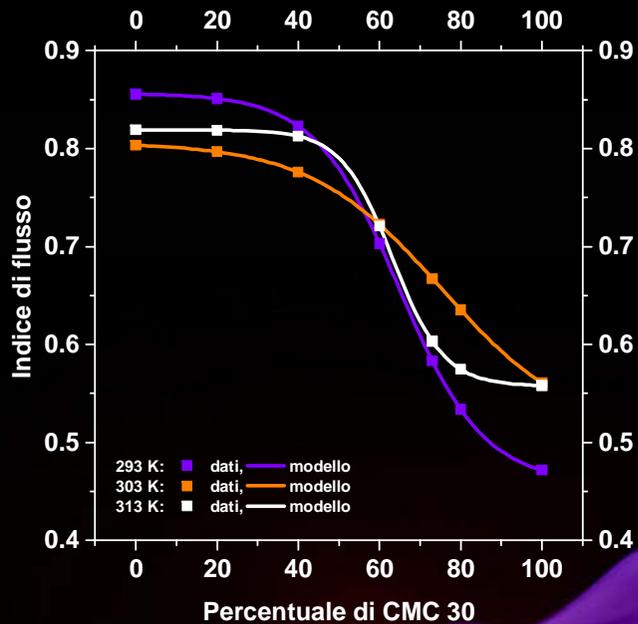


# Effetto della temperatura e della concentrazione sulla viscosità di soluzioni di carbossi-metil-cellulosa

Effetto della temperatura e della concentrazione sulla viscosità di soluzioni di carbossi-metil-cellulosa



Rachele Ansanelli



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**Facoltà di Ingegneria**  
**Dipartimento di Ingegneria Industriale**  
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

**Effetto della temperatura  
e della concentrazione sulla viscosità  
di soluzioni di carbossi-metil-cellulosa**

Tesi in  
**Principi di Ingegneria Chimica**

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Correlatrice:

Ing. Sara Cascone

Candidata:

Rachele Ansanelli

matricola 0612200562

**Anno Accademico 2015/2016**



*For science*

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman

La data prevista per la discussione della tesi è il 12/05/2016

Fisciano,07/05/2016

# Sommario

<b>Sommario .....</b>	<b>I</b>
<b>Indice delle figure .....</b>	<b>III</b>
<b>Indice delle tabelle .....</b>	<b>V</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>VII</b>
<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Biocompatibilità e polimeri biocompatibili _____	2
1.2 Stato dell'arte _____	3
1.2.1 Campo di applicazione dei polimeri biocompatibili	3
1.2.1 Campo di applicazione della CMC	7
1.3 Viscosità di soluzioni polimeriche _____	9
1.3.1 Fluidi a comportamento newtoniano	11
1.3.2 Fluidi a legge di potenza e comportamento non newtoniano dei fluidi polimerici	12
1.4 Viscosimetri _____	15
1.4.1 Viscosimetro di Couette	17
1.5 Obiettivi del lavoro di tesi _____	21
<b>Materiali e metodi .....</b>	<b>23</b>
2.1 Materiali _____	24
2.1.1 Carbossi-metil-cellulosa (CMC)	24
2.1.2 Glicole propilenico	28

---

2.2 Apparecchiature	29
2.2.1 Viscosimetro da banco (Brookfield LVDV E)	29
2.3 Metodi	31
2.3.1 Metodo di preparazione delle soluzioni	31
2.3.2 Misura della viscosità	32
2.3.3 Scelta della punta migliore	35
2.3.4 Calcolo della viscosità reale	36
<b>Risultati e discussione</b>	<b>41</b>
3.1 Tempi di preparazione delle soluzioni	42
3.2 Soluzioni acquose di CMC	43
3.2.1 CMC 1000	44
3.2.2 CMC 100	47
3.2.3 CMC 30	51
3.3 Miscele di CMC 30 e CMC 1000 in soluzione acquosa	55
3.3.1 Andamento della viscosità in funzione della percentuale di CMC 30	56
3.3.2 Andamento della viscosità in funzione della temperatura	57
3.4 Modellazione della viscosità delle soluzioni di CMC 30-1000	59
3.4.1 Dipendenza della consistenza dalla temperatura e dalla percentuale di CMC 30	59
3.5 Discussione	65
<b>Conclusioni</b>	<b>69</b>
4.1 Conclusioni	70
<b>Bibliografia</b>	<b>73</b>

