



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Análisis de estabilidad de reología de soluciones
micelares de CTAT**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
HUGO ALBERTO CASTILLO SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2013



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Carlos Guzmán de las Casas
VOCAL: **Profesor:** Octavio Manero Brito
SECRETARIO: **Profesor:** Ángel Enrique Chávez Castellanos
1er. SUPLENTE: **Profesor:** Yuri Hueda Tanabe
2° SUPLENTE: **Profesor:** Juan Pablo Aguayo Vallejo

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Octavio Manero Brito

SUSTENTANTE:

Hugo Alberto Castillo Sánchez

Índice

<i>Resumen/ Abstract</i>	1
<i>Objetivos</i>	2
<i>Capítulo I. Micelas</i>	3
1.1 Rasgos característicos de los surfactantes.....	3
1.2 Estructura general y comportamiento de los surfactantes.....	4
1.3 Micelas. Concentración micelar crítica (cmc).....	6
1.4 Mecanismos de formación de micelas.....	7
1.5 Efecto de los aditivos.....	9
1.6 Geometría de micelas.....	9
1.7 Surfactante CTAT.....	14
<i>Capítulo II. Estabilidad, estados estacionarios múltiples y fenómenos caóticos</i>	16
2.1 Ecuaciones diferenciales lineales.....	16
2.2 Ecuaciones diferenciales no lineales.....	18
2.3 Ecuaciones diferenciales autónomas.....	19
2.4 Definición de punto de equilibrio.....	20
2.5 Estabilidad de puntos de equilibrio.....	20
2.6 Ejemplos de puntos de equilibrio.....	22
2.7 Estados estacionarios múltiples. Modelo autocatalítico simple.....	24
2.8 Teoría de catástrofes.....	28
<i>Capítulo III. Fundamentos de reología</i>	33
3.1 Conceptos básicos.....	33
3.2 Viscoelasticidad lineal y no lineal.....	39
3.3 Modelo de Maxwell.....	43
3.4 Reología de soluciones micelares.....	46
3.5 Modelo Bautista-Manero-Puig (BMP).....	48
<i>Capítulo IV. Fundamentos de termodinámica</i>	52
4.1 Ecuaciones de estado.....	52
4.2 Modelo del gas ideal.....	52
4.3 Ecuación del gas ideal.....	55
4.4 Desviaciones del comportamiento ideal.....	56
4.5 Ecuación de Van der Waals (Ecuación de estado cúbica).....	56
4.6 Isotermas de un gas real.....	58
4.7 Isotermas de la ecuación de Van der Waals.....	60
4.8 Punto crítico.....	62
4.9 Espontaneidad y equilibrio.....	64
4.10 Transiciones de fase de primer orden.....	66
4.11 Múltiples mínimos del potencial termodinámico.....	67
4.12 Isotermas inestables.....	69

<i>Capítulo V. Análisis de estabilidad de reología de soluciones micelares de CTAT con la ecuación BMP</i>	75
5.1 Flujo cortante simple.....	75
5.2 Obtención de la ecuación cúbica.....	78
5.3 Análisis de las raíces de la ecuación cúbica.....	79
5.4 Aplicaciones de la teoría de catástrofes al modelo BMP.....	86
5.5 Solución de la ecuación cúbica del modelo BMP.....	89
5.6 Esfuerzo en la meseta y potencial mecánico.....	92
5.7 Potencial termodinámico.....	94
5.8 Aplicación de la regla de áreas iguales de Maxwell a la curva reológica.....	97
5.9 Comparación entre el potencial mecánico y el potencial termodinámico.....	101
5.10 Resumen general.....	108
<i>Capítulo VI. Punto crítico: Analogía entre isothermas de Van der Waals y curvas reológicas</i>	112
6.1 Sistema 5% CTAT.....	112
6.2 Método $v=0$	113
6.3 Análisis sistema 5% CTAT.....	116
6.4 Punto crítico.....	118
6.5 Gráficas y análisis.....	119
6.6 Parámetros u , v y R	125
6.7 Aplicación del método $v=0$ a las isothermas de Van der Waals.....	129
<i>Conclusiones</i>	133
<i>Anexo I. Solución analítica de la ecuación cúbica del modelo BMP</i>	135
<i>Anexo II. Polinomios para el cálculo de los parámetros del modelo BMP 5% CTAT</i>	138
<i>Fuentes de información</i>	139

Resumen

En este trabajo se demuestra que el potencial termodinámico calculado de la curva reológica en estado estacionario usando la definición de energía libre de la termodinámica irreversible y el potencial mecánico derivado de la ecuación constitutiva de Bautista-Manero-Puig exhiben dos mínimos iguales en las regiones metaestable e inestable de dicha curva de flujo. Se analizó el comportamiento matemático de una ecuación cúbica y se encontraron los puntos de bifurcación del sistema. El esfuerzo en la meseta es definido por el criterio de áreas iguales cuyos extremos son localizados en los valores críticos de rapidez de deformación que corresponden a los mínimos del potencial. Esta demostración se llevó a cabo utilizando datos experimentales de soluciones micelares tipo gusano para algunas concentraciones y varias temperaturas, incluyendo regiones cerca del punto crítico. Un método preciso para determinar en forma directa el punto crítico fuera del equilibrio es proporcionado en este trabajo.

Abstract

In this work, we demonstrate that the thermodynamic potential calculated from the steady-state flow curve using the definition of free energy from irreversible thermodynamics, and the mechanical potential derived from the BMP constitutive equation exhibit same two minima in the unstable and metastable regions of the flow curve. The plateau stress is univocally defined by the equal areas criterion whose extremes are located at the critical shear rates corresponding to the minima in the potential. This demonstration is carried out using experimental data of wormlike micellar solutions for various concentrations and temperatures, including regions close to the non-equilibrium critical point. A method to accurately determine in a direct form the non-equilibrium critical point (or the critical temperature) is provided here. This result demonstrates that the non-equilibrium phase transition and the mechanical instability as sources of the banded flow are essentially two manifestations of the same reality.

Objetivos

Objetivo General

- Realizar un análisis matemático de la ecuación cúbica del modelo BMP para flujo cortante en estado estacionario de una solución micelar de 20% CTAT

Objetivos particulares

- En base a fundamentos de sistemas dinámicos, encontrar los puntos de bifurcación del sistema.
- Realizar un análisis de estabilidad dentro de zonas de estados estacionarios múltiples, para determinar, en base a fundamentos de termodinámica, cuál estado es el de menor energía.
- Calcular el esfuerzo en la meseta del sistema con la energía libre de Gibbs y con la regla de áreas iguales de Maxwell
- Comparar el potencial termodinámico (energía libre de Gibbs) con un potencial mecánico que resulta del modelo BMP y analizar si ambos son capaces de predecir el mismo resultado.
- Encontrar el punto crítico del sistema reológico, realizando una analogía con respecto a la ecuación de Van der Waals.

Capítulo I. Micelas^{1,2,3, 39}

1.1. Rasgos característicos de los surfactantes

Los surfactantes están entre los productos más versátiles de la industria química, que aparecen en productos tan diversos como los aceites de motores, farmacéuticos, detergentes, lodos de perforación utilizados en la prospección de petróleo, agentes de flotación, entre otros. Las últimas décadas han sido testigo de la extensión de las aplicaciones de los surfactantes a ciertas áreas de tecnología como la impresión electrónica, la grabación magnética, la biotecnología, la microelectrónica y la investigación viral.

Un surfactante (una contracción del término *agente de superficie activa*) o tensoactivo es una sustancia que, cuando presentan una baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorción sobre las superficies o interfases del sistema y es capaz de alterar en un grado notable la superficie o la energía libre interfacial de esas superficies (o interfases). El término *interfase* indica una frontera entre dos fases inmiscibles; el término *superficie* denota una interface donde una fase es un gas, que usualmente es aire.

En el interior de un líquido, una molécula es atraída por todas las que le rodean por medio de fuerzas intermoleculares o de cohesión, de manera que el efecto total es *nulo*. Pero en la superficie no es lo mismo. Las fuerzas que ejercen las moléculas en el seno del líquido, que atraen a las moléculas de la superficie, no pueden ser neutralizadas por las moléculas que se encuentran en la parte superior, puesto que se considera que se tiene la fase gaseosa (fuerzas de cohesión despreciables) por encima de la fase líquida. A causa de este hecho los líquidos tienden siempre a presentar la menor superficie libre posible.

La *energía libre interfacial* es la cantidad mínima de trabajo requerido para crear la interface. La energía libre interfacial tiene unidades de energía por unidad de

área. En otras palabras, es la cantidad mínima de trabajo que se necesita para crear una unidad de área de interface o expandirla. Cuando se mide la tensión interfacial (o superficial) de un líquido, se está midiendo la energía libre interfacial por unidad de área de la frontera entre el líquido y el aire que está sobre él. Al expandirse una interface, el trabajo mínimo requerido para crear una cantidad adicional de esa interface es el producto de la tensión interfacial y el incremento en el área de la interface. Por lo tanto, un surfactante es una sustancia que a bajas concentraciones se adsorbe en algunas o todas las interfaces en el sistema, y significativamente cambia la cantidad de trabajo necesario para expandir las superficies. Estas sustancias usualmente actúan para reducir la energía libre interfacial, aunque en ocasiones son usados para incrementarla.

1.2. Estructura general y comportamiento de los surfactantes

Como se mencionaba anteriormente, las moléculas en la superficie tienen mayor energía potencial que las que se encuentran en el interior. Esto es porque interactúan con mayor magnitud con las moléculas que se encuentran en el interior que con las moléculas de gas que están sobre ellas. Es necesario aplicar cierto trabajo para llevar una molécula del interior hacia la superficie.

Los surfactantes tienen una estructura molecular que consiste de un grupo estructural que tiene muy poca atracción por el disolvente, conocido como *grupo liófilo o liofílico*, y un grupo que tiene una fuerte atracción por el disolvente, llamado *grupo liofóbico*. Esto es conocido como *estructura anfipática (o anfifílica)*. Cuando una molécula con una estructura anfipática es disuelta en un disolvente, el grupo liofóbico puede distorsionar la estructura del disolvente, incrementando la energía libre del sistema. Cuando esto ocurre, el sistema responde de alguna manera con el fin de minimizar el contacto entre el grupo liofóbico y el disolvente. En el caso de que el surfactante se encuentre en medio acuoso, el grupo liofóbico o *grupo hidrofóbico* distorsiona la estructura del agua (por rompimiento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua). Como resultado de la

distorsión, algunas moléculas de surfactante son *expulsadas* a las interfaces del sistema, con sus grupos hidrofóbicos orientados con el fin de minimizar el contacto con el agua. La superficie del agua llega a ser cubierta con una capa de moléculas de surfactante con sus grupos hidrofóbicos orientados predominantemente hacia el aire, ya que las moléculas de aire son no polares por naturaleza, como los grupos hidrofóbicos. Esto es lo que provoca una disminución en la tensión superficial. Por otra parte, la presencia del grupo liofílico o *grupo hidrofílico* impide que el surfactante sea expulsado completamente del solvente como una fase separada, ya que eso requeriría la deshidratación del grupo hidrofílico. De esta manera, una estructura anfipática no sólo disminuye la tensión superficial, sino que orienta las moléculas de la superficie hacia el grupo hidrofílico en la fase acuosa, y *aleja* a las moléculas del grupo hidrofóbico lejos del solvente.

Las estructuras de las moléculas surfactantes varían. Para una actividad superficial en un sistema particular, las moléculas de surfactante deben tener una estructura química que es anfipática en el disolvente a usar.

El grupo hidrofóbico es usualmente una cadena larga de hidrocarburos, mientras que el grupo hidrofílico es un grupo iónico o altamente polar. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico, los surfactantes son clasificados como:

1. **Aniónicos.** La porción de superficie activa de la molécula tiene una carga negativa, por ejemplo, $RCOO^-Na^+$ (jabón), $RC_6H_4SO_3^-Na^+$ (sulfonato de alquilbenceno).
2. **Catiónicos.** La porción de superficie activa tiene una carga positiva, por ejemplo, $RNH_3^+Cl^-$ (sal de una cadena larga de amina).
3. **Zwitteriónico.** Las cargas positivas y negativas pueden estar presentes en la porción de superficie activa, por ejemplo, $RN^+H_2CH_2COO^-$ (aminoácido de cadena larga).

4. **No Iónicos.** La porción de superficie activa no lleva carga iónica, por ejemplo, $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ (monoglicérido de ácido graso de cadena larga).

1.3 Micelas. Concentración Micelar Crítica (CMC)

Las *micelas* son agregados moleculares de los surfactantes que se forman en mezclas de surfactante y disolvente. Cuando una molécula anfifílica es colocada en algún solvente (considérese agua), se presenta una situación inusual: las regiones polares de la molécula *gozan* la asociación con el agua, pero la parte no polar o la región hidrofóbica tiene una tendencia a separarse del agua para evitar el contacto. Como resultado de esas tendencias opuestas, las moléculas anfifílicas se *autoensamblan* en estructuras las cuales alcanzan el mínimo contacto del grupo no polar con agua, y al mismo tiempo se tiene el máximo contacto del grupo polar con el disolvente. Estas estructuras (o agregados) son conocidos como micelas. Al proceso de formación de micelas se le conoce como *micelización*.

La micelización es un mecanismo alternativo a la adsorción en las interfaces para remover grupos hidrofóbicos del contacto con el agua, reduciendo la energía libre del sistema.

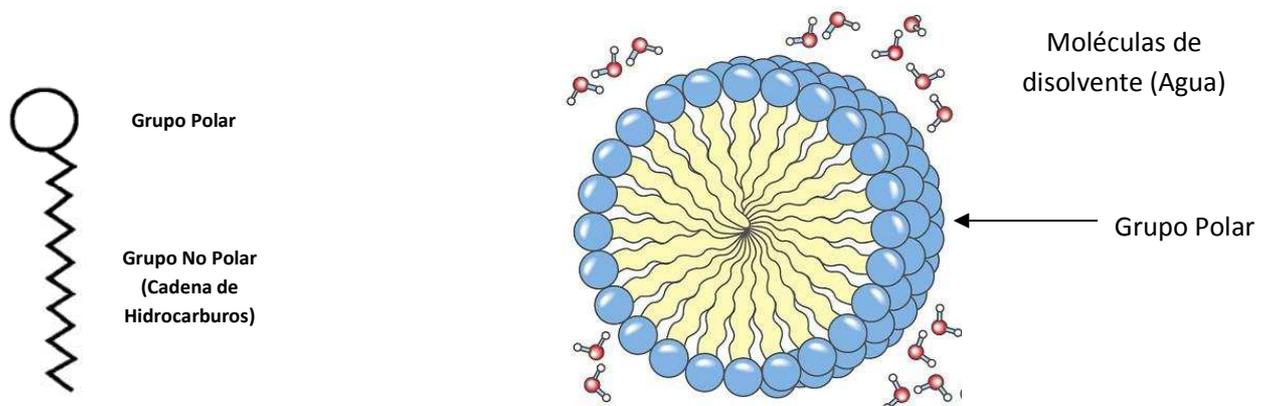


Figura 1.1 Representación de una estructura micelar ²⁸

En la figura 1.1 se puede apreciar la representación esquemática de una molécula de surfactante. El grupo polar o grupo hidrofílico es representado por una circunferencia, mientras que el grupo no polar o el grupo hidrofóbico se identifica por la línea en *zig-zag*. Por otra parte, se tiene la representación de una micela. Las *colas* son las cadenas de hidrocarburos, y todas están orientadas hacia el centro o *núcleo*, con el fin de evitar el contacto con el agua. Las micelas pueden ser vistas como *polímeros*, que son agregados de *monómeros* (moléculas de surfactante).

Dependiendo de la estructura química del surfactante, sus micelas pueden ser catiónicas, aniónicas, zwitteriónicas o no iónicas. Esta propiedad única de los surfactantes hace que las soluciones acuosas de tensoactivos sean medios microheterogéneos.

La concentración por encima de la cual se forman las micelas se conoce como *concentración micelar crítica (CMC)*. Arriba de la CMC, los monómeros y las micelas existen en *equilibrio dinámico*. Las micelas son pequeñas partículas coloidales. El valor de la CMC puede ser determinada por el cambio en las propiedades fisicoquímicas de la solución de surfactante conforme la concentración de tensoactivo aumenta, tales como la conductividad eléctrica molar, la tensión superficial, la turbidez, entre otras.

1.4 Mecanismos de formación de micelas

En la literatura de la formación de micelas, dos modelos primarios han ganado aceptación general como modelos útiles para el entendimiento del proceso. Los dos enfoques son el modelo de *acción de masas*, en el cual las micelas y las especies monoméricas (moléculas de surfactante) se consideran como si estuvieran en *equilibrio químico* y el modelo de *separación de fase*, en el cual las micelas se consideran que constituyen una nueva fase formada en el sistema por

arriba de la CMC. En cada caso, el enfoque de la termodinámica clásica es usado para describir el proceso completo de micelización.

En el modelo de *acción de masas*, se supone que existe un equilibrio entre el surfactante monomérico y las micelas. Para el caso de tensoactivos no iónicos, el equilibrio monómero-micela puede ser escrito como:



Con una correspondiente constante de equilibrio K_m , dada por:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (1.2)$$

Donde n es el número de moléculas o monómeros de surfactante en la micela, S representa a la molécula de tensoactivo, y S_n representa a la micela, los corchetes indican concentraciones molares. Teóricamente uno debe usar *actividades* en lugar de concentraciones en la ecuación 1.2; de esta manera la sustitución de concentraciones por actividades es justificada por el hecho de que la concentración micelar crítica ocurre a bajas concentraciones, en las que los coeficientes de actividad pueden suponerse como la unidad.

Se ha observado que la CMC es característica y única para cada tensoactivo a una temperatura dada. Si C_t denota la concentración total de surfactante en solución, C_s es la fracción de tensoactivo presente como moléculas libres, y C_m el estado de agregación, la ecuación 1.2 puede ser escrita como:

$$K_m = \frac{C_m}{(C_s)^n} \quad (1.3)$$

En el proceso de formación de micelas, habrá algún valor de C , C_{eq} , en el cual el número de moléculas de surfactante en la forma micelar será igual a las moléculas

de tensoactivo que se encuentran libres. A la concentración $C_m = C_s = \frac{1}{2} C_{eq}$. Usando la ecuación **1.3**, uno puede escribir:

$$K_m = \left(\frac{1}{2} C_{eq}\right)^{-(n-1)} \quad (1.4)$$

A cualquier valor de C_t , la relación entre C_s y C_m puede ser encontrado por sustitución de **1.4** en **1.3**:

$$\frac{C_m}{(C_s)^n} = \left(\frac{1}{2} C_{eq}\right)^{-(n-1)} \quad (1.5)$$

Donde:

$$C_t = C_s + C_m \quad (1.6)$$

Reordenando la ecuación **1.5**:

$$\frac{C_m}{C_{eq}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2C_s}{C_{eq}}\right)^n \quad (1.7)$$

Usando la ecuación **1.7** como punto inicial, uno puede estimar cómo varía la concentración en las proximidades de $C_t = C_{eq}$ para un determinado número de agregación n . En la tabla 1.1 se pueden observar algunos datos calculados con la ecuación anterior.

El enfoque alternativo para el modelado de la formación de micelas es pensar en términos de un modelo de separación de fase en el cual, a la CMC, la concentración de las moléculas de surfactante libres llega a ser constante (como un límite de solubilidad), y todas las moléculas adicionales formarán las micelas. El análisis de los dos enfoques produce el mismo resultado en términos

energéticos para el proceso de micelización, de esta manera, la elección del modelo es realmente asunto de preferencia o de circunstancias.

Tabla 1.1 Porcentaje de las moléculas de tensoactivo totales en forma micelar cerca de $C_S = C_{eq}$ calculados con la ecuación 1.7 ²

C_S/C_{eq}	% C_t en forma micelar		
	n = 50	n = 75	n = 100
0.45	0.57	0.04	0.003
0.47	4.6	1.01	0.22
0.49	27	18	12
0.495	38	32	27
0.5	50	50	50
0.505	62	68	73
0.51	73	81	88
0.52	87	95	98
0.532	95	99	99.7
0.54	98	99.7	99.95
0.55	99.1	99.9	99.99

1.5 Efecto de los aditivos

Algunas aplicaciones industriales de los tensoactivos involucran la presencia en la solución de algunos aditivos que afectan potencialmente el proceso de micelización a través de interacciones específicas con las moléculas de surfactante, o por alteración de la termodinámica de la micelización que produce cambios en la naturaleza del disolvente, entre otros.

Los cambios en la solución que se esperan pueden afectar el proceso de agregación incluyendo la presencia de electrolitos, cambios en el pH, y la adición de materiales orgánicos que podrían ser insolubles en agua (por ejemplo los hidrocarburos, materiales miscibles en agua (alcoholes de cadena corta, acetona). Los cambios de temperatura también pueden afectar la formación de micelas, y sus cambios son un campo complejo de estudio.

1.6 Geometría de micelas.

Las formas de los agregados de tensoactivo en soluciones diluidas son esquemáticamente mostradas en la figura 1.2. Las micelas pequeñas son esféricas. Para que se obtenga una forma esférica, la longitud de la *cola* de la molécula de surfactante l_s debe ser mayor o igual que el radio del agregado R_s . Cuando se obtienen las micelas en forma de *varilla*, éstas son visualizadas como si tuvieran una parte cilíndrica en medio y las tapas en forma esférica, cuyos diámetros de estas tapas no necesariamente tienen que ser iguales. Para condiciones bajo las cuales no se pueden formar micelas esféricas pequeñas, y al mismo tiempo la formación de micelas en forma de varilla no se ve favorecida, se obtienen agregados globulares pequeños no esféricos.

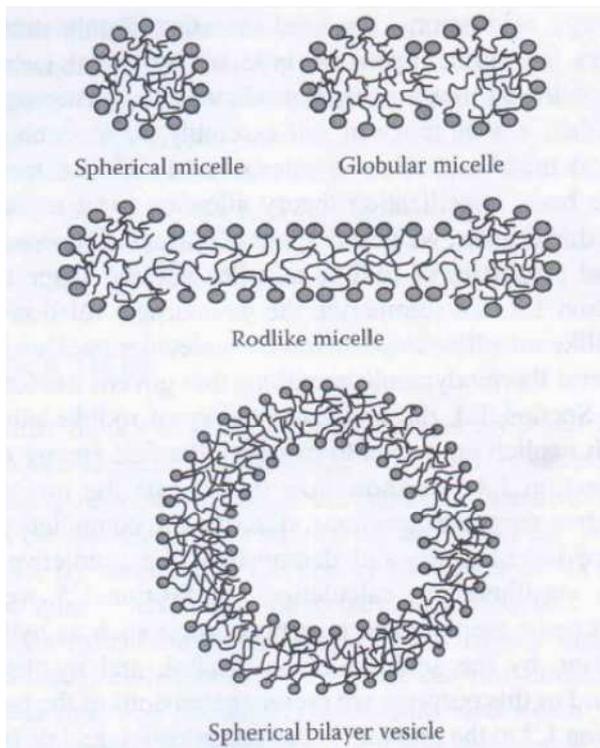


Figura 1.2 Representación esquemática de agregados de tensoactivo en soluciones acuosas diluidas ³

Se han desarrollado ecuaciones que permiten calcular las propiedades geométricas de las micelas. Para agregados esféricos y cilíndricos que contienen g moléculas de surfactante, las ecuaciones para el volumen del núcleo hidrofóbico del agregado, V_g , el área superficial de contacto entre el núcleo y el agua, A_g , y el área superficial del agregado a una distancia δ de la interface agua-

núcleo, $A_{g\delta}$, son listadas en la tabla 1.2. Dada una molécula de surfactante, las propiedades geométricas de las micelas esféricas o micelares dependen

únicamente del número de agregación g . Para micelas en forma de *varilla*, hay dos variables independientes, el radio de la parte cilíndrica y el radio de las tapas esféricas.

Las moléculas anfifílicas pueden autoensamblarse en una gran variedad de estructuras morfológicas. Un parámetro que cuantifica la importancia de la estructura molecular, es el *parámetro de empaque* p ,

$$p = \frac{v_s}{(al)} \quad (1.8)$$

Donde v_s es el volumen de la cola hidrófoba del anfífilo, a es el área ocupada por la cabeza hidrofílico, y l es la longitud de su cola. En soluciones diluidas las estructuras micelares tienden a ser esféricas para valores de p iguales a o cerca de $1/3$, adoptan forma de *varilla* cuando p es alrededor de $1/2$, y la forma globular se obtiene para valores de $1/3 < p < 0.406$.

Con un incremento de la concentración de tensoactivo, las micelas en forma de *varilla* llegan a ser largas estructuras cilíndricas o *gusanos*. A concentraciones relativamente bajas, las micelas *gusano* entran a un régimen semidiluido y forman una *red enredada (entangled network)*, muy parecida a la que ocurre en una solución de polímero. Las estructuras *gusano* pueden formarse y a la vez destruirse (cambios reversibles), y la rapidez de dicha ruptura es sensible a la temperatura, condiciones de flujo o de esfuerzo, concentraciones de componentes y otros parámetros.

Tabla 1.2 Propiedades geométricas de las micelas de tensoactivo ³

Forma de la micela	V_g	A_g	$A_{g\delta}$
Esférica ($R_s \leq l_s$)	$V_g = \frac{4\pi R_s^3}{3} = gv_s$	$A_g = 4\pi R_s^2 = ga$	$A_{g\delta} = 4\pi(R_s + \delta)^2 = ga_\delta$
Parte cilíndrica de las micelas en forma de varilla ($R_c \leq l_s$) Longitud L_c *	$V_g = \pi R_c^2 L_c = gv_s$	$A_g = 2\pi R_c L_c = ga$	$A_{g\delta} = 2\pi(R_c + \delta)L_c = ga_\delta$
Tapas de las micelas en forma de varilla ($R_s \leq l_s$) ($R_c \leq l_s$)	$V_g = \left[\frac{8\pi R_s^3}{3} - \frac{2\pi}{3} H^2 (3R_s - H) \right]$ $v_g = gv_s$ $H = R_s \left[1 - \left(1 - \left(\frac{R_c}{R_s} \right)^2 \right)^{0.5} \right]$	$A_g = [8\pi R_s^2 - 4\pi R_s H]$ $A_g = ga$	$A_{g\delta} = [8\pi(R_s + \delta)^2 - 4\pi(R_s + \delta)(H + \delta)]$ $A_{g\delta} = ga_\delta$

* L_c : Longitud de la parte cilíndrica, R_c : Radio de la parte cilíndrica, v_s : Volumen individual de la cola, a : Área superficial individual de la cola, a_δ : Área superficial individual de la interface al agregado.

Como se mencionaba anteriormente, las micelas gigantes resultan del crecimiento de estructuras cilíndricas. Estas micelas pueden interactuar consigo mismas para formar anillos o estructuras ramificadas que llevan a la formación de canales elásticos con fascinantes propiedades reológicas.

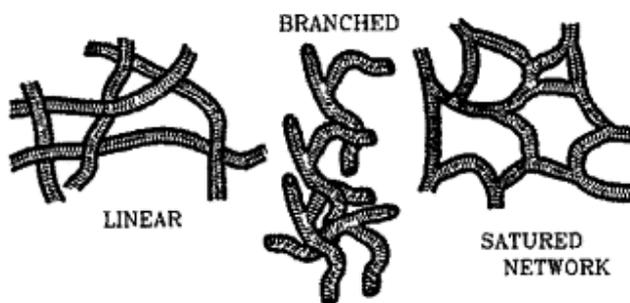


Figura 1.3 Estructura lineal, ramificada y red saturada de micelas tipo *gusano* ²⁹

Como se ve en la figura 1.4, los agregados micelares pueden formar un gran número de formas complejas incluyendo micelas esféricas y gusanos, vesículas y bicapas lipídicas. La morfología de los agregados complejos depende del tamaño de la cabeza del grupo de surfactante, la longitud y el número de colas, la carga del surfactante, la salinidad de la solución, temperatura, y las condiciones de flujo. Los surfactantes con una cabeza grande y/o una cola corta tienden a formar micelas esféricas mientras los surfactantes con cabezas pequeñas y colas largas tienden a formar micelas tipo gusano. Los que presentan dos o más colas tienden a formar bicapas.

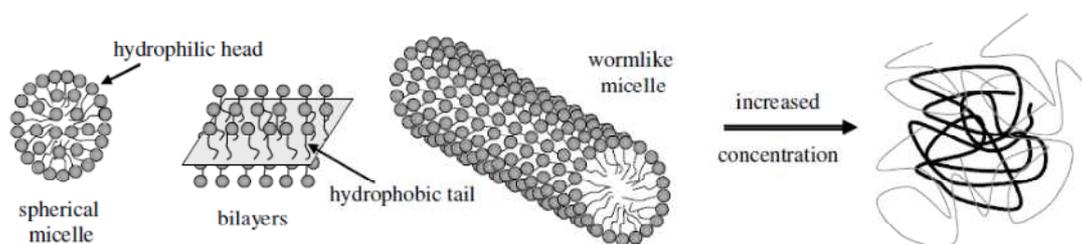
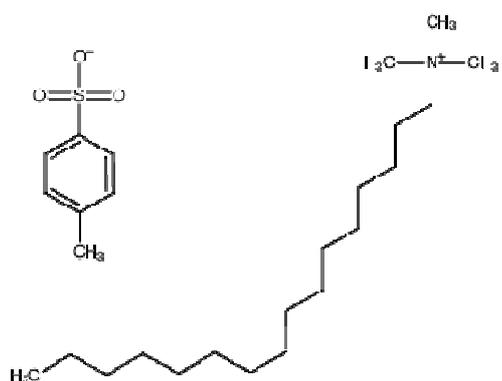


Figura 1.4 Diagrama esquemático de soluciones de surfactante mostrando varias morfologías ³⁹

1.7. Surfactante CTAT



El surfactante CTAT (cuyo significado Cetiltrimetilamonio p-toluensulfonato $C_{19}H_{42}N^+C_7H_7O_3S$) tiene un peso molecular de 455.74 g/mol, es un surfactante del tipo catiónico. Es estable bajo condiciones de almacenamiento recomendadas. Es un agente oxidante fuerte y algunos de los productos formados por su descomposición en condiciones de incendio son los óxidos de carbono, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, entre otros. Uno de los sinónimos del producto es Hexadeciltrimetilammonio p-toluenosulfonato.

Figura 1.5 Estructura del CTAT $C_{19}H_{42}N^+C_7H_7O_3S$

Se ha reportado que la concentración micelar crítica de surfactante CTAT en agua suele ser relativamente baja, e incluso a concentraciones de 3% ya se empiezan a observar las micelas tipo gusano ¹⁴.

1.7.1 Cryo-TEM

Para caracterizar líquidos, semilíquidos, geles o sistemas sólidos se requiere información directa a nivel supramolecular, esto es, imágenes, las cuáles muestren cómo las moléculas se ensamblan para formar agregados de varias formas y tamaños. La *microscopía electrónica de transmisión en temperatura criogénica (Cryo-TEM)* es una excelente herramienta para obtener imágenes que permitan ver las estructuras de interés.

El término Cryo-TEM cubre dos técnicas que involucran un rápido enfriamiento de la muestra como parte de su preparación antes de que sea examinado en el microscopio a la temperatura criogénica. Esta técnica es usada para estudiar sistemas micelares, y con ella se ha reportado evidencia suficiente para demostrar que existen micelas tipo gusano ³.

Capítulo II. Estabilidad, estados estacionarios múltiples y fenómenos caóticos ^{9,10,19,22, 31}

2.1 Ecuaciones diferenciales lineales

Se llama *ecuación diferencial lineal de orden n* a toda ecuación que se puede expresar en la forma:

$$y^{(n)} + a_1(x)y^{(n-1)} + \dots + a_{n-1}(x)y' + a_n(x)y = f(x) \quad (2.1)$$

Se admite que los coeficientes $a_i(x), i = 1, 2, \dots, n$ y el segundo miembro $f(x)$ es una función definida en un intervalo $I \in \mathbb{R}$. La ecuación 2.1 se dice *homogénea* si $f(x) = 0$ para todo $x \in I$. Si $f(x) \neq 0$ se dice *no homogénea*.

Se llama *orden* de una ecuación diferencial al orden de la mayor derivada que aparezca en ella. Se llama *grado* de una E.D. al grado de la derivada de mayor orden que aparezca en ella.

Algunas de las propiedades características de una ecuación diferencial ordinaria (EDO) son las siguientes:

- La variable dependiente y y todas sus derivadas $y', y'' \dots y^n$ son de primer grado, es decir, la potencia de cada término que contiene y es igual a 1.
- Los coeficientes de $a_1(x), a_2(x), \dots a_n(x)$ de $y', y'' \dots y^n$ dependen a lo más de la variable independiente x .

El problema de valor inicial asociado a 2.1 es:

$$y(x_0) = y_0 \quad (2.2 a)$$

$$y'(x_0) = y'_0 \quad (2.2 b)$$

.

.

$$y^{n-1}(x_0) = y_0^{n-1} \quad (2.2 c)$$

Donde $x_0 \in I$ e $y_0, y_0' \dots y_0^{n-1}$ son constantes arbitrarias.

2.1.1 Teorema de existencia y unicidad

Si las funciones $a_1(x), a_2(x), \dots a_n(x)$ y $f(x)$ son continuas en un intervalo abierto I que contiene al punto x_0 , entonces el problema de valores iniciales de 2.2 posee una única solución, para cada $(y_0, y_0' \dots y_0^{n-1}) \in R$ definida en dicho intervalo.

2.1.2 Combinación lineal

Se dice que la función g es *combinación lineal* de las funciones $g_1, g_2 \dots g_k$ en el intervalo I cuando existen k números reales $C_1, C_2 \dots C_k$ tales que

$$g(x) = C_1 g_1(x) + C_2 g_2(x) + \dots + C_k g_k(x), \forall x \in I \quad (2.3)$$

Se dice que las funciones $g_1, g_2 \dots g_k$ son *linealmente independientes* en el intervalo I cuando los únicos números reales $C_1, C_2 \dots C_k$ para los que se verifica la igualdad:

$$C_1 g_1(x) + C_2 g_2(x) + \dots + C_k g_k(x) = 0, \forall x \in I \quad (2.4)$$

Son $C_1 = C_2 = \dots = C_k = 0$. En caso contrario, se dice *linealmente dependientes*.

2.1.3 Ecuaciones diferenciales lineales homogéneas

Si las funciones $y_1, y_2, \dots y_n$ son n soluciones en el intervalo I de la ecuación lineal homogénea:

$$y^{(n)} + a_1(x)y^{(n-1)} + \dots + a_{n-1}(x)y' + a_n(x)y = 0 \quad (2.5)$$

Entonces, toda función de la forma $C_1y_1 + C_2y_2 + \dots + C_ny_n$, donde $C_1, C_2 \dots C_n \in R$ también es *solución* de la ecuación. En otras palabras, toda combinación lineal de soluciones de una ecuación lineal homogénea es también solución de la ecuación.

2.1.4 Ecuaciones diferenciales lineales no homogéneas

Considere *ecuación homogénea asociada* de la ecuación no homogénea (ecuación 2.1 donde $f(x) \neq 0$) dada la que resulta de sustituir $f(x)$ por cero (esto es, la ecuación 2.5). Para resolver una ecuación no homogénea se necesita conocer la solución de su respectiva ecuación homogénea.

Ahora, se supone que las funciones $a_1(x), a_2(x), \dots a_n(x)$ y $f(x)$ son funciones continuas en un intervalo abierto I . Si $z_p(x)$ es una solución particular de la ecuación no homogénea e $y_g(x)$ es la solución general de la ecuación no homogénea asociada, entonces todas las soluciones $y(x)$ de la ecuación no homogénea se pueden expresar en la forma:

$$y(x) = y_g(x) + z_p(x) \quad (2.6)$$

Y la expresión 2.6 constituye la solución general de la ecuación no homogénea.

2.2 Ecuaciones diferenciales no lineales

Funciones no lineales de la variable dependiente o de sus derivadas, tales como $\sin(y)$ o e^y no se pueden presentar en una ecuación lineal. A continuación se mostrarán algunos ejemplos de este tipo de ecuaciones, y por qué es que se consideran no lineales:

$$(1 - y)y' + 2y = e^x \quad (2.7 a)$$

El término $(1 - y)$ es no lineal, ya que depende de y .

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \text{sen}(y) = 0 \quad (2.7 \text{ b})$$

El término no lineal es $\text{sen}(y)$.

$$\frac{d^4y}{dx^4} + y^2 = 0 \quad (2.7 \text{ c})$$

El término no lineal es y^2 , ya que el exponente de y es diferente de 1.

Muchos fenómenos físicos, químicos, entre otros, pueden ser descritos con ecuaciones o sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales que traducen un fenómeno dinámico, es decir, un fenómeno que depende del tiempo, hasta un estado de equilibrio, que se repite de manera cíclica o que se hace algo más complicado.

2.3. Ecuaciones diferenciales autónomas

Considérese una ecuación del tipo:

$$x' = f(x) \quad (2.8)$$

Este tipo de ecuaciones se llaman autónomas, porque la función f no depende de la variable independiente t . Se puede apreciar que son ecuaciones de variables separables, aunque $f(x)$ puede ser una función bastante compleja y el proceso de integración puede ser complicado. Por otra parte, el hecho de que la ecuación sea de variables separables implica que existe una única solución de la ecuación que satisface $x(t_0) = x_0$ si $f(x_0) \neq 0$.

Para saber si una solución será creciente en un determinado momento t , basta conocer el signo de la función f en el valor $x(t)$. De esta manera, si f es positiva

en x , una solución que valga x en algún instante será creciente, sin importar cuál sea ese instante. Además, si la f vale cero en un cierto valor a entonces una solución que en t_0 vale a tendrá derivada cero en ese punto. Lo anterior se puede demostrar, y es sencillo: se define la función constante $x(t) = a$ y se verifica inmediatamente que $x(t)$ es solución de la ecuación $x' = f(x)$ con condición inicial $x(t_0) = a$. Por la unicidad de soluciones se concluye que sí es solución. Esto nos conduce a una nueva definición.

2.4 Definición de punto de equilibrio

Un punto x_0 se llama punto de equilibrio de la ecuación $x' = f(x)$ si $f(x_0) = 0$.

Por ejemplo, si se tiene un modelo poblacional, el hecho de que x_0 sea un punto de equilibrio significa que, si la población inicial es x_0 , entonces se mantendrá en este valor en un futuro. Cabe destacar qué puede suceder si en vez de valer exactamente x_0 , el valor inicial de la población sea cercano a x_0 . Podría suceder que el modelo que se está considerando sufra una pequeña alteración en cierto momento (por ejemplo, una guerra, enfermedades, inmigración), y se desea saber si después de esta perturbación la población volverá a estabilizarse en el valor de x_0 o tomará otro camino totalmente distinto. Para explicar lo anterior, se planteará otra definición.

2.5 Estabilidad de puntos de equilibrios

Un punto de equilibrio x_0 es estable si existe un entorno de x_0 tal que toda solución que en algún instante t caiga en ese entorno permanecerá dentro de él en el futuro y tenderá a x_0 cuando el tiempo t tienda a $+\infty$. En caso de que ocurra lo contrario, el punto de equilibrio se llamará inestable.

