

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES**

***“REOMETRÍA Y VELOCIMETRÍA DE UNA
SOLUCIÓN MICELAR DILATANTE”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A:

LIC. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ



Director de Tesis: Dr. José Pérez González

México, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A

mis padres:

Felipe Marín Benítez y

Luisa Casimira Santibáñez Castillo

Agradecimientos

Agradezco al Dr. José Pérez González la dirección de este trabajo, así como su gran paciencia y apoyo para la realización del mismo. Este trabajo no hubiese sido posible sin su acertada y valiosa guía.

A la Dra. Lourdes Angélica Vega Acosta Montalban por la oportunidad de participar en esta investigación y por las valiosas discusiones que llevaron al enriquecimiento de este trabajo. De igual forma agradezco su apoyo, motivación y consejos.

Al Dr. José Pérez González y a la Dra. Lourdes Angélica Vega Acosta Montalban por el gran afecto y apoyo recibidos en todo momento.

A mi amigo Francisco Rodríguez González su invaluable ayuda en el desarrollo de los experimentos de velocimetría, pero sobre todo por ser un gran apoyo a lo largo de estos dos años.

A la Ing. Teresita de Jesús Guadarrama Medina por el tiempo que empleó en el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Roberto Zenit Camacho por aceptar formar parte de mi comité tutorial y por sus comentarios que ayudaron a fortalecer este trabajo. Así como al Dr. Enrique Geffroy Aguilar por su apoyo y consejos recibidos durante el desarrollo de la maestría.

A la Dra. Guadalupe Huelsz Lesbros y al Centro de Investigación en Energía de la UNAM por las facilidades otorgadas para llevar a cabo los experimentos de velocimetría por imágenes de partículas.

A todos los integrantes del laboratorio de Reología de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, por brindarme su amistad y apoyo durante mi estancia en ese lugar.

A los miembros del Jurado, Dr. Octavio Manero Brito, Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos, Dr. José Pérez González, Dr. Enrique Geffroy Aguilar y Dra. Guadalupe Huelsz Lesbros, por su amable disposición en la revisión de este proyecto, por sus atinados comentarios y por sus apreciables consejos y sugerencias.

Al personal del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Lic. Lilia García Vázquez y Griselda Pablo Trinidad y al personal de la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales, Sra. Sara Jiménez y Sra. Silvia Escandón Campos por las facilidades otorgadas durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la Universidad Nacional Autónoma de México (DGEP-UNAM) por las becas otorgadas para realizar mis estudios de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México el beneficio de continuar con mi educación profesional.

Este trabajo se realizó como parte del proyecto “*Reometría y Velocimetría de soluciones micelares*” apoyado por la Coordinación General de Posgrado e Investigación (CGEPI) del IPN (Reg. 20050169).

Resumen

Las soluciones micelares se han utilizado como fluidos modelos para el estudio de inestabilidades de flujo como: flujo repentino, transformaciones de fase, flujo en bandas y espesamiento inducido por corte, el cual resulta de la formación de estructuras inducidas por el campo de flujo (EIC). En esta tesis se realizó un estudio acerca del espesamiento inducido por corte en soluciones de tensoactivos que forman micelas cilíndricas o tipo gusano. La investigación fue llevada a cabo con una solución micelar equimolar 40 mM/l de cloruro de cetilpiridinio (CPyCl) y salicilato de sodio (NaSal) en agua tridestilada mediante una combinación de reometría y velocimetría por imágenes de partículas (VIP). La utilización de la técnica de VIP permite determinar la cinemática del flujo de este tipo de soluciones y relacionarla con la dinámica de las EIC. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 27.5 °C, la cual es mayor que el punto de Krafft del sistema. Se emplearon los reómetros de cilindros concéntricos, paletas y de capilar para obtener la curva de flujo, este último con el fin de poder extender el intervalo de esfuerzos de corte alcanzado por los reómetros rotacionales.

La curva de flujo obtenida exhibió cinco regímenes de flujo. Primero, a muy bajos valores de la rapidez de corte, se observó un comportamiento newtoniano seguido de uno adelgazante. Luego, la solución presentó un fuerte adelgazamiento inducido por corte debido a una gran orientación de las micelas en la dirección de flujo. Lo anterior es consistente con un flujo en bandas, el cual sirve como el precursor de las EIC y del espesamiento inducido por corte. Los perfiles de velocidad obtenidos en el reómetro de capilar en esta región de flujo muestran una zona cerca de la pared del capilar donde el gradiente de velocidad es menor que en el seno del fluido, lo cual es congruente con la formación de las EIC. En el cuarto régimen de flujo, correspondiente a uno dilatante, se observaron variaciones en la rapidez de deformación, las cuales se relacionan con una dinámica de formación y destrucción de las EIC. En el quinto régimen de flujo, el cual inicia después de un salto en la rapidez de deformación, no se registraron variaciones en la rapidez de corte aparente y el comportamiento de la solución siguió siendo dilatante. Los perfiles de velocidad obtenidos en los regímenes de flujo IV y V no fueron

simétricos y tuvieron variaciones espaciales y temporales. Además, se observó una adherencia y deslizamiento en la pared del reómetro, sugiriendo que la dinámica de formación y destrucción de las EIC es dominada por un mecanismo de adherencia y deslizamiento. De los perfiles de velocidad fue también posible distinguir discontinuidades en la velocidad en el seno de la solución, las cuales contribuyen a la dinámica de formación y destrucción de las EIC. Esto último fue consistente con oscilaciones en la velocidad angular observadas con el reómetro de paletas, en el cual se suprime el deslizamiento. Se propone que esta nueva dinámica interna de rompimiento y recombinación de las EIC es caótica, como han reportado diferentes autores. Por otra parte, se encontró que cuando se incrementa el tiempo de residencia se favorece el crecimiento de las EIC y un mayor efecto del espesamiento inducido por corte. Finalmente, de los perfiles de velocidad se reconstruyó la curva de flujo verdadera, encontrándose que los modelos teóricos existentes en la actualidad sólo describen parcialmente el comportamiento reológico de esta solución.

Abstract

The micellar solutions have been used as model fluids to study flow instabilities like spurt, phase transitions, shear banding and, shear thickening resulting from the formation of the shear induced structures (SIS). An investigation on the shear thickening of wormlike micellar solutions was performed in this thesis. The research was carried out with an equimolar 40 mM/l aqueous micellar solution of cetylpyridinium chloride and sodium salycillate by using a combined method of rheometry and particle image velocimetry (PIV). The PIV technique permits the description of the flow kinematics to relate it with the dynamics of the SIS. The experiments were performed at a temperature of 27.5 °C, which is higher than the Krafft point for this solution. Couette, vane-bob and capillary rheometers were used to obtain the flow curve for this micellar system, the last one was used in order to extend the shear stress range allowed by the rotational rheometers.

The obtained flow curve exhibited five regimes. At very low shear rates a Newtonian behavior was observed, followed by a shear thinning one in the second regime. In the third, the solution showed a pronounced shear thinning due to a strong orientation of the micelles in the flow direction, which is consistent with a shear banding that served as precursor of the SIS and shear thickening. The velocity profiles in this flow regime for the capillary rheometer showed a region close to the capillary wall where the velocity gradient is decreased as compared to that in the bulk, which is consistent with the formation of the SIS. In the fourth regime, where shear thickening was observed, oscillations of the shear rate were recorded, which were related with a dynamics of creation and breakage of the SIS. In the last flow regime that started after one spurt flow, variations in the apparent shear rate were not longer registered and the flow behavior remained shear thickening. The velocity profiles obtained in the flow regimes IV and V were asymmetric with spatial and temporal variations, and showed stick-slip at the capillary wall suggesting that the dynamics of creation and destruction of SIS is dominated by these mechanisms. Besides, not only failures at the wall were observed from the velocity profiles, but also in the bulk of the fluid, which suggests an extra

contribution to the SIS dynamics due to the shear stress. This last contribution to the SIS dynamics was consistent with oscillations in the angular velocity observed with the vane rheometer, which suppresses slip. This dynamics is probably chaotic as have recently reported some authors. On the other hand, increasing the residence time of the fluid in the flow system promotes the growth of SIS and a stronger shear thickening. Finally, the true flow curve was reconstructed from the velocity profiles, which only partially fits into the scheme of existing theoretical models for shear thickening solutions.

Índice

	<i>Página</i>
<i>Resumen</i>	i
<i>Abstract</i>	iii
<i>Capítulo 1. Introducción</i>	1
<i>Capítulo 2. Antecedentes</i>	5
2.1 <i>Soluciones de tensoativos</i>	5
2.1.1 <i>Características generales</i>	5
2.2 <i>Sistemas de micelas cilíndricas</i>	9
2.3 <i>Comportamiento en flujo</i>	10
2.3.1 <i>Flujo en bandas</i>	12
<i>Capítulo 3. Teoría</i>	17
3.1 <i>Tensor de esfuerzos</i>	17
3.2 <i>Tensor rapidez de deformación</i>	19
3.3 <i>Flujo de corte simple</i>	19
3.4 <i>Ecuaciones constitutivas</i>	20
3.5 <i>Ecuaciones de conservación</i>	24
3.6 <i>Viscoelasticidad lineal</i>	25
3.7 <i>Flujo oscilatorio</i>	27
3.8 <i>Reometría rotacional</i>	30
3.9 <i>Reometría de capilar</i>	32
3.10 <i>Fenómeno de deslizamiento</i>	37
<i>Capítulo 4. Velocimetría por imágenes de partículas</i>	41
4.1 <i>Generalidades</i>	41
4.2 <i>Método de correlación cruzada</i>	44

Capítulo 5. Desarrollo experimental	53
5.1 Tensoactivos empleados	53
5.2 Preparación de soluciones	53
5.3 Reometría rotacional	53
5.3.1 Experimentos realizados	54
5.4 Reometría de capilar	56
5.5 Velocimetría por imágenes de partículas	58
5.5.1 Descripción del arreglo experimental	58
Capítulo 6. Análisis y discusión de los resultados	63
6.1 Viscoelasticidad lineal	63
6.2 Curva de flujo	65
6.2.1 Región IV y V: Espesamiento inducido por corte	67
6.2.2 Origen de las oscilaciones en la rapidez de deformación	73
6.2.3 Origen de las EIC y del espesamiento inducido por corte	76
6.3. Descripción de la cinemática del flujo por VIP en el reómetro de capilar	78
6.3.1 Regiones I y II	80
6.3.2 Región III: Nucleación de las EIC y la presencia de deslizamiento y adherencia cerca de la pared	81
6.3.3 Regiones IV y V: Evidencia de espesamiento, deslizamiento y fallas en el seno de la solución	84
6.4 Influencia del tiempo de residencia en el espesamiento inducido por corte	90
6.5 Reconstrucción de la curva de flujo verdadera	95
Capítulo 7. Conclusiones	99
7.1 Conclusiones	99
Bibliografía	101
Apéndices	109
A.1 Tabla de referencias experimentales	110
A.2 Trabajos derivados de esta tesis	115

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

El espesamiento inducido por corte o “shear thickening” en inglés, es un fenómeno observado en muchos fluidos complejos tales como soluciones poliméricas, dispersiones coloidales y soluciones de tensoactivos. Este fenómeno se distingue como un incremento de la viscosidad del fluido a partir de un valor crítico del esfuerzo de corte o de la rapidez de deformación. A este respecto, en las soluciones de tensoactivos, ya sea en el régimen diluido o semidiluido, el espesamiento es característico de algunos sistemas de micelas cilíndricas o micelas tipo gusano.

Se sabe que los sistemas que forman micelas tipo gusano presentan un comportamiento reológico complejo cuando se les somete a flujo, el cual en ocasiones se parece al de los polímeros de alto peso molecular. Sin embargo, las micelas tipo gusano tienen una característica que los polímeros no tienen, que es la capacidad de romperse y recombinarse reversiblemente. Debido a lo anterior se les conoce como polímeros vivientes o polímeros en equilibrio [McLeish (1997)]. Una característica de estos sistemas es que su respuesta viscoelástica lineal en muchos casos puede ser descrita como la correspondiente a la de un fluido de Maxwell [Cates y Candau (1990)]. Sin embargo, en el régimen no lineal la respuesta reológica es compleja, ya que su comportamiento se describe por ecuaciones constitutivas no monótonas. Por esta razón, los sistemas micelares también son usados como modelos para estudiar inestabilidades de flujo.

Algunas soluciones equimolares de tensoactivos y sal incrementan su viscosidad a partir de un valor crítico del esfuerzo o de la rapidez de deformación. Se ha sugerido por diversos autores, tras dos décadas y media de constantes investigaciones, que el incremento en la viscosidad está relacionado con la formación y crecimiento de estructuras de gran tamaño promovidas por el corte (EIC).

En soluciones diluidas, el incremento de la viscosidad ocurre muy lentamente, algunas veces con tiempos de inducción entre 100-1000 s. El crecimiento de las EIC se ha pensado como un proceso de orientación y de una posterior agregación de las micelas

tipo varilla a cilíndricas o tipo gusano que tienen una mayor flexibilidad. En este régimen de concentración los sistemas espesantes muestran una característica general en su comportamiento reológico, el cual a muy bajas velocidades de corte es newtoniano, posteriormente se presenta el estado espesante y, finalmente, muestran un comportamiento adelgazante.

En el régimen dilatante se ha reportado la presencia de oscilaciones del esfuerzo o de la primera diferencia de esfuerzos normales sugiriendo el rompimiento y recombinación de las EIC. Por otra parte, mediante experimentos de reometría rotacional acoplados con técnicas como dispersión de luz, flujo birrefringente, y en muy pocos casos velocimetría, se ha comprobado que el régimen espesante no es homogéneo, lo cual sugiere la presencia de un flujo en bandas.

Al contrario de las soluciones micelares diluidas, las soluciones en el régimen semidiluido han sido escasamente estudiadas. Estas soluciones semidiluidas tienen un comportamiento reológico más complejo, a bajas velocidades de corte tienen un comportamiento newtoniano, seguido de uno adelgazante y a velocidades de corte intermedias se presenta un espesamiento. A más altos valores de la rapidez de deformación se observa otra vez un comportamiento adelgazante.

Por todo lo anterior, en este trabajo se realizó un estudio acerca del origen y dinámica del espesamiento observado en soluciones semidiluidas de surfactantes que forman micelas cilíndricas. Para ello se empleó una solución micelar equimolar 40 mM/l de cloruro de cetilpiridinio (CPyCl) y salicilato de sodio (NaSal) en agua tridestilada. La motivación de emplear este sistema es que presenta un espesamiento muy marcado a partir de un valor crítico del esfuerzo de corte o de la rapidez de deformación. Las propiedades reológicas del sistema fueron investigadas mediante experimentos de reometría rotacional, empleando los reómetros de Couette y de paletas, y reometría de capilar, observándose una gran coincidencia de las curvas de flujo en las regiones anteriores a la de espesamiento. Una vez que ocurre el espesamiento se presentan oscilaciones en la rapidez de deformación, las cuales fueron relacionadas con la formación y destrucción de las EIC.

Para las curvas de flujo obtenidas con el reómetro de capilar, primero se fijó la razón longitud a diámetro L/D en 400 y se varió el diámetro del capilar, ya que se halló

que las curvas en la región de espesamiento y posterior a ella son dependientes del diámetro. Después se fijó un diámetro y se cambió la razón L/D con el fin de indagar sobre la influencia del tiempo de residencia en la formación y crecimiento de las EIC. Se encontró que el desarrollo de las EIC se ve favorecida al aumentar el tiempo de residencia, es decir, cuando la razón L/D se incrementa. Finalmente, se estudió la cinemática de flujo mediante la obtención de los perfiles de velocidad en los diferentes regimenes de la curva de flujo en el reómetro de capilar utilizando la técnica de velocimetría por imágenes de partículas (VIP). De los perfiles de velocidad adquiridos se obtuvo información acerca de la dinámica de creación y destrucción de las EIC y se reconstruyó la curva de flujo verdadera para esta solución, hallando que los modelos teóricos existentes describen sólo en parte el comportamiento reológico de este sistema micelar.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Soluciones de tensoactivos

Los agentes de actividad superficial o tensoactivos reciben su nombre debido a su efecto en las propiedades interfaciales al interactuar con dos medios diferentes, tales como aire-agua o agua-aceite, ya que al ser adsorbidos reducen la tensión interfacial entre las fases. Es por esta capacidad de reducir la tensión interfacial que los tensoativos son empleados como agentes emulsificantes, detergentes, agentes dispersantes, espumantes, agentes de mojado, agentes de penetración y en muchas otras aplicaciones a nivel industrial.

2.1.1 Características generales

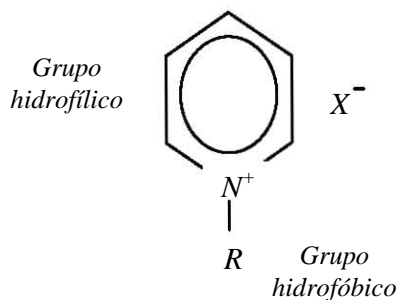
Dentro de la clasificación de las sustancias en base a su polaridad, polares y no polares, existe un grupo intermedio de moléculas que presentan en su estructura una parte polar y una no polar. Es decir, una parte soluble en disolventes polares como el agua y otra parte soluble en disolventes no polares, generalmente hidrocarburos. Este tipo de sustancias son llamadas anfifilos y a este grupo pertenecen los agentes tensoactivos o tensoactivos.

Las moléculas de los tensoactivos están compuestas, como se mencionó arriba, de una parte no polar hidrófoba o hidrófuga (*tallo*) y una polar hidrofílica (*cabeza*). De acuerdo a esta propiedad los tensoactivos son referidos como anfifílicos o anfifáticos; los términos son sinónimos. La parte polar de la molécula es llamada grupo *hidrofílico* o *lipofóbico*, debido a la interacción electrostática (del tipo dipolo-dipolo o ion-dipolo) que tiene con las moléculas del agua. Por otro lado, la parte no polar recibe el nombre de grupo *hidrofóbico* o *lipofílico* por la débil interacción con las moléculas de agua.

La clasificación de los tensoactivos se realiza de acuerdo a la naturaleza de su grupo hidrofílico como sigue:

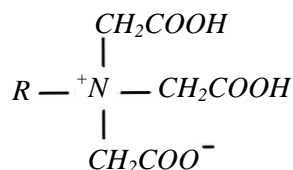
1. *Aniónico*. Una parte de la molécula hidrofílica tiene una carga negativa. Por ejemplo: $R-(OCH_2CH_2)_n-OSO_3^-$ sulfato de óxido de polietileno.

2. *Catiónico*. Una parte de la molécula hidrofílica del tensoactivo presenta una carga positiva. Por ejemplo: piridinio.



3. *No iónico*. El grupo hidrofílico de la molécula de tensoactivo no tiene carga eléctrica. Por ejemplo: $R-(OCH_2CH_2)_n-OH$ alcohol de óxido de polietileno.

4. *Amfotérico o Zwitteriónico*. Este tipo de tensoactivos tienen ambas cargas, positiva y negativa, un ejemplo de éstos es: triglicina.



En cada uno de los casos anteriores, el grupo hidrofóbico, representado por R , es una cadena larga de hidrocarburos, usualmente grupos alquilo [Moroi (1992)]. Otra forma de clasificar los tensoactivos es de acuerdo al número de grupos polares y ésta puede ser en: tensoactivos de cola sencilla o de doble cola.

Cuando los tensoactivos están en un medio acuoso pueden formar agregados moleculares de tamaño coloidal en equilibrio termodinámico llamados micelas. Cuando un tensoactivo forma micelas se presenta un fenómeno que consiste en un incremento rápido de la solubilidad del tensoactivo a partir de una determinada concentración y temperatura llamadas, concentración micelar crítica (CMC) y temperatura de Krafft, respectivamente. Esto se debe a que bajo tales condiciones las micelas presentan una gran solubilidad en el agua, mientras que las moléculas de tensoactivo no asociadas tienen una baja solubilidad como se muestra en la figura 2.1.1.

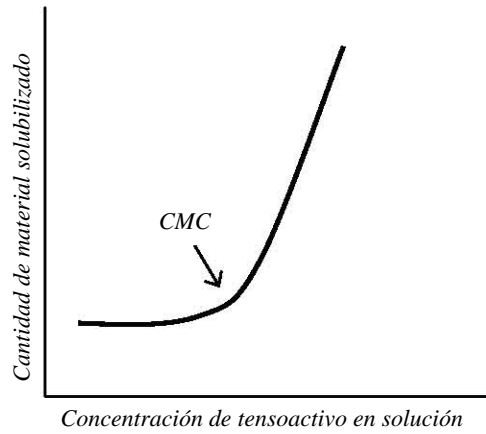


Figura 2.1.1. Gráfica de la cantidad de material solubilizado como una función de la concentración de tensoactivo en solución [Moroi (1992)].

Al alcanzar la concentración crítica para la formación de las micelas o CMC, diferentes cantidades físicas cambian drásticamente, debido a que dependen del tamaño o del número de partículas en la solución. Ejemplo de estas variables físicas son la conductividad, la tensión superficial y la presión osmótica. Así, la determinación de la CMC puede ser inferida de la medición de los cambios en estas cantidades físicas. Entonces, se define la CMC como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio de pendiente en la curva que representa una propiedad coligativa ideal en función de la concentración de tensoactivo, como se muestra en la figura 2.1.1.

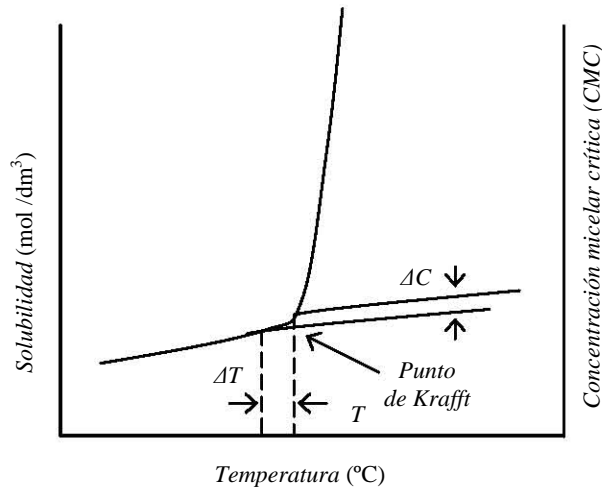


Figura 2.1.2. Gráfica de la solubilidad y concentración micelar crítica en función de la temperatura. En la gráfica se muestra el intervalo de temperaturas a partir del cual se lleva a cabo la formación de micelas o también llamado el punto de Krafft [Moroi (1992)].

Por otro lado, la temperatura de Krafft o de micelización se define como la temperatura a la cual la curva de solubilidad contra temperatura interseca la curva de CMC contra temperatura, esto se muestra en la figura 2.1.2. Es decir, el punto de Krafft es la temperatura a la cual la solubilidad del tensoactivo, visto como monómeros, es suficientemente grande para que comiencen a formarse agregados de tamaño coloidal o micelas. Esta temperatura se define a presión constante. En la figura 2.1.2 se hace referencia a intervalos de concentración micelar crítica y de temperaturas de micelización, debido a que el valor de estas cantidades depende de la variedad de tamaños de las micelas formadas en solución, es decir, de la polidispersidad. Por esta razón, su valor depende del método por el cual sean determinadas. Así, si se incrementa la concentración de tensoactivo, a partir de las ya establecidas *CMC* y *temperatura de Krafft*, se pueden formar agregados moleculares llamados *micelas*. La forma de las estructuras micelares puede ser variada y con diferentes grados de flexibilidad, existiendo micelas esféricas, cilíndricas, cúbicas y hexagonales, entre otras (véase la figura 2.1.3).

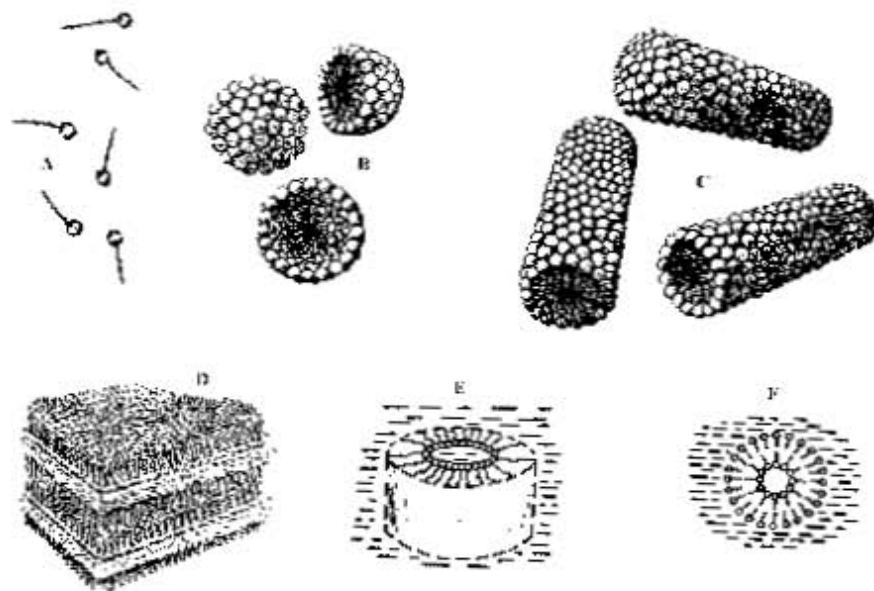


Figura 2.1.3. Diferentes estructuras micelares formadas a partir de las moléculas anfifílicas de tensoactivo: a) moléculas de tensoactivo, b) micelas esféricas, c) cilíndricas, d) lamelares, e) micelas invertidas (aceite en agua), f) cilindros con empaquetamiento entre capas [Moroi (1992)].

La primera evidencia clara sobre la flexibilidad micelar fue dada por Porte *et al.* (1980) mediante experimentos combinados de dispersión dinámica de luz y birrefringencia en presencia de un campo magnético. Estos autores encontraron que al agregar una sal a un sistema que forma micelas cilíndricas (bromuro de cetilpiridinio ,CPyBr) se incrementa la flexibilidad de las micelas cilíndricas y se promueve su crecimiento.

2.2 Sistemas de micelas cilíndricas

Como se mencionó en la sección 2.1, las moléculas de surfatante en solución en un medio acuoso u otro disolvente pueden agregarse para formar diferentes estructuras de gran tamaño, como las mostradas en la figura 2.1.3. Existen diferentes sistemas de tensoactivos que forman micelas cilíndricas y el cloruro de cetilpiridinio (CPyCl) es uno de éstos. Cuando se le agrega una sal como el salicilato de sodio (NaSal) a este sistema micelar por arriba de su *CMC* y de la temperatura de Krafft, se forman micelas cilíndricas flexibles de gran tamaño. En la figura 2.2.1 se muestra la estructura química de la molécula de tensoactivo catiónico y de la sal antes mencionada.

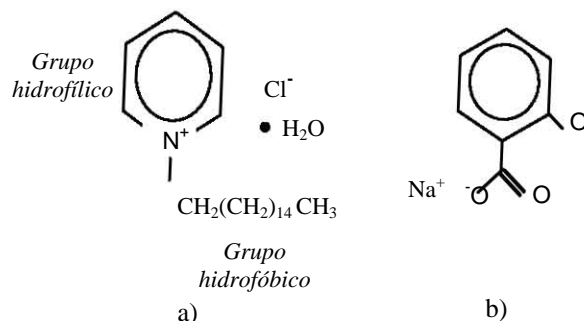


Figura 2.2.1. Estructura química de a) cloruro de cetilpiridinio monohidratado (CPyCl), b) salicilato de sodio (NaSal).

En la figura anterior se muestran los grupos hidrofóbico e hidrofílico de la molécula de CPyCl. El empleo del salicilato de sodio (NaSal) cambia la energía de superficie de las micelas cilíndricas y contribuye a la formación de agregados moleculares cilíndricos flexibles de aproximadamente 2 *nm* de radio. La longitud de las micelas puede variar desde 100 *nm* a unas cuantas micras [López-González (2004)].

2.3 Comportamiento en flujo

Se sabe que los sistemas de micelas cilíndricas o tipo gusano como el CPyCl/NaSal exhiben un comportamiento reológico complejo cuando se les somete a flujo, el cual a veces es parecido al observado en polímeros de alto peso molecular. Sin embargo, las micelas tipo gusano tienen una característica adicional que los polímeros no tienen, éstas pueden romperse y recombinarse reversiblemente. Debido a lo anterior se les conoce como polímeros vivientes o polímeros en equilibrio [McLeish (1997)]. En el régimen lineal de flujo, su respuesta viscoelástica en muchos casos puede ser descrita como la de un fluido de Maxwell [Cates y Candau (1990)]. Sin embargo, en el régimen no lineal la respuesta reológica es compleja, ya que su comportamiento en ocasiones se describe por ecuaciones constitutivas no monótonas, las cuales han sido asociadas con inestabilidades como flujo repentino, transiciones de fase y flujo en bandas. Por esta razón, los sistemas micelares también son usados como modelos para estudiar inestabilidades de flujo.

Las soluciones micelares exhiben comportamientos reológicos complejos dependiendo de las razones de concentración del tensoactivo y de la sal. Ejemplos de algunos fenómenos de flujo son las inestabilidades de flujo, como el flujo repentino y el flujo en bandas [Cates y Candau (1990); Makhloufi *et al.* (1995); Spenley *et al.* (1996); Mair y Callaghan (1997); Hernández-Acosta *et al.* (1998); Britton *et al.* (1999); Radulescu *et al.* (1999); Méndez-Sánchez *et al.* (2003a); Méndez-Sánchez *et al.* (2003b)] las transiciones de fase [Berret, J.-F. *et al.* (1994a); Berret J.-F. *et al.* (1994b); Olmsted P. y Lu C.Y.D. (1997)] y el espesamiento inducido por corte, resultado de la formación y crecimiento de estructuras inducidas por el flujo (EIC) [Ohlendorf *et al.* (1984); Hofmann *et al.* (1991); Oda *et al.* (1997); Hartmann y Cresseley (1997); Fischer *et al.* (2002)]. En lo que se refiere al espesamiento inducido por corte, que es el motivo de estudio en este trabajo, las investigaciones se han realizado, preferentemente, en el régimen diluido, mientras que las soluciones espesantes en el régimen semidiluido han recibido escasa atención.

El comportamiento reológico de los sistemas dilatantes en el régimen diluido se ha estudiado mediante flujo extensional [Prud'home *et al.* (1994); Hu *et al.* (1994a)] y de corte [Hu *et al.* (1993a); Hu *et al.* (1993b); Hartmann y Cressely (1997)] usando

reometría y acoplado diferentes técnicas auxiliares como flujo birrefringente [Wunderlich *et al.* (1987); Hoffmann *et al.* (1991); Hofmann *et al.* (1991); Hu *et al.* (1994b); Berret *et al.* (2000); Berret *et al.* (2002)], dispersión de luz [Boltenhagen *et al.* (1997); Hu *et al.* (1998a); Prötzl y Springer (1997); Fischer *et al.* (2002); Hashimoto *et al.* (2005); Herle *et al.* (2005)], dispersión de neutrones [Berret *et al.* (1998, 2000, 2001); Oda *et al.* (2000)] y velocimetría por imágenes de partículas [Liu y Pine (1996); Koch *et al.* (1998); Hu *et al.* (1998b); Macías *et al.* (2001, 2003)].

La curva de flujo para las soluciones micelares diluidas presentan en general los siguientes comportamientos bajo flujo: a baja rapidez de corte se observa un comportamiento newtoniano seguido de uno adelgazante. Después de un valor crítico del esfuerzo o rapidez de deformación cambia a uno dilatante debido a la formación de EIC cuyo crecimiento y alineación puede ser paralela a la dirección de flujo o perpendicular a ella. Finalmente, conforme la rapidez de deformación o el esfuerzo se incrementan, la solución puede exhibir un comportamiento adelgazante.

Como se mencionó en el párrafo anterior, la hipótesis más fuerte acerca del origen del espesamiento es la formación de EIC a partir de un valor crítico del esfuerzo o de la rapidez de deformación. Hu y colaboradores (1993a y b, 1994a) sugirieron que el crecimiento de estas estructuras se da por procesos de autoensamble de las micelas. Es decir, las micelas cilíndricas se agregan para formar arreglos de gran tamaño, los cuales pueden mantenerse bajo perturbaciones térmicas durante mucho tiempo. Estos procesos de agregación se dan mediante procesos de interconexión entre extremos de dos micelas que colisionan por la acción del corte a la que se encuentran sometidas. Por otra parte, Prud'home y Warr (1994) mostraron que el flujo extensional promueve el crecimiento de las micelas. Los modelos existentes para explicar el crecimiento micelar, como los propuestos por Wang y colaboradores (1990), sugieren que éste involucra un mecanismo de agregación colineal de micelas alineadas en la dirección de flujo.

Por otra parte, Boltenhagen y colaboradores (1997) mostraron que esta transición depende de la variable controlada, esfuerzo o rapidez de corte. Si el esfuerzo de corte es la variable controlada, entonces el sistema se separa en dos fases coexistentes con una interfase estable entre ellas. Si se controla la rapidez de deformación, entonces no se observa la coexistencia de fases en el régimen dilatante. Por su parte, Liu y Pine (1996),

Koch *et al.* (1998), Hu *et al.* (1998b) y Berret *et al.* (2000, 2002) demostraron que la nueva fase no es homogénea. La no homogeneidad fue relacionada con regiones de material de alta viscosidad alternados con otros de baja viscosidad. Lo anterior fue establecido a partir de mediciones de los perfiles de velocidad, birrefringencia e intensidad de luz.

2.3.1 Flujo en bandas

Para algunas soluciones de micelas cilíndricas se han reportado curvas de flujo no monótonas como las mostradas en las figuras 2.3.1a y b. La figura 2.3.1b fue obtenida por Rolón-Garrido *et al.* (2003) para una solución de 100 mM/l CPyCl/ 60 mM/l NaSal. Las curvas de flujo de las figuras 2.3.1a y b se han dividido en tres diferentes regiones, en donde la región de flujo de baja rapidez de corte es estable (región I, $\tau > \tau_c$), inestable para valores de rapidez de deformación en la región II ($\dot{\gamma}_L < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_H$) y se asume que el flujo es estable en la rama de alta rapidez de deformación (región III, $\tau > \tau_c$). Sin embargo, en una reciente investigación Marín-Santibáñez *et al.* (2004) analizaron la estabilidad de los diferentes regímenes de flujo a través de mediciones de la intensidad de luz transmitida y sugirieron que la región de alta rapidez de corte es inestable.

La existencia del ciclo de histéresis que se observa en las figuras 2.3.1a y b está asociada con el surgimiento de estructuras que son inducidas por el flujo (EIF) [Berret *et al.* (1994b); Makhloufi *et al.* (1995); Britton *et al.* (1999)], las cuales ocurren a partir de que el valor del esfuerzo crítico (τ_{c_i}) es alcanzado. Las estructuras que el sistema desarrolla en flujo son bandas de baja ($\dot{\gamma}_L$) y alta ($\dot{\gamma}_H$) rapidez de deformación, en donde la banda de alta rapidez de deformación es una fase nemática inducida por el flujo (anisotrópica) y de una viscosidad menor que la del seno del fluido (isotrópica). Este tipo de transición entre un estado de flujo homogéneo a uno no homogéneo, es conocida como flujo en bandas. Así, el flujo en bandas se define como la coexistencia de dos o más bandas de material sometido a diferente rapidez de deformación, como se muestra en la figura 2.3.2 [Cates y Candau (1990)].

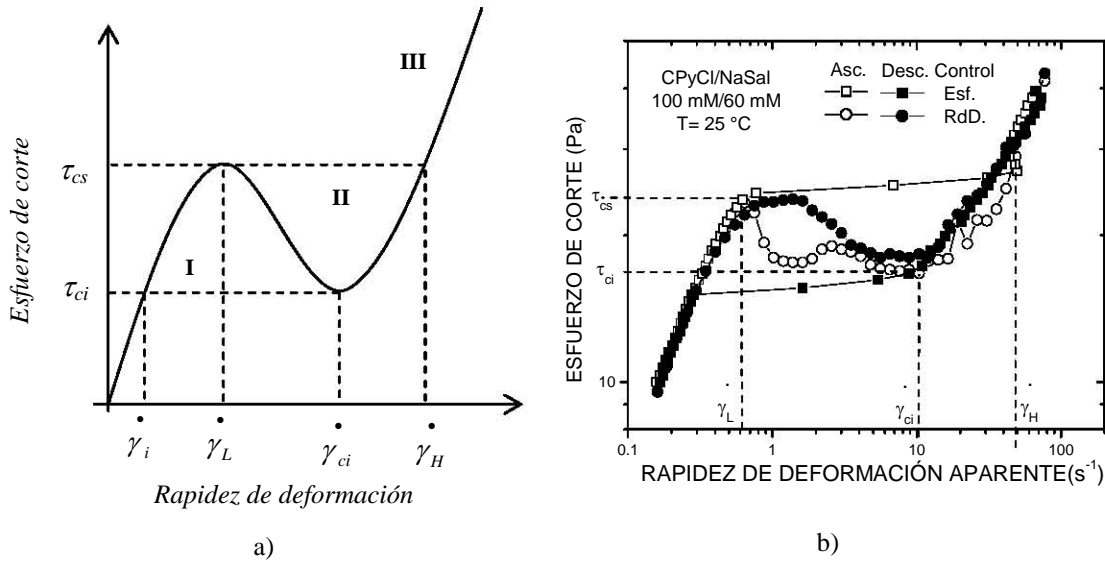


Figura 2.3.1. a) Curva de flujo logarítmica multivaluada o no monótona para el flujo en bandas y b) curva de flujo para una solución de 100 mM/1 CPyCl/ 60 mM/1 NaSal que exhibe un flujo en bandas [Rolón Garrido (2002)].

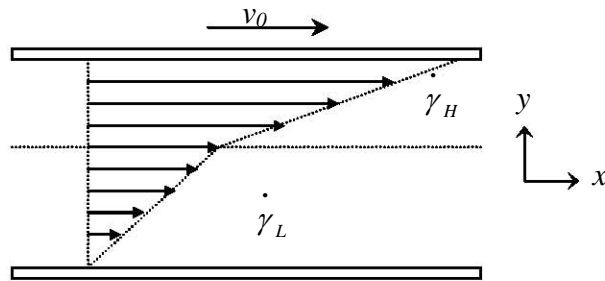


Figura 2.3.2. Representación esquemática del flujo en bandas. La pendiente de cada uno de los perfiles de velocidad en cada una de las bandas corresponde a la rapidez de corte local $\left(\dot{\gamma} = \frac{d}{dy}v_x\right)$.

El esquema de la figura 2.3.2 ilustra la coexistencia de dos bandas de corte en el flujo de corte simple, una con mayor viscosidad que la otra, de manera que se conserve la rapidez de deformación promedio o macroscópica impuesta sobre el sistema. En general, esta transición ocurre a una rapidez de corte crítica, $\dot{\gamma}_L$, que caracteriza al primer estado homogéneo, y se mantiene hasta una rapidez de deformación $\dot{\gamma}_H$, que está asociada con un segundo estado homogéneo de alta rapidez de corte. Esta transición se describe por una curva de flujo no monótona (multivaluada) como la de la figura 2.3.1a y b.

Por otro lado, la curva de flujo de la figura 2.3.3 representa el comportamiento de soluciones equimolares de CPyCl/NaSal que forman micelas cilíndricas en el régimen semidiluido [Fischer (2000)]. Analizando la figura podemos observar los siguientes comportamientos: newtoniano (I), adelgazante (II), un régimen dilatante (III) y, finalmente, otro régimen donde la solución exhibe nuevamente un adelgazamiento (IV). El origen del espesamiento observado en la región III se ha pensado como la consecuencia de la formación y crecimiento de EIC a partir de un valor crítico de la rapidez de corte [Ohlendorf *et al.* (1984); Wang (1990); Wang *et al.* (1990); Hofmann *et al.* (1991); Oda *et al.* (1997); Hartmann y Cresseley (1997); Wheeler *et al.* (1998); Fischer *et al.* (2002); Herle *et al.* (2005); véase el apéndice A.1 para una revisión de las principales referencias sobre el espesamiento en soluciones micelares].

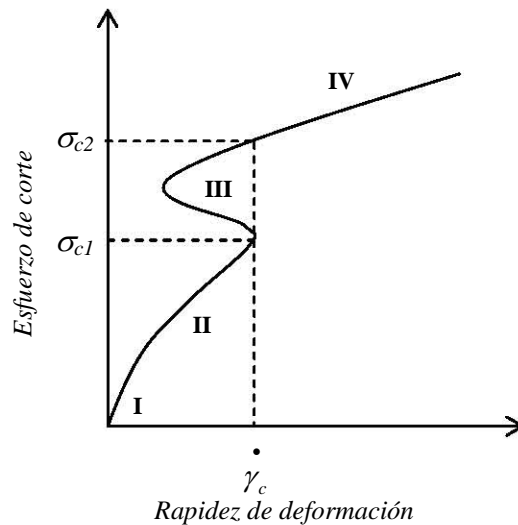


Figura 2.3.3. Curva de flujo logarítmica no monótona para el espesamiento inducido por corte en soluciones equimolares semidiluidas de CPyCl/NaSal [Fischer (2000)].

Recientemente, Adrian y Cates (2005) modelaron un fluido dilatante con una tendencia a formar una fase no homogénea de alta viscosidad como en el flujo en bandas. La combinación anterior permite que las bandas oscilen a través del volumen de la solución. También, el modelo predice una curva de flujo con una forma de “S”. Al igual que Cates y colaboradores, otros autores han sugerido modelos con la coexistencia de dos fases, una de mayor viscosidad que la otra [Porte *et al.* (1997); Olmsted y Lu (1997); Olmsted (1999); Head *et al.* (2001, 2002)].

La presente investigación está enfocada al estudio del fenómeno de espesamiento inducido por corte para una solución micelar equimolar de CPyCl (40 mM/l) y NaSal (40 mM/l) [Wheeler *et al.* (1998); Fischer (2000); Fischer *et al.* (2002); Herle *et al.* (2005)]. El comportamiento en flujo de esta solución se describe por la curva mostrada en la figura 2.3.4, donde se observan los principales comportamientos anteriormente descritos para una solución de micelas cilíndricas. En el régimen semidiluido, estos son: newtoniano (I, $\tau < 1$ Pa), adelgazante (II, $1 < \tau < 11$ Pa) y, finalmente, el régimen dilatante (III, $11 < \tau < 30$ Pa).

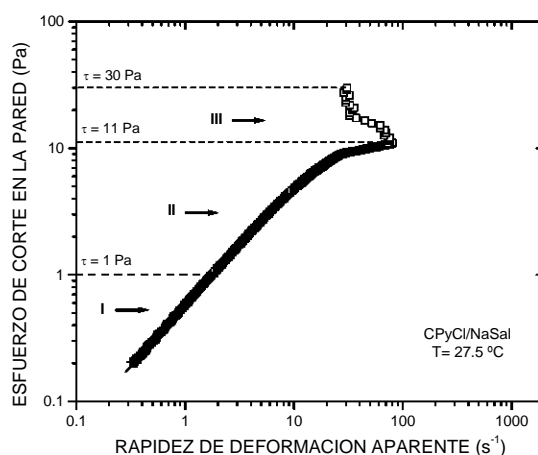


Figura 2.3.4. Curva de flujo para la solución equimolar de CPyCl/NaSal (40 mM/l) obtenida con el reómetro de cilindros concéntricos. En esta figura se muestran tres regímenes de flujo reportados por Wheeler *et al.* (1998), Fischer (2000), Fischer *et al.* (2002) y Herle *et al.* (2005).

En el presente trabajo, además de reometría rotacional, se usó la técnica de velocimetría por imágenes de partículas (VIP) acoplada al reómetro de capilar para investigar cada uno de los regímenes observados en la curva de flujo, manteniendo especial interés en el régimen dilatante. Con respecto a la aplicación de la VIP al estudio del fenómeno de espesamiento, Palberg y Würth (1996) la emplearon en dispersiones coloidales y Macías *et al.* (2003) en el caso de soluciones micelares diluidas. Recientemente Méndez-Sánchez *et al.* (2003b) utilizaron esta técnica para estudiar la cinemática de flujo de una solución micelar adelgazante de CPyCl/NaSal. La ventaja de la técnica de VIP frente a la técnica de velocimetría por imágenes de resonancia magnética nuclear (IRMN) es que se requiere de un tiempo más corto en VIP para

obtener los mapas de velocidad de la región de flujo bajo estudio, en comparación con la otra técnica. Este tiempo es típicamente del orden de milisegundos, lo cual permite estudiar variaciones rápidas en la cinemática de flujo.