---

## Indice delle figure

Figura 1. (a) protesi ortopedica; (b) protesi per mastoplastica .....	4
Figura 2. Schema del processo di diffusione per una compressa a rilascio prolungato.....	5
Figura 3. Film in materiale biopolimerico .....	6
Figura 4. Fasi cicliche della formazione dei granuli [8].....	6
Figura 5. Comportamento fino al collasso di bolle durante il fenomeno della cavitazione sotto l'azione di onde sonore [17].....	9
Figura 6. Profilo di velocità e profilo degli sforzi per un film cadente [19].....	10
Figura 7. Diagramma reologico per alcuni fluidi newtoniani.....	12
Figura 8. Curve di flusso per fluidi newtoniani e non newtoniani.....	13
Figura 9. Fenomeno del die swelling.....	14
Figura 10. Fenomeno del rilassamento molecolare .....	14
Figura 11. Diagramma $\text{Log } \eta - \text{Log } \dot{\gamma}$ .....	15
Figura 12. Viscosimetro capillare.....	16
Figura 13. Viscosimetro rotazionale.....	16
Figura 14. Sezione frontale del viscosimetro di Couette [19] .....	17
Figura 15. Sezione anulare del viscosimetro di Couette [19].....	18
Figura 16. (a) Polvere di carbossi-metil-cellulosa; (b) Struttura della CMC.....	24
Figura 17. Schema di carbossimetilazione della cellulosa .....	25
Figura 18. Struttura chimica del glicole propilenico .....	28
Figura 19. (a) Schema del viscosimetro Brookfield [23]; (b) Brookfield DV-E Viscometer .....	29
Figura 20. Parametri utilizzati per il calcolo di viscosità .....	33
Figura 21. Esempio: misura di viscosità della CMC 100 a 22°C e al 3% effettuata con la Punta 63 .....	34

---

---

Figura 22. Scelta della punta per la CMC 100 al 3%.....	35
Figura 23. Esempio di diagramma logaritmico per il calcolo di n e K .....	39
Figura 24. Scelta dei valori sperimentali per il calcolo della viscosità reale della soluzione di CMC 1000 al 2% e a 23°C .....	40
Figura 25. Confronto tra soluzione con glycol e senza glycol della miscela di CMC 30-1000 al 73% di CMC 30 .....	43
Figura 26. Diagramma logaritmico per il calcolo di indice di flusso e consistenza della soluzione di CMC 1000 al 3% e a 22°C .....	44
Figura 27. Confronto tra viscosità apparente e reale per la CMC 1000 al 3% e a 22°C.....	45
Figura 28. Effetto della concentrazione sulla viscosità della CMC 1000 .....	46
Figura 29. Effetto della temperatura sulla viscosità della CMC 1000 .....	47
Figura 30. Grafico logaritmico per il calcolo di n e K della CMC 100 al 3% a 22°C.....	48
Figura 31. Confronto tra viscosità reale ed apparente per la CMC 100 a 22°C e al 3%.....	49
Figura 32. Effetto della concentrazione sulla viscosità della CMC 100 .....	50
Figura 33. Effetto della temperatura sulla viscosità della CMC 100. ....	51
Figura 34. Grafico logaritmico per il calcolo di n e K per la CMC 30 a 20°C ed al 3%.....	52
Figura 35. Confronto tra viscosità reale ed apparente per la CMC 30 a 20°C.....	53
Figura 36. Confronto tra le concentrazioni per la CMC 30 a 20°C .....	54
Figura 37. Effetto della temperatura sulla soluzione di CMC 30 al 3% .....	54
Figura 38. Grafico logaritmico per il calcolo di indice di flusso e consistenza per la miscela CMC 30-1000 al 20% di CMC 30 .....	55
Figura 39. Confronto tra viscosità reale ed apparente per la miscela CMC 30-1000 al 20% di CMC 30 .....	56
Figura 40. Confronto percentuale di CMC 30 a 20°C .....	57
Figura 41. Confronto a varie temperature per la miscela di CMC 30-1000.....	58
Figura 42. Andamento della consistenza in funzione della temperatura per miscele di CMC 30-1000.....	59
Figura 43. Diagramma consistenza-percentuale di CMC 30, parametrico con la temperatura .....	62
Figura 44. Andamento dell'indice di flusso in funzione della percentuale di CMC 30 .....	63
Figura 45. Andamento dell'indice di flusso in funzione della temperatura.....	64