Para saber si un punto de equilibrio es estable o no, se recurrirá a lo analizado anteriormente. Si la función f es positiva en x toda solución que en un cierto valor

t sea igual a x tendrá que ser creciente en el instante t . Por lo tanto, si $f(x_0) = 0$ y $f(x)$ es positiva en un *semientorno* izquierdo de x_0 , entonces para cualquier x en ese entorno, se tiene que la solución que pasa por x crece y por lo tanto se mantendrá en el entorno y tenderá a x_0 . Si en cambio $f(x)$ es negativa en un *semientorno* izquierdo de x_0 , entonces la solución que valga x decrecerá, alejándose así de x_0 . El mismo tipo de consideraciones sirve para un entorno derecho de x_0 . Todo esto puede verse gráficamente en la figura 2.1.

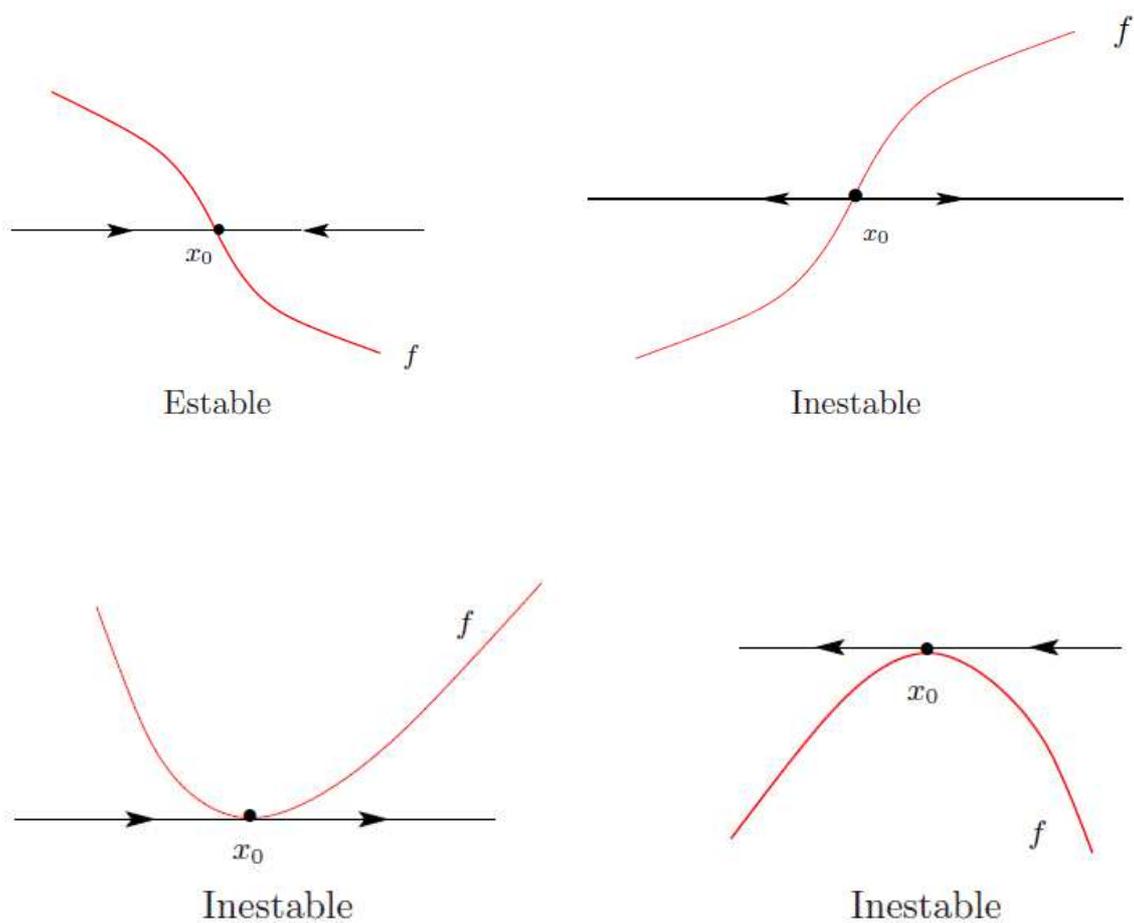


Figura 2.1 Puntos fijos estables e inestables ³⁰

Se tienen las siguientes afirmaciones y criterios de estabilidad:

- *Proposición 1. Criterio de estabilidad.* Un punto de equilibrio x_0 es estable si $f(x)$ es positiva en un semi-entorno izquierdo de x_0 y negativo en uno derecho.
- *Proposición 2. Criterio de inestabilidad.* Un punto de equilibrio x_0 es inestable si $f(x)$ es negativa en un semi-entorno izquierdo de x_0 y positivo en uno derecho.

Si f es una función derivable, la condición de la proposición 1 es verificada siempre que $f'(x_0) < 0$, y entonces se tiene los siguientes corolarios:

- *Corolario 1.* Un punto de equilibrio x_0 es estable si $f'(x_0) < 0$
- *Corolario 2.* Un punto de equilibrio x_0 es inestable si $f'(x_0) > 0$

Resumiendo:



Punto de equilibrio estable o *atractor*. Todo movimiento alrededor de este punto tendrá la tendencia de acercarse (atracción) al mismo.



Punto de equilibrio inestable o *fuelle*. Si uno se aleja un poco del punto inestable, tendrá la tendencia de alejarse aún más del mismo punto. Es decir, todas las trayectorias se alejan de una fuente.

2.6. Ejemplos de puntos de equilibrio

A continuación se aplicarán los criterios y el conocimiento antes vistos aplicados a una función determinada.

Ejemplo. Encontrar los puntos de equilibrio de:

$$x' = x^2 - 1 \quad (2.9)$$

Un punto de equilibrio satisface $x' = 0$. De esta manera $x^2 - 1 = 0$. Se puede deducir que hay dos puntos de equilibrio, y pueden ser encontrados resolviendo la ecuación cuadrática:

$$x_{eq1} = 1 \quad (2.10 a)$$

$$x_{eq2} = -1 \quad (2.10 b)$$

Ahora, se determinará la estabilidad de ambos puntos con los corolarios 1 y 2. Se obtendrá la derivada de $f(x)$.

$$f'(x) = 2x \quad (2.11)$$

La ecuación 2.11 tiene que ser evaluada en los puntos de equilibrio.

$$f'(x_{eq1}) = 2(1) = 2 > 0 \quad (2.12 a)$$

$$f'(x_{eq2}) = 2(-1) = -2 < 0 \quad (2.12 b)$$

De acuerdo a 2.12 a y 2.12 b, $x_{eq1} = 1$ es un punto inestable, y $x_{eq2} = -1$ es un punto estable. A continuación se graficará $f(x)$ en función de x , que comúnmente se conoce como retrato de fase.

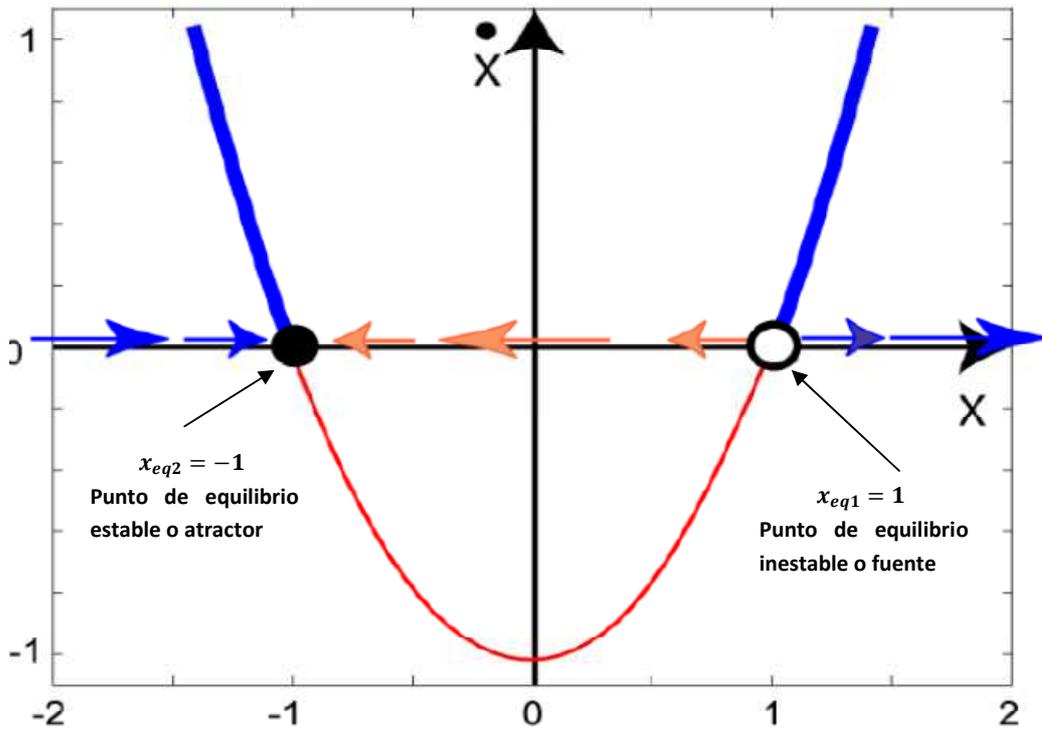
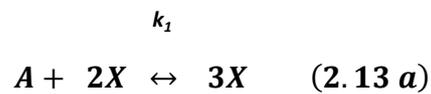


Figura 2.2 Retrato de fase. x' en función de x ³¹

2.7 Estados estacionarios múltiples. Modelo autocatalítico simple

En esta sección se estudiarán los estados estacionarios múltiples. Para ello, se utilizará como base el modelo de reacciones químicas autocatalíticas simples. Una reacción de este tipo es aquella en la que uno de los productos *cataliza* (o promueve) la transformación de los reactivos. Considérese el siguiente esquema de reacción no lineal:



La reacción global es:



Y describe la conversión del reactivo inicial A en B a través del intermediario X , y en adición, puede catalizar su propia producción. El sistema está abierto a la interacción con infinitas reservas de reactivo A y B . De esta manera, las concentraciones de A y B pueden considerarse constantes en el sistema. Ahora, se definirá la ecuación de rapidez de la reacción para el intermediario:

$$\frac{dX}{dt} = -k_2X^3 + k_1AX^2 - k_3X + k_4B \quad (2.15)$$

Donde los signos negativos indican el consumo de X , y los signos positivos indican la producción de X . La ecuación 2.15 admite una solución en el equilibrio, y dicha solución ocurre cuando la rapidez de reacción en un sentido es igual a la de rapidez de reacción pero en sentido inverso. Esto es:

$$k_1AX_{eq}^2 = k_2X_{eq}^3 \quad (2.16 a)$$

$$k_3X_{eq}^2 = k_4B \quad (2.16 b)$$

Como las k_i son constantes a una determinada temperatura y son características del mecanismo, se pueden interpretar las ecuaciones de 2.16 como:

$$R_{eq} = \left(\frac{A}{B}\right)_{eq} = \frac{k_4k_2}{k_1k_3} \quad (2.17)$$

Cuando $R \neq R_{eq}$, el sistema opera bajo condiciones de no equilibrio. Las soluciones en estado estacionario pueden obtenerse bajo la condición de que

$\frac{dX}{dt} = 0$. Por lo tanto:

$$0 = -k_2X^3 + k_1AX^2 - k_3X + k_4B \quad (2.18)$$

Dividiendo toda la ecuación entre $-k_2$:

$$X_0^3 - aX_0^2 + kX_0 - b = 0 \quad (2.19)$$

Donde X_0 son las soluciones en estado estacionario y los parámetros de la ecuación son:

$$a = \frac{k_1}{k_2} A \quad (2.20 \ a)$$

$$b = \frac{k_4}{k_2} B \quad (2.20 \ b)$$

$$k = \frac{k_3}{k_2} \quad (2.20 \ c)$$

Se puede apreciar que pueden existir tres valores en estado estacionario que satisfacen la ecuación cúbica. A esto se le conoce como *estados estacionarios múltiples*. Más adelante se verá bajo qué condiciones puede ocurrir esto.

Del álgebra elemental, la naturaleza de las raíces de la ecuación cúbica depende del signo de la expresión $q^3 + r^2$, donde:

$$q = -\frac{1}{9}a^2 + \frac{1}{3}k \quad (2.21 \ a)$$

$$r = \frac{1}{27}a^3 - \frac{1}{6}ak + \frac{1}{2}b \quad (2.21 \ b)$$

Si $q^3 + r^2 > 0$, entonces la ecuación admite una raíz real y un par de raíces complejas conjugadas. Si $q^3 + r^2 < 0$, la ecuación admite tres raíces reales. Esos dos regímenes son separados en el espacio de los parámetros q, r, a, b y k por la curva:

$$q^3 + r^2 = 0 \quad (2.22)$$

La condición anterior arroja también tres raíces reales, pero dos de ellas son idénticas. La ecuación 2.22 puede expresarse en términos de a y b :

$$b^2 + 2\left(\frac{2}{27}a^3 - \frac{1}{3}ak\right)b + \frac{4}{27}k^3 - \frac{1}{27}a^2k^2 = 0 \quad (2.23)$$

Se puede ver que la ecuación 2.23 es una ecuación cuadrática para el parámetro b . De esta manera, dicha ecuación puede arrojar dos valores para b . Si b_1 y b_2 son las raíces de la ecuación y $b_1 < b_2$, entonces la existencia de tres raíces reales requiere:

$$b_1 < b < b_2 \quad (2.24)$$

La condición de equilibrio de la ecuación 2.17 también puede expresarse en términos de a y b :

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{eq} = k \quad (2.25)$$

Se ha demostrado que la condición 2.25 no puede ser cumplida si se satisface 2.24. Esto nos indica que los *estados estacionarios múltiples* sólo pueden surgir fuera del equilibrio termodinámico.

Se puede ver que los parámetros a y b pueden cambiar, ya que dependen de las concentraciones de A y B . Para cada pareja de a y b físicamente posible (esto es, $a > 0$ y $b > 0$) se pueden calcular los respectivos valores de b_1 y b_2 . Si se grafican los valores de b en función de a , se tiene un *diagrama de estabilidad lineal*. Un ejemplo de este tipo de diagrama es el que se muestra en la figura 2.3 y en la que aparece la relación de 2.23.

Por debajo del valor de a_{min} únicamente existe una única raíz real. Si el parámetro b está entre las curvas de b_1 y b_2 se puede asegurar que existirán tres estados estacionarios.

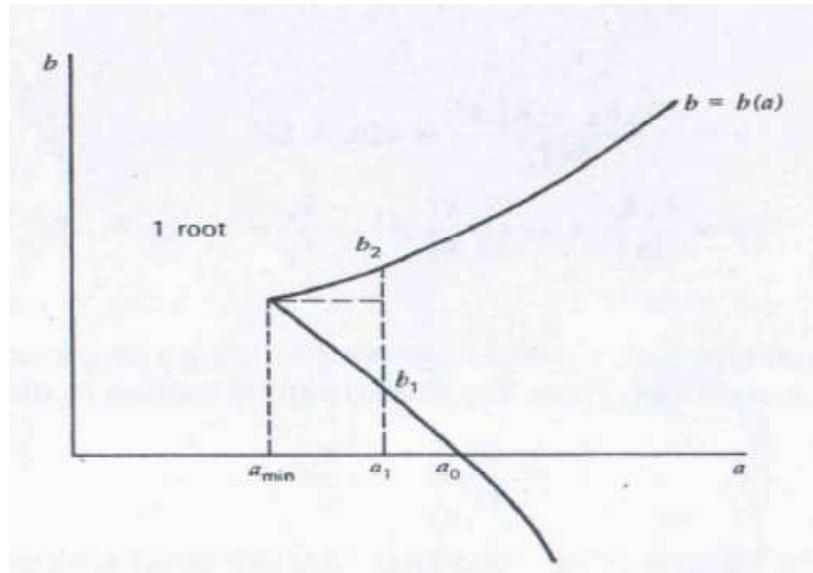


Figura 2.3 Diagrama de estabilidad lineal para el modelo 2.13 en el espacio de los parámetros a y b ⁹

2.8 Teoría de catástrofes

La teoría de las catástrofes es una teoría matemática que explica cómo pequeños cambios incrementales en el valor de una variable en un sistema natural pueden provocar grandes cambios repentinos en el estado general de un sistema. Dicha teoría se dedica al estudio de sistemas dinámicos. Más precisamente, se trata de estudiar cualitativamente las soluciones de las ecuaciones, según el número de parámetros que éstas contienen. El término *catástrofe* designa el lugar donde una función cambia bruscamente de forma o configuración. Algunos ejemplos de cambios imprevistos causados por pequeñas alteraciones de los parámetros de un sistema son las transiciones de fase.

Cuando un sistema está en reposo, sin sufrir cambios, el mismo sistema tiende a ocupar un estado estable. Si ese sistema es sometido a fuerzas que promueven cambios, inicialmente trata de *absorber* esas fuerzas y a permanecer en ese estado estable, pero si las fuerzas son tan fuertes que no se pueden absorber,

entonces ocurrirá un cambio catastrófico y se establece un nuevo estado. Existen siete catástrofes naturales, que son los modelos más simples de que se produzca una transición discontinúa. Sus denominaciones, con explícitas referencias a formas, son: en pliegue, en cúspide, cola de milano, mariposa, umbílica hiperbólica, umbílica elíptica y umbílica parabólica.²⁵

No es objetivo del presente trabajo estudiar a fondo la teoría de las catástrofes. Únicamente se menciona porque algunos de sus fundamentos serán utilizados en el presente trabajo, especialmente la catástrofe en cúspide, cuya ecuación es representada de la siguiente forma:

$$y = x^4 + ax^2 + bx \quad (2.26)$$

Donde a y b son los parámetros del sistema. Ahora, se revisará de nuevo el modelo autocatalítico. Se redefinirá la variable X de la ecuación 2.15 para poder eliminar el término cuadrático del lado derecho de la ecuación. La nueva variable será:

$$Z = X - \frac{1}{3} \frac{k_1}{k_2} A \quad (2.27)$$

Se obtendrá una ecuación como la 2.15 para la nueva variable Z :

$$-\frac{dZ}{d\tau} = Z^3 + uZ + v \quad (2.28)$$

Donde:

$$u = \frac{3k_3k_2 - k_1^2A^2}{3k_2^2} = u(a, b, k) \quad (2.29 a)$$

$$v = \frac{k_3k_1}{3k_2^2}A - \frac{2}{27} \frac{k_1^3}{k_2^3}A^3 - \frac{k_4}{k_2}B = u(a, b, k) \quad (2.29 b)$$

$$\tau = k_2t \quad (2.29 c)$$

2.8.1 Potencial

Existe otra manera de analizar la estabilidad de un sistema como $x' = f(x)$ en base a la idea de *energía potencial*, imaginando que se está tratando a una partícula imaginaria. Se definirá el potencial $V(x)$ como:

$$f(x) = -\frac{dV}{dx} \quad (2.30)$$

Es decir, a partir de la función f se deriva de un potencial $V(x)$. El signo negativo de $V(x)$ es para seguir la convención estándar en física. La variable x se puede ver como una función del tiempo t y así se puede calcular la derivada temporal de $V(x(t))$:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (2.31)$$

Como se tiene $x' = f(x) = -dV/dx$ se tiene $dx/dt = -dV/dx$. Entonces:

$$\frac{dV}{dt} = -\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 \leq 0 \quad \forall x \quad (2.32)$$

Con esta ecuación se pueden deducir varias cosas. El potencial decrece a medida que transcurre t , y por tanto decrece a lo largo de las trayectorias, entonces siempre habrá tendencia hacia los potenciales más pequeños. Si la partícula está en un punto de equilibrio (donde $x' = f(x) = -dV/dx = 0$), entonces $dV/dx = 0$, con lo cual el potencial $V(x)$ permanecerá constante. De esta manera:

- Un punto local mínimo de $V(x)$ corresponde a un punto estable.
- Un punto local máximo de $V(x)$ corresponde a un punto inestable.

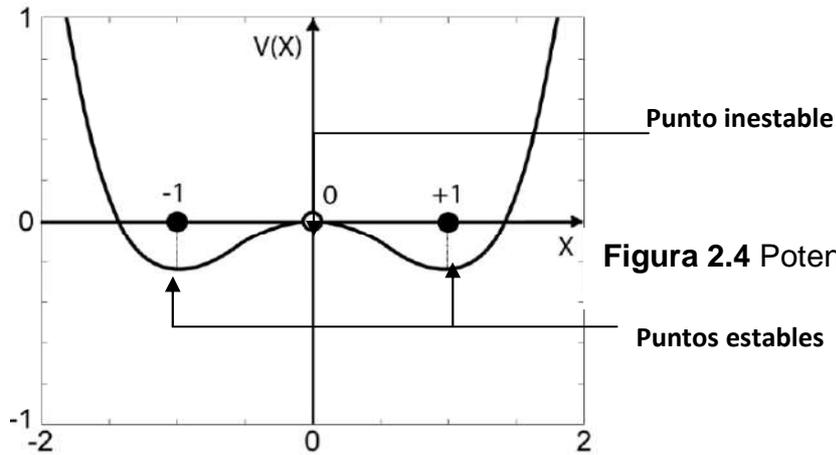


Figura 2.4 Potencial de una función ³¹

Retomando el tema, el siguiente paso a realizar es que el sistema de reacción autocatalítica en la que participa una sola variable siempre deriva de un potencial. La ecuación 2.28 puede ser escrita de la forma:

$$\frac{dZ}{d\tau} = \frac{dV}{dZ} \quad (2.33)$$

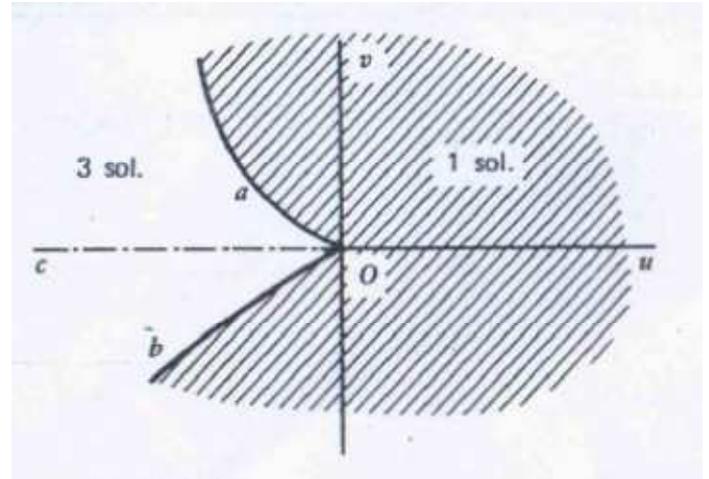
Donde V es la integral del lado derecho de la ecuación 2.28:

$$V = \frac{z^4}{4} + u \frac{z^2}{2} + vZ \quad (2.34)$$

Los parámetros u y v ahora se utilizarán en lugar de los parámetros a y b (siempre y cuando se utilice el modelo con el cambio de variable). La ecuación cúbica de 2.28 en estado estacionario, también puede presentar tres valores. El potencial 2.34 en la zona de tres raíces reales presenta dos mínimos y un máximo, mientras que en la zona de una raíz real únicamente hay un mínimo de potencial. La condición que separa ambos regímenes es la siguiente (similar a 2.22):

$$4u^3 + 27v^2 = 0 \quad (2.35)$$

Figura 2.5 Diagrama de estabilidad de un sistema descrito por una ecuación cúbica que involucra dos parámetros ⁹



Esta ecuación define una parábola semi-cúbica representada en la figura 2.5. A partir del punto O surgen dos nuevos estados estacionarios, limitados por las curvas a y b (no confundir con los parámetros a y b). Los dos mínimos de V generalmente tienen diferentes alturas, excepto a lo largo de la serie de puntos definidos por la curva c . Se dice entonces $V(Z_{01}) = V(Z_{03})$, siendo Z_{02} el valor de Z en el potencial máximo. Esta curva, que surge de la cúspide O , corresponde a lo que es llamado en teoría de catástrofe como *conflicto*, en el sentido de que Z_{01} y Z_{03} son atractores igualmente dominantes. También se puede ver el comportamiento de Z en función de los parámetros u y v en una gráfica en 3 dimensiones (gráfica 2.6). El área sombreada es la zona de múltiples estados estacionarios.

A los parámetros que hacen que las condiciones 2.35 y 2.22 se cumplan, se les conocerá como *puntos de bifurcación*, aquellos puntos en los que cambia la estabilidad del sistema, o en los que cambia completamente el comportamiento.

Capítulo III. Fundamentos de reología^{3,4,5,6,7,8}

3.1 Conceptos básicos

Un *fluido* es aquella sustancia que es incapaz de resistir fuerzas o esfuerzos de corte, sin deformarse, por pequeño que sea este esfuerzo.

El estudio de la deformación y las características de flujo de las sustancias se denominan *Reología*. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

Algunas Aplicaciones del Estudio de la Reología son:

- Control de calidad de los alimentos: este control se realiza en la propia línea de producción. Es determinante para la aceptación de productos como cereales, quesos, yogures, dulces, chocolates, cremas, entre otros.
- Estudio de la textura y análisis sensorial de productos alimenticios, así como: dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor.
- Producción de pegamentos: el estudio de su plasticidad, de la forma de fluir dentro del recipiente que lo contiene.
- Producción de pinturas: una pintura debe ser esparcida de forma fácil pero sin que escurra.
- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal: la duración de una laca sobre el pelo, la distribución de la pasta de dientes por toda la boca, la forma de cómo se esparce una crema, entre otras.
- Producción de medicamentos: se estudia su estabilidad química, su tiempo de caducidad y su facilidad de extrusión, entre otras.
- Caracterización de elastómeros y de polímeros tipo PVC.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
Caracterización de gasolinas y otros tipos de hidrocarburos.

- Caracterización de metales (en situaciones de elevada temperatura) y de cristales líquidos.
- Control de sustancias que sean transportadas a lo largo de un recipiente cilíndrico
- Estudio del magma en vulcanología.

3.1.1 Esfuerzo cortante

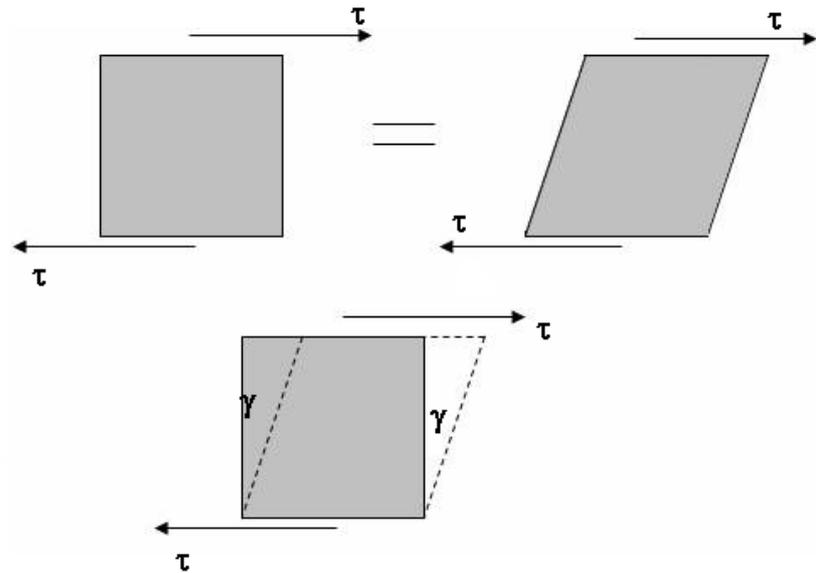
Las fuerzas aplicadas a un elemento estructural pueden inducir un efecto de deslizamiento de una parte del mismo con respecto a otra. En este caso, sobre el área de deslizamiento se produce un esfuerzo cortante σ . Dicho esfuerzo puede calcularse de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Donde F corresponde a la fuerza y A el área que es sometida a esfuerzo cortante. Existen dos tipos de fuerza, las *externas o de volumen*, que son aquellas que actúan sobre el elemento material de manera global, con una magnitud proporcional a la cantidad de masa, y entre las cuales se encuentran las fuerzas gravitacionales y las magnéticas. Por otro lado, se encuentran las fuerzas *internas o de superficie o contacto*, que son proporcionales a la cantidad de superficie del elemento material, como por ejemplo, la presión.

Las deformaciones debidas a los esfuerzos cortantes, no son ni alargamientos ni acortamientos, sino deformaciones angulares γ , como se muestra en la figura siguiente:

Figura 3.1 Deformación debida a los esfuerzos cortantes.



Al igual que en el esfuerzo cortante, hay dos tipos de deformaciones, en las que se puede encontrar las de tipo *volumétrico*, en las que únicamente cambia el volumen, pero no la forma. Por otro lado, se encuentran las *angulares*, en las que hay un cambio de forma, pero no de volumen. También puede establecerse la ley de Hooke para corte de manera similar a como se hace en el caso de los esfuerzos normales, de tal forma que el esfuerzo cortante (σ), será función de la deformación angular (γ) y del módulo de cortante del material (G):

$$\sigma = G\gamma \quad (3.2)$$

3.1.2 Fluidos Newtonianos

Son aquellos fluidos que cumplen la *ley de viscosidad de Newton*. Para un sistema de coordenadas rectangulares:

$$\sigma_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy} \quad \mu \neq \mu \left(\frac{dv_x}{dy} \right) \quad (3.3)$$

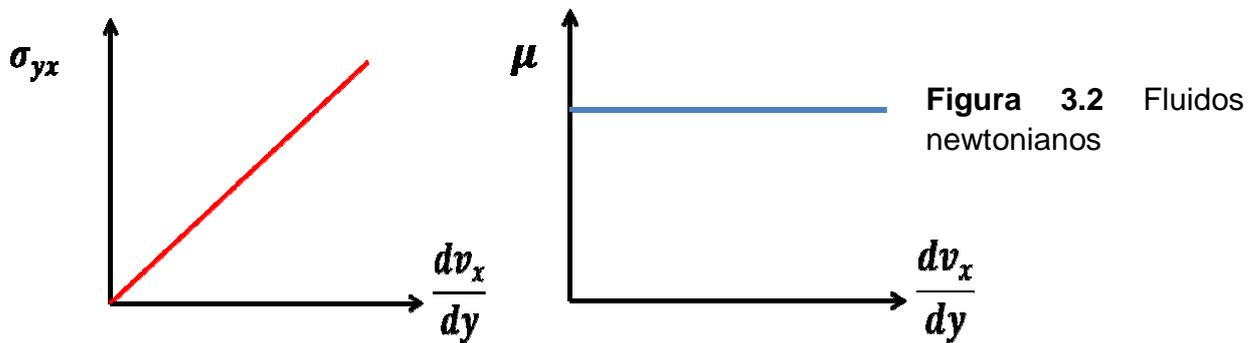


Figura 3.2 Fluidos newtonianos

Como se puede ver en la figura 3.2, en un fluido newtoniano, el esfuerzo cortante es directamente proporcional a la rapidez de deformación y la pendiente de dicha recta es la viscosidad. La viscosidad μ sólo es función de la temperatura (aunque también pueden depender de la presión). La magnitud de la rapidez de deformación $\left(\frac{dv_x}{dy}\right)$ no tiene ningún efecto sobre la magnitud de la viscosidad (como se puede apreciar en la figura 3.2). Los fluidos como el agua, el aceite, la gasolina, el alcohol, el keroseno, benceno y la glicerina, se les clasifica como newtonianos.

3.1.3 Fluidos no newtonianos

Son aquellos que no cumplen con la *ley de la viscosidad de Newton*:

$$\sigma_{yx} \neq \mu \frac{dv_x}{dy} \quad \sigma_{yx} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (3.4)$$

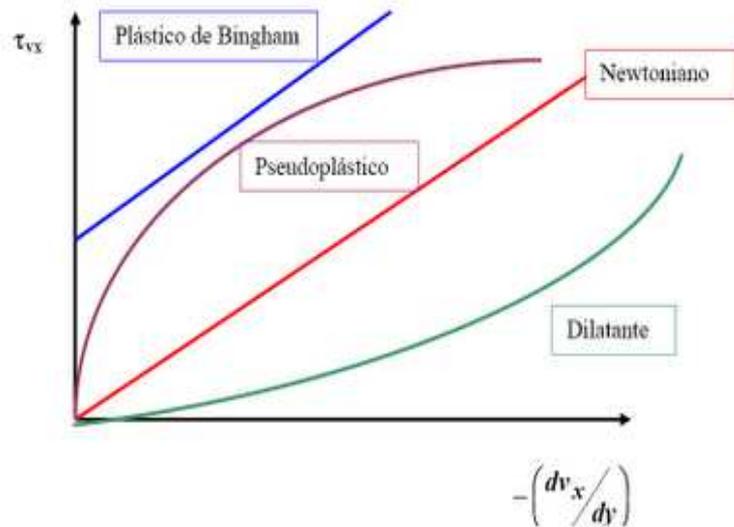
Donde η se conoce como la *viscosidad aparente*, que puede estar en función de la *rapidez de deformación*:

$$\eta = \eta\left(\frac{dv_x}{dy}\right) \quad \text{Si } \eta \neq \eta\left(\frac{dv_x}{dy}\right), \quad \eta = \mu \quad (3.5)$$

Es importante clasificar los fluidos no newtonianos en *independientes del tiempo* o *dependientes del tiempo*. Como su nombre lo dice, los fluidos independientes tienen una viscosidad que no varía con el tiempo, aunque se le esté aplicando

algún esfuerzo cortante. Sin embargo, la viscosidad de los fluidos dependientes del tiempo cambia si varía el σ_{xy} .

Figura 3.3 Esfuerzo Cortante en función de la Rapidez de Deformación para *diversos tipos de fluidos*^{4,32}



Algunos Fluidos Independientes del Tiempo son:

- Modelos de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación para diversos tipos de fluidos
 - Modelo de Bingham

$$\sigma_{yx} = -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} \pm \sigma_0 \quad (3.6)$$

Los fluidos de Bingham requieren la aplicación de un nivel significativo de esfuerzo antes de que comiencen a *fluir*, como se puede ver en el diagrama reológico anterior. Una vez que empieza a *fluir*, la pendiente de la curva es lineal, en esencia, lo que indica que tiene una *viscosidad aparente constante*.

- Modelo de Ostwald-de Waele o Ley de Potencia

$$\sigma_{yx} = -m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy} \quad (3.7)$$

Los valores de m y n se determinan experimentalmente. Si $n > 1$, comportamiento *Dilatante*, si $n < 1$, comportamiento *pseudoplástico*.

- *Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo*

Existen otras formas de comportamiento no newtoniano. Por ejemplo, los fluidos que presentan una disminución limitada de η con el tiempo, al aplicar repentinamente un esfuerzo cortante σ_{yx} se denominan *tixotrópicos*, recibiendo el nombre de reopécticos los que dan lugar a un aumento de η con el tiempo en esas condiciones.

En cambio, existen otro tipo de fluidos con un comportamiento, que son aquellos que se conocen como *viscoelásticos*, y se caracterizan por poseer simultáneamente propiedades elásticas y viscosas. En el caso más simple, la viscosidad se comporta de acuerdo a la ley de Newton y en lo referente a su elasticidad sigue la ley de Hooke.

3.1.4 Tensor de esfuerzos

El tensor de esfuerzos describe la distribución de los esfuerzos en todas las direcciones del espacio en cualquier parte del elemento material. El tensor está constituido por nueve elementos, que son presentados en la figura 3.4 (la figura 3.4 puede cambiar de acuerdo a la convención de signos que se esté utilizando). La notación T_{xy} indica como se aplica el esfuerzo. Para ese caso, la dirección de la fuerza es en y y dicha fuerza es aplicada a una superficie cuya normal apunta en x . Los esfuerzos con subíndices iguales se conocen como *esfuerzos normales* o *perpendiculares*.

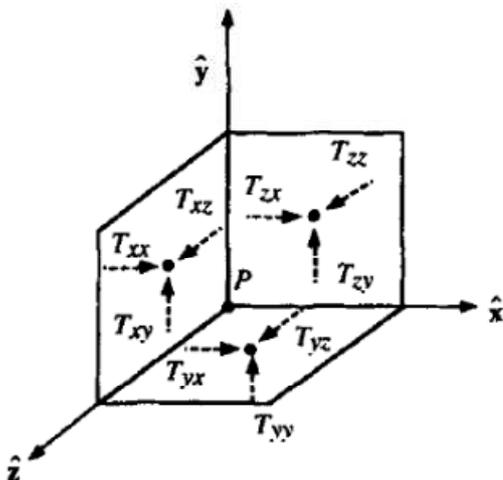


Figura 3.4 Componentes del esfuerzo que actúan sobre planos ¹¹

El tensor de esfuerzos tiene una representación matricial de acuerdo a 3.8 (tensor de segundo orden):

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

El tensor de esfuerzos que describe el comportamiento de un fluido newtoniano es el siguiente:

$$\underline{\underline{T}} = -p \underline{\underline{I}} + \lambda \nabla \cdot \underline{\underline{V}} + 2\mu \underline{\underline{D}} \quad (3.9)$$

Donde $\underline{\underline{I}}$ es la *matriz identidad*, p es la presión, $\underline{\underline{V}}$ es el vector de velocidades, $\underline{\underline{D}}$ es la parte simétrica del gradiente de velocidades, λ es el segundo coeficiente viscoso y μ es la viscosidad dinámica. La ecuación constitutiva 3.9 considera la presión ejercida por el fluido (esfuerzo hidrostático), los elementos que consideran la expansión y compresión del fluido, así como el tensor de rapidez de deformaciones. Con la información que proporciona 3.9, se puede conocer cuál es el estado del esfuerzo en cada punto para un fluido newtoniano.

3.2 Viscoelasticidad lineal y no lineal

Cuando materiales como la seda, la goma de caucho, las resinas, entre otros materiales fueron sometidas a una fuerza, ocurre una deformación instantánea (como se esperaría que ocurriera para un sólido de Hooke), seguida de una deformación continua. Cuando la carga es removida, parte de la deformación se recupera instantáneamente, pero el resto se recupera con el tiempo. Estas propiedades son características de un comportamiento viscoelástico.

La figura 3.5 servirá para una mejor explicación. Si un líquido newtoniano es sujeto a un aumento en deformación, el esfuerzo se *relaja* instantáneamente a cero tan pronto como la deformación llegué a ser constante (3.5 c). Un sólido elástico no mostrará relajación, ya que almacena la energía por dicha deformación (3.5 b). En

cambio, un sólido o líquido viscoelástico muestra relajación de esfuerzos sobre un tiempo determinado (3.5 d). En un líquido viscoelástico el esfuerzo se relaja a cero, mientras un sólido de este tipo se aproxima asintóticamente a un esfuerzo de equilibrio τ_e .

