



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMÉTICA

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

NORA LIZBETH MACIAS OLVERA

DIRECTOR DE TESIS

DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA

CODIRECTOR DE TESIS

DR. LUIS MEDINA TORRES

MÉXICO D.F. DICIEMBRE DEL 2015





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.

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION

ESCOLAR

PRESENTE

Comunico usted que el alumno (a) Macias Olvera Nora Lizbeth con número de cuenta 307249920 de la carrera de Ingeniería Química, se le ha fijado el día 4 del mes de Diciembre de 2015 a las 13:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en las sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado.

Presidente: M. en C. Ana Lilia Maldonado Arellano

Vocal: Dr. Edtson Emilio Herrera Valencia (*)

Secretario: Dr. Mariano Pérez Camacho

Suplente: I.Q. Consuelo Matias Garduno

Suplente: I.Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez

El título de la tesis que se presenta es: Flujo laminar pulsátil de un fluido viscoelástico en un capilar.

Opción de Titulación: Examen Profesional

AGRADECIMIENTOS

- **Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México.**
- **Dr. Fausto Calderas García por el intercambio de ideas y de opiniones y la asesoría constante en este trabajo.**
- **Dr. Luis Medina Torres García por el intercambio de ideas y de opiniones y la asesoría en reometría para las pruebas reológicas.**
- **Dr. Mariano Pérez Camacho por las sugerencias a este trabajo, el intercambio de opiniones y su experiencia en el área experimental.**
- **A la M.C. Anal Lilia Maldonado por los comentarios y sugerencias para que este trabajo tenga una aplicación tecnológica.**
- **A la I.Q. Consuelo Matias Garduno por los comentarios y sugerencias para que este trabajo tenga una aplicación tecnológica.**
- **Al I.Q. Juvenal Guzmán Gómez por los comentarios y sugerencias en este proyecto de Licenciatura.**
- **Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM <<IN115615>> << Fenómenos de transporte y reología de fluidos complejos aplicados a sistemas biológicos >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.**

INDICE

CAPITULO I.

INTRODUCCIÓN

CAPITULO II.

ANTECEDENTES

CAPITULO III.

OBJETIVO E HIPOTESIS

CAPITULO IV.

MARCO TEORICO

CAPITULO V.

PRUEBAS REOMETRICAS

CAPITULO VI.

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

CAPITULO VII.

SIMULACIÓN Y ANALISIS DE RESULTADOS

CAPITULO VIII.

CONCLUSIONES

CAPITULO IX.

TRABAJO FUTURO

BIBLIOGRAFÍA

INDICE DE IMAGENES

Imagen 1. Reómetro de esfuerzos controlados ARG2 (TA Instruments®)

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Organización del trabajo desarrollado en la tesis.

FIGURA 2. Se ilustra el Modelo de Maxwell en término de un pistón y un resorte el pistón describe la parte viscosa (disipativa) y el resorte la parte elástica (recuperación).

FIGURA 3. Muestra un elemento acoplado en serie de un solvente (contribución viscosa) y un polímero, el cual se puede describir en término de un modelo de Maxwell y un solvente (polímero).

FIGURA 4. Ilustra el flujo cortante simple en un sistema de placas paralelas. El fluido es cortado y se produce un flujo homogéneo (es decir, un sistema en donde, las variables dinámicas del sistema dependen de la posición).

FIGURA 5. En el flujo oscilatorio la muestra es colocada en un sistema de placas paralelas y la placa superior se le aplica una perturbación oscilatoria de tal manera que describe un movimiento oscilatorio en el cual, se estudia la respuesta mecánica del sistema, es decir, la contribución elástica y la viscosa.

FIGURA 6. Ilustra la viscosidad cortante vs rapidez de deformación para la grasa cosmética a temperatura constante ($T=10^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 7. Muestra el comportamiento de la función viscosidad en función de la rapidez de deformación ($T=25^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 8. se ilustra la función viscosidad cortante vs rapidez de deformación a temperatura constante ($T=35^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 9. Se ilustran los módulos elásticos G' y G'' en función de la frecuencia a 10°C .

FIGURA 10. Se ilustran los módulos G' y G'' en función de la frecuencia a temperatura constante ($T=25^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 11. Se ilustran los módulos G' y G'' en función de la frecuencia a temperatura constante ($T=35^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 12. Muestra la función viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante ($T=10^{\circ}\text{C}$) para el cambio de concentración en la grasa cosmética .

FIGURA 13. Muestra la función viscosidad vs ω rapidez de deformación a temperatura constante ($T=25$) para el cambio de concentración en la grasa cosmética.

