.997	0.976	0.994	0.978	0.986
$[\eta]_{35}$	13.763	15.885	16.200	15.853	17.721	16.011	17.544
k	0.900	0.072	0.397	0.839	0.239	-0.086	-8.632
R^2	0.998	0.975	0.996	0.966	0.992	0.960	0.983
$[\eta]_{40}$	13.358	15.446	15.674	15.382	17.149	15.547	16.949
k	0.919	0.068	0.409	0.447	0.246	-0.081	-8.627
R^2	0.999	0.956	0.995	0.959	0.991	0.936	0.980
$[\eta]_{45}$	12.999	15.021	15.196	14.931	16.605	15.101	16.393
k	0.929	0.065	0.419	0.455	0.253	-0.076	-8.574
R^2	0.999	0.938	0.994	0.955	0.990	0.914	0.979

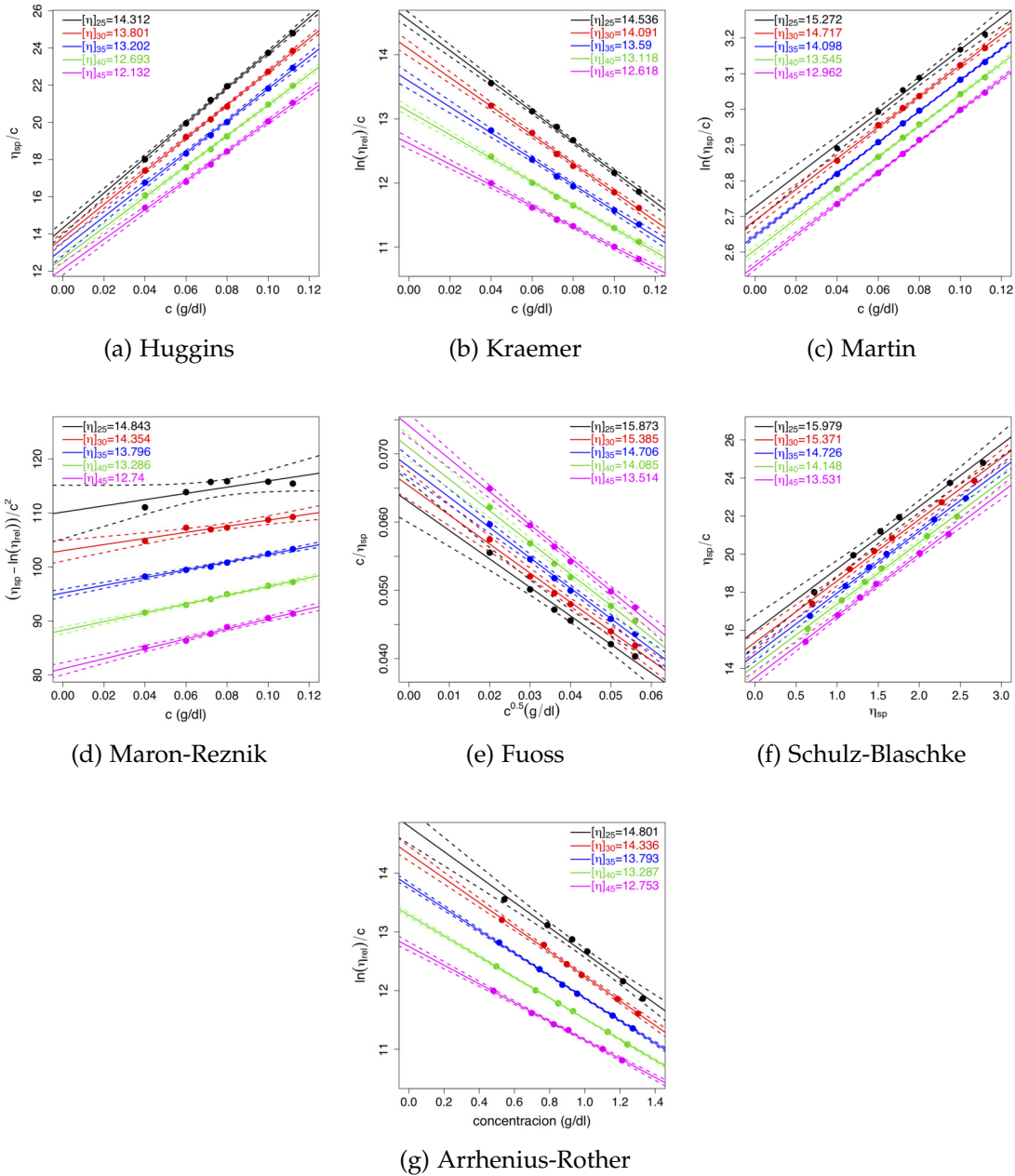
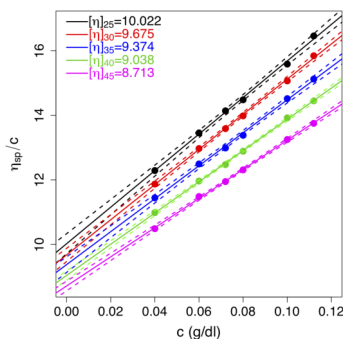
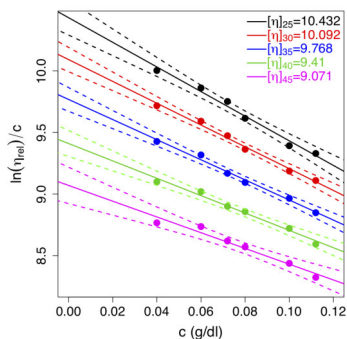