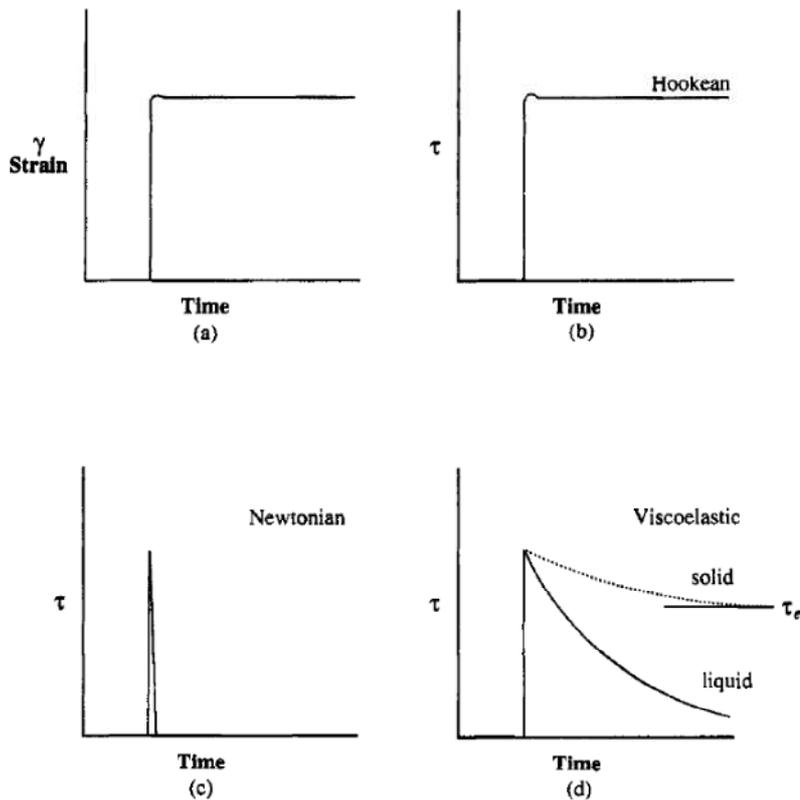


Figura 3.5 Comportamiento del esfuerzo en función del tiempo aplicando una deformación constante para un líquido viscoso, un sólido de Hooke y una sustancia viscoelástica ¹¹

Una prueba similar se realiza, pero ahora se aplica por determinado tiempo un esfuerzo (figura 3.6). Si se ejerce un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor original (3.6 a). Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado a un fluido viscoso (3.6 c) éste se deforma, pero no recupera nada de lo que se deforma. Un comportamiento intermedio es el viscoelástico (3.6 b), en la que la deformación del cuerpo sobre el

que se aplica el esfuerzo tiende a regresar a su valor original, pero nunca llega dicho valor (disminución exponencial de la deformación).

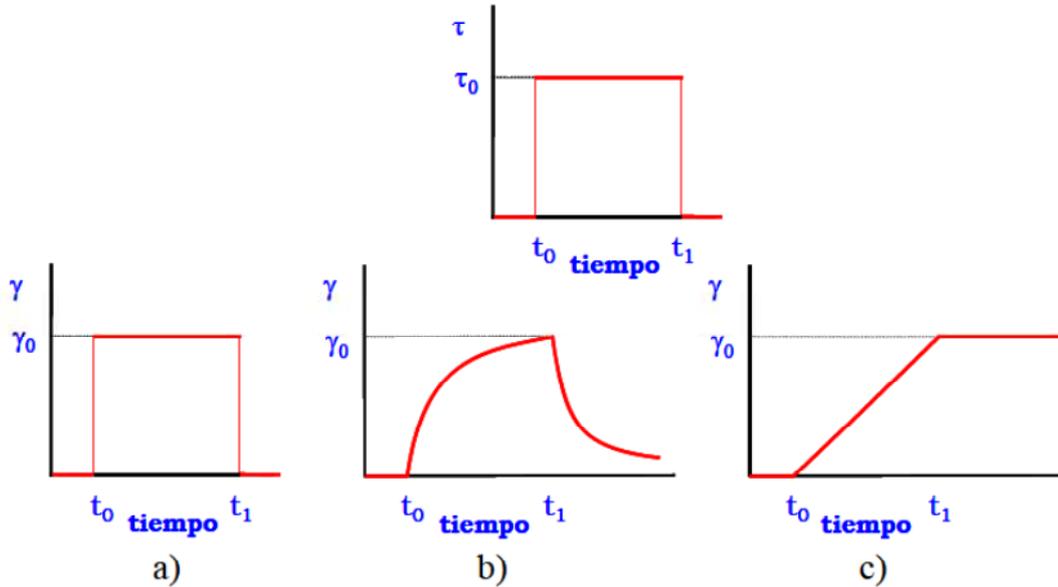


Figura 3.6 Comportamiento de γ en función del tiempo aplicando un esfuerzo constante para un sólido de Hooke, una sustancia viscoelástica y un líquido viscoso ³³

Se definirá el módulo de relajación con la siguiente ecuación:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (3.10)$$

Si se aplica una prueba como la vista en la figura 3.5, y se calcula el módulo de relajación, se tiene la gráfica 3.7. Nótese que a tiempos cortos el módulo de relajación se aproxima a un valor constante conocido como módulo de meseta (G_E). Esta dependencia lineal de la relajación de esfuerzos sobre la deformación se conoce como *viscoelasticidad lineal*.

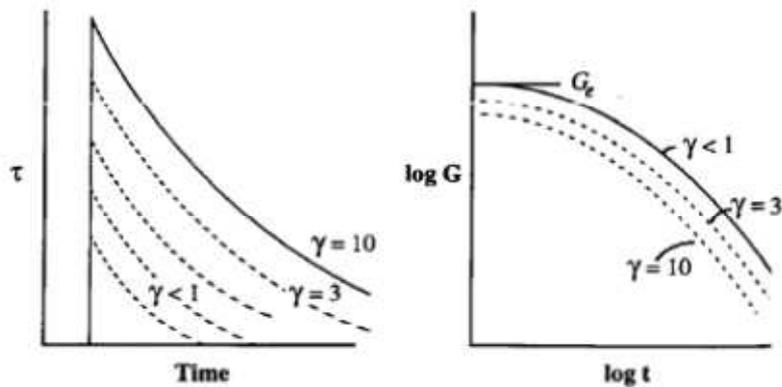


Figura 3.7 Relajación de esfuerzos y comportamiento del módulo de relajación ¹¹

Para deformaciones mayores (por ejemplo, $\gamma > \gamma_c$, $\gamma_c \approx 0.5$ ¹¹) el módulo de relajación (3.10) deja de ser independiente de la deformación. A esta nueva dependencia se le conoce como *viscoelasticidad no lineal*. A tiempos cortos los módulos de relajación se aproximan a un valor constante conocido como la meseta del módulo G_E . Los valores de módulo de relajación dependientes de la deformación se convierten en otro módulo, que es no lineal:

$$G(t, \gamma) = \frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma} \quad \text{para } \gamma > 1 \quad (3.11)$$

También se puede definir la viscoelasticidad lineal para un material particular como la región de esfuerzo donde la deformación varía linealmente con el esfuerzo. En otras palabras, este concepto hace referencia a la zona donde las propiedades reológicas son independientes de la magnitud de esfuerzo aplicado y la relación entre esfuerzo-deformación y tiempo puedan ser descritas mediante ecuaciones constitutivas lineales.

3.3 Modelo de Maxwell

Debido a que el comportamiento reológico de materiales viscoelásticos es difícil de visualizar, a menudo se suelen emplear modelos mecánicos para su representación. En esos modelos se suele representar comportamiento de un fluido de Newton como un pistón trabajando en un cilindro, mientras que un comportamiento elástico, como el de un sólido de Hooke, se representa como el de un muelle. El pistón (figura 3.8 a) representa la disipación de energía en forma de calor, mientras que el muelle representa la energía almacenada en el cuerpo (3.8 b). Con el pistón el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada, al contrario de lo que ocurre en el muelle, en el cual el módulo es la constante de proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo.

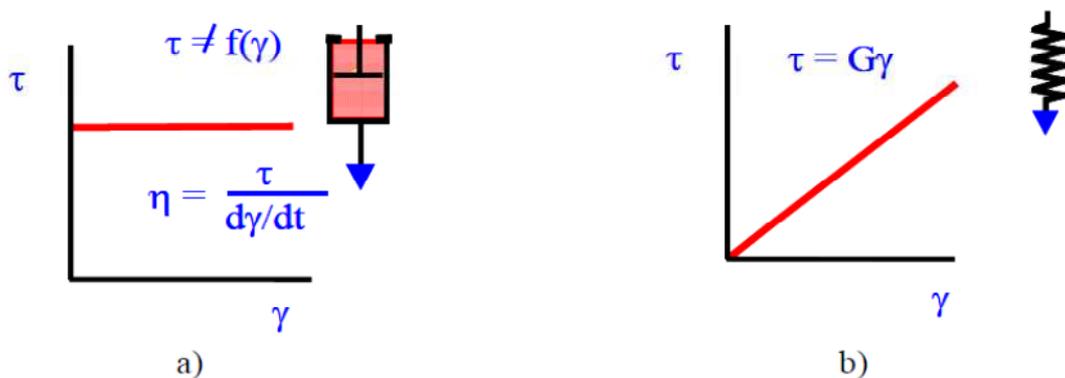


Figura 3.8 Representación del a) comportamiento viscoso como un pistón y b) comportamiento elástico como un muelle ¹¹

El comportamiento de muchos materiales viscoelásticos puede ser representado adecuadamente mediante una combinación de dichos muelles y pistones. Aunque se puede encontrar un gran número de posibilidades de combinaciones entre dichas representaciones en la literatura, prácticamente la mayoría se basan en el *modelo de Maxwell*. Dicho modelo describe a las sustancias viscoelásticas como una combinación en serie de un muelle y un pistón. ¹¹

Considérese un comportamiento elástico y uno viscoso que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_1 = G\gamma_1 \quad \text{Elástico} \quad (3.12)$$

$$\sigma_2 = \mu \frac{d\gamma_2}{dt} \quad \text{Viscoso} \quad (3.13)$$

Donde γ_1 es la deformación por la parte elástica, y γ_2 la deformación por la parte viscosa. Si se despeja la rapidez de deformación de 3.13, y se obtiene la derivada del esfuerzo con respecto al tiempo en 3.12, se obtiene:

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma_1}{dt} \quad (3.14)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{\mu} \sigma_2 \quad (3.15)$$

Una de las premisas del modelo de Maxwell, es que considera al sistema como si el muelle y el pistón se encuentren conectados en *serie*. De esta manera, se pueden sumar las deformaciones:

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma \quad (3.16)$$

Derivando con respecto al tiempo 3.16, se tiene:

$$\frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.17)$$

Considerando igualdad de tensiones $\sigma_1 = \sigma_2$, se obtiene:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\mu} \sigma \quad (3.18)$$

La ecuación 3.18 representa el modelo de Maxwell. Cabe destacar que existen algunos errores en dicha ecuación, que serán presentados a continuación. Se quiere comprobar si 3.18 predice el comportamiento a relajación. En este tipo de prueba, la deformación es constante, por lo tanto:

$$\gamma = k = cte, \quad \therefore \frac{d\gamma}{dt} = 0$$

De esta manera, 3.18 se convierte en:

$$0 = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\mu} \sigma \quad (3.19)$$

Resolviendo la ecuación diferencial:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{G}{\mu}t\right)} \quad (3.20)$$

Como se puede apreciar, en la ecuación 3.20, el esfuerzo decrece conforme aumenta el tiempo, tal y como se observó en la figura 3.5 d. El término $(G/\mu)^{-1}$ es un tiempo característico, y se llamará *tiempo de relajación*, que es el tiempo que necesita una sustancia para reorganizar su estructura y alcanzar un nuevo estado de equilibrio, tras haber sido perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo. Pero en cambio, si se pretende predecir el comportamiento a fluencia (prueba de esfuerzo constante), no arroja el mismo resultado. Considérese que se aplica un esfuerzo constante:

$$\sigma = k = cte, \quad \therefore \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

De esta manera, 3.18 se reduce a:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\mu} \sigma \quad (3.21)$$

Resolviendo la ecuación, queda lo siguiente:

$$\gamma = \frac{1}{\mu} \sigma_0 t + \frac{\sigma_0}{G} \quad (3.22)$$

La ecuación 3.22 es una línea recta con pendiente σ_0/μ y con ordenada al origen σ_0/G . El problema con este modelo es que no reproduce lo visto en la figura 3.6 b, ya que no hay recuperación de la deformación original. Existe otro modelo, conocido como modelo de Kelvin-Voigt, el cual, a diferencia del de Maxwell, considera que el pistón y el muelle están conectados en *paralelo*, por lo que ahora se considera adición de tensiones e igualdad de deformaciones. El modelo de Kelvin predice y describe el comportamiento a fluencia, pero no reproduce el mismo resultado con la relajación de esfuerzos.

Un modelo más general, es el modelo de Maxwell modificado, descrito por la siguiente ecuación:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \lambda_0 \frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial t} = 2\eta_0 \underline{\underline{D}} \quad (3.23)$$

Donde $\underline{\underline{\sigma}}$ es el tensor de esfuerzos, λ_0 es un tiempo de relajación del sistema, $\frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial t}$ es una derivada temporal del tensor de esfuerzos, η_0 es la viscosidad a bajos valores de rapidez de deformación, y $\underline{\underline{D}}$ es la parte simétrica del gradiente de velocidades. El comportamiento viscoelástico lineal se describe adecuadamente mediante ecuaciones diferenciales de coeficientes constantes, en las que la relación entre el esfuerzo y la deformación son temporalmente dependientes

3.4 Reología de soluciones micelares

La reología y la dinámica de soluciones micelares han sido de especial atracción porque pequeños cambios en la concentración de surfactante, temperatura y adición de electrolitos pueden producir enormes cambios en las dimensiones, flexibilidad e interacciones de las moléculas. Debido a que las micelas exhiben fuerte viscoelasticidad, alta viscosidad a bajos valores de rapidez de deformación, entre otros fenómenos, han sido comercializadas con usos como productos de hogar, aplicaciones para el campo de los aceites, y agentes reductores de arrastre.

El comportamiento reológico complejo de las soluciones micelares es consecuencia del crecimiento micelar, de sus interacciones y de su naturaleza dinámica. Para comprender este comportamiento es conveniente distinguir tres regímenes de concentración: *diluido*, *semidiluido* y *concentrado*. El régimen diluido finaliza en la llamada *concentración de enredo* C^* . Por arriba de C^* las micelas tipo gusano pueden enredarse, similarmente a las soluciones poliméricas. Sin embargo, en contraste con los polímeros, las micelas tipo gusano se rompen y se reforman continuamente. Dos procesos de relajación controlan la respuesta viscoelástica de esas soluciones: un proceso cinético debido al rompimiento y reformación micelar, y un proceso difusional asociado con la reptación de micelas (entiéndase por reptación como el movimiento difusivo de las estructuras). El cociente de los tiempos característicos de esos procesos ($\tau_{rompimiento}/\tau_{Reptación}$, donde $\tau_{rompimiento}$ y $\tau_{Reptación}$ son los tiempos de rompimiento y de reptación, respectivamente) determina la respuesta reológica de esas soluciones. Cuando el proceso cinético controla la relajación, que es $\tau_{romp}/\tau_{Rep} \ll 1$, la respuesta viscoelástica lineal a bajas e intermedias frecuencias presenta un comportamiento que describe Maxwell con un simple tiempo de relajación estructural, $\tau_R = (\tau_{romp}\tau_{Rep})^{1/2}$, pero cuando la reptación es el mecanismo dominante, se aprecian desviaciones del modelo de Maxwell. Cuando la rapidez de deformación es suficientemente alta para perturbar la estructura de equilibrio, una respuesta viscoelástica no lineal es observada.

3.4.1 Flujo bandeado (*shear-banding*)

El flujo bandeado es la manifestación más importante de la reología no lineal de micelas tipo gusano. Este fenómeno de flujo ha sido observado en algunos sistemas de micelas, tanto en regímenes semidiluidos y concentrados. El flujo bandeado aparece como una discontinuidad en la curva de σ en función de $\dot{\gamma}$, en el cual un esfuerzo en la meseta o *plateau* (σ_p) se desarrolla entre dos valores de

$\dot{\gamma}$, que son $\dot{\gamma}_{c1}$ y $\dot{\gamma}_{c2}$. Por arriba y por debajo de esos valores, el flujo es homogéneo. En la figura 3.9 se puede apreciar este comportamiento.

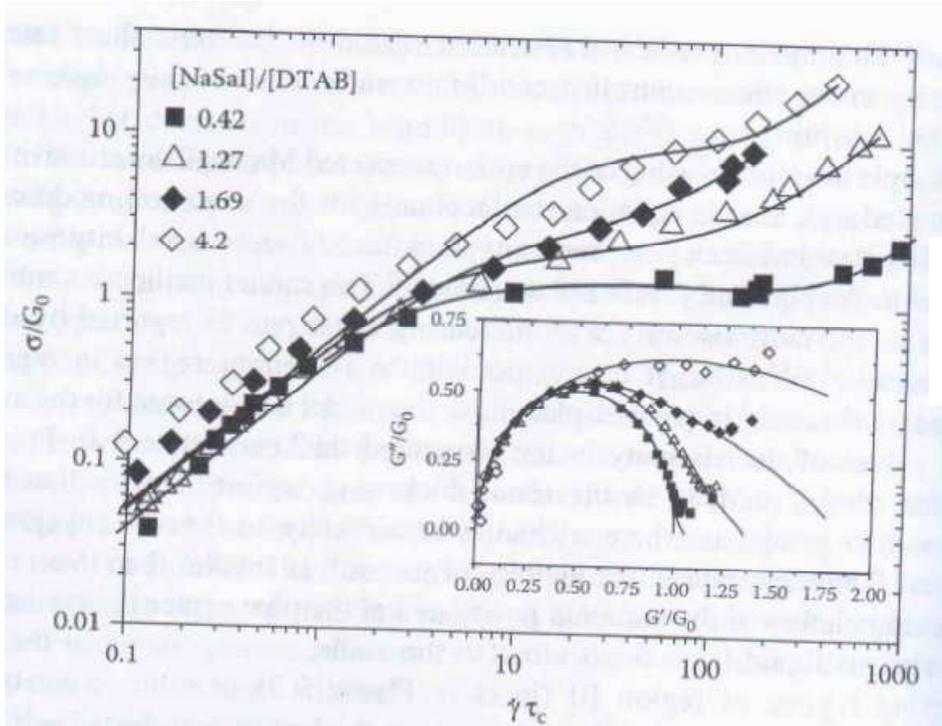


Figura 3.9 Flujo shear-banding para una solución de DTAB con sal³

3.5 Modelo Bautista-Manero-Puig (BMP)

Las ecuaciones constitutivas son aquellas que relacionan el esfuerzo y la deformación y en las que pueden intervenir también otras magnitudes como temperatura, rapidez de deformación, y cualquier otra propiedad mecánica relacionada con el material analizado.

Debido a la naturaleza compleja de algunos fluidos un modelo constitutivo no puede reproducir la dinámica de flujo y los procesos de formación y destrucción de la microestructura debido al flujo. En estos casos, usualmente se considera que las propiedades reológicas dependen de un parámetro estructural (que considera enredos moleculares, redes de uniones, entre otros), y dichas propiedades cambian con la rapidez de deformación, como la viscosidad, y dependen del nivel

de la estructura del fluido. Cuando la estructura se *rompe* debido al flujo, la viscosidad decrece.

Se ha encontrado que la no linealidad y el comportamiento de las funciones reológicas es causado por cambios en la estructura interna del material, el cual puede ser descrito por un conjunto de dos ecuaciones. Una de ellas es la ecuación constitutiva, que permite obtener el esfuerzo $\underline{\underline{\sigma}}$ como función del tensor cinemático $\underline{\underline{D}}$ para cada posible estado de la estructura en determinada posición \underline{r} . La otra es una ecuación cinética que describe la tasa de cambio del grado de estructura con la cinemática instantánea, por ejemplo, la rapidez de deformación. Debido a que la ruptura de la estructura llega a ser un sistema dependiente, no es posible obtener una única ecuación que describa estos procesos.

Varios modelos han sido propuestos para asignar diferentes formas a la ecuación constitutiva básica y a la ecuación cinética para el parámetro estructural. Usualmente, dicho parámetro es relacionado con una propiedad reológica medible. La viscosidad aparente ha sido usada como una *medida* de la estructura. Esto es equivalente a suponer que la viscosidad es proporcional al número instantáneo de puntos estructurales (como por ejemplo, enlaces, entrecruzamientos). De esta manera, la tasa de cambio del número de puntos depende del número de puntos iniciales y del trabajo hecho sobre el sistema.

G.A. Fredrickson ⁶ propuso una ecuación cinética simple para la construcción y destrucción de una estructura, con una viscosidad dependiente del tiempo para predecir el comportamiento tixotrópico de suspensiones y que involucra al tensor de deformaciones. Dicha ecuación presenta la siguiente forma:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda}(\varphi_0 - \varphi) + k_0(\varphi_\infty - \varphi)\underline{\underline{\sigma}}:\underline{\underline{D}} \quad (3.24)$$

El parámetro φ se le conoce como fluidez (inverso de la viscosidad), φ_0 y φ_∞ son los valores de fluidez para bajos y altos valores de rapidez de deformación,

respectivamente, λ es el tiempo de relajación sobre el cese de flujo estacionario o puede ser visto como un tiempo característico asociado a la reestructuración del material y k se puede interpretar como una medida de la desestructuración del material.

Uno de los modelos cinéticos más exitosos en la última década es el modelo de Bautista-Manero-Puig ⁶, el cual ha sido utilizado en la descripción de fluidos complejos que se estructuran bajo flujo como son sistemas micelares tipo gusano, cristales líquidos polímeros asociativos que presentan un comportamiento similar al de las micelas gigante, nanocompuestos, entre otros. Todas las propiedades de este modelo pueden ser calculadas mediante experimentos reológicos en estado estacionario y no estacionario y poseen una interpretación física. En dicho modelo se describe el estado reológico de un fluido con estructura transitoria (por estructura transitoria se entiende que la viscosidad del fluido es proporcional al número de puntos o entrecruzamientos físicos al tiempo t) el cual resulta de acoplar la ecuación convectiva superior de Maxwell con una ecuación de evolución de la viscosidad propuesta por Fredrickson (1970). Esta ecuación en la literatura es conocida como de tipo cinético en analogía con cinética química (en este caso no se estudia la evolución de la concentración con el tiempo sino el cambio de estructura debido al flujo). El modelo BMP se describe a continuación:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{1}{G_0 \varphi} \underline{\underline{\nabla}} \sigma = \frac{2 D}{\varphi} \underline{\underline{\sigma}} \quad (3.25 a)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + k_0 (1 + \vartheta_1 \dot{\gamma}_{ij}) (\varphi_\infty - \varphi) \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}} \quad (3.25 b)$$

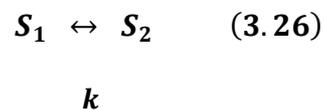
$$\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} - \left[\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{V}} + (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{V}})^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \right] \quad (3.25 c)$$

$$\frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{\underline{V}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \right) \underline{\underline{\sigma}} \quad (3.25 d)$$

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{V}} + (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{V}})^T \right] \quad (3.25 e)$$

La ecuación 3.25 c representa la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos, que incluye sus cambios espaciales y temporales. El término 3.25e corresponde a la parte simétrica del gradiente de velocidades. El ϑ se conoce como el parámetro de flujo bandeado. Mientras más grande sea el valor de ϑ , es más visible la región de flujo bandeado. Si ϑ tiende a cero, deja de existir dicha zona.

La ecuación 3.25 b describe la evolución de la viscosidad (estructura) debido a dos mecanismos. El primero de ellos, $(\varphi_0 - \varphi)/\lambda$, se conoce como de relajación, y describe una transición de estructura. Para ejemplificar el mecanismo, suponer que un material posee una estructura inicial y que al ser sometida a una deformación, los entrecruzamientos se deshacen por efecto de los esfuerzo internos en el material, por lo que la estructura se modifica y los elementos del fluido se orientan bajo flujo, por consiguiente, el sistema pasa de un estado de estructura S_1 a otro S_2 y puede ser visualizado como una reacción química de primer orden de acuerdo con la reacción:



Por esta razón, a las ecuaciones que describen este tipo de procesos, se les conoce en la literatura como de tipo cinético. El segundo término de 3.25 b está asociado con el trabajo irreversible para modificar la estructura del material definido como el doble producto tensorial del esfuerzo con el tensor rapidez de deformación.

Capítulo IV. Fundamentos de Termodinámica ^{20,21, 27, 34}

4.1 Ecuaciones de estado

En termodinámica, una ecuación de estado es una relación matemática entre las variables temperatura, presión y volumen (o concentración en caso de mezclas). Las ecuaciones de estado constituyen una herramienta usual en termodinámica para el cálculo de propiedades físicas de fluidos (por ejemplo, la densidad, entalpías, entre otras).

En cada estado de equilibrio, un sistema (considérese cerrado) posee ciertos valores de sus variables, como el volumen V , presión p y temperatura T constantes en todo el sistema. Sin embargo para determinar el estado del sistema bastaría con dar dos de esos tres valores, pues el tercero es función de los otros dos. Esta función recibe el nombre de ecuación de estado.

Una ecuación de estado representa las características peculiares de un sistema y se determina mediante un experimento o por teoría molecular. La ecuación de estado expresa los resultados de experimentos en los cuales se miden las variables termodinámicas de un sistema con la mayor precisión posible, dentro de un intervalo limitado de valores. Por lo tanto su validez está limitada al intervalo de valores medidos, y su precisión depende de la precisión experimental con que fueron determinados. El uso más importante de una ecuación de estado es para predecir el estado de gases y líquidos.

4.1 Modelo del gas ideal

El modelo más simple de un sistema termodinámico es el gas ideal. Por definición, el gas ideal es un gas que consta de partículas materiales puntuales de masa

finita, entre las cuales no existen fuerzas que actúan a distancia. Un gas puede considerarse como ideal a altas temperaturas y bajas presiones.

Para explicar el comportamiento de los gases ideales, Clausius, Maxwell y Boltzman crearon una teoría llamado *Teoría cinética de los gases*, cuyos postulados son los siguientes:

- Las sustancias están constituidas por moléculas muy pequeñas ubicadas a gran distancia entre sí. Su volumen se considera despreciable en comparación con los espacios vacíos que hay entre ellas.
- Las moléculas de un gas son totalmente independientes unas de otras, de modo que no existe atracción intermolecular alguna.
- Las moléculas de un gas se encuentran en movimiento continuo, en forma desordenada; chocan entre sí y contra las paredes del recipiente, de modo que dan lugar a la presión del gas.
- Los choques de las moléculas son elásticos, no hay pérdida ni ganancia de energía cinética, aunque puede existir transferencia de energía entre las moléculas que chocan.
- La energía cinética media de las moléculas es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas y se considera nula en el cero absoluto.

4.2 Leyes de los gases ideales.

4.2.1 Ley de Boyle

La ley de Boyle-Mariotte (o ley de Boyle), formulada por Robert Boyle y Edme Mariotte, es una de las leyes de los gases ideales que relaciona el volumen y la presión de una determinada cantidad de gas a temperatura constante.

La ley de Boyle establece que, a temperatura constante, la presión de un gas en un recipiente cerrado es inversamente proporcional al volumen del recipiente. Esto

quiere decir que si el volumen del contenedor aumenta, la presión en su interior disminuye, y viceversa, si el volumen del contenedor disminuye, la presión en su interior aumenta. Matemáticamente, la ley de Boyle se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad (4.1)$$

La ley de Boyle permite explicar la ventilación pulmonar. El aire entra en los pulmones porque la presión interna de estos es inferior a la atmosférica y por lo tanto existe una diferencia de presión. Inversamente, el aire es expulsado de los pulmones cuando estos ejercen sobre el aire contenido una presión superior a la atmosférica.

4.2.2 Ley de Gay-Lussac

En 1802, Joseph Gay Lussac publicó los resultados de sus experimentos que ahora se conoce como ley de Gay Lussac. Esta ley establece que, a volumen constante, la presión de una masa fija de un gas dado es directamente proporcional a la temperatura. Suponer que se tiene un gas que se encuentra a una presión p_1 y a una temperatura T_1 al inicio del experimento. Si variamos la temperatura hasta un nuevo valor T_2 , entonces la presión cambiará a p_2 , y se cumplirá la ecuación 4.2:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (4.2)$$

4.2.3 Ley de Charles

La ley de Charles y Gay Lussac, establece que el volumen de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta, asumiendo que la presión se mantiene constante. Esto quiere decir que en un recipiente flexible que se mantiene a presión constante, el aumento de temperatura conlleva un incremento del volumen. Esta ley se puede expresar matemáticamente a través de la ecuación 4.3:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (4.3)$$

4.2.4 Ley de Dalton

La ley de Dalton establece que en una mezcla de gases cada gas ejerce su presión como si los restantes gases no estuvieran presentes. La presión de un determinado gas en una mezcla se llama presión parcial. La presión total de la mezcla se calcula simplemente sumando las presiones parciales de todos los gases que la componen. Matemáticamente:

$$p_T = \sum_{i=1}^n p_i \quad (4.4)$$

Donde p_T es la presión total de la mezcla, y p_i es la presión parcial del gas i .

4.3 Ecuación del gas ideal

En las leyes de los gases, la ley de Boyle, la de Charles y la de Gay Lussac, la masa del gas es fija, y una de las tres variables (la temperatura, la presión o el volumen) también es constante. Utilizando una nueva ecuación, la *ecuación del gas ideal*, no sólo se pueden variar las variables antes mencionadas, sino también la masa del gas. Se puede establecer en forma matemática la ecuación del gas ideal como sigue:

$$pV = nRT \quad (4.5)$$

Donde p es presión, V es volumen, n es la cantidad de moles del gas, T es la temperatura y R es la constante universal de los gases. Para resolver los problemas en donde se utiliza la ecuación del gas ideal con cuatro variables (moles, temperatura, presión y volumen) se debe conocer la ecuación y el valor de

R con unidades adecuadas. Con la ecuación se puede calcular densidades, volúmenes específicos (ecuación 4.6), entre otras cosas.

$$p\bar{V} = RT \quad (4.6)$$

El modelo de gas ideal tiende a fallar a temperaturas menores o a presiones elevadas, cuando las fuerzas intermoleculares y el tamaño intermolecular el importante. Es decir, los gases reales no pueden ser tratados en este modelo. De igual manera, el modelo no describe las transiciones de fase. Estos fenómenos deben ser modelados por ecuaciones de estado más complejas.

4.4 Desviaciones del comportamiento ideal

Ya que la ley del gas ideal no representa en forma precisa el comportamiento de los gases reales, se debe recurrir a otro tipo de ecuaciones. Si las mediciones de presión, volumen molar y temperatura no confirman la relación (4.6), dentro de la precisión de las mediciones, se dice que el gas se *desvía de la idealidad* o que exhibe un comportamiento *no ideal*. Para exponer con claridad las desviaciones, la razón entre el volumen molar (o específico) observado \bar{V} y el volumen molar ideal ($\bar{V}_{ideal} = RT/p$) se representa gráficamente como una función de la presión a temperatura constante. Esta relación se denomina *factor de compresibilidad Z*:

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{ideal}} = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad (4.7)$$

Para el gas ideal, $Z=1$, y es independiente de la temperatura y de la presión. Para gases reales, $Z=Z(T,p)$.

4.5 Ecuación de Van der Waals (Ecuación de estado cúbica)

Evidentemente la ecuación del gas ideal necesita correcciones para poder describir gases reales. Para empezar, es necesario corregir la predicción de que bajo cualquier presión finita el volumen del gas es cero a la temperatura del cero absoluto (para gas ideal si $T \rightarrow 0$, $\bar{V}_{ideal} = RT/p \rightarrow 0$). Al enfriar, los gases reales se licuan, y finalmente se solidifican. Incluso, después de licuarse, el volumen no

cambia apreciablemente. De esta manera, se puede estructurar una nueva ecuación del modo que pronostique un volumen finito positivo para el gas a 0 K, añadiendo una constante positiva b al volumen ideal:

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{p} \quad (4.8)$$

De acuerdo a la ecuación 4.8, el volumen molar a 0 K es b , y se espera que b sea aproximadamente comparable al volumen molar del líquido o del sólido. La ecuación 4.8 también predice que a medida que la presión se hace infinita, el volumen molar se aproxima al valor límite b . Esta predicción también concuerda mejor con el pronóstico del modelo de gas ideal, que considera que a presiones muy grandes el volumen molar se aproxima a cero.

La presión ejercida por un gas sobre las paredes de un recipiente actúa en dirección hacia afuera. Las fuerzas atractivas entre las moléculas tienden a reunir las, disminuyendo así la embestida contra las paredes y reduciendo la presión por debajo de la ejercida por un gas ideal. Esta reducción en la presión debe ser proporcional a la fuerza de atracción entre las moléculas del gas, y dicha fuerza es directamente proporcional a $1/\bar{V}^2$. Reescribiendo la ecuación 4.8:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} \quad (4.9)$$

Debido a las fuerzas atractivas entre las moléculas, la presión es menor que la dada por la ecuación 4.9, en una cantidad proporcional a $1/\bar{V}^2$, así se resta un término del segundo miembro de la ecuación para obtener:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (4.10)$$

Donde a es una constante positiva aproximadamente proporcional a la energía de vaporización del líquido. Se debe destacar un aspecto sobre la introducción del término a/\bar{V}^2 : las fuerzas que actúan en cualquier elemento de volumen en el interior del recipiente se anulan; sólo aquellos elementos de volumen cercanos a

las paredes experimentan fuerzas no equilibradas que tienden a tirar de ellos hacia el centro. Por tanto, el efecto de las fuerzas de atracción se aprecia sólo en las paredes del recipiente. La ecuación 4.10, es la *ecuación de Van der Waals*, propuesta por Van der Waals quien fue el primero en reconocer la influencia del tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares sobre la presión de un gas. Estas débiles fuerzas atractivas se conocen con el nombre de fuerzas de Van der Waals. La ecuación 4.10 también puede escribirse de las siguientes formas:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (4.11 a)$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (4.11 b)$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = kT \quad (4.11 c)$$

Dónde $V = n\bar{V}$ y k es la constante de Boltzmann.

4.6 Isotermas de un gas real

Si las relaciones presión-volumen para un gas real se miden a varias temperaturas, se obtiene un conjunto de isotermas como las de la figura 4.1

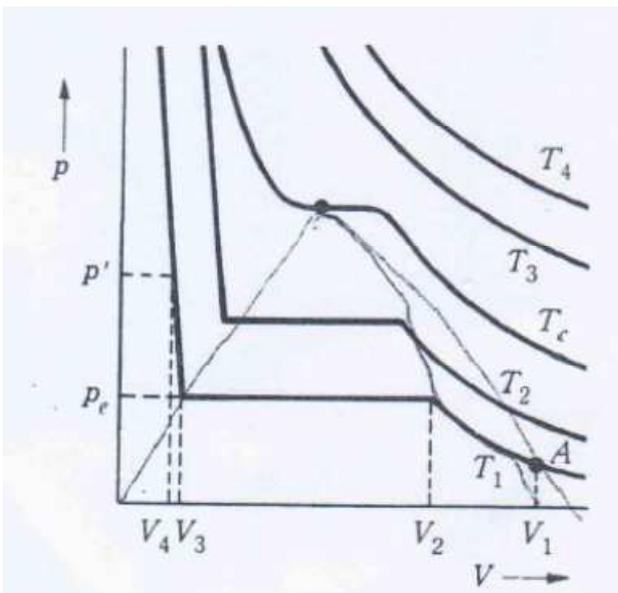


Figura 4.1 Isotermas de un gas real²¹

A altas temperaturas las isotermas se parecen mucho a las de un gas ideal, mientras que a bajas temperaturas las curvas tienen una apariencia bastante distinta. La parte horizontal de las curvas a bajas temperaturas es peculiarmente interesante. Por razonamiento se puede deducir que a presiones bajas y

volúmenes altos, se tiene una zona gaseosa, mientras que a presiones relativamente altas y volúmenes pequeños se encuentra la zona líquida. Considérese un recipiente de gas en un estado descrito por el punto A. Supongamos móvil una de sus paredes (un pistón); manteniendo la temperatura a T_1 , se comprime lentamente la pared disminuyendo así el volumen. A medida en que disminuye el volumen, la presión aumenta lentamente a lo largo de la curva hasta alcanzar el volumen V_2 . La reducción del volumen más allá de V_2 no produce cambio en la presión hasta alcanzar V_3 (se llamará de ahora en adelante a esta zona como *meseta*). La pequeña reducción en volumen de V_3 a V_4 produce un gran aumento en la presión de p_e a p' . Esta es una secuencia bastante interesante de hechos, en particular la disminución del volumen en un amplio intervalo, en el que la presión permanece constante en p_e .

Si se observa el recipiente mientras todo esto sucede, se aprecia que a V_2 aparecen las primeras gotas de líquido. Al pasar el volumen de V_2 a V_3 se forma cada vez más líquido. La presión constante p_e es la presión de vapor en equilibrio del líquido a la temperatura T_1 . A V_3 desaparecen las últimas trazas de gas. Una reducción posterior del volumen simplemente comprime el líquido; la presión aumenta de forma pronunciada, ya que el líquido es prácticamente incompresible. Las líneas de gran pendiente a la izquierda del diagrama son las isothermas del líquido. A una temperatura mayor a T_1 , el comportamiento es el mismo, pero es menor el intervalo de volumen en que se produce la condensación y la presión de vapor es mayor. Al pasar a temperaturas aún más altas, la meseta termina reduciéndose a un punto, a una temperatura T_c , a la que se llamará *temperatura crítica*. Cuando la temperatura aumenta por encima de la temperatura crítica, las isothermas tienen una semejanza notable comparadas con las isothermas calculadas con el modelo de gas ideal. Por encima de T_c , ya no existe la meseta.

A los puntos finales de la meseta (es decir los valores de V_2 y V_3) se les llamará de ahora en adelante *binodales*. Los binodales de la figura 4.1 son conectados entre sí con líneas discontinuas en la figura 4.2. Todos los puntos del diagrama

representan un estado del sistema. Al igual que se mencionaba anteriormente, el punto A en la figura 4.2, representa un estado líquido de la sustancia, y un punto C representa un estado gaseoso de la sustancia. Los puntos debajo de la *cúpula* formada por la línea discontinua representan estados del sistema en los cuales coexisten en equilibrio la fase líquida y la gaseosa.

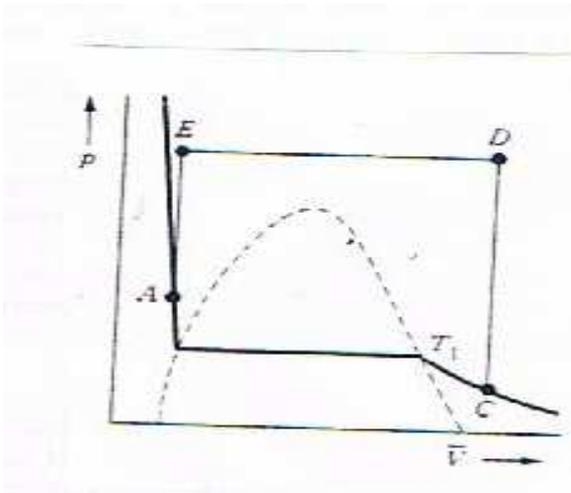


Figura 4.2 Región de dos fases ²⁰

4.7 Isotermas de la ecuación de Van der Waals

Se considerará la ecuación 4.10, que es la de Van der Waals, para poder entender lo siguiente. Cuando el volumen es muy grande, la ecuación se aproxima a la ecuación del gas ideal. Esto sucede a cualquier temperatura. El término a/\bar{v}^2 puede despreciarse a temperaturas altas, ya que es pequeño en comparación con $\frac{RT}{\bar{v}-b}$. En la figura 4.3, aparece una gráfica de isotermas, p en función de V , calculadas a partir de la ecuación de Van der Waals. De la figura se puede observar que en la región de gran volumen las isotermas se asemejan a las obtenidas con el modelo de gas ideal, como sucede con la isoterma a temperatura T_3 .