FIGURA 14. Muestra la función viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante ($T=35^{\circ}\text{C}$) para el cambio de concentración en la grasa cosmética.

FIGURA 15. . Ilustra los módulos elásticos & frecuencia a temperatura constante($T=10^{\circ}\text{C}$) para el cambio de concentración en la grasa cosmética.

FIGURA 16. Ilustra los módulos elásticos & frecuencia a temperatura constante($T=25^{\circ}\text{C}$) para el cambio de concentración en la grasa cosmética.

FIGURA 17. . Ilustra los módulos elásticos & frecuencia a temperatura constante($T=35^{\circ}\text{C}$) para el cambio de concentración en la grasa cosmética.

FIGURA 18. Ilustra el exponente del modelo de ley de potencia en función de la temperatura. Notese que la temperatura decrece el valor del exponente asociado a las propiedades espesantes o adelgasantes al corte.

FIGURA 19. Ilustra el parametro de consistencia m en función de la temperatura. Es importante resaltar que la temperatura decrece el valor del parametro asociado a los propiedades espesantes o adelgasanten al corte.

INDICE DE TABLAS.

TABLA 1. Muestra la comparación entre microemulsiones, nanoemulsiones y (macro) emulsiones, de acuerdo al tamaño de particula.

TABLA 2. Ilustra las variables dinámicas involucradas en las ecuaciones básicas de transporte de cantidad de movimiento, energía y masa respectivamente.

TABLA 3. Ilustra los parametros materiales del modelo de Ley Potencia.

TABLA 4. Muestra el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Maxwell mutlimodal.

NOMENCLATURA

Vectores y tensores

σ	Tensor de esfuerzos [Pa]
D	Tensor rapidez de deformación [1/s]
∇u	Tensor de deformación [1]
∇V	Tensor gradiente de velocidad [1/s]
∇V^T	Tensor gradiente de velocidad transpuesto [1/s]
W	Tensor de vorticidad [1/s]
V	Vector de velocidad [m/s]
g	Vector de aceleración de la gravedad [1/s]

Operadores Matemáticos

$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$	Operador Nabla [1/m]
$\frac{\partial}{\partial x^i}$	Derivada parcial de la coordenada x^i [1/m]
$\nabla \cdot$	Operador divergencia [1/m]
$ \pi$	Constante Pi [1]
\mathcal{F}	Transformada de Fourier

Variables dimensionales

V_z	Componente axial del vector de velocidad [m/s]
R	Coordenada radial adimensional [m]
T	Tiempo [s]
Q	Flujo volumétrico [m ³ /s]
G_0	Modulo de Elastico [Pa]
G'	Modulo de almacenamiento de Maxwell [Pa]
G''	Modulo de perdida de Maxwell [Pa]

Variables adimensionales

τ	Esfuerzo cortante adimensional [1]
--------	------------------------------------

Letras Griegas

$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación [1/s]
$\dot{\gamma}_{Newton}$	Contribución viscosa [1/s]
$\dot{\gamma}_{Hook}$	Contribución elastica [1/s]
ϕ_0	Fluidez a baja rapidez de deformación [1/Pa s]
ϕ_1	Fluidez a moderada rapidez de deformación [1/Pas ⁿ]

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

λ_0	Tiempo de relajación de Maxwell [s]
λ_J	Tiempo de retardo de Jeffrey [s]
ω	Frecuencia angular [rad/s]
ρ	Densidad [rad/s]
σ_{xx}	Componente xx de la matriz asociada al tensor de esfuerzos [Pa]
σ_{yy}	Componente yy de la matriz asociada al tensor de esfuerzos [Pa]
σ_{zz}	Componente zz de la matriz asociada al tensor de esfuerzos [Pa]
σ_{xz}	Componente xz de la matriz asociada al tensor de esfuerzos [Pa]
σ_{zx}	Componente zx de la matriz asociada al tensor de esfuerzos [Pa]
σ_{rz}	Componente rz del esfuerzo cortante [Pa]
λ_0	Tiempo de relajación de Maxwell [s]
Π_D	segundo invariante del tensor de rapidez de deformación [1/s]
ε	Deformación [1]
Ψ	Primer coeficiente asociado a la diferencia de esfuerzos normales [1]
μ	Viscosidad Newtoniana [Pa s]
η	Viscosidad generalizada [Pa s]
η_0	Viscosidad a bajo corte [Pa s]
η'	Parte real de la Viscosidad compleja [Pa s]
η''	Viscosidad compleja [Pa s]