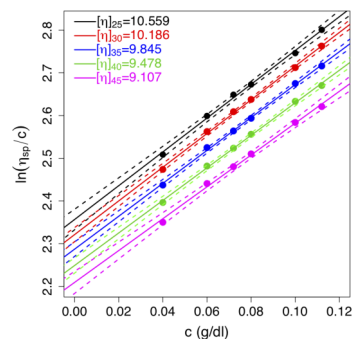
Figura 120: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH12 + 10 % de etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad.



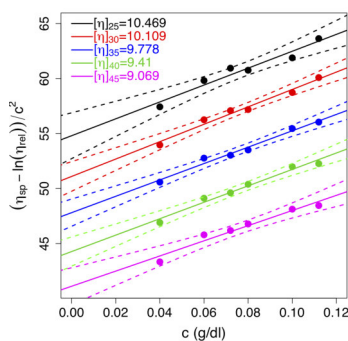
(a) Huggins



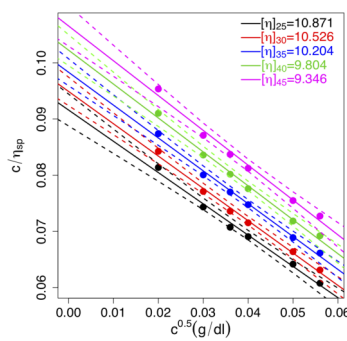
(b) Kraemer



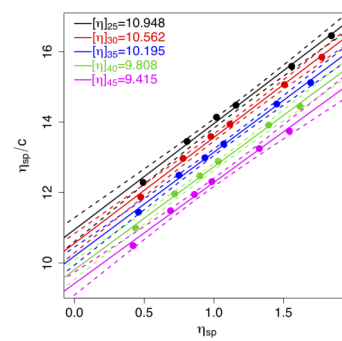
(c) Martin



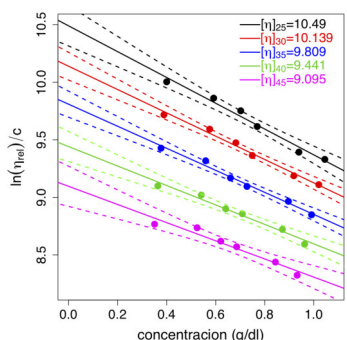
(d) Maron-Reznik



(e) Fuoss



(f) Schulz-Blaschke



(g) Arrhenius-Rother

Figura 121: Determinación de las viscosidades intrínsecas para diferentes métodos a pH14 + 10% de etilenglicol y CMC ultra alta viscosidad.