Capítulo 3

Teoría

3.1 Tensor de esfuerzos

El estado de esfuerzos sobre cualquier plano que pasa por un punto P de un cuerpo, puede ser representado por medio de un tensor de segundo orden, conocido como el tensor de esfuerzos, $\underline{\underline{\pi}}$, que en forma matricial está dado por:

$$\left[\underline{\underline{\pi}} \right] = \begin{bmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} \end{bmatrix} \quad (3.1.1)$$

Donde el primer subíndice de las componentes π_{ij} indica la dirección de la fuerza aplicada, mientras que el segundo indica la dirección del vector normal a la superficie donde ésta se aplica (ver figura 3.1.1). Las componentes de la diagonal con subíndices iguales π_{ii} , corresponden a los esfuerzos normales de tensión o compresión. Por otra parte, las componentes fuera de la diagonal π_{ij} , representan los esfuerzos de corte.

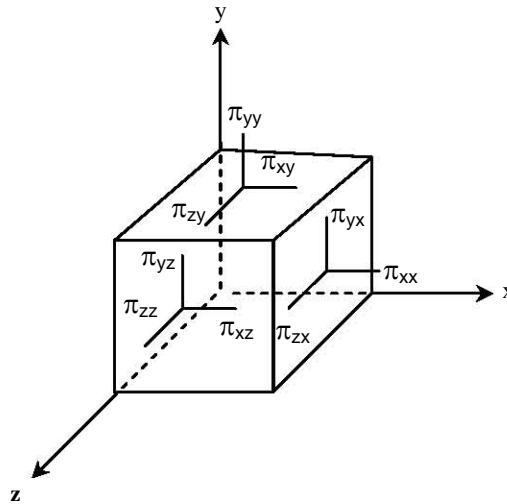


Figura 3.1.1. Estado de esfuerzos en un punto.

Es posible elegir un sistema de coordenadas en un cuerpo de tal forma que sólo actúen esfuerzos normales sobre planos que contengan un punto material P y cuyas

normales sean paralelas a los ejes coordenados. Estos son llamados planos principales y los esfuerzos normales que actúan sobre ellos son conocidos como los esfuerzos principales. Si $\underline{\underline{\pi}}$ es simétrico, para cada punto del cuerpo existen al menos tres planos principales mutuamente perpendiculares determinados por sus vectores normales o direcciones principales y tres esfuerzos principales. Una forma de visualizar los esfuerzos y direcciones principales es a través del elipsoide de esfuerzos (véase figura 3.1.2), también conocido como elipsoide de Lamé.

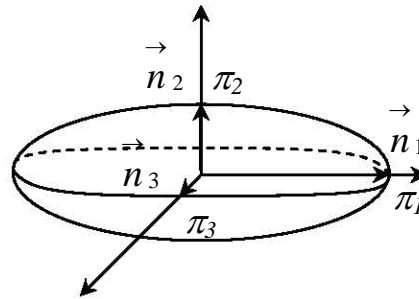


Figura 3.1.2. Elipsoide de esfuerzos o elipsoide de Lamé.

En la figura 3.1.2, π_1 , π_2 y π_3 son los tres ejes del elipsoide y representan los esfuerzos principales y, \vec{n}_1 , \vec{n}_2 y \vec{n}_3 son las respectivas direcciones principales. Si se representa al tensor de esfuerzos, $\underline{\underline{\pi}}$, en este nuevo sistema de coordenadas formado por los esfuerzos principales, las componentes de los esfuerzos de corte se anulan, por lo tanto, la matriz del tensor de esfuerzos en esta representación se escribe como:

$$[\underline{\underline{\pi}}] = \begin{bmatrix} \pi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \pi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \pi_3 \end{bmatrix} \quad (3.1.2)$$

A la expresión (3.1.2) se le conoce como la forma diagonalizada del tensor de esfuerzos. La forma que adquiere el tensor de esfuerzos para el caso de fluidos en movimiento es la siguiente:

$$\underline{\underline{\pi}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}} \quad (3.1.3)$$

en la cual $\underline{\underline{\tau}}$ es conocido como el tensor de esfuerzos, $\underline{\underline{\delta}}$ es el tensor unitario y p es la presión hidrostática.

3.2 Tensor de rapidez de deformación

Cuando un cuerpo se somete a un estado de esfuerzos, éste sufre una deformación. Al cambio de esta deformación en el tiempo se le denomina rapidez de deformación. El tensor de rapidez de deformación describe la rapidez a la cual las partículas en una vecindad del fluido se mueven unas respecto a las otras y está definido por [Lai *et al.* (1974)]:

$$\underline{\dot{\gamma}} = \frac{\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T}{2} \quad (3.2.1)$$

Donde $\nabla \vec{v}$ es el tensor gradiente de velocidad y $\nabla \vec{v}^T$ su transpuesta. La rapidez de deformación se determina a partir del segundo invariante escalar $\underline{\dot{\gamma}} : \underline{\dot{\gamma}}$ de la siguiente forma:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\underline{\dot{\gamma}} : \underline{\dot{\gamma}} \right)} = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ij}} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3.2.2)$$

3.3 Flujo cortante simple

El flujo de corte simple se define como aquél que se genera en un fluido que se encuentra contenido entre dos placas sólidas, infinitas, planas y paralelas, una fija y la otra en movimiento con una velocidad v_0 (véase figura 3.3.1).

Se puede suponer que el fluido está compuesto por una serie de láminas paralelas a las placas. Si la placa superior súbitamente se pusiera en movimiento, las láminas adyacentes tendrán un movimiento relativo sin mezclarse. Si la distancia entre las placas es suficientemente pequeña, se forma un perfil de velocidades lineal (véase figura 3.3.1) dado por:

$$v_x = \dot{\gamma} y; \quad v_y = v_z = 0 \quad (3.3.1)$$

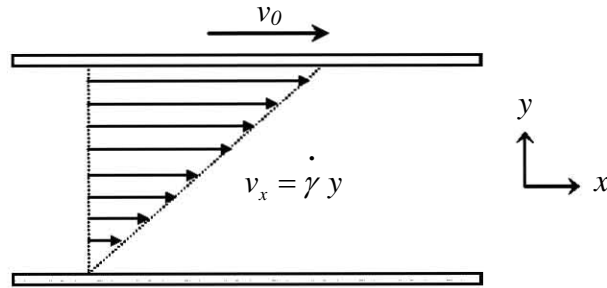


Figura 3.3.1. Representación esquemática de un flujo de corte simple.

Con este campo de velocidades y usando la expresión 3.2.1, se obtiene que el tensor de rapidez de deformación está dado en forma matricial por:

$$\begin{bmatrix} \dot{\gamma} \\ \underline{\underline{\gamma}} \\ \underline{\underline{=}} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \dot{\gamma} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.2)$$

Si la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}$, es independiente del tiempo, se dice que el flujo es estacionario. Si la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}$, es independiente de la posición, entonces el flujo es homogéneo. Para el flujo de corte simple la forma más general del tensor de esfuerzos, se escribe en forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{\pi}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -p + \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & -p + \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.3.3)$$

3.4 Ecuaciones constitutivas

Uno de los objetivos principales de la reología es establecer las relaciones entre el estado de esfuerzos en un cuerpo, $\underline{\underline{\tau}}$, las deformaciones, $\underline{\underline{\gamma}}$, y la rapidez de deformación, $\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$. Es decir, la relación entre las variables dinámicas y cinemáticas del sistema de flujo. Al tipo de ecuaciones que permiten conocer las mencionadas relaciones, se les conoce como ecuaciones reológicas de estado o ecuaciones constitutivas. La relación más simple entre esfuerzo de corte y deformación cortante y, posiblemente, la primera ecuación constitutiva fue establecida por Hooke, la cual en forma escalar está dada por:

$$\tau = G\gamma \quad (3.4.1)$$

Esta ecuación relaciona directamente los esfuerzos y las deformaciones en un cuerpo, donde τ es el esfuerzo calculado como la fuerza de corte por unidad de área que actúan sobre el cuerpo y γ son los cambios relativos de longitud o deformaciones cortantes. G es la constante de proporcionalidad conocida como el módulo de corte y ésta es una propiedad intrínseca del material. La ecuación 3.4.1 describe el comportamiento en deformación cortante de una clase limitada de sólidos llamados elásticos.

Para líquidos, la ecuación constitutiva más simple fue propuesta por Newton y es llamada la ley de viscosidad de Newton. Esta ecuación relaciona el esfuerzo de corte con la rapidez de deformación de la siguiente manera:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (3.4.2)$$

donde τ es la fuerza de corte por unidad de área, $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación definida en la sección anterior y μ es la constante de proporcionalidad llamada la viscosidad del fluido newtoniano. Al igual que en el caso de la ley de Hooke, μ es una propiedad intrínseca del material.

Cuando se enfrenta uno con el problema de estudiar el flujo de un líquido desconocido, lo primero que se debe intentar es la comparación con el modelo de un fluido newtoniano. En general, la ecuación constitutiva del fluido de Newton describe el comportamiento en flujo de líquidos de bajo peso molecular o de soluciones poliméricas, soluciones micelares y polímeros de alto peso molecular a muy baja rapidez de deformación. Sin embargo, para la mayoría de los fluidos, la viscosidad es una función de la rapidez de deformación, en cuyo caso los fluidos son llamados no newtonianos. Entonces la ecuación constitutiva para estos fluidos se escribe en forma tensorial como:

$$\underline{\underline{\tau}} = \eta(\dot{\underline{\underline{\gamma}}})\dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (3.4.3)$$

en donde $\underline{\underline{\tau}}$ es el tensor de esfuerzos y $\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$ es el tensor rapidez de deformación. La función viscosidad, $\eta(\dot{\underline{\underline{\gamma}}})$, se define como la razón del esfuerzo de corte (τ_{xy}) y la rapidez de deformación:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (3.4.4)$$

Antes de continuar es necesario definir los coeficientes de esfuerzos normales, dados por:

$$\begin{aligned} \psi_1(\dot{\gamma}) &= \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \\ \psi_2(\dot{\gamma}) &= \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

donde $N_1 = \pi_{xx} - \pi_{yy}$ y $N_2 = \pi_{yy} - \pi_{zz}$ son la primera y segunda diferencias de esfuerzos normales, respectivamente. Estos coeficientes también son propiedades del material y están directamente relacionados con la elasticidad del material [Morrison (2000)]. Si $\eta(\dot{\gamma})$ es una constante y los coeficientes de esfuerzos normales son iguales a cero, entonces se dice que el fluido es newtoniano. Por otro lado, si η no es constante, entonces se dice que el fluido no es newtoniano. Además, si η es constante pero existen esfuerzos normales diferentes de cero, entonces tampoco el líquido es newtoniano.

Existen diversos modelos para describir el comportamiento de los fluidos no newtonianos, y el modelo de ley de potencias es el más empleado para modelar el comportamiento del fluido en un intervalo de la rapidez de deformación. El modelo de ley de potencias o de Ostwald-de Waele describe a la viscosidad como una función de una potencia de la rapidez de deformación [Morrison (2000)], es decir:

$$\underline{\underline{\tau}} = m \left| \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \right|^{\frac{n-1}{2}} \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (3.4.6)$$

que para el flujo de corte simple se reduce a la siguiente expresión:

$$\tau_{ij} = m \dot{\gamma}^{n-1} \dot{\gamma}_{ij} \quad (3.4.7)$$

De la ecuación 3.3.3 el esfuerzo de corte se escribe como:

$$\tau_{xy} = m \dot{\gamma}^n \quad (3.4.8)$$

donde m tiene unidades de $(Pa s^n)$ y n es adimensional. La representación del esfuerzo y la rapidez de deformación, como se muestra en la figura 3.4.1, es llamada la *curva de flujo* del fluido bajo estudio y es la principal herramienta en reología, ya que permite conocer el tipo de comportamiento que exhibe el fluido bajo flujo cortante estacionario.

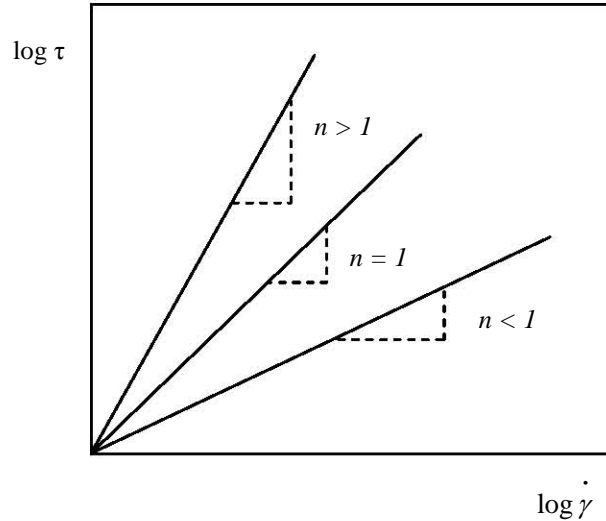


Figura 3.4.1. Curvas de flujo logarítmicas esquemáticas del modelo de ley de potencias. Si $n = 1$, se dice que fluido es newtoniano, si $n > 1$, entonces el fluido exhibe un comportamiento dilatante y si $n < 1$, se trata de un fluido adelgazante.

Sustituyendo la ecuación 3.4.8 en la ecuación 3.4.4 para analizar los casos observados en la figura 3.4.1, se tiene:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.4.9)$$

Si en la ecuación 3.4.6 $n = 1$, la ecuación se reduce al caso de la ecuación constitutiva del fluido newtoniano, es decir, viscosidad constante. Los casos con $n \neq 1$ representan a fluidos no newtonianos. Primero, si $n < 1$ entonces la viscosidad del líquido disminuye conforme la rapidez de deformación se incrementa. A este tipo de fluido se le llama no newtoniano adelgazante. Ahora, si $n > 1$ el resultado que se obtiene es el incremento de la viscosidad del fluido con la rapidez de deformación. A este tipo de fluido se le conoce como dilatante o espesante.

3.5 Ecuaciones de conservación

El movimiento de cualquier fluido se describe por las ecuaciones básicas de la dinámica de fluidos: la ecuación de continuidad o conservación de masa, de movimiento y de energía.

Ecuación de continuidad

$$-\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\left(\nabla \cdot \rho \vec{v}\right) \quad (3.5.1)$$

En la ecuación 3.5.1 ρ es la densidad del fluido y \vec{v} es el campo de velocidades. Para un elemento de volumen fijo, esta ecuación describe la variación de la masa, como función del tiempo a consecuencia de las variaciones en el flujo de masa en el elemento de volumen. Una forma muy especial de la ecuación de continuidad, es la correspondiente a un fluido incompresible, para el cual la ecuación (3.5.1) se puede escribir como:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.5.2)$$

Ecuación de movimiento o de la conservación del momentum

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \vec{v} = -\left[\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v}\right] - \left[\nabla \cdot \underline{\underline{\pi}}\right] + \rho \vec{g} \quad (3.5.3)$$

Para un elemento de volumen fijo, el miembro izquierdo de la ecuación 3.5.3 establece la razón de cambio de la cantidad de movimiento como función del tiempo; el primer término de la parte derecha expresa el cambio en la cantidad de movimiento como función de la posición en el elemento de fluido, el segundo término de la derecha da la contribución al cambio en la cantidad de movimiento debido a las fuerzas internas que inducen el flujo y el último término da la aportación de la fuerza de gravedad que actúa sobre el elemento de volumen.

Ecuación de energía

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho U = -\left[\nabla \cdot \rho U \vec{v}\right] - \left[\nabla \cdot \vec{q}\right] - \left[\pi : \underline{\underline{\nabla}} \vec{v}\right] \quad (3.5.4)$$

En la ecuación 3.5.4 U es la energía por unidad de masa y \vec{q} es el flujo de calor. Para un elemento de volumen, el lado izquierdo de la ecuación 3.5.4 establece la razón de

cambio de energía interna por unidad de volumen, mientras que el primero de los términos de la derecha da el cambio en la energía debido a procesos de convección, el segundo está relacionado con el cambio en la energía debido a la conducción y el último de ellos es el trabajo que el fluido hace debido al campo de flujo.

Para encontrar la solución a problemas concretos de mecánica de fluidos en condiciones isotérmicas y sin transferencia de calor, basta con resolver las ecuaciones 3.5.2 y 3.5.3, haciendo uso de las condiciones iniciales del problema y conociendo la ecuación constitutiva, así como las condiciones de frontera. En particular, lo anterior permite conocer la cinemática del flujo si el estado de esfuerzos se conoce.

3.6 Viscoelasticidad lineal

La palabra viscoelástico significa la coexistencia de propiedades elásticas y viscosas en un material. Una forma de modelar la respuesta de un material viscoelástico es a través de dos elementos mecánicos, los cuales representan las partes viscosa y elástica del material, respectivamente. Las propiedades elásticas pueden ser descritas por el modelo de Hooke y las viscosas mediante el modelo de Newton.

Modelo de Hooke

El modelo de Hooke describe el comportamiento de un sólido elástico ideal y consiste de un resorte (véase figura 3.6.1a). La ecuación que relaciona el esfuerzo y la deformación se escribe como:

$$\sigma_s = G_0 \gamma_s \quad (3.6.1)$$

donde G_0 (Pa) es el módulo elástico del resorte, σ_s es el esfuerzo de corte asociado con la fuerza aplicada al resorte y γ_s es la deformación cortante del resorte por la acción de la fuerza aplicada.

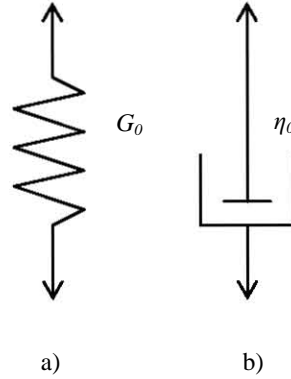


Figura 3.6.1. Modelos mecánicos para la teoría de viscoelasticidad lineal: (a) elemento de Hooke, (b) elemento de Newton.

Modelo de Newton

En el modelo de Newton se describe el comportamiento de un fluido puramente viscoso mediante un pistón, como se ilustra en la figura 3.6.1b.

$$\sigma_d = \eta_0 \frac{d}{dt} \gamma_d \quad (3.6.2)$$

donde η_0 es la viscosidad constante del fluido en el pistón, σ_d es el esfuerzo de corte asociado con la fuerza aplicada al pistón y γ_d es la deformación del pistón por la acción de la fuerza aplicada.

Modelo de Maxwell

El modelo mecánico más simple que puede describir parcialmente el comportamiento de un fluido viscoelástico es el modelo de Maxwell. Éste consiste de un resorte y un pistón conectados en serie como se ilustra en la figura 3.6.2. La deformación total del sistema es la suma de las deformaciones sufridas por cada uno de los elementos y el esfuerzo que experimenta cada elemento es igual al esfuerzo total. A partir de lo anteriormente establecido, se puede escribir la ecuación constitutiva del sistema de la siguiente manera:

$$\sigma + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{d}{dt} \sigma = \eta_0 \frac{d}{dt} \gamma \quad (3.6.3)$$

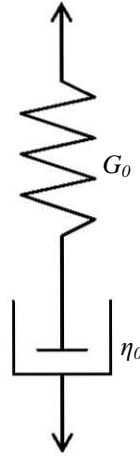


Figura 3.6.2. Representación esquemática del modelo mecánico de Maxwell, el cual consiste de un resorte y un pistón conectados en serie

Para la solución de la ecuación diferencial 3.6.3, se propone el siguiente cambio de variable:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{G_0} \quad (3.6.4)$$

por lo que la ecuación (3.6.3) queda de la forma:

$$\lambda \dot{\sigma} + \sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (3.6.5)$$

La ecuación anterior es la forma diferencial del modelo de Maxwell, donde λ , recibe el nombre de tiempo de relajación o tiempo de Maxwell.

3.7 Flujo oscilatorio

Si se supone que a un material arbitrario se le aplica un esfuerzo, σ_0 , que oscila periódicamente con frecuencia angular, ω , y el cual se puede expresar de la siguiente forma:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t \quad (3.7.1)$$

entonces, la deformación asociada al esfuerzo aplicado a dicho material se escribe como:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (3.7.2)$$

donde, $0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2}$, es la diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación. Cuando se tiene un material sólido elástico ideal, el valor de la diferencia de fases es igual a 0. Para

el caso en el que se tenga un líquido newtoniano, entonces δ toma el valor de $\pi/2$. Para el caso de un fluido no newtoniano, δ adquiere valores entre 0 y $\pi/2$.

Por otra parte, se define el módulo complejo de elasticidad, G^* , como sigue:

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (3.7.3)$$

$$G^* = G' + iG''$$

donde, G' , es el módulo de almacenamiento o elástico y G'' es el módulo de pérdida o viscoso. Si se sustituye la ecuación (3.7.1) en la ecuación (3.6.5) del modelo de Maxwell para resolver la ecuación diferencial 3.6.5, se obtiene que:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\lambda^2 \omega^2}{1 + \lambda^2 \omega^2} \quad (3.7.4)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\lambda \omega}{1 + \lambda^2 \omega^2}$$

Luego, se sabe que $|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$, por lo que se llega a la siguiente expresión:

$$\left(G' - \frac{G_0}{2}\right)^2 + G''^2 = \frac{G_0^2}{4} \quad (3.7.5)$$

La anterior ecuación muestra la relación G' vs. G'' , la cual da como resultado una circunferencia de radio $G_0/2$. A este tipo de representación se le conoce como Cole-Cole. Para obtener las gráficas Cole-Cole es necesario obtener los valores de G' y G'' para diferentes frecuencias y a partir de los datos obtenidos se construye la gráfica de G' vs G'' (véase las figuras 3.7.1a y b). De los barridos de frecuencias y de la gráfica Cole-Cole se pueden obtener varios parámetros como el tiempo de relajación del material o tiempo de Maxwell, $\lambda = \frac{1}{\omega}$, que se calcula del inverso de la frecuencia angular donde las curvas de los módulos G' y G'' se intersectan, es decir, cuando $G' = G''$ (véase la figura 3.7.1a). Para los sistemas micelares, este tiempo es conocido como el tiempo de relajación de las micelas. De la gráfica Cole-Cole se puede extraer el tiempo de rompimiento, $\lambda_{romp} = \frac{1}{\omega_{romp}}$, de las micelas a través del inverso de la frecuencia asociada

con el valor del módulo elástico, G' , donde los datos se separan del semicírculo representado por la ecuación 3.7.5 (véase la figura 3.7.1b).

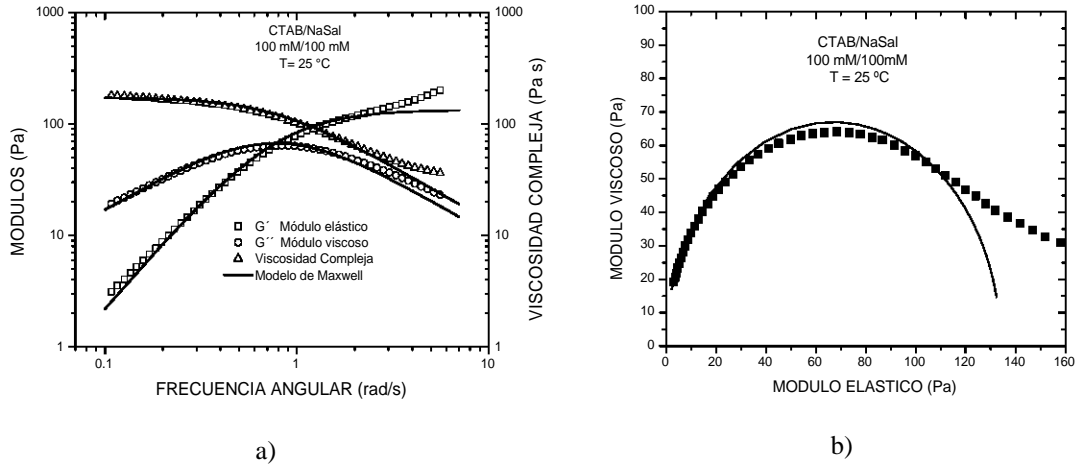


Figura 3.7.1. a) Barridos de frecuencias y b) curva Cole-Cole obtenidos para una solución micelar de CTAB/NaSal a una temperatura de 27.5 °C [Marín Santibáñez (2003)].

Para obtener otros parámetros, como el módulo de corte y la viscosidad sin corte, se sigue el siguiente procedimiento. Si se toma el límite de la expresión de G' cuando $\omega \rightarrow \infty$, es decir:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = G_0 \quad (3.7.6)$$

se obtiene el valor del módulo de corte. La otra propiedad que predice el modelo mecánico de Maxwell, es la viscosidad sin corte, η_0 . Para ello se define la viscosidad compleja, η^* , como:

$$\eta^* = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\gamma_0 e^{(i\omega t - \delta)}} \quad (3.7.7)$$

Si se define, $\eta' = \frac{G''}{\omega}$, como la viscosidad dinámica y la respectiva parte elástica,

$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$, entonces se obtiene:

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} + i \frac{G'}{\omega} \quad (3.7.8)$$

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{1 + \omega^2 \lambda^2} + i \frac{\eta_0 \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$

Si de la anterior ecuación se calcula el límite cuando la frecuencia tiende a cero se obtiene:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^* = \eta_0 \quad (3.7.9)$$

que de acuerdo al modelo de Maxwell representa la viscosidad del pistón, comúnmente conocida como la viscosidad sin corte.

3.8 Reometría rotacional (cilindros concéntricos)

El reómetro de cilindros concéntricos o de Couette consiste de dos cilindros que giran uno relativamente con respecto del otro y el fluido que se desea caracterizar se coloca en el espacio entre ellos. Aquí se considera el caso en el cual el cilindro interior de radio r_1 gira con una velocidad angular Ω y el cilindro exterior, de radio r_2 , se encuentra fijo (véase figura 3.8.1).

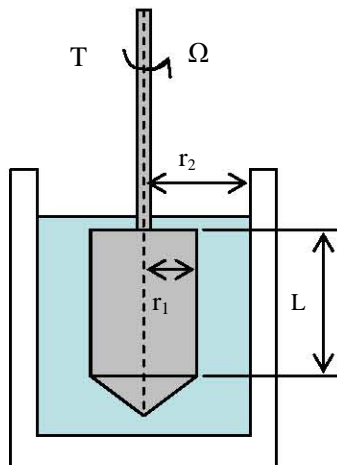


Figura 3.8.1. Reómetro de cilindros concéntricos. El cilindro interno rota con una velocidad angular Ω y el cilindro externo se encuentra fijo. La parte inferior del cilindro es cónica con el fin de reducir los efectos de extremos.

El esfuerzo de corte y la rapidez de deformación para este sistema se obtienen de la solución de las ecuaciones de movimiento presentadas previamente. Para ello se considera que:

1. El fluido es incompresible,
2. El flujo es estacionario, laminar e isotérmico,
3. Los efectos de extremos y los debidos a la gravedad son despreciables,

4. $v_\theta = \Omega r$ y $v_r = v_z = 0$, es decir, el campo de velocidades está determinado únicamente por la componente tangencial de la velocidad,

5. La condición de no deslizamiento es válida en las paredes de los cilindros.

Así, la expresión para la rapidez de deformación se escribe como:

$$\begin{aligned}\dot{\gamma}(r) &= 2 \frac{r_1^2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \frac{\Omega}{r^2} \\ \dot{\gamma}_{r_1} &= 2 \frac{\Omega r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \quad \text{con } r_1 \leq r \leq r_2 \quad (3.8.1) \\ \dot{\gamma}(r) &= \dot{\gamma}_{r_1} \left(\frac{r_2}{r} \right)^2\end{aligned}$$

y para el esfuerzo de corte de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\tau_{r_1} &= \frac{T}{2\pi r_1^2 L} \\ \tau(r) &= \tau_{r_1} \left(\frac{r_1}{r} \right)^2\end{aligned} \quad (3.8.2)$$

En donde τ_{r_1} y $\dot{\gamma}_{r_1}$ son el esfuerzo de corte y la rapidez de deformación, respectivamente, evaluadas en la superficie del cilindro interno que está en movimiento. L es la longitud del cilindro interior, r_1 y r_2 son los radios de los cilindros interno y externo, respectivamente, T es la torca necesaria para mover el cilindro interno y Ω es la velocidad angular del cilindro en movimiento. Para reducir los efectos de extremos debido a la parte inferior del cilindro, en la práctica este se maquina en forma cónica.

3.9 Reometría de capilar

La teoría necesaria para el desarrollo del flujo en un capilar fue dada a conocer independientemente por Hagen y por Poiseuille en 1839 y 1841, respectivamente [Nakayama y Boucher (1999)]. El reómetro de capilar consiste, esencialmente de un recipiente que contiene al fluido que se desea caracterizar y un capilar a través del cual se hace pasar el fluido aplicando una diferencia de presión (véase figura 3.9.1).

En general, se ha supuesto que el campo de flujo en un reómetro de capilar está dividido en tres regiones: la región de entrada, la región viscométrica y la región de

salida. En la región de entrada, ocurre un rearrreglo del campo de velocidades debido a los grandes esfuerzos extensionales a que se somete el fluido como consecuencia de la contracción. En esta región el fluido alcanza el 99% de su velocidad en flujo totalmente desarrollado. La región viscométrica es aquella en la cual el flujo se encuentra totalmente desarrollado y donde se deben realizar las determinaciones de la viscosidad. Por último, en la región de salida, nuevamente se lleva a cabo un rearrreglo del campo de velocidades debido al cambio abrupto de las condiciones de frontera cuando el fluido sale del capilar.

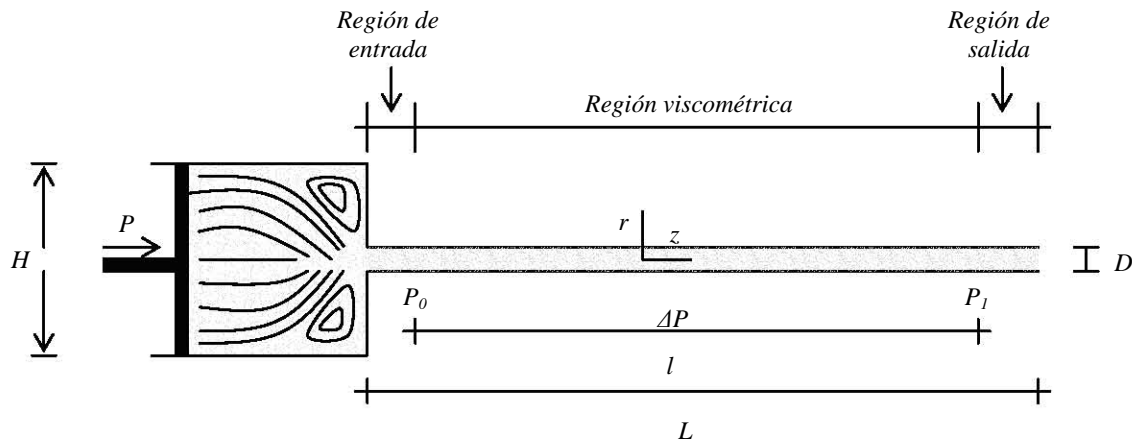


Figura 3.9.1. Esquema del reómetro de capilar mostrando las diferentes regiones de flujo y los parámetros geométricos del mismo. H es la altura del recipiente contenedor, D es el diámetro del capilar, L es la longitud del capilar y P_0 y P_1 son las presiones al inicio y a la salida de la región viscométrica respectivamente, ΔP es la diferencia de presión entre los extremos de la región viscométrica, r y z identifican el sistema de coordenadas cilíndricas y “l” es la longitud de la región viscométrica.

Bajo las siguientes suposiciones, y a partir de la solución de las ecuaciones de movimiento y de continuidad, se obtienen las expresiones para la presión (P), el esfuerzo de corte (τ_{rz}) y la rapidez de deformación ($\dot{\gamma}_{rz}$) en la pared del capilar para un fluido newtoniano:

1. El fluido es incompresible,
2. El flujo es estacionario, laminar e isotérmico,
3. Los efectos de extremos y los debidos a la gravedad son despreciables,
4. $v_z = v_z(r)$ y $v_r = v_\theta = 0$, es decir, la única componente del campo de velocidades es la axial y la componente tangencial y radial son cero,

5. La condición de no deslizamiento es válida en las paredes del capilar, es decir, $v_r = 0$. De la solución de las ecuaciones se obtiene que:

$$P = -\frac{(P_0 - P_1)}{l}z + P_0 \quad (3.9.1)$$

$$\tau_{rz} = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2} \quad (3.9.2)$$

Si la ecuación (3.9.2) es evaluada $r = R = \frac{D}{2}$, se obtiene la siguiente expresión para el esfuerzo de corte en la pared del capilar (τ_R):

$$\tau_R = \frac{\Delta P}{4\left(\frac{L}{D}\right)} \quad (3.9.3a)$$

$$\tau(r) = \tau_R \frac{r}{R} \quad 0 \leq r \leq R \quad (3.9.3b)$$

Se puede notar de la ecuación 3.9.1 que en la región viscométrica el perfil de presiones es lineal y que τ_{rz} (ecuación 3.9.2) depende linealmente de r . Esta dependencia del esfuerzo de corte con respecto a la posición radial indica que el flujo no es homogéneo.

Por otra parte, la determinación del gasto volumétrico Q está dada por la siguiente expresión:

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^R v_z(r) r dr d\theta \quad (3.9.4)$$

en la cual, $v_z(r)$ es la velocidad axial del fluido, y r y θ definen las variables del sistema en coordenadas cilíndricas utilizado en la solución del problema.

Con respecto a la rapidez de deformación, ésta puede ser obtenida a través de la expresión 3.2.2, resultando que:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial}{\partial r} v_z \quad (3.9.5)$$

Usando la expresión anterior e integrando por partes se llega a la ecuación para el gasto volumétrico dada por:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_R^3} \int_0^{\tau_R} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (3.9.6)$$

Así, para determinar el gasto volumétrico del fluido es necesario conocer la relación entre el esfuerzo de corte y la rapidez de deformación, es decir, la ecuación constitutiva. Para el caso de un fluido newtoniano, la ecuación constitutiva está dada por la ecuación 3.4.2. Si se sustituye esta ecuación en la expresión 3.9.6 y se integra se obtiene la expresión de Hagen-Poiseuille para la viscosidad:

$$\mu = \frac{\pi R^3 \tau_R}{4Q} = \frac{\Delta P \pi R^4}{8QL} \quad (3.9.7)$$

Esta expresión es de gran utilidad, ya que sólo es necesario determinar ΔP y Q experimentalmente y conocer los parámetros geométricos del reómetro (L y R) para evaluar experimentalmente la viscosidad de un fluido newtoniano utilizando un reómetro de capilar.

Por otro lado, el conocer el perfil de velocidades es parte fundamental dentro de la reología, ya que de esta forma se conoce la cinemática del fluido y, en principio, uno sería capaz de establecer la ecuación constitutiva del fluido. Para el caso del fluido newtoniano, el perfil de velocidades puede ser derivado mediante la integración de la ecuación 3.9.5 y haciendo uso de las ecuaciones 3.9.2 y 3.9.7,

$$v_z(r) = \frac{\tau_R R}{2\mu} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = v_{MAX} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (3.9.8)$$

donde $v_{MAX} = \frac{\tau_R R}{2\mu}$ es la máxima velocidad localizada en el centro del perfil de velocidades parabólico. Por lo tanto, la expresión de la rapidez de deformación puede ser obtenida derivando la expresión 3.9.8:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{r}{R} \right) \quad (3.9.9)$$

Así pues, la rapidez de deformación en la pared del capilar, $\dot{\gamma}_R$, está dada por:

$$\dot{\gamma}_R = \left(\frac{\partial}{\partial r} v_z \right)_{r=R} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (3.9.10)$$

Para un fluido no newtoniano la ecuación constitutiva está dada por la ecuación 3.4.8 y la determinación de $\dot{\gamma}_R$ se lleva a cabo mediante la integración por partes de la expresión del gasto (3.9.6) y sustituyendo la expresión de $\dot{\gamma}$ (3.9.5), obteniéndose:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{1}{\tau_R^2} \frac{d}{d\tau} \left[\tau_R^3 \frac{Q}{\pi R^3} \right] \quad (3.9.11)$$

esta relación es conocida como la corrección de Rabinowitsch [Macosko (1994)]. La rapidez de deformación de un fluido newtoniano está implícita en esta ecuación.

Para el estudio reológico en capilar de fluidos no newtonianos se utiliza la rapidez de deformación dada por la expresión 3.9.10, la cual se le conoce como rapidez de deformación aparente, $\dot{\gamma}_{aR}$. Para este tipo de fluidos una ecuación constitutiva comúnmente utilizada es la correspondiente a un modelo de ley de potencias dada por la expresión 3.4.8. Si el fluido obedece este modelo, entonces, la rapidez de deformación en la pared, $\dot{\gamma}_R$, puede escribirse en términos de la rapidez de deformación aparente como:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{aR} \quad (3.9.12)$$

en la cual $\dot{\gamma}_{aR}$ está dada por la expresión 3.9.10. La viscosidad para este tipo de fluido está dada por la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{2QL} \left(\frac{n}{3n+1} \right) \quad (3.9.13)$$

Por último, el perfil de velocidades para un fluido no newtoniano que sigue el modelo de ley de potencias se escribe como:

$$v_z(r) = \left(\frac{\tau_R}{m} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{nR}{n+1} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (3.9.13)$$

En la siguiente figura se presentan los perfiles de velocidad obtenidos con la ecuación 3.9.13, suponiendo las siguientes condiciones: $\tau_R = 3$ Pa, $m = 1$ Pa s y $n = 0.1, 0.5, 1, 1.5$ y 10 .

Una descripción detallada de la solución de las ecuaciones de movimiento y de la obtención de las ecuaciones que describen el flujo a través de capilares puede ser encontrada en el trabajo de Pérez-González (1992).

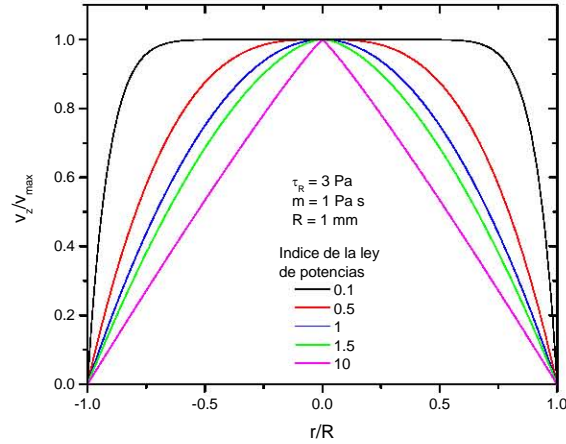


Figura 3.9.1. Perfiles de velocidad obtenidos con el modelo de ley de potencias dado por la ecuación 3.9.13. Las condiciones son las siguientes: $\tau_R = 3 \text{ Pa}$, $m = 1 \text{ Pa s}$ y $n = 0.1, 0.5, 1, 1.5$ y 10 .

La evaluación de las cantidades obtenidas anteriormente, como el esfuerzo de corte en la pared, requiere de la determinación de la caída de presión en la región viscométrica del capilar. Sin embargo, en la práctica se mide la caída de presión entre los extremos del capilar. Esto significa que las mediciones realizadas deben de corregirse por las pérdidas de presión que ocurren en la entrada y salida del tubo. Dichas pérdidas son conocidas como efectos de extremos, los cuales pueden ser despreciados si la longitud de la región viscométrica es mucho mayor que la longitud que ocupan los efectos de extremos [Pérez-Trejo *et al.* (1996)]. De igual forma, se debe considerar la influencia de la razón de contracción (H/D), ya que los resultados obtenidos pueden depender de esta razón. Walters (1975) realizó una revisión de la literatura y señaló que una razón de contracción mayor a 15, permite obtener resultados consistentes e independientes de la dimensión del recipiente contenedor.

Aparte de las consideraciones geométricas que se hacen para la debida determinación de las propiedades reológicas de los fluidos en el flujo en capilar, existen otros fenómenos como el deslizamiento que ocurre durante el flujo en capilar, y en otras geometrías de flujo, el cual debe ser considerado en la caracterización reológica.

3.10 Fenómeno de deslizamiento

En la solución de problemas de flujo en general se impone la condición de no deslizamiento entre el fluido en estudio y la pared del equipo con el cual el líquido está en contacto. En algunos sistemas de flujo, como el de capilar (flujo de Poiseuille) y el de Couette [Mooney (1931)], entre otros, se han registrado incrementos en la rapidez de deformación durante el flujo de soluciones poliméricas, con respecto a las que se predicen teóricamente [Cohen y Metzner (1985); Pérez González (1992); de Vargas *et al.* (1993)]. Lo anterior lleva a pensar en la aparente violación de la condición de no deslizamiento. Cohen y Metzner sugirieron que estos incrementos en la rapidez de corte están directamente relacionados con la no homogeneidad del campo de esfuerzos del sistema de flujo, como es el caso en los reómetros de capilar, el de canal o el de Couette. Si el campo de esfuerzos es homogéneo, como en el caso del reómetro de cono y plato, el deslizamiento usualmente no es observado.

Se ha propuesto por algunos autores que el origen del deslizamiento aparente es el resultado de la formación de una capa de fluido de más baja viscosidad cerca de la pared del reómetro, en comparación a la del seno del fluido. La formación de esta capa es debida a la migración de macromoléculas desde la región cercana a la pared hacia la región central, donde los esfuerzos son menores. Este fenómeno provoca una disminución en la concentración de macromoléculas en la región cercana a la pared del capilar y en consecuencia, la viscosidad de la capa de fluido disminuye. Así, el resto del fluido parece deslizarse sobre la capa de fluido con menor viscosidad, registrándose un aumento en el gasto. La consecuencia inmediata de obtener gastos experimentales mayores es la subestimación de la viscosidad del fluido.

Se sabe que la viscosidad es una propiedad intrínseca del fluido y que es independiente del sistema de flujo utilizado para su determinación. Sin embargo, la presencia de deslizamiento en el flujo en capilares introduce una dependencia de las curvas de flujo sobre el diámetro del capilar utilizado (véase figura 3.10.1).

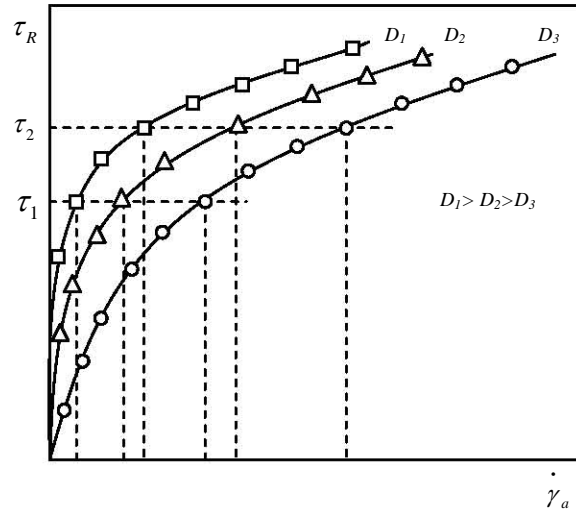


Figura 3.10.1. Curvas de flujo con deslizamiento aparente.

Para corregir lo anterior, se emplea el método propuesto por Mooney [Mooney (1931)]. Dicho método predice que la velocidad de deslizamiento y la rapidez de corte experimental están relacionadas de la siguiente manera:

$$\dot{\gamma}_a = \dot{\gamma}_\infty + \frac{8V_d}{D} \quad (3.10.1)$$

donde, $\dot{\gamma}_a$ es la rapidez de deformación experimental o aparente, $\dot{\gamma}_\infty$ es la rapidez de deformación aparente libre de deslizamiento y V_d es la velocidad de deslizamiento. Para determinar $\dot{\gamma}_\infty$ y V_d se traza una línea a esfuerzo de corte constante, como se muestra en la figura 3.10.1, obteniendo diferentes valores de la rapidez de deformación aparente para dicho valor del esfuerzo dependiendo del diámetro del capilar. Si se construye la gráfica de la rapidez de corte contra el inverso del diámetro del capilar, se obtiene una línea recta como las que muestran en la figura 3.10.2.

En el caso en que estas gráficas muestran pendientes negativas, el deslizamiento aparente resulta negativo, lo cual es llamado adherencia. La teoría de Mooney fue corroborada por primera vez por Rofe *et al.* (1996), quienes mediante experimentos de imágenes de resonancia magnética nuclear (IRMN) determinaron los perfiles de velocidad en flujo en capilar y observaron que existe un gran incremento de la velocidad cerca de la pared del capilar.