A temperaturas más bajas y volúmenes pequeños, no puede despreciarse ninguno de los términos de la ecuación 4.10. El resultado es curioso. A la temperatura T_c , la isoterma presenta un *punto de inflexión*, que es el punto E. A temperaturas más bajas, las isotermas exhiben un *máximo* y un *mínimo*.

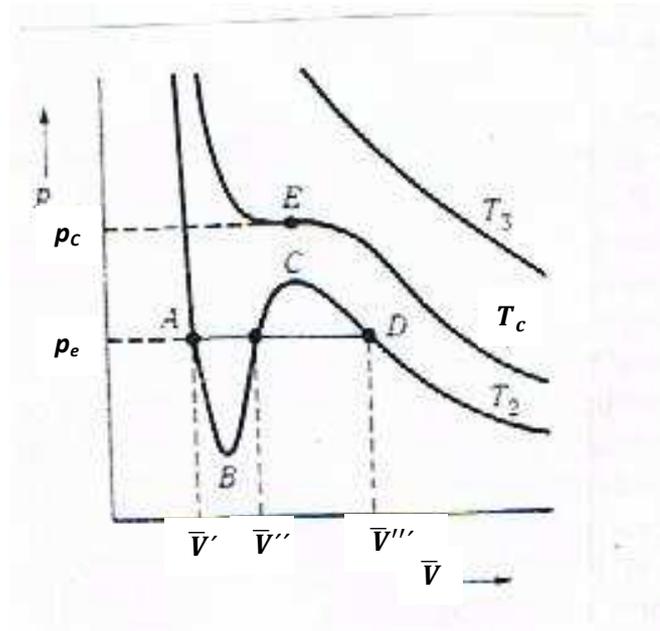
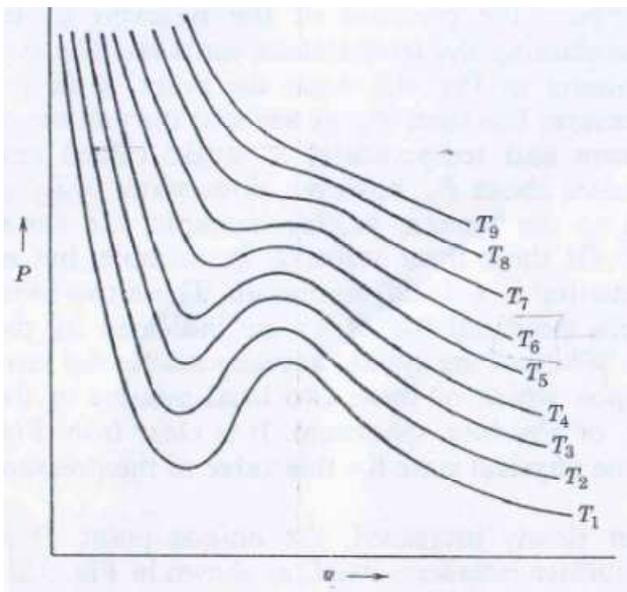


Figura 4.3 Isothermas del gas de Van der Waals ³⁴

Al comparar las isothermas de Van der Waals con las de un gas real, se pueden observar varias semejanzas entre ellos. La curva de T_c de la figura 4.3 es similar a la curva de la temperatura crítica de la 4.1. La curva de T_2 de 4.3 predice tres valores para el volumen, \bar{V}' , \bar{V}'' y \bar{V}''' , a la presión p_e . La meseta correspondiente de la figura 4.1 predice un número infinito de valores del volumen para el sistema a la presión p_e . La oscilación de las soluciones de la ecuación de Van der Waals en esta región es tanta como cabe esperar de una función continua simple.

Las secciones AB y DC de la curva de Van der Waals a T_2 pueden obtenerse experimentalmente. Si el volumen de un gas a una temperatura T_2 se reduce de forma gradual, la presión aumenta a lo largo de la isoterma hasta alcanzar el punto D a la presión p_e . En este punto debe presentarse condensación. Sin embargo, puede acontecer que no se forme líquido, de modo que una reducción posterior del volumen produce un aumento en la presión a lo largo de la línea DC. En esta región (DC) la presión del gas excede el equilibrio de la presión p_e de vapor del

líquido a la temperatura T_2 ; estos puntos son por tanto, puntos de estado de un *vapor sobresaturado (o sobre-enfriado)*. Análogamente, si el volumen de un líquido se aumenta a una temperatura T_2 , la presión cae hasta alcanzar el punto A, a la presión p_e . En este punto debe formarse vapor; sin embargo, puede acontecer que éste no se forme, de manera que un aumento posterior del volumen produce una reducción de presión a lo largo de la línea AB. Sobre la línea AB, el líquido existe a presiones que corresponden a presiones de vapor del líquido en equilibrio a temperaturas por debajo de T_2 . Pero el líquido se encuentra a una temperatura T_2 , de manera que estos puntos representan estados de un *líquido sobrecalentado*.

Los estados de un *líquido sobrecalentado* y los de un *vapor sobre-enfriado* se conocen como estados *metaestables*; son inestables en el sentido de que cualquier ligera perturbación es suficiente para hacer que el sistema revierta al estado estable con las dos fases presentes en equilibrio.

La sección BC de la isoterma de Van der Waals no puede realizarse experimentalmente. En esta región, la pendiente de la curva p - V es positiva. Un aumento del volumen del sistema aumentaría la presión, y viceversa. Los estados en la región BC son inestables.

4.8 Punto crítico

Si se toma la forma 4.11a de la ecuación de Van der Waals y se desarrolla el paréntesis y se multiplica el resultado por \bar{V}^2/p , puede obtenerse el siguiente resultado:

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{p}\bar{V} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (4.12)$$

Al ser una ecuación cúbica (4.12), esta puede tener tres raíces reales para ciertos valores de presión y temperatura. En la figura 4.3, estas tres raíces son las intersecciones de la línea horizontal en p_e con la isoterma a T_2 . Las tres raíces

están en los límites o dentro de la región de dos fases. Como se analizó antes, la región de dos fases se estrecha y finalmente se cierra en el vértice. Esto significa que hay cierta presión máxima p_e , y cierta temperatura máxima T_c para las cuales pueden coexistir líquido y vapor. Esta condición de temperatura y presión es el *punto crítico*, y el volumen correspondiente a ese punto es el *volumen crítico* \bar{V}_c . En la medida en que se estrecha la región de dos fases se aproximan mutuamente las tres raíces de la ecuación de Van der Waals (es decir, las tres raíces se *colapsan* en un solo punto). En el punto crítico las tres raíces son iguales a \bar{V}_c . La ecuación cúbica puede expresarse en función de sus raíces, \bar{V}' , \bar{V}'' y \bar{V}''' :

$$(\bar{V} - \bar{V}')(\bar{V} - \bar{V}'')(\bar{V} - \bar{V}''') = 0 \quad (4.13)$$

En el punto crítico $\bar{V}' = \bar{V}'' = \bar{V}''' = \bar{V}_c$, de modo que la ecuación se reduce a $(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$. Desarrollando, se obtiene:

$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0 \quad (4.14)$$

De esta manera, la ecuación 4.12 y la 4.14 se transforman en:

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{p_c}\bar{V} - \frac{ab}{p_c} = 0 \quad (4.15)$$

Las ecuaciones 4.14 y 4.15 expresan el mismo resultado, pero a partir de ellas, se pueden igualar los coeficientes:

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{p_c} \quad (4.16 a)$$

$$3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{p_c} \quad (4.16 b)$$

$$\bar{V}_c^3 = \frac{ab}{p_c} \quad (4.16 c)$$

El conjunto de ecuaciones anteriores pueden resolverse para las variables en el punto crítico en función de a, b y R en la forma siguiente:

$$\bar{V}_c = 3b \quad (4.17 a)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (4.17 b)$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (4.17 c)$$

De igual forma, el volumen crítico puede calcularse a partir de la temperatura y presión crítica:

$$\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8p_c} \quad (4.18)$$

Con la ecuación 4.18, se pueden calcular los valores de las constantes a y b :

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (4.19 a)$$

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c} \quad (4.19 b)$$

El problema de todo esto, es que la ecuación de Van der Waals no es muy precisa cerca del estado crítico. Este hecho, significa que la ecuación representa un avance significativo con respecto a la ley de gas ideal, no puede emplearse para un cálculo preciso de las propiedades de los gases. Para eso, existen otras ecuaciones de estado. La gran virtud de la ecuación de Van der Waals consiste en que el estudio de sus predicciones da una excelente visión del comportamiento de los gases, de su relación con los líquidos y del fenómeno de licuación. Lo importante es que la ecuación predice un estado crítico.

4.9 Espontaneidad y equilibrio

En termodinámica, el término *potencial termodinámico* es una variable de estado que está asociada a un sistema termodinámico, y cuyas dimensiones son de energía. El calificativo de *potencial* se debe a que describe la cantidad de *energía potencial* disponible en el sistema termodinámico sujeta a ciertas restricciones. Dichos potenciales sirven para predecir (bajo las restricciones antes mencionadas) qué cambios termodinámicos serán espontáneos.

La *energía libre de Gibbs* es una función de estado (o un potencial termodinámico) introducida por el científico norteamericano Josiah Willard Gibbs (uno de los fundadores de la termodinámica química) y es definida como:

$$G = H - TS \quad (4.20)$$

La introducción de esta función permite evitar el problema que resulta del cálculo de la entropía total (entropía total es igual a la suma de la entropía del sistema mas la del entorno), la cual indica la tendencia a la espontaneidad de un proceso (según la segunda ley de la termodinámica). El problema es que es complicado medir los cambios de entropía fuera del sistema. Es por ello que resultaba conveniente introducir una función que dependiera únicamente de la entropía del sistema, y que además diera información (o un criterio) sobre la espontaneidad de un proceso físico o químico. La energía libre de Gibbs cumple estos requisitos, y además, mide la cantidad máxima de trabajo que puede ser hecho por un proceso desde una situación de no equilibrio a una de equilibrio (considerando que la presión y la temperatura son constantes).

De los varios criterios de equilibrio y espontaneidad, se utilizarán los que tienen que ver con un cambio en la energía libre de Gibbs (esto porque las transformaciones de fase se verifican con p y T constantes). Si se puede calcular la variación de la energía de Gibbs para una transformación, el signo algebraico de ΔG indica si la transformación puede ocurrir o no en la dirección que uno puede pensar. Hay tres posibilidades:

1. ΔG es $-$, la transformación puede ocurrir de forma espontánea y natural.
2. $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio respecto a esta transformación.
3. ΔG es $+$, la dirección natural es opuesta a la supuesta para la transformación (es decir, no es espontánea).

En el sistema pueden seguir ocurriendo transformaciones espontáneas mientras la energía libre de Gibbs pueda disminuir, esto es, *hasta que la energía de Gibbs del*

sistema no alcanza un valor mínimo. El sistema en equilibrio tiene un valor mínimo para la energía. Esta condición de equilibrio ($dG=0$) es la condición matemática común usual para un valor mínimo.

4.10 Transiciones de fase de primer orden

Físicamente, una transición de fase ocurre cuando hay un *cambio drástico* en alguna propiedad física, y en particular, alguna propiedad termodinámica, de un sistema al variar uno de los variables del mismo (por ejemplo, la temperatura). Por un *cambio drástico* se entiende que una función termodinámica se comporta de manera *no suave* al variar un parámetro.

Se tomará como ejemplo un equilibrio líquido-vapor. Las condiciones de equilibrio de ambas fases son bien conocidas. En primer lugar la temperatura debe ser la misma en los puntos de contacto. Igualmente, las presiones deben ser idénticas, ya que las dos fases deben ejercer fuerzas iguales y opuestas unas sobre la otra en su superficie de contacto. Por último, las energías libres específicas de Gibbs deben ser también iguales (lo cual puede demostrarse fácilmente aplicando los principios de la termodinámica a una de estas transiciones). Estas condiciones pueden resumirse de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$T_1 = T_2 \quad (4.21 a)$$

$$p_1 = p_2 \quad (4.21 b)$$

$$G_1 = G_2 \quad (4.21 c)$$

en las que el índice 1 representa la fase inicial, y el subíndice 2 la fase final. En cambio, hay otras magnitudes que en las transiciones de fase ordinarias (como fusión, vaporización, entre otras) experimentan un cambio discontinuo. Tales son la entropía y el volumen específico, como lo demuestra la presencia en estas transiciones de manifestaciones energéticas y cambios importantes de densidad.

Teniendo en cuenta que la variación de la energía libre puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$dg = -sdT + vdp \quad (4.22)$$

En donde s y v representan los correspondientes valores de la entropía y volumen específico y dT y dp las variaciones de temperatura y presión. Si se obtienen las derivadas parciales de 4.22, se llega a:

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad (4.23 a)$$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad (4.23 b)$$

Por consiguiente, se pueden caracterizar las transiciones de fase ordinaria por cualquiera de las siguientes afirmaciones que son equivalentes:

1. Hay un cambio discontinuo de entropía y volumen
2. Las derivadas de primer orden de las energías libres cambian discontinuamente. Precisamente por esta razón cualquier cambio de fase que satisfaga estos requisitos es conocido como *cambios de fase de primer orden*.

4.11 Múltiples mínimos del potencial termodinámico

Si bien en la coexistencia cada fase tiene sus propiedades termodinámicas bien definidas (por ejemplo, T y p constantes), las fases (o subsistemas) pueden intercambiar materia al estar en equilibrio, por lo que se sabe debe cumplirse que los potenciales químicos de cada fase deben ser iguales. Para comprender mejor la dinámica de una transición se centrará la atención en la energía libre de Gibbs, que para cierta temperatura presenta dos mínimos: uno *local* y otro *global*. En la figura 4. 4, las variables naturales de G se mantienen fijas, y se estudian las variaciones a causa de algún otro parámetro X_j , relacionado con la cantidad de sistema en cada fase. Por ejemplo, en el caso de un fluido, se mantiene la presión y la temperatura constantes en un sistema cerrado, pero el volumen total V (que vendría siendo el parámetro X_j) del sistema puede variar, ya que las densidades del líquido y del vapor son diferentes.

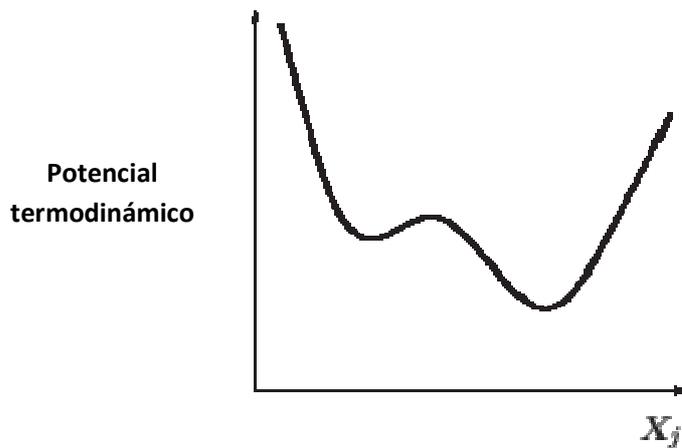


Figura 4.4 Potencial termodinámico con múltiples mínimos ³⁴

El sistema se encuentra en equilibrio para el valor de X_j , que corresponde al mínimo más bajo (o *mínimo global*) de G a una T_1 . Una *fluctuación* considerable o importante puede llevar al sistema al *mínimo local* vecino, aunque una fluctuación bastante ligera permite que el sistema regrese al mínimo global. Esto puede explicarse tomando el caso del agua a 1 atm apenas por encima de su temperatura de ebullición (373.15 K). El mínimo absoluto o global se encuentra para cierto estado de menor densidad, es decir, en la fase vapor. Pero puede haber fluctuaciones que provoquen que alguna región del sistema pase al estado de mayor densidad: se forman gotas de líquido, que rápidamente regresan al estado gaseoso.

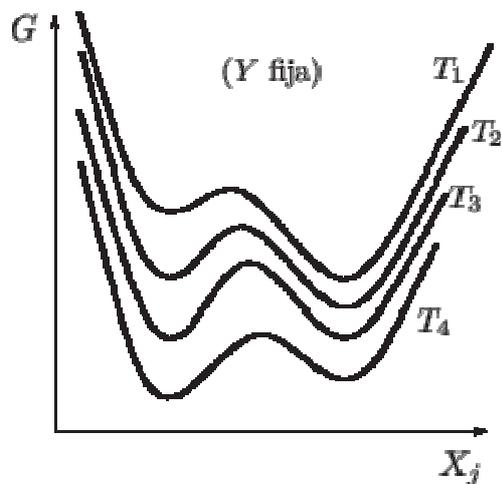


Figura 4.5 Variación esquemática del potencial de Gibbs con X_j (o volumen) para varias temperaturas ²⁷

Si ahora se reduce la temperatura del sistema, la forma de $G(X_j)$ varía paulatinamente, como se muestra en la figura 4.5. La Y fija puede corresponder a la presión constante. A la temperatura T_2 el comportamiento en cuanto a la separación de fases es similar al que se tiene con T_1 . Al llegar a la temperatura T_3 , cambia la estructura del sistema, pues los dos mínimos son *iguales o equivalentes*; ésta temperatura es la de transición de fase (lo que se llama *punto en la meseta*). Por debajo de esta temperatura, el sistema *elige* el estado de menor X_j ; para el caso del ejemplo anteriormente usado, por debajo de 373.15 K, el sistema elegirá el estado de menor volumen o de mayor densidad, que es el del estado líquido (para la temperatura T_4). El mínimo global ahora se encuentra del lado izquierdo de la gráfica, que es la zona de densidades relativamente grandes.

Si el vapor se enfría *suavemente* es posible seguir teniendo vapor aún por debajo de 373.15 K, es decir, puede pasarse de un estado estable a uno *metaestable*. En ese caso, cualquier fluctuación puede provocar que el sistema elija el mínimo global, que a esa temperatura correspondería al del estado líquido. Los máximos que se alcanzan a apreciar en las gráficas de las figuras 4.5 pueden corresponder a la zona inestable (por ejemplo, las zonas de pendiente positiva de las isothermas de Van der Waals). Está claro que el sistema no pasa repentinamente de un volumen correspondiente a la fase líquida a otro correspondiente a la gaseosa. El hecho de que en un punto se tengan mínimos de G equivalentes o iguales, implica que cada elemento de masa del sistema puede elegir entre ambas fases, y a esto es lo que se reconoce como coexistencia. La combinación de diferentes cantidades de sistema en cada fase debe respetar el volumen total resultante, que debe coincidir con el del recipiente que lo contenga.

4.12 Isothermas inestables

La discusión antes vista acerca del origen de las transiciones de fase de primer orden se ha enfocado sobre los múltiples mínimos del potencial de Gibbs. Aunque dicho potencial puede ser una entidad fundamental en el tema, una descripción

más común de un sistema termodinámico es en términos de la forma de sus isothermas. Para algunos gases la forma de las isothermas es bien representada a través de la ecuación de Van der Waals (ecuación 4.10). La figura 4.3 representa las curvas típicas de Van der Waals.

Ahora se explorará la manera en la que las isothermas de la forma general revelan y definen una transición de fase. Se nota inmediatamente que dichas isothermas no satisfacen el *criterio de estabilidad intrínseca en todas partes*, y uno de ellos es:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (4.24)$$

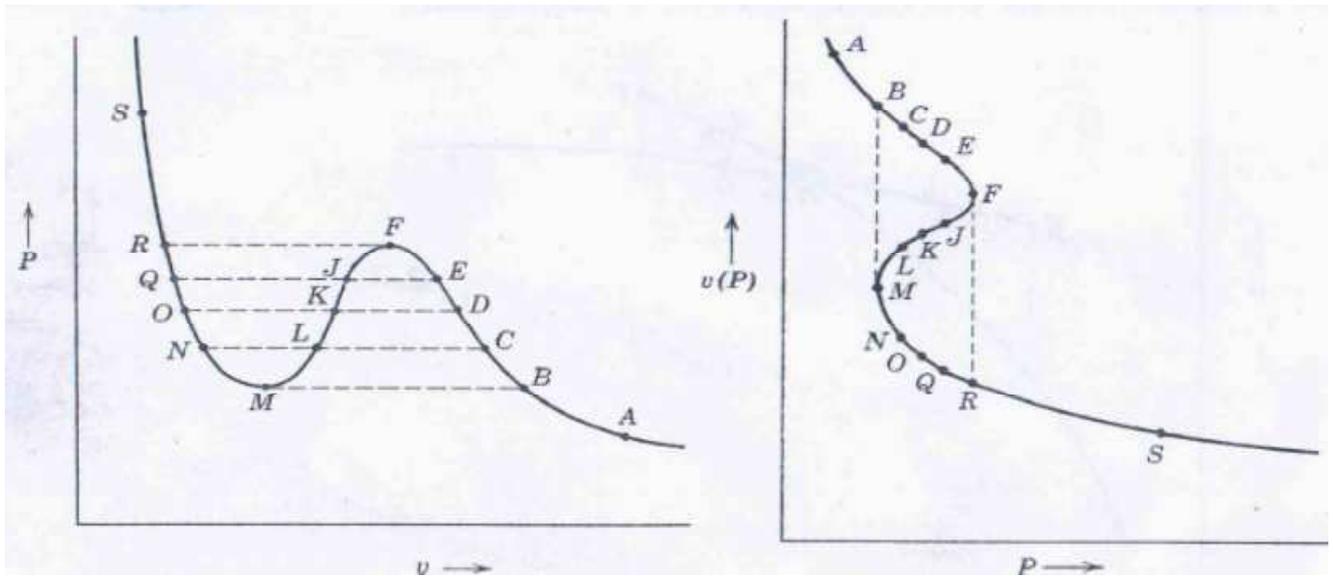


Figura 4.6 Forma particular de una isoterma de Van der Waals ³⁴

Esta condición es claramente violada sobre la porción *FKM* de una isoterma típica (figura 4.6). La violación de la condición de estabilidad es de una porción de isoterma que es físicamente improbable, ésta es sustituida por una transición de fase.

La energía potencial molar de Gibbs es esencialmente determinada por la forma de la isoterma. Para ello, se necesitará la ecuación 4.22 (recordando que para una sustancia pura, el potencial químico es igual al potencial molar de Gibbs):

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (4.25)$$

Y por consiguiente, integrando a temperatura constante ($dT=0$):

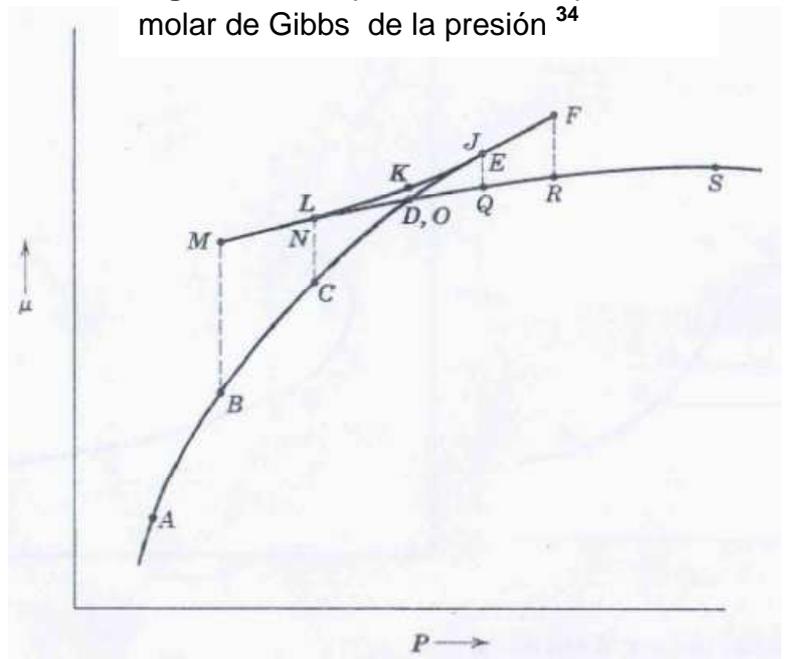
$$\mu = \int vdp + \phi(T) \quad (4.26)$$

Donde $\phi(T)$ es una función indeterminada de la temperatura, resultado de la constante de integración. El integrando $v(p)$, a temperatura constante, es dado por la figura 4.6. Por asignación arbitraria de un valor al potencial químico en el punto A, se puede estimar μ en cualquier otro punto sobre la misma isoterma, por ejemplo B, utilizando la ecuación 4.26:

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(p)dp \quad (4.27)$$

De esta forma, se obtiene la figura 4.7. Considérese un sistema en el estado A de la figura 4.6, y en contacto con depósitos de presión y temperatura. Suponga que la presión va incrementando su valor, manteniendo la temperatura constante. El sistema procede a lo largo de la isoterma de 4.6 del punto A en dirección del punto B. Para presiones menores a p_B vemos que el volumen del sistema (a una presión y temperatura dadas) es de un valor único. Si la presión aumenta arriba de p_B , tres estados para una misma presión y temperatura llegan a estar

Figura 4.7 Dependencia del potencial molar de Gibbs de la presión ³⁴



disponibles para el sistema (que son los puntos C , L y N). De esos tres estados L es inestable, pero el potencial para los puntos C y N es un mínimo local. Esos mínimos locales son mostrados en la figura 4.7. Si el sistema selecciona el estado C o el estado N depende de cuál de esos dos mínimos locales del potencial de Gibbs es el más bajo (o el absoluto). De la figura 4.7 se puede ver que el punto C es el más estable.

Como la presión va aumentando lentamente, el punto D es alcanzado. En este punto la superficie del potencial químico se interseca así misma (fig. 4.7), y se obtiene el mínimo absoluto del potencial. A la presión $p_E = p_Q$ que es más grande que p_D , el estado físicamente posible es el Q .

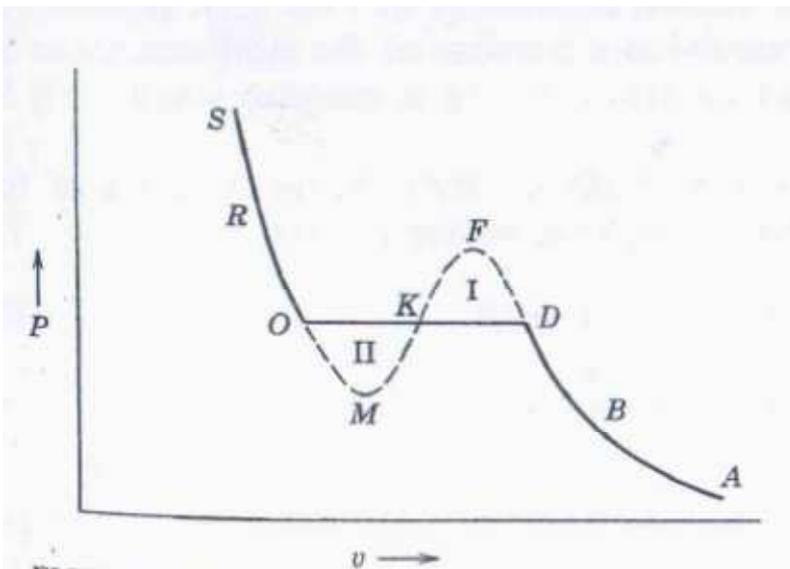


Figura 4.8 Isoterma física de Van der Waals. La isoterma física es la *SOKDA* ³⁴

Ahora, se utilizará la figura 4.8. Los puntos D y O (que son los binodales de la isoterma, los puntos de la meseta) son determinados por la condición de:

$$\mu_D = \mu_O \quad (4.28)$$

Dicha condición se puede obtener de la ecuación 4.27:

$$\int_D^O v(p) dp = 0 \quad (4.29)$$

Donde la integral es tomada a lo largo de la isoterma hipotética. Refiriéndose a la figura 4.6, esta condición puede ser obtenida de una interpretación gráfica directa por *descomposición* de la integral en algunas porciones:

$$\int_D^F v dp + \int_F^K v dp + \int_K^M v dp + \int_M^O v dp = 0 \quad (4.30)$$

Reorganizando la ecuación 4.30:

$$\int_D^F v dp - \int_K^F v dp = \int_M^K v dp - \int_M^O v dp \quad (4.31)$$

La integral con el intervalo de integración de D a F es el área debajo del arco DF de la figura 4.8, y la integral con el intervalo de integración de K a F es el área debajo del arco KF. La diferencia en esas integrales es el área en la región cerrada por DFKD, o el área marcada como I en la figura 4.8. Las otras integrales nos dan el área II. Con esta información, los puntos O y D son determinados por la siguiente relación:

$$\text{Área I} = \text{Área II} \quad (4.32)$$

Dicha relación se conoce como *Regla de áreas iguales de Maxwell*. Es importante entender las ecuaciones 4.28 - 4.32 puesto que el trabajo que se desarrollará más adelante utiliza como fundamento estas ecuaciones.

Capítulo V. Análisis de estabilidad de reología de soluciones micelares de CTAT con la ecuación BMP

5.1 Flujo cortante simple

Tal como se vio en el capítulo 3, el modelo BMP consiste de una ecuación constitutiva codeformacional de Maxwell acoplada a una ecuación cinética que considera el rompimiento y la formación de micelas. Una de las formas en las que se puede encontrar el modelo es el siguiente:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{1}{G_0 \varphi} \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} = \frac{2}{\varphi} \underline{\underline{D}} \quad (5.1 a)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + k_0 (1 + \vartheta_1 \dot{\gamma}_{ij}) (\varphi_\infty - \varphi) \quad (5.1 b)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} - \left[\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}} + (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}})^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \right] \quad (5.1 c)$$

$$\frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \right) \underline{\underline{\sigma}} \quad (5.1 d)$$

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}} + (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}})^T \right] \quad (5.1 e)$$

El conjunto de ecuaciones anteriores representa un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales. Se puede ver claramente que dicho sistema está acoplado. La ecuación 5.1 c representa la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos, que incluye sus cambios espaciales y temporales. El término 5.1 e es el tensor rapidez de deformación, el cual corresponde a la parte simétrica del gradiente de velocidades. Los parámetros del modelo ya fueron explicados anteriormente.

Ahora, se desarrollará el modelo para un caso de interés, que es el *flujo cortante simple*. Dicho sistema de flujo se puede representar a través de la figura 5.1. En la figura, se tiene un líquido entre dos placas separadas a una distancia L . La placa

superior se mueve a una velocidad constante V debido a la acción de una fuerza F . El fluido se estará deformando, y la rapidez con que se deforma es $\dot{\gamma}$. Aunque en la figura 5.1 se puede observar el perfil de velocidades, este comportamiento no corresponde directamente al de una solución micelar, únicamente sirve de ejemplo para explicar el flujo cortante simple.

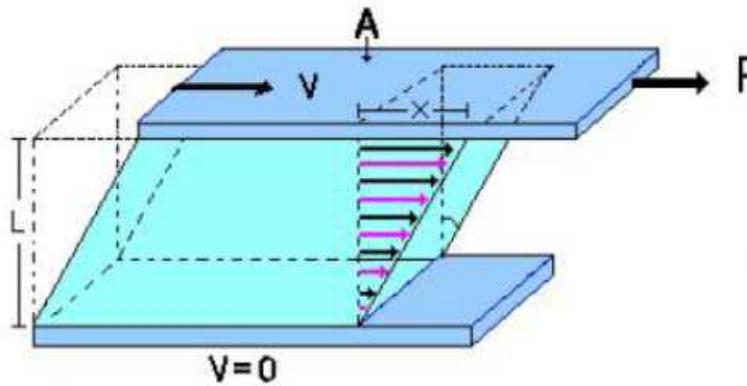


Figura 5.1 Flujo cortante simple

Considerando la siguiente notación:

1. En la dirección del movimiento
2. En la dirección del gradiente
3. En la dirección neutral

El gradiente de velocidades (y su transpuesta) de nuestro sistema de flujo es el siguiente:

$$\nabla \underline{V} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2 a) \quad (\nabla \underline{V})^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2 b)$$

De esta manera, el tensor de rapidez de deformación queda de la siguiente forma:

$$\underline{D} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2 c)$$

El elemento σ_{12} del tensor de esfuerzos (aquel esfuerzo en el que la normal apunta en la dirección del movimiento, y cuya dirección de la fuerza es en la dirección del gradiente) es el elemento de interés. Considerando que no hay

cambios espaciales sobre los elementos del tensor $\underline{\sigma}$, se puede obtener el tensor 5.1 c, sustituyendo 5.2 c y 5.1 c en 5.1a, y al desarrollar el doble producto interior de 5.1 b, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\sigma_{12} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{12}}{dt} - \frac{1}{G_0\varphi} \dot{\gamma} \sigma_{22} = \frac{\dot{\gamma}_{12}}{\varphi} \quad (5.3 a)$$

$$\sigma_{ii} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{ii}}{dt} = \theta_{ii} \quad (i = 1, 2, 3) \quad \theta_{ii} = \frac{2\dot{\gamma}_{12}\sigma_{12}}{G_0\varphi} \quad (5.3 b)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k_0(1 + \vartheta_1\dot{\gamma}_{12})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma_{12}\dot{\gamma}_{12} \quad (5.3 c)$$

Debido a que σ_{22} es despreciable para soluciones micelares de CTAT ⁶:

$$\sigma_{12} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{12}}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad (5.4 a)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k_0(1 + \vartheta_1\dot{\gamma})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma_{12}\dot{\gamma} \quad (5.4 b)$$

En estado estacionario, las ecuaciones se simplifican a esta forma:

$$\sigma = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad \dot{\gamma} = \sigma\varphi \quad (5.5 a)$$

$$\frac{(\varphi - \varphi_0)}{\lambda} = k_0(1 + \vartheta_1\dot{\gamma})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma\dot{\gamma} \quad (5.5 b)$$

Como se puede apreciar, la ecuación (5.5 a) es la forma tradicional de obtener el esfuerzo cortante para un fluido newtoniano. Como se consideró que no hay dependencia espacial, y el flujo cortante se encuentra en estado estacionario, el esfuerzo únicamente depende de la rapidez de deformación y de la fluidez.

5.2 Obtención de la ecuación cúbica

El siguiente paso a elaborar es sustituir la rapidez de deformación (5.5 a) en la ecuación cinética en estado estacionario (5.5 b):

$$\frac{(\varphi - \varphi_0)}{\lambda} = k_0(1 + \vartheta_1\sigma\varphi)(\varphi_\infty - \varphi)\sigma^2\varphi \quad (5.6)$$

Reacomodando:

$$(\varphi - \varphi_0) = (\lambda k_0 + \lambda k_0 \vartheta_1 \sigma \varphi)(\sigma^2 \varphi \varphi_\infty - \sigma^2 \varphi^2) \quad (5.7)$$

Desarrollando 5.7:

$$\lambda k_0 \vartheta_1 \sigma^3 \varphi^3 + \lambda k_0 \sigma^2 \varphi^2 - \lambda \vartheta_1 k_0 \varphi_\infty \sigma^3 \varphi^2 - \lambda k_0 \sigma^2 \varphi \varphi_\infty + \varphi - \varphi_0 = 0 \quad (5.8)$$

Dividiendo la ecuación entre $\lambda k_0 \mu_1 \sigma^3$:

$$\varphi^3 + \left(\frac{1}{\vartheta_1 \sigma} - \varphi_\infty\right) \varphi^2 + \left(\frac{1}{\lambda k_0 \vartheta_1 \sigma^3} - \frac{\varphi_\infty}{\vartheta_1 \sigma}\right) \varphi - \frac{\varphi_0}{\lambda k_0 \vartheta_1 \sigma^3} = 0 \quad (5.9)$$

Ordenando la ecuación, se obtiene:

$$\varphi^3 - a\varphi^2 + b\varphi - c = 0 \quad (5.10)$$

Donde:

$$a = \varphi_\infty - \frac{\sigma_R^2}{\mu} \quad b = \frac{\varphi_\infty(1 - \sigma_R^2)}{\mu} \quad c = \frac{\varphi_\infty \varphi_0}{\mu} \quad (5.11 \text{ a, b y c})$$

$$\sigma_R = \sigma \sqrt{\lambda k_0 \varphi_\infty} \quad \mu = \vartheta_1 \sigma \sigma_R^2 \quad (5.11 \text{ d y e})$$

Un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, se ha reducido (con las debidas restricciones y comportamiento del sistema de flujo) a un polinomio de tercer grado. Si se recuerda lo visto en el capítulo 2, la ecuación 5.10

es una ecuación que describe el estado estacionario del sistema. Uno de los objetivos era encontrar una ecuación cúbica, para poder analizar su comportamiento. De 5.10 se puede deducir que, para un flujo cortante simple que se aplica a una solución micelar de CTAT, es posible que existan zonas de múltiples estados estacionarios. Es decir, que para un esfuerzo cortante dado, sea posible que el fluido presente tres valores de fluidez diferentes (y por lo tanto, tres diferentes valores de rapidez de deformación). Los siguientes pasos a hacer son analizar el comportamiento de la ecuación cúbica, especialmente sus parámetros (5.11 a, b y c) y encontrar aquellas zonas o aquellos intervalos de σ donde sea posible tener multiplicidad de estados estacionarios.

5.3 Análisis de las raíces de la ecuación cúbica

Tal como se vio en la sección 2.7 del capítulo II, la naturaleza de las raíces de una ecuación cúbica depende de la expresión $q^3 + r^2$. De esta forma, para la ecuación 5.10, se tienen las expresiones:

$$q = -\frac{1}{9}a^2 + \frac{1}{3}b \quad (5.12 a)$$

$$r = \frac{1}{27}a^3 - \frac{1}{6}ab + \frac{1}{2}c \quad (5.12 b)$$

Como la ecuación 2.19 tiene una estructura similar a la ecuación 5.10, las expresiones 2.21 a y 2.21 b son similares a 5.12 a y 5.12 b. Lo única diferencia son las expresiones de los parámetros del polinomio. Recordando que si $q^3 + r^2 > 0$, la ecuación admite una raíz real y un par de raíces complejas conjugadas. Si $q^3 + r^2 < 0$ la ecuación admite 3 raíces reales. Esos dos regímenes son separados en el espacio de los parámetros (q,r) o (a,b,k), por la curva $q^3 + r^2 = 0$.