Tabla 61: Tabla de viscosidades intrínsecas $[\eta]$, constante de cada método k_x y el coeficiente que determina la calidad del modelo lineal R^2 , para la CMC ultra alta viscosidad a pH12 + 10 % de etilenglicol y pH14 + 10 % de etilenglicol.

	Huggins	Kraemer	Martin	Maron	Schulz	Arrhenius	Fuoss
pH12							
$[\eta]_{25}$	14.312	14.536	15.272	14.843	15.979	14.801	15.873
k	0.461	0.112	0.289	0.351	0.204	-0.146	-6.619
R^2	0.9989	0.998	0.994	0.631	0.991	0.990	0.983
$[\eta]_{30}$	13.800	14.091	14.717	14.354	15.371	14.336	15.385
k	0.469	0.113	0.295	0.353	0.210	-0.146	-6.554
R^2	0.999	0.998	0.999	0.916	0.996	0.998	0.993
$[\eta]_{35}$	13.202	13.590	14.098	13.796	14.726	13.793	14.706
k	0.494	0.109	0.309	0.361	0.220	-0.139	-6.544
R^2	0.999	0.997	0.999	0.992	0.998	0.999	0.996
$[\eta]_{40}$	12.693	13.118	13.545	13.286	14.148	13.287	14.085
k	0.512	0.106	0.321	0.368	0.228	-0.133	-6.521
R^2	0.999	0.999	0.999	0.995	0.997	0.999	0.995
$[\eta]_{45}$	12.132	12.618	12.962	12.740	13.531	12.753	13.514
k	0.537	0.102	0.336	0.378	0.239	-0.125	-6.541
R^2	0.999	0.998	0.999	0.989	0.998	0.999	0.996
pH14							
$[\eta]_{25}$	10.022	10.432	10.559	10.469	10.948	10.490	10.870
k	0.564	0.092	0.375	0.400	0.275	-0.107	-6.054
R^2	0.998	0.985	0.997	0.945	0.996	0.979	0.992
$[\eta]_{30}$	9.675	10.092	10.186	10.109	10.562	10.139	10.526
k	0.582	0.087	0.387	0.410	0.284	-0.100	-6.053
R^2	0.999	0.990	0.999	0.978	0.997	0.987	0.994
$[\eta]_{35}$	9.374	9.768	9.845	9.778	10.195	9.809	10.204
k	0.581	0.086	0.391	0.413	0.290	-0.098	-5.969
R^2	0.998	0.989	0.999	0.979	0.997	0.987	0.995
$[\eta]_{40}$	9.038	9.410	9.478	9.410	9.808	9.441	9.804
k	0.592	0.080	0.402	0.423	0.298	-0.090	-5.922
R^2	0.999	0.983	0.998	0.976	0.996	0.976	0.994
$[\eta]_{45}$	8.713	9.070	9.107	9.069	9.415	9.095	9.346
k	0.595	0.078	0.410	0.426	0.305	-0.087	-5.785
R^2	0.999	0.960	0.996	0.955	0.994	0.949	0.989