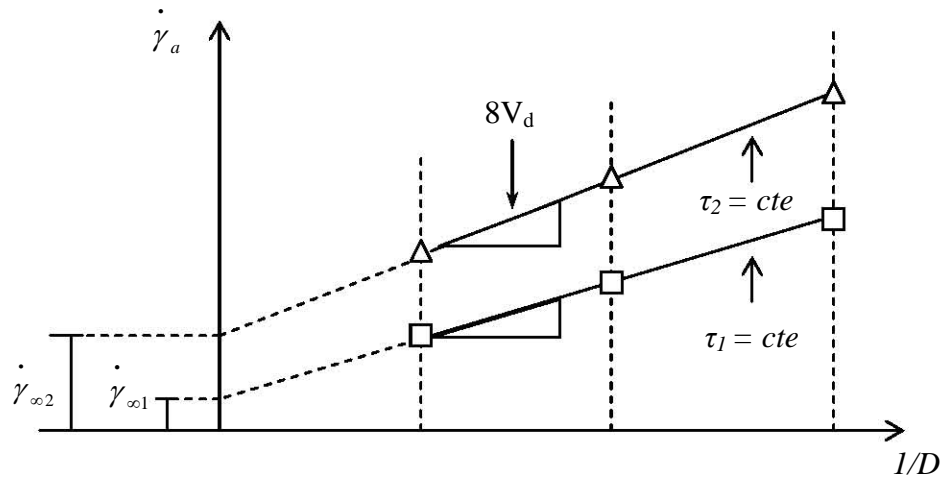


Figura 3.10.2. Representación gráfica del método de Mooney. En la figura $\dot{\gamma}_{\infty}$ es la rapidez de deformación aparente libre de deslizamiento y V_d es la velocidad de deslizamiento.

Capítulo 4

Velocimetría por imágenes de partículas

4.1 Velocimetría por imágenes de partículas

La determinación del campo de velocidades de un fluido permite conocer su cinemática. Para obtener este campo en una sección del sistema de flujo, es necesario el uso de una técnica que no perturbe al fluido y que proporcione de forma espacial e instantánea dicho campo de velocidades.

En la actualidad existe una técnica conocida como velocimetría por imágenes de partículas (VIP), la cual permite determinar el campo de velocidades de forma instantánea y de manera no invasiva a partir del sembrado de partículas que no interfieran con el flujo. En la figura 4.1.1 se muestra un arreglo experimental para un sistema de VIP acoplado al flujo en un capilar, el mismo que fue usado para la realización de esta investigación.

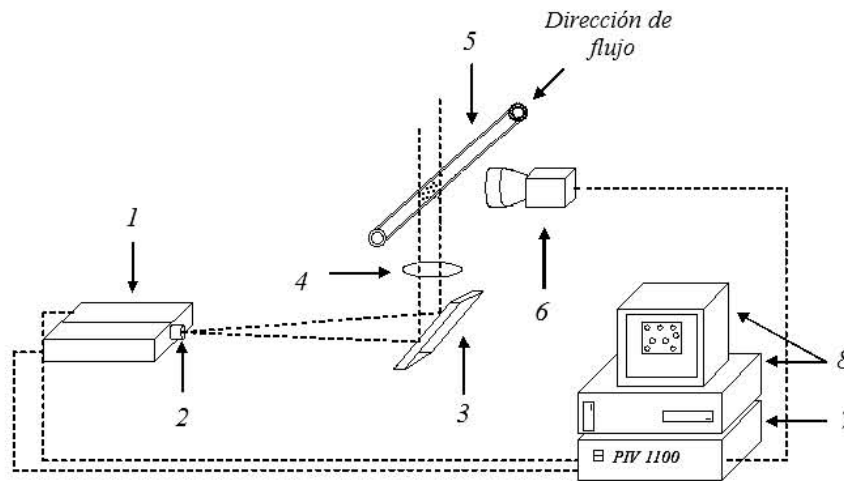


Figura 4.1.1. Sistema de velocimetría por imágenes de partículas. 1) Sistema de iluminación, dos láseres Nd:YAG sincronizados ($\lambda=532\text{ nm}$), 2) lente cilíndrica, 3) espejo primera superficie, 4) lente biconvexa, 5) celda de flujo, 6) cámara CCD, 7) Unidad de control, sincronización y análisis PIV 1100 y 8) computadora.

La técnica de VIP calcula la velocidad de un elemento de fluido de manera indirecta por medio de mediciones del desplazamiento de las partículas trazadoras

suspendidas en el fluido. Entonces, la VIP permite obtener, instantáneamente, el campo de velocidades mediante la bien conocida ecuación de cinemática,

$$\vec{v} = \frac{\Delta \vec{x}}{\Delta t} \quad (4.1.1)$$

donde, $\Delta \vec{x}$, es el desplazamiento espacial promedio de un grupo de partículas en un intervalo de tiempo, Δt , conocido. Para determinar el desplazamiento, $\Delta \vec{x}$, una sección del campo de flujo es iluminada por un plano de luz. Dicho plano es generado por una fuente de luz láser pulsada (1) y una componente óptica, específicamente, una lente cilíndrica (2). En nuestro caso se utilizó un espejo plano (3) de primera superficie para hacer pasar el plano de luz a través de la sección de flujo en el capilar, como se observa en la figura 4.1.1. Después de reflejar el plano de luz sobre el espejo, éste se hace pasar a través de una lente biconvexa (4) para reducir su espesor a menos de 0.0005 m. Este plano de luz debe ser pulsado con el fin de producir un efecto de estroboscópico. En este caso, el tiempo entre cada pulso de luz es el tiempo, Δt , de la ecuación 4.1.1.

Para la determinación del campo de velocidades es necesario la adquisición de dos fotografías de la sección de flujo en tiempos muy cortos y en cuadros diferentes. Para lograr lo anterior, se sincroniza el sistema de iluminación con una cámara CCD (6), colocada transversalmente a la sección iluminada por el plano de luz. La cámara CCD tiene un detector de luz formado por un arreglo rectangular de semiconductores que convierten la luz incidente en corriente eléctrica, comúnmente conocidos como fotodiodos. A cada uno de estos elementos del CCD se les llama píxeles. En estas fotografías la posición de cada partícula aparece como un punto brillante, debido a la luz dispersada por cada una de ellas. La técnica requiere de establecer la relación entre las dimensiones reales de la sección bajo estudio, objeto, con sus dimensiones en el plano imagen, dado en píxeles, a través de una relación llamada factor de escala y definida como:

$$S = \frac{\text{Objeto}}{\text{Imagen}} \left[\frac{\text{metros}}{\text{píxeles}} \right] \quad (4.1.2)$$

Una vez que se capturan dos fotografías consecutivas, cada una de éstas se divide en pequeñas regiones rectangulares, llamadas áreas o ventanas de interrogación (véase la figura 4.1.2). Los tamaños típicos de estas áreas de interrogación son de 32x32, 64x64,

128x128 y 256 píxeles x 256 píxeles. La elección del tamaño depende específicamente de la aplicación. Si se identifican dos de estas áreas de interrogación pertenecientes a un par de fotografías mediante sus patrones de intensidades y se correlacionan píxel por píxel mediante un proceso estadístico, conocido como correlación cruzada, se obtiene el desplazamiento promedio más probable de un grupo de partículas, $\Delta \vec{x}$. Repitiendo este proceso de correlación para todas las áreas de interrogación del par de fotografías capturadas, se logra construir un mapa de desplazamientos, $\Delta \vec{x}$. Finalmente, dividiendo entre el intervalo de tiempo conocido, Δt , se determina el mapa de velocidades del fluido (una revisión completa de la técnica de VIP se encuentra en Raffel *et al.* (1998)).

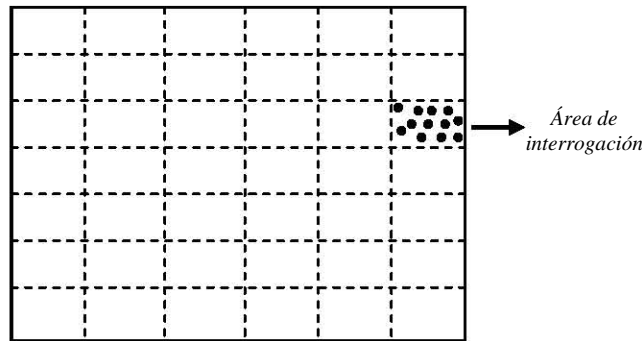


Figura 4.1.2. División de las fotografías en regiones rectangulares, llamadas áreas o ventanas de interrogación. El tamaño típico de las áreas es de 32x32, 64x64, 128x128 y 256 píxeles x 256 píxeles.

Por otro lado, para tener el funcionamiento adecuado de la técnica de VIP se deben tomar en cuenta los siguientes aspectos: concentración de partículas sembradas en el fluido, iluminación de la sección de flujo y alineación de las componentes de visualización. Una parte fundamental para el buen funcionamiento de la técnica es el sembrado de partículas. La condición principal para el sembrado de partículas es que éstas deben quedar suspendidas en el fluido. Para ello, su densidad debe ser similar a la del fluido. Asimismo, su concentración en el fluido debe ser muy baja para que el comportamiento hidrodinámico del fluido no sea afectado por su presencia. Teóricamente, se ha propuesto que para conseguir que el proceso de correlación cruzada, empleado en la determinación del mapa de desplazamientos sea óptimo, y los resultados, sean en consecuencia confiables, conviene tener al menos 5 partículas en cada área de interrogación.

Otro factor que debe tomarse en consideración para realizar la correlación es el desplazamiento máximo de las partículas en cada una de las áreas de interrogación. Se recomienda que dicho desplazamiento sea menor a un 25% del tamaño del área de interrogación, es decir, si ésta mide 32 píxeles x 32 píxeles entonces el desplazamiento máximo permitido debe de ser de 8 píxeles. El no cumplir con esta consideración resulta en un error al realizar la correlación cruzada. Como se discutirá más adelante, si la concentración de partículas aumenta se puede incrementar el valor del desplazamiento permitido en cada área de interrogación. Finalmente, con respecto a las partículas, se debe asegurar que éstas no reaccionen químicamente con el fluido, pues se puede inducir una degradación del sistema.

La fuente de iluminación es otro punto importante para realizar VIP. Esta técnica emplea una fuente de luz láser sincronizada, usualmente Nd:YAG, con una longitud de onda de 532nm, que consiste de dos láseres sincronizados para generar los dos pulsos de luz en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-9} segundos. La energía de los pulsos del láser es de especial importancia, pues de ésta depende la intensidad de iluminación en la sección de estudio. Una mala iluminación puede conducir a una pérdida de información.

4.2 Correlación cruzada

En la sección anterior se han establecido de manera general los aspectos técnicos de VIP. Ahora se describe el método estadístico empleado en la determinación de los desplazamientos promedios de los grupos de partículas, para posteriormente determinar el mapa de velocidades asociado al tipo de flujo bajo estudio.

Primero, es necesario establecer el sistema de referencia de coordenadas cartesiano, donde el plano XY debe coincidir con el plano de iluminación de tal forma que el eje X apuntando hacia la derecha y el eje Y apuntando hacia arriba indican las direcciones positivas (figura 4.1.3). En lo siguiente las parejas ordenadas (i,j) indicarán las posiciones de un grupo de partículas en píxeles y (x,y) la posición en el Sistema Internacional de medidas (metros) como se muestra en la figura 4.1.4.

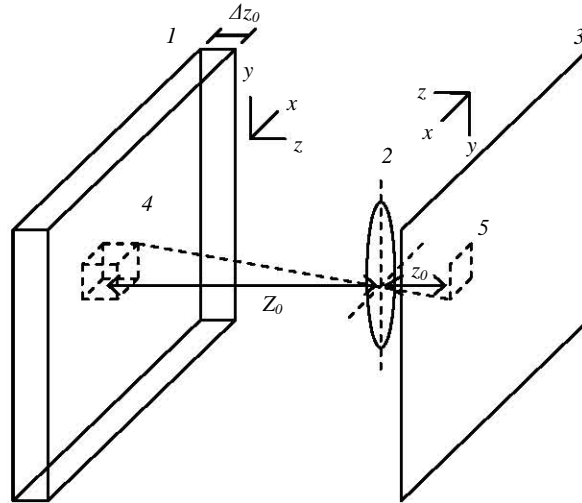


Figura 4.1.3. Esquema de la representación geométrica de las fotografías capturadas. 1) Plano de luz, 2) lentes (cámara) 3) plano imagen, 4) volumen de interrogación, 5) área de interrogación. Las distancias z_0 y Z_0 son las distancias focales del plano imagen y de luz, respectivamente, y Δz_0 es el grosor del plano de luz.

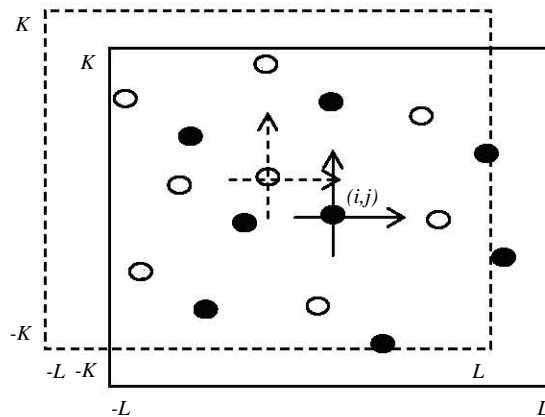


Figura 4.1.4. Localización de las imágenes de partículas en un área de interrogación de tamaño $(2K+1)$ píxeles x $(2L+1)$ píxeles.

Establecido el sistema de referencia, como en las figuras 4.1.3 y 4.1.4, se procede a la comparación de las áreas de interrogación en la primera fotografía del plano de iluminación con sus contrapartes en la segunda fotografía. Esto se hace mediante las intensidades asociadas a la dispersión de luz de las partículas en cada una de las áreas de interrogación. Al hacer lo anterior, se observa que las imágenes de las partículas en el área de interrogación de la primera fotografía se han desplazado una distancia promedio con respecto a las ventanas en la segunda fotografía, debido al flujo presente dentro del plano iluminado. De lo anterior, el reto de la técnica de VIP es la determinación de este

desplazamiento a través de la igualación de los patrones de intensidad de luz, asociados a cada una de las áreas de interrogación de las imágenes capturadas. Es decir:

$$I = I' \tag{4.1.3}$$

donde I e I' son las intensidades asociadas a las áreas de interrogación adquiridas al tiempo t y $t+\Delta t$, respectivamente.

El proceso anteriormente descrito puede ser ejemplificado con el siguiente diagrama de flujo mostrado en la figura 4.1.5, en el cual las funciones $I(i,j)$ y $I'(i,j)$ describen las intensidades de las áreas de interrogación adquiridas al tiempo t y $t+\Delta t$, respectivamente. La función de desplazamiento, $s(i,j)$ está directamente relacionada con el flujo y el tiempo entre el par de fotografías, mientras que la función de ruido $d(i,j)$ es asociada con la pérdida de pares de partículas, resultado de que las partículas están saliendo y entrando del área de interrogación en el periodo en el cual las fotografías fueron tomadas. Por otro lado, las funciones $F(u,v)$ y $G(u,v)$ son las correspondientes transformadas de Fourier de las funciones $I(i,j)$ e $I'(i,j)$. Las coordenadas (u,v) son referidas al sistema de coordenadas del espacio de frecuencias.

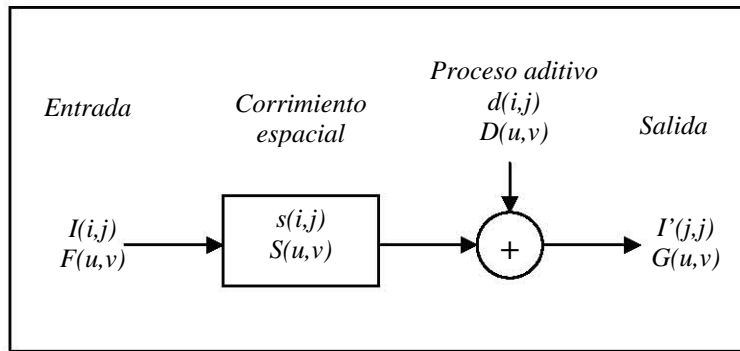


Figura 4.1.5. Diagrama de flujo de la función de desplazamiento obtenida mediante el método de correlación cruzada.

El diagrama de flujo mostrado arriba indica la forma en la cual se emplea el método estadístico de correlación cruzada para determinar la función de desplazamiento. La entrada del diagrama de flujo es la función $I(i,j)$, asociada a la intensidad del área de interrogación de la fotografía 1, posteriormente se aplica un corrimiento espacial $s(i,j)$ a esta función, además de un proceso aditivo de ruido $d(i,j)$, para obtener la función $I'(i,j)$ asociada al patrón de intensidades en el área de interrogación de la fotografía 2.

En la literatura la función de correlación cruzada discreta es definida como el valor esperado de las funciones $I(i,j)$ e $I'(i,j)$, es decir de las intensidades de las regiones muestreadas:

$$\begin{aligned}\phi_{I,I'} &= E[I(i,j), I'(i,j)] \\ \phi_{I,I'} &= \sum_{k=-K}^K \sum_{l=-L}^L I(k,l) \cdot I'(k+i,l+j)\end{aligned}\tag{4.1.4}$$

donde el tamaño del área de interrogación es de $(2K+1)$ píxeles x $(2L+1)$ píxeles, como se mostró en la figura 4.1.4. Esencialmente, como se mencionó arriba, la función de correlación cruzada mide el grado de igualdad entre las dos áreas de interrogación mediante un corrimiento o desplazamiento determinado. Así, se obtienen valores grandes de correlación cuando la intensidad de un grupo de partículas coincide con el desplazamiento espacial, en cambio, se obtienen valores bajos de correlación cuando la intensidad asociada a un pequeño grupo de partículas coincide con el desplazamiento fijado. Cuando ocurre el primer escenario, se tiene la existencia de un gran pico de correlación y cuando pasa el segundo se observa un pico de menor tamaño. El primer caso descrito arriba es llamado correlación verdadera y el segundo correlación aleatoria.

En la correlación verdadera, las partículas que entran o salen de un área de interrogación a áreas colindantes durante el tiempo entre las dos fotografías no son tomadas en cuenta, debido a que la posición inicial y final de éstas no está bien determinada. Sin embargo, estas partículas si contribuyen a la correlación aleatoria disminuyendo la razón señal-ruido (que como se verá más adelante define un criterio de validación de los picos de correlación). En la técnica de VIP este fenómeno es llamado pérdida de pares o disminución de la señal. Pese a lo anterior, un gran pico de correlación es considerado como el mejor grado de igualdad entre las funciones $I(i,j)$ e $I'(i,j)$, cuando el número de pares de partículas es muy grande. Así, en el plano de correlación la posición de un pico está directamente relacionada con el desplazamiento promedio de las partículas en un área de interrogación bajo estudio.

En la práctica la determinación del plano de correlación se hace mediante el uso de la transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés), que establece que la correlación cruzada de dos funciones es la multiplicación compleja conjugada de sus transformadas de Fourier:

$$\phi_{I,I'} = F(u, v) \cdot G^*(u, v) \quad (4.1.4)$$

donde las funciones $F(u, v)$ y $G(u, v)$ son las transformadas de Fourier de las funciones $I(i, j)$ e $I'(i, j)$, $G^*(u, v)$ representa el complejo conjugado de la transformada de Fourier de $I'(i, j)$. Lo arriba expuesto se ejemplifica en el siguiente diagrama de flujo (figura 4.1.6).

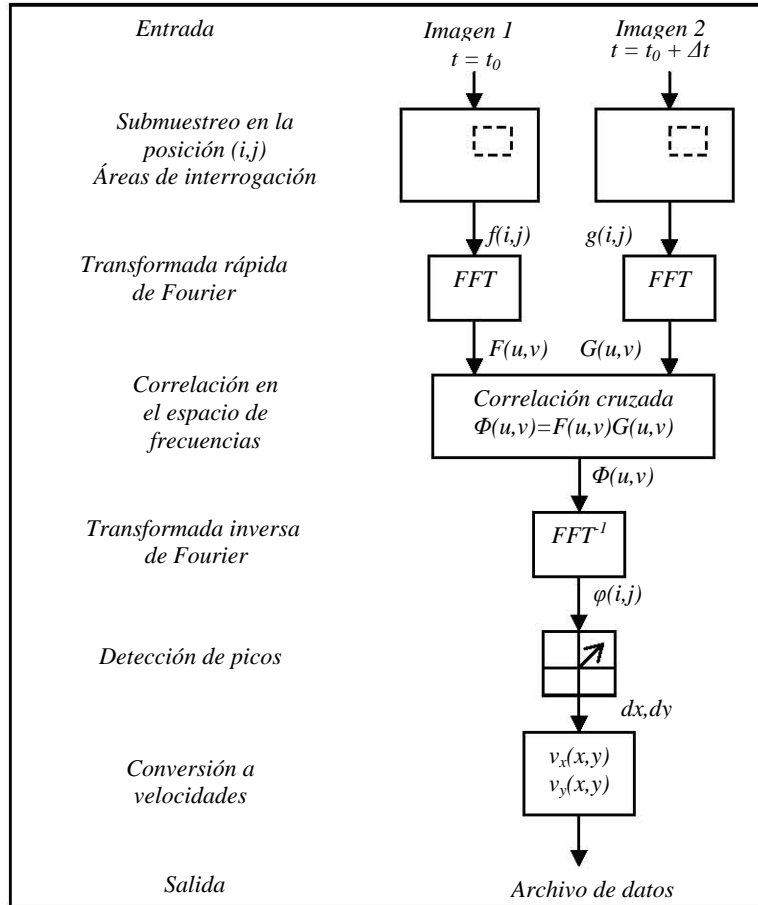


Figura 4.1.6. Diagrama de flujo para el análisis de las fotografías usando el método estadístico de correlación cruzada.

Por otra parte, el criterio de muestreo asociado con las transformadas discretas de Fourier, llamado el criterio de Nyquist, limita el desplazamiento espacial de las partículas en cualquier dirección a la mitad de la longitud del área investigada. En realidad, si el desplazamiento espacial aumenta, la razón señal-ruido disminuye. Por lo tanto, para un área de interrogación de longitud $N=2L$ se recomienda que el desplazamiento máximo de las partículas sea menor a $N/4$ del área para que la razón señal-ruido aumente junto con la

confiabilidad de la correlación. Para satisfacer el criterio de Nyquist, el diámetro de las partículas debe ser menor a 2 píxeles de las fotografías capturadas.

Al inicio de esta sección se habló de que un aspecto técnico de gran importancia en la técnica de VIP es el número de partículas sembradas por área de interrogación, ya que esto modifica la razón señal-ruido. Si se tiene un número grande de partículas por área se asegura la existencia de muchos picos de correlación verdadera, lo cual aumenta la razón señal-ruido. En cambio, con un número bajo de partículas dentro de cada área de interrogación el número de picos de correlación aleatoria aumenta y la razón señal-ruido disminuye. En general, cuando se usa el método de correlación cruzada para determinar el desplazamiento se requiere de un mínimo de 5 partículas/área de interrogación y un máximo de 20 partículas/área de interrogación, para asegurar que el método estadístico arroje resultados razonables.

Una manera de incrementar la razón señal-ruido es mediante el uso de las funciones de ventana o el traslape de las áreas de interrogación. En esta investigación se usó el traslape de las áreas de interrogación. El método consiste en utilizar la información no usada de un área de interrogación en otras áreas, traslapándolas con la primera de ellas. Por simplicidad en la figura 4.1.7 se muestra únicamente el traslape del 50% en la dirección vertical, pero por supuesto el traslape se puede aplicar en ambas direcciones, vertical y horizontal.

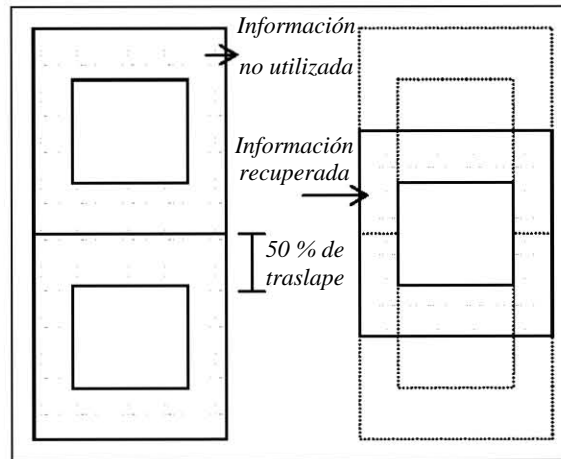


Figura 4.1.7. Representación del proceso de traslape de las áreas de interrogación. El traslape utilizado en este ejemplo es del 50%.

Al procesar las fotografías mediante el traslape de sus áreas de interrogación se incrementa el número de vectores. Este proceso se entiende como un muestreo adicional del campo de flujo, que genera más vectores realizando interpolaciones convenientes que son de gran ayuda cuando se requiere calcular cantidades como las líneas de flujo o la vorticidad de un campo de flujo. El único inconveniente de este método es el incremento en el tiempo de procesamiento de las imágenes, ya que se incrementa el número de vectores generados.

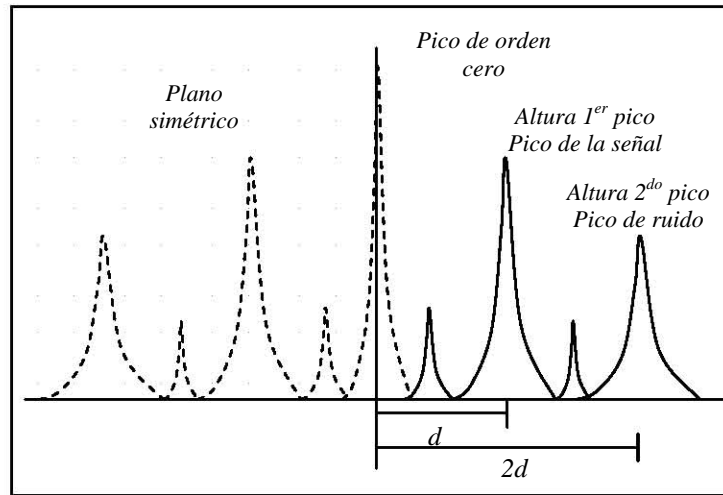


Figura 4.1.8. Método de validación de picos en el plano de correlación. La distancia desde origen al primer pico de correlación está directamente relacionada con el desplazamiento espacial promedio de las partículas.

Una vez que se ha obtenido el mapa de velocidades a través de la determinación de los desplazamientos de grupos de partículas, se hace una validación de los vectores de velocidad. Los métodos de validación usan la información de los picos del plano de correlación (véase figura 4.1.8). En este trabajo el método de validación utilizado recurre a la información de los dos picos de mayor tamaño. Estos picos están relacionados con la señal y con el ruido. Este método es conocido como el criterio de detectabilidad. En la correlación cruzada se supone que la posición del primer pico de correlación está asociada con el desplazamiento espacial del grupo de partículas en un área de interrogación y el segundo de ellos es interpretado como el ruido asociado a las diferentes causas antes mencionadas. Así, si la razón de las alturas de los picos, señal-ruido, es mayor o igual que un valor determinado, entonces, el vector asociado al primer pico es

validado, en caso contrario el vector es rechazado. Keane y Adrian (1992) sugieren que un buen valor para el criterio de validación es 1.2, pero éste puede ser menor cuando la densidad de partículas sembradas se incrementa. En nuestro caso, el valor empleado fue de $k = 1.1$.

$$\frac{\text{Altura 1er pico}}{\text{Altura 2do pico}} \geq k \quad (4.1.7)$$

Capítulo 5

Desarrollo experimental

5.1 Tensoactivos empleados

En este estudio se empleó el tensoactivo llamado cloruro de cetilpiridinio monohidratado (CPyCl) y una sal conocida como salicilato de sodio (NaSal), ya anteriormente presentados en la sección 2.2. El tensoactivo y la sal fueron elaborados por Sigma-Aldrich y utilizados tal y como fueron recibidos. La pureza reportada por el fabricante para el cloruro de cetilpiridinio monohidratado y el salicilato de sodio, es del 98% y 99%, respectivamente.

5.2 Preparación de soluciones

Se preparó un lote de solución equimolar de CPyCl/NaSal en una concentración de 40 mM/l. La forma en la cual se llevó a cabo su preparación fue la siguiente: se colocaron 14.6122 g de CPyCl y 6.468 g de NaSal en un matraz aforado con capacidad de un litro y posteriormente se añadió agua tridestilada en pequeñas cantidades para lograr la disolución de los componentes. Lo anterior se llevó a cabo en un cuarto oscuro, evitando la exposición del tensoactivo y de la sal a la luz. Cuando se tuvo la disolución de ambos, entonces se procedió a aforar el matraz. La solución se mantuvo en un baño térmico a una temperatura de 30 °C durante una semana.

5.3 Reometría rotacional

El reómetro rotacional empleado fue uno de la marca PAAR-PHYSICA modelo UDS 200. Las geometrías utilizadas fueron cilindros concéntricos y paletas (véase figura 5.3.1). Las dimensiones de los cilindros concéntricos fueron: diámetro del cilindro externo 0.0244 m, diámetro del cilindro interno 0.0225 m y longitud del cilindro interno 0.0675 m. Por su parte, la geometría de paletas empleada consistió en un flecha con seis aspas, cada una con 0.016 m de radio y 0.01 m de altura. Con las paletas se utilizó una copa cilíndrica de 0.0225 m de diámetro.

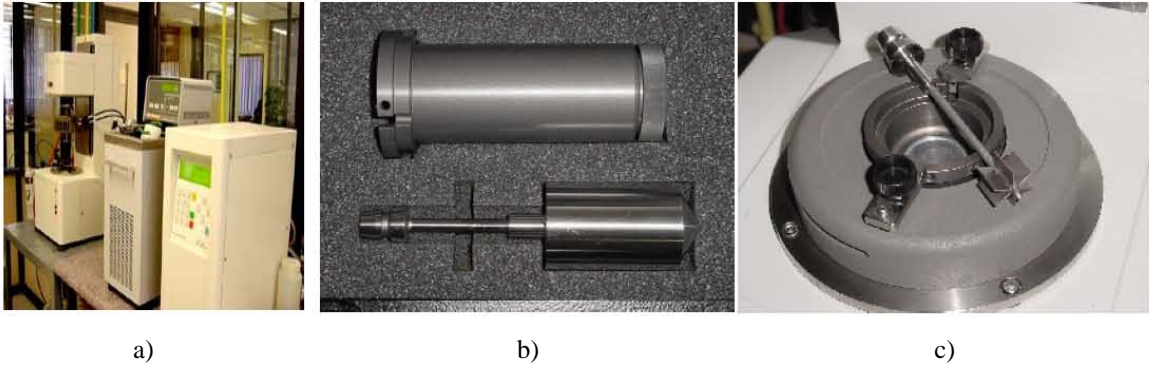


Figura 5.3.1. a) Reómetro rotacional PAAR PHYSICA UDS 200, b) reómetro de cilindros concéntricos (Couette), c) reómetro de paletas.

El empleo del reómetro de paletas tiene una ventaja con respecto a otros como cilindros concéntricos, cono y plato y placas paralelas, y es que en este tipo de geometría de flujo no está presente el deslizamiento en las superficies sólidas que proporcionan el arrastre del fluido, como en los cilindros concéntricos. Cuando las paletas rotan en un fluido definen una superficie cilíndrica en la frontera de las aspas, por lo cual el fluido que se encuentra dentro de las aspas rota como un sólido rígido, mientras que el fluido restante está sometido a corte como en el caso de la geometría de cilindros concéntricos. Así, se evita el deslizamiento del fluido [Rólon-Garrido (2002)].

5.3.1 Experimentos realizados

Los experimentos que se llevaron a cabo con los reómetros rotacionales se describen a continuación. Estos se realizaron con muestras en reposo previo. La reproducibilidad de los datos se verificó llevando a cabo al menos tres experimentos.

a) Tipo escalón con rampa logarítmica previa controlando el esfuerzo (véase figura 5.3.1): consiste en incrementar la variable controlada desde un valor inicial hasta el valor deseado y ésta se mantiene por un tiempo predeterminado. Con este tipo de experimento se pretendió evitar los sobrepasos en el esfuerzo y alcanzar estados estacionarios.

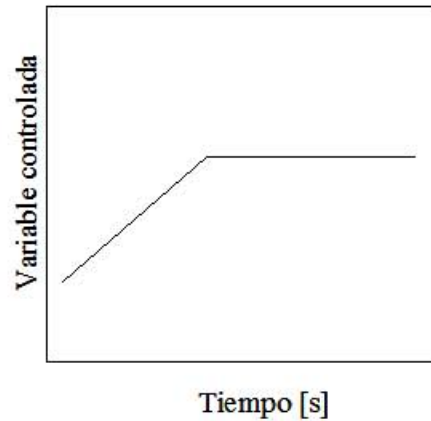


Figura 5.3.1. Experimento tipo escalón con rampa de ascenso logarítmica.

b) Barrido de esfuerzo o de amplitud (véase figura 5.3.2) en flujo oscilatorio: en este tipo de experimento se incrementa de manera discreta el valor del esfuerzo o la amplitud de la oscilación a partir de un valor inicial hasta uno final, manteniendo una frecuencia constante. A partir de este tipo de experimento se determinó la región viscoelástica lineal para este sistema micelar estudiado.

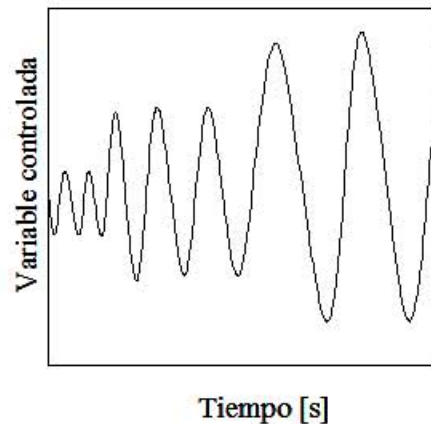


Figura 5.3.2. Experimento de barrido de esfuerzos.

c) Barrido de frecuencias (véase figura 5.3.3): para realizar este experimento se debe tomar un valor del esfuerzo en la región viscoelástica lineal y mantenerse constante, mientras que de manera simultánea se incrementa de forma discreta la frecuencia angular. Con este tipo de experimento se determinó el tiempo de relajación del sistema, y a partir de un ulterior análisis se calculó el tiempo de rompimiento de las micelas.

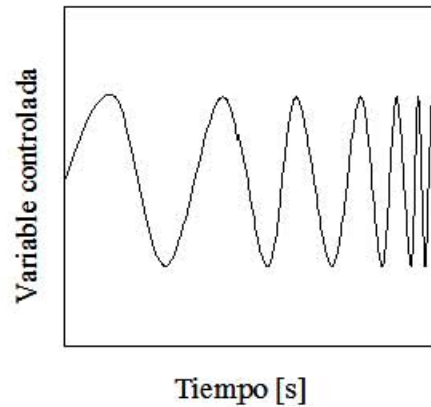


Figura 5.3.3. Experimento de barrido de frecuencias.

El tiempo de adquisición de cada dato y el número de los mismos se especifica para cada experimento. En la gran mayoría de los experimentos el tiempo por dato se fijó en 20 segundos, debido a que este tiempo permitió obtener curvas invariantes con el tiempo de adquisición.

5.4 Reometría de capilar

Para los experimentos de reometría de capilar se utilizaron tubos capilares de diferentes diámetros manteniendo constante la razón longitud a diámetro en 400. Los diámetros utilizados fueron: 0.002942 m, 0.0017095 m y 0.000495 m. Esto permitió conocer la dependencia de las curvas de flujo sobre el diámetro de la tubería. Para analizar la dependencia del tiempo de residencia en el espesamiento se cambió la razón L/D, para los tubos de diámetro de 0.002942 m y 0.000495 m. En la tabla 5.4.1 se muestran los parámetros geométricos de los capilares usados.

Tabla 5.4.1. Parámetros geométricos de los capilares utilizados en esta investigación

Material	D (10^{-3} m)	L/D
Vidrio	0.49	400
	0.49	600
	1.7	400
	2.9	50
	2.9	400

El reómetro de capilar consiste de un recipiente alimentador presurizado (1) y un segundo recipiente contenedor del fluido a caracterizar (2). Este último, es conectado a su vez a un tubo capilar (3). Todo el sistema se encuentra sumergido en un baño térmico (4)

para tener un control de la temperatura (5) (véase la figura 5.4.1). Debido al gradiente de presión que existe entre el recipiente contenedor y la salida del capilar, el fluido fluye a través de este último. Durante el experimento se miden el gasto volumétrico (Q) y la caída de presión entre los extremos del capilar (ΔP). Conociendo estas cantidades y utilizando las ecuaciones 3.9.3a y 3.9.10 se construye la curva de flujo del fluido bajo estudio.

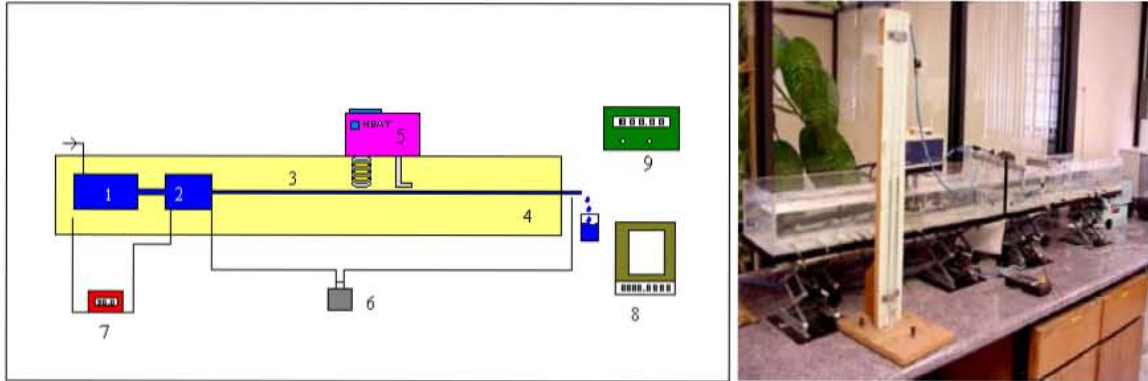


Figura 5.4.1. Representación esquemática del reómetro de capilar. 1.- Recipiente alimentador (presurizado), 2.- Recipiente contenedor, 3.- Capilar, 4.- Baño térmico, 5.- Control de temperatura, 6.- Transductor diferencial de presión, 7.- Sensor de temperatura, 8.- Balanza digital, 9.- Cronómetro.

El recipiente contenedor es transparente y tiene una capacidad de 1 l. Los experimentos fueron realizados controlando la presión de inyección al recipiente alimentador, la cual fue medida mediante un transductor diferencial de presión marca Validyne (6) con una capacidad de 0 a 34480 Pa. La incertidumbre en la calibración del transductor fue del ± 1 %. El flujo volumétrico fue determinado midiendo la masa de fluido que salía del capilar por unidad de tiempo. Los experimentos fueron realizados a una temperatura de 27.5 °C, la cual está por arriba del punto de Krafft del sistema estudiado.

5.5 Velocimetría por imágenes de partículas

Los experimentos de velocimetría por imágenes de partículas (VIP) se llevaron a cabo con el fin de determinar los perfiles de velocidad en el reómetro de capilar y poder conocer así la cinemática de flujo de la solución de micelas cilíndricas en los diferentes regímenes de su curva de flujo, la cual fue previamente obtenida con los reómetros, rotacionales de Couette, paletas y capilar.

5.5.1 Descripción del arreglo experimental.

El dispositivo experimental empleado en la determinación de los perfiles de velocidad (VIP) se muestra en la figura 5.5.1 y está dividido en tres partes principales: el reómetro de capilar, el equipo de velocimetría y los accesorios complementarios. Cada parte anteriormente mencionada se describe con mayor precisión en una sección dedicada a éstos más adelante.

a) Equipo de velocimetría por imágenes de partículas

El sistema de velocimetría empleado consiste de una cámara CCD (4), la fuente láser pulsada (5), la interfase de control y análisis Dantec 1100 (9), asociada a una computadora personal y software de análisis Flow Map (10) (Véase la figura 5.5.1). La cámara CCD empleada fue una Kodak ES 1.0 de 30 Hz, con una resolución 1.1 megapíxeles, a la cual se le asoció un sistema de lentes AF Micro Nikkor. La cámara se colocó a una distancia aproximada de 0.085 m del capilar. Luego se procedió a enfocar el área de interés, lográndose esto bajo las siguientes condiciones: *obturador* = 11, *aproximación* = 0.225.

Por otra parte, la fuente de luz consistió de dos láseres Nd:YAG de 0.1 Joules acoplados que permiten enviar pulsos de 6 ns de duración con una longitud de onda $\lambda = 535$ nm. Además, esta fuente incluye una lente cilíndrica que genera un plano de luz con un sistema para ajustar el espesor de este plano en un intervalo de 0.001 a 0.004 m. La sincronización de la fuente de luz láser y la cámara CCD fue controlada por la interfase Dantec 1100 y mediante el software Flow Map se analizaron los pares de fotografías adquiridas para la determinación de los mapas de velocidades.

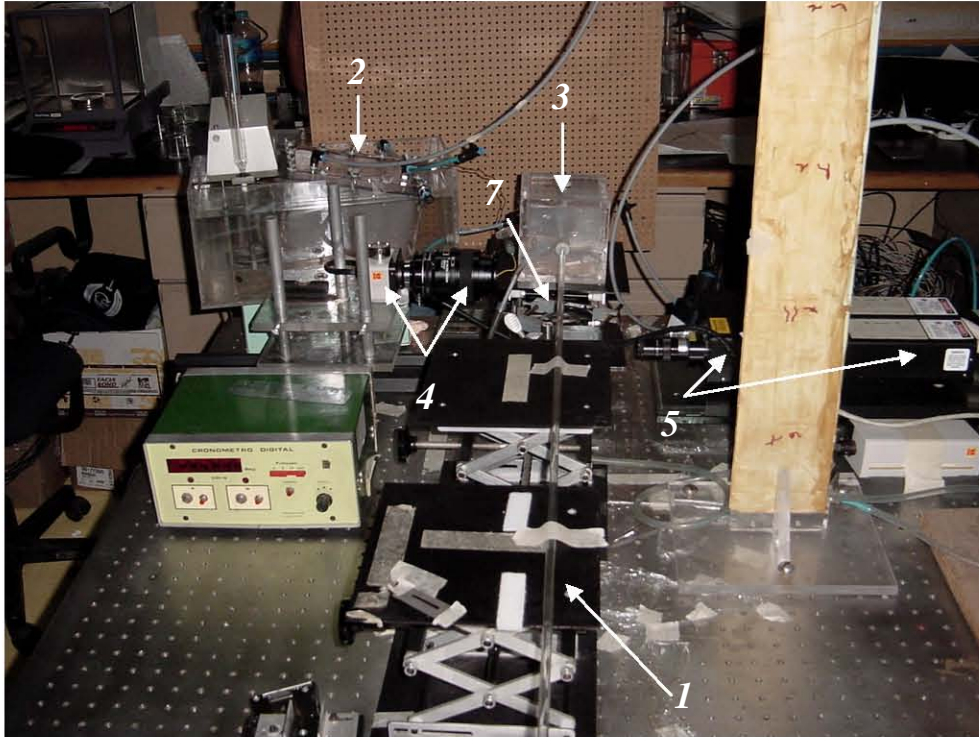


Figura 5.5.1. Dispositivo experimental utilizado en VIP: 1) capilar, 2) recipiente alimentador, 3) recipiente contenedor, 4) cámara CCD y lentes Nikkor, 5) láser, 6) espejo de primera superficie, 7) lente biconvexa, 8) Interfase Dantec PIV 1100 y 9) computadora (las componentes 8 y 9 no aparecen en la fotografía, pero se pueden ver la figura 5.4.1).

b) Accesorios complementarios

Para completar el arreglo experimental de la técnica de velocimetría se hizo uso de los siguientes accesorios: una lente biconvexa (7), el espejo plano de primera superficie (6) y el corrector de aberración (Véase figura 5.5.1). La lente biconvexa usada posee una distancia focal de 0.05 m. Esta lente disminuye el espesor de la hoja de luz láser a menos de 0.0005 m, lo cual permite obtener imágenes de la parte central del capilar. Esta lente se colocó después del espejo de primera superficie donde incide el plano de luz y se aseguró que el punto focal de la lente coincidiera con el centro del capilar. El corrector de aberración es un elemento que minimiza las distorsiones ópticas que se generan debido a la curvatura del capilar (pues el tubo de vidrio actúa como una lente). Para ello el capilar se introduce en un recipiente lleno con un líquido con índice de refracción similar al del vidrio para crear una interfase aire-líquido plana. Este corrector

consiste de una caja de vidrio de base rectangular y paredes planas a través de la cual pasa el capilar. Esta caja es deslizante a lo largo del capilar y se fija al mismo mediante dos tuercas de sujeción y un aro sello en los extremos de la caja. En este caso, el líquido usado en el corrector de aberración fue la misma solución de CPyCl/NaSal y se aseguró que el nivel del líquido cubriera al tubo capilar.