La ecuación $q^3 + r^2$ puede ser representada por los parámetros a,b y c de la ecuación cúbica. Haciendo analogía a lo hecho en la ecuación 2.23, se desarrollará una ecuación cuadrática para el parámetro c:

$$c^2 + 2\left(\frac{2}{27}a^3 - \frac{1}{3}ab\right)c + \frac{4}{27}b^3 - \frac{1}{27}a^2b^2 = 0 \quad (5.13)$$

Desarrollando una expresión para encontrar las raíces de 5.13, se obtiene:

$$c_{1,2} = \frac{-2\left(\frac{2}{27}a^3 - \frac{1}{3}ab\right) \pm \sqrt{4\left(\frac{2}{27}a^3 - \frac{1}{3}ab\right)^2 - 4\left(\frac{4}{27}b^3 - \frac{1}{27}a^2b^2\right)}}{2} \quad (5.14)$$

Si c_1 y c_2 son las 2 raíces de esta ecuación, tal que $c_1 < c_2$, entonces la existencia de 3 soluciones reales de la ecuación cúbica requiere:

$$c_1 < c < c_2 \quad (5.15)$$

5.3.1 Curvas de parámetros

Para hacer una primera inspección, como los parámetros a, b y c (a temperatura y concentración constante) únicamente varían con σ , se calcularán sus valores y se obtendrán las raíces de 5.13 con ayuda de 5.14. Para ello, se necesitan valores experimentales de los parámetros del modelo. Dichos datos se muestran en la tabla 5.1:

Tabla 5.1. Parámetros del Modelo BMP. 20% CTAT. T=25°C. ¹⁴

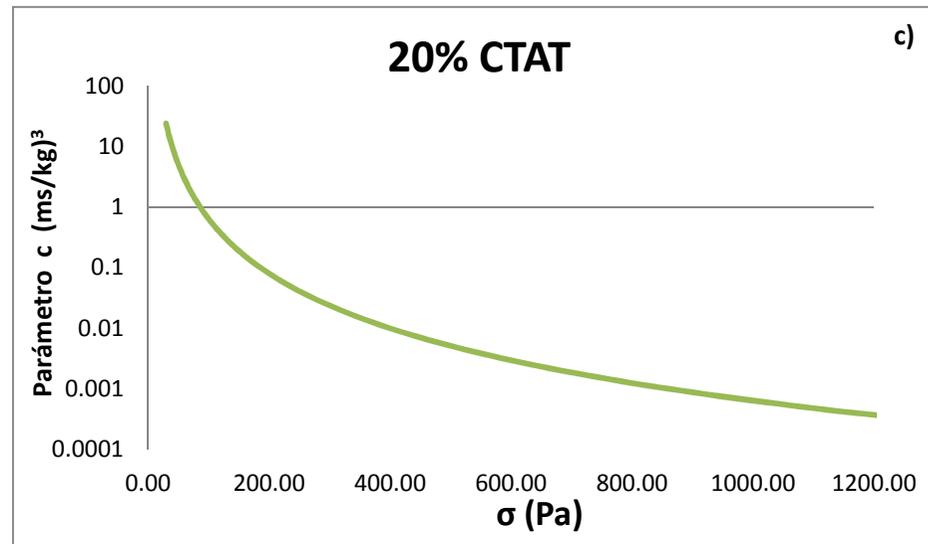
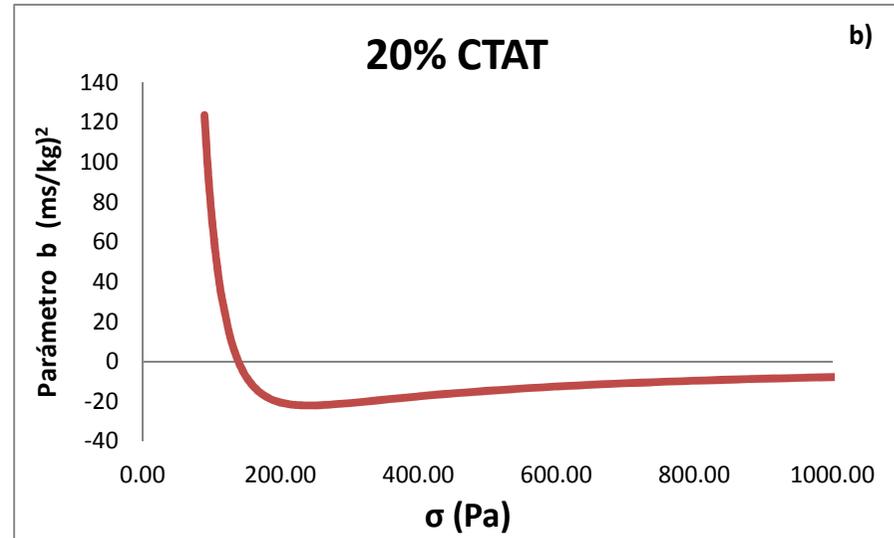
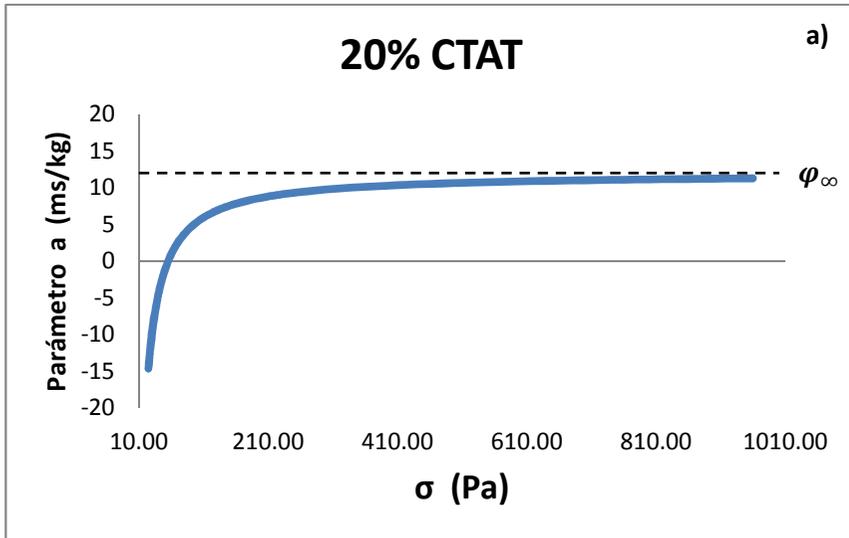
G_0 (Pa)	640
φ_∞ (1/Pas)	12
φ_0 (1/Pas)	0.0042
$k\lambda$ (kg/ms ³)	0.0000043
ϑ (s)	0.0015

Por ahora, el análisis será únicamente para una concentración y una temperatura.

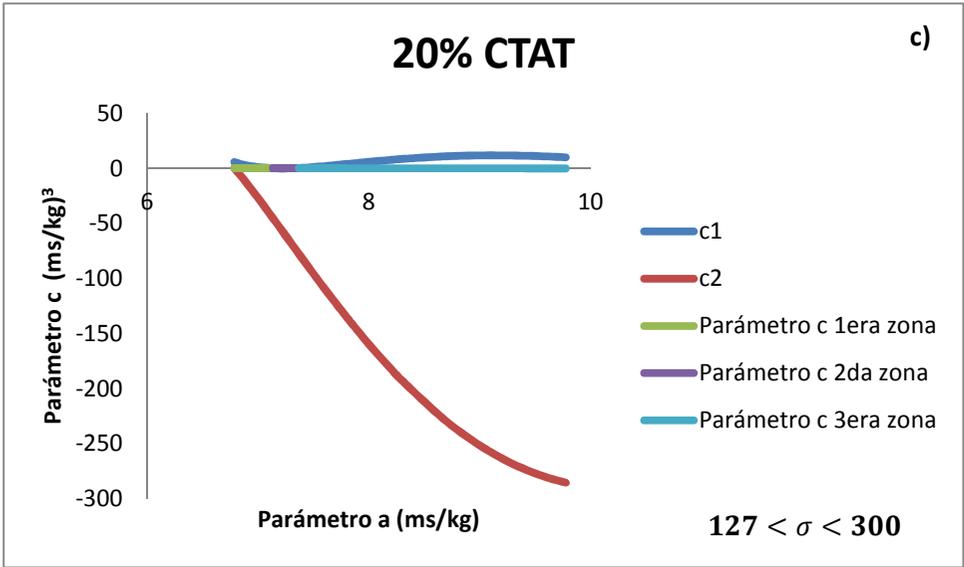
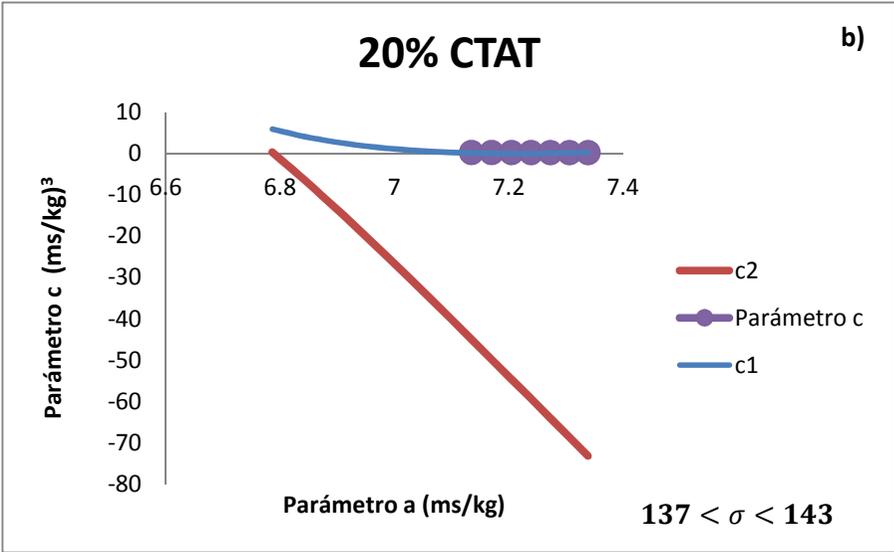
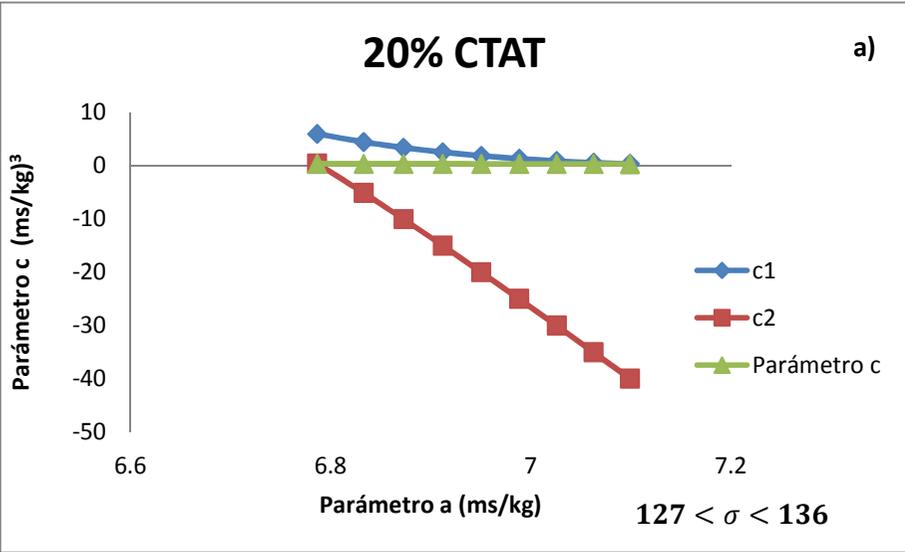
La secuencia de cálculo será la siguiente:

- I. Se escoge un intervalo de esfuerzos cortantes.
- II. Para un valor de esfuerzo cortante, corresponden valores para los parámetros a , b y c . Es decir, para cada valor de σ se obtendrán valores diferentes de a , b y c .
- III. Con los valores calculados de a , b y c , se pueden calcular las raíces de 5.13. Los resultados son mostrados a continuación, a través de gráficas.

Gráfica 5.1 Parámetros de la ecuación cúbica



Gráfica 5.2 Diagrama de estabilidad lineal para los parámetros a y c



Primero, se analizarán los parámetros del polinomio. Se utilizarán las ecuaciones 5.11 a, 5.11 b y 5.11 c. El parámetro a se expresa de la siguiente forma, de acuerdo a 5.11 a:

$$a = \varphi_{\infty} - \frac{\sigma_R^2}{\mu} \quad (5.11 a)$$

El segundo término de la expresión de a , disminuye conforme aumenta el valor de σ . Si $\sigma \rightarrow \infty, a \rightarrow \varphi_{\infty}$. Es decir, para valores altos de esfuerzo cortante, la fluidez de la solución micelar tiende a alcanzar su valor *máximo*. Si la fluidez incrementa con σ , entonces ocurre lo contrario con la viscosidad. Dicho parámetro tiene que ver con las estructuras micelares; a medida que la fluidez se va acercando a φ_{∞} las complejas estructuras se van *rompiendo* (en cierto sentido, quedan *libres*) al aplicar esfuerzos, por lo que la viscosidad de la solución disminuye. En la gráfica 5.1 a se puede ver lo anteriormente descrito, y la línea indica que la curva va teniendo un comportamiento asintótico en φ_{∞} . Las dimensiones de a son $[Tiempo][Longitud][Masa]^{-1}$.

La expresión para b de acuerdo a 5.11 b es:

$$b = \frac{\varphi_{\infty}(1 - \sigma_R^2)}{\mu} = \frac{\varphi_{\infty}}{\mu} - \frac{\varphi_{\infty}\sigma_R^2}{\mu} \quad (5.11b)$$

Desarrollando 5.11 b:

$$b = \frac{\varphi_{\infty}}{\vartheta_1 \sigma^3 (\lambda k_0 \varphi_{\infty})^2} - \frac{\varphi_{\infty}}{\vartheta_1 \sigma} \quad (5.16)$$

El primer término depende del inverso cúbico de σ , por lo que a σ pequeños, éste domina sobre el segundo término. A σ grandes, ocurre lo contrario. Se puede decir que hay una transición. Y es precisamente lo que el parámetro b nos explica. En otras palabras, b es un intermediario, un parámetro que indica la transición de estructuras *unidas* a estructuras *libres*. En la gráfica 5.1 b se puede observar el comportamiento de b , y de hecho se puede apreciar que se asemeja a un potencial. Las dimensiones de b son $[Tiempo]^2[Longitud]^2[Masa]^{-2}$.

Ahora, se analizará el parámetro c , que de acuerdo a 5.11 c es:

$$c = \frac{\varphi_{\infty}\varphi_0}{\mu} \quad (5.11 c)$$

Este parámetro se asemeja a a , pero en lugar de indicar que se han *roto* las estructuras, c indica que las estructuras complejas se han formado. A bajos valores de σ , c presenta valores grandes, mientras que a valores relativamente grandes de σ , c tiende a cero. Cuando ocurra esta última situación, las estructuras complejas se han deshecho, por lo que la viscosidad tiende a disminuir. El comportamiento se puede ver en la gráfica 5.1 c. Se decidió poner la escala de c en escala logarítmica para poder observar con más claridad la tendencia al valor de cero, aunque en realidad c es lineal (inversamente proporcional al esfuerzo cortante). Las dimensiones de c son $[Tiempo]^3[Longitud]^3[Masa]^{-3}$.

Una vez que se han analizado los parámetros de la ecuación cúbica, se procede a estudiar las gráficas de 5.2. De acuerdo a lo visto anteriormente, las raíces obtenidas son c_1 (curva azul) y c_2 (curva roja). Dichas curvas delimitan la zona de múltiples estados estacionarios de la ecuación cúbica. El parámetro c fue calculado y trazado en las gráficas. Si c está dentro de las curvas, entonces se puede asegurar la existencia de 3 soluciones reales. Un primer análisis se hizo para un intervalo de σ pequeños, hasta $\sigma < 127$. Se encontró que para este intervalo, los valores de c_1 y c_2 son números imaginarios, ya que el discriminante de 5.14 es negativo, por lo que se concluye que para $\sigma < 127$ únicamente existe una raíz real.

Para un intervalo de esfuerzos cortantes de $127 < \sigma < 136$, se empezaron a obtener valores para c_1 y c_2 . Dichos valores se graficaron en 5.2 a, y se puede ver que el parámetro c está dentro de las curvas, por lo que se puede asegurar que en este intervalo hay múltiples estados estacionarios.

En cambio, para un intervalo de $137 < \sigma < 143$, al igual que en el anterior, es posible obtener las curvas para c_1 y c_2 . La diferencia es que el parámetro c no está dentro de los límites establecidos por las curvas de c_1 y c_2 , se encuentra por arriba de c_1 , por lo que para estos valores de esfuerzo cortante, se vuelve a obtener una solución real. Esto se puede ver en la gráfica 5.2 b.

Ahora, para valores mayores a 143, se vuelve a observar una situación similar a la vista en la gráfica 5.2 a, se vuelve a obtener una zona de múltiples estados estacionarios. En la gráfica 5.2 c se puede observar el comportamiento para el intervalo de $127 < \sigma < 300$. La 1era zona que se indica en 5.2 c es la vista en 5.2 a, la 2da zona es la que se muestra en 5.2 b, y la 3era zona es la segunda zona de tres soluciones reales.

Hasta ahora, no se puede asegurar si las tres raíces reales de ambas zonas de multiplicidad de estados estacionarios son positivas. Puede que algunas de las raíces sean negativas. Todo esto se analizará más adelante.

5.4 Aplicaciones de la teoría de catástrofes al modelo BMP

Lo visto en la sección 2.7 del capítulo II será aplicado a la ecuación 5.10. Entonces, se definirá el cambio de variable (al que se nombrará como *fluidez modificada*), con el fin de eliminar el término cuadrático:

$$\phi = \varphi - \frac{a}{3} \quad (5.13)$$

Despejando φ en 5.13 y sustituyendo en 5.10, se tiene:

$$0 = \phi^3 + u\phi + v \quad (5.14)$$

Donde:

$$u = -\frac{1}{3}a^2 + b \quad (5.15 a)$$

$$v = \frac{1}{3}ab - \frac{2}{27}a^3 - c \quad (5.15 b)$$

Un sistema que involucra una simple variable, siempre se deriva de un potencial (de acuerdo a 2.30). De esta forma, la ecuación diferencial puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{d\phi}{d\tau} = -\frac{dV}{d\phi} \quad (5.16)$$

Donde:

$$\tau = \lambda t \quad (5.17)$$

Y V es la integral del lado derecho de la ecuación:

$$V = \frac{\phi^4}{4} - u \frac{\phi^2}{2} + v\phi \quad (5.18)$$

Al igual que los casos anteriores, para cada valor de esfuerzo cortante, hay un valor de u y v que se puede calcular. La información que se obtenga de u y v proporcionará información acerca de la estabilidad del sistema. La ecuación analógica a $\mathbf{q}^3 + \mathbf{r}^2$ para la ecuación con cambio de variable es la ecuación 2.35:

$$4u^3 + 27v^2 = 0 \quad (2.35)$$

Dicha ecuación es de gran utilidad para identificar los puntos de bifurcación. Con los datos de la tabla 5.1, se procedió a calcular los valores de las ecuaciones 5.15 a y 5.15 b. Para cada valor de σ hay un valor de u y v . Entonces deberá existir (de acuerdo a lo analizado en la gráfica 5.2) por lo menos tres puntos de bifurcación, es decir, tres puntos donde se cumpla 2.35. Para identificar dichos puntos, se utilizaron métodos numéricos, para ser más específico, se utilizó la herramienta de Microsoft Excel, conocida como *Solver*. La secuencia de cálculo fue la siguiente:

1. La variable de iteración fue el valor σ .
2. Con el valor de σ supuesto en 1, se calcularon los parámetros a , b y c , y con dichos valores fue posible calcular u y v .
3. Con los valores de u y v se calculó $4u^3 + 27v^2$. La primera iteración da $4u^3 + 27v^2 \neq 0$. Entonces, a Solver se le especificó que iterara σ hasta que se cumpliera la ecuación 2.35.

También es válido graficar $y = 4u^3 + 27v^2$ en función de σ , y los puntos de bifurcación se encuentran cuando $y = 0$. Los resultados encontrados son los siguientes:

$$\mathbf{1er\ Punto\ de\ Bifurcaci3n} \quad \sigma_1 = 127.85$$

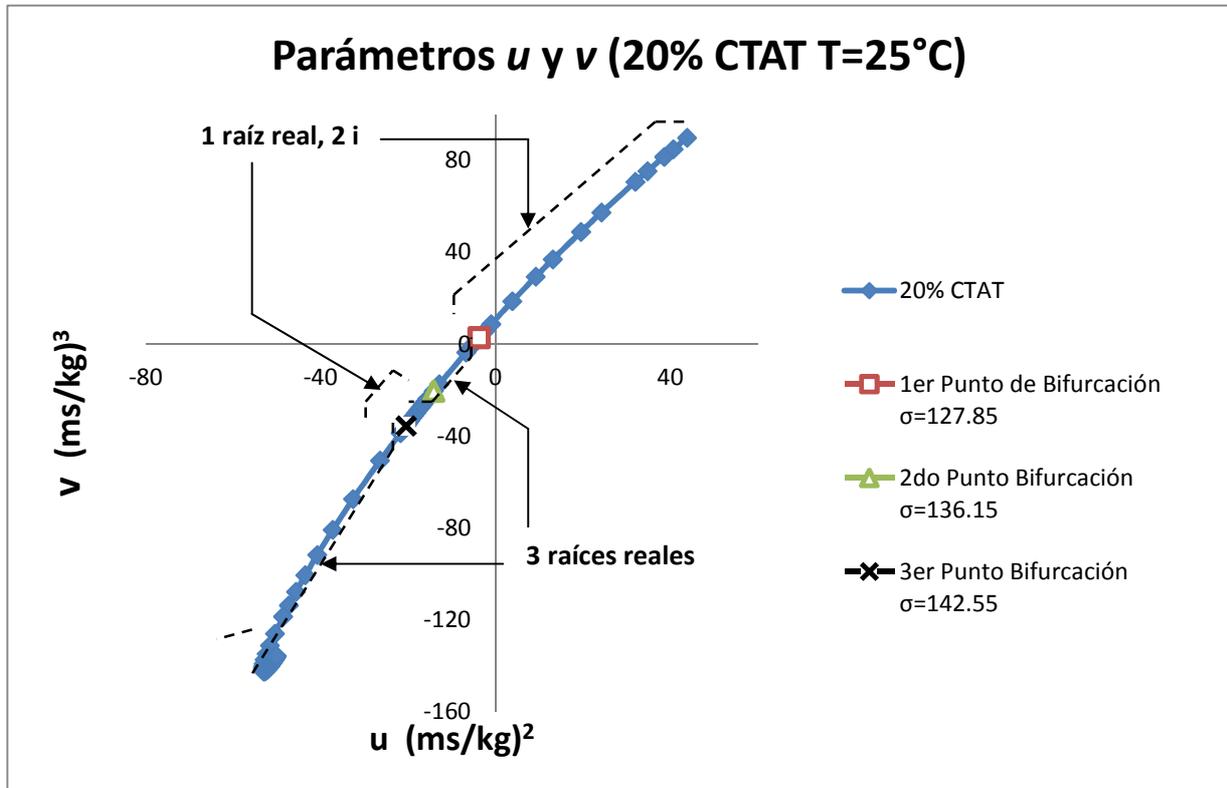
$$\mathbf{2do\ Punto\ de\ Bifurcaci3n} \quad \sigma_2 = 136.15$$

$$\mathbf{3er\ Punto\ de\ Bifurcaci3n} \quad \sigma_3 = 142.55$$

Para una soluci3n micelar de 20% de CTAT y a una temperatura de 15 °C, tres diferentes valores de puntos de bifurcaci3n fueron encontrados y de acuerdo a lo analizado en 5.3.1, se puede deducir que para valores $\sigma < 127.85$, 3nicamente tendremos una ra3z real para φ , para valores entre $127.85 < \sigma < 136.15$ existe una zona de m3ltiples estados estacionarios. Para un intervalo entre $136.15 < \sigma < 142.55$ se vuelve a obtener una ra3z real, y para $\sigma > 142.55$ aparece una nueva zona de tres ra3ces reales. Esto se puede asegurar por el signo de la expresi3n $4u^3 + 27v^2$, si $4u^3 + 27v^2 < 0$, existen tres φ reales, y si $4u^3 + 27v^2 > 0$ se tienen dos ra3ces imaginarias y una φ real. Se realiz3 un diagrama similar a 2.5 para poder observar el comportamiento de los par3metros u y v .

Se concluye que los puntos de bifurcaci3n dividen la zona de 1 ra3z real de la zona de 3 soluciones reales. La importancia de hacer el cambio de variable y de obtener una ecuaci3n de cuarto grado para el potencial mec3nico radica en que en la zona de 1 sola ra3z real, en el polinomio de cuarto grado se obtiene un solo m3nimo y en la zona de multiplicidad de estados estacionarios se obtendr3n dos m3nimos y un m3ximo. La magnitud de los m3nimos y los m3ximos revelar3 cu3l de las 3 posibles soluciones reales es la m3s estable (de acuerdo a lo visto en la secci3n 2.7.1).

Gráfica 5.3 Diagrama de estabilidad lineal para parámetros u y v del modelo BMP.



5.5 Solución de la ecuación cúbica del modelo BMP

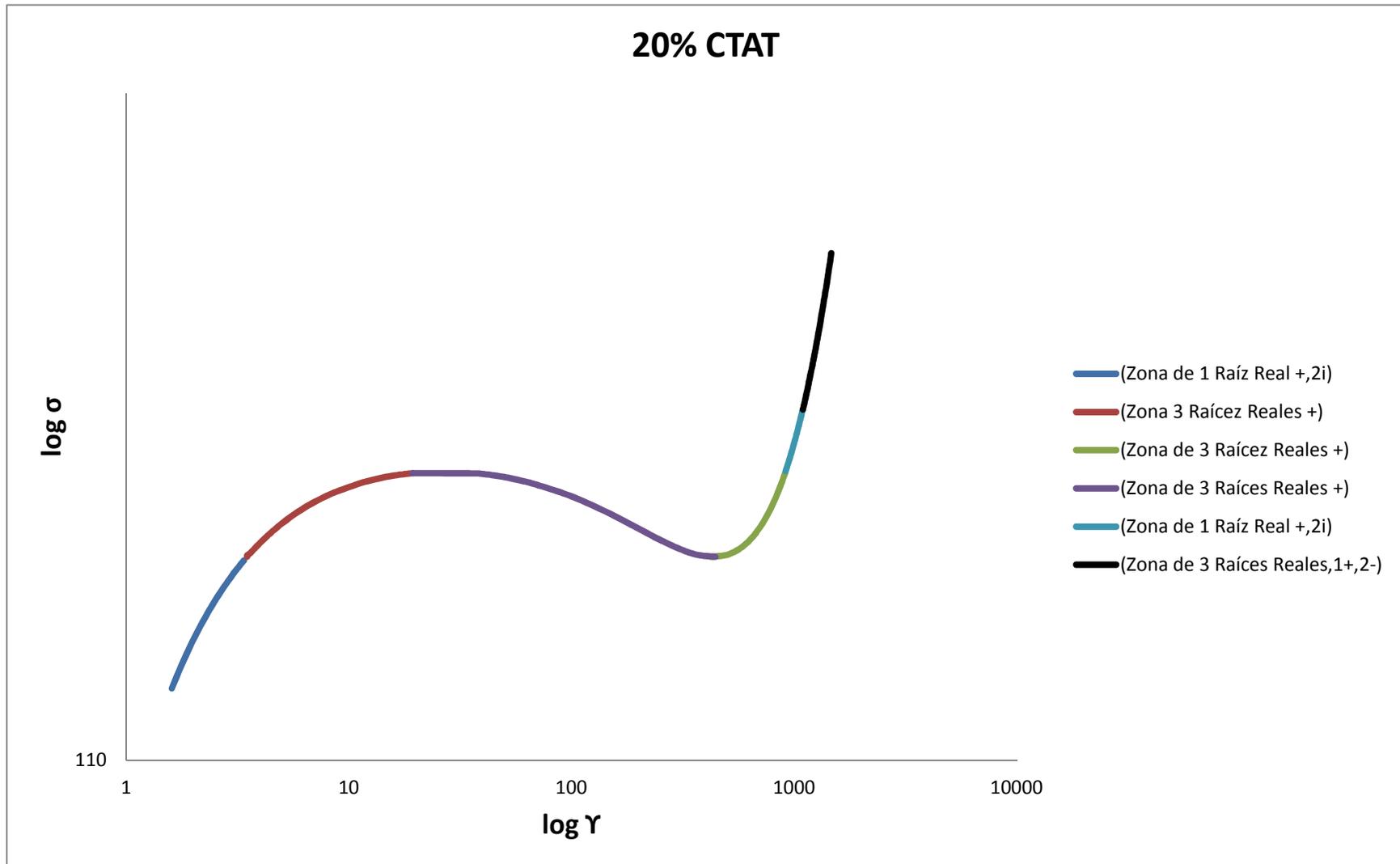
El siguiente paso a hacer es obtener las raíces de la ecuación cúbica 5.10. De acuerdo a lo concluido en la sección anterior, los puntos de bifurcación servirán para saber a qué valores de σ es posible obtener una o tres raíces reales. Para calcular las φ , se utilizaron métodos numéricos, más precisamente hablando herramientas como Solver de Excel, MATLAB. Las raíces pueden ser obtenidas también analíticamente y las ecuaciones son mostradas y desarrolladas en el *Anexo I*. Los cálculos numéricos y analíticos arrojan el mismo resultado. Cabe destacar que todos los valores encontrados para φ corresponden a puntos de equilibrio (capítulo II). A las raíces obtenidas se les asignará cierta nomenclatura:

Raíces de la Ecuación Cúbica: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$

Una vez que fueron calculados los valores de φ para cada valor que se asignó de σ , es posible obtener la rapidez de deformación $\dot{\gamma}$ de acuerdo a 5.5 a. Los resultados son mostrados en la gráfica 5.4. Como se puede observar, en la gráfica 5.4 se tiene la curva reológica de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación. Las raíces imaginarias y negativas no serán consideradas, porque no tienen importancia física. Por debajo de $\sigma = 127.85$ (curva azul) se tiene una única raíz real positiva. Para valores de $\sigma > 127.8$ se empieza a obtener una zona de multiplicidad de estados estacionarios (curvas roja, morada y verde, todas las raíces reales positivas). Entre $\sigma = 136.15$ y $\sigma = 142.55$ existe otra zona de 1 raíz real positiva (curva verdeagua), y por arriba de 142.55 aparece otra zona de 3 soluciones reales, pero dos de ellas son negativas, la otra es positiva (curva negra).

La única forma de saber si las raíces eran negativas o positivas, era obtenerlas. Se había predicho que existían dos zonas de estados estacionarios múltiples, pero se acaba de descubrir que sólo uno de ellos es *físicamente* posible (debido a que no existen φ negativas). La forma de la curva es interesante, y se puede ver que existe un cierto parecido con las isotermas de Van der Waals. Más adelante dichas curvas serán comparadas.

Gráfica 5.4 Curva reológica 20% CTAT T=25°C.



5.6 Esfuerzo en la meseta y potencial mecánico

Tal como se vio en el capítulo IV, la meseta es aquel punto en el que los mínimos de un potencial tienen la misma profundidad (o el mismo valor de potencial). Por ejemplo, el punto en la meseta para una isoterma de Van der Waals es aquel punto en el que pueden coexistir la fase líquida y de vapor. Uno de los objetivos del presente trabajo es encontrar el *esfuerzo en la meseta* de la curva reológica que se obtiene de la ecuación cúbica del modelo BMP. Para ello, se utilizarán los conocimientos vistos en el capítulo II, que es el *potencial mecánico*. El potencial de la ecuación 5.10 ya fue obtenido, y corresponde a la ecuación 5.18. El *esfuerzo en la meseta* del sistema se hallará cuando se cumpla la siguiente ecuación:

$$V(\phi_1) = V(\phi_3) \quad (5.19)$$

La ecuación 5.19 indica que el potencial tiene dos mínimos iguales, para diferentes valores de la fluidez modificada. Existe sólo un valor de σ que permite que se cumpla 5.19, y ese valor es el *esfuerzo en la meseta*. Se utilizarán los valores de ϕ obtenidos anteriormente y la secuencia de cálculo es la siguiente:

1. Se fija un valor de σ .
2. Con el valor de σ se calculan los parámetros u y v .
3. Se establece un intervalo de valores de ϕ .
4. Para cada ϕ se calculó el potencial con la ecuación 5.18.
5. Los resultados fueron graficados como V en función de ϕ .
6. El esfuerzo en la meseta fue encontrado cuando para un valor dado de σ , en la gráfica se pueda apreciar que los mínimos del potencial tengan la misma profundidad (es decir, que se cumpla 2.36).

Los resultados encontrados son mostrados en la gráfica 5.5. El esfuerzo en la meseta del sistema para una concentración de 20% CTAT, a una temperatura de 25°C, es:

$$\sigma_p = 128.77 \quad \phi_1 = 0.0296 \quad \phi_2 = 4.5196 \quad \phi_3 = 2.2746$$

$$\phi_1 = -2.2449 \quad \phi_2 = 2.2449 \quad \phi_3 = 1.9364 \times 10^{-8}$$

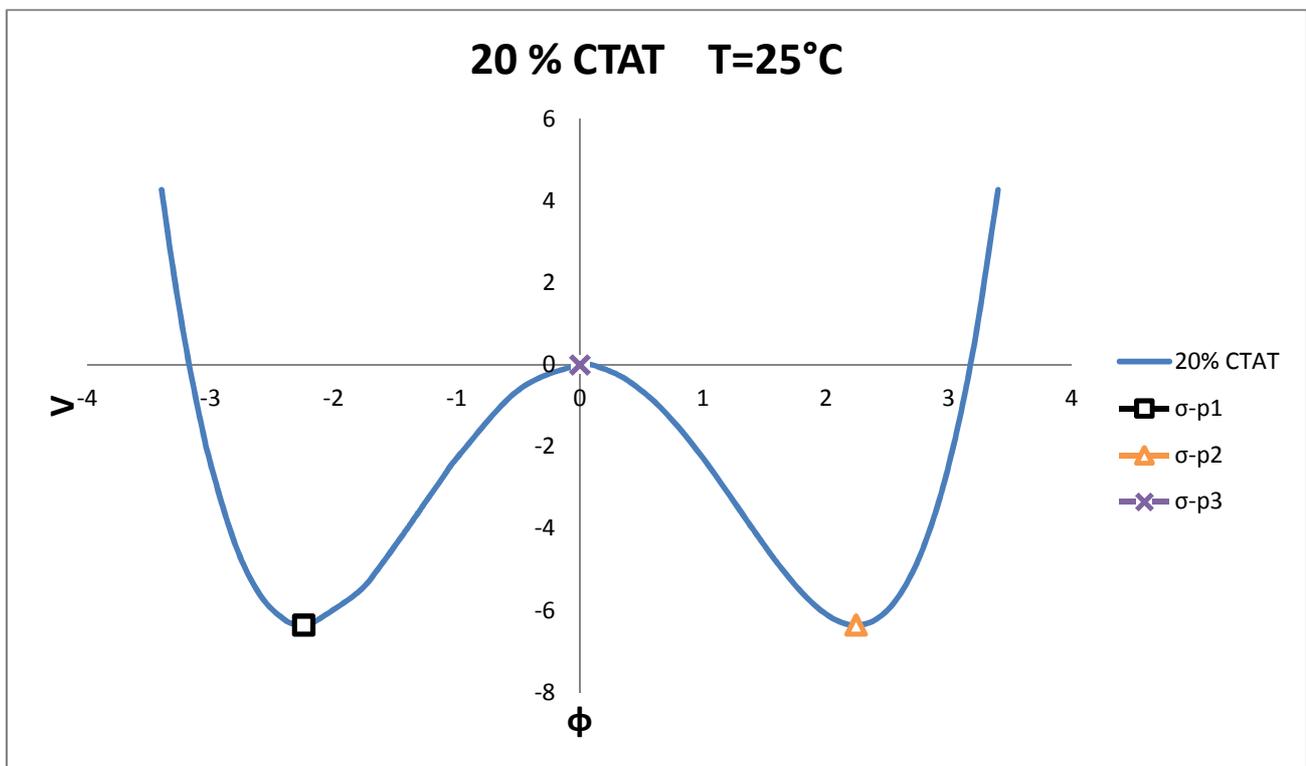
$$V_1 = -6.3504 \quad V_2 = -6.3504 \quad V_3 = 9.45 \times 10^{-6}$$

Los valores de ϕ_1 y ϕ_2 corresponden a los mínimos del potencial de 5.5. A dichos valores de ϕ llevan asociado un $\dot{\gamma}_1$ y un $\dot{\gamma}_2$, los cuales se conocen como binodales, cuyos valores son:

$$\dot{\gamma}_1 = 3.818 \quad \dot{\gamma}_2 = 581.99$$

Los puntos indicados como σ_{p1} en la gráfica 5.5 corresponden a los valores de $V(\phi_1)$ y ϕ_1 . Lo mismo aplica para σ_{p2} y σ_{p3} .

Gráfica 5.5 Potencial mecánico en función de ϕ . 20% CTAT y $T=25^\circ\text{C}$



Se puede observar que la gráfica presenta cierta simetría. El punto σ_{p3} es el que presenta el máximo en el potencial mecánico, el cual está ubicado aproximadamente en el punto (0,0), y de hecho, se puede asegurar que dicho punto es el más inestable para un valor de $\sigma_p = 128.77$. En cambio, para dicho valor de esfuerzo cortante el sistema puede presentar dos estados estables, es decir, pueden coexistir ambos. Los valores de rapidez de deformación en la meseta (a los que llamamos binodales) son también *atractores* del sistema.

5.7 Potencial termodinámico

Tal como se vio en el capítulo IV, un potencial termodinámico es capaz de predecir la estabilidad de un proceso. Por ejemplo, en las isothermas de Van der Waals se utiliza una ecuación en forma integral (ecuación 4.27). Matemáticamente, la energía libre de Gibbs es un área bajo la curva (considerando que dicha área se encuentra entre un punto de referencia y un punto de interés). Si se realiza el cálculo para todos los puntos de la gráfica, se obtiene una curva como la de las gráficas 4.4 o 4.5. Evidentemente, únicamente se pueden obtener dos mínimos y un máximo para zonas de múltiples estacionarios (existe sólo un mínimo para un solo estado de equilibrio).

Una ecuación similar a 4.27 ha sido desarrollada para curvas reológicas. Se han utilizado fundamentos de termodinámica irreversible para su desarrollo⁸. La ecuación diferencial para el potencial termodinámico es la siguiente:

$$dG = \left(\frac{v}{G_0 \varphi_0} \right) \sigma d\dot{\gamma} \quad (5.20)$$

Donde v es el volumen específico de la solución, $\tau \equiv (G_0 \varphi_0)^{-1}$ es el tiempo de relajación de Maxwell. Utilizando la ecuación 5.5 a, y tomando como referencia un punto $\dot{\gamma}_r$, la ecuación final integrada queda de la siguiente manera:

$$\Delta G = \left(\frac{v}{G_0 \varphi_0} \right) \int_{\dot{\gamma}_r}^{\dot{\gamma}} \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} d\dot{\gamma} \quad (5.21)$$

Donde φ es la solución de la ecuación 5.10. Claramente puede apreciarse que la ecuación 5.21 es complicada resolverla analíticamente, por lo que se han utilizado métodos numéricos para su solución, más precisamente hablando se usó la *Regla de Simpson*. El término $\sigma d\dot{\gamma}$ de la ecuación 5.20 es la *disipación de energía viscosa*, y ocurre cuando un elemento de fluido es sometido a flujo.

5.7.1 Regla de Simpson 1/3^{35,36}

Las reglas de Simpson son fórmulas de integración que se basan en el reemplazo de una función compleja con una función aproximada que sea fácil de manejar:

$$I = \int_a^b f(x) dx \cong \int_a^b f_n(x) dx \quad (5.22)$$

Donde $f_n(x)$ es un polinomio de la forma $a_0 + a_1x + \dots + a_{n-1}x^{n-1} + a_nx^n$, donde n es el orden del polinomio. La regla de Simpson de 1/3 proporciona una aproximación precisa, ya que consiste en conectar grupos sucesivos de tres puntos sobre la curva mediante parábolas de segundo grado, y sumar las áreas bajo las parábolas para obtener el área aproximada bajo la curva. En la figura 5.1, se presenta la aproximación de una integral como el área bajo una parábola por medio de un polinomio de segundo grado. Para este polinomio, se requieren conocer tres datos, un punto a , un punto b y un punto intermedio entre a y b (no confundir con los parámetros de la ecuación cúbica del modelo BMP).