BIBLIOGRAFÍA

- Allen, M.P., and Tildesley, D.J., (1987), "Computer Simulation of Liquids", First published, Clarendon Press Oxford.
- Angelo, R., (2015), "Lecture Notes on Polymer Physics", Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, Via Bonomea, Trieste (Italy).
- Arrhenius, S.F., (1887), Z. Physik. Chem. 1, 285; Medd. Vetensk. Nobel Institut 3, (1916), 13; Biochem. J., 11, (1917), 112.
- Avendaño, C., Ibarra, N., Quezada, C. M., Medina, J., and Gil-Villegas, A., (2006), "Molecular Thermodynamics of Primitive Models of Complex Fluids", Revista Mexicana de Física S, 52, 85 – 91.
- Barnes, H.A., Hutton, J.F., and Walters, K., (2001), "An introduction to rheology," Sixth impression, Elsevier Science B. V. Amsterdam.
- Boek, E.S., Coveney, P.V., Lekkerkerker, H.N.W., and van der Schoot, P., (1997), 'Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics', Phys. Rev. E, 55, 3124.
- Bohdanecky, M., (1983), "New method for estimating the parameters of the wormlike chain model from the intrinsic viscosity of stiff-chain polymers", Macromolecules, 16, 1483 – 1492.
- Brant, D.A., and Christ, M.D., (1990), "Computer modeling of carbohydrates", Am. Chem. Soc. Symposium Series, 430.
- Brown, W., Henley, D., and Ohman, (1963), "Studies on cellulose derivatives. Part II. The influence of solvent and temperature on the configuration and hydrodynamic behaviour of hydroxyethyl cellulose in dilute solution", J. Makromol.Chem., 64, 49 – 67.
- Budtova, T., and Navard, P., (2015), "Viscosity-temperature dependence and activation energy of cellulose solutions, Special Issue: Cellulose dissolution and regeneration systems and interactions", Nordic Pulp, Paper Research Journal, 30(01), 99 – 104.
- Cifra, P., (2004), "Differences and limits in estimates of persistence length for semi-flexible macromolecules", Polymer, 45, 5995 – 6002.

- Cuetos, A., Ilnytskyi, J.M., and Wilson, M.R., (2002), "Rotational viscosities of Gay-Berne mesogens", *Mol. Phys.*, 100, 3839.
- Daoud, M., and Willians, C.E., (1999), "Soft Matter Physics", Ed. Springer.
- de Gennes, P.G., and Prost, J., (1998), "The Physics of Liquid Crystals", Ed. Oxford Science Publications.
- de Guzmán, J., (1913), "Relación entre la Fluidéz y el Calor de Fusion", *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, 11, 353 – 362.
- Dinic, J., and Sharma, V., (2020), "Flexibility, Extensibility, and Ratio of Kuhn Length to Packing Length Govern the Pinching Dynamics, Coil-Stretch Transition, and Rheology of Polymer Solutions", *Macromolecules*, 53, 4821.
- Doraismamy D., (2002), "The Origins of Rheology: A Short Historical Excursion", *Rheology Bulletin*, 71(1).
- Eremeeva, T.E., et. al., (1998), "SEC of mono-carboxymethyl cellulose (CMC) in a wide range of pH; Mark-Houwink constants", *Carbohydrate Polymers*, 36, 319 – 326.
- Escobar-Vásquez, G., Martínez-Richa, A., and Gil-Villegas, A., (2023), "Molecular thermodynamic model for O-(2-hydroxyethyl) cellulose (HEC) intrinsic viscosity", 388, 122681.
- Eyring, H., (1935), "The Activated Complex in Chemical Reactions", *J. Chem. Phys.*, 3, 107 – 115.
- Eyring, H., (1936), "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates", *J. Chem. Phys.*, 4, 283 – 291.
- Flory, P.J., and Fox, T.G. Jr., (1951), "Treatment of Intrinsic Viscosities," *Journal of the American Chemical Society*, 73, 1904 – 1908.
- Fox, T.G. Jr., and Flory, P.J., (1948), "Viscosity-molecular weight and viscosity-temperature relationships for polystyrene and polyisobutylene", *J. Am. Chem. Soc.*, 70(7), 2384 – 2395.
- Frenkel, D., et. al., (1984), "Phase diagram of a system of hard ellipsoids", *Physical Review Letters*, Vol. 52, No. 4, 287 – 290.
- Frenkel, D., (1987), "Computer simulation of hard-core models for liquid crystals", *Mol. Phys.*, 60, 1.