Las partículas sembradas en la solución fueron esferas huecas de vidrio recubiertas de plata con un diámetro de $10\ \mu\text{m}$ y fueron elaboradas por Dantec. Estas partículas se añadieron a la solución de CPyCl/NaSal en dos concentraciones, $0.0025\ \%$ y $0.00375\ \%$ en peso.

Los mapas de velocidad se obtuvieron para dos tubos capilares, $L/D = 400$ y $L/D = 50$, en ambos casos el diámetro del capilar fue de $0.002942\ \text{m}$. En el caso del capilar con $L/D = 400$, los perfiles de velocidad se determinaron en dos posiciones: $z = 40D$ y $300D$ determinadas a partir de la contracción donde $z = 0$, como se puede ver en la figura 5.5.2. Para el capilar con $L/D = 50$, las medidas se realizaron a una posición de $z = 40D$.

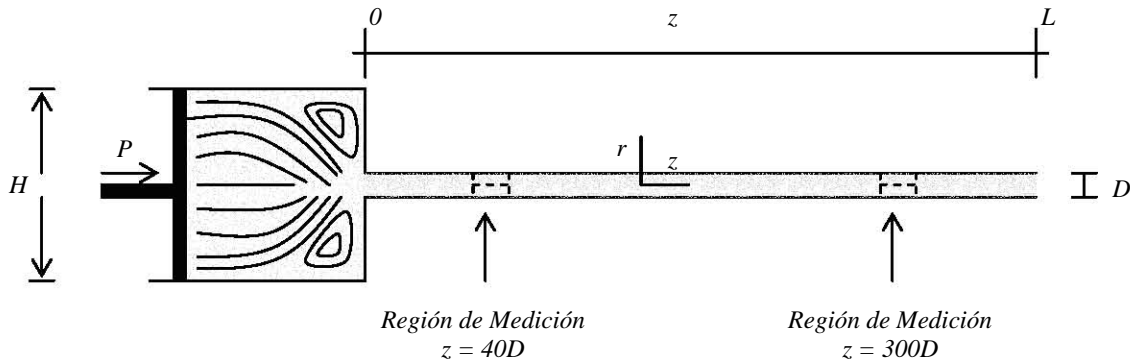


Figura 5.5.2. Posiciones de medición con la técnica de VIP a lo largo del capilar. En este caso $L/D = 400$, $D = 0.0029\ \text{m}$. Las mediciones se realizaron a una distancia, z , equivalente a 40 y $300D$ a partir de la contracción.

El tiempo entre dos fotografías consecutivas necesarias para obtener un mapa de velocidades varió en función del gasto volumétrico, desde $25\ \text{ms}$ para el gasto más bajo hasta $0.319\ \text{ms}$ para el valor más grande alcanzado. De la misma forma, se fijó el tiempo entre dos pares de fotografías de acuerdo al régimen de flujo estudiado, variando este tiempo desde $100\ \text{ms}$ hasta $2000\ \text{ms}$ para la rapidez de corte más grande que se alcanzó.

Las fotografías obtenidas cubrieron una sección transversal de 0.00673 mm x 0.003 m aproximadamente. Cada fotografía fue dividida en áreas de interrogación de 256 píxeles x 32 píxeles. Lo anterior fue hecho debido a que desde un inicio se corroboró que el flujo en esta geometría es unidireccional. Entonces, al alargar la ventana de interrogación se incrementó la densidad de partículas por área de interrogación y, en consecuencia, se disminuyó el error al realizar la correlación cruzada, ya que se aseguró que el desplazamiento de la mayoría de las partículas no excediera el tamaño del área de interrogación. Se empleó el método de traslape de las ventanas de interrogación, con el fin de disminuir el error en el proceso de correlación cruzada. En nuestro caso se pidió que el traslape de las ventanas de interrogación fuera de 75 %. Después de realizar la correlación de las imágenes se procedió a la validación de los vectores de velocidad.

Para cada gasto volumétrico y posición z, se obtuvieron diez mapas de velocidad a diferentes tiempos. De cada uno de éstos fue posible extraer 12 perfiles de velocidad. De estos perfiles se eligió uno como referencia y se comparó con los restantes 11 del mapa. Si de esta comparación no se detectaba una dependencia de la posición entre pares de perfiles en la dirección de flujo (mayor al 3%), se realizaba su comparación con otros perfiles de referencia de los restantes nueve mapas de velocidad. Esta comparación se realizó a una posición z fija con el fin de distinguir una dependencia temporal. Si no se detectaba una dependencia temporal de los perfiles de velocidad, se calculaba el promedio de todos los perfiles en esa posición.

Por otra parte, para cada condición de flujo se calculó la rapidez de deformación a partir de la determinación del gasto volumétrico obtenido de la integración de los perfiles de velocidad.

En el siguiente capítulo se presentan el análisis y la discusión de los resultados obtenidos de esta investigación.

Capítulo 6

Análisis y discusión de resultados

6.1 Viscoelasticidad lineal

En esta sección se presentan los experimentos realizados para obtener los módulos elástico y de pérdida de la solución, así como los tiempos de relajación y de rompimiento de las micelas. En las figuras 6.1.1 y 6.1.2 se muestran los resultados del barrido de esfuerzos y de frecuencias, respectivamente. La respuesta viscoelástica fue investigada a través de barridos de amplitud de 0.003 a 10 Pa, a una frecuencia constante de 1 Hz, utilizando el reómetro de Couette.

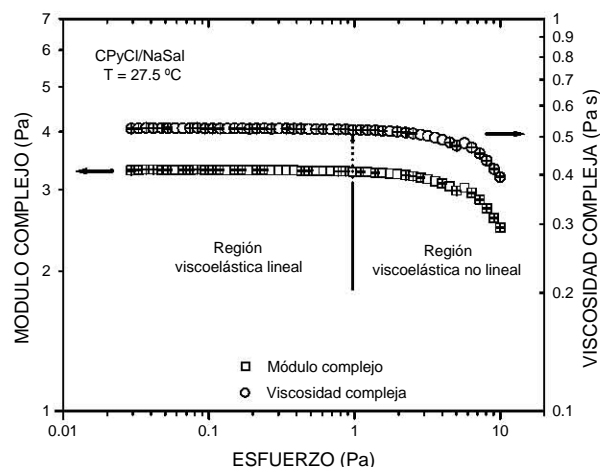


Figura 6.1.1. Barrido de esfuerzos de 0.03-10 Pa para la solución equimolar 40 mM/l de CPyCl/NaSal. El límite de las regiones viscoelástica lineal y no lineal está determinado por un esfuerzo de 1.1 Pa.

La figura 6.1.1 presenta la respuesta mecánica de la solución micelar equimolar de CPyCl/NaSal como función del esfuerzo. En esta figura se observa que el módulo y la viscosidad compleja se mantienen constantes para valores del esfuerzo menores de 1.1 Pa. Esta región es conocida como la región viscoelástica lineal. Para esfuerzos mayores a 1.1 Pa, el comportamiento ya no es lineal y esta nueva región es conocida como viscoelástica no lineal. En la figura 6.1.1, el comportamiento viscoelástico lineal y no lineal están separados por una flecha punteada. Por otra parte, la diferencia porcentual

entre los tres barridos de amplitud realizados fue de 0.6%. Para estudiar la variación de los módulos G' y G'' se tomó un esfuerzo de 0.15 Pa dentro de la región viscoelástica lineal para realizar el experimento de barrido de frecuencias.

Los resultados obtenidos de los barridos de frecuencias se presentan en la figura 6.1.2a, junto con el ajuste del modelo de Maxwell a los datos experimentales obtenidos. De la figura 6.1.2a se puede apreciar que la solución exhibe un comportamiento aproximado al de un fluido de Maxwell, con un comportamiento predominantemente viscoso a bajas frecuencias ($G' < G''$). Luego, se observa la intersección de los módulos a una frecuencia de $\omega = 14.7$ rad/s ($G' = G''$). El inverso de esta frecuencia es el tiempo de relajación más grande de las micelas y tiene el siguiente valor, $\lambda_{rel} = 0.068$ s. A frecuencias mayores, la componente elástica es dominante ($G'' < G'$).

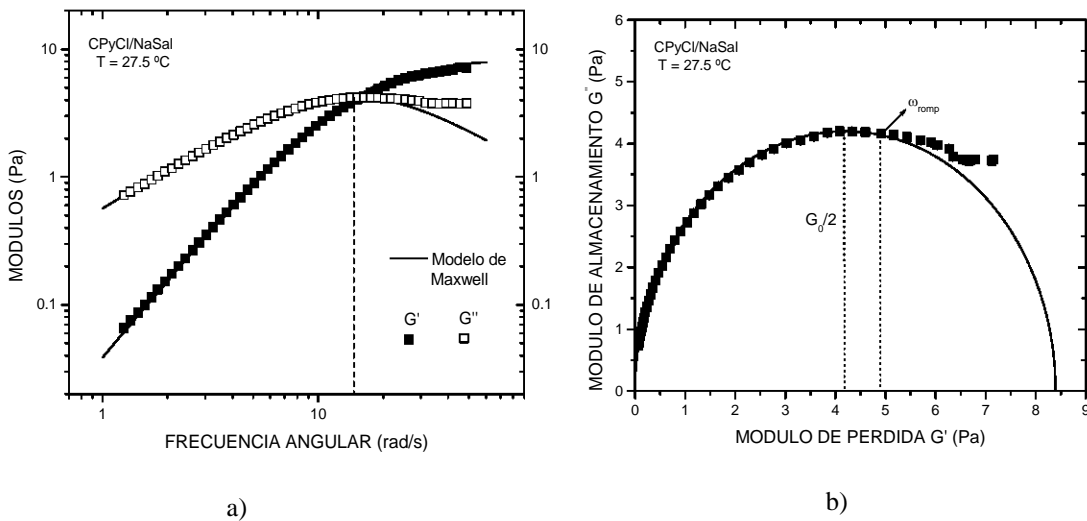


Figura 6.1.2. a) Barrido de frecuencias a un esfuerzo constante de 0.5 Pa para la solución equimolar de CPyCl/NaSal 40 mM/l. El tiempo de relajación de las micelas es de $\lambda_{rel} = 0.068$ s. b) Gráfica Cole-Cole con los datos de los barridos de frecuencias. La frecuencia donde se separan los datos experimentales del ajuste al modelo de Maxwell es $\omega_{romp} = 17.4$ rad/s ($\lambda_{romp} = 0.057$ s).

De igual manera, en la figura 6.1.2b se muestra la gráfica Cole-Cole con los datos experimentales obtenidos de los barridos de frecuencias y el ajuste de los datos al modelo de Maxwell (ecuación 3.7.5). En esta figura se ve que los datos se ajustan al modelo hasta una frecuencia llamada la frecuencia de rompimiento, $\omega_{romp} = 17.4$ rad/s, y como se dijo en la sección 3.7, el inverso de esta frecuencia da el tiempo de rompimiento y

recombinación de las micelas, $\lambda_{\text{romp}} = 0.057$ s. De la misma figura 6.1.2b se puede determinar el valor del módulo G_0 a través del radio del semicírculo descrito por el modelo, resultando el siguiente valor 8.39 Pa y que es el módulo del resorte del modelo de Maxwell, también llamado módulo de corte. Otra propiedad que predice el modelo mecánico de Maxwell es la viscosidad del elemento viscoso y puede ser calculada con la ecuación 3.6.4. Así, finalmente se obtiene que $\eta_0 = 0.57$ Pa s.

6.2 Curva de flujo

En esta sección se analizarán los datos obtenidos de la caracterización reológica realizada con los reómetros de Couette y de capilar, las curvas de flujo correspondientes se muestran en la figura 6.2.1. Para obtener la curva de flujo con el reómetro de Couette se realizaron experimentos tipo escalón con una rampa logarítmica de ascenso al valor del esfuerzo de corte, mientras que para la curva de flujo obtenida con el capilar se controló la presión de inyección en el recipiente alimentador. En la misma figura se incluye la curva de flujo construida de los perfiles de velocidad extraídos de los mapas de velocidad obtenidos por la técnica de VIP, que sirvieron para calcular el gasto volumétrico a partir de la integración de los perfiles y así conocer el valor de la rapidez de deformación. Los resultados de la velocimetría serán discutidos más adelante, pero es importante aquí hacer notar la excelente coincidencia de la curva de flujo de capilar con la obtenida de los perfiles de velocidad, lo cual comprueba la confiabilidad de la técnica de VIP para el estudio de la cinemática de este tipo de fluidos.

En la figura 6.2.1, las curvas de flujo construidas con los datos experimentales fueron divididas en cinco regiones de acuerdo con los diferentes comportamientos que la solución micelar presentó para las condiciones de esfuerzo establecidas. En la primera región (Región I, newtoniana, $\tau \leq 1$ Pa), el comportamiento en flujo de la solución se ajustó a la de un fluido newtoniano y este ajuste es mostrado en la figura. Por otra parte, la reproducibilidad de los datos fue lograda con una diferencia porcentual máxima del 1.6 %. En la región II, el comportamiento reológico que exhibe la solución micelar es del tipo adelgazante y puede ser descrito por un modelo de ley de potencias (ecuación 3.4.8), con un índice de fluidez $n = 0.8612$. Comparando las curvas de flujo de Couette y de

capilar en estas regiones de flujo, se aprecia que se superponen después de realizar la corrección de Rabinowitsch (ecuación 3.9.12) a los datos de la región II del capilar.

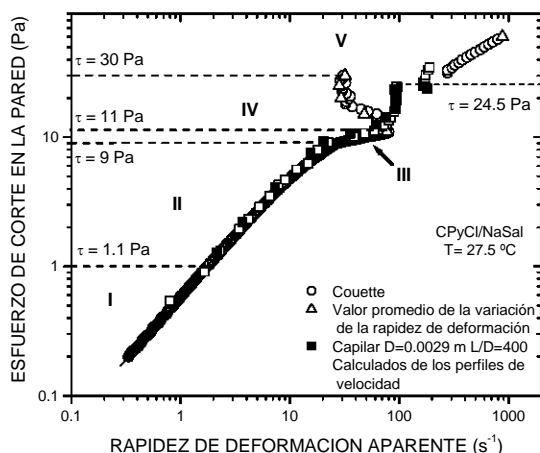


Figura 6.2.1. Curvas de flujo obtenidas para la solución equimolar 40 mM/l de CPyCl/NaSal con los reómetros de Couette y de capilar. Los triángulos representan los valores promedio de las oscilaciones en la rapidez de deformación. La curva de flujo representada por los cuadros cerrados fue obtenida de la integración de los perfiles de velocidad para el capilar de $L/D=400$ y $D=0.0029$ m.

Luego, para esfuerzos entre $9 < \tau < 11$ Pa en la misma figura 6.2.1, la solución tiene un comportamiento no newtoniano pero con un mayor adelgazamiento que en la región anterior (Región III, $n = 0.174$). Después de un esfuerzo crítico de 11 Pa, los datos reométricos obtenidos con los reómetros de Couette y de capilar difieren en las regiones IV y V, pero en ambos ocurre un salto en la rapidez de deformación en el límite superior de la región IV. En la región IV los datos de la rapidez de deformación obtenidos a esfuerzo constante para del reómetro de Couette oscilan alrededor de un valor promedio, mientras que los de capilar no tienen estas variaciones. Nótese que en la gráfica no se incluyeron las barras horizontales para indicar la magnitud de la variación de la rapidez de deformación, debido a que la escala logarítmica no permite su representación, pero en la tabla 1 se muestran el valor promedio y el porcentaje de cada una de las variaciones para diferentes valores del esfuerzo de corte.

Tabla 1. Valores promedio de las oscilaciones de la rapidez de deformación obtenidas a esfuerzo de corte constante en la región de espesamiento.

τ_R (Pa)	$\dot{\gamma}_{prom}$ (s^{-1})
15	$47.91 \pm 33.6\%$
20	$29.43 \pm 78.9\%$
25	$28.25 \pm 110.1\%$
30	$32.32 \pm 113.8\%$

Los cuatro comportamientos descritos en el párrafo anterior concuerdan en general con los reportados en los trabajos previos de Wheeler *et al.* (1998), Fischer *et al.* (2000), Fischer (2002) y Herle *et al.* (2005) para esta solución. Sin embargo, la región III de la curva de flujo no se ha estudiado a fondo. Además, el salto en la rapidez de deformación y la región V no fueron observadas por estos autores, quienes reportaron el espumado de la solución para valores altos del esfuerzo.

6.2.1 Regiones IV y V: Espesamiento inducido por corte

En la figura 6.2.1 se observa que para la curva de flujo obtenida con el reómetro de Couette el espesamiento de la solución ocurre para valores del esfuerzo de corte entre 11 y 30 Pa. Como se mostró anteriormente, en esta región de flujo la rapidez de corte oscila cuando se controla el esfuerzo. En las figuras 6.2.2a y b se presentan las rampas logarítmicas realizadas para los valores del esfuerzo enlistados en la tabla 1 y en las figuras 6.2.3a-e se muestran los valores promedios de las oscilaciones de la rapidez de corte.

En la figura 6.2.2a se observa que la rapidez de corte alcanza un máximo alrededor de $70.5 s^{-1}$, cuando el esfuerzo de corte es aproximadamente 11 Pa (10.87 Pa) y luego disminuye hasta un valor promedio de $28 s^{-1}$ (véase la parte inferior de la figura 6.2.2a), esto sucede aún cuando el esfuerzo de corte sigue incrementándose. Lo anterior indica que la viscosidad de la solución aumenta una vez que se alcanzan los valores críticos antes mencionados. Este comportamiento dilatante podría estar relacionado con la formación de una fase de alta viscosidad cerca del cilindro interno, la cual macroscópicamente genera el incremento de la viscosidad de la solución. La

estructuración inducida por corte (EIC) es consistente con lo sugerido por diversos autores [Wunderlich *et al.* (1987); Hoffmann *et al.* (1991); Wang (1990); Wang *et al.* (1990); Hu *et al.* (1993a y b, 1994a y b, 1998a y b); Liu y Pine (1996); Boltenhagen *et al.* (1997)].

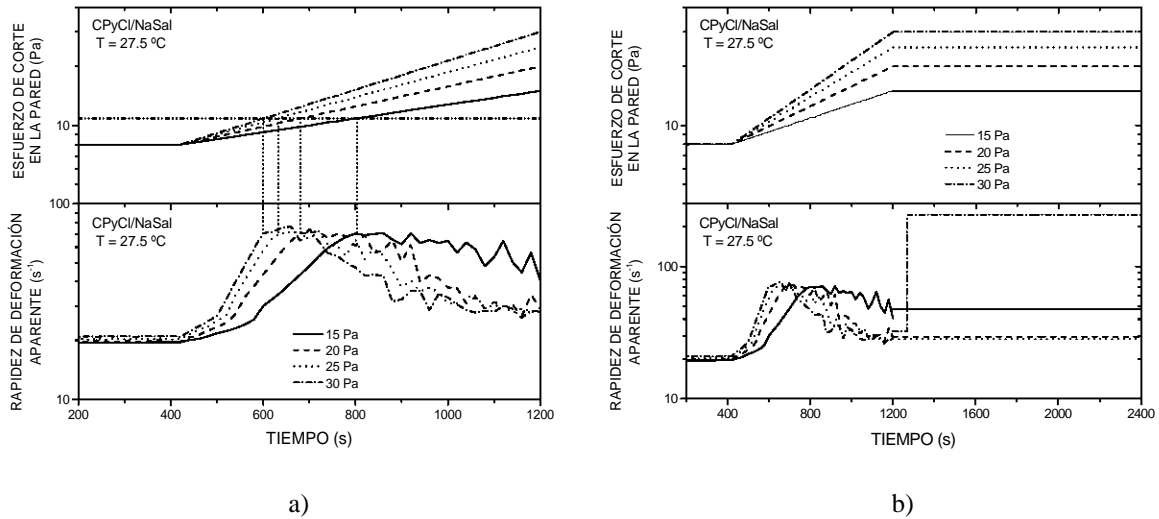


Figura 6.2.2. a) Experimentos tipo escalón con rampa logarítmica de ascenso para los siguientes valores del esfuerzo de corte: 15, 20, 25 y 30 Pa, b) valor promedio de las oscilaciones de la rapidez de deformación cuando se alcanza el esfuerzo de corte deseado.

Con respecto a las variaciones de la rapidez de deformación de las figuras 6.2.3a-e, su origen fue atribuido por Hu y colaboradores (1998a y b), para soluciones diluidas, al rompimiento de las EIC y deslizamiento del fluido en la pared del cilindro interno. En el caso de la solución equimolar de CPyCl/NaSal, reportada por Herle *et al.* (2005), estas oscilaciones fueron asociadas con la aparición y desaparición de bandas de corte (con diferente propiedades ópticas). Por otro lado, Koch *et al.* (1998) también observaron estas variaciones en la velocidad de corte y, al igual que Hu *et al.*, sugirieron que son debidas a que el fluido entre los cilindros deja de ser homogéneo. Esta conclusión fue apoyada por la existencia de un deslizamiento del fluido en la pared del cilindro en movimiento.

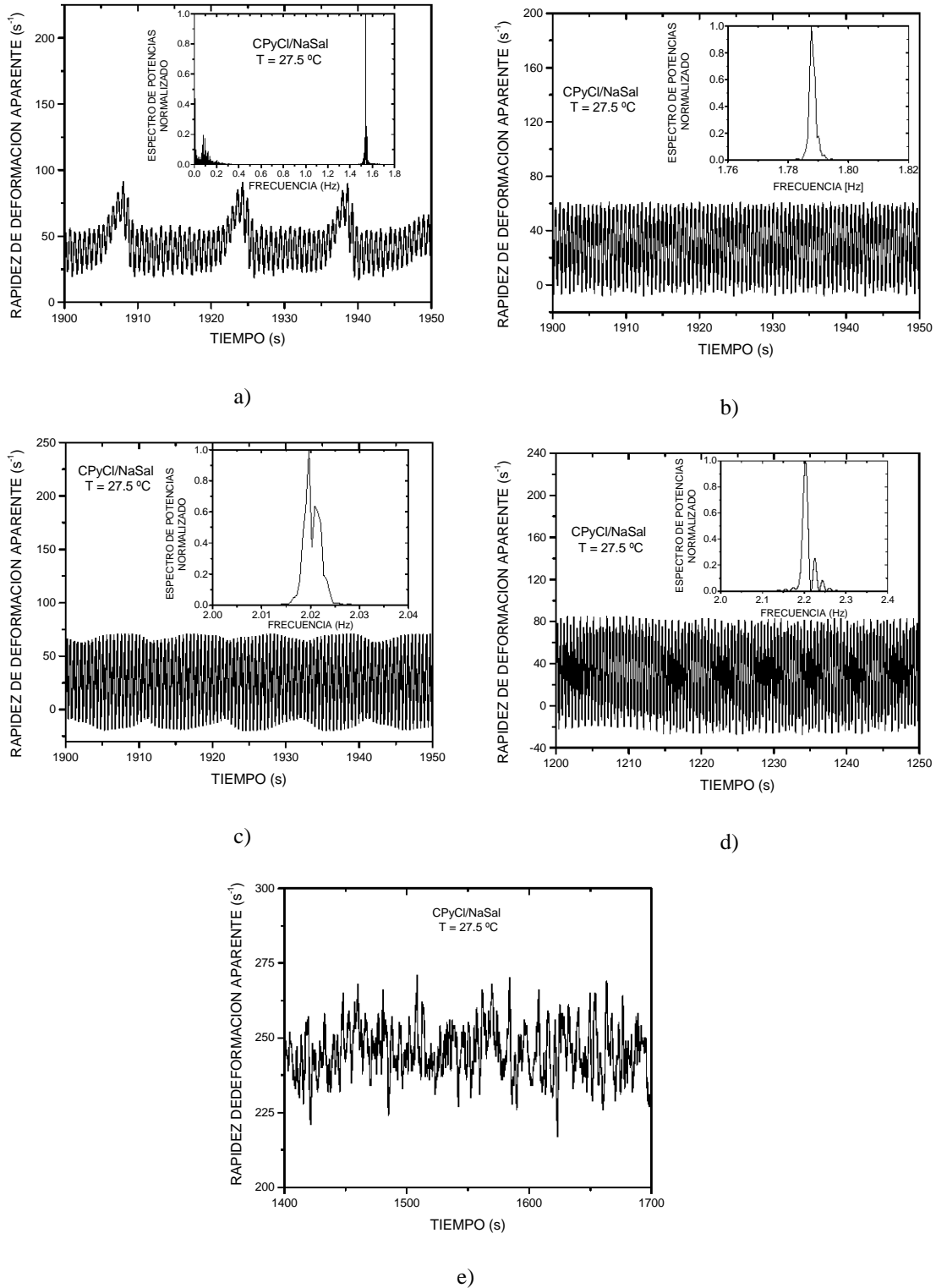


Figura 6.2.3. Oscilaciones de la rapidez de deformación en la región dilatante en a) 15 Pa, b) 20 Pa, c) 25 Pa, d) 30 Pa y e) 30 Pa, posterior al salto a la rama de alta rapidez de deformación. En las figuras a-d se insertaron los espectros de potencias normalizados con respecto al pico de mayor amplitud.

Cuando se realizó el análisis de Fourier de las variaciones temporales de la rapidez de deformación en la región IV (véase los espectros de potencias incluidos en las figuras 6.2.3a-d, los cuales se normalizaron con respecto al pico de mayor amplitud) se encontraron diferentes frecuencias, cuya superposición produce los patrones de pulsación observados en las figuras 6.2.3a-d.

Antes de continuar se realiza el siguiente análisis en la región IV de la figura 6.2.1, en términos del gradiente de esfuerzos entre los cilindros concéntricos. Ya se mencionó que el espesamiento se produce como un resultado del crecimiento de las EIC. Boltenhagen *et al.* (1997), Hu *et al.* (1998b) y Goveas y Pine (1999) sugieren que la nueva estructura (de alta viscosidad) crece desde el cilindro interno (en rotación) a partir de un valor crítico del esfuerzo y que coexiste con el fluido de baja viscosidad en el volumen entre los cilindros concéntricos. Se sabe que la variación del esfuerzo de corte como función de la posición radial en la geometría de Couette está dada por:

$$\tau_{r\theta} = \tau_i \left(\frac{R_i}{r} \right)^2 \quad (6.2.1)$$

donde $\tau_{r\theta}$ es el esfuerzo de corte en una posición radial r entre la separación de los cilindros y τ_i es el esfuerzo de corte en la pared del cilindro interno, R_i . Así, la expresión 6.2.1 permite calcular el valor del esfuerzo en la pared del cilindro externo y determinar la diferencia con el valor en la pared del cilindro interno:

$$\tau_e = 0.8503\tau_i \quad (6.2.2)$$

De la ecuación 6.2.2 se obtiene que el esfuerzo de corte varía en un 14.97% entre su valor en la pared del cilindro interno y el externo. Entonces, si se elige 11 Pa como el valor del esfuerzo en el cilindro interno, que coincide con el inicio del espesamiento, el valor del esfuerzo en el cilindro externo es de 9.3535 Pa. Es decir, la solución que se encuentra entre los cilindros tiene dos fases, una de alta viscosidad con estructuras formadas a partir la agregación de las micelas cilíndricas y la otra de menor viscosidad, donde las micelas no están asociadas pero si tienen una gran orientación debido al campo de flujo. Esta última fase corresponde a una solución con las características de la región III de la curva de flujo (véase la figura 6.2.4a).

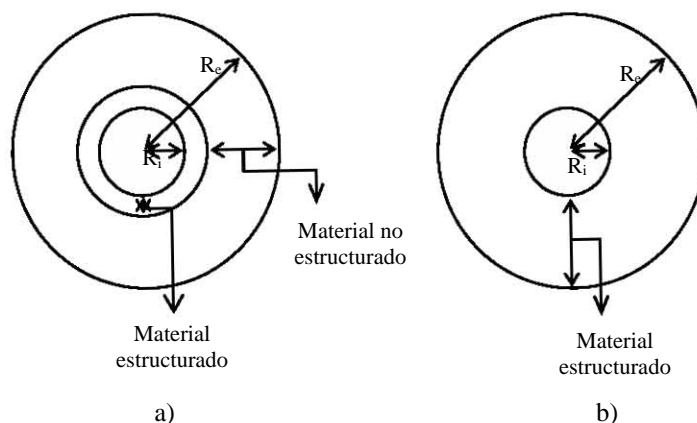


Figura 6.2.4. Crecimiento de la fase en la pared del cilindro interior, a) para valores del esfuerzo menores a 12.93 Pa, b) llenado del volumen entre los cilindros con la nueva fase a partir de valores del esfuerzo mayores a 12.93 Pa.

Si se analiza la ecuación 6.2.2 se encuentra que cuando el esfuerzo de corte en el cilindro interno es mayor que 12.93 Pa todo el fluido entre los cilindros debería estar transformado, ya que el esfuerzo en el cilindro externo sería mayor que 11 Pa (véase figura 6.2.4b). Sin embargo, la coexistencia no ocurre debido a que el deslizamiento del fluido en la superficie del cilindro interno actúa como un mecanismo para el rompimiento de las EIC, causando que las micelas que permanecen con una alta orientación en la dirección de flujo tengan que asociarse para formar nuevamente las EIC. Esto, macroscópicamente, resulta en la coexistencia de una fase de alta viscosidad, de agregados micelares, con una de menor viscosidad formada por micelas orientadas por el campo de flujo. Lo anterior será corroborado a través de los experimentos de velocimetría en el reómetro de capilar.

Por otro lado, cuando se comparan las curvas de flujo de Couette y de capilar se observa que la región IV y el salto en la rapidez de corte son diferentes para cada una de las curvas de la figura 6.2.1, siendo el salto mayor en el reómetro de Couette. Estas discrepancias pueden ser debidas a la diferencia en los tiempos de residencia de los sistemas de flujo, ya que en el caso de los cilindros concéntricos el tiempo de flujo es mayor que en el reómetro de capilar. El tiempo de flujo o residencia para el capilar está determinado por la razón longitud a diámetro del capilar y la rapidez de deformación (véase la ecuación 6.2.3). Es decir, el fluido únicamente se somete a corte durante el tiempo que le lleva recorrer todo el tubo, mientras que en el reómetro de Couette la muestra está confinada y sometida todo el tiempo a corte, permitiendo, probablemente,

que las EIC crezcan en tamaño y alcancen una mayor rigidez (esfuerzos mayores), ocasionando que el salto en la rapidez de corte que ocurre al final de la región IV sea más dramático.

$$t_{res} = \frac{8(L/D)}{\dot{\gamma}_{apa}} \quad (6.2.3)$$

Cuando el esfuerzo alcanza un valor crítico superior a 30 Pa, como se puede ver en la figura 6.2.1, ocurre el salto antes mencionado, cuyo origen podría estar relacionado con una violación aparente de la condición de no deslizamiento en la pared del reómetro o al desarrollo de una banda de alta rapidez de corte (baja viscosidad) cerca de la pared del cilindro interno, sobre la cual el seno de la solución desliza.

Después del flujo repentino al final de la región IV, cuya duración fue de alrededor de 4 s, en la región V de la curva de flujo el fluido exhibió un comportamiento adelgazante, con $n = 0.54$. En este régimen se realizó una inspección del sistema de flujo de Couette y se notó que la superficie libre del fluido se movía, además de que el efecto Weissenberg* empezó a ser evidente. Así, el aparente adelgazamiento de la solución podría ser el resultado de los efectos elásticos que predominan en estas condiciones de flujo. En contraste, los datos arrojados por el capilar muestran un comportamiento de flujo dilatante, con $n = 2.27$. Así, el aparente adelgazamiento visto en la región V en los cilindros concéntricos puede ser atribuido a la presencia de inestabilidades elásticas.

* El efecto Weissenberg se manifiesta cuando una flecha está girando con una velocidad angular, Ω , dentro de un recipiente que contiene un fluido viscoelástico. Entonces, el fluido tiende a subir adherido a la flecha debido a que existe una diferencia de esfuerzos normales que hace que el fluido ascienda por la flecha.

6.2.2 Origen de las oscilaciones en la rapidez de deformación

En la sección 6.2.1 se asociaron las oscilaciones de la rapidez de deformación de la región IV (figura 6.2.1) de la curva de flujo obtenida con la geometría de cilindros concéntricos, con una dinámica de creación y destrucción de las EIC. Para indagar sobre el origen de las oscilaciones se realizó un experimento con el reómetro de paletas controlando la torca y la velocidad angular. La curva de flujo construida de los datos de torca y de velocidad angular se presenta en las figuras 6.2.5a-b. La curva de flujo de la figura 6.2.5a se obtuvo mediante rampas, controlando la torca o la velocidad angular desde un valor inicial a uno final y de regreso. Cada una de las curvas de flujo mostradas en las figuras 6.2.5a-b se obtuvo con muestras frescas, es decir, sin previo corte. Las medidas de la torca y la velocidad angular obtenidas son proporcionales al esfuerzo y a la rapidez de corte, respectivamente. Por lo tanto, sin pérdida de generalidad se puede hablar del esfuerzo y de la rapidez de corte, en lugar de la torca y la velocidad angular.

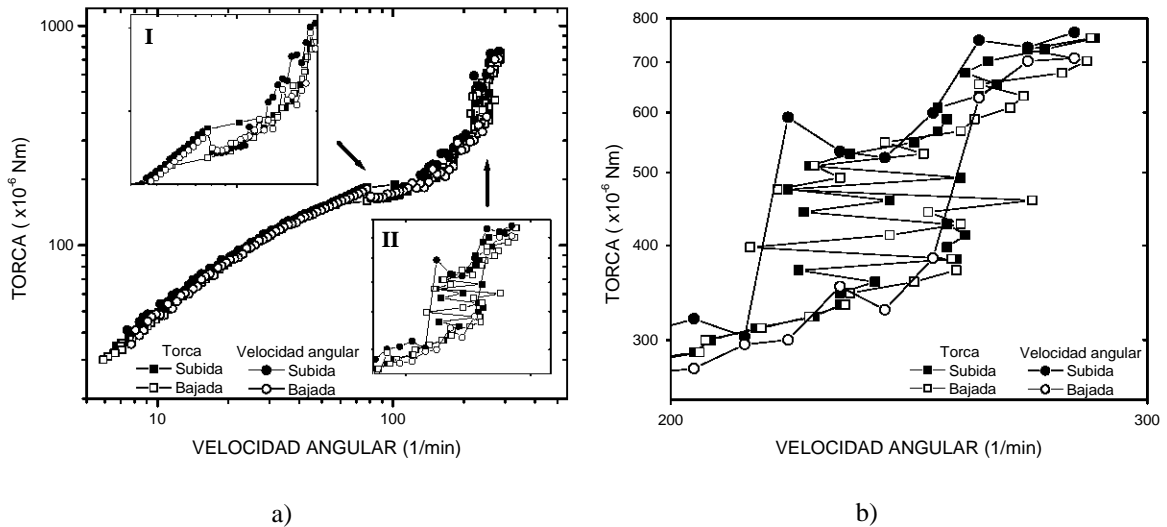


Figura 6.2.5. Curva de flujo obtenida con el reómetro de paletas. Los cuadros representan el ciclo controlando la torca, mientras que los círculos el ciclo controlando la velocidad angular, b) detalle de la región de oscilación (II) de la curva de flujo (a).

Al igual que en el caso de la curva de flujo obtenida con el reómetro de Couette, una vez que se alcanza un valor crítico del esfuerzo se tiene un cambio drástico de pendiente en la curva de flujo. Por lo tanto, se puede identificar este régimen de flujo como la región III de la figura 6.2.1 (véase el recuadro de la izquierda en la figura 6.2.5

para mayor detalle). Luego, los regímenes anteriores a la región III pueden ser identificados como las regiones I y II, mientras que por arriba de este régimen de flujo estarían las regiones IV y V.

Cuando se comparan las curvas de flujo de Couette (ver figura 6.2.1) y de paletas (ver figuras 6.2.5a-b) se encuentra que las diferencias entre ellas son las oscilaciones relacionadas con la dinámica de creación y destrucción de las EIC y el salto en la rapidez de corte que se observa en el reómetro de Couette. Lo anterior se puede explicar en términos del deslizamiento del fluido en la superficie del cilindro interno, ya que en el reómetro de paletas este fenómeno no está presente.

En la gráfica de la figura 6.2.5b, se observa que cuando se controla la torca la velocidad angular oscila como fue el caso para el reómetro de Couette. Mientras que si la variable de control es la velocidad angular, se observa un ciclo de histéresis. Al igual que en el caso de la geometría de Couette, se realizaron experimentos tipo escalón con rampas logarítmicas controlando la torca en las regiones superiores al primer ciclo de histéresis. En la tabla 2 se enlistan los valores promedios de estas oscilaciones y en la figura 6.2.6 se muestran las variaciones de velocidad angular para diferentes valores de la torca en lo que serían las regiones IV y V.

Tabla 2. Valores promedio de las oscilaciones de la velocidad angular para valores constantes de la torca después de la región III de la curva de flujo del reómetro de paletas de las figuras 6.2.5.

<i>Torca (μNm)</i>	<i>Velocidad angular (1/min)</i>
220	$147.66 \pm 2\%$
350	$216.88 \pm 6.5\%$
450	$226.85 \pm 8.8\%$
600	$250.37 \pm 4.2\%$

La presencia de las oscilaciones mostradas en la figura 6.2.6 sugiere una nueva dinámica de rompimiento y recombinación de las EIC en el seno de la solución debido al estado de esfuerzos presente en la geometría de flujo. Esto será corroborado a través de la determinación de los perfiles de velocidad en la región dilatante.

Cuando se realizó el análisis de Fourier de las variaciones de la figura 6.2.6 no se logró determinar una frecuencia característica, lo cual apunta a que esta dinámica es

probablemente caótica como recientemente fue sugerido por Bandyopadhyay *et al.* (2000, 2001), Head *et al.* (2002), Fielding *et al.* (2004) y Adrian y Cates (2005). Es importante señalar que esta dinámica interna no puede ser identificada en el caso de la curva de flujo de Couette, debido a que las oscilaciones de mayor amplitud (véanse los porcentajes de las variaciones de las tablas 1 y 2) asociadas con el mecanismo de adherencia y deslizamiento en la pared del cilindro interno las ocultan. El carácter caótico de las oscilaciones es debido a cambios estructurales en el fluido originados por el estado de esfuerzos.

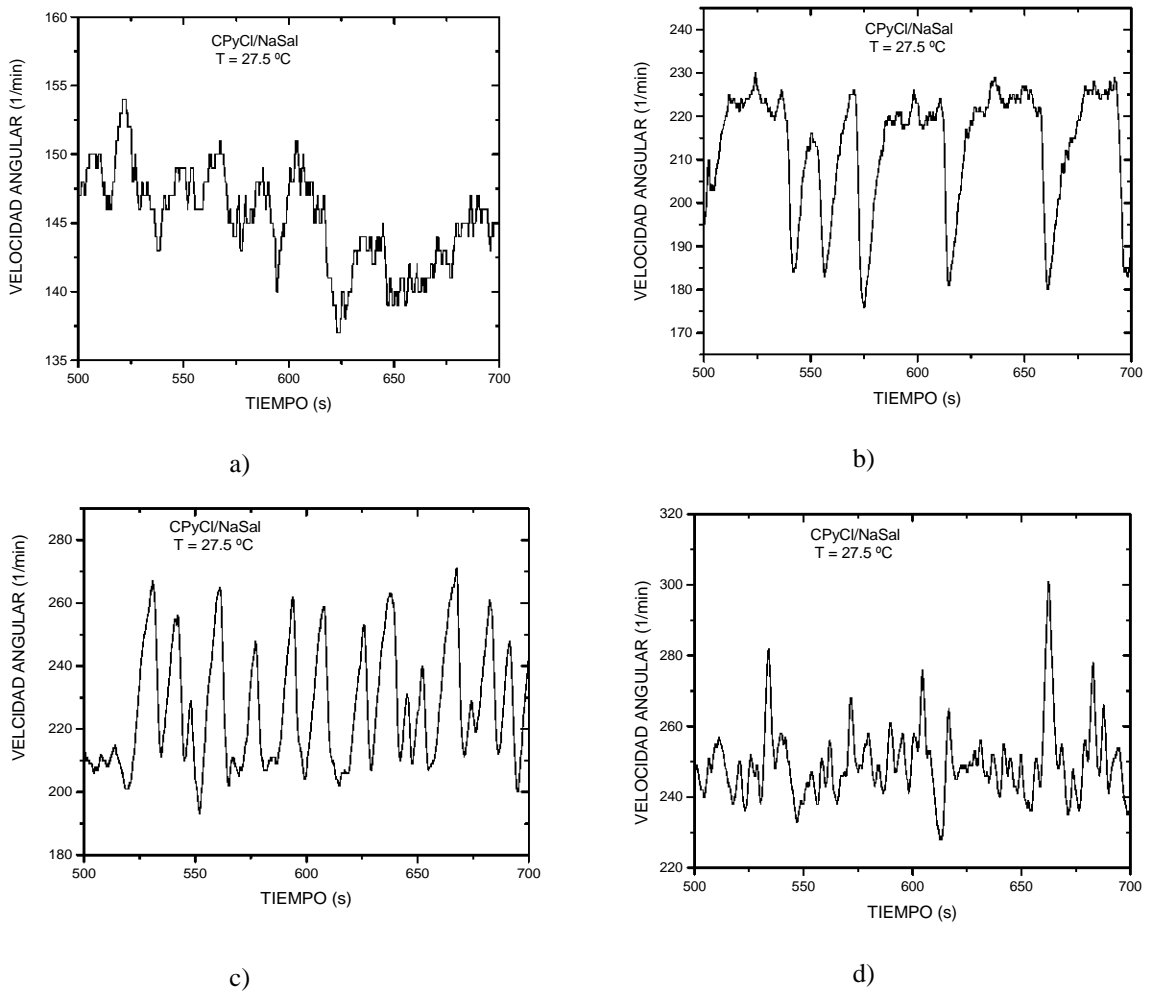


Figura 6.2.6. Oscilaciones de la velocidad angular en la región dilatante en a) 220 μ Nm, b) 350 μ Nm, c) 450 μ Nm y d) 600 μ Nm.

6.2.3 Origen de las EIC y del espesamiento inducido por corte

Una característica interesante de la figura 6.2.5a que no está en la figura 6.2.1, es que existen dos ciclos de histéresis. El primero de ellos, que se puede observar en el recuadro izquierdo de la figura 6.2.5a, sugiere la presencia de un efecto tixotrópico relacionado con la destrucción de las EIC responsables del espesamiento de la solución y el segundo con una nueva dinámica interna de rompimiento y recombinación de las EIC, discutida en la sección 6.2.2. Hasta el momento, no hay reportes de la presencia de un ciclo de histéresis para sistemas que presentan espesamiento inducido por corte, pero el primero de los ciclos se parece al reportado por Rólon-Garrido *et al.* (2002, 2003) y Méndez-Sánchez *et al.* (2003a) para un sistema que presenta una inestabilidad de flujo en bandas (CPyCl/NaSal). En estos trabajos, los autores asociaron este comportamiento con la creación y destrucción de bandas de baja viscosidad cuando se incrementa y disminuye el esfuerzo de corte, respectivamente (véase la figura 2.3.1). Entonces, para el sistema micelar estudiado aquí el comportamiento de la solución en la región III puede ser atribuido a la fuerte orientación de las micelas inducida por el campo de flujo. Esta orientación (flujo en bandas) podría ser la precursora de las EIC responsables del espesamiento a esfuerzos mayores al valor crítico de 11 Pa.