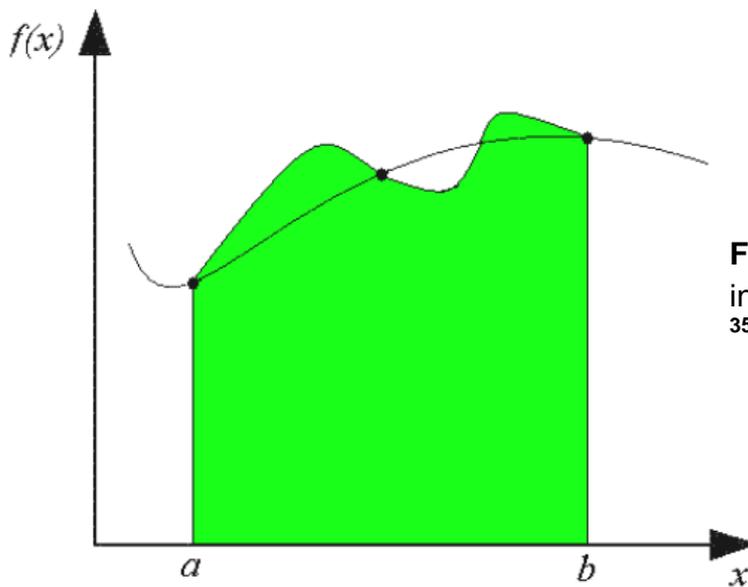


Figura 5.1 Aproximación de una integral como el área bajo una parábola
35

Si a y b se toman como x_0 y x_2 respectivamente y $f_2(x)$ se representa por un polinomio de Lagrange de grado dos, la integral 5.22 se transforma a:

$$I = \int_{x_0}^{x_2} \left[\frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)} f(x_0) + \frac{(x - x_0)(x - x_2)}{(x_1 - x_0)(x_1 - x_2)} f(x_1) + \frac{(x - x_0)(x - x_1)}{(x_2 - x_0)(x_2 - x_1)} f(x_2) \right] dx \quad (5.23)$$

La integración de 5.23 y su respectiva ordenación algebraica, arroja la ecuación final:

$$I \cong \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)], \quad h = \frac{b - a}{2} \quad (5.24 a)$$

$$I \cong (b - a) \frac{f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)}{6} \quad (5.24 b)$$

Donde $a = x_0$, $b = x_2$ y $x_1 = b + a/2$.

Para aumentar la precisión de la regla de Simpson 1/3, se puede dividir el intervalo de integración $[a, b]$ en n segmentos iguales, y aplicar a cada uno de ellos la

ecuación 5.24 b. Al final, se suman los resultados para obtener el área total de integración. Cada segmento tiene un valor de:

$$h = \frac{b - a}{n} \quad (5.25)$$

La ecuación general para n intervalos es la siguiente:

$$I \cong (b - a) \frac{f(x_0) + 4 \sum_{i=1,3,5}^{n-1} f(x_i) + \sum_{j=2,4,6}^{n-2} f(x_j) + f(x_n)}{3n} \quad (5.26)$$

Las ecuaciones 5.24 y 5.26 serán utilizadas para calcular áreas de nuestra curva reológica. La forma que adoptará la ecuación es la siguiente:

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma_2} (\sigma) d\dot{\gamma} = \frac{\gamma_2 - \gamma_0}{(2)(3)} [(\sigma)_0 + 4(\sigma)_1 + (\sigma)_2] \quad (5.27)$$

Donde γ_0 es el punto de referencia a seleccionar, γ_2 es el valor de rapidez de deformación que pertenece al intervalo de integración, y $(\sigma)_1$ es el punto intermedio.

5.8 Aplicación de la regla de áreas iguales de Maxwell a la curva reológica

La ecuación 4.29 del capítulo IV expresa el área bajo la curva de una isoterma de Van der Waals. El resultado de la integral es cero, bajo el intervalo de integración $[D, 0]$. Como ya se analizó anteriormente, el área representa el potencial (o la energía libre) en dicho intervalo. La integral 4.29 fue descompuesta en 4.31, y de ahí se dedujo que las áreas son iguales. El potencial únicamente puede ser cero cuando el intervalo de integración involucra a los binodales del sistema. La curva definida por los puntos DFK es *cóncava*, mientras que la curva KMO es *convexa*, y ambas son *simétricas*. Es por eso que al sumarlas en intervalo de integración, se *contrarrestan*, dando como resultado el valor de cero. El fundamento anterior se conoce como regla de áreas iguales de Maxwell.

Se pretende aplicar lo mismo a la curva reológica (gráfica 5.4), y comprobar que el esfuerzo en la meseta presenta áreas iguales. Para facilitar el cálculo, en lugar de hacer el producto $\sigma\dot{\gamma}$ (que representa la disipación de energía viscosa) en cada intervalo, se procedió a calcular $(\sigma - \sigma_p)\dot{\gamma}$. Esto con el fin de tener como punto de referencia el esfuerzo en la meseta. La secuencia de cálculo fue la siguiente:

- I. Se tomaron los valores calculados en la sección 5.6 para el esfuerzo en la meseta.
- II. Se establecieron los intervalos de integración, que consistían en tres valores de esfuerzo cortante y de rapidez de deformación. Los intervalos fueron divididos en Área I y Área II.
- III. Se calculó el área bajo la curva de cada intervalo con la ecuación 5.27.
- IV. Fueron sumados las áreas de cada intervalo.

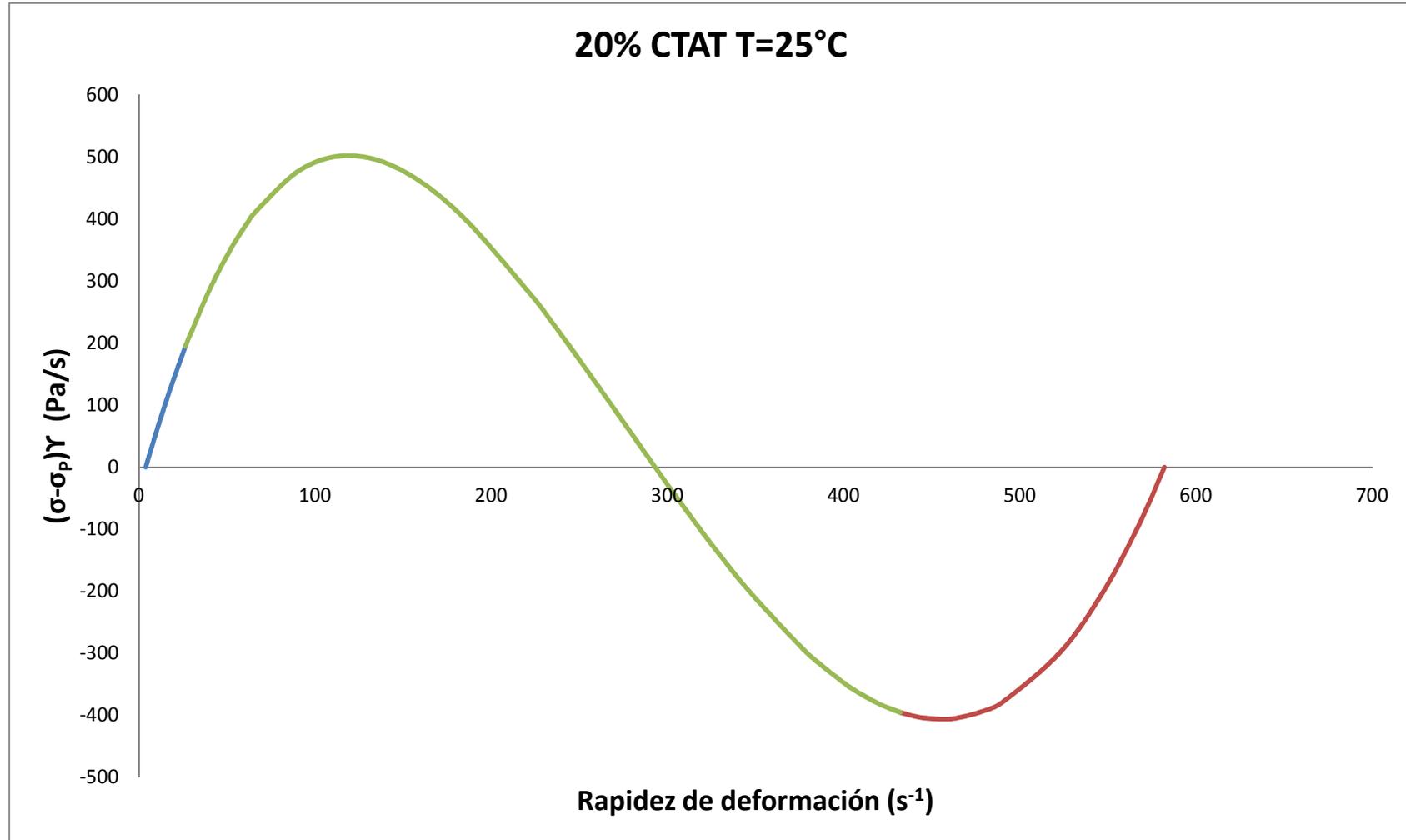
Un punto importante a destacar es la sensibilidad del parámetro ϑ al cálculo numérico. Teniendo en cuenta que se trata de aproximaciones, un primer cálculo con $\vartheta = 0.0015$ nos da una diferencia de áreas ligeramente diferente de cero. Para forzar a que ΔA tuviera un valor de cero, se *optimizó* el valor de ϑ . Para ello, se elaboró un complejo proceso numérico, que consistía en iterar los valores de ϑ y de esfuerzo en la meseta, a partir de dichos valores se calcularon las raíces dentro de nuestro intervalo de integración. Con los nuevos valores de las raíces fueron calculadas las áreas con la ecuación 5.27, y con ello obteníamos ΔA . Se consideraría que se tendría un valor aceptable de ϑ cuando $\Delta A \approx 1 \times 10^{-6}$. Se utilizó la herramienta Solver de Excel. Los resultados encontrados dan un valor de $\vartheta = 0.0015003437$. Como se puede ver, el resultado es igual al que se tenía desde un principio, salvo ligeras diferencias en decimales. Estas decimales son las responsables de que nuestro primer cálculo de las áreas nos diera un resultado diferente a cero, por lo que es importante mencionar que no hay que desconfiar de un primer resultado obtenido, lo que ocurre es que el ϑ es sensible a un proceso numérico tan grande.

Retomando el punto, los cálculos con regla de Simpson obtenidos son los siguientes:

$$\sigma_p = 128.77 \quad A_1 = 70,655.33 \quad A_2 = 70,655.31$$

Se puede concluir que $\sigma_p = 128.7$ es el punto en la meseta del sistema, ya que las áreas (que representan el potencial termodinámico) son iguales. Los resultados son mostrados en las gráfica 5.6. Se decidió poner las curvas en forma cóncava y convexa, para observar la simetría y compararlas con las áreas de Van der Waals. Aquellos puntos en los que se cumple $(\sigma - \sigma_p)\dot{\gamma} = 0$, son los valores de rapidez de deformación que corresponden al esfuerzo en la meseta.

Gráfica 5.6 Disipación de energía viscosa en función de rapidez de deformación



5.9 Comparación entre el potencial mecánico y el potencial termodinámico

En la sección 5.6, se obtuvo el potencial mecánico para un esfuerzo cortante dado y dicho resultado arroja dos mínimos con el mismo valor. De ahí se dedujo que $\sigma = 128.77$ es el valor de esfuerzo cortante en el plateau o en la meseta. En la sección anterior se realizó un procedimiento similar, y en $\sigma = 128.77$ se comprobó que se cumple la regla de áreas iguales de Maxwell.

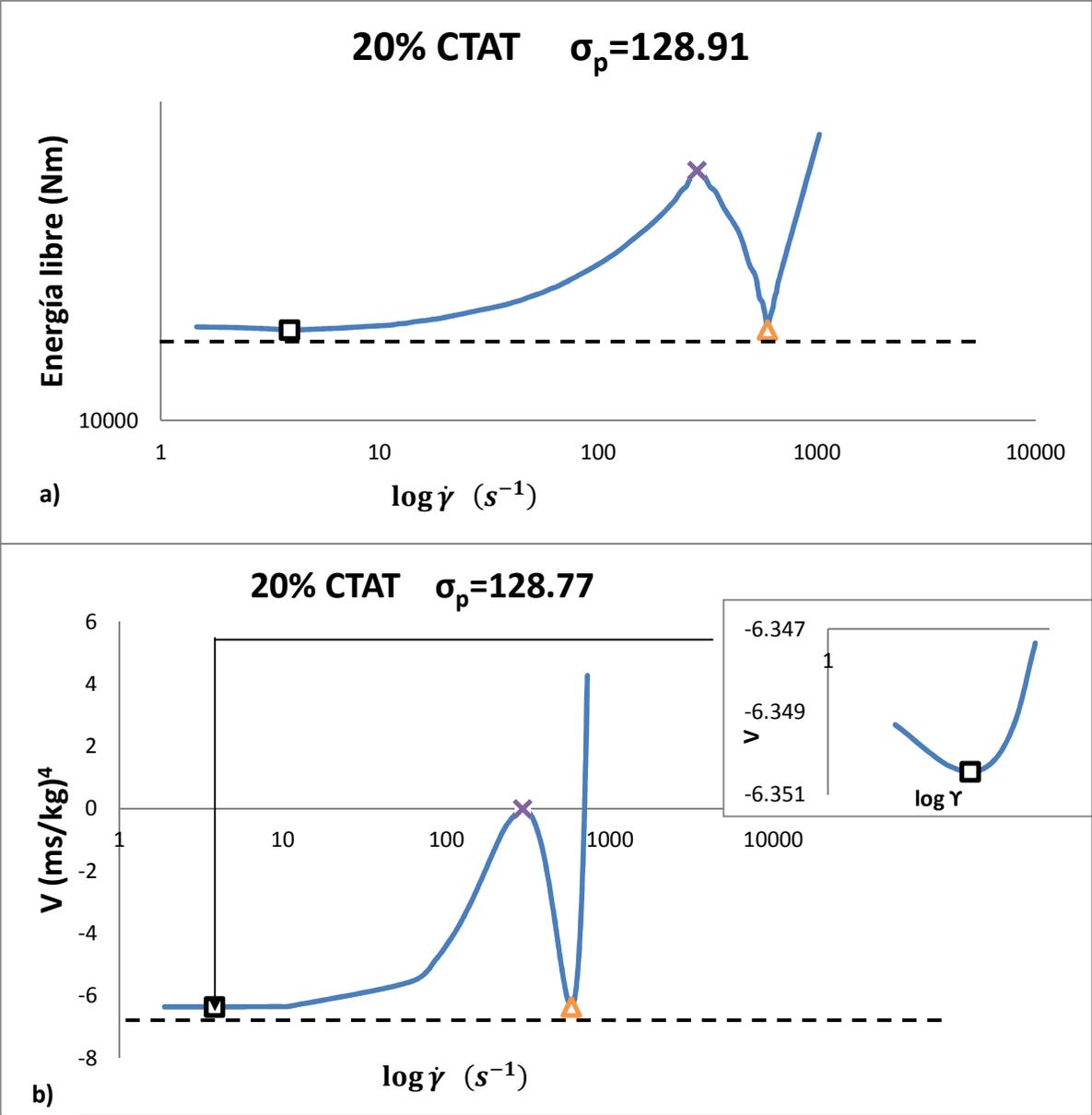
Uno de los objetivos del presente trabajo fue comprobar si tanto el potencial mecánico como el potencial termodinámico son capaces de predecir el mismo resultado. Lo realizado hasta ahora daba una evidencia de que sí era posible. Tres puntos que se encuentran dentro de la zona de múltiples estados estacionarios de la curva reológica (gráfica 5.4) fueron tomados (específicamente, los valores de esfuerzo cortante usados en los cálculos de 5.5). Para los tres puntos se calculó el potencial mecánico con la ecuación 5.18, y se gráfico en función de la rapidez de deformación. El mismo procedimiento se realizó para el potencial termodinámico, utilizando las ecuaciones 5.21 y 5.27. Los resultados son mostrados en la gráfica 5.7.

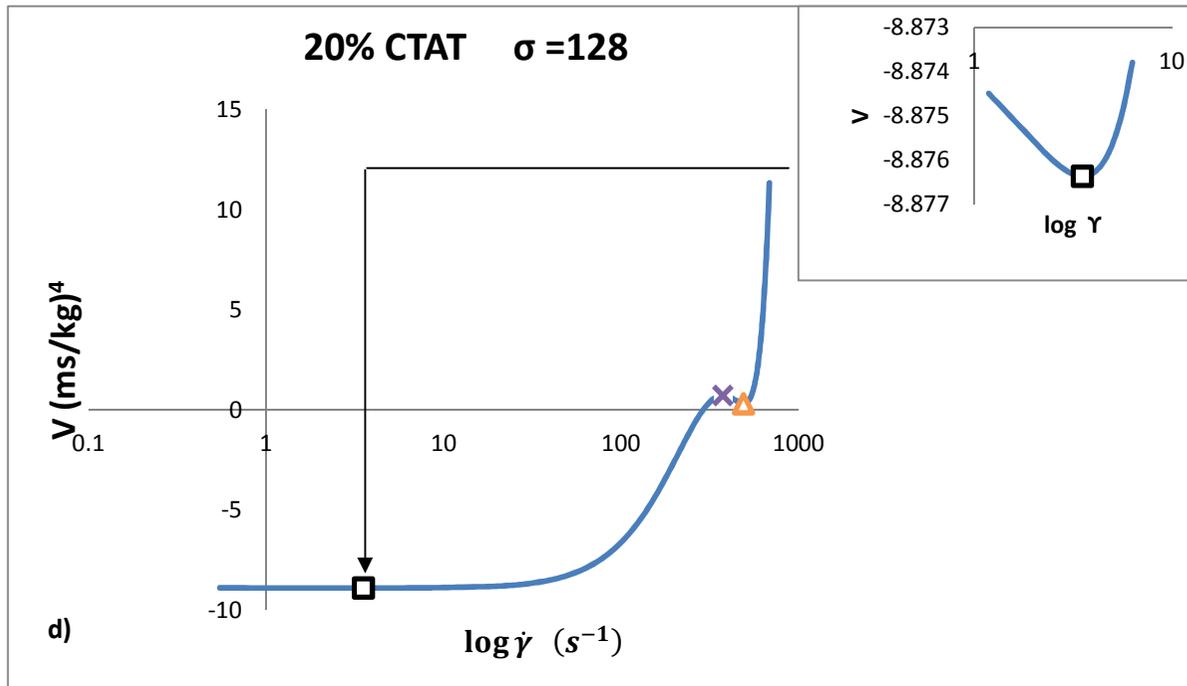
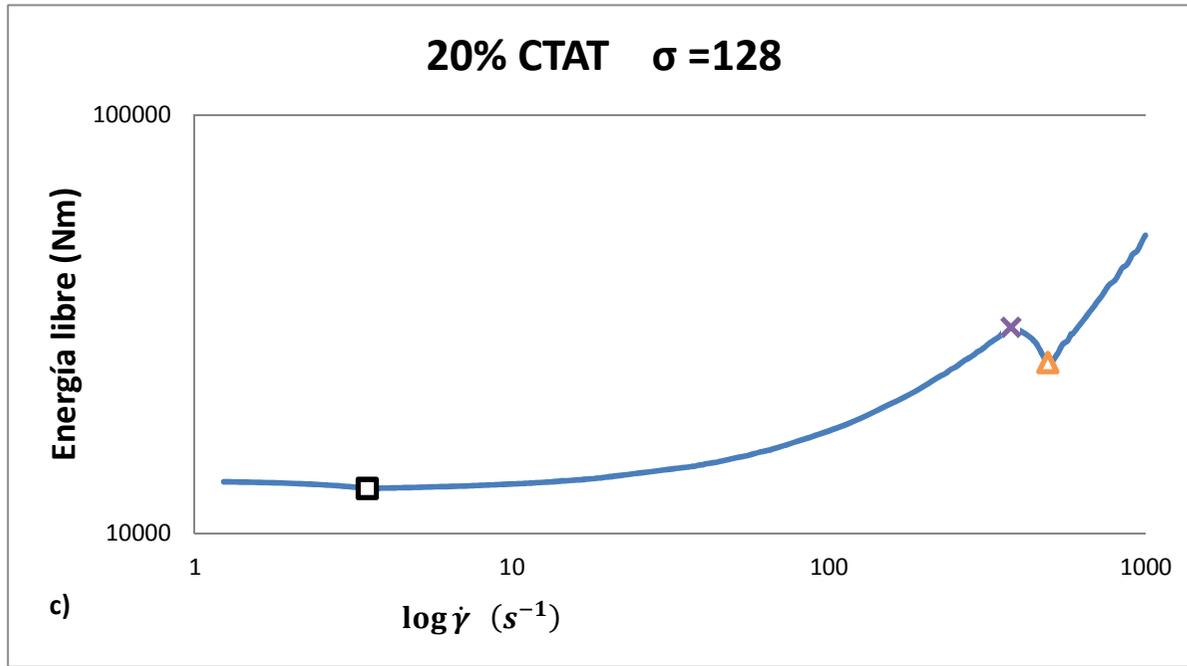
Al igual que en la sección 5.6, se procedió a determinar el esfuerzo en la meseta, pero ahora con la energía libre de Gibbs. Se aplicó un procedimiento similar al hecho en dicha sección. El resultado puede verse en la gráfica 5.7 a. Como se puede ver, el valor obtenido fue de $\sigma_p = 128.91$. La diferencia con respecto al valor obtenido con el potencial mecánico es de 0.14, con un porcentaje de error de menos del 0.2%. Considérese que existen errores numéricos. Las gráficas de 5.7 son similares a la gráfica 5.5. La diferencia es que ahora V se gráfico en función de la rapidez de deformación, y se aplicó escala logarítmica al eje de las abscisas. Se puede apreciar que los mínimos para ambas gráficas tienen la misma profundidad (las líneas marcadas auxilian para una mejor apreciación). De igual forma, ambos potenciales coinciden en predecir que uno de los tres estados

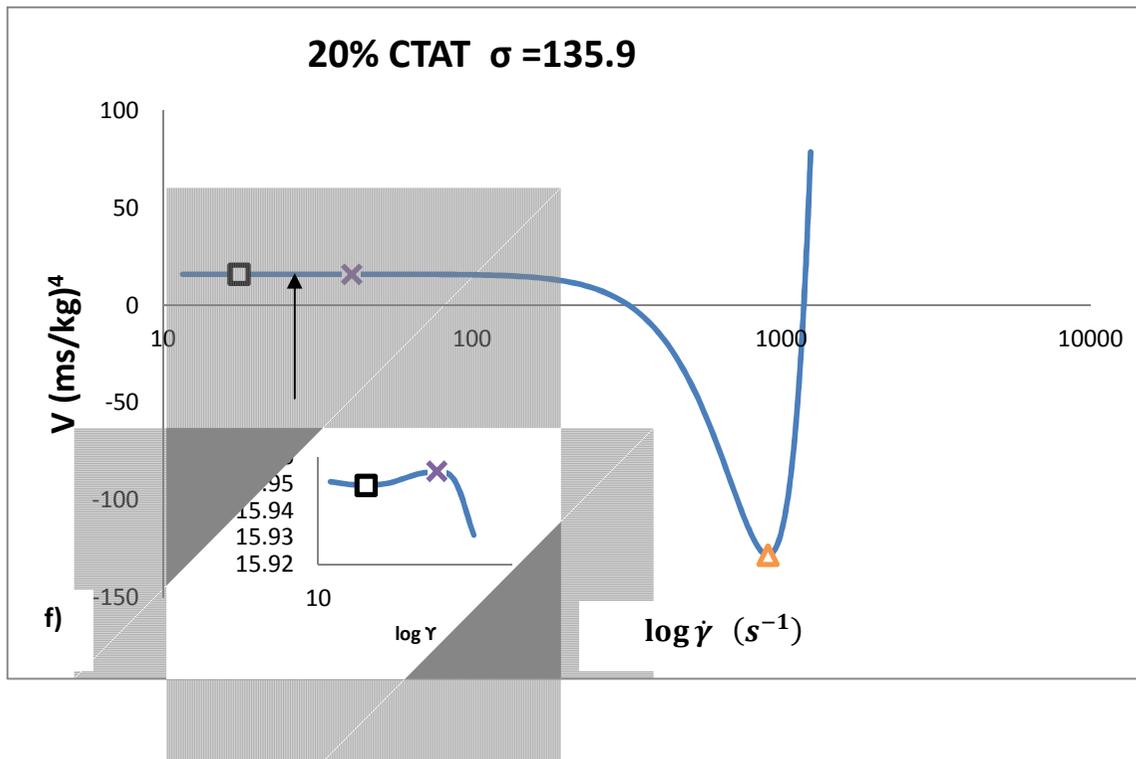
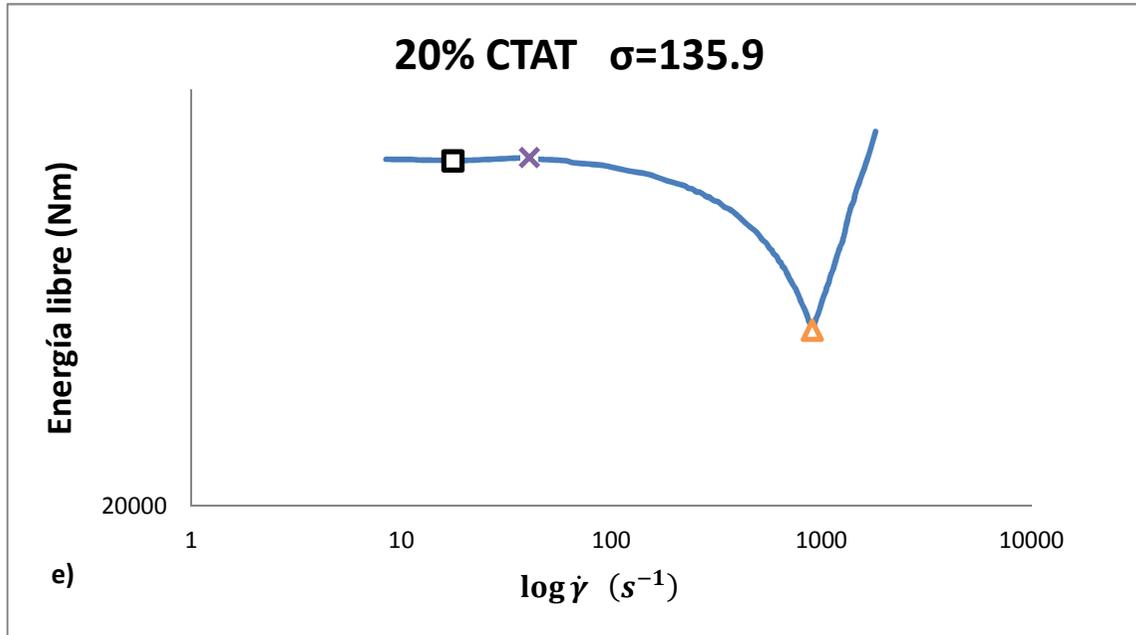
estacionarios es inestable, comparado con los otros dos, y dicho punto pertenece a la zona 3 de la gráfica 5.7 g.

Después de ello, se eligió un punto con valor de $\sigma = 128$. Dicho valor puede verse gráficamente ubicado en la curva 5.7 g, en la línea azul. La línea corta tres veces la curva reológica, porque está ubicado dentro de la zona de múltiples estados estacionarios, por lo que es de esperar que los potenciales arrojen también dos mínimos y un máximo local. Para un $\sigma = 128$ se obtuvieron las gráficas 5.7 c y 5.7 d. La diferencia de dichas gráficas con respecto a 5.7 a y 5.7 b, es que ahora los dos mínimos obtenidos tienen valores diferentes, es decir, no presentan la misma profundidad. El mínimo *más bajo* o el de menor magnitud, se localiza en la zona 1 de 5.7 g (zona de bajos valores de rapidez de deformación), mientras que el otro mínimo se encuentra en la zona 2 (zona de altos valores de $\dot{\gamma}$). El punto que se encuentra ubicado en el máximo de las curvas, es el punto más inestable de los tres posibles estados. De aquí se deduce que para un $\sigma = 128$, el sistema tiende a ubicarse en el estado estacionario de la zona 1. Incluso, sin tener que hacer cálculos, para valores menores a 128 para el esfuerzo cortante (siempre y cuando se encuentren dentro del intervalo de tres soluciones reales positivas), se observará el mismo comportamiento.

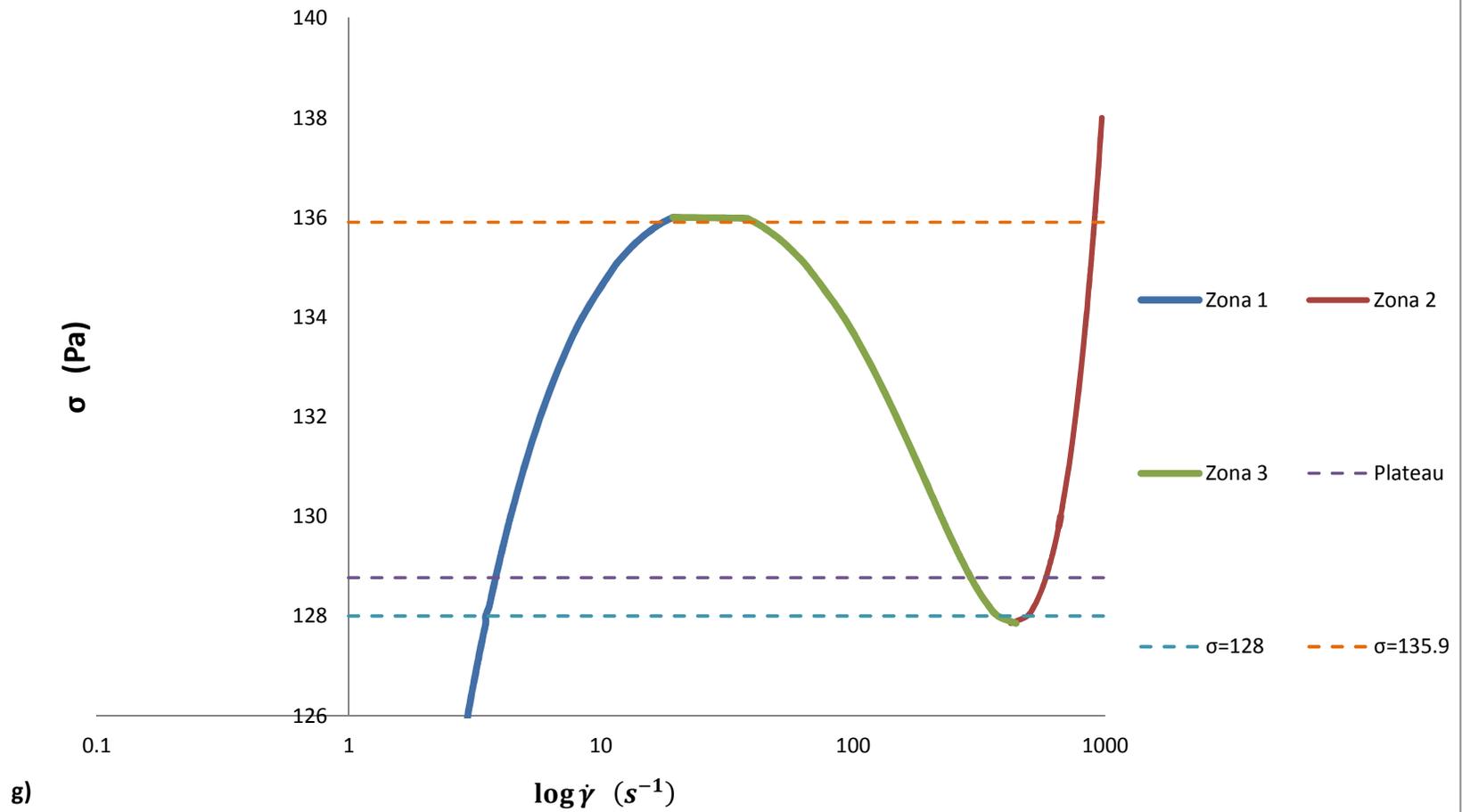
Gráfica 5.7 Potencial termodinámico y potencial mecánico



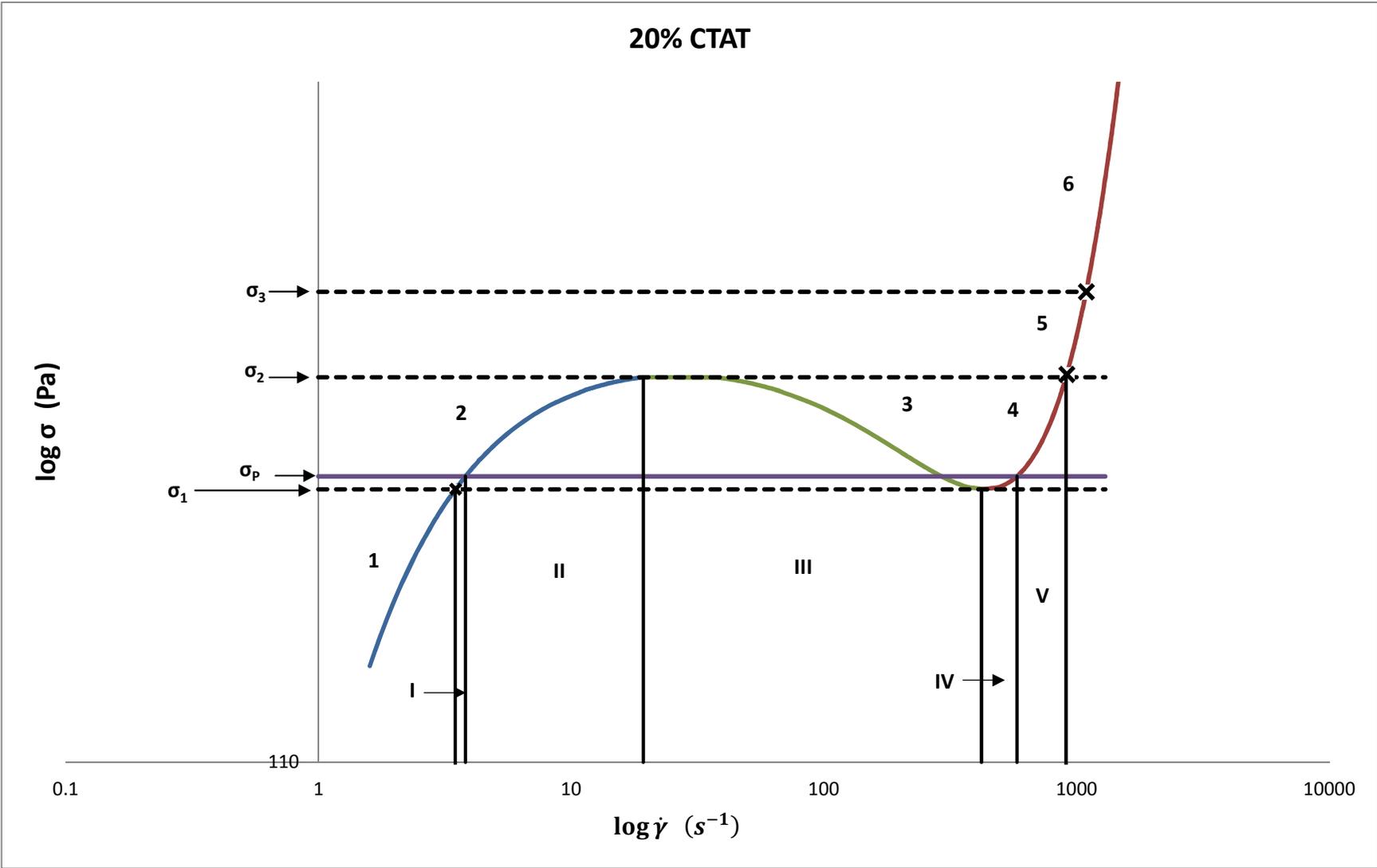




20% CTAT (Zona de Multiplicidad de Estados Estacionarios)



Gráfica 5.8 Análisis de curva reológica



Después, se eligió un punto con valor de $\sigma = 135.9$ ubicado en 5.7 g con la línea naranja. Se calcularon los potenciales y los resultados son mostrados en 5.7 e y 5.7 f. El comportamiento es similar a lo visto en 5.7 c y 5.7 d, pero ahora en forma inversa. Es decir, el mínimo con menor orden de magnitud es ubicado en la zona 2 (zona de altos valores de $\dot{\gamma}$), mientras que el otro mínimo está en localizado en la zona 1. El máximo, al igual que los casos anteriores, es el punto inestable que pertenece a la zona 3.

Para valores de esfuerzo cortante fuera de la zona de estados estacionarios múltiples (zona de bajas $\dot{\gamma}$ y zona de altas $\dot{\gamma}$), únicamente se obtiene un mínimo tanto para ΔG como V , indicando que el único punto de equilibrio obtenido es estable, por lo que no se puede hacer un análisis como los casos anteriores

Lo anterior demuestra que los potenciales mecánico y termodinámico son capaces de predecir los mismos resultados, cualitativa y cuantitativamente. Se puede utilizar cualquiera de ellos, la diferencia radica en lo riguroso que puede ser el cálculo.

5.10 Resumen general

Un flujo cortante simple se aplica a una solución micelar de CTAT. El modelo BMP es capaz de predecir dicha situación, arrojando una ecuación cúbica, que describe la dependencia de la fluidez en función del esfuerzo cortante, que en estado estacionario, se asemeja a la que describe a los fluidos newtonianos.

Se utilizará la gráfica 5.8 para hacer un análisis general. Un primer análisis de la ecuación indica que existen dos posibles zonas de estados estacionarios múltiples, las 2 zonas restantes encontradas únicamente presentan una raíz para la fluidez (dichas zonas son mostradas con los números 1 y 5 de la gráfica 5.8). En cierto sentido, 1 y 5 son análogas entre sí. Al resolver la ecuación cúbica, se encontró que sólo una de las zonas de tres raíces reales presenta raíces positivas

(zonas marcadas con los números 2, 3 y 4). La región indicada con el número 6 es también de tres φ reales, pero dos de ellas son negativas. Los puntos de bifurcación son marcados con cruces en 5.8. Como se mencionaba anteriormente, dichos puntos separan las regiones de 1 raíz real con la zona de tres raíces, y esto se puede ver claramente con las líneas entrecortadas. Tanto el primero como el segundo punto de bifurcación tienen dos raíces positivas iguales, es por ello que coinciden con el mínimo y el máximo de la curva reológica, respectivamente.

Con auxilio del potencial mecánico y del potencial termodinámico, se encontró el esfuerzo en la meseta σ_p . El punto se ubica con la línea morada en la gráfica 5.8. Los mínimos de los potenciales en este punto tienen el mismo valor en magnitud, lo que indica que para un valor de $\sigma_p = 128.77$, el sistema puede tener una fluidez de 0.0296 y 4.1596. Ambos estados son energéticamente aceptables, y sobre todo, pueden coexistir.