---

---

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Scheda tecnica CMC 1000 .....	26
Tabella 2. Scheda tecnica CMC 100 .....	27
Tabella 3. Scheda tecnica CMC 30 .....	28
Tabella 4. Differenza tra le varie punte del viscosimetro .....	30
Tabella 5. Parametri della sigmoide di Boltzmann.....	64
Tabella 6. Parametri della CMC 1000 a varie concentrazioni e temperature .....	65
Tabella 7. Parametri della CMC 100 a varie concentrazioni e temperature .....	65
Tabella 8. Parametri della CMC 30 a varie concentrazioni e temperature .....	66
Tabella 9. Parametri della miscela di CMC 30-1000 al variare di percentuale e temperatura .....	67

---



## Abstract

In this thesis work the use of carboxy-methyl-cellulose was investigated, which is a biopolymer widely used in various fields. Since the CMC is particularly used as an alimentary additive, as hydrogel in pharmaceuticals, and as wetting phase in different processes, it was decided to analyze the viscosity of three different types of biopolymer powders in aqueous solution. In particular, the behavior of the viscosity was analyzed varying two parameters: the temperature and the solution concentration, in order to evaluate their effect on viscosity.

These analysis were performed on various aqueous solution of carboxy-methyl-cellulose (CMC 30, CMC 100, CMC 1000) using a Brookfield viscometer, an instrument which records, varying rpm, the viscosity values and percentage error. The viscometer measures the apparent viscosity, thus, fluids are always considered as Newtonian fluids. The experimental data were used as a starting basis for the real viscosity calculation, obtaining for each solution at a different concentration and temperature, the values of consistency and flow index, essential for the calculus of the power law's viscosity fluids.

Once the real viscosity was calculated, the results were compared with each other, in order to assess the overall effects of temperature and concentration. It was noticed that as the temperature increases, viscosity values decrease, whereas they grow with the increase of polymeric solution's concentration. Concerning the behavior of the flow index and consistency, it was noticed that, for pure CMC's powder's solution, consistency decreases when the temperature

increases and it grows when the concentration increases. Flow index, instead, decreases when temperature and concentration increase.

In addition of pure solution of the three CMC powders, solutions containing a mixture of two types of carboxy-methyl-cellulose: the CMC 30 and the CMC 1000, were performed and studied. The solutions were made keeping a total concentration of 3% in weight and varying the polymer percentage, analyzing the behavior in function of the percentage of CMC 30 in mixture and of the temperature.

Once evaluated the trend of flow index and consistency for each mixing at three temperatures, a model which describes the behavior of these parameters, was built.

The dependence on the temperature of the consistency is an Arrhenius' type law and a decreasing exponential type for percentage of CMC 30 in mixture. Taking into account both the temperature and composition effects, it was possible to implement a model to describe the viscosity behavior.

The trend of flow index in function of percentage of CMC 30 in mixture resulted a Boltzmann's sigmoid type. Instead, it was not possible to identify a unique trend for the temperature dependence.

As future aims, an analysis of the flow index behavior with temperature could be possible, so further testing will be necessary in order to obtain a more comprehensive predictive model. When the values of consistency and flow index will be available for all temperatures and all compositions, it can be chosen the most appropriate value of real viscosity of the CMC 30 and 1000 mixtures that can be used in various types of processes that requiring the application of this biopolymer.