- Frenkel, D., (1988), "Structure of Hard-core Models for Liquid Crystals", J. Phys. Chem., 92, 3280.
- Frenkel, D., Smit, B., (1996), "Understanding Molecular Simulation", Academic Press, San Diego.
- Fuoss, R.M., and Strauss, U.P., (1948), "Electrostatic Interaction of Polyelectrolytes and Simple Electrolytes", J. Polymer Sci., vol. 3, pp. 602 – 603.
- García Quesada J.C., (2007), "Tema introductorio. Breve descripción, objetivos y evolución de la reología".
- García-Sánchez, E., Williamson, D., and Martínez-Richa, A., (2000), "Effect of molecular geometry on Liquid crystal phase behaviour: isotropic-nematic transition", Molecular Physics, 98, 3, 179 – 192.
- García-Sánchez, E., Martínez-Richa, A., Villegas-Gasca, J.A., Mendoza-Huizar, L.H., and Gil-Villegas, A., "Predicting the phase diagram of a liquid crystal using the convex peg model and the semiempirical PM₃ method"(2002) J. Phys. Chem. A, 106, 10342 – 10349.
- Garriga, A., (2002), "Reología de espesantes celulósicos," Tesis doctoral de la facultat de química, Universidad de Barcelona.
- Ghulam, M., (2012), "Ethylcellulose Microparticles: a Review", Acta Poloniae Pharmaceutica, Vol. 69 No. 1 pp. 11 – 22.
- González Ruelas, C., (1981), "Ingeniería de Polímeros", Tesis, en Ingeniería química por la Universidad de Sonora.
- Gutiérrez, G., (2001), "Elementos de simulación computacional", Notas de clase, Depto. Física, Usach.
- Hamley, I.W., (2000), "Introduction to Soft Matter". Ed. John Wiley and Sons.
- Harding, S.E., (1995), "On the hydrodynamic analysis of macromolecular conformation", Biophysical Chemistry, 55, 69 – 93.
- Heine, S., Kratky, O., and Porod, G., (1961), "Eine verfeinerte theorie der röntgenkleinwinkelstreuung des verknuelten fadenmoleküls und ihre anwendung auf cellulosenitrat in lösung", Makromol. Chem., 44, 682 – 726.
- Heinze, T., (2015), "Cellulose: Structure and Properties", Adv. Polym. Sci., Springer International Publishing Switzerland.

- Hoffmann, V.M., (1957), "Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen unverzweigter und verzweigter Fadenmoleküle." 1. Mitteilung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen unverzweigter Fadenmoleküle. *Makromol. Chem.*, 24, 1, 222 – 244.
- Houwink, R., (1940), "Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten polymerisationsgraden bei hochpolymeren," *J. Prakt. Chem.*, 155, 241.
- Huggin, M.L., (1942), "The Viscosity of Dilute Solutions of Long-chain Molecules. IV. Dependence on Concentration", *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716.
- Ilnytskyi, J.M., and Wilson, M.R., (2001), "Molecular models in computer simulation of liquid crystals", *J. Mol. Liq.*, 92, 21.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., and Bohn, A., (2005), "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3358 – 3393.
- Kraemer, E.O., (1938), "Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivatives", *Ind. Eng. Che.*, 30, 1200 – 1203.
- Kuhn, W., and Kuhn, H., (1945), "Die Abhngigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle bei hochverdünnten Suspensionen und Lösungen", *Helv. Chim. Acta*, 28, 97 – 127.
- Kurata, M., and Tsunashima, Y., (1989), "Polymer Handbook", edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, (3rd Edition, John Wiley and Sons: New York).
- Leach, A.R., (1996), "Molecular Modelling", Ed. Prentice Hall.
- Lebwohl, P.A., and Lasher, G., (1972), "Nematic-Liquid-Crystal Order—A Monte Carlo Calculation", *Phys. Rev. A*, 6, 426.
- León Fernández. V., (2013), "Obtención y caracterización de la celulosa hidrofóbicamente modificada", *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 47, núm. 1, pp. 51 – 56.
- Majewicz, T.G., Erazo-Majewicz, P.E., and Podlas, T.J., (2005), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2nd. edition, Wiley: New York, Vol. 3, pp. 226 – 269.
- Mark, H. (1938). "in *Der feste Körper*", (ed. Sängner, R.), 65 – 104 (Hirzel, Leipzig).
- Maron, S.H., and Reznik, R.B., (1969), "A new method for determination of intrinsic viscosity", *J. of polymer science*, 7, 309 – 324.