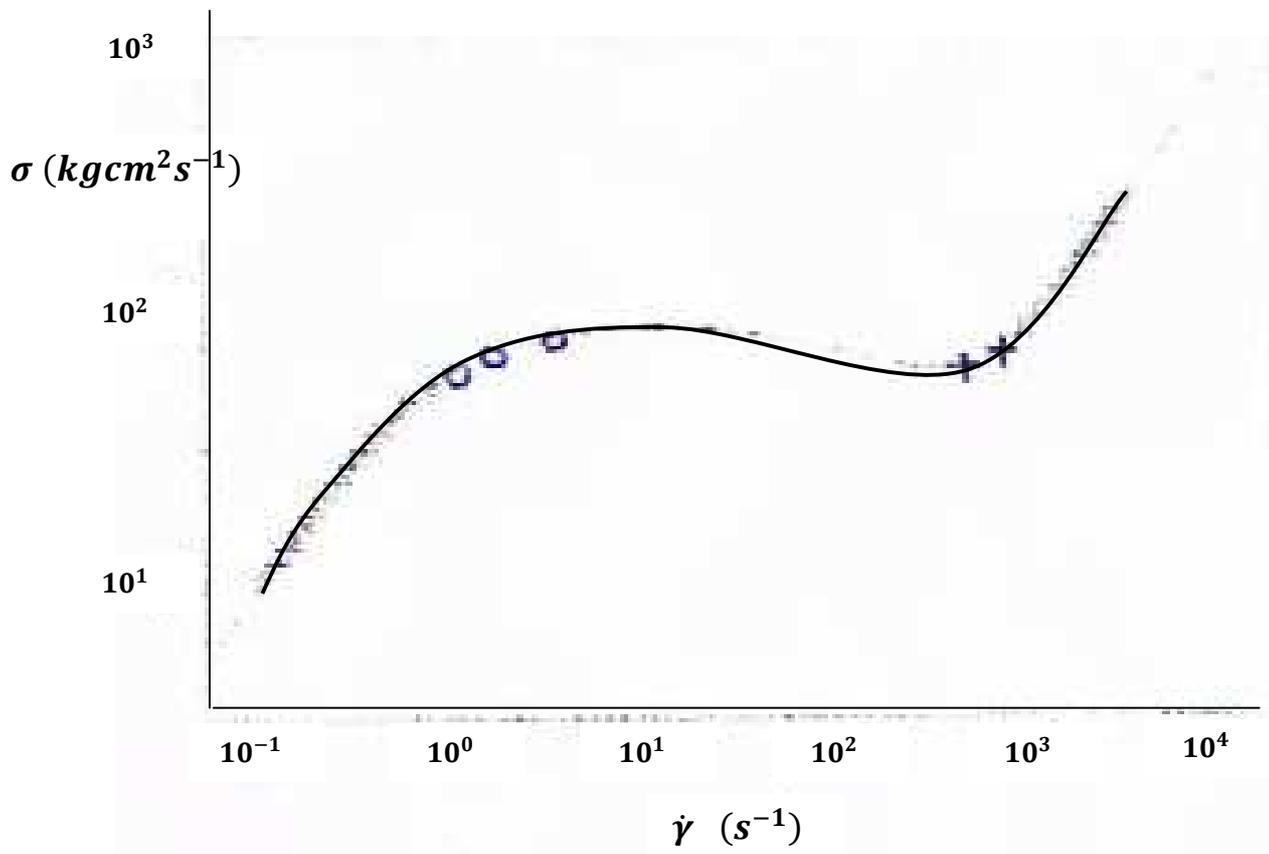
Dos valores de esfuerzo cortante que se encuentran dentro de la región de tres raíces reales fueron considerados, para calcular los potenciales y compararlos entre sí. Se encontró que para valores menores al esfuerzo cortante en el plateau (y que se encuentran en la zona de múltiples estados estacionarios) el mínimo más bajo (o más estable) se ubica en la zona de bajas $\dot{\gamma}$ (zona I). El mínimo restante se ubica en la zona IV, mientras que el máximo encontrado en el potencial se encuentra en la zona III. Para valores de σ arriba de la meseta tenemos la situación inversa. El estado más estable se encuentra en V (mínimo más bajo), el estado con el otro mínimo se ubica dentro de II, mientras que el estado más inestable, al igual que el caso anterior, se encuentra en III. Para ambos casos, los mínimos no son iguales.

Las curvas de las zonas II y IV son curvas metaestables (tal como se vio en las isotermas de Van der Waals). Es decir, el sistema puede alcanzar dichos estados, pero cualquier variación puede hacer que el sistema regrese al estado más estable. La zona III es la zona inestable o de *flujo bandedo*.

Termodinámicamente, es imposible que el sistema alcance a estos puntos. Incluso, la pendiente $\left(\frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}}\right)_{p,T} < 0$. Por último, se comprobó que los potenciales arrojan la misma información, por lo que se puede utilizar cualquiera de los métodos para encontrar el resultado deseado.

Como último comentario es necesario hacer una comparación experimental. Cuando se aplica esfuerzo cortante a una solución micelar (con ayuda de un reómetro de esfuerzos controlados), los resultados que se obtienen son las zonas 1, 5 y 6, y dentro de la zona de tres raíces reales se obtienen I y V. Evidentemente, bajo ciertas circunstancias podrían obtenerse las zonas metaestables. Nótese que las zonas I y V son las que se encuentran por debajo y por arriba del plateau, respectivamente. Al alcanzar a un valor de esfuerzo cortante σ_p , el fluido tendrá una rapidez de deformación de $\dot{\gamma}_{c1}$, pero al mismo tiempo puede tener un valor de $\dot{\gamma}_{c2}$. Es decir, existe un *brinco*, del valor del binodal 1 al binodal 2, o incluso pueden coexistir, como puede observarse en la gráfica 5.9. Las zonas restantes no pueden lograrse, por el análisis termodinámico que se realizó anteriormente.

Gráfica 5.9 Curva constitutiva en estado estacionario obtenida bajo esfuerzos cortantes controlados ⁴⁰



Capítulo VI. Punto crítico: Analogía entre isotermas de Van der Waals y curvas reológicas

6.1 Sistema 5% CTAT

Teniendo como antecedentes los métodos para determinar el plateau de la curva reológica, y con la información obtenida de los sistemas de Van der Waals, se pretende calcular el punto crítico del sistema reológico. Para ello, se cuenta con datos de parámetros de la ecuación BMP a diferentes temperaturas, con una concentración del 5% de CTAT. Los datos pueden observarse en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Parámetros ecuación BMP para sistema 5% CTAT en agua. ¹²

T (°C)	ϕ_0 (1/Pas)	ϕ_∞ (1/Pas)	$k\lambda$ (kg/ms ³)	ϑ (s)	G_0 (Pa)
30	0.01	7	0.0002	0.015	54.5
38	0.069	10	0.00005	0.012	57.5
40	0.105	11	0.00003	0.01	64
45	0.24	16	0.00001	0.007	68
50	0.45	17	0.000009	0.004	68
55	1.4	19	0.000007	0.001	69

Se realizó exactamente el mismo análisis que para el sistema de 20% CTAT (visto en el capítulo anterior). Se realizó una inspección de las zonas de la curva reológica, se encontraron los puntos de bifurcación, las zonas de tres raíces reales, así como el esfuerzo en la meseta de cada isoterma.

6.2 Método $v = 0$

Al hacer el desarrollo de toda esta información, se aplicó un nuevo método para encontrar el esfuerzo en la meseta de cada isoterma. Pero esto no sólo aplica para curvas reológicas, sino que puede extenderse hacia las isotermas de Van der Waals. La manera de encontrar dicho punto es haciendo que el parámetro v de nuestra ecuación cúbica que incluye el cambio de variable sea cero:

$$v = \frac{1}{3}ab - \frac{2}{27}a^3 - c = 0 \quad \leftarrow \text{Valor de } v \text{ en la meseta} \quad (6.1)$$

Se puede apreciar que dicho parámetro involucra a las tres parámetros de la ecuación cúbica original, por lo que toda la información del sistema está dentro de v . Aún está en estudio el análisis físico del por qué $v=0$. El método es sencillo y se conoce como *método de Carcamo*. Lo primero que se tiene que hacer es que la ecuación adopte la forma estándar:

$$x^3 - ax^2 + bx - c = 0 \quad (6.2)$$

Donde x es la variable de interés del sistema (para reología sería la fluidez y para Van der Waals sería la densidad del fluido). Es importante que los signos se mantengan. Después de eso, se tiene que hacer el cambio de variable, para *eliminar* el término cuadrático. Para ello, se recomienda hacer lo siguiente:

$$x = y + \frac{a}{3} \quad (6.3)$$

Y la x se sustituye en la ecuación cúbica, y se obtiene:

$$y^3 + uy + v = 0 \quad (6.4)$$

La agrupación de valores que se obtenga para u y v servirán, entre otras cosas, para calcular y obtener información general del sistema (como puntos de bifurcación, estudio de raíces de la ecuación, y por supuesto, el esfuerzo en la meseta). La forma de obtener este punto con este método es gráfica o

numéricamente. Hasta ahora, se habían utilizado dos métodos para obtener la meseta:

1. Obtención de los mínimos de la ecuación de 4to grado

$$V = \frac{\phi^4}{4} - u \frac{\phi^2}{2} + v\phi$$

2. Áreas iguales utilizando la energía libre de Gibbs

Ambos métodos ya fueron utilizados en el capítulo V, arrojando los mismos resultados. Y de ahora en adelante, existirá el método de $v = 0$

Con el descubrimiento del nuevo método, se agregarán unos detalles para completar el análisis de plateau. De acuerdo a las ecuaciones desarrolladas en el anexo I, en el que se obtienen ecuaciones que nos permiten calcular analíticamente las raíces de la ecuación cúbica del modelo BMP. Las ecuaciones I.121-I.17 permiten obtener los valores de fluidez modificada en la zona de múltiples estados estacionarios:

$$\phi_1 = 2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \quad (6.5)$$

$$\phi_2 = -2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \cos\left(\frac{\theta + \pi}{3}\right) \quad (6.6)$$

$$\phi_3 = -2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \cos\left(\frac{\theta - \pi}{3}\right) \quad (6.7)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{-v/2}{(u/3)^{3/2}} \right] \quad (6.8)$$

En la meseta, que es cuando el parámetro $v = 0$, las ecuaciones anteriores se reducen a lo siguiente:

$$\phi_1 = \sqrt{|u|} \quad (6.9)$$

$$\phi_2 = 0 \quad (6.10)$$

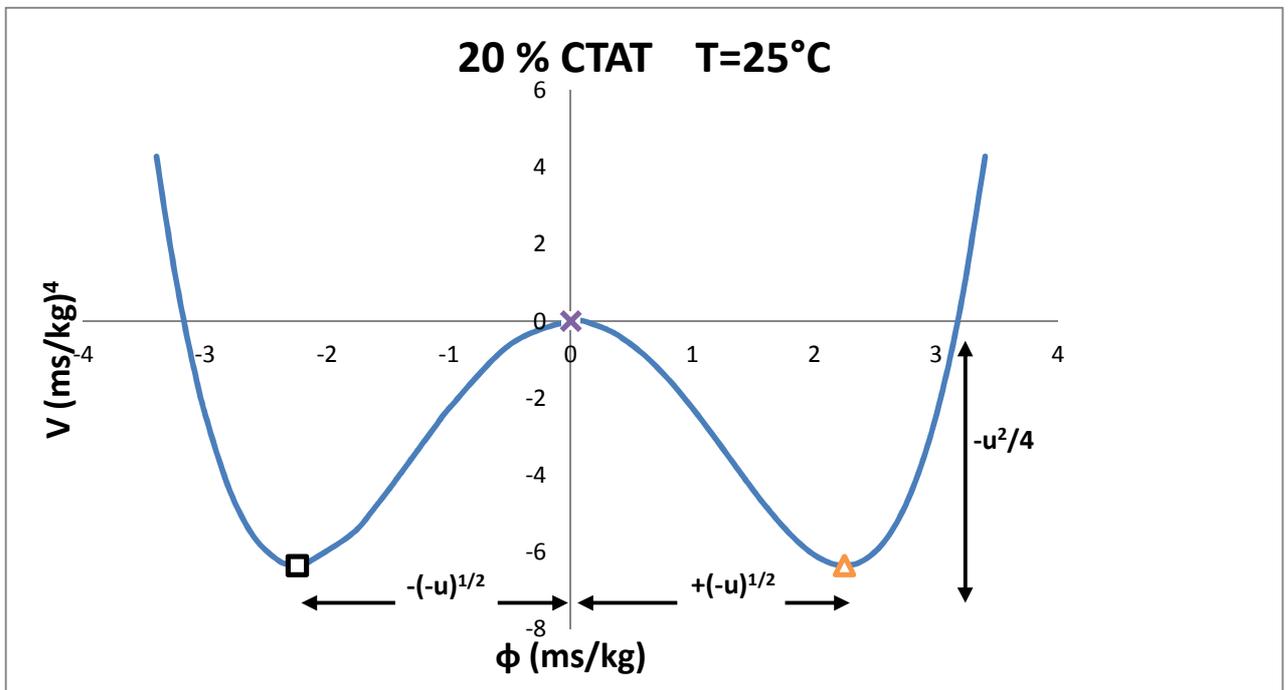
$$\phi_3 = -\sqrt{|u|} \quad (6.11)$$

Recordando que el potencial mecánico está dado por la ecuación 5.18, se sustituyen las soluciones de las ecuaciones 6.9 y 6.11, se tiene:

$$V_{1,3} = \frac{-(u)^2}{4} \quad (6.12)$$

La ecuación 6.12 indica que el potencial tiene dos mínimos de igual magnitud, tal como se vió en la sección 5.6. La representación de las ecuaciones 6.9-6.12 puede verse en la gráfica 6.1 (que es la misma que la gráfica 5.6)

Gráfica 6.1 Sistema 20% CTAT con soluciones analíticas

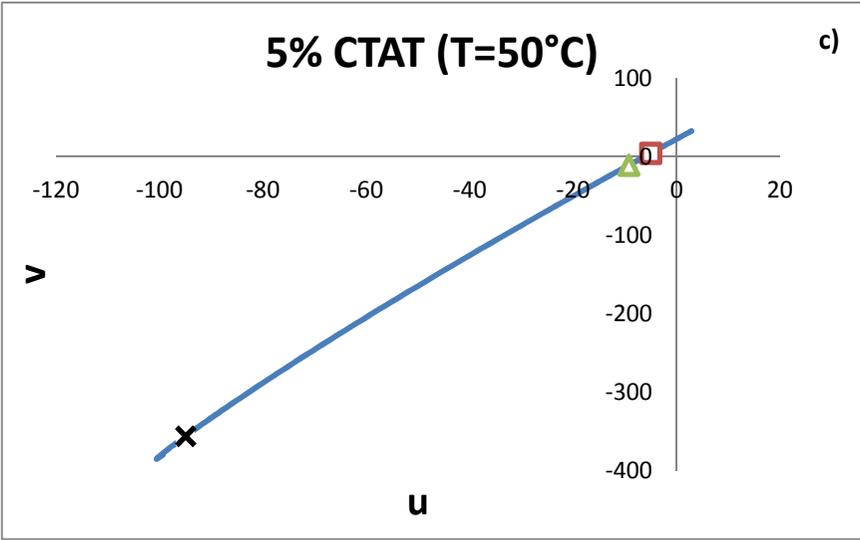
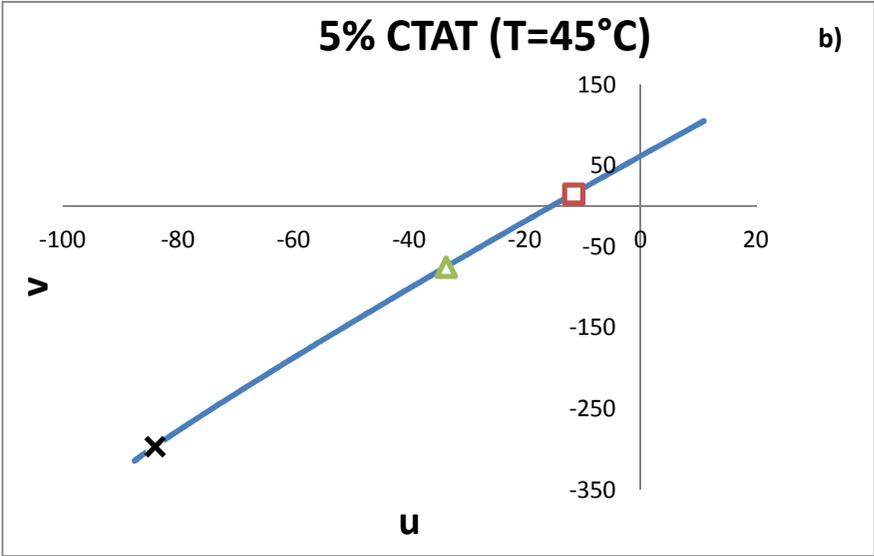
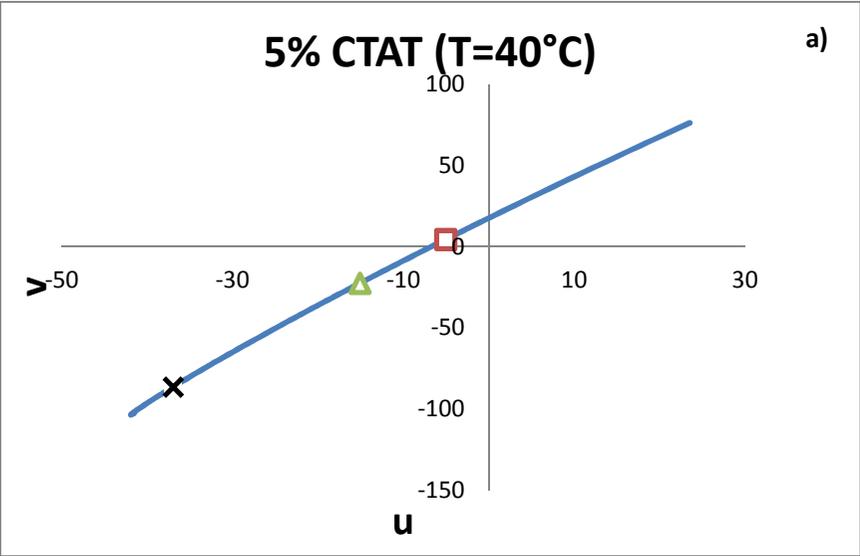


6.3 Análisis sistema 5% CTAT

Se realizó un análisis similar al sistema de 20% CTAT, que involucra una inspección de las raíces de la ecuación, puesto que los parámetros del modelo cambian con la temperatura y la concentración. Ahora bien, se observó algo interesante en el sistema. Se graficaron los valores de u y v para cada isoterma, y se trazaron los puntos de bifurcación. Se puede ver que para la gráfica 6.2 a ($T=40^{\circ}\text{C}$), se tiene un primer punto de bifurcación (cuadro rojo), el segundo punto está representado por el triángulo verde, y el último punto por la cruz negra. La zona de 1 raíz real, dos imaginarias, está antes del cuadro rojo, la zona de multiplicidad de estados estacionarios está entre el cuadro rojo y el triángulo verde. Después de éste último, se vuelve a tener una zona de 1 raíz real y dos imaginarias, y al sobrepasar el último punto de bifurcación existe otra zona de 3 raíces reales, pero sólo una de ellas es positiva (las otras dos son negativas). Lo interesante de todo esto, es que conforme aumenta la temperatura, la magnitud de la diferencia numérica entre el primer punto de bifurcación y el 2do va disminuyendo (gráficas 6.2 b y 6.2 c). Es decir, la zona de tres raíces reales va haciéndose más pequeña cada vez que hay un incremento en la temperatura. Y esto es precisamente lo que se ve en la ecuación de Van der Waals. El 1ero y el 2do punto de bifurcación *colapsan* en uno sólo. Entonces, esta información puede proporcionar una idea de cómo encontrar el punto crítico. Por lo que se deduce que **el punto crítico, es también un punto de bifurcación.**

Otra detalle es que al encontrar el esfuerzo en la meseta de cada isoterma, se obtienen los binodales, y como se había visto anteriormente, la diferencia $\Delta\gamma = \dot{\gamma}_{C1} - \dot{\gamma}_{C2}$ tiene que ser cero en el punto crítico, puesto que en dicho punto deja de existir la zona de multiplicidad de estados estacionarios. Además, uno de los parámetros del modelo BMP, el parámetro ϑ , que indica el carácter cúbico de la ecuación, es otro indicativo de que el punto crítico está cerca, ya que si $\vartheta \rightarrow 0$, entonces la isoterma tiende a ser de grado cuadrático. Por inspección, también se observó que el parámetro u tiende a ser cero cuando la temperatura aumenta.

Gráfica 6.2 Parámetros u y v 5% CTAT



6.4 Punto crítico

De acuerdo a la información discutida en la sección anterior, se procedió a elaborar un método que permita encontrar el punto crítico en isothermas reológicas. Debe aclararse que el punto crítico, tal como ocurre en Van der Waals, es aquel punto en el que a una temperatura dada (temperatura crítica), y a un esfuerzo cortante determinado (esfuerzo cortante crítico) la diferencia de los binodales es cero, o bien, deja de existir la zona de múltiples estados estacionario. Ya se sabe de la existencia de publicaciones que demuestran una secuencia de cálculo de dicho punto, el método que se propone en este trabajo utiliza los conocimientos que se han estado utilizando hasta ahora.

El algoritmo establecido es un cálculo numérico y la secuencia es la siguiente:

1. Como no se cuenta con información del punto crítico, se establecen valores iniciales para la temperatura crítica, y el esfuerzo crítico.
2. Como los parámetros del modelo BMP dependen de la temperatura, es necesario contar con ecuaciones para $G_0, \varphi_\infty, \varphi_0, k\lambda, y \vartheta$ en función de la temperatura (anexo II). Las ecuaciones pueden obtenerse por regresión lineal y no necesariamente debe incluirse la dependencia de la concentración, puesto que esta es constante en el análisis.
3. Con los valores de temperatura y esfuerzo iniciales o *supuestos*, y con los parámetros se pueden calcular los valores de fluidez de la ecuación cúbica y por lo tanto, de la rapidez de deformación.
4. De acuerdo a la información obtenida, el esfuerzo en la meseta y el punto de bifurcación son los mismos en el punto crítico, y los tres valores coinciden numéricamente, por lo que las restricciones deben ser:

$$v = 0 \leftarrow \text{Meseta} \quad (6.13)$$

$$4u^3 + 27v^2 = 0 \therefore u = 0 \leftarrow \text{Punto de Bifurcación} \quad (6.14)$$

Las restricciones anteriores nos indican que a una temperatura dada, existirá un valor de esfuerzo cortante para el cual se cumplan las ecuaciones 6.13 y 6.14. Al conjunto de valores que cumplan esa condición se le llamará punto crítico.

5. Si para los valores supuestos de temperatura y esfuerzo no se cumplen las restricciones del punto 4, entonces se procede a hacer el cálculo numérico, hasta que 6.13 y 6.14 se satisfagan.

La herramienta que se utilizó para el cálculo fue Solver de Excel. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Punto Crítico

$$T_c = 50.87 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \sigma_c = 61.79 \text{ Pa} \quad \dot{\gamma}_c = 270.92 \text{ s}^{-1} \quad \varphi_c = 4.38$$

Los valores de los parámetros del modelo BMP a la temperatura crítica son los siguientes:

$$G_0 = 68.5 \text{ Pa} \quad \varphi_\infty = 17.36 \frac{1}{\text{Pa}\cdot\text{s}} \quad \varphi_0 = 0.63541/\text{Pa}\cdot\text{s}$$

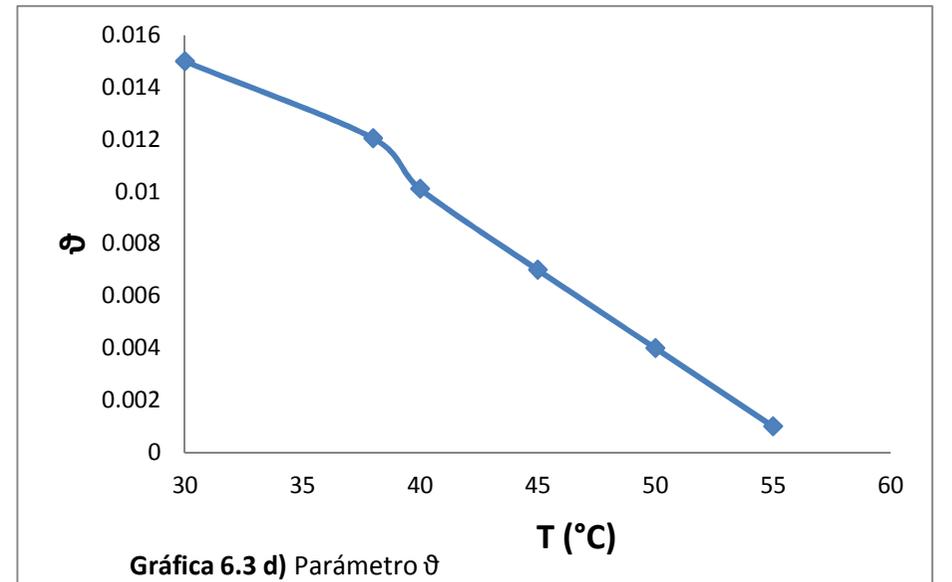
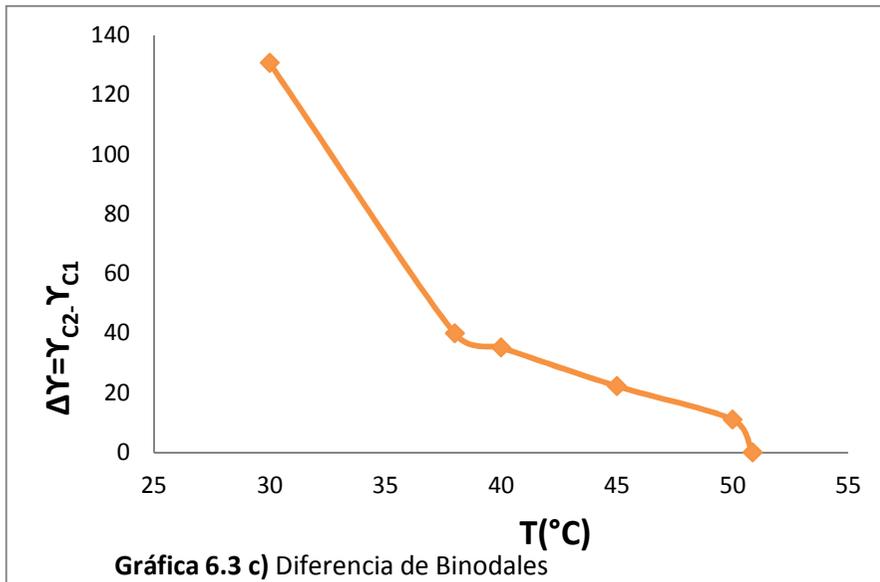
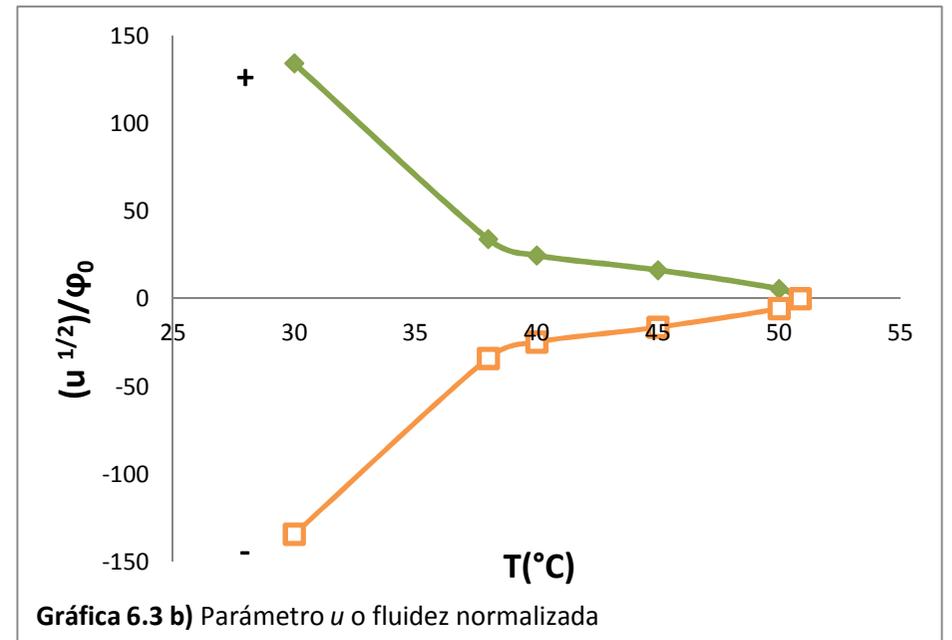
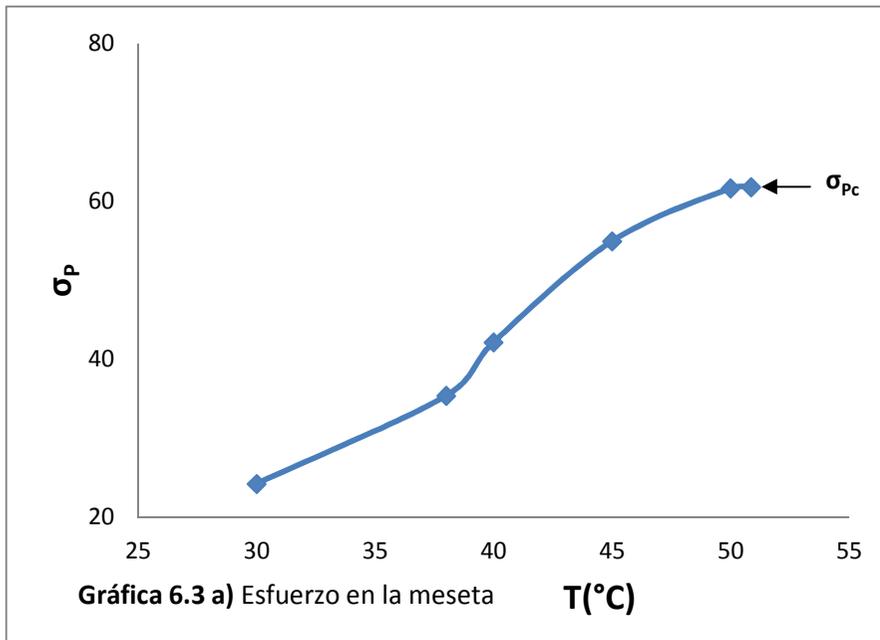
$$k\lambda = 9 \times 10^{-6} \text{ kg/ms}^3 \quad \vartheta = 0.0038 \text{ s}$$

6.5 Gráficas y análisis

Con la información y los cálculos que se realizaron, se obtuvieron las curvas reológicas con los datos de la tabla 6.1 , y para cada isoterma se obtuvieron los puntos de bifurcación, los esfuerzos en la meseta (plateau), y los mínimos y máximos. Los datos obtenidos tuvieron que ser normalizados, para que las gráficas puedan apreciarse de mejor manera. Los resultados pueden verse en las gráficas 6.3-6.4. En las gráficas 6.3, se pretende observar el comportamiento de algunos variables del sistema conforme aumentamos la temperatura del sistema.

Utilizando el método de $v = 0$, fue calculado el esfuerzo en la meseta de cada una de las isothermas. Es interesante conocer cómo varía el esfuerzo en la meseta en función de la temperatura, y esto se puede observar en la gráfica 6.3 a. Como se puede ver, el valor numérico de la meseta es directamente proporcional a la temperatura.

Para poder entender la gráfica 6.3 b, se requiere hacer una revisión a las soluciones analíticas de ϕ vistas en las ecuaciones 6.9-6.11. Dichas ecuaciones proporcionan los valores de fluidez modificada en el plateau. Se puede apreciar que ϕ depende del parámetro u . Para estudiar el comportamiento de fluidez modificada en función de la temperatura, tuvo que ser necesaria una normalización. Es por eso que las ecuaciones 6.9 y 6.11 tuvieron que ser divididas por un parámetro de dimensiones iguales, y se decidió tomar el parámetro φ_0 (al parámetro normalizado lo llamaremos *fluidez normalizada* o *u normalizado*). Los valores de fluidez modificada en el plateau (que también proporciona una idea de cómo varía u) fueron graficados en función de la temperatura (gráfica 6.3 b). De acuerdo a lo analizado, dichos valores son iguales en magnitud, pero con signo contrario, es por eso que las curvas son semejantes. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, dichas curvas se van acercando a cero (la positiva disminuye y la negativa aumenta) y de hecho, alcanzan el valor de cero en el punto crítico. La única forma de que la fluidez normalizada tenga el valor de cero, es que el parámetro u sea igual a cero. De aquí se puede deducir que en el punto crítico se logró satisfacer la restricción de la ecuación 6.14. Otro aspecto interesante es que en el punto crítico, los tres valores de fluidez modificada (que se pueden calcular con las ecuaciones 6.9-6.11) tienen el mismo valor, y por lo tanto, valen cero. Esto no significa que físicamente el fluido no se mueve, sino que hay que recordar que la fluidez modificada es la fluidez menos un tercio del valor del parámetro a (ecuación 5.13). De esta manera, se deduce que sólo existe un valor de fluidez (o de viscosidad) y por lo tanto, de rapidez de deformación en el punto crítico.



Las gráficas 6.3 c y 6.3 d son más sencillas de comprender. Tal como se había estudiado en secciones anteriores, a medida que el sistema tiende a alcanzar el punto crítico, la diferencia de los binodales iba a ir disminuyendo hasta llegar a cero (lo que también es un indicativo de que la zona de estados estacionarios múltiples también va desapareciendo). Y esto es precisamente lo que se observa en la gráfica 6.3 c. De igual manera, el parámetro ϑ indica el carácter cúbico de la isoterma. Mientras más pequeño sea el valor de ϑ , la ecuación tiende a adoptar un grado cuadrático, y esto es lo que precisamente ocurre en la isoterma crítica, y que se puede apreciar en 6.3 d.