Para analizar con mayor detalle el comportamiento de la solución en la región III de la curva de flujo se llevó a cabo un experimento con el reómetro de Couette. Este experimento consistió en incrementar el esfuerzo de corte siguiendo rampas logarítmicas y manteniendo el esfuerzo constante en 5, 7, 9, 10, 11 Pa, con el fin de establecer si es posible alcanzar estados estacionarios en la rapidez de corte y así comprobar la estabilidad del flujo en cada una de las regiones. Una vez que se alcanzó el valor del esfuerzo de 11 Pa (región III), éste se disminuyó hasta alcanzar el valor inicial que fue de 1 Pa.

En la figura 6.2.7a se muestra un efecto tixotrópico que exhibe la solución cuando se mantiene bajo corte durante un tiempo de 5.72 h en el reómetro de Couette. En esta figura se puede apreciar que los datos correspondientes al ciclo casi se superponen en la región III y se separan en las regiones I y II. De hecho, la viscosidad de la solución después de finalizar el ciclo es 68.6% de la correspondiente al inicio del mismo. La diferencia en la viscosidad sugiere que las micelas, después de finalizar el ciclo,

permanecen con una orientación diferente a la orientación que tenían al inicio del ciclo o en reposo. El hecho de que las micelas no se relajen a su configuración de equilibrio indica que es necesario un tiempo mucho mayor que el tiempo de relajación de las micelas (0.06805 s) para alcanzar su configuración de equilibrio o de no flujo. Pese a que este tiempo no fue estimado, cabe señalar que fue necesario calentar la muestra a una temperatura mayor que la de experimentación (30 °C) por varias horas para lograr reproducir la curva de flujo mostrada en la figura 6.2.7a.

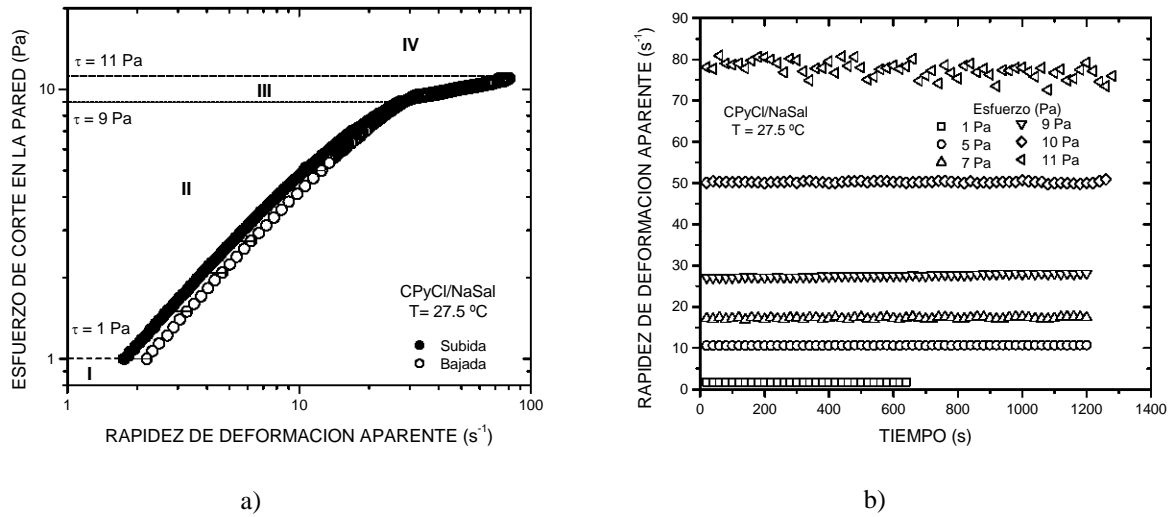


Figura 6.2.7. a) Comportamiento tixotrópico de la solución micelar de CPyCl/NaSal. Ciclo de 1-11 Pa, con rampas logarítmicas previas en 5, 7, 9, 10, 11 Pa. El tiempo de flujo total fue de 5.72 h. b) Variación temporal de la rapidez de deformación.

De las variaciones temporales en la rapidez de corte mostradas en la figura 6.2.7b se obtiene que las regiones I-III de la curva de flujo son estables, ya que se obtuvieron estados estacionarios. En cambio, para el esfuerzo de 11 Pa se tiene que la rapidez de corte disminuye en función del tiempo. Lo anterior debido a que el esfuerzo de corte alcanza un valor crítico para que las EIC se desarrollen en la pared del cilindro interno y, como resultado, se produce el espesamiento de la región IV.

Hasta aquí se ha encontrado que en la región III tiene lugar un *flujo en bandas*, en donde las micelas tipo gusano se encuentran orientadas en la dirección del flujo, lo cual posteriormente facilita la agregación de las micelas para formar estructuras de gran tamaño. El proceso anterior resulta macroscópicamente en un incremento de la viscosidad como el observado en la región IV a partir de un valor crítico del esfuerzo. *Así, se puede*

proponer que el flujo en bandas sirve como precursor para la formación de las estructuras responsables del espesamiento de la región IV. La hipótesis anterior es consistente con lo reportado por Prötzl y Springer (1997) y Oda *et al.* (1997, 2000) y Berret *et al.* (2000, 2002), quienes sugieren que el proceso de agregación de las micelas cilíndricas se lleva a cabo para valores de la rapidez de deformación menores al valor crítico reportado como el inicio del espesamiento y, en consecuencia, el espesamiento no ocurre hasta que los núcleos de la nueva fase alcanzan un tamaño promedio crítico. Los resultados de la descripción de la cinemática del flujo que se muestran a continuación apoyarán esta hipótesis.

6.3. Descripción de la cinemática del flujo por VIP en el reómetro de capilar

En esta sección se presentan los perfiles de velocidad extraídos de los mapas que se generan durante el flujo de esta solución micelar a través de un reómetro de capilar empleando la técnica de velocimetría por imágenes de partículas (VIP). En la figura 6.3.1 se construye la curva de flujo con los datos reométricos para la solución equimolar a una temperatura de 27.5 °C y utilizando un capilar de 0.0029 m de diámetro, esta curva se dividió en cinco regiones (véase figura 6.3.1). En la misma figura también se incluyen los valores de la rapidez de deformación determinados a partir de la integración de los perfiles de velocidad obtenidos a una posición $z = 300D$. La excelente coincidencia entre los valores de la rapidez de deformación reométricos y los calculados comprueban la confiabilidad de la técnica de VIP. Los mapas de velocidad fueron obtenidos utilizando dos capilares, el primero con una razón $L/D = 400$ en las posiciones $z = 40D$ y $300D$ desde la contracción y el segundo con una razón $L/D = 50$ en la posición $z = 40D$. La división de la curva de flujo se realizó tomando en cuenta los valores críticos del esfuerzo de corte reométricos y los obtenidos de los perfiles de velocidad, obteniéndose una gran coincidencia entre éstos. Al igual que en el caso de la figura 6.2.1, los datos de la región II se recalcularon aplicando la corrección de Rabinowitsch (véase la ecuación 3.9.12). El parámetro de ley de potencias obtenido para esta región es igual a $n = 0.863$.

En las figuras 6.3.2a-b se muestran dos mapas de velocidad para esfuerzos de corte en la pared de 1.28 Pa y 23.3 Pa para el capilar de $L/D = 400$ en la posición $z = 300D$. En esta figura se puede distinguir que los vectores de velocidad son paralelos a la

dirección de flujo, lo cual indica que éste es unidireccional. Este hecho justifica el cálculo de la rapidez de deformación local como la derivada simple de la velocidad, así como el empleo de ventanas de interrogación rectangulares (32 píxeles x 256 píxeles), lo cual asegura una mayor densidad de partículas por ventana de interrogación y una buena validación de los vectores de velocidad.

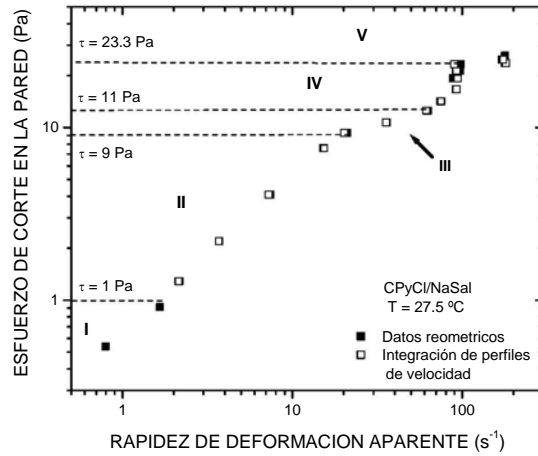


Figura 6.3.1. Curva de flujo para la solución equimolar 40 mM/l de CPyCl/NaSal obtenida con el reómetro de capilar al tiempo que se llevó a cabo la determinación de los perfiles de velocidad ($L/D = 400$ y $D = 0.0029$ m). En esta gráfica también se incluyen los valores de la rapidez de deformación calculados de la integración de los perfiles de velocidad en cada una de las regiones I-V.

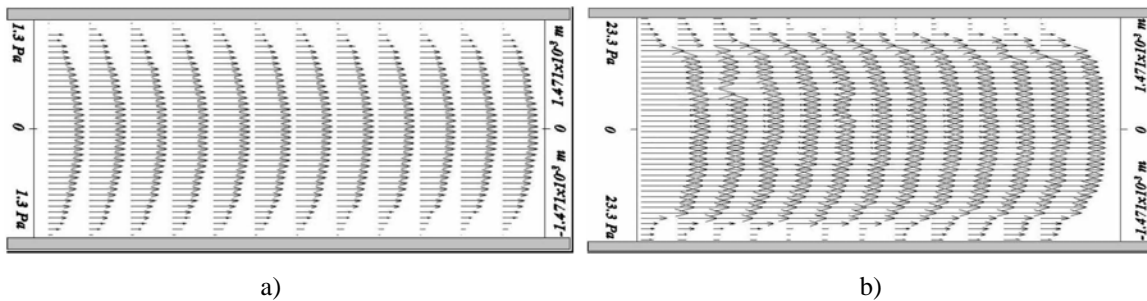


Figura 6.3.2. Mapas de velocidad para la posición $z = 300D$ ($D = 0.0029$ m) correspondientes a esfuerzos de corte en la pared de: a) 1.28 Pa y b) 23.31 Pa. Las regiones grises indican las paredes del capilar.

6.3.1 Regiones I y II

Los perfiles de velocidad que se presentan en esta sección y en las siguientes fueron extraídos de sus correspondientes mapas dependiendo de la condición de flujo a analizar. En el caso de la región I y II, sus perfiles se muestran en las figuras 6.3.3 y 6.3.4. Las barras verticales en las figuras indican la variación que resulta de promediar 10 de ellos en las posiciones $z = 40D$ y $300D$. En ambas figuras se puede ver que los perfiles de velocidad correspondientes a velocidades de corte menores que 2.46 s^{-1} se ajustan a un comportamiento newtoniano descrito por la ecuación 3.9.8, el cual es representado por la línea continua. En cambio los perfiles en la región II de la curva de flujo fueron ajustados a un fluido adelgazante, línea continua, con un índice ley de potencias de $n = 0.863$, mencionado en la sección 6.2 (véase la ecuación 3.9.13).

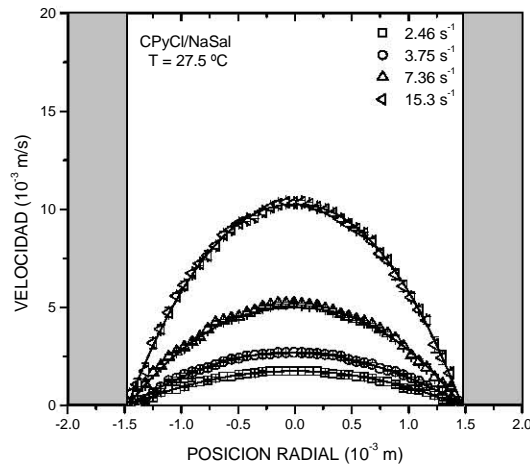


Figura 6.3.3. Perfiles de velocidad en la región newtoniana y adelgazante (I y II) para el capilar con un $L/D = 400$ ($D = 0.0029 \text{ m}$) en la posición $z = 40D$. Los perfiles de velocidad corresponden a los siguientes valores del esfuerzo de corte en la pared: 1.47, 2.29, 4.07 y 7.60 Pa. Además, en la figura se incluyen los ajustes de los datos de cada perfil y su variación mediante barras verticales. Cada uno de los perfiles es el resultado del promedio de 10 de ellos en una posición z . Las regiones grises indican las paredes del capilar.

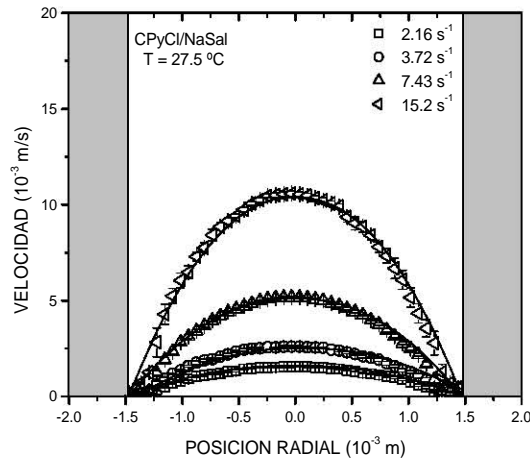


Figura 6.3.4. Perfiles de velocidad en la región newtoniana y adelgazante (I y II) para el capilar con un $L/D = 400$ ($D = 0.0029$ m) en la posición $z = 300D$. Los perfiles de velocidad corresponden a los siguientes valores del esfuerzo de corte en la pared: 1.28, 2.19, 4.07 y 7.59 Pa. Además, en la figura se incluyen los ajustes de los datos de cada perfil y su variación mediante barras verticales. Cada uno de los perfiles es el resultado del promedio de 10 de ellos en una posición z . Las regiones grises indican las paredes del capilar.

Por lo tanto, de la comparación de los perfiles de velocidades en las figuras 6.3.3 y 6.3.4 tenemos que una distancia de $z = 40D$ es suficiente para que se desarrolle el flujo. Sin embargo, cuando se incrementa el esfuerzo de corte por arriba de la región III, los perfiles de velocidad exhiben variaciones espaciales y temporales, por lo que ya no coinciden, sugiriendo una dependencia de la estructuración del fluido de la razón L/D o del tiempo de residencia.

6.3.2 Región III: Nucleación de las EIC y la presencia de deslizamiento y adherencia en la pared del capilar

En las figuras 6.3.5a y b se presentan las variaciones, espacial y temporal, de los perfiles de velocidad para un esfuerzo de corte en la pared de 10.72 Pa que corresponde a una rapidez de deformación aparente de 35.5 s^{-1} . Además, en la parte inferior de la figura 6.3.5a se incluyó el promedio espacial de los perfiles a un tiempo fijo, este promedio se llevó a cabo empleando 12 perfiles y la variación de la velocidad en las diferentes posiciones radiales se indica mediante barras horizontales. En la figura 6.3.5b se muestra el promedio temporal de 10 diez perfiles en una posición $z = 299.71D$. Las barras verticales en esta figura indican la variación alrededor del promedio.

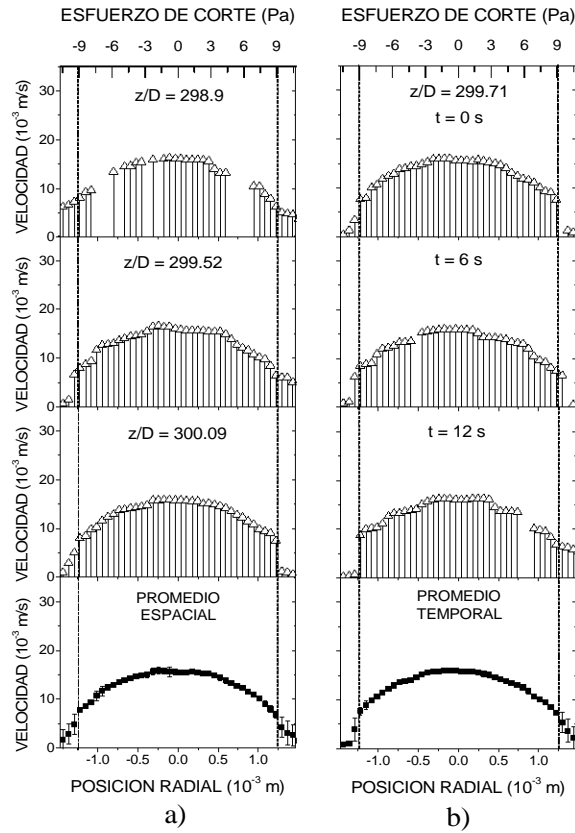


Figura 6.3.5. Variación a) espacial y b) temporal, de los perfiles de velocidad para un esfuerzo de corte en la pared de 10.72 Pa que corresponde a una rapidez de deformación aparente de 35.5 s^{-1} . Las gráficas de la parte inferior muestran los promedios espaciales y temporales. En el caso espacial se promediaron 12 perfiles a un tiempo fijo, mientras que el promedio temporal se hizo sobre 10 perfiles en una posición $z = 299.71D$. En ambos casos, las variaciones locales de la velocidad se representan con las barras verticales. Las líneas punteadas indican el esfuerzo crítico de 9.11 Pa.

En las figuras 6.3.5 es evidente que algunos de los perfiles de velocidad exhiben un incremento abrupto de la velocidad en una región cercana a la pared del capilar, es decir, a una distancia de $218 \mu\text{m}$ medida desde la pared del capilar, la cual representa el 7.4% del diámetro. De acuerdo con el eje superior de las gráficas, en esta posición se ejerce un esfuerzo de 9.11 Pa, que corresponde al inicio de la región III de la figura 6.3.1. La región de baja velocidad está asociada con valores pequeños de la rapidez de deformación. Por lo tanto, como el esfuerzo sigue incrementándose hasta su valor en la pared, la viscosidad de la solución en esta región se incrementa, produciéndose un comportamiento dilatante del fluido en esta zona del capilar. Lo anterior puede ser

apoyado con el análisis de Mooney realizado en esta región de flujo. Para esto se obtuvieron las curvas de flujo con tubos de diferente diámetro (0.00049, 0.0017 y 0.0029 m) y una razón $L/D = 400$ constante. Los datos de este experimento y su respectivo análisis de Mooney de la región III de la curva de flujo, se presentan en las figuras 6.3.6.

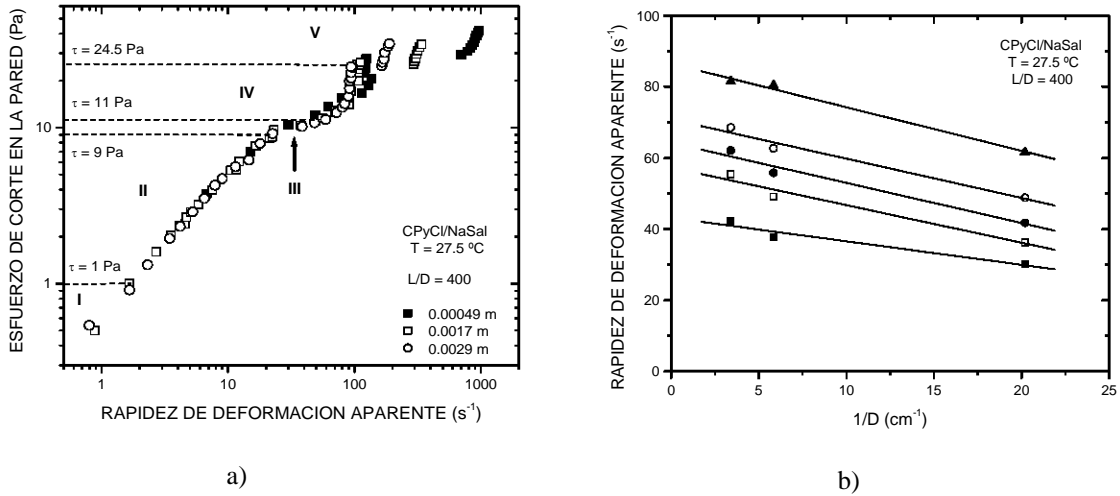


Figura 6.3.6. a) Curvas de flujo para la solución equimolar 40 mM CPyCl/NaSal obtenidas con diferentes capilares con una razón longitud a diámetro constante ($L/D = 400$). Los diámetros de los tubos capilares utilizados son: 0.00049 m (cuadros negros), 0.0017 m (cuadros vacíos) y 0.0029 m (círculos vacíos) y b) Análisis de Mooney en la región III, adelgazante. Este análisis indica que en la región III se tiene un deslizamiento negativo, es decir, una adherencia del fluido sobre la pared del tubo.

Las pendientes negativas que se ven en la figura 6.3.6b sugieren la presencia de una adherencia en las paredes del capilar (véase la sección 3.10). El hecho que las medidas reológicas realizadas en esta región no muestren un espesamiento indica que las estructuras no tienen el suficiente tamaño para producir un incremento en la viscosidad de la solución. El incremento de la viscosidad sucede una vez que los núcleos de la nueva fase alcanzan un tamaño crítico, como fue sugerido por Prötzl y Springer (1997), Oda *et al.* (1997, 2000), Berret *et al.* (2000, 2002). Entonces, la formación de estas EIC ayuda a entender la adherencia obtenida del análisis de Mooney realizado en esta región de flujo.

Otra característica interesante de los perfiles de velocidad de las figuras 6.3.5 es la adherencia y deslizamiento, que se observa en la vecindad de la pared del capilar, referido en inglés como “stick-slip”. Se puede apreciar en estos perfiles, que cuando ocurre el deslizamiento las EIC se destruyen; mientras que si se observa la adherencia se da lugar a la formación de las EIC. Esta relación comprueba la hipótesis hecha en la

sección 6.2.2, de que los mecanismos anteriores dominan la dinámica de formación y destrucción de las EIC y además son responsables de las oscilaciones en la rapidez de deformación de mayor amplitud observadas con el reómetro de cilindros concéntricos.

6.3.3 Regiones IV y V: Evidencia de espesamiento, deslizamiento y fallas en el seno de la solución

En las figuras 6.3.7a y b se presentan los perfiles de velocidad en la región IV para un esfuerzo de corte en la pared de 16.7 Pa. Comparándolos con los perfiles mostrados en las figuras 6.3.5a y b, se puede apreciar que la velocidad de deslizamiento en la pared del capilar disminuye pero se mantienen las variaciones espaciales y temporales. Hay que observar que los perfiles de velocidad tienen una forma cóncava en la vecindad de la pared de capilar, que se relaciona con gradientes de velocidad pequeños. En estos perfiles, a una distancia de 501 μm de la pared del capilar correspondiente con un esfuerzo de 11 Pa, las EIC ceden provocando un incremento abrupto en la velocidad (discontinuidades en la velocidad). Obsérvese que este tipo de *fallas* o discontinuidades en la velocidad que ocurren en la zona comprendida entre la línea vertical asociada al esfuerzo correspondiente a 11 Pa y la pared del capilar, sugieren que el rompimiento de las EIC no sólo se da por el deslizamiento en la pared del capilar, sino también por el estado de esfuerzos. Esta dinámica también se puede apreciar en los perfiles de velocidad de las figuras 6.3.8a y b, para un esfuerzo de corte en la pared de 23.3 Pa.

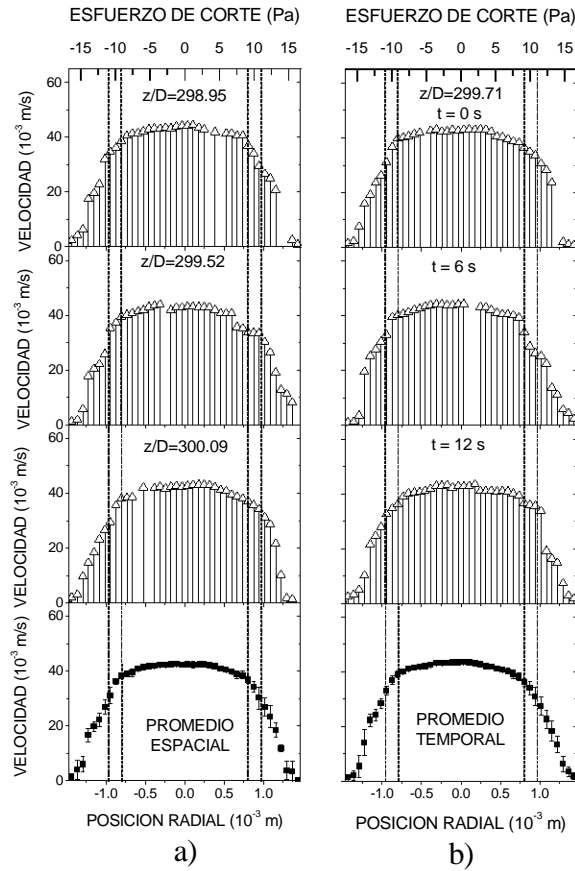


Figura 6.3.7. Variación a) espacial y b) temporal, de los perfiles de velocidad para un esfuerzo de corte en la pared de 16.7 Pa que corresponde a una rapidez de deformación aparente de 91.7 s^{-1} . Las gráficas de la parte inferior muestran los promedios espaciales y temporales. En el caso espacial se promediaron 12 perfiles a un tiempo fijo, mientras que el promedio temporal se hizo sobre 10 perfiles en una posición $z = 299.71D$. En ambos casos, las variaciones locales de la velocidad se representan con las barras verticales. Las líneas punteadas correspondientes a distancias de 668 y 501 μm de la pared del capilar indican los esfuerzos críticos de 9 y 11 Pa, respectivamente.

Cuando se incrementa el esfuerzo de corte en la pared los perfiles de velocidad tienen una mayor distorsión como se puede ver en las figuras 6.3.8a y b correspondientes a las variaciones espaciales y temporales, respectivamente. Nótese que ahora justo antes de que se dé el salto en la rapidez de deformación, la velocidad de deslizamiento es del orden de 37.5% de la velocidad máxima. Lo anterior puede ser verificado con el tercer perfil de velocidad de la figura 6.3.8a.

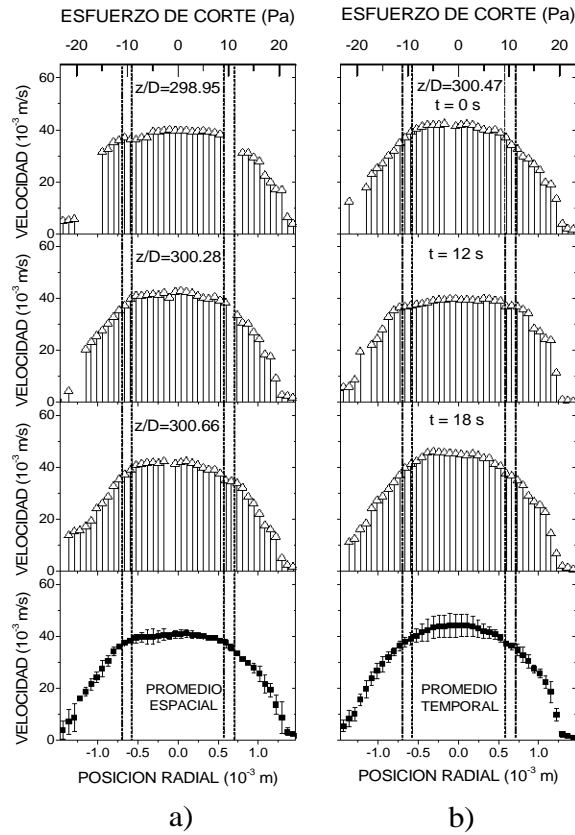


Figura 6.3.8. Variación a) espacial y b) temporal, de los perfiles de velocidad para un esfuerzo de corte en la pared de 23.3 Pa que corresponde a una rapidez de deformación aparente de 97.9 s^{-1} . Las gráficas de la parte inferior muestran los promedios espaciales y temporales. En el caso espacial se promediaron 12 perfiles a un tiempo fijo, mientras que el promedio temporal se hizo sobre 10 perfiles en una posición $z = 300.47D$. En ambos casos, las variaciones locales de la velocidad se representan con las barras verticales. Las líneas punteadas correspondientes a distancias de 895 y 776 μm de la pared del capilar indican los esfuerzos críticos de 9 y 11 Pa, respectivamente.

En las figuras 6.3.8a-b los esfuerzos críticos de 9 y 11 Pa se indican mediante líneas verticales punteadas. Nuevamente, es de resaltar la coincidencia del esfuerzo de 9 Pa, correspondiente a una distancia de 895 μm de la pared del capilar, que limita las regiones del fluido no estructurado y estructurado. Las posiciones donde se pueden distinguir las fallas de las EIC corresponden a esfuerzos de corte de 13.8, 16.3 y 21 Pa.

Una vez que se incrementa el esfuerzo de corte por arriba de 23.3 Pa, ocurre un salto en la rapidez de deformación del orden de 100 s^{-1} para el capilar de $D = 0.0029 \text{ m}$ mostrado en las figuras 6.2.1 y 6.3.6a. De la figura 6.3.6a se distingue que tanto el valor

del esfuerzo de corte crítico como la magnitud del salto dependen del diámetro del capilar. Véase que el orden de las curvas de flujo en la región IV es a la inversa de la observada en la región III, donde se obtuvo un efecto de adherencia como resultado de aplicar el método de Mooney. Esto sugiere que las medidas reométricas están afectadas por el deslizamiento en la pared del capilar y, en consecuencia, su influencia es mayor para los capilares de menor diámetro (véase la sección 3.10). Así, si el salto en la rapidez de corte es debido a la violación de la condición de no deslizamiento, la magnitud de éste será mayor para el tubo de menor diámetro. Después del flujo repentino, en la región V, se observa que la solución exhibe un comportamiento dilatante (véase la figura 6.3.6a), contrario al observado con el reómetro de cilindros concéntricos. Los perfiles de velocidad correspondientes a esta región de flujo se muestran en las figuras 6.3.9a y b.

Los perfiles de velocidad que se presentan en las figuras 6.3.9a y b corresponden a un esfuerzo de corte en la pared de 24.75 Pa y una rapidez de corte aparente de 178.14 s^{-1} . En estos perfiles las variaciones espaciales y temporales de la velocidad son mayores que las observadas en los perfiles de la región IV. Además, continúan exhibiendo una adherencia y deslizamiento en la pared de capilar, este comportamiento se puede distinguir en varios de los perfiles de las figuras 6.3.9a y b. Así, el crecimiento de las EIC en la región de flujo V es detenido por el deslizamiento en la pared del capilar, el cual evita que las EIC puedan crecer a distancias más allá de $818 \text{ }\mu\text{m}$ (que corresponde a un esfuerzo de 11 Pa) de la pared del capilar. Esta dinámica se pudo observar hasta los valores del esfuerzo de corte más grandes reportados en este trabajo. Pensando en este escenario, es posible que el origen de las oscilaciones en las EIC reportadas por Wheeler *et al.* (1998), Fischer *et al.* (2002) y Herle *et al.* (2005) para esta solución micelar en un reómetro de platos paralelos esté relacionado con el mecanismo de adherencia y deslizamiento.

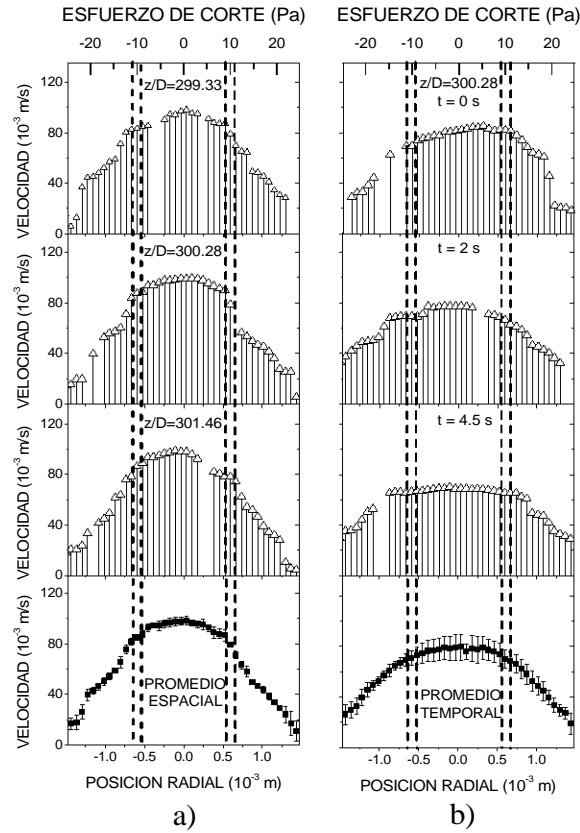


Figura 6.3.9. Variación a) espacial y b) temporal, de los perfiles de velocidad para un esfuerzo de corte en la pared de 24.75 Pa que corresponde a una rapidez de deformación aparente de 178.14 s^{-1} . Las gráficas de la parte inferior muestran los promedios espaciales y temporales. En el caso espacial se promediaron 12 perfiles a un tiempo fijo, mientras que el promedio temporal se hizo sobre 10 perfiles en una posición $z = 300.28D$. En ambos casos, las variaciones locales de la velocidad se representan con las barras verticales. Las líneas punteadas correspondientes a distancias de 930 y 818 μm de la pared del capilar indican los esfuerzos críticos de 9 y 11 Pa, respectivamente.

En la figura 6.3.10 se presenta un perfil de velocidad que exhibe los comportamientos característicos observados en la curva de flujo para este sistema micelar. En la región central para valores del esfuerzo menores que 9 Pa, se tiene un fluido newtoniano y uno adelgazante, que corresponden a las regiones I y II de la curva de flujo, respectivamente. Entre 9 y 11 Pa (región III) se observa un fuerte incremento en la velocidad y en esa región las micelas son orientadas en la dirección del campo de flujo (flujo en bandas). En esta región del perfil de velocidades, como se sugirió anteriormente, ocurre la formación de núcleos de una fase de mayor viscosidad. Luego, para esfuerzos

entre 11 y 23.1 Pa se observa la región de espesamiento (región IV). Justo en un esfuerzo de corte de 23.1 Pa ocurre un incremento abrupto de la velocidad y después de este punto se tiene presencia de una adherencia y un deslizamiento en la pared del capilar, lo cual causa que los perfiles de velocidad no sean simétricos. Finalmente, la coincidencia de este valor con 23.3 Pa en la curva de flujo, sugiere que el origen del salto en la rapidez de deformación es el desarrollo de una delgada capa de fluido de baja viscosidad sobre la cual el resto del volumen desliza. Sin embargo, esto no es concluyente debido a que sólo tenemos un punto en esta región.

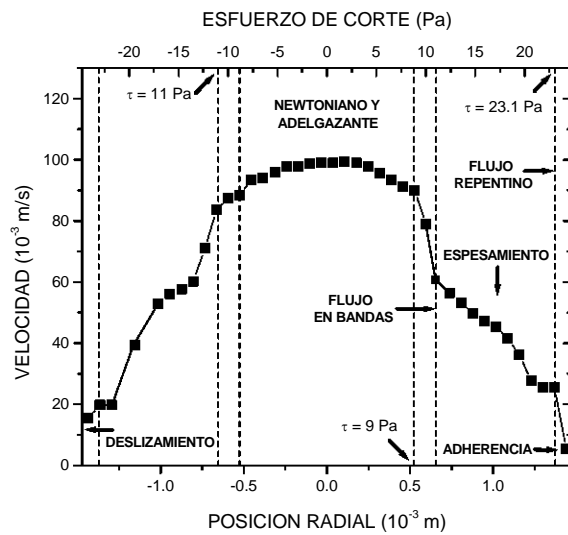


Figura 6.3.10. Perfil de velocidad para un esfuerzo de corte en la pared de 24.75 Pa que corresponde a una rapidez de deformación aparente de 178.14 s^{-1} . Las líneas punteadas representan distancias de 100 , 818 y $930 \mu\text{m}$ desde la pared correspondientes a los esfuerzos de 23.1 , 11 y 9 Pa .

6.4 Influencia del tiempo de residencia en el espesamiento inducido por corte

En esta sección se estudiará la influencia del tiempo de residencia en la estructuración o espesamiento de la solución. Para ello se modificó el tiempo de flujo utilizando capilares de diferentes razones longitud a diámetro. Se emplearon capilares con un $L/D = 50$ y 400 y diámetro de 0.0029 m. En la figura 6.4.1a se presentan las curvas de flujo para los capilares antes mencionados y en la figura 6.4.1b la dependencia del tiempo de residencia con el esfuerzo de corte en la pared. En esta figura se incluyen los datos de un capilar con una razón $L/D = 600$ y diámetro de 0.00045 m. El tiempo de residencia se determinó utilizando la expresión 6.2.3.

En la figura 6.4.1a se observa que las curvas de flujo se superponen en las regiones I-III y que difieren en las regiones IV-V donde ocurre el espesamiento de la solución. En la región IV al aumentar la razón L/D ($L/D = 400$) el efecto espesante se incrementa. En el caso de la curva de flujo correspondiente al capilar con $L/D = 50$, ésta tiene una transición suave de la región de espesamiento, IV, a la región V.

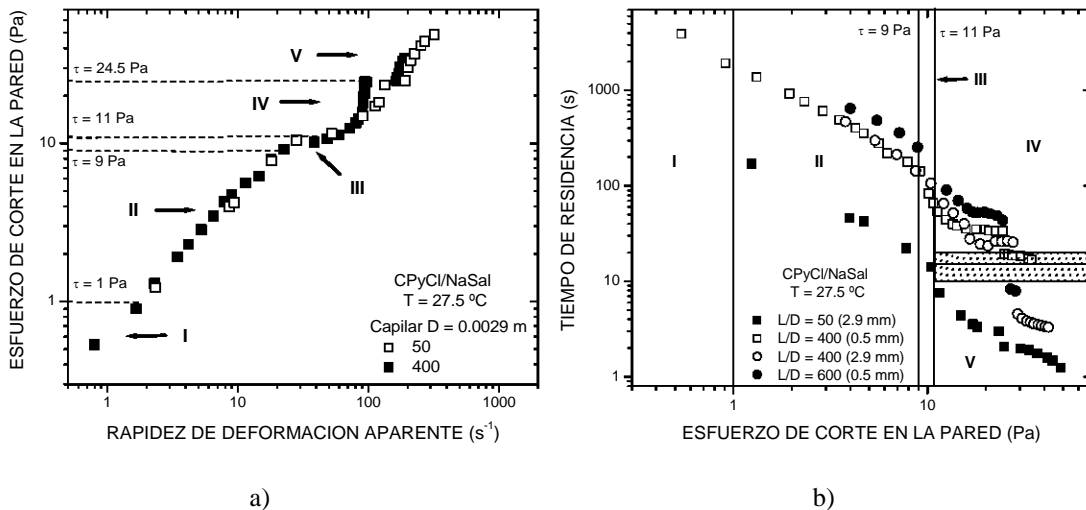


Figura 6.4.1. a) Comparación de las curvas de flujo obtenidas con los capilares con un $L/D = 50$ y 400 ($D = 0.0029$ m) y b) diagrama de tiempos de residencia como función del esfuerzo de corte en la pared.

Para estudiar en detalle la dependencia del tiempo de residencia en la estructuración revisemos la figura 6.4.1b, que es un tipo de gráfica similar a un diagrama de fases utilizado por Hernández-Acosta y colaboradores (1998). La figura 6.4.1b se dividió en cinco regiones, I-V, de acuerdo con los valores de los esfuerzos de corte

críticos obtenidos de las curvas de flujo. Las regiones I-III son regímenes de flujo estables, mientras que la IV y V son inestables. De la figura 6.4.1b es claro que son necesarios un esfuerzo de 11 Pa y un tiempo mayor a 20 s para observar un efecto dilatante o el espesamiento en la región IV (región de discontinuidad en el esfuerzo). Además, de la misma figura se puede distinguir que tiempos de residencia menores a 10 s, implican no tener una completa estructuración de la solución, pasando directamente de la región III a la V.

El efecto de reducir el tiempo de residencia en la aparición del espesamiento se aprecia en mayor detalle al comparar los perfiles de velocidad obtenidos con el capilar de $L/D = 50$ en la posición $z = 40D$ y los obtenidos con el capilar de $L/D = 400$ en $z = 300D$. La comparación de los perfiles de velocidad en cada uno de los regímenes de flujo se hizo a esfuerzo constante y se muestra en las figuras 6.4.2-6.4.5. En la tabla 3 se incluyen los tiempos de residencia de las condiciones de flujo comparadas.

Tabla 3. Tiempos de residencia para las condiciones de flujo que se comparan en las siguientes figuras.

<i>Posición</i>	$\dot{\gamma}_R (s^{-1})$	<i>Tiempo de residencia (s)</i>	<i>Región de la curva de flujo</i>
<i>L/D = 50</i> <i>z = 40D</i>	2.40	133.33	I
	7.17	44.63	II
	17.87	17.89	III
	110.68	2.89	IV
	160.11	1.99	V
<i>L/D = 400</i> <i>z = 300D</i>	2.16	1111.11	I
	7.43	323.01	II
	21.09	113.76	III
	97.93	24.50	IV
	178.14	13.47	V

En la figura 6.4.2a se presentan los perfiles de velocidad para los dos capilares en las regiones newtoniana y adelgazante y no se observan diferencias al comparar las mismas regiones de flujo. De igual forma en la figura 6.4.2b los perfiles de la región III son muy similares. Las diferencias se observan en las figuras 6.4.3 cuando se comparan los perfiles de la región IV de espesamiento. Obsérvese que en este caso el tiempo de

residencia para el capilar de $L/D = 50$ es de 3 s, mientras que para el de $L/D = 400$ es 8 veces mayor, estando el perfil de velocidad correspondiente a $z = 300D$ más desarrollado.

Por otra parte, en la figura 6.4.4a-g se muestran los mapas y perfiles de velocidad para el flujo repentino en el tubo de $L/D = 50$. En estos perfiles se puede ver que la velocidad máxima durante el salto se incrementa con el tiempo y, eventualmente, disminuye cuando se alcanza la región V de la curva de flujo (véase la figura 6.4.4h). También en la figura 6.4.4g se puede distinguir que la velocidad de deslizamiento se incrementa durante el flujo repentino (véase las figuras 6.4.4e-f), resultando en perfiles que no tienen ninguna simetría. Obsérvese que los perfiles de velocidad tienen una pendiente constante hacia el centro del capilar, lo que resulta en una rapidez de deformación constante. Así, en esta zona del perfil de velocidades se tiene el espesamiento de la solución.

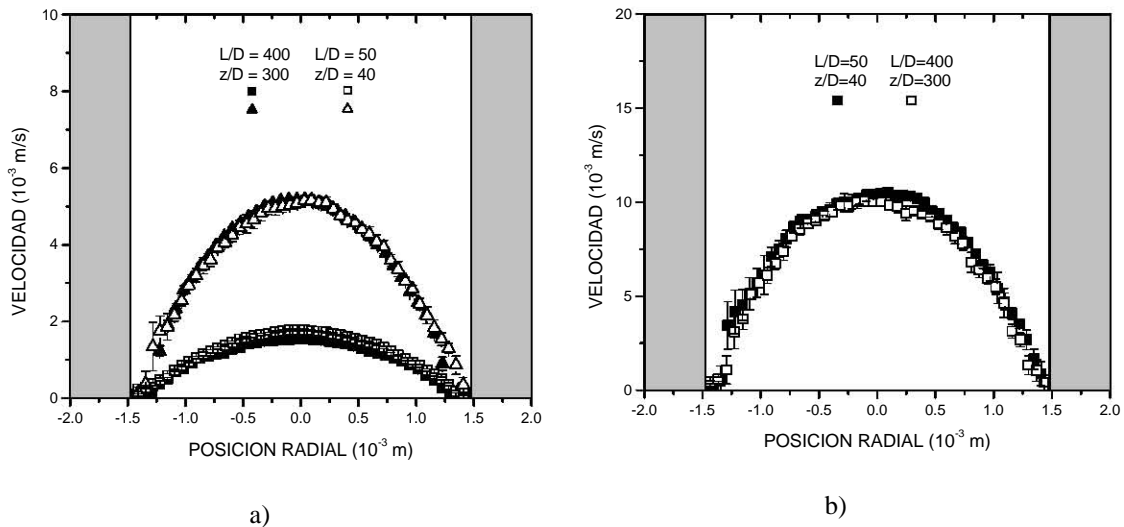


Figura 6.4.2. Influencia del tiempo de residencia en el desarrollo de las EIC. Comparación de los perfiles de velocidad en la posición $z = 40D$ del capilar de $L/D = 50$ y $z = 300D$ para el capilar de $L/D = 400$ en las regiones a) I y II y b) III. Las barras en las figuras indican la variación de la velocidad alrededor del promedio de 10 perfiles a una posición fija. Las regiones grises indican las paredes del capilar.