- Marques-Marinho, F.D., and Vianna-Soares, C.D., (2013) "Cellulose and its derivatives use in the pharmaceutical compounding practice", *Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, Chapter 8, pp. 141 – 162.
- Martin, A.F., (1942), "Viscosity and particle shape in colloid solutions" , Abstr. 103rd Am Chem. Soc. Meeting, p. 1-c ACS.
- Martínez-Richa, A., (1998), "Variation of intrinsic viscosity in the hydrolysis of hydroxyethylcellulose and its relationship to resistance to enzymatic degradation", *Polymer*, 39, 3115 – 3118.
- Martínez-Richa, A., (2012), "Determination of molecular size of O-(2-hydroxyethyl)cellulose (HEC) and its relationship to the mechanism of enzymatic hydrolysis by cellulases", *Carbohydrate Polymers*, 87, 2129 – 2136.
- Martínez-Richa, A., (2012), "Variation of intrinsic viscosity in the hydrolysis of hydroxyethylcellulose, and its relationship with resistance to enzymatic degradation", *Polymer*, 39, 3115 – 3118.
- Martínez-Richa, A., (2012), "Variation of intrinsic viscosity in the hydrolysis of hydroxyethylcellulose, and its relationship with resistance to enzymatic degradation", *Polymer*, 39, 3115 – 3118.
- Marwah R., et. al., (2020), "Bio-Based Polymer Electrolytes for Electrochemical-Devices: Insight into the Ionic Conductivity Performance", *Materials*, 13, 838.
- McBride, C., and Vega. C., (2002), "A Monte Carlo study of the influence of molecular flexibility on the phase diagram of a fused hard sphere model", *J. Chem. Phys.*, 117, 10370.
- McGrother, S.C., Williamson, D.C., and Jackson, G., (1996), "A reexamination of the phase diagram of hard spherocylinders", *J. Chem. Phys.*, 104, 6755.
- McGrother, S.C., Gil-Villegas, A., and Jackson, G., (1998), "The effect of dipolar interactions on the liquid crystalline phase transitions of hard spherocylinders with central longitudinal dipoles", *Mol. Phys.*, 95, 657 – 673.
- Metropolis, N., et. al, (1953), "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", *The Journal of Chemical Physics*, 21, 1087 – 1092.
- Mianehrow, H., M.H.M. Moghadam, M.H.M., Sharif, F., Mazinani, S., (2015), "Graphene-oxide stabilization in electrolyte solutions using hydroxyethyl cellulose for drug delivery application", *Int. J. Pharm.* 30, 276 – 282.
- Mourey. T., Le. K., Bryan. T., Zheng. S., and Bennet. G., (2005). "Determining persistence length by size-exclusion chromatography", *Polymer*, 46, 9033 – 9042.