Ahora bien, resulta conveniente presentar todas las isotermas en una sola gráfica, que es la 6.4. Los valores de esfuerzo cortante y de rapidez de deformación fueron normalizados, con el módulo elástico y con el tiempo de relajación, respectivamente. Evidentemente, la normalización tuvo que realizarse con parámetros de iguales dimensiones, y se hizo con el fin de tener mejor apreciación de las gráficas. Seis isotermas fueron calculadas, con temperaturas de 30, 38, 40, 45, 50.86 y 55 °C. La isoterma de color negro es la isoterma crítica. El hecho de agrupar las isotermas reológicas es para hacer un estudio similar al que se ha estado realizado con las isotermas de Van der Waals. En la isoterma crítica el esfuerzo en la meseta y los primeros dos puntos de bifurcación colapsan en uno solo y después de esto únicamente se tienen curvas de carácter cuadrático

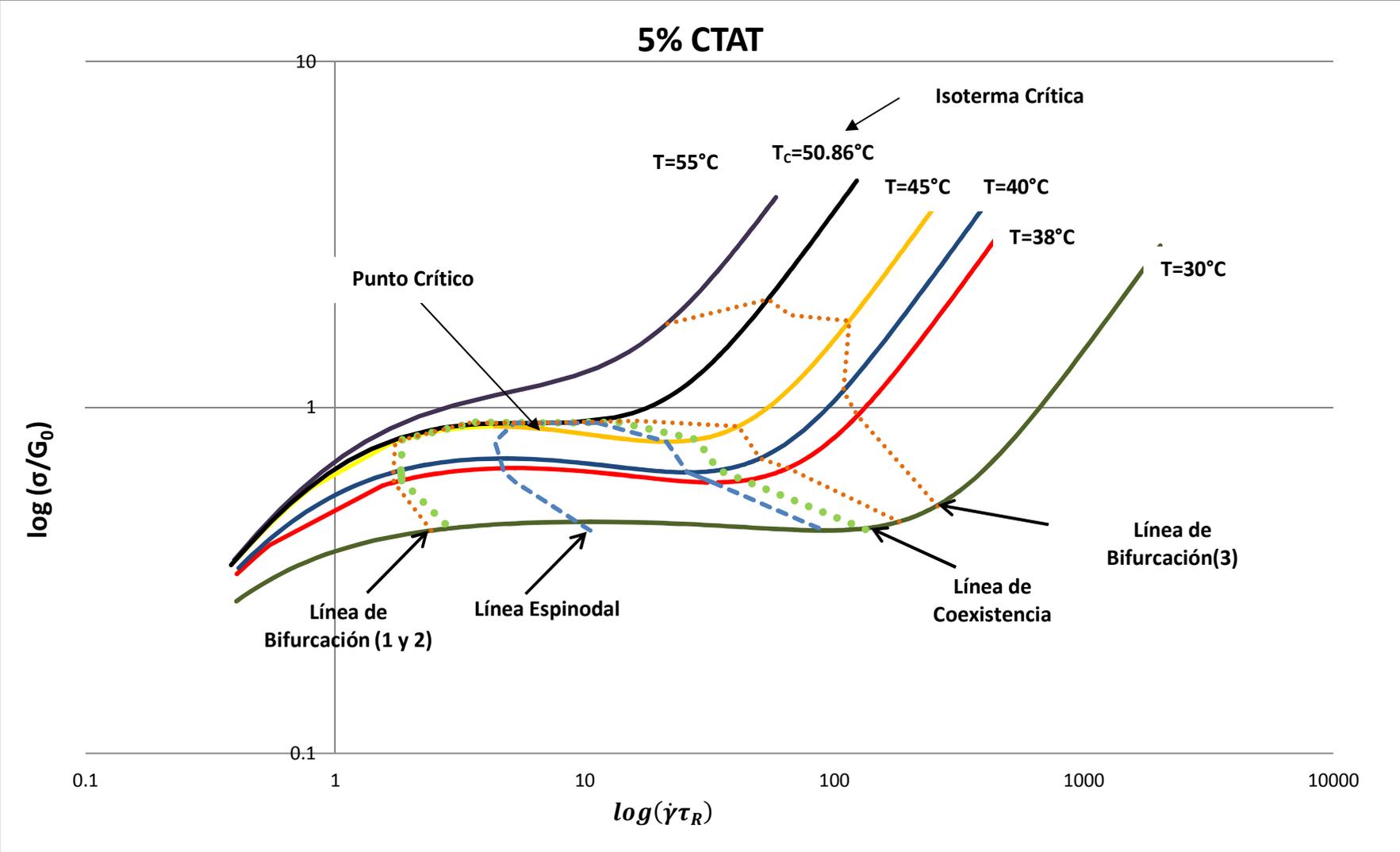
En la gráfica 6.4, se puede apreciar tres curvas punteadas. En primer lugar, tenemos la *Línea de Bifurcación*, que es aquella línea que agrupa los puntos de bifurcación de cada una de las isotermas (línea naranja), y que se divide en *línea de bifurcación 1 y 2* (que agrupa el 1ero y 2do punto de bifurcación de todas las curvas) y *línea de bifurcación 3* (la que agrupa el 3er punto de bifurcación). La línea 1 y 2 es la más útil, puesto que ayuda a apreciar como la diferencia entre dichos puntos disminuye hasta llegar al punto crítico, en el que colapsan en un solo punto. De acuerdo a las ecuaciones del anexo I (ecuación I.12), la línea de bifurcación cumple la siguiente ecuación:

$$\phi = \pm 2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \quad (6.15)$$

La segunda línea es la *línea de coexistencia*, que es aquella que unifica los binodales de las isothermas (línea verde). Presenta cierta semejanza con la línea de bifurcación, puesto que la de coexistencia también es útil para observar como la $\Delta\gamma$ llega a ser cero en el punto crítico. Con apoyo del anexo I, se puede comprobar que la ecuación característica de la línea de coexistencia es:

$$\phi = \pm \sqrt{|u|} \quad (6.16)$$

Gráfica 6.3 Isotermas 5% CTAT



La última línea es la *línea espinodal*, aquella que agrupa los máximos y los mínimos presentes en la zona de múltiples estados estacionarios de cada isoterma. Al igual que las dos primeras líneas, la espinodal también llega a tocar el punto crítico, y su ecuación característica es la siguiente:

$$\phi = \pm \sqrt{\frac{|u|}{3}} \quad (6.16)$$

6.6 Parámetros u, v y R

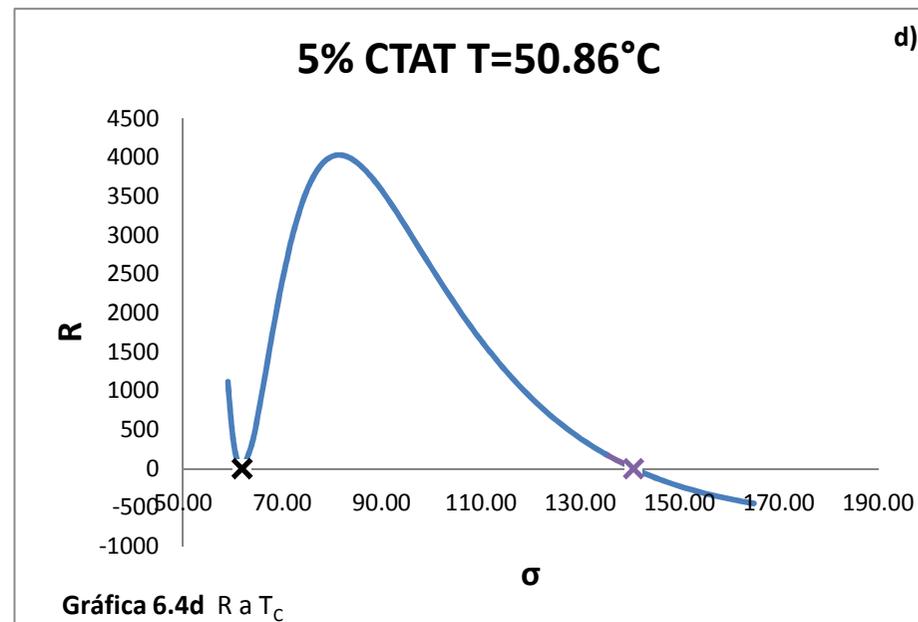
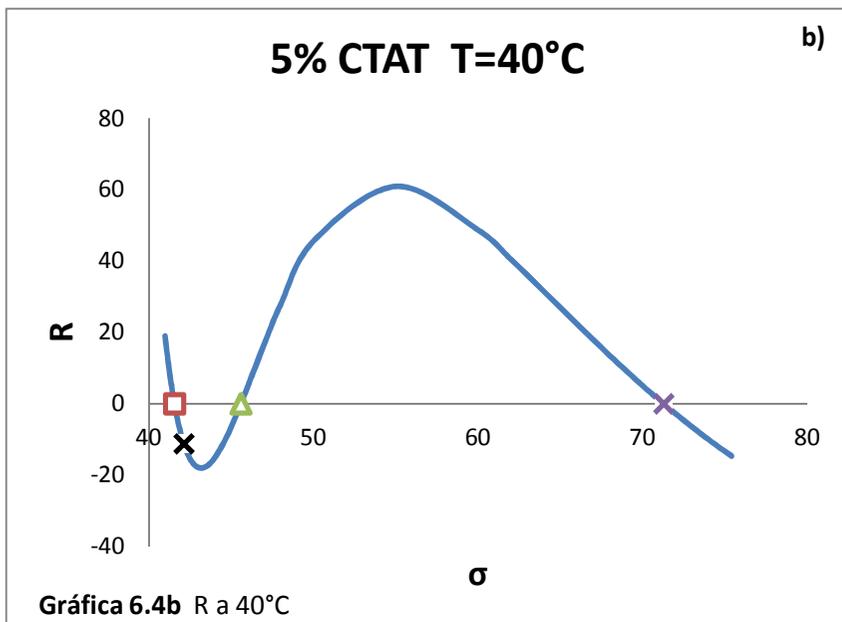
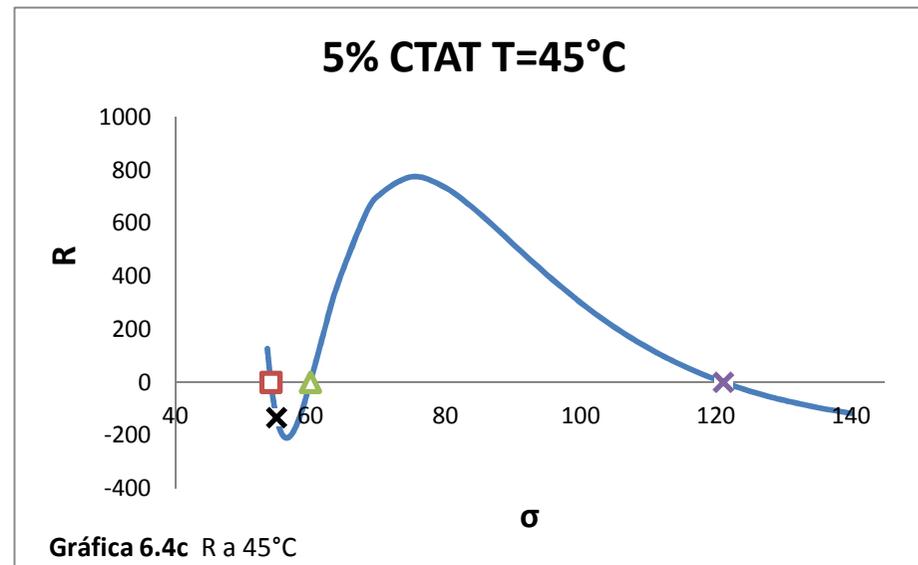
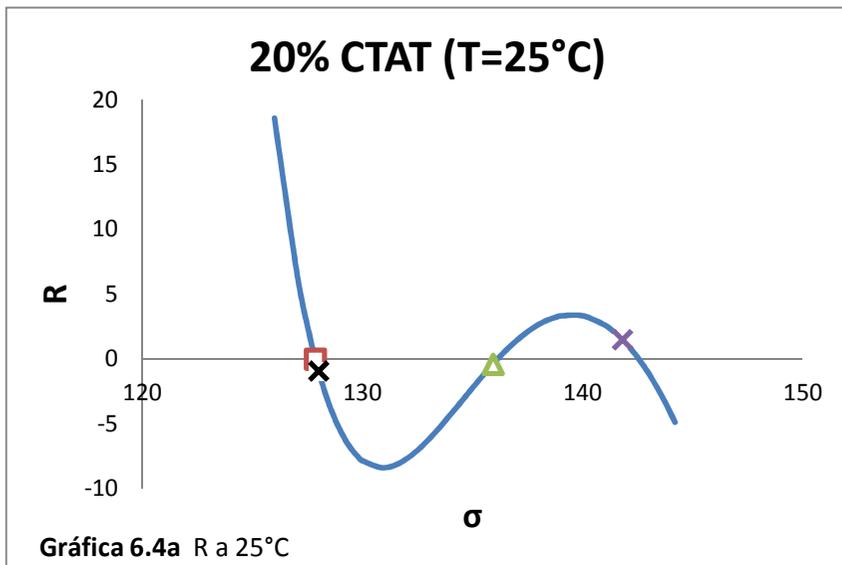
Para mostrar el comportamiento de los puntos de interés (puntos de bifurcación y el plateau) al aumentar la temperatura, se trazó el parámetro R en función del esfuerzo. El parámetro R se define de acuerdo a la siguiente ecuación (utilizada en anexo I):

$$R = \frac{v^2}{2} + \frac{u^3}{3} \quad (6.17)$$

La importancia de este parámetro es que ayuda a identificar el tipo de raíz que existe en una ecuación cúbica para determinados valores de parámetros a, b y c . Es decir, si $R < 0$, las tres raíces de la ecuación cúbica son reales, si $R > 0$, sólo una raíz es real (las otras dos son imaginarias), y si $R = 0$, existe un punto de bifurcación. Dicha ecuación es similar a la ecuación 2.35, vista en el capítulo 2. Como se había mencionado en capítulos pasados, para cada valor de esfuerzo cortante, existen valores para los parámetros u y v . Se realizó un cálculo de valores de R para una temperatura dada. Los resultados son mostrados en las gráficas 6.4.

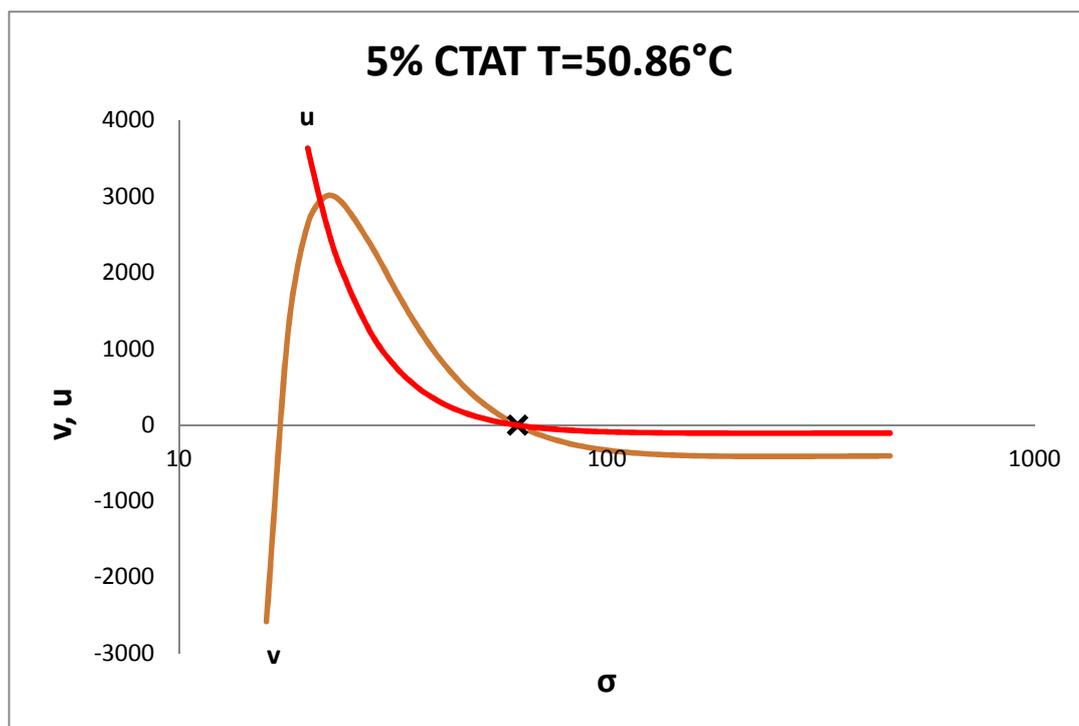
Tomando la misma nomenclatura utilizada en las gráficas 6.2, el cuadro rojo representa el 1er punto de bifurcación, el triángulo verde el segundo, la cruz morada el tercero, y el plateau la cruz negra. Con los polinomios que se utilizaron

para el cálculo del punto crítico, se calcularon los parámetros a una temperatura de 25°C, y para una serie de datos, se obtuvo la gráfica 6.4 a, en la que se puede apreciar que la distancia entre el primer y segundo punto de bifurcación es considerable. A medida que aumenta la temperatura, dicha diferencia va disminuyendo (gráficas 6.4 b y 6.4 c. Es evidente que la meseta se encuentra entre ambos puntos. De igual forma, la diferencia entre el esfuerzo en la meseta y el primer punto de bifurcación va disminuyendo. La gráfica 6.4 d demuestra lo que se había venido discutiendo desde hace algunas secciones, en la que la diferencia numérica entre los puntos mencionados disminuye hasta que se hace cero. Esto únicamente ocurre en el punto crítico, en la que se dice que los tres puntos colapsan en uno sólo. Las gráficas 6.4 son similares a 6.2 en cuanto a interpretación. Valores de R mayores a cero, indican zonas de 1 raíz real, valores de R negativos zona de tres raíces reales, y $R=0$ indican la existencia de puntos de bifurcación.



Una gráfica adicional es la 6.5. En ella se muestra el comportamiento de los parámetros u y v en función de σ en el punto crítico. Una forma gráfica de obtener el punto crítico es con auxilio de este tipo de herramientas. Se calculan los valores de u y v a una temperatura dada. Aquel punto en el que las curvas intercepten en cero, se puede afirmar que se ha obtenido el punto crítico. Es importante comentar que, al igual que la mayoría del contenido de este capítulo, este análisis es nuevo y ya fue comprobado teóricamente, por lo que se puede afirmar que estos métodos son confiables.

Gráfica 6.5 u y v en función del esfuerzo en el punto crítico



6.7 Aplicación del método $v=0$ a las isothermas de Van der Waals

Para demostrar que el análisis realizado en las secciones 6.4 también se puede aplicar a sistemas termodinámicos, se utilizará la ecuación de Van der Waals. Se trabajará con valores de las constantes a y b del gas CO_2 .

La ecuación de Van der Waals puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = kN_A T \quad (6.18)$$

Si se considera que el inverso del volumen específico es la densidad, $1/V = \rho$, 6.18 se transforma en:

$$(p + a\rho^2)\left(\frac{1}{\rho} - b\right) = kN_A T \quad (6.19)$$

Reordenando la ecuación, se obtiene lo siguiente:

$$\rho^3 - \frac{1}{b}\rho^2 + \frac{1}{a}\left(p + \frac{kN_A T}{b}\right)\rho - \frac{p}{ab} = 0 \quad (6.20)$$

$$a' = \frac{1}{b} \quad b' = \frac{1}{a}\left(p + \frac{kN_A T}{b}\right) \quad c = \frac{p}{ab} \quad (6.21 \ a, b, c)$$

$$u = \frac{kN_A T}{ab} + \frac{p}{a} - \frac{1}{3} \frac{1}{b^2} \quad v = \frac{1}{3} \frac{kN_A T}{ab^2} - \frac{2}{27} \frac{1}{b^3} - \frac{2}{3} \frac{p}{ab} \quad (6.22 \ a, b)$$

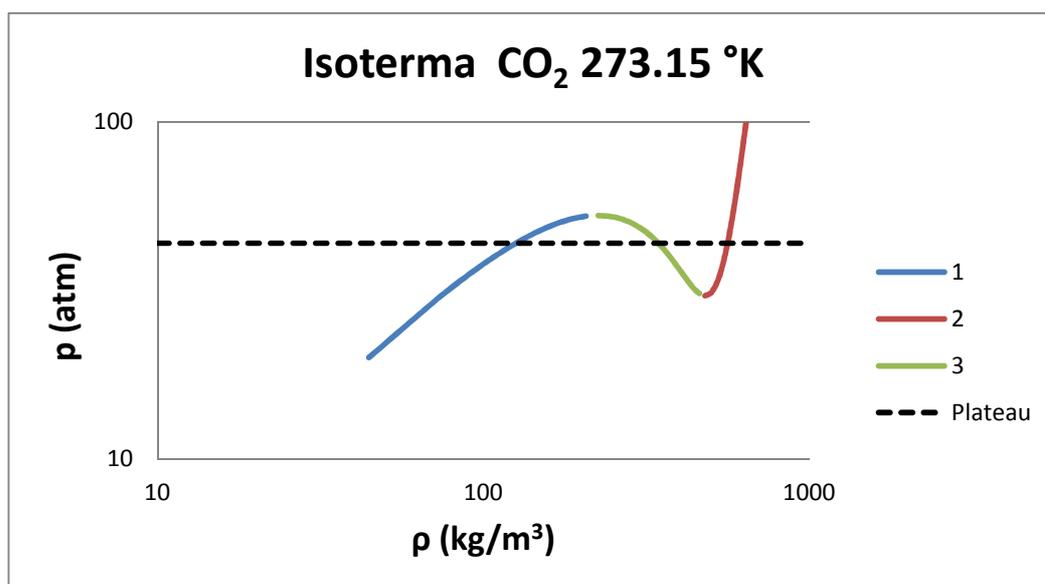
Cabe aclarar que a y b son los valores de las constantes de Van der Waals, y a' y b' son los coeficientes de la ecuación cúbica (N_A es el número de Avogadro). Se fijó una temperatura de 273.15°K para calcular una primera isoterma y los datos que se utilizaron fueron los siguientes:

Tabla 6.2 Datos de gas CO₂ ^{37,38}

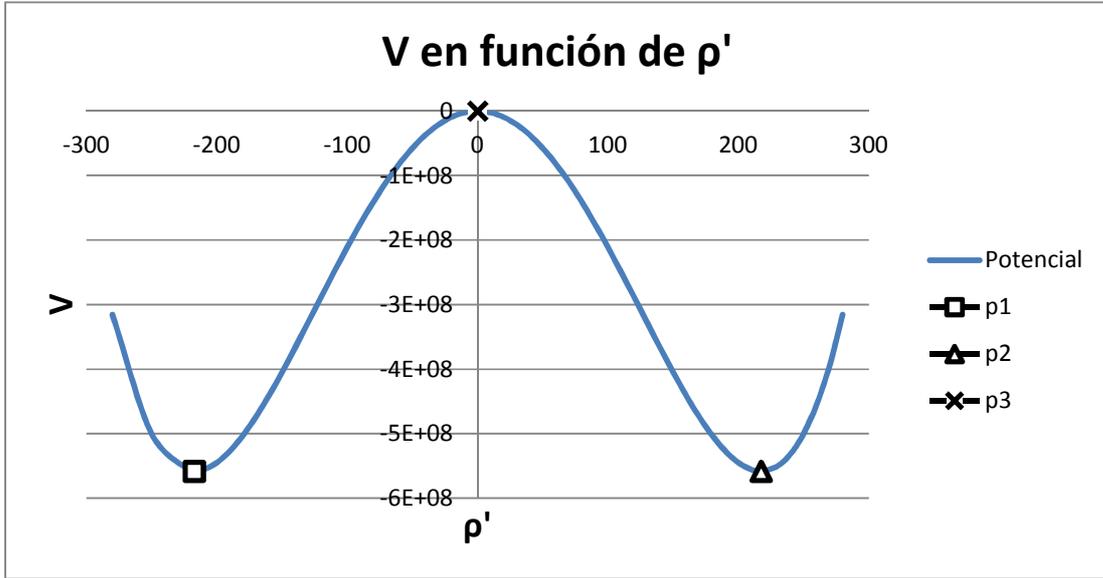
CO ₂	
T _c (K)	304.15
p _c (atm)	73
R (atmL/molK)	0.08205746
a (Pam ⁶ /kg ²)	187.8908833
b (m ³ /kg)	0.000970455
k N _A (m ² /s ² K)	188.9922
T (K)	273.15

Una vez que se aplicó el análisis anteriormente visto, se obtuvo la isoterma de este sistema. El esfuerzo en la meseta se encontró con el método de $v=0$, y con el cambio de variable $\rho' = \rho - 1/3a'$. Se calculó el potencial en la meseta, y se obtuvieron dos mínimos iguales, tal como se había visto en el sistema de 20% CTAT. Se utilizó una temperatura de 25°C (273.15 K) para un primer calculo. Los resultados se muestran en las gráficas 6.6 y 6.7.

Gráfica 6.6. Isotherma de Van der Waals CO₂ a 25°C



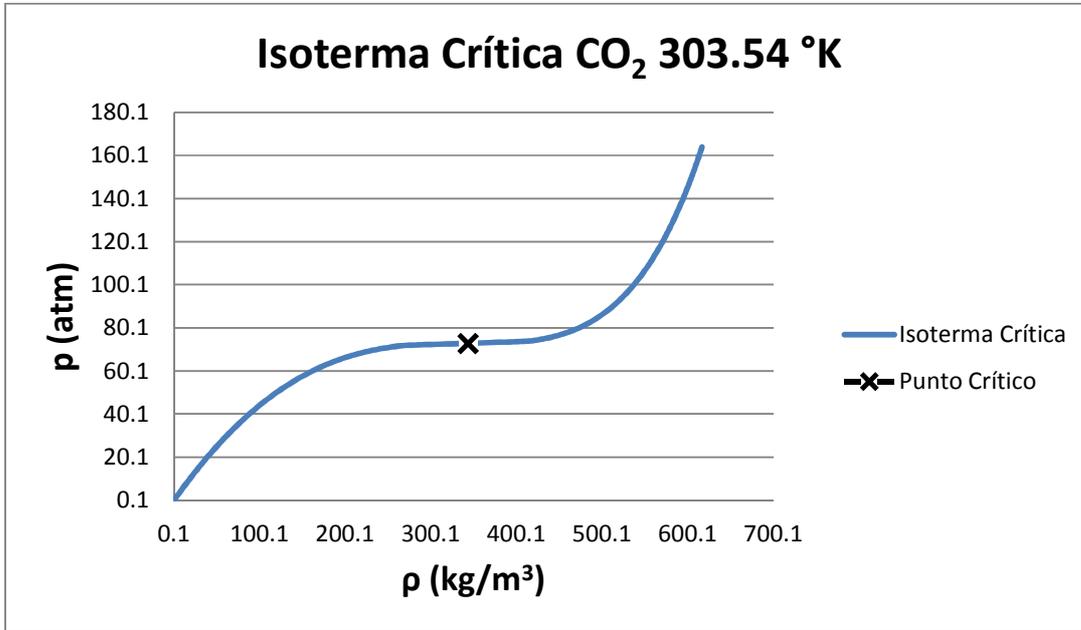
Gráfica 6.7 Potencial mecánico a 25 °C



La gráfica 6.6 muestra una diferencia con respecto a las isothermas vistas en el capítulo IV, y esto es porque en lugar de manejar volumen específico, se está utilizando densidad. La ventaja de hacerlo con esta variable es que la isoterma se asemeja a las curvas reológicas. En 6.6 se puede apreciar que existe también una zona de estados estacionarios múltiples. La principal diferencia con las curvas de 5 y 20% de CTAT, es que no existe una segunda zona de tres raíces reales. La línea negra punteada es la meseta del sistema. Para el cálculo de la meseta, bien se pueden utilizar los métodos de *regla de áreas iguales de Maxwell*, *el método de los mínimos del potencial mecánico* y *el de $v=0$* . Se utilizaron los últimos dos métodos, y esto se puede observar en la gráfica 6.7. La interpretación de dicha gráfica es idéntica a la de 5.6 y 6.1.

Otra de los detalles interesantes a realizar es el del cálculo del punto crítico. Se utilizó exactamente el mismo método visto en la sección 6.4. Las restricciones son exactamente las mismas. Las variables de iteración fueron la temperatura y la presión en el punto crítico. Al obtener la temperatura crítica se obtuvo la isoterma crítica. Los resultados son mostrados a continuación:

Gráfica 6.8 Isoterma crítica CO₂



Los valores en el punto crítico son:

$$T_c = 303.54 \text{ } ^\circ\text{K} \quad p_c = 72.92 \text{ atm} \quad \rho_c = 343.48 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Los valores del punto crítico del CO₂ fueron buscados en la literatura ³⁷ y se encontró que son:

$$T_c = 304.15 \text{ K} \quad p_c = 73 \text{ atm}$$

Como se puede observar, los valores calculados presentan ligera variación con respecto a los valores reportados en las fuentes de información, pero considérese que el proceso de cálculo es a través de métodos numéricos. Puede afirmarse que el método desarrollado arroja resultados aceptables. Lo importante de todo esto es que se puede comprobar que todo el análisis desarrollado para curvas reológicas no sólo puede aplicarse a dichos sistemas, sino que puede desarrollarse en isotermas reológicas y cualquier otro fenómeno que sea descrito por una ecuación de tercer grado o en fenómenos que presenten tres estados estacionarios.

Conclusiones

El modelo de Bautista-Manero-Puig es utilizado en la descripción de fluidos complejos. Si se aplica un flujo cortante simple a una solución micelar de CTAT y se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, el modelo se reduce a una ecuación de tercer grado para la fluidez (o inverso de la viscosidad), cuyos coeficientes a, b y c son dependientes del valor de esfuerzo cortante. Es decir, si varía el valor de σ , los coeficientes cambian, y los valores de fluidez (y por lo tanto de rapidez de deformación) también cambian y como la naturaleza de las raíces depende de los coeficientes, es posible obtener una raíz real o incluso, tres raíces reales.

Se fijó una temperatura y una concentración de surfactante. Para una serie de valores de esfuerzo cortante, se determinaron los valores de fluidez. Se encontró que para una temperatura de 25°C y una concentración de 20% de CTAT, existen dos zonas de estados estacionarios múltiples.

El *esfuerzo en la meseta* es aquel punto en el que es posible que dos estados físicamente estables coexistan. Para encontrar aquel punto, se utilizó el método de regla de *áreas iguales de Maxwell*, y se encontró que la meseta (a las condiciones anteriormente mencionadas) es de 128.77. Se calculó el potencial termodinámico en dicho punto, y tal como dice la teoría, dos mínimos de igual magnitud fueron obtenidos.

Un potencial mecánico, que se deriva de la ecuación cúbica del modelo BMP fue desarrollado y se encontró que tanto el potencial termodinámico como el mecánico son capaces de predecir el mismo resultado. En la zona de tres soluciones reales positivas, se analizó cual de los tres estados es el más estable, utilizando la información que proporcionan los potenciales. La región de pendiente negativa es la más inestable y el sistema nunca alcanzará dichos valores. Se encontró que para valores menores al esfuerzo cortante en la meseta el mínimo

más bajo (o punto más estable) se ubica en la zona de bajas $\dot{\gamma}$. Para valores de σ arriba de la meseta se tiene la situación inversa. Fuera de la zona de tres raíces los potenciales únicamente arrojan un mínimo.

Se aplicaron fundamentos de termodinámica (isotermas de Van der Waals) y de sistemas dinámicos para desarrollar un método para obtener el punto crítico de las isotermas reológicas. Para una serie de valores de los parámetros del modelo BMP, a diferentes temperaturas, y para una concentración de 5% de CTAT, se encontró que el primer punto de bifurcación y la meseta, colapsan y coinciden en un punto, para un determinado valor de esfuerzo y un valor de fluidez. Esto únicamente ocurre en la isoterma crítica. La diferencia con Van der Waals es que el punto obtenido se trata de un *punto crítico dinámico*.

Además, se desarrolló un método nuevo dentro de la reología que permite obtener la isoterma crítica. Dicho método también se aplicó para las isotermas de Van der Waals. Los cálculos fueron comparados con datos obtenidos de la literatura, y se encontró que el método arroja resultados similares.

Como se mencionaba anteriormente, este trabajo aportó información nueva en esta área, como por ejemplo, la proporcionada en la gráfica 5.8, que es similar a la reportada en la figura 3 de la referencia 8. En la gráfica obtenida, aparte de la localización de las zonas metaestables, la zona de flujo bandeado, los binodales, así como el esfuerzo en la meseta, se anexa la información sobre los puntos de bifurcación y las zonas de una y tres raíces reales de la ecuación cúbica.

Un caso similar ocurre con la gráfica 6.3, que es similar a la figura 5 de la referencia 12. La gráfica de este trabajo incluye gráficas que fueron calculadas con el método de $v=0$ y además agrega la línea de bifurcación, y en ella se puede apreciar como dicha línea y la de coexistencia y la espinodal cruzan en un solo punto, que es el punto crítico.

Anexo I. Solución analítica de la ecuación cúbica del modelo BMP

La ecuación que describe el flujo cortante simple de una solución micelar de CTAT en estado estacionario es la siguiente (ecuación 5.10):

$$\varphi^3 - a\varphi^2 + b\varphi - c = 0 \quad (I.1)$$

Por conveniencia, se aplicará el siguiente cambio de variable (5.13):

$$\phi = \varphi - \frac{a}{3} \quad (I.2)$$

La ecuación resultante (5.14) es:

$$0 = \phi^3 + u\phi + v \quad (I.3)$$

Donde:

$$u = -\frac{1}{3}a^2 + b \quad (I.4)$$

$$v = \frac{1}{3}ab - \frac{2}{27}a^3 - c \quad (I.5)$$

De acuerdo a la referencia ²², se definen las siguientes expresiones:

$$R = 4u^3 + 27v^2 \quad (I.6)$$

$$A = \left(-\frac{v}{2} + \sqrt{R}\right)^{1/3} \quad (I.7)$$

$$B = \left(-\frac{v}{2} - \sqrt{R}\right)^{1/3} \quad (I.8)$$

Las soluciones de la ecuación I.1 son:

$$\phi_1 = A + B \quad (I.9)$$

$$\phi_2 = -\frac{1}{2}(A + B) + \frac{\sqrt{3}}{2}(A - B)i \quad (I.10)$$

$$\phi_3 = -\frac{1}{2}(A + B) - \frac{\sqrt{3}}{2}(A - B)i \quad (I.11)$$

Como se puede observar, las ecuaciones I.9-I.11 dependen de los parámetros R , u y v . Tres casos pueden ser analizados, dependiendo del signo de R .

I.1 $R > 0$

En este caso A y B son números reales, y por lo tanto la primera solución para ϕ (ecuación I.9) es un número real. La diferencia $(A-B)$ del segundo término de las ecuaciones I.10 y I.11 también es real, por lo que dichas ecuaciones son números imaginarios (complejos conjugados). Este caso se cumple dentro de las zonas 1 y 5 de la gráfica 5.9.

I.2 $R = 0$

Para este caso se tiene que las ecuaciones I.9-I.11 proporcionan tres soluciones reales, dos de ellas son iguales. Con las ecuaciones I.6-I.7, y con simplificación algebraica, se obtiene lo siguiente:

$$\phi_1 = \pm 2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \quad (I.12)$$

$$\phi_2 = \phi_3 = \pm \sqrt{\frac{|u|}{3}} \quad (I.13)$$

Los esfuerzos que cumplen este caso son mostrados en la figura 5.9 a través de una cruz negra. Aquellos puntos en los que se cumple dicha condición se les ha nombrado puntos de bifurcación. El primer punto de bifurcación de 5.9 se le ha asignado la nomenclatura σ_1 . Las soluciones restantes en dicho punto expresadas a través de I.13 corresponden al mínimo de la curva. El segundo punto de bifurcación σ_2 es un caso similar, pero la diferencia es que los valores en este punto de la ecuación I.13 corresponden al máximo de la curva reológica (gráfica 5.9).

1.3 $R < 0$

En este caso, las ecuaciones I.9-I.11 son números reales, por lo que se presentan tres estados estacionarios para la fluidez, cuyas soluciones se presentan en las zonas 2,3 y 4 de la gráfica 5.9. Con aplicaciones de números complejos y del álgebra, se puede demostrar que las ecuaciones resultantes son las siguientes:

$$\phi_1 = 2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \quad (I.14)$$

$$\phi_2 = -2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \cos\left(\frac{\theta + \pi}{3}\right) \quad (I.15)$$

$$\phi_3 = -2 \sqrt{\frac{|u|}{3}} \cos\left(\frac{\theta - \pi}{3}\right) \quad (I.16)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{\left(\frac{-v}{2}\right)}{\left(\frac{u}{3}\right)^{3/2}} \right] \quad (I.17)$$

Estas ecuaciones fueron utilizadas para calcular los puntos que pertenecen a las zonas II, III, IV y V, que se encuentran entre el primero y segundo punto de bifurcación. La zona 6 también cumple con las ecuaciones I.14-I.17. La diferencia es que en la zona 6 existen dos raíces reales negativas, y solo una positiva.

Anexo II. Polinomios para el cálculo de los parámetros del modelo BMP 5% CTAT

$$\varphi_{\infty} = 161.79 \ln T - 917.91 \quad \varphi_{\infty} \text{ en } \frac{1}{\text{Pas}}, T \text{ en K} \quad (\text{II.1})$$

$$\varphi_0 = 8 \times 10^{-149} T^{58.911} \quad \varphi_0 \text{ en } \frac{1}{\text{Pas}}, T \text{ en K} \quad (\text{II.2})$$

$$\vartheta = -6 \times 10^{-4} T + 0.0331 \quad \vartheta \text{ en s}, T \text{ en K} \quad (\text{II.3})$$

$$G_0 = 6 \times 10^{-7} T^{3.2238} \quad G_0 \text{ en Pa}, T \text{ en K} \quad (\text{II.4})$$

$$k\lambda = 3 \times 10^{85} T^{-36.06} \quad k\lambda \text{ en kg/ms}^3, T \text{ en K} \quad (\text{II.5})$$

Fuentes de información

1. Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, 2012, 568 pp., Canada.
2. Myers, D., *Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications*, 1991, VCH Publishers, Inc., 433 pp., New York
3. Zana, R., Kaler, E.W., *Giant Micelles, Properties and Applications*, CRC Press, Surfactant Science Series, Volume 140, 554 pp., E.U.
4. Bird., R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté, S.A., 2006, New York.
5. R. L. Mott, *Mecánica de Fluidos Aplicada*, 4ta Edición, 1996, 567 pp, Prentice Hall, Berkeley.
6. Bautista, F., de Santos, J.M., Puig, J.E., Manero, O., *Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The Model.*, Elsevier, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 80 (1999), 93-113
7. F. Calderas, E. E. Herrera-Valencia, A. Sánchez-Solís, O. Manero, L. Medina-Torres, A. Rentería, J.M., Puig, Bautista, F., *On the Yield Stress of Complex Materials*, Rheologica Acta, 36 pp., 2012.
8. Bautista, F., Soltero, J.F.A., Macías, E.R., Puig, J.E., Manero, O., *Irreversible Thermodynamics Approach and Modeling of Shear-Banding Flow of Wormlike Micelles*, 2002, American Chemical Society, J. Phys. And Chem., 8 pp.
9. Nicolis, G., Prigogine, I., *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: from dissipative structures to order through fluctuations*, Wiley, 1977, California.
10. Gray, Peter, *Chemical Oscillations and Instabilities, Non-Linear Chemical Kinetics*, Clarendon Press ; New York : Oxford University Press, c1990, 453 pp.
11. Macosko, C.W., *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, 1994, 578 pp. Published in Canada. Printed in U.S.A.

12. Bautista, F., Muñoz, M., Castillo Tejas, J., Pérez López, J.H., Puig, J.E., Manero, O., *Critical Phenomenon Analysis of Shear-Banding Flow in Polymer-like Micellar Solutions. 1. Theoretical Approach*, American Chemical Society, J., Phys. Chem. 2009. 9 pp.
13. Picard, G., Ajdari, A., *Simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids*, 2002, The American Physical Society, Physical Review E66.
14. Bautista, F., Fernández, V.V.A, Macías, E.R, Pérez López, J.H., Escalante, J.I., Puig, J.E., Manero, O., *Experimental evidence of the critical phenomenon and shear banding flow in polymer-like micellar solutions*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 177-178 (2012), 89-96 pp.
15. Fardín, M.A., Ober, T.J., Gay, C., Grégoire, G., McKinley, G.H., Lerouge, S., *Potential “ways of thinking” about the shear-banding phenomenon*, Soft Matter, 2012, 910-922 pp.
16. Sato, K., Yuan, X.F., Kawakatsu, T., *Why does shear-banding behave like first order phase transitions? Derivation of a potential from mechanical constitutive model*, The European Physical Journal E, 2009, 135-144 pp.
17. Zhou, H., Kang, W., Krener, A., Wang, H., *Homogeneous flow field effect on the control of Maxwell materials*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 150 (2008), 104-114.
18. Miller, E., *The dynamics and rheology of shear-banding wormlike micelles and other non-newtonian fluids*, Thesis submitted to the graduate school of the University of Massachusetts, 2007.
19. Zill, D., R.Cullen, M., *Ecuaciones diferenciales con problemas con valores en la frontera*, CENGAGE Learning, Séptima edición, 2009.
20. Sears, F.W., Salinger, G.L., *Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística*, segunda edición, Editorial Reverté, S.A., 1980.
21. Castellan, G., *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1983, Third edition, Massachusetts, U.S.A.
22. Abramowitz, M. and Stegun, I. A., *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, National Bureau of Standards Applied Mathematics, Washington, 1964.

23. http://www.advance-scientific.com/Properties.asp?Catalog_No=C2264&ProductDescription=Cetyltrimethylammonium%20p-Toluenesulfonate. Hora de consulta: 12 de Noviembre, 2012, 05:40 pm.
24. <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=C8147&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2Fc8147%3Flang%3Des>. Hora de consulta: 14 de Noviembre, 2012, 12:38 pm.
25. http://www.coevolucion.net/index.php?option=com_content&view=article&id=106:teoria-de-las-catastrofes. Fecha de consulta: 14 de Diciembre, 2012, 14:34 pm.
26. <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/17-energia-libre-de-gibbs>. Fecha de consulta: 02 de Diciembre, 2012, 17:52 pm.
27. <http://quechua.fis.uncor.edu/termo1/clases/node61.html>. Fecha de consulta: 03 de Diciembre, 2012, 11:21 am.
28. <http://www.educa.madrid.org/web/cc.nsdelasabiduria.madrid/Ejercicios/2b/Biologia/Lipidos/micelas.htm>. Fecha de consulta: 18 de noviembre de 2012.
29. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775701005350>. Fecha de consulta: 19 de noviembre de 2012.
30. www.cmat.edu.uy/cmat/cursos/otras-licenciaturas/cursos/.../file. Fecha de consulta: 8 de enero de 2013.
31. Profesor Denis Legrand, *Ecuaciones diferenciales no lineales*, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Versión del 13 de Octubre de 2005.
32. <http://gygingenieros.blogspot.mx/2010/06/viscosidad-y-tipos-de-fluidos.html>. Fecha de consulta: 11 de enero de 2013.
33. rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3624/1/tema3RUA.pdf. Fecha de consulta: 17 de enero de 2013.
34. Callen, H., *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*, New York, J. Wiley, 1985, second edition, 493 pp.

35. proton.ucting.udg.mx/posgrado/cursos/metodos/simpson/index.html. Fecha de consulta: 22 de enero de 2013.
36. es.scribd.com/doc/13894544/24/REGLA-DE-SIMPSON-1-3. Fecha de consulta: 22 de enero de 2013.
37. Henley, E.J., Seader, J.D., *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*, Editorial Reverté, S.A., 2000, 841 pp.
38. www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/vanderwaals_esp.pdf. Fecha de consulta: 08 de enero de 2013.
39. Rothstein, J.P., *Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions*, *The British Society of Rheology*, 2008, 1-46 pp.
40. García-Sandoval, J.P., Manero, O., Bautista, F., Puig, J.E., *Inhomogeneous flows and shear banding formation in micellar solutions: Predictions of the model BMP*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2012, 43-54 pp.