---



## Bibliografia

1. Tian, H., et al., *Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application*. Progress in Polymer Science, 2012. **37**(2): p. 237-280.
2. Bove, I., *Co-polimeri random di PLA e PCL per il rilascio di farmaci: studio di fenomeni di cessione*. 2013.
3. Charlier, N., N. Beghein, and B. Gallez, *Development and evaluation of biocompatible inks for the local measurement of oxygen using in vivo EPR*. NMR in Biomedicine, 2004. **17**(5): p. 303-310.
4. Swarbrick, J. and J.C. Boylan, *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology: Volume 20-Supplement 3*. 2000: CRC Press.
5. Seliktar, D., *Designing cell-compatible hydrogels for biomedical applications*. Science, 2012. **336**(6085): p. 1124-1128.
6. Hamidi, M., A. Azadi, and P. Rafiei, *Hydrogel nanoparticles in drug delivery*. Advanced drug delivery reviews, 2008. **60**(15): p. 1638-1649.
7. Amsden, B., *Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models*. Macromolecules, 1998. **31**(23): p. 8382-8395.
8. Roy, N., et al., *Biodegradation of PVP–CMC hydrogel film: A useful food packaging material*. Carbohydrate polymers, 2012. **89**(2): p. 346-353.
9. <http://gruppotpp.unisa.it/granulazione-ad-umido-importanza-e-mechanismi-di-formazione-dei-granulati/>.
10. Grims, R.H., B. Kränke, and W. Aberer, *Pitfalls in drug allergy skin testing: false–positive reactions due to (hidden) additives*. Contact dermatitis, 2006. **54**(5): p. 290-294.

11. Fei, B., et al., *Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **78**(2): p. 278-283.
12. Barbucci, R., A. Magnani, and M. Consumi, *Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to crosslinking, pH, and charge density*. Macromolecules, 2000. **33**(20): p. 7475-7480.
13. Szczygielski, K., et al., *Use of CMC foam sinus dressing in FESS*. European Archives of Oto-Rhino-Laryngology, 2010. **267**(4): p. 537-540.
14. <http://www.ersa.fvg.it/informativa/rubrica-radiofonica-vita-nei-campi/note-tecnice-ersa-2009/10-5-09-la-carbossimetilcellulosa-o-cmc-in-enologia>.
15. Bowyer, P., et al., *CMC: a new potassium bitartrate stabilisation tool*. alcohol, 2010. **11**(11.8): p. 11.8.
16. Christensen, C.M., *Effects of solution viscosity on perceived saltiness and sweetness*. Perception & Psychophysics, 1980. **28**(4): p. 347-353.
17. Jazi, A.M., H. Rahimzadeh, and K. Sadeqi, *Detecting incipient cavitation by assessing low frequency acceleration and analysis of CMC*. Ultrasonics, 2012. **52**(6): p. 753-759.
18. Hartnett, J. and Y. Cho, *Non-Newtonian Fluids*. Handbook of Heat Transfer, 3rd ed., W. Rohsenow, J. Hartnett, and Y. Cho, eds., McGraw-Hill, New York, 1998: p. 10.1-10.53.
19. RB Bird, W.S.-J.S., *Transport phenomena*. 1960.
20. Heinze, T. and K. Pfeiffer, *Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999. **266**(1): p. 37-45.
21. <http://www.dow.com/>.
22. Cauvel, A. and G. Lebevre, *Petrochemical processes. Volume I: Synthesis gas derivatives and major hydrocarbons*. 1989, Editions Technip, Paris.
23. Brookfield Engineering Labs., Inc, *BROOKFIELD DIGITAL VISCOMETER MODEL DV-E*.
24. Incorporated, H., *AQUALON® Sodium Carboxymethylcellulose - Physical and Chemical Properties*. 1999.
25. Brookfield Engineering Labs., Inc, *More solution to sticky problems*.