En las figuras 6.4.5 se comparan los mapas y perfiles de velocidad para la región V, mostrándose que los perfiles de velocidad (figura 6.4.5c) para esta región cambiaron de forma con respecto a los de la región IV de las figuras 6.4.3 y son muy similares. Esto indica que tiempos de residencia menores a 20 s no hacen gran diferencia en la estructuración del fluido. Además, los perfiles obtenidos para el capilar de $L/D = 400$

tiene una velocidad menor pero mayores variaciones temporales y espaciales que para el de $L/D = 50$. Por otro lado, la velocidad de deslizamiento para los perfiles de velocidad es del orden del 20% de la velocidad máxima. Así, podemos concluir que el deslizamiento funciona como un mecanismo que evita el crecimiento de las EIC desde la pared del capilar hasta la posición correspondiente al esfuerzo crítico, donde inicia el espesamiento de la solución. Entonces el principal mecanismo que da lugar a la dinámica de rompimiento y formación de las EIC es la adherencia y deslizamiento, como fue sugerido por Koch *et al.* (1998) y Hu *et al.* (1998b).

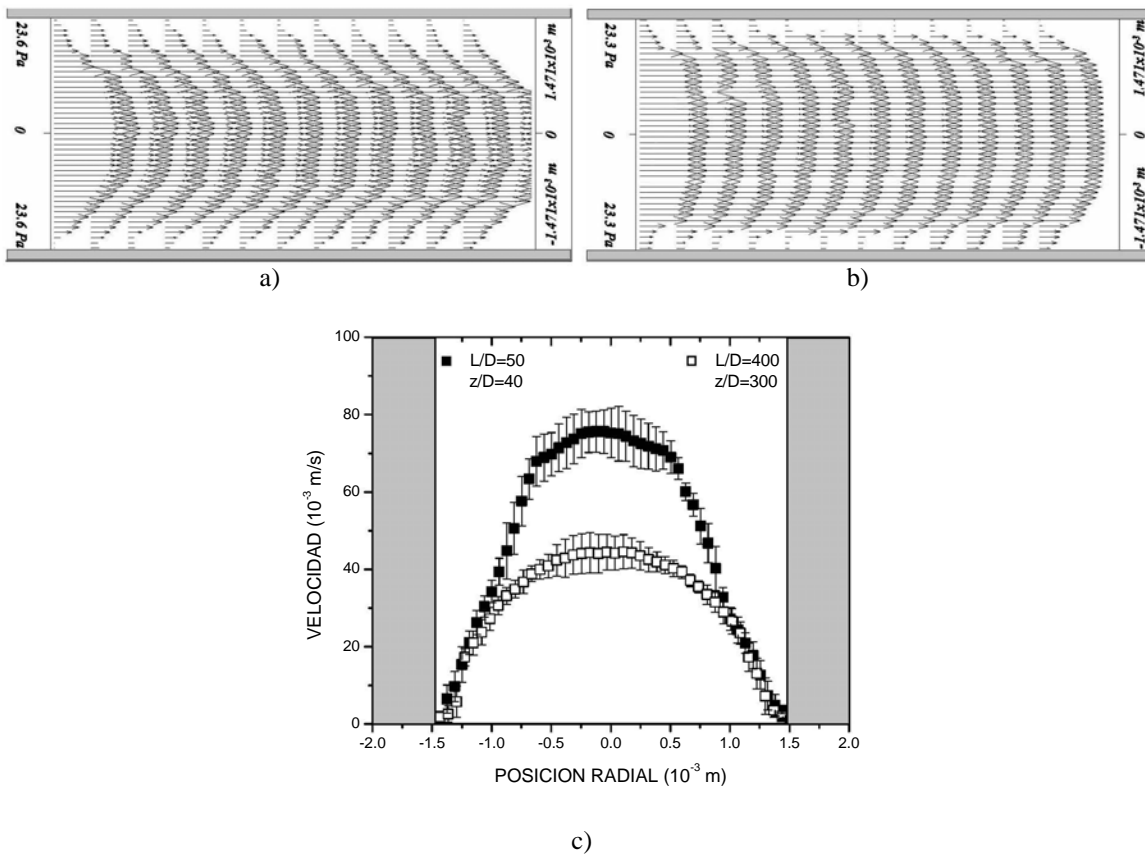


Figura 6.4.3. Comparación de los mapas (a-b) y perfiles de velocidad (c) en la posición $z = 40D$ y $300D$ para los capilares de $L/D = 50$ y de $L/D = 400$, respectivamente, para esfuerzos de corte en la pared de 23.3 Pa en la región IV. Las barras en las figuras indican la variación del promedio de 10 perfiles a una posición radial fija. Los mapas de velocidad a-b no están en escala. Las regiones grises indican las paredes del capilar.

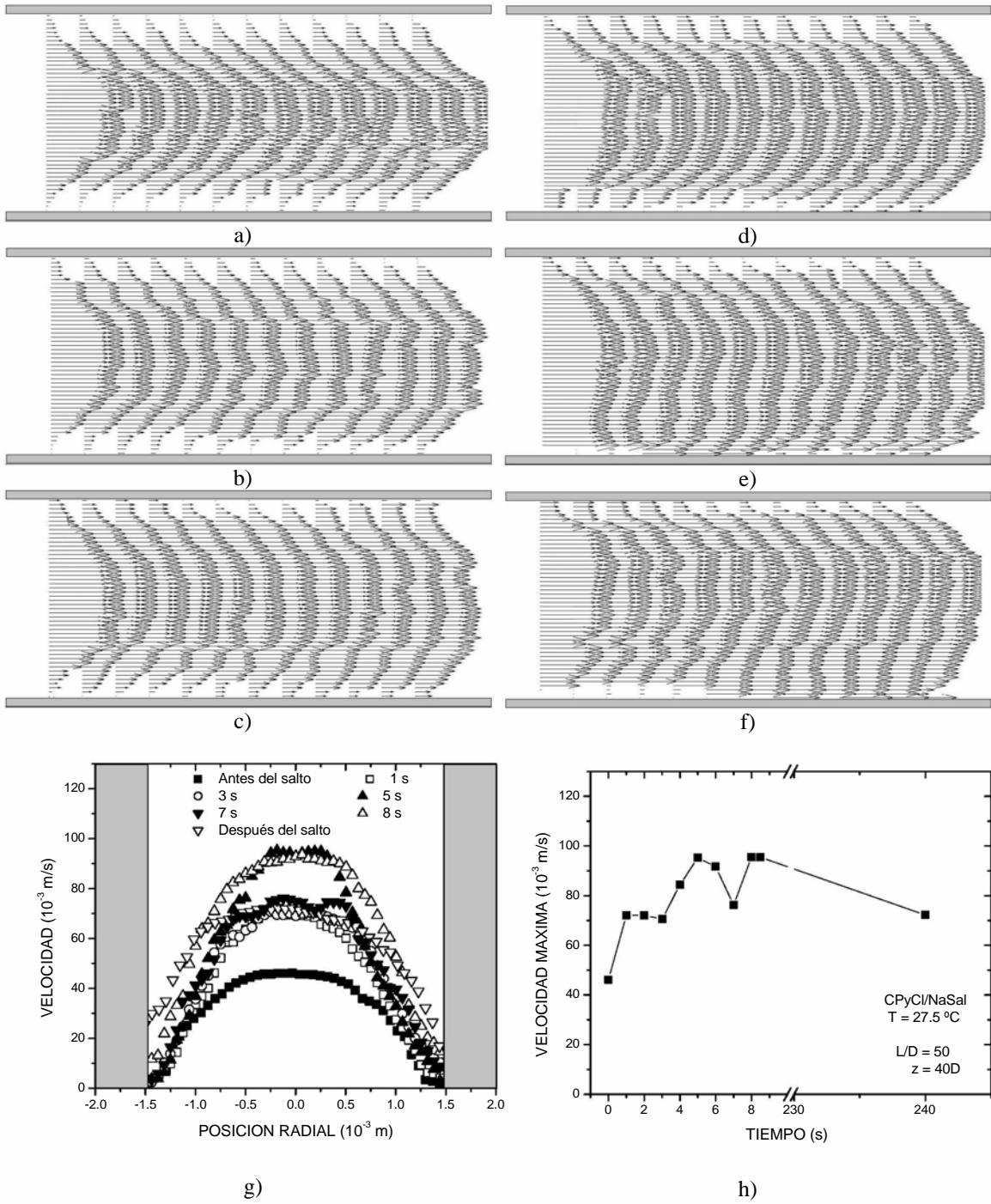


Figura 6.4.4. Comparación de los mapas (a-f) y perfiles de velocidad (g) en la posición $z = 40D$ para el capilar de $L/D = 50$ durante el flujo repentino. El esfuerzo de corte antes del salto fue de 23.3 Pa. Los mapas de las figuras a-f están a la misma escala. Las regiones grises indican las paredes del capilar.

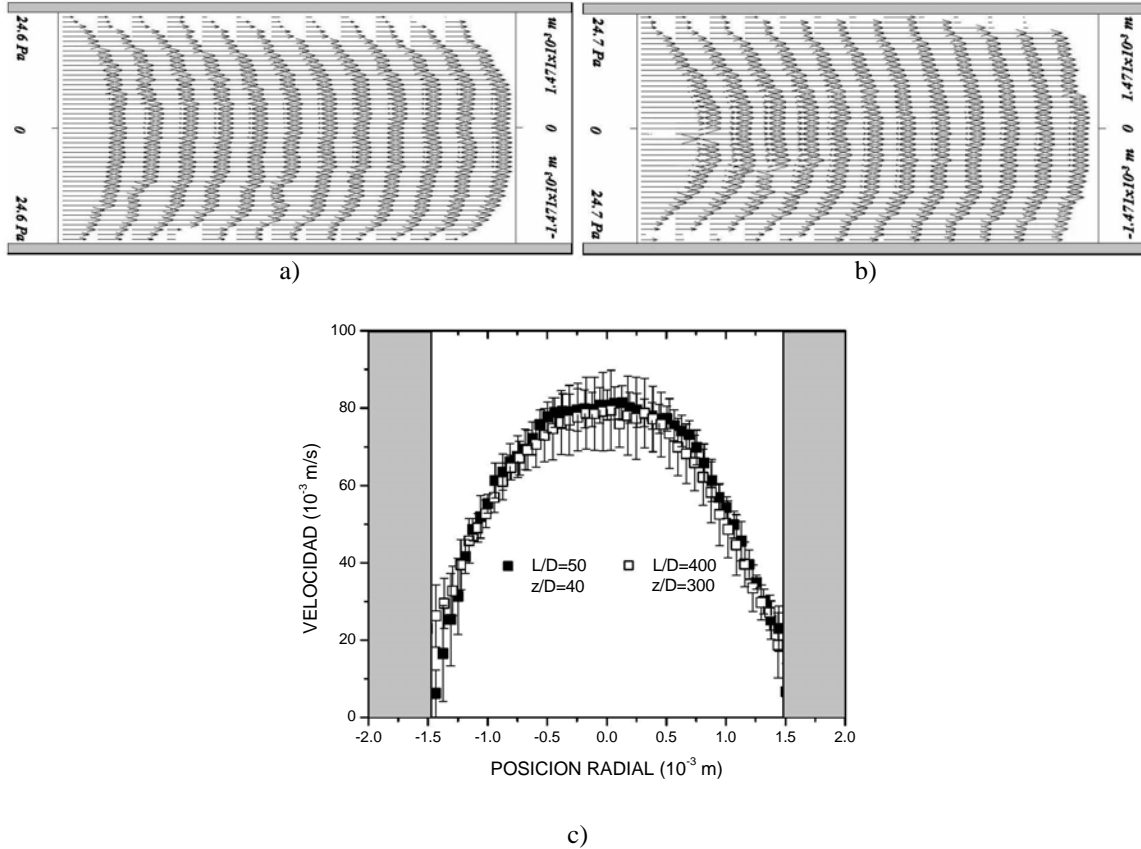


Figura 6.4.5. Comparación de los mapas (a-b) y perfiles de velocidad (c) en la posición $z = 40D$ y $300D$ para los capilares de $L/D = 50$ y de $L/D = 400$, respectivamente, para esfuerzos de corte en la pared de 24.6 Pa en la región IV. Las barras en las figuras indican la variación del promedio de 10 perfiles a una posición fija. Los mapas de velocidad a-b no están a la misma escala. Las regiones grises indican las paredes del capilar.

6.5 Reconstrucción de la curva de flujo verdadera

La determinación de la curva de flujo a partir de los perfiles de velocidad primero se hizo mediante el cálculo de la rapidez de deformación local, que para este caso está dada por la ecuación 3.9.5. Así, ahora es necesario obtener la derivada de la velocidad como una función de la posición radial utilizando los perfiles de velocidad. La rapidez de deformación local se puede obtener a través de la definición de la derivada por diferencias, por lo tanto, ésta derivada relaciona los valores $i-1$, i e $i+1$ de la siguiente forma:

$$\dot{\gamma}_i = \frac{\partial v_z}{\partial r} = \frac{1}{2} \left[\frac{v_{z,i+1} - v_{z,i}}{r_{i+1} - r_i} + \frac{v_{z,i} - v_{z,i-1}}{r_i - r_{i-1}} \right] \quad (6.5.1)$$

donde $\dot{\gamma}_i$ es la rapidez de deformación local obtenida en la i -ésima posición, $v_{z,i}$ es la velocidad a la posición radial r_i del perfil de velocidades. Por otro lado, sabemos que la variación del esfuerzo de corte, $\tau_{rz,i}$, está fija a través del capilar por la siguiente expresión:

$$\tau_{rz,i} = \tau_R \frac{r}{R} \quad (6.5.2)$$

En la figura 6.5.1 se muestra un perfil de velocidades junto con su perfil de rapidez de deformación como funciones de la posición radial. Además, en la misma se incluye en la parte superior el correspondiente esfuerzo con el fin de facilitar el entendimiento del proceso con el cual se obtuvo la curva de flujo de la figura 6.5.2.

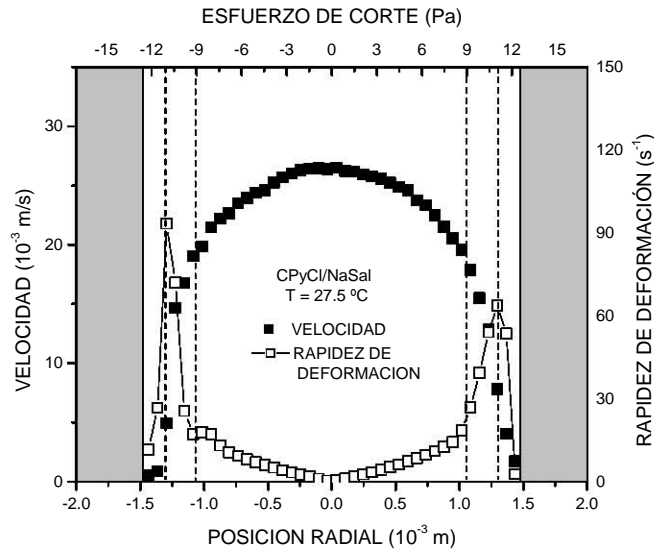


Figura 6.5.1. Perfiles de velocidad y de rapidez de deformación para el capilar de $L/D = 400$ a $z = 300D$ para un esfuerzo de corte en la pared de 12.55 Pa (62.86 s^{-1}). Las líneas punteadas en la figura indican los esfuerzos críticos de 9 y 11 Pa , los cuales son fácilmente ubicados mediante el eje superior, que corresponde a la variación del esfuerzo a través del capilar. Las regiones grises indican las paredes del capilar.

En la figura 6.5.2 se presenta la curva de flujo obtenida a partir de la evaluación de la rapidez de deformación local y del correspondiente valor del esfuerzo con la expresión 6.3.2. Esta curva de flujo se comparó con la curva de flujo para el capilar de $L/D = 400$ de la figura 6.2.1. Es evidente que las curvas se superponen hasta la región III

y difieren en las regiones IV y V. La diferencia en las curvas de flujo es debida a la presencia del deslizamiento en la pared del capilar. Cuando se considera esto, las curvas de flujo se superponen en todas las regiones como en la figura 6.2.1 y 6.3.1.

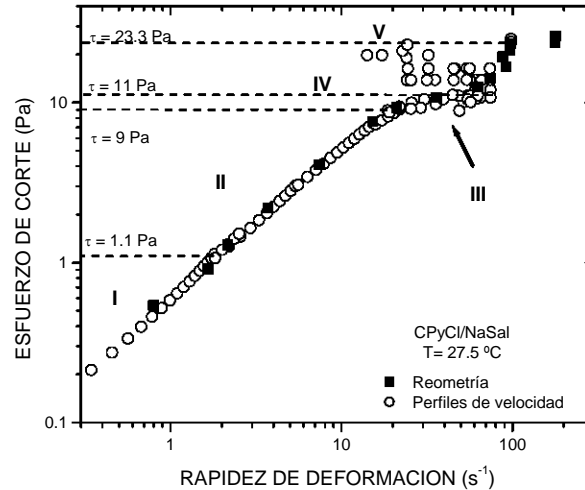


Figura 6.5.2. Reconstrucción de la curva de flujo verdadera a partir de los perfiles de velocidad de cada una de las regiones de la curva de flujo para el capilar de $L/D = 400$ de la figura 6.2.1. La curva de flujo reométrica representada mediante cuadros oscuros también se incluye para comparación.

Es importante resaltar que este tipo de curva de flujo no se ha reportado previamente para sistemas que exhiben espesamiento inducido por corte como resultado de la formación de EIC. Recientemente, Porte *et al.* (1997), Head *et al.* (2001, 2002) y Adrian *et al.* (2005) reportaron una serie de trabajos teóricos en los cuales predicen una curva de flujo en forma de “S”, para la cual en su región inestable se lleva a cabo la formación de bandas de corte, lo que resulta en una oscilación en la rapidez de deformación. Pese a que la forma de la curva de flujo no es la misma, las características generales sugeridas por los autores son consistentes con este trabajo.

Por lo tanto, se propone la siguiente curva de flujo para la solución micelar equimolar de CPyCl/NaSal (40 mM/l) con las siguientes características:

- i) $\tau \leq 1.1$ Pa (región I), comportamiento newtoniano.
- ii) $1.1 < \tau < 9$ Pa (región II), comportamiento adelgazante.
- iii) $9 < \tau < 11$ Pa (región III), ciclo de histéresis con un efecto tixotrópico, además de un flujo en bandas que es el precursor de las estructuras inducidas por corte.

iv) $11 < \tau \leq 23.3$ Pa (región IV), espesamiento dominado por un mecanismo de adherencia y deslizamiento, que resulta en la formación y rompimiento de las EIC, además de que el estado de esfuerzos produce fallas en el volumen de la solución.

v) $\tau > 23.3$ Pa (región V), salto en la rapidez de deformación y la continuación del espesamiento inducido por corte.

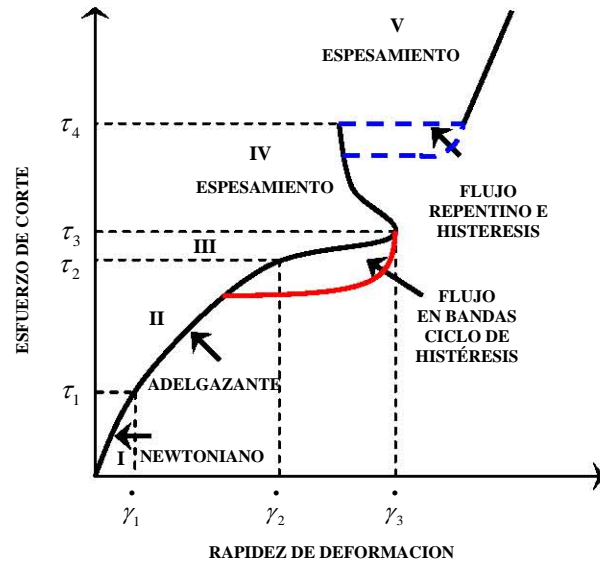


Figura 6.5.3. Curva de flujo propuesta para las soluciones micelares de CPyCl/NaSal en el régimen semidiluido en la cual se incluyen todos los comportamientos de flujo observados en este trabajo.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas de la investigación acerca del espesamiento de una solución micelar equimolar (40 mM/l) de cloruro de cetilpiridinio (CPyCl) y salicilato de sodio (NaSal) empleando reometría y la técnica de velocimetría por imágenes de partículas (VIP) son las siguientes:

- La técnica de velocimetría por imágenes de partículas es una herramienta de gran poder en el estudio de la cinemática de flujo de este tipo de sistemas micelares y de cualquier fluido complejo transparente con variaciones temporales y espaciales.
- La curva de flujo para este sistema micelar exhibe cinco diferentes regímenes de flujo conforme el esfuerzo de corte se incrementa: newtoniano, adelgazante, una región con un flujo en bandas, espesamiento, un flujo repentino y nuevamente un espesamiento. Este tipo de curva de flujo no se ha reportado previamente y, por lo tanto, no se tiene conocimiento de la existencia de un modelo que la prediga.
- La solución muestra un efecto tixotrópico, principalmente, en la región III de la curva de flujo, donde las micelas son fuertemente orientadas por el campo de flujo, como resultado se presenta un flujo en bandas. En este régimen de flujo las micelas forman núcleos de una nueva fase de alta viscosidad que a la postre produce el espesamiento de la región IV de la curva de flujo. Así, se propone que el flujo en bandas es el precursor del espesamiento observado a esfuerzos de corte mayores.
- El espesamiento observado en la región IV de la curva de flujo a partir de un valor crítico del esfuerzo es la consecuencia de la formación de las EIC y este comportamiento sólo ocurre cuando los núcleos de la nueva EIC alcanzan un tamaño crítico promedio.
- La formación de estas EIC es inducida por el esfuerzo de corte.

- La dinámica de formación y rompimiento de las EIC está influida por los mecanismos de adherencia y de deslizamiento en la superficie del reómetro, en nuestro caso, en la superficie del cilindro interno del reómetro de Couette y en la pared del capilar, lo cual produce las oscilaciones en la rapidez de deformación observadas en la región IV dilatante de la curva de flujo. Además, se observó la cedencia de las EIC en el volumen del fluido, la cual es debida al estado de esfuerzos.
- Cuando el deslizamiento no está presente, como fue el caso de la geometría de paletas, las oscilaciones de mayor magnitud en la rapidez de corte se eliminan y se encontraron nuevas oscilaciones que fueron relacionadas con una dinámica de rompimiento y recombinación interna de las EIC. Como no fue posible determinar la frecuencia de estas variaciones, se sugiere que esta nueva dinámica es caótica.
- El salto en la rapidez de deformación o flujo repentino observado a partir de un valor del esfuerzo crítico, puede ser debido a la formación de una banda de corte de baja viscosidad en la vecindad de la pared del capilar. Sin embargo, para esclarecer el verdadero origen de este fenómeno se debe realizar un estudio más detallado al respecto.
- Se mostró que el espesamiento observado en las regiones IV y V de las curvas de flujo presentadas en este trabajo es fuertemente dependiente del tiempo de residencia.
- Finalmente, fue posible obtener la curva de flujo verdadera a partir de los perfiles de velocidad, la cual muestra los regímenes de flujo newtoniano y adelgazante (regiones I y II) a baja rapidez de deformación, seguidos por una región donde la solución exhibe un fuerte adelgazamiento y donde ocurre un flujo en bandas (región III). Después de un esfuerzo crítico se observan las regiones IV y V, las cuales están separadas por un salto en la rapidez de deformación. El comportamiento en flujo de la solución en estas regiones es dilatante.

Bibliografía

Adrian A.; Cates M. E. Instability and spatiotemporal rheochaos in a shear-thickening fluid model. *Europhys. Lett.* **2005**, *70*, 397.

Bandyopadhyay R.; Basappa, G.; Sood, A. K. Observation of chaotic dynamics in diluted aqueous solutions of CTAT. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2022.

Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager O. *Dynamics of polymeric liquids*. Vol. 1. John Wiley and Sons. USA. 1977.

Berret, J. F.; Roux, D. C.; Porte, G. Isotropic-to-nematic transition in wormlike under shear. *J. Phys. II (France)* **1994a**, *4*, 1261.

Berret, J. F.; Roux, D. C.; Porte, G.; Lindner, P. *Europhys. Lett.* **1994b**, *25*, 521.

Berret, J.-F.; Gamez-Corrales, R.; Walker, L. M.; Oberdisse, J. Flow-structure relationship of shear-thickening surfactant solutions. *Europhys. Lett.* **1998**, *41(6)*, 677.

Berret, J. F.; Gámez-Corrales, R.; Lerouge, S.; Decruppe, J. P. Shear-thickening transition in surfactant solutions: New experimental features from rheology and flow birefringence. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *2*, 343.

Berret, J. F.; Gamez-Corrales, R.; Seréro, Y.; Molino, F.; Lindner, P. Shear-induced micellar growth in dilute surfactant solutions. *Europhys. Lett.* **2001**, *54*, 605.

Berret, J. F.; Lerouge, S.; Decruppe, J. P. Kinetics of the shear-thickening transition observed in dilute surfactant solutions and investigated by flow birefringence. *Langmuir* **2002**, *18*, 7279.

Boltenhagen, P.; Hu, Y.; Matthys, E.; Pine, D. J. Observation of bulk phase separation and coexistence in a sheared micellar solution. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2359.

Bandyopadhyay, B. R.; Basappa, G.; Sood, K. Observation of chaotic dynamics in diluted sheared aqueous solutions of CTAT. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84 (9)*, 2022.

Bandyopadhyay, B. R.; Sood, K. Chaotic dynamics in shear thickening surfactant solutions. *Europhysics Lett.* **2001**, *56* (3), 447.

Britton, M. M.; Mair, R. W.; Lambert, R. K.; Callaghan, P. T. Transition to shear banding in pipe and Couette flow of wormlike micelles. *J. Rheol.* **1999**, *43*, 897.

Callaghan, P. T.; Cates, E. M.; Rofe, C. J.; Smeulders, J. B. A. F. A study of the “spurt effect” in wormlike micelles using nuclear magnetic resonance microscopy. *J. Phys. II (France)* **1996**, *6*, 375.

Cates, E. M.; Candau, S. J. Statics and dynamics of worm-like micelles. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869.

Cohen, Y.; Metzner, A. B. Apparent slip flow of polymer solutions. *J. Rheol.* **1985**, *29*, 67.

de Vargas, L.; Pérez-González, J.; Romero-Barenque, J. J. Experimental evidence of slip development in capillaries and a method to correct for end effects in the flow of xanthan solutions. *J. Rheol.* **1993**, *37*(5), 867.

Fielding, S. M.; Olmsted, P. D. Spatiotemporal oscillations and rheochaos in a simple model of shear banding. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 084502-1.

Fischer, P. Time dependent flow in equimolar micellar solutions: transient behaviour of the shear stress and first normal stress difference in shear induced structures coupled with flow instabilities. *Rheol. Acta* **2000**, *39*, 234.

Fischer, P.; Wheeler, E. K.; Fuller, G. G. Shear-banding structure orientated in the vorticity direction observed for equimolar micellar solution. *Rheol. Acta* **2002**, *41*, 36.

Gamez-Corrales, R.; Berret, J.-F.; Walker, L. M.; Oberdisse, J. Shear-thickening dilute surfactant solutions: Equilibrium structure as studied by small-angle neutron scattering. *Langmuir* **1999**, *15*, 6755.

Goveas, J. L.; Pine, D. J. A phenomenological model for shear-thickening in wormlike micelle solution. *Europhys. Lett.* **1999**, *48*(6), 120.

Hartman, V.; Cressely, R. Shear thickening of an aqueous micellar solution of cetyltrimethylammonium bromide/sodium tosylate. *J. Physique II (France)* **1997**, *7*, 1087.

Hashimoto, T.; Turukawa, T.; Mori, N. Flow property and micellar structures in capillary flows of surfactant solutions. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2005**, *33*, 1.

Head, D. A.; Ajdari, A., Cates, M. E. Jamming, hysteresis, and oscillation in scalar models for shear thickening. *Phys. Rev. E.* **2001**, *64*, 061509-1.

Head, D. A.; Ajdari, A., Cates, M. E. Rheological instability in a simple shear-thickening model. *Europhys. Lett.* **2002**, *57*, 120.

Herle, V.; Fischer, P.; Windhab, E. J. Stress driven shear bands and the effect of confinement on their structures-A rheological, flow visualization, and rheo-SALS study. *Langmuir* **2005**, *21*, 9051.

Hernández-Acosta, S.; González-Alvarez, A.; Manero, O.; Méndez-Sánchez, A. F.; Pérez- González, J.; de Vargas, L. Capillary rheometry of micellar aqueous solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1999**, *85*, 229.

Hoffmann, H.; Rehage, H.; Thurn, H.; Ohlendorf, D. Drag reducing surfactant systems. *Proc. IX Intl. Congress on Rheology* 1984, Mexico.

Hofmann, S.; Rauscher, A.; Hoffmann, H. Shear induced micellar structures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 153.

Hu, Y.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. Kinetics studies of a shear thickening micellar solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1993a**, *156*, 31.

Hu, Y.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. Rheological and flow birefringence studies of a shear-thickening complex fluid. A surfactant model system. *J. Rheol.* **1993b**, *37*, 531.

Hu, Y.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. Elongational flow behavior of cetyltrimethylammonium bromide/sodium salicylate surfactant solutions. *J. Phys. Chem.* **1994a**, *98*, 8555.

Hu, Y.; Rajaram, C. V.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. Shear thickening behavior of a rheopectic micellar solution: salt effects. *Langmuir* **1994b**, *10*, 80.

Hu, H. T.; Boltenhagen, P.; Pine, D. J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions. *J. Rheol.* **1998a**, *42*, 1185.

Hu, H. T.; Boltenhagen, P.; Matthys, E.; Pine, D. J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. II. Slip, fracture, and stability of the shear-induced phase. *J. Rheol.* **1998b**, *42*, 1209.

Keane, R. D., Adrian, R. J. Theory of cross-correlation analysis of PIV images. *Applied Scientific Research* **1992**, *49*, 191.

Koch, S.; Schneider, T.; Küter, W. The velocity field of dilute cationic solutions in a Couette-viscosimeter. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, *78*, 47.

Lai, M. W.; Rubin, D.; Krempl, E. *Introduction to continuum mechanics*. Pergamon Press. USA 1974.

Liu, C. H.; Pine, D. J. Shear-induced gelation and fracture in micellar solutions. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2121.

López-González M. del R. *Rheo-NMR of wormlike micelles*. PhD Thesis. School of Chemical and Physical Sciences. Victoria University of Wellington. New Zealand 2004.

Macias, E. R.; Gonzalez, A.; Manero, O., Gonzales-Nunez, R.; Soltero, J. F. A.; Attané, P; Flow regimes of dilute surfactant solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2001**, *101*, 149.

Macias, E. R.; Bautista, F.; Soltero, J. F. A.; Puig, J. E.; Attané, P; Manero, O. On the shear thickening flow of dilute CTAT worm-like micellar solutions. *J. Rheol.* **2003**, *47*, 643.

Macosko, C. W. *Rheology: Principles, measurements and applications*. Wiley-VCH. USA 1994.

Mair, R. W.; Callaghan, P. T. Shear flow of wormlike micelles in pipe and cylindrical Couette geometries as studied by nuclear magnetic resonance microscopy. *J. Rheol.* **1997**, *41*, 901.

Makhloufi, R.; Decruppe, J. P.; Ait-Ali, A.; Cressely, R. Rheo-optical study of wormlike micelles undergoing a shear banding flow. *Europhys. Lett.* **1995**, *32*, 253.

Marín Santibáñez, Benjamín Marcos. *Mediciones de birrefringencia de soluciones micelares en el flujo de Poiseuille*. Tesis de Licenciatura, ESFM-IPN, México D.F., México 2003.

Marín-Santibáñez, B. M.; Rodríguez-González, F.; Pérez-González, J.; Vega Acosta M., L. A.; Moreno-García E. Qualitative analysis of the capillary flow stability of spurting materials by using transmitted light intensity measurements. *Rev. Mex. Fís.* **2004**, *50(6)*, 562.

McLeisch, Tom. *Theoretical challenges in the Dynamics of Complex Fluids*, Series E: Applied Sciences vol. 339. Kluwer Academic Press, Holanda 1997.

Méndez-Sánchez, A. F.; López-González, M. R.; Rolón-Garrido, V. H.; Pérez-González, J.; de Vargas, L. Instabilities of micellar systems under homogeneous and non-homogeneous flow conditions. *Rheol. Acta* **2003a**, *42*, 56.

Méndez-Sánchez, A. F.; Pérez-González, J.; de Vargas, L.; Castrejón-Pita, J. R.; Castrejón-Pita A. A.; Huelsz G. Particle image velocimetry of the unstable capillary flow of a micellar solution. *J. Rheol* **2003b**, *47*, 1455.

Mooney, M. *Explicit formulas for slip fluidity*. *J. Rheol* **1931**, *2(2)*, 210.

Moroi, Y. *Micelles: Theoretical and applied aspects*. Plenum Press. USA 1992.

Nakayama, Y.; Boucher, R. F. *Introduction to fluids mechanics*. Arnold. USA 1999.

Morrison, Faith A. *Understanding rheology*, Oxford University Press 2000.

Oda, R.; Panizza, P.; Schmutz, M.; Lequeux, F. Direct evidence of the shear-induced structure of wormlike micelles: Gemini surfactant 12-2-12. *Langmuir* **1997**, *13*, 6407.

Oda, R.; Weber, V.; Lindner, P.; Pine, D. J.; Mendes, E.; Schosseler, F. Time-Resolved Small-Angle neutron scattering study of shear-thickening surfactant solutions after cessation of flow. *Langmuir* **2000**, *16*, 4859.

Ohlendorf, D.; Interhal, W.; Hoffmann, H. **1984**, *Proc. IX Int. Congress Rheol.*, México 2, 41.

Olmsted, P. D.; Lu, C. Y. D. Coexistence and phase separation in sheared complex fluids. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, R55.

Palberg, T.; Würth, M. Multiphase coexistence and non-linear rheology of colloidal dispersions as observed in a model capillary viscosimeter. *J. Phys. I (France)* **1996**, *6*, 237.

Pérez González, J. *Propiedades de flujo de soluciones de Xantana en reómetros de capilar*. Tesis de Maestría, ESFM-IPN, México D.F., México 1992.

Pérez-Trejo, L.; Méndez-Sánchez, A. F.; Pérez-González, J.; de Vargas, L. Influence of polymer conformation on the entrance length in capillary flow. *Rheol. Acta* **1996**, *35*, 194.

Porte, G.; Appell, J.; Poggi, Y. Experimental investigations on the flexibility of elongated cetylpyridinium bromide micelles. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3105.

Porte, G.; Berret, J.-F.; Harden J. L. Inhomogeneous flows of complex fluids: Mechanical instability versus non-Equilibrium phase transition. *J. Phys. II (France)* **1997**, *7*, 459.

Prötzl, V.; Springer, J. Light scattering experiments on shear induced structures of micellar solutions. *J. Collod. Inter. Sci.* **1997**, *190*, 327.

Prud'home, R. K.; Warr, G. G. Elongational flow of solutions of rodlike micelles. *Langmuir* **1994**, *10*, 3419.

Raffel, M., Willert, C., and Kompenhans, J., *Particle Image Velocimetry, a Practical Guide*, Springer, Germany, 1998.

Radulescu, O., Olmsted, P. D.; Lu, C. Y. D. Shear banding in reaction-diffusion models. *Rheol. Acta* **1999**, 38, 606.

Rehage, H.; Hoffmann, H. Viscoelastic surfactants solutions: model systems for rheological research. *Mol. Physics* **1991**, 74, 933

Rofe, C. J.; de Vargas, L.; Pérez-González, J.; Lambert, R. K.; Callaghan, P. T. Nuclear magnetic resonance imaging of apparent slip effects in xanthan solutions. *J. Rheol.* **1996**, 40(6), 1115.

Rolón-Garrido, V. H. Estudio reológico del flujo de surfactantes usando una geometría de paletas rotatorias. Tesis de licenciatura, ESFM-IPN, México D.F., México 2002.

Rolón-Garrido, V. H.; Pérez-González, J.; Vega Acosta Montalban, L. A. Vane rheometry of an aqueous solution of wormlike micelles. *Rev. Mex. Fis.* **2003**, 49(1), 40.

Spenley, N. A.; Yuan, X. F.; Cates, M. E. *J. Phys. II (France)* **1996**, 6, 551.

Turner, M. S.; Cates, M. E. Linear viscoelasticity of living polymers: A quantitative probe of chemical relaxation times. *Langmuir* **1991**, 7, 1590.

Walters, Kenneth. *Rheometry*. Halsted Press book (Chapman and Hall). Londres 1975.

Wang, S.-Q.; Gelbart, W. M.; Ben-Shaul, A. Flow effects on micellar size distribution. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94(6), 2219.

Wang, S.-Q. Shear-induced phase transition of living polymers (micelles). *J. Phys. Chem.* **1990**, 94(22), 8381.

Wheeler, E. K., Fischer, P.; Fuller, G.G. Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, 75, 193.

Wunderlich, I.; Hoffmann, H.; Rehage, H. Flow birefringence and rheological measurements on shear induced structures. *Rheol. Acta* **1987**, 26, 532.

Apéndices

A.1 Referencias experimentales sobre el espesamiento inducido por corte

En la tabla A.1 se presenta un resumen de las principales referencias experimentales relacionadas con el estudio del espesamiento inducido por corte en soluciones micelares en los regimenes diluido y semidiluido. La organización de la información está dada de la siguiente manera:

Columna (A): nombre del primer autor que aparece en el artículo,

Columna (B): revista donde apareció el artículo, año de la publicación, volumen y pagina inicial del artículo,

Columna (C): técnicas y reómetros empleados para la obtención de los resultados reportados,

Columna (D): sistema micelar estudiado, concentraciones y temperatura de estudio,

Columna (E): resumen de los principales resultados obtenidos de la investigación presentada en el artículo.

TABLA A.1. Referencias experimentales sobre el espesamiento inducido por corte en soluciones micelares.

(A) Primer autor	(B) Revista, año, volumen, página	(C) Técnicas y Geometría*	(D) Solución y Concentración	(E) Resumen
H. Hoffmann <i>et al.</i>	Progr. Colloid Polym. Sci. 1991, 84, 24.	Reometría y medidas de intensidad de luz (turbidez) en CC. CRD	30 mM/l CPyCl/ 30 mM/l NaSal. T = 20 °C. Régimen semidiluido	La solución presentó un adelgazamiento seguido de un espesamiento inducido por corte a partir de un valor crítico de la rapidez de deformación. Posterior al espesamiento la solución exhibió un adelgazamiento en la rama de alto corte. Las medidas de intensidad de luz, mostraron que la solución se hace turbia una vez que ocurre el adelgazamiento haciéndose clara nuevamente para otro valor crítico de la rapidez de corte. Estos comportamientos se asociaron con la formación de estructuras inducidas por corte (EIC), aunque la segunda transición, correspondiente al espesamiento no se estudió. Observaron un incremento de la viscosidad a partir de un valor crítico de la rapidez de corte. El valor crítico de la rapidez de deformación depende de la concentración absoluta de surfactante y de la densidad de carga de las micelas tipo gusano. El incremento en las variables anteriores fue relacionado con una estructuración promovida por el flujo y a una transición tipo sol-gel, formada por dominios nemáticos.
H. Hoffmann <i>et al.</i>	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991 95(2), 153.	Reometría y birrefringencia. CC. CRD	TDMAO y SDS. Régimen semidiluido.	Al imponer un valor de la rapidez de corte mayor que el valor crítico donde se registró el incremento en la viscosidad, se observó que el esfuerzo de corte se incrementa después de un cierto tiempo, el cual es llamado tiempo de inducción. El tiempo de inducción y el incremento del esfuerzo se asociaron con un proceso cinético de asociación de las micelas para formar nuevas estructuras. Observaron una relajación lenta del esfuerzo y de la birrefringencia, la cual se asoció con una reorientación y disociación lenta de las micelas desde su nueva estructura.
Hu Y. <i>et al.</i>	J. Coll. Inter. Sci. 1993, 156, 31.	Reometría: CP y CC. Propiedades reo-ópticas: CC. CRD.	TDMAO y SDS, con NaCl. T = 25 °C. Régimen diluido.	Sugirieron que el espesamiento inducido por corte es resultado de una auto agregación de las micelas para formar nuevas estructuras micelares. Además, observaron que el estado de espesante es altamente birrefringente bajo flujo y posee tiempos de relajación muy grandes relativos a la escala del tiempo de flujo. Por otra parte, encontraron que estas estructuras pueden mantenerse asociadas durante mucho tiempo, aún cuando se perturban térmicamente. Se propuso que el tiempo total de flujo determina la cinética de formación de las estructuras micelares.
Hu Y. <i>et al.</i>	J. Rheol. 1993, 37(3), 531.	Reometría: CP. Birrefringencia: CC. CRD.	Soluciones equimolares de CTAB/NaSal (0.5, 1, 2, 5 mM/l). Régimen diluido.	Estudiaron el espesamiento en soluciones micelares debido al flujo extensional. Observaron que la dinámica de las micelas es afectada por el campo de flujo, provocando el crecimiento de una nueva estructura a partir de la asociación de las micelas para un valor crítico de la rapidez de deformación y la cual se identificó como nemática.
R. K. Prud'homme y G. Warr	Langmuir 1994, 10, 3419.	Reometría: CC. Flujo extensional. VF.	TTASal/NaBr. Régimen semidiluido y concentrado.	Se observó que es necesario de un tiempo para que el esfuerzo se incrementa cuando se mantiene constante la rapidez de extensión en el régimen dilatante y este tiempo es inversamente proporcional a la rapidez de extensión y decrece de manera dramática con la concentración de surfactante. Sugirieron que el flujo extensional promueve las colisiones entre micelas, facilitando la agregación de las micelas para formar estructuras de gran tamaño. Cuando analizaron el efecto de la concentración de sal, encontraron que ésta promueve el auto ensamble micelar durante flujo extensional y de corte.
Y. Hu <i>et al.</i>	J. Phys. Chem. 1994, 98, 8555.	Reometría: CP. Flujo extensional	CTAB/NaSal. Regímenes diluido y concentrado. T=25 °C.	Se observó que es necesario de un tiempo para que el esfuerzo se incrementa cuando se mantiene constante la rapidez de extensión en el régimen dilatante y este tiempo es inversamente proporcional a la rapidez de extensión y decrece de manera dramática con la concentración de surfactante. Sugirieron que el flujo extensional promueve las colisiones entre micelas, facilitando la agregación de las micelas para formar estructuras de gran tamaño. Cuando analizaron el efecto de la concentración de sal, encontraron que ésta promueve el auto ensamble micelar durante flujo extensional y de corte.

* En la columna C, CRD: controlando la rapidez de corte. CEC: controlando el esfuerzo de corte. PP: platos paralelos, CP: cono y plato, CC: cilindros concéntricos. VIP: velocimetría por imágenes de partículas, VLD: velocimetría láser dopler, DLAP: Dispersión de luz a ángulo pequeño, DNAP: dispersión de neutrones a ángulo pequeño, VF: visualización del flujo.