- Murakami, H., Norisuye, T., and Fujita, H., (1980), "Dimensional and Hydrodynamic Properties of Poly(hexyl isocyanate) in Hexane", *Macromolecules*, 13, 345 – 352.
- Notley, S.M., Petterson, B., and Wågberg, L., (2004), "Direct measurement of attractive van der Waals' forces between regenerated cellulose surfaces in an aqueous environment", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13930.
- Onsager, L., (1932), "Viscosity and particle shape in colloid solutions", *Phys. Rev.*, 40, 1028.
- Onsager, L., (1949), "The effects of shape on the interaction of colloidal particles", *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51, 627.
- Recillas, S., Escobar-Vásquez, G., Castaño, V.M., and Martinez-Richa, A., (2025), "A Solid-State Carbon-13 CP-MAS NMR Analysis of Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt (CMC) Derived From Cotton and Other Sources", *Magnetic Resonance in Chemistry*, 63, 7, 428 – 433.
- Simha, R., (1940), "The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions", *J. Phys. Chem.*, 44, 25 – 34.
- Schulz, V.G.V., and Blaschke, F., (1941), "Eine Gleichung zur Berechnung der Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen", *Journal für praktische Chemie N. F. Band*, 158, 130 – 135.
- Staudinger, H., (1932), "Die hochmolekularen organischen Verbindungen," *Kautschuk and Cellulose*, Pp.540. Berlin: J. Springer.
- Staudinger, H., (1932) "Chemistry of the Textiles Industry", Pp.540. Berlin: J. Springer.
- Steffe, J.F., (1992), "Rheological methods in food process engineering," Second Edition, East Lansing, MI USA.
- Sun, S.F., (2004), "Physical Chemistry of Macromolecules: Basic principles and issues", 2nd Edition, Wiley: New York.
- Tapia Villanueva, C., and Sapag-Hagar, J., (1995), "Metilcelulosa: sus Aplicaciones Farmacéuticas", *Acta Farm. Bonaerense*, 14(1) : 41 – 7.
- Teraoka, I., (2002), "Polymer solutions: An introduction to physical properties", Wiley: New York.

- Tobias, D.J., Tu, K., and Klein, M.L., (1997), "Atomic-scale molecular dynamics simulations of lipid membranes", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2, 15.
- Torres Agudo, J.J., (2009), "Apuntes del Department of Electromagnetism and Matter's Physics", University of Granada.
- Tümmler, B., Maass, G., Weber, E., Wehner, W., and Vögtle, F., (1977), "Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands, and their alkali metal ion complexes: synthesis, complex stability, and kinetics", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4683 – 4690.
- van Duijneveldt, J.S., Gil-Villegas, A., Jackson, G., and Allen, M.P., (2000), *J. Chem. Phys.*, 112, 9092.
- van Krevelen, D.W., and Nijenhuis, K.T., (2009), "Properties of Polymers", Fourth edition, Elsevier: Oxford.
- Vieillard-Baron, J., (1974), "The equation of state of a system of hard spherocylinders", *Molecular Physics*, Vol. 28, No. 3, 809 – 818.
- Viveros-Méndez, P.X., Gil-Villegas, A., and Aranda-Espinoza, S., (2014), "Monte Carlo computer simulation of sedimentation of charged hard spherocylinders", *J. Chem. Phys.*, 141, 044905.
- Enciclopedia libre Wikipedia.
- Williamson, D.C., del Río, F., (1998), "The isotropic–nematic phase transition in a fluid of square well spherocylinders", *J. Chem. Phys.*, 109, 4675.
- Williamson, D.C., and Guevara, Y., (1999), "Deviation from Corresponding States for a Fluid of Square Well Spherocylinders", *J. Phys. Chem.*, B103, 7522 – 7530.
- Yamamoto, S., and Matsuoka, T., (1994), "Viscosity of dilute suspensions of rodlike particles: A numerical simulation method", *J. Chem. Phys.*, 100, 3317.
- Zannoni, C., (2001), "Molecular design and computer simulations of novel mesophases", *J. Mater. Chem.*, 11, 2637.
- Zannoni, C., (2022), "Liquid Crystals and their Computer Simulations", Cambridge University Press.