## Ringraziamenti

Mi sembra così riduttivo dedicare solamente un paio di righe ad ogni persona che ha fatto parte della mia vita e in particolare della mia vita universitaria, ma a quanto pare è una "convenzione sociale non opzionale" (cit.) quindi, eccoci qua.

Innanzitutto, caro lettore, se sei finito in questa sezione, vuol dire che probabilmente meriti i miei ringraziamenti; quindi, GRAZIE!

Grazie a mia madre, sei sempre stata per me più un'amica e una sorella, mi hai sempre capita e hai sempre fatto in modo che potessi dirti tutto. Grazie a mio padre, da sempre mio modello e mio pilastro. Non sarei arrivata a questo punto se non avessi una figura forte e solida come la sua. Se da grande somiglierò solamente un poco ad uno di voi due, sarò una persona fortunata. Ah, ovviamente ringrazio anche mio fratello, per tutto quello che condividiamo e per i rari, ma intensi, momenti d'affetto.

Grazie a tutto il Gruppo TPP ed in particolare al gruppo del Lab T5a. Grazie prof. Lamberti per avermi insegnato più di quanto avrei immaginato di poter apprendere da un professore universitario. Grazie per tutti i caffè ed i pranzi condivisi, per tutte le piacevolissime chiacchierate e per tutto l'entusiasmo che riesce a mettere in ogni cosa che fa.

Grazie Sara, di tutto, di avermi seguita e di avermi spronata a fare sempre meglio il mio lavoro. E grazie anche per tutti gli yogurtini delle 11.00. P.S. lo so che non è vero che non ci sopporti :)

Grazie Pietro, Diego e Pierfrancesco, per aver reso questa esperienza in laboratorio divertente e piacevole; grazie a tutte le persone che ho incontrato in quest'esperienza, dalle prime, come Ela, senza la quale non sarei sopravvissuta i primi giorni, alle ultime, come Lidia. (Llidia?!) Ho scoperto in te una persona bellissima, sei sempre così buona e disponibile e anche abbastanza "scaricatrice di porto" (cit.) come me; quest'estate Londra la conquistiamo!

Grazie a tutte le persone che hanno condiviso tutta l'esperienza universitaria, tra corsi, esami e studio matto e disperatissimo in aula studio: grazie Martina e Teta (per tuuuutte le chiacchiere, le pause, le risate a lezione e la carica che ci siamo sempre date a vicenda; grazie Katia (in particolare per quest'ultima tostissima reattoriana esperienza), Raffa (t'è piaciut a sta in Paradiso, eh?); grazie Ilaria e

Chiara (per tutto l'esaurimento che ci siamo trasmesse a vicenda, per tutti i millemila caffè, per tutte le parole che ci siamo scambiate).

Grazie Demi, per tutti i momenti passati insieme, per tutte le tue follie, per tutte le volte in cui ti odio perché pensi solo a te stesso, ma in realtà non riesco ad odiarti.

Grazie Maddalena, perché ogni volta che ci vediamo, anche dopo mesi, sembra non sia passato nemmeno un giorno. E sembra che il tempo non sia mai passato dall'ultimo anno di liceo, in cui praticamente convivevamo (eppure sono passati 5 anni, ci pensi?).

Grazie Andrea, per farmi sentire un po' più "teen" quando sto con te. Grazie per tutte le serate, tutte le birre e tutte le cretinate che siamo mai riusciti a dire e che mai diremo d'ora in avanti.

E basta, mi pare di aver nominato tutti...

Non scherziamo, credevate che mi fossi dimenticata di voi? Grazie Marie e Serena. Grazie per aver condiviso TUTTO con me, per tutti i momenti, dal più banale al più importante. Grazie perché senza di voi non sarebbe vita, e perché ovunque la vita ci porterà ad andare, so che ci saremo sempre l'una per l'altra.

Ah, e come non ringraziare il signor Peroni, per aver inventato la mia sostanza liquida preferita e il chioschetto di Fisciano, perché tutti i momenti di svago li ho trascorsi lì, nelle fresche serate estive e nelle piovose e gelide serate invernali. Io, gli amici di sempre, la birra...