(A) Primer autor	(B) Revista, año, volumen, página	(C) Técnicas y Geometría*	(D) Solución y Concentración	(E) Resumen
T. Palberg y Mathias Würth	J. Phys. I France, 1996, 6, 237.	Reometría: capilar, CRD. DLAP, VLD, Microscopía de Bragg.	Suspensión de partículas esféricas de látex interactuando en un potencial electrostático.	Reportaron la formación de diferentes fases inducidas por el flujo de corte en un reómetro de capilar, con diferentes propiedades ópticas y de textura, a través de la obtención de los perfiles de velocidad.
Chu-heng Liu, D.J. Pine	Phys. Rev. Lett. 1996, 77 (10), 2121.	Reometría: CC. Microscopía por DLAP en CC. CRD.	CTAB (30-2500 ppm) / NaSal. Razón de surfactante a sal 1:1. Régimen diluido.	Observaron una estructuración inducida por corte (EIC) de la solución, similar a la de un gel con una gran recuperación elástica de hasta 5000%. Después del régimen de estructuración, se registró una fractura de las EIC formándose regiones o bandas de material estructurado e isotrópico. Este comportamiento fue atribuido a inestabilidades elásticas. Por otro lado, a partir de experimentos de dispersión de luz, sugirieron que las estructuras tienen una forma similar a varillas y que éstas son el resultado de una agregación micelar. Además, cuando se controló el esfuerzo de corte se observó la coexistencia de dos fases, de alta y baja viscosidad.
R. Oda <i>et al.</i>	Langmuir 1997, 13, 6407.	Reometría: CC. Conductividad eléctrica, birrefringencia y Cryo-MTE. CRD.	Surfactante 12-2-12 en D ₂ O.	Encontraron que las soluciones exhiben un fuerte incremento de la viscosidad a partir de un valor crítico de la rapidez de corte debido a la agregación de micelas tipo gusano, lo anterior se propuso a través de las mediciones de la conductividad eléctrica y birrefringencia. Además, sugirieron que la rapidez de deformación crítica depende de la separación de los cilindros de la geometría de Couette. Por último, a partir de las imágenes adquiridas por microscopía de transmisión electrónica sugirieron que la agregación de las micelas ocurre a velocidades de corte menores al valor crítico.
B. Prötl y J. Springer.	J. Colloid & Micros. Sci. 1997, 190, 327.	Medidas de dispersión de luz a ángulo pequeño en CC. CRD.	C ₁₄ DMAO 80 mM//SDS Régimen diluido. T= 20 °C	Mostraron que el proceso de agregación de las micelas ocurre a rapidez de corte menores que el valor crítico donde se observó el efecto dilatante. Por arriba de este valor, encontraron que las estructuras están orientadas en la dirección de flujo. Sugirieron que la formación de las EIC puede ser tratada como la secuencia de los siguientes procesos: inducción, agregación y orientación. Después de la agregación observaron un proceso dependiente del tiempo en el cual la orientación de las estructuras aumenta hasta alcanzar la orientación en la dirección del flujo.
Boltenhagen P. <i>et al.</i>	Europhys. Lett. 1997, 38(5), 389.	Reometría: CC. Microscopía por DLAP en CC. CRD	10 mM//TTAA/ 10 mM//NaSal. T = 22.3 °C.	Observaron el crecimiento de una nueva fase inducida por el corte (FIC) en la pared del reómetro para un tiempo t_1 y después de un tiempo t_2 el volumen entre los cilindros es totalmente transformado por la nueva fase. Encontraron que el tiempo t_1 corresponde a un tiempo de inducción en el cual el esfuerzo se incrementa, mientras que el tiempo t_2 se asoció con el tiempo en el cual el esfuerzo de corte alcanza un valor constante.
V. Hartmann y R. Cresseley	J. Phys. II France 1997, 7, 1087.	Reometría: CP. CEC.	40 mM//CTAB/ 17 mM//NaTOS T = 20-30 °C.	Sugirieron que los sistemas micelares dilatantes no exhiben efectos de histéresis. Concluyeron que un aparente ciclo de histéresis es consecuencia del tiempo finito necesario para poder alcanzar un valor en equilibrio.
Boltenhagen P. <i>et al.</i>	Phys. Rev. Lett. 1997,	Reometría: CC. Microscopía por	7.5 mM//TTAA/ 7.5 mM//NaSal.	Observaron que la estructuración inducida por corte de la solución micelar depende de la variable de control, esfuerzo o rapidez de corte. Observaron la coexistencia de dos fases.

* En la columna C, CRD: controlando la rapidez de corte, CEC: controlando el esfuerzo de corte, PP: platos paralelos, CP: cono y plato, CC: cilindros concéntricos, VIP: velocimetría por imágenes de partículas, VLD: velocimetría láser dopler, DLAP: Dispersión de luz a ángulo pequeño, DNAP: dispersión de neutrones a ángulo pequeño, VF: visualización del flujo.

(A) Primer autor	(B) Revista, año, volumen, página	(C) Técnicas y Geometría *	(D) Solución y Concentración	(E) Resumen
	79(12), 2359.	DLAP en CC. CRD y CEC.	T = 22.5 °C.	cuando se controla el esfuerzo de corte y cuando se controló la rapidez de corte no se observó dicha coexistencia
Boltenhagen P. <i>et al.</i>	Phys. Rev. Lett. 1997, 79(12), 2359.	Reometría: CC. Micros-copia por DLAP en CC. CRD y CEC.	7.5 mM/l TTAA/ 7.5 mM/l NaSal. T = 22.5 °C.	Observaron que la estructuración inducida por corte de la solución micelar depende de la variable de control, esfuerzo o rapidez de corte. Observaron la coexistencia de dos fases cuando se controla el esfuerzo de corte y cuando se controló la rapidez de corte no se observó dicha coexistencia.
V. Hartmann y R. Cresseley	Europhys. Lett. 1997, 40(6), 691.	Reometría: CP. CEC.	CTAB 100 mM/l /NaSal 19 mM/l. Diferentes concentraciones de sales: NaNO ₃ , NaBr, NaCl, NaF. T=24 °C.	Investigaron la influencia de la adición de sales en el espesamiento y concluyeron que con la incorporación de NaNO ₃ y NaBr la viscosidad aumenta y el valor de la rapidez de corte donde inicia el espesamiento se recorre a valores menores. Para el NaCl la viscosidad se incrementa pero el valor de la rapidez de corte crítico se recorre hacia valores más grandes. Por último, con el NaF aumentó el efecto dilatante de la solución y el valor crítico de la rapidez de deformación se desplazó a valores mayores apantallando parcialmente las interacciones electrostáticas.
Koch S. <i>et al.</i>	J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1998, 78, 47.	Reometría: CC. VIP en CC. CRD.	2.4 mM/l HTASal + NaBr /2.4 mM/l NaSal. T = 20°C.	Observaron que el estado inducido por corte es anisotrópico. Los regímenes de flujo de baja rapidez de deformación fueron asociados con material con una gran viscosidad. Esta heterogeneidad fue determinada a partir de los perfiles de velocidad en la separación de los cilindros. Además, encontró la presencia de deslizamiento en la pared del cilindro interno.
Berret J. F. <i>et al.</i>	Europhys. Lett. 1998, 41(6), 677.	Reometría: CC. DNAP en CC. CRD.	CTAT/D ₂ O. 0.9-1 %wt. T = 25-36 °C.	El fluido de la región dilatante fue identificado como la superposición de dos estados, uno viscoelástico constituido por agregados anudados en una red y el otro como uno puramente elástico formado por agregados pequeños. Propusieron que no es necesario la existencia de micelas tipo gusano para que ocurra el espesamiento de la solución. Sugirieron que la transición del espesamiento por corte sucede por el acoplamiento de dos estados energéticamente cercanos uno del otro, correspondientes a las dos diferentes fases: una fase dispersa de partículas tipo varilla y otra formada por micelas cilíndricas anudadas.
Y. T. Hu <i>et al.</i>	J. Rheol., 1998, 42(5), 1185.	Reometría: CC. VF en CC. CEC y CRD.	7.5 mM/l TTAA/ 7.5 mM/l NaSal. T = 22.5 °C.	Sugirieron que el espesamiento inducido por corte en soluciones diluidas ocurre a través de nucleación de estructuras inducidas por el campo de flujo. Por otra parte, propusieron que la variable que controla el proceso es el esfuerzo más que la rapidez de deformación.
Y. T. Hu <i>et al.</i>	J. Rheol. 1998, 42(5), 1209.	Reometría: CC. VF en CC utilizando DL. CEC y CRD. VIP.	1-10 m/IM TTAA/ 1-10 mM/l NaSal. T = 22.5 °C.	De los perfiles de velocidad obtenidos para la geometría de cilindros concéntricos observaron la existencia de un flujo tapón, el cual se asoció con la presencia de las estructuras inducidas por corte, que ocupa la mayor parte del espacio entre los cilindros. Además, en las paredes de los cilindros observaron delgadas capas, de baja viscosidad, sobre las cuales la solución aparentemente desliza. Por otro lado, reportaron una aparente fractura de las EIC para un esfuerzo de corte, cuyo valor es proporcional a la concentración de surfactante e inversamente proporcional al radio de la celda.
Wheeler E. K. <i>et al.</i>	J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1998, 75, 193.	Reometría: PP, CP y CC. VF: PP y CP. DLAP: PP.	40 mM/l CPyCl/ 40 mM/l NaSal. T = 19-22 °C.	Determinaron las propiedades viscoelásticas de este sistema obtenido: $G_0 \approx 2.7 \text{ Pa}$ y un tiempo de relajación aproximado de 0.008 s. Reportaron oscilaciones en el esfuerzo y en la birrefringencia, el periodo de las oscilaciones fue estimado en 1 s. Por otro lado, las EIC alcanzaron una gran rigidez para que se detuviera la rotación del cilindro interno. De la

* En la columna C, CRD: controlando la rapidez de corte. CEC: controlando el esfuerzo de corte. PP: platos paralelos, CP: cono y plato, CC: cilindros concéntricos. VIP: velocimetría por imágenes de partículas, VLD: velocimetría láser dopler, DLAP: Dispersión de luz a ángulo pequeño, DNAP: dispersión de neutrones a ángulo pequeño, VF: visualización del flujo.

(A) Primer autor	(B) Revista, año, volumen, página	(C) Técnicas y Geometría *	(D) Solución y Concentración	(E) Resumen
R. Oda <i>et al.</i>	Langmuir 2000, 16, 4859.	Reometría: CC. DNAP en CC.	Surfactante 12-2-12 en D ₂ O.	visualización de flujo observaron la creación de estructuras parecidas a anillos concéntricos. La posición de los anillos cambia con el tiempo y su periodo fue estimado en 1 s. Sugirieron que el origen de los anillos está relacionado con una inestabilidad elástica. Sugirieron que la fase formada por la estructuración inducida por corte tiene un tiempo de relajación del orden 10 ² s. Lo anterior fue explicado mediante la formación de una fase de mayor viscosidad que forma una red tridimensional con un tamaño típico de 1 µm.
Peter Fischer	Rheol. Acta 2000, 39, 234.	Reometría: PP. VF en una celda de PP. CRD.	40 mM/l CPyCl/ 40 mM/l NaSal. T = 15-35 °C.	Observó el crecimiento de una nueva fase inducida por corte y la presencia de una inestabilidad de flujo. Sugirió que la inestabilidad produce un comportamiento de flujo complejo. Además, como encontró que las oscilaciones del esfuerzo de corte y de la primera diferencia de esfuerzos normales estaban en fase, sugirió que ambos fenómenos pueden ser originados por el mismo mecanismo. Este mecanismo fue descrito mediante el acoplamiento de inestabilidades de flujo y de cambios estructurales. Así, propuso que las oscilaciones del esfuerzo de corte y de la primera diferencia de esfuerzos normales están asociadas con la generación de capas de diferente concentración y viscosidad, las cuales podrían ser generadas por una difusión de micelas promovida por el flujo.
J. F. Berret <i>et al.</i>	Eur. Phys. J. E 2000, 2, 343.	Reometría: CC. Flujo birrefringente en CC. CRD.	0.16% y 0.24% CTAT/H ₂ O. T = 25 °C.	Reexaminaron la cinética asociada con la transición a un estado dilatante inducido por corte mediante experimentos tipo escalón controlando la rapidez de corte. Encontraron que la respuesta mecánica depende de la historia térmica y de corte de la solución. Observaron que la birrefringencia de la fase inducida por corte crece en la dirección del gradiente de velocidad como en el caso de un flujo en bandas. La fase inducida por corte es caracterizada por tener un ángulo de extinción cercano a cero y permanecer así durante los regímenes dilatante y adelgazante, sugiriendo que la fase inducida esta constituida por micelas fuertemente alineadas en la dirección de flujo. Por otro lado, no encontraron un régimen en el cual coexistieran las dos fases (isotrópica y birrefringente).
J. F. Berret <i>et al.</i>	Europhys. Lett. 2001, 54(5), 605.	Reometría: CC. DNAP y DRXAP en CC.	0.08-4% CTAT/D ₂ O.	Encontraron a través de experimentos de corte en una celda de flujo de cilindros concéntricos acoplados con dispersión de neutrones, que la fase inducida por corte a partir de un valor crítico de la rapidez de deformación está formada por micelas cilíndricas de gran tamaño con respecto a las observadas en reposo.
P. Fischer P. <i>et al.</i>	Rheol. Acta 2002, 31, 35.	Reometría: CC. VF en CC. DLAP en PP. CRD.	40 mM/l CPyCl/ 40 mM/l NaSal. Diferentes concentraciones y temperaturas 17-35 °C.	La solución investigada no mostró un periodo de inducción para que se origine el espesamiento inducido por corte. Además, presenta una estructura de capas en la dirección de la vorticalidad, conformadas por anillos de material claro y turbio. Una vez que se origina la estructura de capas, la respuesta reológica macroscópica está asociada con oscilaciones en el esfuerzo de corte y la solución micelar equimolar no exhibe una inestabilidad puramente elástica. Por otra parte, el origen de las bandas fue explicado en términos de procesos de migración de moléculas a regiones de esfuerzos de corte menores.
Berret <i>et al.</i>	Langmuir 2002, 18, 7279.	Reometría: CC. Birrefringencia en CC. CRD.	CTAT 0.16 % y 0.24 %.	Asociaron el régimen dilatante con una transformación micelar de un estado isotrópico a otro fuertemente alineado y birrefringente. Comparando las medidas de flujo birrefringente con las correspondientes de dispersión de neutrones, de un trabajo previo, sugirieron que la

* En la columna C, CRD: controlando la rapidez de corte, CEC: controlando el esfuerzo de corte, PP: platos paralelos, CP: cono y plato, CC: cilindros concéntricos, VIP: velocimetría por imágenes de partículas, VLD: velocimetría láser dopler, DLAP: Dispersión de luz a ángulo pequeño, DNAP: dispersión de neutrones a ángulo pequeño, VF: visualización del flujo.

(A) Primer autor	(B) Revista, año, volumen, página	(C) Técnicas y Geometría *	(D) Solución y Concentración	(E) Resumen
V. Herle <i>et al.</i>	Langmuir 2005, 21, 9051.	Reometría: PP. VF en PP. DLAP: PP.	40 mM/l CPyCl/ 40 mM/l NaSal. T = 25 °C.	<p>transición dilatante está asociada con un crecimiento micelar para formar agregados de morfología cilíndrica. Una vez que las micelas se han agregado, la solución estructurada presentó una inestabilidad similar a un flujo en bandas. A través de la visualización del flujo y de mediciones de la intensidad de luz transmitida, sugirieron que el estado inducido por corte es heterogéneo con una morfología bandeada.</p> <p>Observaron oscilaciones en la rapidez de deformación en el régimen dilatante y las asociaron con la aparición y desaparición de bandas de material con diferentes propiedades ópticas. Encontraron que este tipo de bandas en la región de espesamiento son inducidas por el esfuerzo de corte. Por otro lado, propusieron que las oscilaciones observadas en el régimen dilatante eventualmente desaparecen con la disminución de la separación de los platos paralelos empleados para la determinación de las curvas de flujo.</p>

* En la columna C, CRD: controlando la rapidez de corte. CEC: controlando el esfuerzo de corte. PP: platos paralelos, CP: cono y plato, CC: cilindros concéntricos. VIP: velocimetría por imágenes de partículas, VLD: velocimetría láser dopler, DLAP: Dispersión de luz a ángulo pequeño, DNAP: dispersión de neutrones a ángulo pequeño, VF: visualización de flujo.

A.2 Trabajos derivados de esta tesis

TRABAJOS

PUBLICACIONES

1. **Rheo-PIV of shear thickening wormlike micelles**, Benjamín M. Marín-Santibáñez, José Pérez-González, Lourdes de Vargas, Francisco Rodríguez-González y Guadalupe Huelsz, Manuscrito enviado a *Langmuir*, Noviembre 2005.

CONGRESOS

1. **Rheo-particle image velocimetry of shear thickening micellar solutions**, Benjamín M. Marín-Santibáñez, José Pérez-González, Lourdes de Vargas, Francisco Rodríguez-González y Guadalupe Huelsz. Abstracts Book, The Rheology Society 77th Annual Meeting Program and Abstracts, Vancouver, B. C., Canadá (2005).
2. **Evolution of shear induced structures in a shear thickening micellar solution**, Vishweshwara Herle, Benjamín M. Marín-Santibáñez, Peter A. Fischer, Lourdes de Vargas y José Pérez-González. Abstracts Book, The Rheology Society 77th Annual Meeting Program and Abstracts, Vancouver, B. C., Canadá (2005).
3. **Velocimetría por imágenes de partículas de una solución micelar dilatante**, G. Huelsz, B. M. Marín-Santibáñez, J. Pérez-González, L. A. Vega Acosta Montalban, F. Rodríguez-González. Libro de Memorias, XLVIII Congreso Nacional de Física, XI Congreso de la División de Fluidos y Plasmas, Guadalajara, Jalisco, México (2005).

Rheo-PIV of shear-thickening wormlike micelles

Benjamín Marcos Marín-Santibáñez^{1,2}, José Pérez-González^{1*}, Lourdes de Vargas¹, Francisco

Rodríguez-González^{1,2}, Guadalupe Huelsz³

¹Laboratorio de Reología, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional,

Apdo. Postal 118-209, C. P. 07051, México D. F. MEXICO.

²Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, México D. F., MEXICO.

³Centro de Investigación en Energía, UNAM, Temixco, Morelos, MEXICO.

*To whom the correspondence should be addressed: jpg@esfm.ipn.mx

The shear thickening behavior of an equimolar semidiluted aqueous solution of 40 mMol/l cetylpyridinium chloride and sodium salicylate was studied in this work by using a combined method of rheometry and particle image velocimetry (PIV). Experiments were conducted at 27.5 °C with Couette, vane-bob, and capillary rheometers in order to explore a wide shear rate range, as well as the effect of boundary conditions and time of flow on the creation and destruction of shear induced structures (SIS). The use of the combined method of capillary rheometry with PIV allowed the detection of fast spatial and temporal variations in the flow kinematics, which are related to the shear thickening behavior and the dynamics of the SIS, but are not distinguished by pure rheometrical. A rich in details flow curve was found for this solution, which includes five different regimes. Namely, at very low shear rates a Newtonian behavior was found, followed by a shear thinning one in the second regime. In the third, strong orientation of the micelles consistent with shear banding served as a precursor of the SIS and

shear thickening. The fourth and fifth regimes in the flow curve were separated by a spurt-like behavior, and they clearly evidenced the existence of shear thickening accompanied by stick-slip oscillations at the wall of the rheometer, which subsequently produced variations in the shear rate under shear stress controlled flow. Such a stick-slip phenomenon prevailed up to the highest shear stresses used in this work, and was reflected in asymmetric velocity profiles with spatial and temporal variations linked to the dynamics of creation and breakage of the SIS. The presence of apparent slip at the wall of the rheometer provides an energy release mechanism which leads to breakage of the SIS, followed by their further reformation during the stick part of the cycles. In addition, PIV measurements allowed the detection of apparent slip at the wall, as well as mechanical failures in the bulk of the fluid, which suggests an extra contribution of the shear stress field to the SIS dynamics. Increasing the residence time of the fluid in the flow system enhanced the shear thickening behavior. Finally, the flow kinematics is described in detail and the true flow curve is obtained, which only partially fits into the scheme of existing theoretical models for shear thickening solutions.

INTRODUCTION

Surfactants in solution are able to form molecular aggregates known as micelles, which can take different shapes depending on the concentration and ionic strength of the solution. In the semi-diluted regime cylindrical wormlike micelles are able to entangle and exhibit a highly viscoelastic behavior that sometimes resembles that observed in high molecular weight polymers. However, in contrast to polymers in which the contour length of the molecule is fixed, micelles in solutions can break and recombine, which permits modes of stress relaxation that are not present in polymeric systems. This characteristic along with variations in surfactant concentration and ionic strength of the solutions give rise to a wealth of rheological behaviors.

Typical rheological behaviors observed in wormlike micellar systems include flow instabilities as shear banding and spurt¹⁻⁷, flow induced phase transitions⁸⁻¹⁰, and shear thickening resulting from shear induced structures (SIS)¹¹⁻¹⁶. Due to this wealth of rheological behaviors, micellar solutions are frequently used as model systems. In particular, micellar solutions have been used to study the

thickening behavior produced by shear induced structures (SIS). Although shear thickening in micellar solutions has been mainly reported for diluted solutions, equimolar solutions in the semidiluted regime are prone to shear thickening¹⁷.

The rheological behavior of shear thickening micellar solutions has been studied under shear and extension by using rheometry¹⁸⁻²¹, birefringence²²⁻²⁵, light and neutron scattering²⁶⁻²⁹ as well as velocimetry³⁰⁻³³. At low deformation rates the flow behavior of this sort of solutions is Newtonian, it may change to shear thinning non-Newtonian one (mainly in semidiluted solutions), and then to shear thickening by forming supramolecular structures that may be parallel or perpendicular to the flow direction at high shear rates. At still higher shear rates, the solution may eventually show a shear thinning compartment, but the high shear regime has received limited attention.

The formation of flow induced structures has been related with micellar association that may occur by side to side or end to end collisions under both, shear and extensional flows. The critical shear rate or stress for the onset of micellar aggregation and the relaxation time of the induced structures depend upon the surfactant and salts concentration, temperature and time. From these factors the influence of time on micelle association during flow is still not completely understood.

While most of the studies of the rheological behavior of micellar solutions have been carried out by using drag rotational rheometers, only a few have been run with pressure driven ones^{4,7,34,35}, which in contrast to rotational rheometers, allow the investigation of the flow behavior at higher shear rates. On the other hand, studies about the description of the flow kinematics and its relation with the changes in the fluid structure for shear thickening micellar solutions are scarce, mainly for solutions in the semidiluted regime.

In the present work a detailed investigation of the rheological behavior of a shear thickening semidilute equimolar aqueous solution of 40 mMol/l cetylpyridinium chloride and sodium salicylate by using rotational and capillary rheometry, as well as by particle image velocimetry (PIV) is reported. PIV coupled with rotational rheometry was used to a limited extent by some authors for shear thickening diluted solutions^{32,33,36,37}, and in capillary flow only for colloidal model dispersions³⁸. We have recently

showed the feasibility of the PIV technique to study the unstable shear banding and spurt flow of micellar solutions in capillaries³⁹. One advantage of the PIV technique over others like laser Doppler velocimetry (LDV) or nuclear magnetic resonance imaging (NMRI) is the short time, of the order of milliseconds, required to obtain the velocity maps, which permits the study of very rapid transients or flow oscillations in a plane. NMRI requires longer integration times to obtain the velocity maps and LDV, although can follow very rapid transients, it measures the velocity at a point, not in a plane. The use of the present approach allowed us to describe in detail the kinematics for the different flow regimes found in this shear thickening solution and relate it with the dynamics of the SIS. The effects of the residence time and slip in the flow system as connected with the shear thickening phenomenon are also analyzed. Dynamics of the SIS under apparent macroscopic steady state flow were found to be clearly reflected in asymmetrical velocity profiles, which exhibited additional temporal and spatial fluctuations. Details of the research are given below.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The studied system was the equimolar 40 mMol/l CPyCl/NaSal in tridistilled water, which has been recently studied by Herle and coworkers⁴⁰. The CPyCl and NaSal (from Aldrich) had a purity of 98% and 99% respectively, and were used as received. Solutions were prepared in a dark room by dissolving the surfactant and salt in water and then put to rest in dark glass bottles for one week at 30 °C. Flow measurements were carried out at 27.5 °C, which is above the Kraft temperature for this system. Fresh samples were used in each experiment to prevent pre-shear history. This was particularly important, since the solution exhibited a very long relaxation time after being subjected to shear. This characteristic of shear thickening solutions has been already observed by several authors^{36,37}.

Rheological measurements were performed in a stress controlled Paar Physica UDS 200 rotational rheometer with the Couette (inner cylinder radius of 0.0225 m and a gap of 0.0019 m) and vane-bob geometries (vane radius of 0.01125 m and bob radius of 0.016 m). Besides, a pressure controlled capillary rheometer with Duran® borosilicate glass capillaries of various length (L) to diameter (D)

ratios, as well as different diameters, was utilized in the experiments. The geometrical parameters of the capillaries are reported in Table 1.

Table 1. Geometrical parameters of the capillaries

Material	D(x10 ⁻³ m)	L/D
Glass	0.49	400
	1.7	400
	2.9	50
	2.9	400

The reservoir from which the fluid was fed into the capillaries was a cubic one of 1 liter capacity. The pressure drop between capillary ends (Δp) was measured with a Validyne® differential pressure transducer and the flow rate (Q) was determined by collecting and measuring the ejected mass as a function of time. From these data, the shear stress (τ) and the apparent shear rate ($\dot{\gamma}_{app}$) were calculated as:

$$\tau = \tau_w \frac{r}{R} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_w \frac{r}{R} \quad (2)$$

with r and R the radial coordinate and the capillary radius, and $\tau_w = \frac{\Delta p}{(4 \frac{L}{D})}$ and $\dot{\gamma}_w = \frac{32Q}{\pi D^3}$ as the wall shear stress and apparent wall shear rate, respectively.

The two dimensional (2D) PIV measurements were done in the capillary rheometer as sketched in Figure 1. The 2D PIV technique provides instantaneous measurements of the velocity vectors in a plane of the flow (velocity maps) through two consecutive images of particles seeded in the fluid. Each image is divided into subsections called interrogation areas, the measure of the statistical displacement of the seeding particles between corresponding interrogation areas of two consecutive images gives the

displacement vector. The resulting displacement vector is divided by the time elapsed between the two consecutive images to obtain the corresponding velocity vector. The seeding particles need to be small enough to follow the flow with minimal drag, but sufficiently large to scatter light to obtain a good particle image. For further details on the PIV technique see Raffel *et al.*⁴¹.

The PIV system consists of a high speed CCD Kodak ES 1.0 camera of 1.1 Mega-pixels, two coupled Nd:YAG lasers of 0.1 J and $\lambda = 535$ nm, a Dantec® 1100 synchronizer and processor, and the Dantec® flow manger software. The thickness of the original generated light sheet was 1 mm, but this was further reduced to less than 0.5 mm by using a biconvex lens with 5 cm of focal distance. The light sheet (which has a Gaussian distribution of the intensity) was sent through the capillary using a flat mirror oriented at 45° relative to its original direction. The used particles were hollow glass spheres of 10 μm in diameter at a concentration of 0.00375 wt%. Changes in the rheological properties of the solution due to the presence of particles were not observed during the time of the experiments.

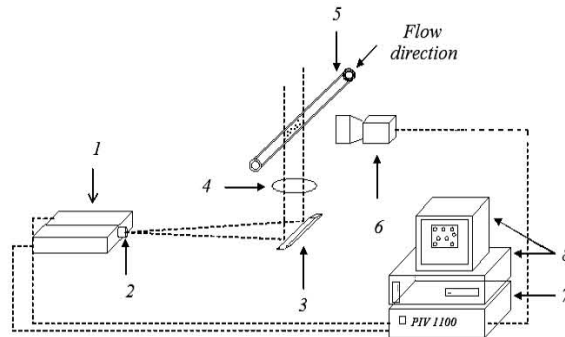


Figure 1. Experimental set up for the PIV experiments: 1) laser, 2) cylindrical lens, 3) flat mirror, 4) biconvex lens, 5) capillary, 6) camera CCD, 7) PIV processor, 8) computer.

The images taken by the PIV system covered an area of 0.0068 m x 0.003 m and were centered at two different axial positions ($z/D = 40$ for the $L/D = 50$ and 400, and $z/D = 300$ for the $L/D = 400$) from the capillary entry in order to study the flow development. Each interrogation area was a rectangle of 32 pixels wide and 256 pixels long (70 μm x 560 μm , radial and axial direction, respectively). 35 μm is the closest distance to the capillary wall at which we could measure by using such a size of the interrogation window. Series of ten velocity maps for the two z/D positions were obtained for each

shear stress. The axial velocity component as a function of the radial position at a given axial position (velocity profile) was extracted from each velocity map.

RESULTS AND DISCUSSION

Rheometry - Analysis of the flow curve

The flow curves for the solution were obtained by using the three different rheometers. Those from the capillary and Couette ones are displayed in Figure 2, meanwhile, that corresponding to the vane-bob geometry is shown in Figure 3. The Rabinowitsch correction was applied to the apparent shear rate capillary data in Figure 2. The flow rates were also calculated from the integration of the corresponding velocity profiles obtained by PIV during the capillary experiments with the 0.0029 m diameter, and the obtained values were used to compute the shear rates. Data obtained in this way are also included in Figure 2. Results from the velocimetry are discussed in detail in other section, nevertheless, it is important to point out the remarkable coincidence of the capillary and PIV flow curves, which shows the reliability of the PIV technique to study this sort of fluids.

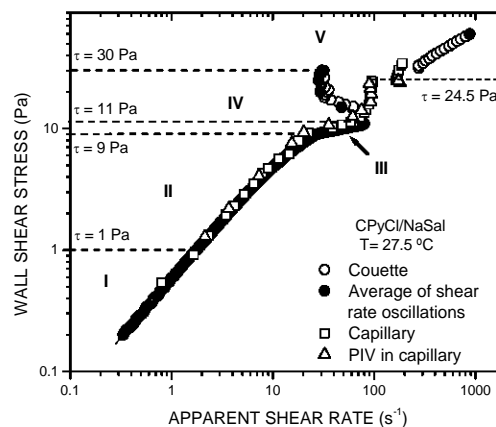


Figure 2. Flow curves obtained with different rheometers; Couette (circles) and capillary (squares). The triangles represent the flow curve from the PIV data. Closed circles represent the average of the shear rate oscillations.

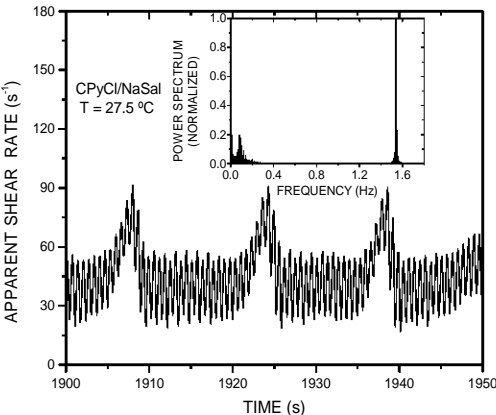
It can be observed from Figure 2 that the flow curves are composed by five regions corresponding to different flow regimes (I-V, delimited by dashed lines), and that the data from the Couette and capillary

rheometers superpose very well up to the onset of region IV, but the flow curves describe a different trend beyond this point. At low shear rates, in region I, the behavior corresponds to a Newtonian fluid. In region II the data are fitted with a non-Newtonian shear thinning index of $n = 0.85$. Then, there is a sudden slope change starting region III, where additional apparent shear thinning is observed ($n = 0.17$).

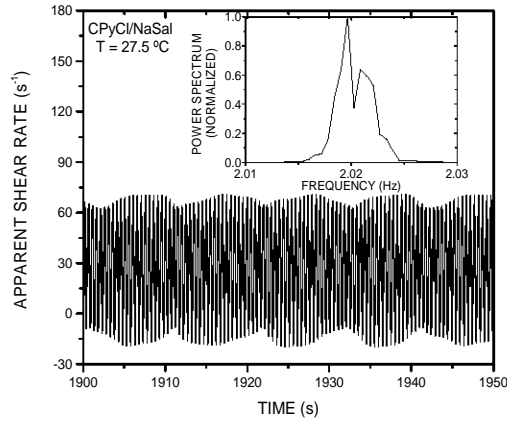
Regions IV and V - Evidence of shear thickening

In region IV Couette data show a decrease in the shear rate as the shear stress is increased. It is interesting to note that up to this regime the flow comportment is similar to that recently reported by Herle and coworkers for a similar solution⁴⁰. They, however, did not explore higher deformations, and hence, did not observe a sudden increase in the shear rate at a critical shear stress value of 30 Pa. The behavior of the solution in region IV and the jump in shear rate are consistent with shear thickening and a further apparent violation of the no-slip condition at the rotating cylinder, respectively.

Also, strong oscillations in the shear rate were observed in region IV under controlled shear stress conditions, they are shown in Figures 3a-b along with their corresponding normalized power spectrum for two different shear stress values. Note that at least two different frequencies are evident, whose value is so close in Figure 3b, that their superposition produces a beat.



a)



b)

Figure 3. Oscillations in shear rate in region IV for a) $\tau_w=15$ Pa, and b) $\tau_w=25$ Pa.

Alike oscillations have been reported by Herle *et al.*⁴⁰ for this semidiluted solution in a parallel-plate rheometer, and by different authors for dilute solutions. Hu *et al.*³¹ attributed the oscillations in a Couette rheometer to the fracture of the SIS due to slip of the fluid at the rotating cylinder, while Herle and coworkers ascribed it to the appearance and disappearance of shear bands. Likewise, Koch and coworkers³⁰ observed such variations in a Couette cell, which produced heterogeneous SIS across the gap. These authors also related the variations in shear rate and the heterogeneous SIS with the existence of wall slip at the inner cylinder. Visual inspection during our Couette experiments revealed an apparent adhesive periodic failure at the liquid-solid interface, which made the rotating cylinder to move in a discontinuous way under controlled stress conditions. Thus, the observations in the present work are in agreement with Hu *et al.*³¹ and Koch *et al.*³⁰, in the sense that the oscillations in shear rate may be partially explained on the basis of a dynamics of creation and destruction of the SIS, due to a stick-slip phenomenon at the rotating cylinder. Moreover, considering that the variation of the stress across the gap for our Couette cell is of the order of 15%, then in region IV and V of Figure 2 there are stresses for which the critical value is surpassed throughout the gap. So, all the fluid in the gap should become shear thickening, which would make the structure very rigid. This never happens however, because slip

provides a mechanism for SIS breakage and energy release. This hypothesis will be further corroborated by the velocimetry studies.

The oscillations in shear rate in region IV ceased once the jump in shear rate occurred (onset of region V). Such a jump is consistent with an apparent failure of the no-slip condition at the rotating cylinder, but may also be due to the development of a high shear rate band at the wall, as recently suggested by Méndez-Sánchez *et al.*³⁹

On the other hand, the capillary data in Figure 2 do not show the oscillations in shear rate, but only the increase in stress at constant shear rate in region IV. Also in this case, the sudden jump in shear rate or spurt at the end of region IV may have its origin either on a failure of the no-slip condition or on a high shear rate band near the capillary wall³⁹. The smaller magnitude of the jump as compared to the observed in the Couette geometry may be due to the difference in the residence time of the fluids in both flow systems, being much longer in the rotational rheometer. This is because the sample is continuously renewed in the capillary rheometer, but that in the Couette one remains the same during the whole experiment. The longer residence time in the Couette cell probably allows the SIS to grow to greater sizes, which makes the fluid structure more rigid and then the failure at the rotating surface more dramatic.

In region V, data from the Couette rheometer suggest a shear thinning behavior again ($n = 0.54$), but elastic effects on the solution became dominant and instabilities were observed. In this case, the free surface of the liquid started to be distorted and the Weissenberg effect became evident. Then, data in region V for this rheometer are likely influenced by these effects. In contrast with the observed in the Couette rheometer, the fluid did show shear thickening for region V in the capillary. This fact will be supported to a greater extent by the PIV experiments, so, the apparent shear thinning at high shear stresses in the Couette rheometer is an artifact, probably due to elastic instabilities.

Vane rheometry - Origin of the oscillations in shear rate

Up to this point, it seems clear that the oscillations in the shear rate in region IV during the experiments with the Couette rheometer are in some way related to a dynamics of creation and destruction of the SIS, but the next question arises. Is this dynamics only the result of a failure of the no-slip condition or there is an internal kinetics of breakage and reformation of the SIS? In order to answer this question, an experiment with the vane-bob geometry was performed. Even though only apparent values of the rheological parameters may be obtained with this geometry for non-Newtonian fluids, it eliminates slip of the fluid at the rotating surface^{7,42}. The results obtained with the vane-bob rheometer in cycles of increasing and decreasing torque and angular velocity are shown in Figure 4 (torque and angular velocity are proportional to shear stress and shear rate, respectively). There is a clear difference between these data and those in Figure 2 from the Couette cell. Chiefly, neither the sudden jump in shear rate (end of region IV in Figure 2), nor the oscillations in the shear rate are observed in Figure 4 for the equivalent to region IV. This can be easily explained on the basis of the suppression of slip. At still higher torque values the flow curve from the vane rheometer depicts an almost pure shear thickening behavior for this regime and shows that the apparent additional shear thinning suggested by the Couette data at high stresses is in fact an artifact. Thus, the results in Figure 4 suggest that shear rate oscillations in Figure 2 are mainly due to a failure of the no-slip condition or stick-slip mechanism. In spite of this, small oscillations in the angular velocity were also observed with the vane rheometer at the highest studied torque values, such oscillations are shown in the insert to the right in Figure 4. Once slip has been removed, those small oscillations suggest an internal dynamics of the SIS due to the shear stress. The small oscillations in the vane did not exhibit a definite frequency (see Figure 5), and their dynamics is probably chaotic as reported by several authors for diluted solutions and suggested in some theoretical models⁴³⁻⁴⁷. It is important to remark here that these small oscillations apparently ubiquitous of the solution are not observed in the Couette cell, likely because they are hindered by the stronger stick-slip oscillations.

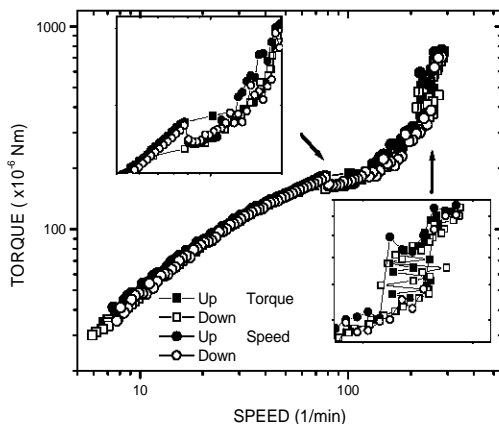


Figure 4. Flow curve obtained with the vane-bob rheometer. Cycles under controlled torque and angular velocity are represented by squares and circles, respectively.

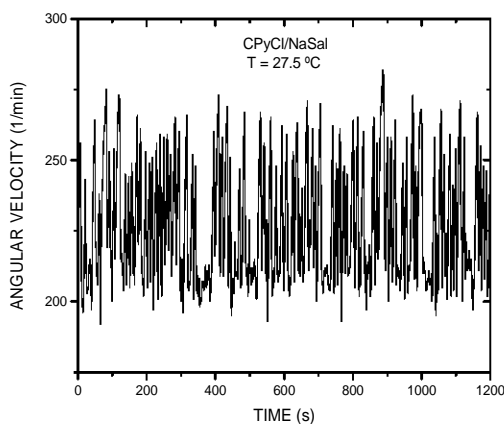


Figure 5. Oscillations in angular velocity observed with the vane rheometer. These data correspond to a torque value of $450 \mu\text{Nm}$ in the right insert of Figure 4.

Another important characteristic from Figure 4 (see the left insert), which is not present in Figure 2, is a hysteresis cycle in the region of apparent shear thinning (region III in Figure 2) prior to shear thickening. It is like a tixotropic behavior arising from the destruction of the SIS present at high shear rates. To our knowledge, this observation has not been previously reported for shear thickening micellar solutions, but resembles the behavior reported by Méndez-Sánchez *et al.*⁷ and Rolon-Garrido *et al.*⁴² for a shear banding micellar solution. The mentioned authors attributed the hysteresis cycle to the creation and destruction of low-viscosity shear bands when increasing and decreasing the shear stress,

respectively. Since such a flow region is related to a decrease in the fluid viscosity, the behavior for the present solution may be attributed to strong orientation of the micelles with the flow field too. This orientation of the micelles may be the precursor of the SIS, which subsequently produce the shear thickening at higher shear stresses.

One additional way to test that the fluid in region III contains a phase of highly oriented micelles, probably shear bands, is by a different experiment with the Couette rheometer. In this case, the shear stress was increased in steps up to reach the apparent shear thinning region III. Then, the shear stress was decreased in the same steps to go back to the starting shear stress value. Results from this experiment are shown in Figure 6. It can be seen that the up and down curves almost superpose in region III, but they separate in regions I and II. In fact, the viscosity of the fluid in the way back has a smaller viscosity (75% of the first at low shear stresses) than in the run upwards, which suggests that the micelles remain oriented in the flow direction. This is in contrast with the almost random orientation expected for the micelles in region I or at rest. The fact that the micelles do not relax to its random configuration at low shear stresses also indicates that once oriented, the micelles have a long relaxation time. This time is much longer than the relaxation of the SIS, which was calculated to be shorter than 1 s from stress relaxation experiments. Even though the relaxation time of the oriented micelles was not precisely calculated, its value was of the order of hours. It was necessary to heat the solution to a temperature higher than the experimental one for several hours in order to produce complete relaxation and to be able to reproduce the flow curve.

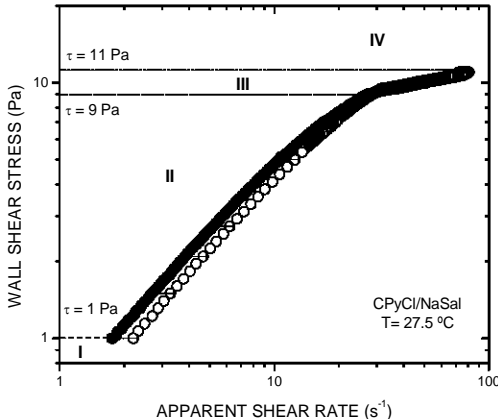


Figure 6. Cycle under controlled shear stress in the Couette rheometer up to reach region III. Closed and open circles represent the up and down parts of the cycle, respectively.

The rheometric results discussed in the last three paragraphs provide convincing evidence that SIS producing shear thickening in the studied micellar system have their origin in a strong orientation of the micelles, similar to the occurring in shear banding. The present results do not give information about the complete mechanism of creation of the SIS, but clearly indicate that the SIS have their precursor in a strong orientation of the micelles (see references 14, 25, 26). Moreover, the present results establish a relationship between formation and breakage of SIS and a stick-slip mechanism at the interface between the fluid and solid boundaries of the rheometers. A sudden violation of the no-slip boundary condition occurs at high shear stresses due to a solid-like behavior that results in a pronounced discontinuity in the flow curve, similar to the observed in a spurt-like phenomenon. The following results on the description of the flow kinematics for the studied system provide further insight on the properties and evolution of the SIS.

Description of the flow kinematics by particle image velocimetry in a capillary rheometer

Capillary flow is an excellent option to study the kinematics of fluids at high shear rates and stresses. The shear stress in this geometry is well defined by continuum mechanics arguments, and it varies linearly with the radial position from zero at the capillary axis up to a maximum at the wall for any fluid. Therefore, if the velocity profile is known for a given wall shear stress, the true shear rate can be calculated as the slope of the velocity profile for each radial position. There is a one to one relationship between the local shear rate and stress, which permits to obtain the true flow curve in a range limited by the wall shear stress. This is an advantage over Couette flow for instance, in which the shear stress may be also dependent on the radial position, but varies with the square of the ratio of the diameters of the cylinders. Thus, only a smaller fraction of the true flow curve can be obtained as compared to the case where the capillary rheometer is used. Due to this reason, the capillary rheometer was chosen to study the flow kinematics of this shear thickening solution.

Velocity maps were obtained for the different flow regimes at two positions around $z/L = 40$ and 300 for the $L/D = 400$ and $D = 0.0029$ m capillary. Two of these maps, around $z/L = 300$, are shown in Figure 7a-b for shear stresses of 1.3 Pa (region I, Newtonian) and 23.3 Pa (region IV, shear thickening), respectively. Note that the velocity vectors are parallel to the capillary axis, which indicates that the flow is unidirectional. This justifies the calculation of the true shear rates from the simple derivative of the velocity with respect to the radial position.

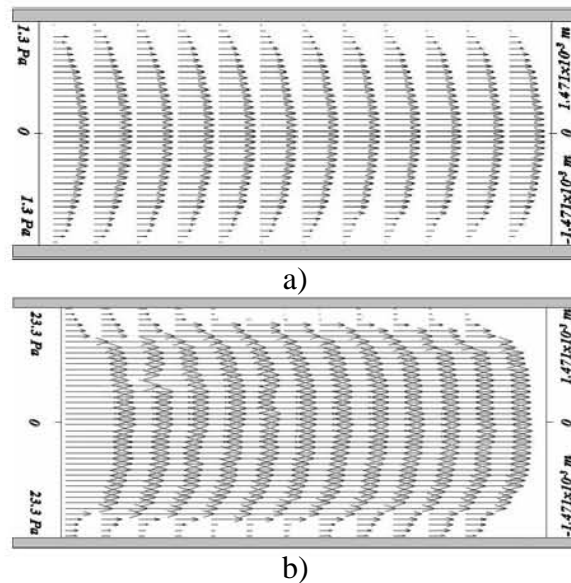
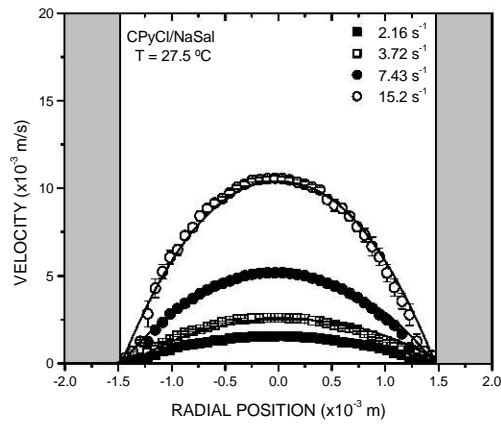
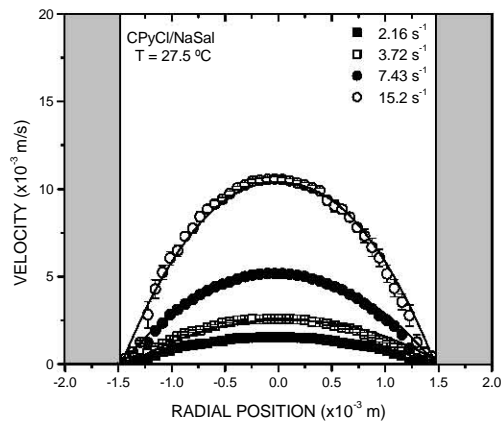


Figure 7. Velocity maps for the capillary of $L/D = 400$ at $z/D = 300$ for a) 1.3 Pa and b) 23.3 Pa.

The velocity profiles were extracted from the corresponding velocity maps and are plotted in Figures 8a-b for $z/L = 40$ and 300 , respectively, for different shear rates situated in flow regimes I and II of Figure 2. It can be observed that for shear rates close to 3 s^{-1} , the velocity profiles in both Figures are well fitted by a Newtonian behavior. For higher shear rates the fluid becomes non-Newtonian shear thinning and the velocity profiles are now fitted with the power law index of 0.85 mentioned in the rheometry section. Note that there is almost no difference in the maximum velocity at both positions for comparable shear stresses, which means that the flow develops at a short distance from the capillary entrance, of the order of 40 to $50 D$. However, as it will be shown below, the flow becomes spatial and time dependent at higher stresses, and the coincidence of the velocity profiles for the two different positions will not hold.



a)



b)

Figure 8. Velocity profiles in the capillary of $L/D=400$ at a) $z/D=40$; and b) $z/D=300$ for different shear stresses (shear rates) in regions I and II. Bars in both Figures represent the scattering from the average of ten profiles at a given position. The gray regions represent the capillary walls.

Region III - Evidence of incipient shear thickening and stick-slip near the wall

As the shear stress is increased and the flow sets in region III, there is a very interesting change in the shape of the velocity profiles, which start to vary with the spatial position inside the observation area, as well as with time. Velocity profiles for different positions and times are displayed in Figure 9a-b, respectively, to illustrate these statements. Some of the velocity profiles in this flow region also exhibit apparent slip at the capillary wall⁴⁸ and become asymmetric around the capillary axis. Moreover, incipient shear thickening becomes observable close to the capillary wall, which is reflected in very

small velocity changes at distances up to 218 μm from the wall (7.4 % of the diameter), followed in some cases by a discontinuity (an increase) in the fluid velocity at that position. The fact that the SIS grow from the wall is because the shear stress is maximum at that location in a capillary rheometer; the same behavior is expected for a Couette one.

Another way of visualizing the existence of shear thickening in Figure 9a-b is through the convexity of the velocity profiles in the region near the wall, since for Newtonian or shear thinning fluids the profiles are concave, as shown in Figures 8a-b. In addition, it was not possible to fit the velocity profiles from region III by using the power law index of 0.17 suggested by the rheometrical experiments, which shows that region III is actually not a shear thinning one.

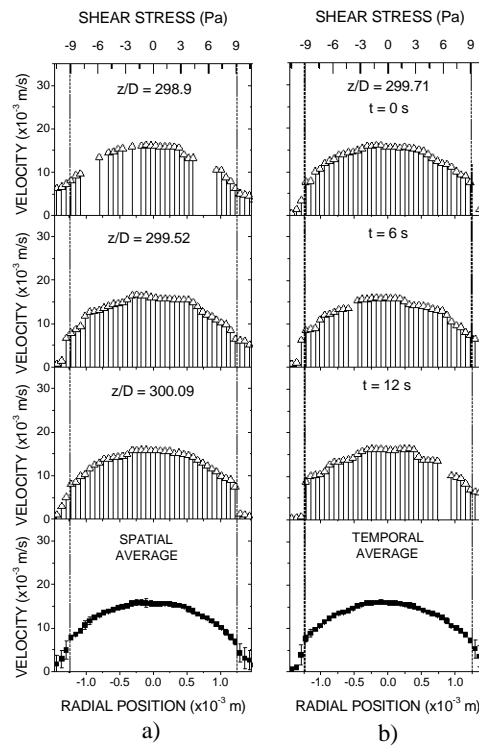


Figure 9. Velocity profiles for region III in the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$ and $\tau_w=10.7$ Pa (35.9 s^{-1}) as a function of a) axial position and b) time. The dashed vertical lines represent a distance of 218 μm from the wall, corresponding to $\tau_w=9.11$ Pa. Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among twelve (a) and ten different profiles (b), respectively.

On the other hand, the macroscopic rheological measurements with the different rheometers were stable in this flow region, and then, were unable to uncover these characteristics of the flow behavior, which may be ascribed to the orientation of the micelles and beginning of the dynamic creation and breakage of the SIS. Such a dynamics is dictated by the spatial and temporal stick-slip, which occurs at the capillary wall and is evident in the velocity profiles. From this, it should be clear that the apparent additional shear thinning suggested by rheometric experiments in region III happens as an effect of the presence of apparent slip at the capillary wall. The same behavior was observed by Méndez-Sánchez *et al.*³⁹ for a shear banding CPyCl/NaSal solution and was attributed to strong orientation of the micelles. So, in agreement with the Couette and vane-bob experiments already discussed in the previous section, a process of micelles orientation seems to be occurring in region III.

An analogous compartment was distinguished in the velocity profiles for other shear stresses in region III, that is to say, the spatial-temporal variations continued, but the region of small velocity changes remained localized up to 218 μm from the wall (signaled by the dashed vertical lines in Figures 9a-b). A very interesting feature of some of the velocity profiles in Figures 9a-b is an increase in the velocity at that position (218 μm), which from equation 1 corresponds to a shear stress of 9.11 Pa. There is a remarkable coincidence of this stress value with that corresponding to the onset of region III in Figure 2, which we have previously attributed to the onset of strong orientation of the micelles.

Regions IV and V - Evidence of shear thickening, slip and yielding

Figures 10a-b display the velocity profiles corresponding to a wall shear stress of 16.7 Pa that lies in region IV, they show a slightly different behavior from those observed in Figures 9a-b. Spatial and temporal variations of the velocity profiles are still observable, but the magnitude of the slip velocity at the capillary wall is decreased. This is consistent with the fact that region IV corresponds to the shear stress range where shear thickening accompanied by a large increase in viscosity becomes evident.

At a position of 501 μm from the wall in Figures 10a-b, corresponding to a shear stress of 11 Pa, a failure or yielding of the SIS seems to occur, which gives rise to another increase in velocity at that

position. The coincidence of this stress value with that observed for the onset of the shear thickening (region IV) in the rheometrical data is again remarkable. Note in addition, that different positions of apparent yielding of the structure are observed far from the wall in profiles of Figures 10a-b, which suggests that not only slip at the wall, but also the stress field in the bulk (to a lesser extent) contributes to the breakage of the SIS.

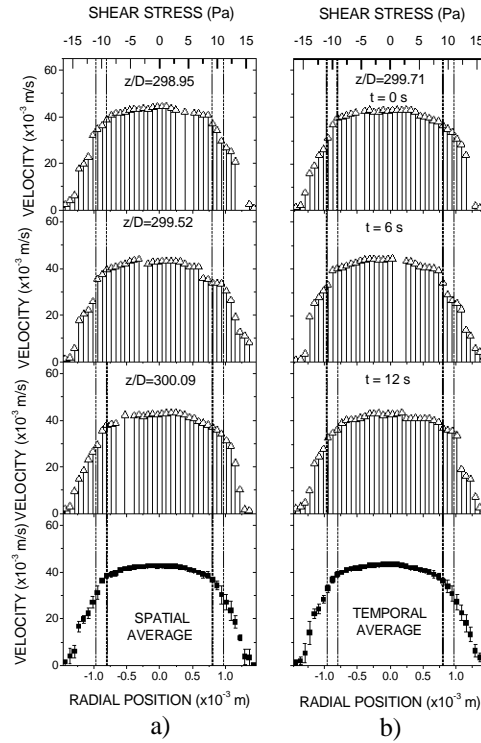


Figure 10. Velocity profiles for region IV in the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$ and $\tau_w=16.7$ Pa (91.7 s^{-1}) as a function of a) axial position and b) time. Two dashed vertical lines are drawn representing distances of 668 and 501 μm from the wall, which correspond to $\tau_w=9.11$ and 11 Pa, respectively. Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among twelve (a) and ten (b) different profiles, respectively.

As the shear stress is further increased in region IV the SIS begin to yield again and the velocity profiles become more distorted, this can be observed in Figures 11a-b for a wall shear stress of about 23 Pa, right at the end of that region. Note at this point that the apparent slip velocity has significantly increased and reaches values of the order of 37.5% of the maximum velocity (see third profile Figure

11a). Another interesting remark from these Figures is the fact that the shear stress of 9 Pa corresponds now to a position of 895 μm from the wall, which is again coincident with the limit between the structured and non-structured fluid (the region around the center of the velocity profile).

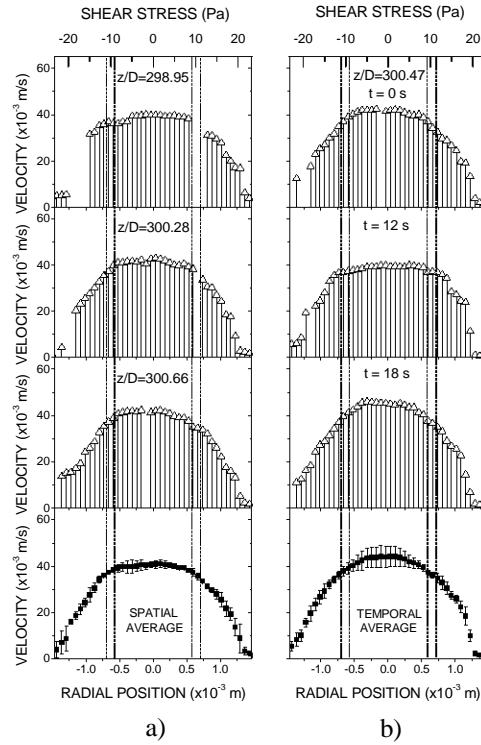


Figure 11. Velocity profiles at the end of region IV in the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$ and $\tau_w=23.3$ Pa (97.9 s^{-1}) as a function of a) axial position and b) time. Two dashed vertical lines are drawn representing distances of 776 and 895 μm from the wall, which correspond to a $\tau_w=11$ and 9.11 Pa, respectively. Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among twelve and ten different profiles, respectively.

Right above the shear stress of 23.3 Pa, there is a spurt with a discontinuity of almost 100 s^{-1} in shear rate. The magnitude of the jump was dependent on the diameter of the capillary for the same L/D ratio, the smaller the diameter the larger the jump (Figure 12). The resolution of our experimental set up was not enough to distinguish between a true adhesive failure at the capillary wall and a thin sheared layer with highly oriented material as the origin of the spurt. Méndez-Sánchez *et al.*³⁹ suggested that there is

the development of a shear band near the wall, which gives rise to the spurt for micellar systems. Results in the next paragraph seem to be consistent with such a view, but they are not conclusive.

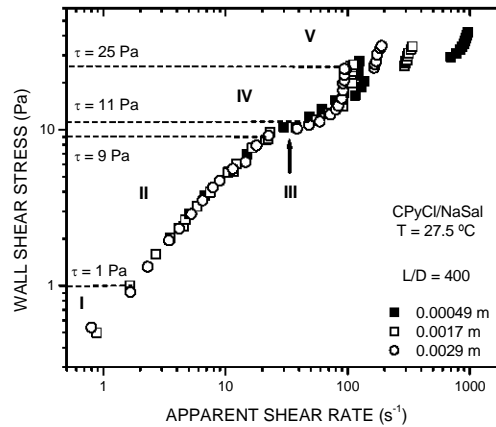


Figure 12. Flow curves obtained with capillaries of $L/D=400$ and different diameters.

Velocity profiles were not obtained during the transition to the high shear rate branch (region V) because the jump was too fast to be captured. However, once the flow settled in region V, spatial-temporal oscillations of the velocity were still present and apparent slip reappeared. Again, variations of the velocity profiles and the presence or not of slip at the wall suggest a continuous process of creation and breakage of the SIS, mainly controlled by a stick-slip mechanism. The growing of the SIS region in this flow regime is stopped by the occurrence of slip at the capillary wall, since even though the shear stress is increased to move the SIS interface towards the capillary axis, an energy release by slip occurs before the thickness of the SIS region grows. Therefore, a sustained stick-slip oscillation takes place in the system, restricting in this way the increase in size of the SIS. The invoked stick-slip is visible in the velocity profiles for different positions and times in Figures 13a-b, where there is a recurrent variation of the velocity at the capillary wall. This behavior prevailed up to the highest shear rates and stresses studied in this work. It is possible that the cyclic appearance and disappearance of the SIS recently reported by Herle *et al.*⁴⁰ for the same solution in a parallel-plate rheometer are partially explained on the basis of this stick-slip mechanism.

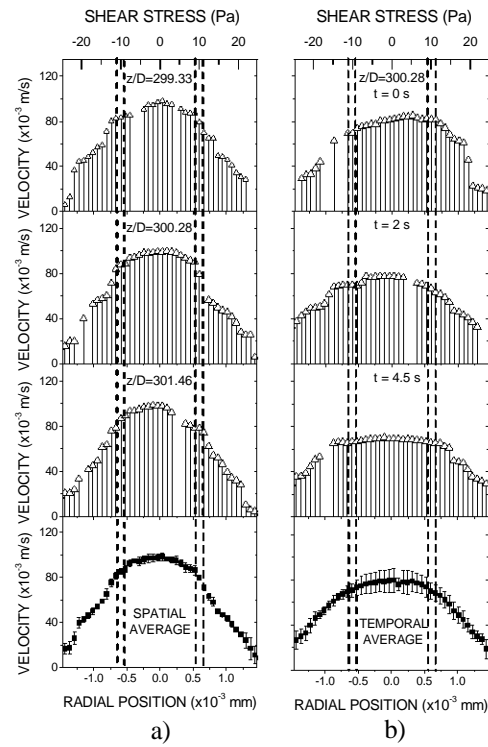


Figure 13. Velocity profiles for region V in the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$ and $\tau_w=24.8$ Pa (178.14 s^{-1}) as a function of a) axial position and b) time. Two dashed vertical lines are drawn representing distances of 818 and $930 \text{ }\mu\text{m}$ from the wall, which correspond to $\tau_w=11$ and 9.11 Pa, respectively. Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among twelve (a) and ten (b) different profiles, respectively.

As a closure for this section, the velocity profile in Figure 14 is presented in order to illustrate the shear thickening behavior which prevails at high shear stresses along with the different critical stresses and positions already discussed, the apparent slip velocity (left side of the profile) and the development of what seems to be a shear band near the capillary wall (right side of the profile). It is interesting to note how the presence of apparent slip at the wall (left side of the profile) makes the profile asymmetric.

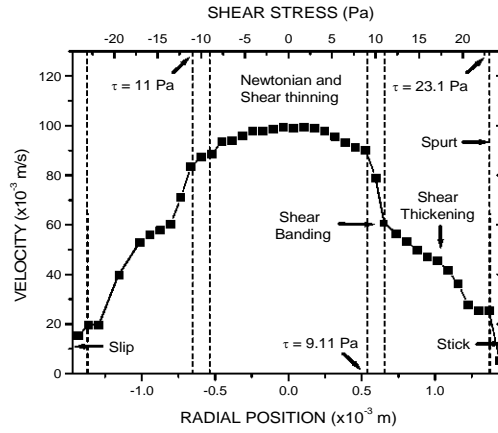


Figure 14. Typical velocity profile in region V for the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$ and $\tau_w=24.8$ Pa (178.14 s $^{-1}$). Three dashed vertical lines are drawn representing distances of 100, 818 and 930 μm from the wall, which correspond to $\tau_w=23.1$, 11 and 9.11 Pa, respectively.

Influence of time on the shear thickening effect

In order to test the influence of time on the appearance of shear thickening, the flow time ($t = \frac{8L}{\dot{\gamma}_w D}$)

at different shear rates or stresses was changed by using capillaries of different lengths. In this case capillaries of $L/D = 50$ and 400 with $D = 0.0029$ m were used. The $L/D = 50$ value changes considerably the residence time of the fluid as compared to the already mentioned $L/D = 400$ capillary. The flow curves obtained with both capillaries are shown in Figure 15.

It can be observed in Figure 15 that the two flow curves agree reasonably well in regions I to III. The differences come in regions IV and V where shear thickening arises. It can be seen that the larger the L/D the more pronounced the effect of shear thickening, i. e., the flow curve from the $L/D = 400$ capillary shows a sharper increase in the stress in region IV while the critical apparent shear rate is reduced. In contrast, the flow curve from the $L/D = 50$ capillary shows a smoother transition to the high shear branch, meanwhile the critical apparent shear rate is increased. In other words, for a given shear stress value, whether in region IV or V, the apparent shear rate is bigger in the shorter capillary, which indicates a smaller viscosity of the solution and then, a less pronounced shear thickening effect through

this capillary. This result evidences the influence of the residence time on the structuration of the solution. The critical time of flow for the appearance of the shear thickening effect, once the critical shear stress of 11 Pa is reached (onset of region IV), was calculated to be at most 20 s, for longer times and stresses above the critical, the shear thickening effect is evident. However, as the shear stress is increased in region V the residence time is obviously decreased, but the overall behavior of the solution is still shear thickening. This fact, suggest that under high shear conditions the shear stress is the main variable promoting the SIS and the shear thickening behavior. It is important to point out however, that the present results do not preclude a shear thinning behavior at still higher shear stresses, which would result from insufficient time for the SIS creation. This issue is still a matter of ongoing research at our lab.

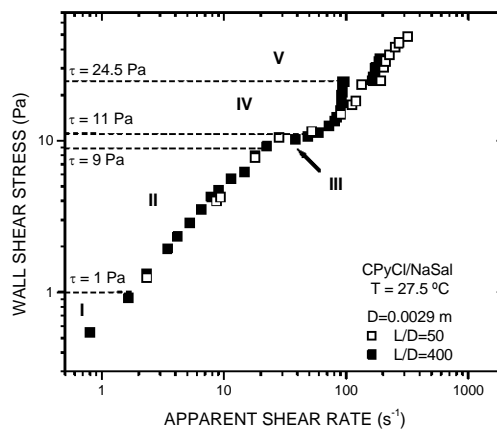


Figure 15. Flow curves obtained with capillaries of different L/D ratios and $D=0.0029$ m.

The effect of changing the residence time on the appearance of shear thickening is again nicely elucidated by comparison of the velocity profiles obtained for similar shear stress values in the capillaries with the $L/D = 50$, $L/D = 400$ and $D = 0.0029$ m. Velocity profiles for the $L/D = 50$ were taken at $z/D = 40$, meanwhile those for $L/D = 400$ at $z/D = 300$; they are shown in Figures 16-20 for shear stresses in the different flow regimes of Figure 2. The difference in the residence time corresponding to each pair at constant shear stress is included in the Figures as a Δt value. For the shear stress in region I, corresponding to Newtonian behavior, velocity profiles from both tubes are very similar, as expected (Fig. 16). As the shear stress is increased (region II), the profiles still appear very

similar and exhibit the already mentioned shear thinning behavior (Fig. 16). Velocity profiles for both capillaries in region III are still very similar (Figure 17). However, differences are visible in region IV (Figures 18a-c), where the presence of shear thickening is more evident for the larger capillary (smaller velocity values), consistent with the fact that the longer residence time contributes to further development of the SIS. The spurt at the end of this region was not captured for the $L/D = 400$, as already mentioned, but it was possible for the $L/D = 50$. Several profiles obtained during the jump, which lasted a few seconds, are shown in Figure 19a-g; oscillations in the maximum velocity with time are more evident in this case, meanwhile the shear thickening behavior is represented in Figure 19g by an almost constant slope of the velocity profiles (constant shear rate) from the capillary wall towards the axis. In addition, there is a huge increase in the maximum velocity during the spurt and a subsequent decrease once the flow sets in the high shear rate branch. This result is better visualized in Figure 20, where the maximum velocity for each profile is plotted as a function of time. This behavior that is characteristic of a spurt transition³⁹, has not been previously reported for shear thickening solutions.

Eventually, the flow sets in the high shear branch (region V) with an apparently steady state flow rate. The expression apparently steady state is used here because, as mentioned in other sections, temporal and spatial variations in the velocity were still present, but macroscopic rheometrical measurements were not sensitive enough for their detection. In region V, the shape of the velocity profiles becomes similar for both z/D positions (Figure 21a-c), but still smaller velocity values and bigger variations occur for the $L/D = 400$ capillary, consistent with the fact that the longer residence times permits the growing of the SIS. Apparent slip velocities of the order of 20% of the maximum velocity are observed for profiles in this regime. In agreement with previous discussions in this work, slip prevents the SIS to grow continuously across the channel. This stick-slip mechanism is what mainly gives rise to the dynamics of breaking and reforming of the SIS suggested by Koch *et al.*³⁰ and Hu *et al.*³¹, and that is usually neglected in rheometrical experiments with this sort of solutions.

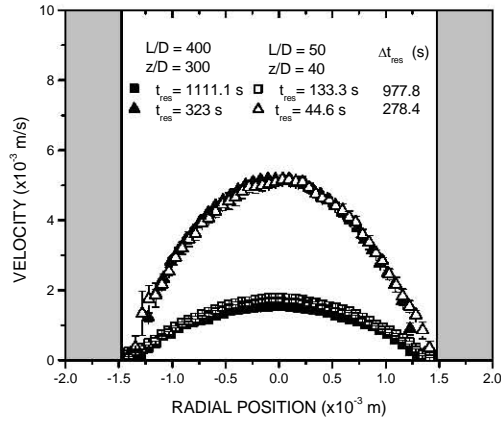


Figure 16. Velocity profiles obtained at $z/D = 40$ and 300 for the capillaries of $L/D=50$ and 400 , respectively, in regions I (bottom) and II (top) (for $\tau_w=1$ Pa and 4 Pa, respectively). Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among ten different profiles at a given position. The gray regions represent the capillary walls.

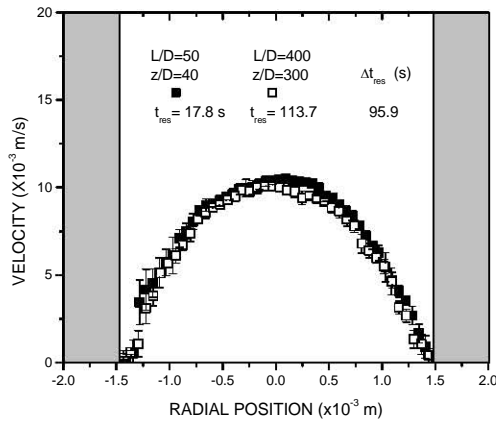
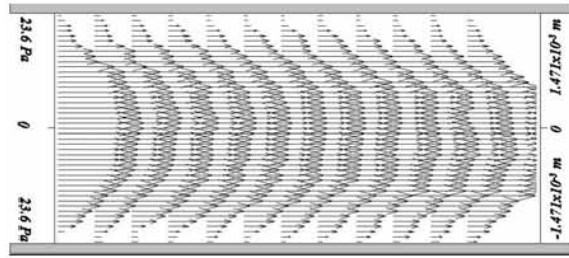
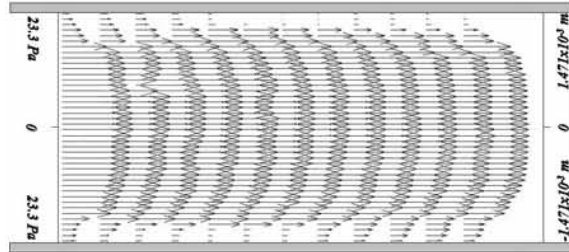


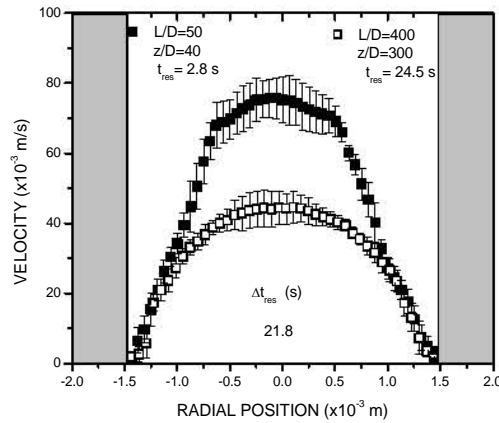
Figure 17. Velocity profiles obtained at $z/D = 40$ and 300 for the capillaries of $L/D=50$ and 400 , respectively, in region III (for $\tau_w=9.9$ and 9.3 Pa). Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among ten different profiles at a given position. The gray regions represent the capillary walls.



a)

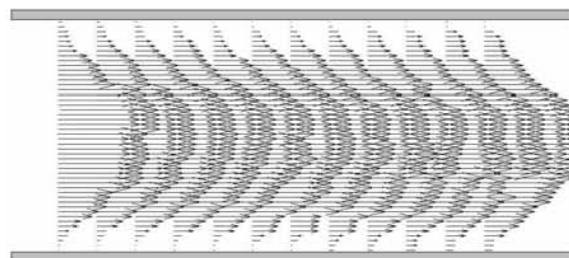


b)

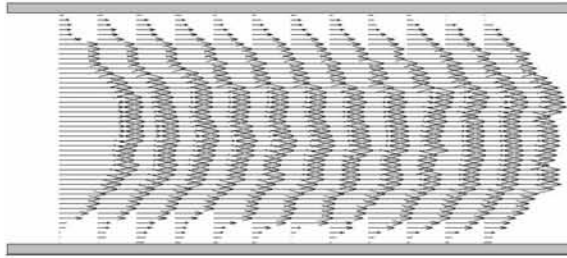


c)

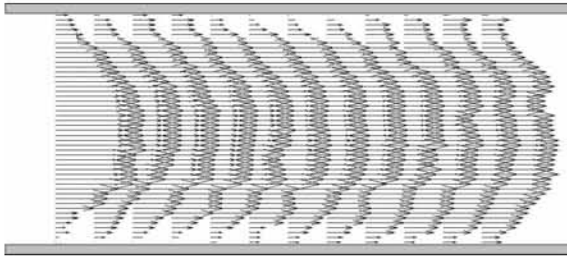
Figure 18. Velocity maps (a-b) and profiles (c) obtained at $z/D = 40$ and 300 for the capillaries of $L/D=50$ and 400 , respectively, in region IV (for $\tau=23.6$ and 23.3 Pa). Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among ten different profiles at a given position. Drawings of the velocity maps do not have the same scale. The gray regions represent the capillary walls.



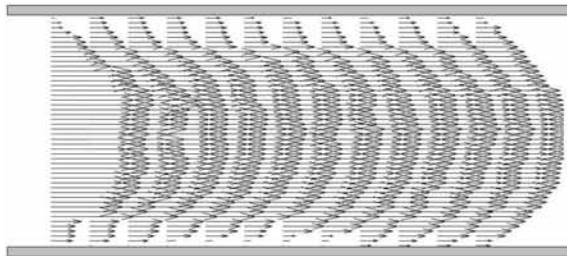
a)



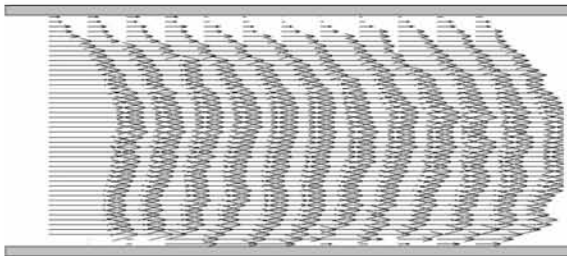
b)



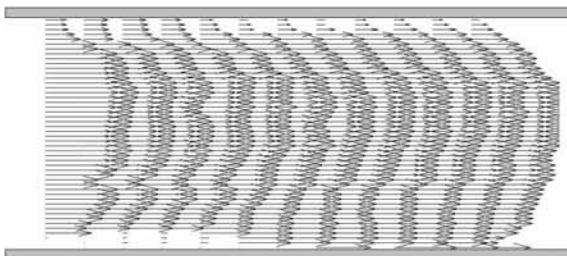
c)



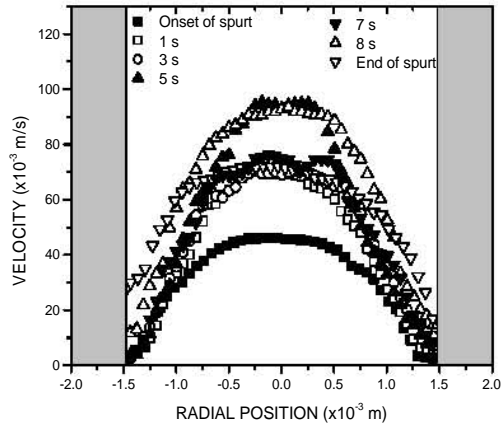
d)



e)



f)



g)

Figure 19. Velocity maps (a - f) and profiles (g) obtained at $z/D = 40$ for the capillary of $L/D=50$ during the spurt (onset of spurt at $\tau_w=23.6$ Pa). Drawings of the velocity maps have the same scale. The gray regions represent the capillary walls.

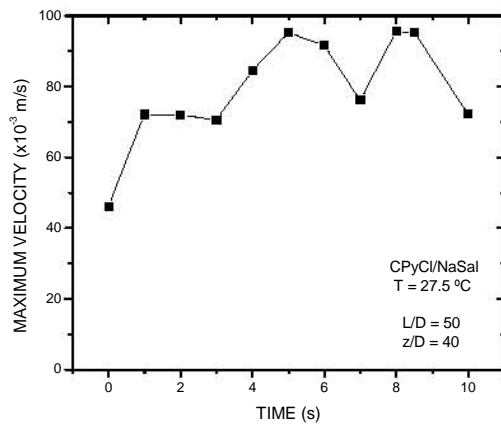
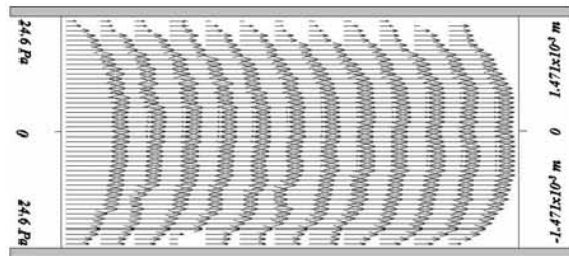
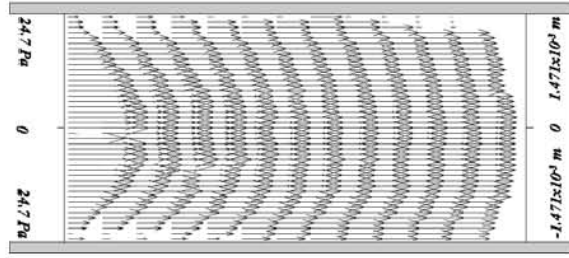


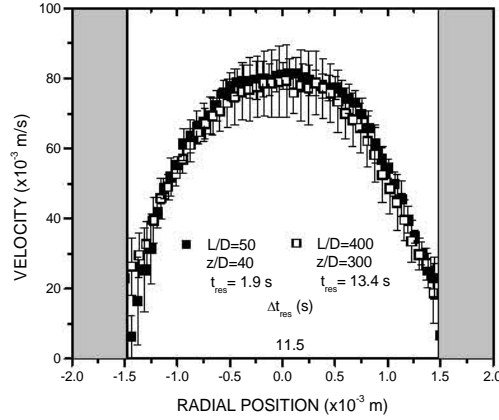
Figure 20. Maximum velocity as a function of time during the spurt for the capillary of $L/D = 50$ at $z/D = 40$.



a)



b)



c)

Figure 21. Velocity maps (a-b) and profiles (c) obtained at $z/D = 40$ and 300 for the capillaries of $L/D=50$ and 400 , respectively, in region V (for $\tau_w=24.7$ and 24.6 Pa). Bars in the plots represent the spatial and temporal variations among ten different profiles at a given position. Drawings of the velocity maps do not have the same scale. The gray regions indicate the capillary walls.

Reconstruction of the true flow curve from velocity profiles.

The aim of this section is to emphasize the power of the Rheo-PIV technique to describe the flow behavior of complex fluids. Méndez-Sánchez *et al.*³⁹ followed this procedure to reconstruct with fidelity the flow curve of an unstable shear banding micellar solution, and it is also used herein to obtain the true flow curve of the studied shear thickening solution. Since the flow is unidirectional, the true shear rate is easily obtained from the slope of the velocity profile for each radial position and a given wall shear stress value (see Figure 22 for an example). Considering that the shear stress is a linear function of the radial position, by knowing the shear stress at the capillary wall, the local stress can also be obtained. Once this is done using a few velocity profiles, the true flow curve is obtained and shown in

Figure 23. As expected, the shape of the flow curve is consistent with those obtained by pure rheometry. Differences arise from region III because the true flow curve was calculated from the velocity profile without considering the apparent slip at the wall, considering this effect would superpose both flow curves as previously done in Figure 2.

It is interesting to note that the flow curve for this solution is not exactly as that suggested theoretically by several authors⁴³⁻⁴⁵. Although the main characteristics of the flow curves suggested by those authors are consistent with the one in this work, the shear banding, the spurt, as well as the shear thickening and oscillations that prevail up to the highest shear stresses studied in this work, are not described by their models, and as far as we know have not been previously reported. The features highlighted in this work need to be considered in theoretical models in order to give a full description of the rheological behavior of this sort of shear thickening micellar solutions.

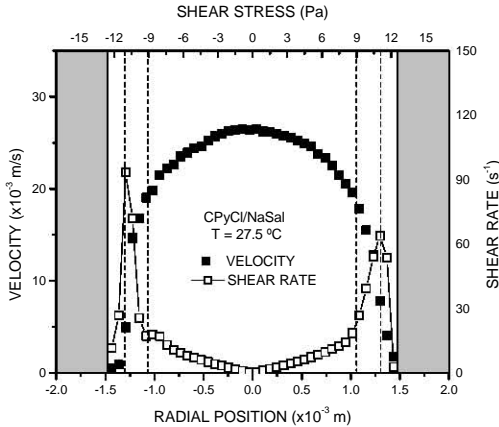


Figure 22. Velocity and shear rate profiles for the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$ as a function of the radial position or shear stress ($\tau_w=12.7$ Pa). The gray regions represent the capillary walls.

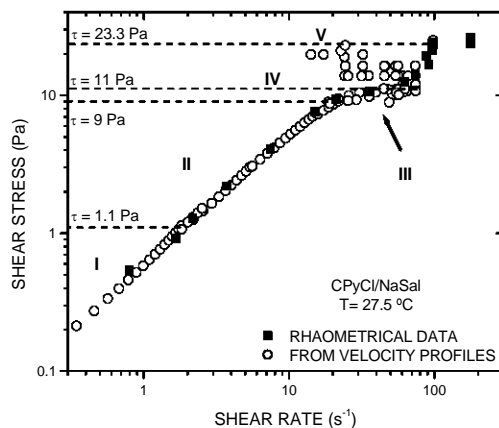


Figure 23. True flow curve calculated from the velocity profiles obtained under different flow conditions for the capillary of $L/D=400$ at $z/D=300$.

Before concluding this work we consider necessary to refer to a very recent work by Azzouzi and coworkers⁴⁹ that just came to our attention. Azzouzi *et al.* performed a rheo-optical study of the shear thickening behavior of a diluted solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium salicylate (NaSal). The shear banding and the oscillations in shear rate during the shear thickening regime were also reported by these authors, and they suggested a coupling between changes in the microstructure and a stick-slip phenomenon. Our results in this work definitively show that stick-slip at the solid boundaries of the rheometer play a key role in the dynamics of the SIS, and suggest that the behaviors here reported are ubiquitous of shear thickening micellar solutions.

Conclusions

A combined method of rheometry and particle image velocimetry was used in this work in order to study the shear thickening behavior of an equimolar diluted solution of cetylpyridinium chloride and sodium salicylate. Results of this work show that the PIV technique is a powerful tool to describe the kinematics of fast changing flows of micellar solutions. Detailed rheometrical and velocimetry experiments showed that shear banding precedes shear thickening, and that once the last is triggered, there is a dynamics of creation and breakage of SIS, which is mainly originated by a stick-slip mechanism at the solid boundaries of the rheometer. The spurt phenomenon was also observed for the

studied solution, as well as an enhancement of the shear thickening behavior for long residence times of the fluid in the flow system. Finally, a very rich flow curve was obtained for this solution, in which Newtonian, non-Newtonian shear thinning, shear banding, spurt and shear thickening behaviors were all observed. This sort of flow curve does not fit into the frame of existing theoretical models for describing the rheological behavior of shear thickening micellar solutions.

Acknowledgments. This work was supported by CGPI-IPN (2005-0169). B. M. Marín-Santibáñez and F. Rodríguez-González had CONACyT and DGEP-UNAM scholarships to carry out this work. J. Pérez-González and L. de Vargas L. are COFAA-IPN fellows. We are grateful to Dr. Peter Fischer for suggesting us the studied micellar system.

References

- (1) Cates, E. M.; Candau, S. J. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869.
- (2) Spenley, N. A.; Yuan, X. F.; Cates, M. E. *J. Phys. II (France)* **1996**, *6*, 551.
- (3) Makhoulfi, R.; Decruppe, J. P.; Ait-Ali, A.; Cressely, R. *Europhys. Lett.* **1995**, *32*, 253.
- (4) Mair, R. W.; Callaghan, P. T. *J. Rheol.* **1997**, *41*, 901.
- (5) Britton, M. M.; Mair, R. W.; Lambert, R. K.; Callaghan, P. T. *J. Rheol.* **1999**, *43*, 897.
- (6) Radulescu, O.; Olmsted, P. D.; Lu, C. Y. D. *Rheol. Acta* **1999**, *38*, 606.
- (7) Méndez-Sánchez, A. F.; López-González, M. R.; Rolón-Garrido, V. H.; Pérez-González, J.; de Vargas, L. *Rheol. Acta* **2003**, *42*, 56.
- (8) Berret, J. F.; Roux, D. C.; Porte, G. *J. Phys. II (France)* **1994**, *4*, 1261.
- (9) Olmsted, P. D.; Lu, C. Y. D. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, R55.

- (10) Berret, J. F.; Roux, D. C.; Porte, G.; Lindner, P. *Europhys. Lett.* **1994**, *25*, 521.
- (11) Ohlendorf, D.; Interhal, W.; Hoffmann, H. *Proc. IX Int. Congress Rheol.* **1984**, México 2, 41.
- (12) Hofmann, S.; Rauscher, A.; Hoffmann, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 153.
- (13) Rehage, H.; Hoffmann, H. *Mol. Physics* **1991**, *74*, 933.
- (14) Oda, R.; Panizza, P.; Schmutz, M.; Lequeux, F. *Langmuir* **1997**, *13*, 6407.
- (15) Hartman, V.; Cressely, R.; *J- Physique II (France)* **1997**, *7*, 1087.
- (16) Fischer, P.; Wheeler, E. K.; Fuller, G. G. *Rheol. Acta* **2002**, *41*, 36.
- (17) Fischer, P. *Rheol. Acta* **2000**, *39*, 234.
- (18) Hu, Y.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 31.
- (19) Hu, Y.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. *J. Rheol.* **1993**, *37*, 531.
- (20) Prud'home, R. K.; Warr, G. G. *Langmuir* **1994**, *10*, 3419.
- (21) Hu, Y.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8555.
- (22) Wunderlich, I.; Hoffmann, H.; Rehage, H. *Rheol. Acta* **1987**, *26*, 532.
- (23) Hu, Y.; Rajaram, C. V.; Wang, S. Q.; Jamieson, A. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 80.
- (24) Berret, J. F.; Gámez-Corrales, R.; Lerouge, S.; Decruppe, J. P. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *2*, 343.
- (25) Berret, J. F.; Lerouge, S.; Decruppe, J. P. *Langmuir* **2002**, *18*, 7279.
- (26) Prötzl, V.; Springer, J. *J. Collod. Inter. Sci.* **1997**, *190*, 327.
- (27) Boltenhagen, P.; Hu, Y.; Matthys, E.; Pine, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2359.
- (28) Hashimoto, T.; Turukawa, T.; Mori, N. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2005**, *33*, 1.

- (29) Berret, J. F.; Gamez-Corrales, R.; Séréro, Y.; Molino, F.; Lindner, P. *Europhys. Lett.* **2001**, *54*, 605.
- (30) Koch, S.; Schneider, T.; Küter, W. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, *78*, 47.
- (31) Hu, H. T.; Boltenhagen, P.; Matthys, E.; Pine, D. J. *J. Rheol.* **1998**, *42*, 1209.
- (32) Macias, E. R.; Gonzalez, A.; Manero, O., Gonzales-Nunez, R.; Soltero, J. F. A.; Attané, P; J. *Non-Newtonian Fluid Mech.* **2001**, *101*, 149.
- (33) Macias, E. R.; Bautista, F.; Soltero, J. F. A.; Puig, J. E.; Attané, P; Manero, O. *J. Rheol.* **2003**, *47*, 643.
- (34) Callaghan, P. T.; Cates, E. M.; Rofé, C. J.; Smeulders, J. B. A. F. *J. Phys. II (France)* **1996**, *6*, 375.
- (35) Hernández-Acosta, S.; González-Alvarez, A.; Manero, O.; Méndez-Sánchez, A. F.; Pérez-González, J.; de Vargas, L. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1999**, *85*, 229.
- (36) Palberg, T.; Würth, M. *J. Phys. I (France)* **1996**, *6*, 237.
- (37) Liu, C. H.; Pine, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2121.
- (38) Hu, H. T.; Boltenhagen, P.; Pine, D. J. *J. Rheol.* **1998**, *42*, 1185.
- (39) Méndez-Sánchez, A. F.; Pérez-González, J.; de Vargas, L.; Castrejón-Pita, J. R.; Castrejón-Pita, A. A.; Huelsz, G. *J. Rheol.* **2003**, *47*, 1455.
- (40) Herle, V.; Fischer, P.; Windhab, E. J. *Langmuir* **2005**, *21*, 9051.
- (41) Raffel, M., Willert, C., and Kompenhans, J., *Particle Image Velocimetry, a Practical Guide*, Springer, Germany, 1998.

- (42) Rolón-Garrido, V. H.; Pérez-González, J.; Vega Acosta Montalban, L. A. *Rev. Mex. Fis.* **2003**, *49*, 40.
- (43) Porte, G.; Berret, J.-F.; Harden J. L. *J. Phys. II (France)* **1997**, *7*, 459.
- (44) Head, D. A.; Ajdari, A., Cates, M. E. *Europhys. Lett.* **2002**, *57*, 120.
- (45) Adrian A.; Cates M. E. *Europhys. Lett.* **2005**, *70*, 397.
- (46) Bandyopadhyay R.; Basappa, G.; Sood, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2022.
- (47) Fielding, S. M.; Olmsted, P. D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 084502-1.
- (48) Rofe, C. J.; de Vargas, L.; Pérez-González, J.; Lambert, R. K.; Callaghan, P. T. *J. Rheol.* **1996**, *40*, 1115.
- (49) Azzouzi, H.; Decruppe, J.P.; Lerouge, S.; Greffier, O. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *17*, 507.