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

ω	Frecuencia angular [rad/s]
$\dot{\gamma}_{rz}$	Rapidez de deformación rz [1/s]

GLOSARIO

Cosmetico:	Sustancia o formulación sin propiedades terapéuticas de aplicación local, no invasiva en la piel y sus anexos.
Deformación:	Cambio de posición con respecto a otra.
Ecuación constitutiva:	Ecuación que relaciona las variables dinámicas en un sistema (Rapidez de deformación, Esfuerzo, Deformación).
Ecuación de continuidad:	Ecuación diferencial parcial que representa la conservación de materia en un sistema físico.
Ecuación de movimiento:	Segunda ley newton aplicada aun medio continuo.
Estado estacionario:	Estado en el que ninguna propiedad dinámica del sistema depende del tiempo.
Esfuerzo en la pared:	Esfuerzo evaluado en la pared.
Fluido:	Es aquel que al aplicarle un esfuerzo cortante sufre una deformación continua e irreversiblemente.
Fluido incompresible:	Fluido que tiene una densidad constante.
Fluido newtoniano:	Fluido con viscosidad constante e independiente de la rapidez de deformación.
Fluido no-newtoniano:	La viscosidad es una función de la rapidez de deformación.
Fluido adelgazante al corte:	Fluido que decrece su viscosidad por efecto de un aumento en la rapidez de deformación.

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

Fluido engrosante al corte:	Fluido que aumenta su viscosidad por efecto de un aumento en la rapidez de deformación.
Fluido viscoelástico:	Es aquel fluido que tiene una contribución viscosa y otra elástica.
Flujo cortante:	Flujo que se aplica una fuerza tangencial al sistema que se deforma continua e irreversiblemente.
Flujo homogéneo:	Es el flujo en la cual las propiedades del sistema no dependen de la posición.
Flujo oscilante:	Es el flujo que se origina cuando un plato oscila a una función periódica.
Flujo volumétrico:	Volumen por unidad de tiempo.
Frecuencia Angular:	Se refiere a la frecuencia del movimiento circular expresada en proporción del cambio de ángulo.
Función estocástica:	Función probabilística que evoluciona en el tiempo.
Grasa:	Termino genérico para referirse a varios tipos de lipidos
Modelo de Maxwell:	Ecuación constitutiva que describe el estado viscoelástico de un sistema en el régimen de rapidezces de deformación bajas (viscoelasticidad lineal).
Viscoelasticidad lineal:	Es la región a bajas deformaciones, en donde el fluido presenta repuestas viscosas y elásticas.
Viscoelasticidad no-lineal:	Es la región a bajas deformaciones, en donde el fluido presenta repuestas viscosas y elásticas.
Rapidez de deformación:	Rapidez con la que se deforma un fluido.

- Tensor de Esfuerzo:** Es una matriz simétrica de nueve elementos (3x3) en el cual se describe el estado de las fuerzas en un elemento de control.
- Tiempo de relajación:** Es el tiempo que tarda el sistema en alcanzar un estado de equilibrio después de un periodo.

RESUMEN

En este trabajo se estudia el comportamiento reológico de una grasa cosmética orgánica compuesta por aceite de oliva y cera de abeja. Para llevar a cabo el estudio se realizaron dos pruebas reométricas: Flujo cortante y flujo oscilatorio. Para las pruebas se fijaron tres temperaturas: 10°C, 25°C y 35°C. De acuerdo a las primeras observaciones con el reómetro, el sistema tiene un comportamiento más estable a 35 °C. Para caracterizar el comportamiento reologico se moldeó el sistema con dos ecuaciones constitutivas, el modelo de Carreau y el modelo multimodal de Maxwell. Para ajustar los datos reométricos, se utilizó un programa en lenguaje de programación Mathematica y se ajustaron los tiempos de relación módulos elásticos, viscosidades a bajo y alto corte, parámetro de fluidez y exponente del modelo de Maxwell. Se observó que el sistema muestra un comportamiento de sólido a bajas frecuencias y de líquido a altas frecuencias. Finalmente se obtienen los parámetros reológicos que caracterizan este sistema en función de la temperatura de Laboratorio.

Palabras claves: Reología, pruebas reométricas, grasa cosmética, pruebas de flujo cortante y oscilatorio, Modelo de Maxwell Multimodal.

ABSTRACT

In this paper a non-Newtonian fluid is analyzed with transient structure flowing through a pipe radius $R = a$ and $z = L$ length. The process is isothermal and incompressible fluid. The liquid flows due to pulsatile pressure gradient. From this, the disturbed volumetric flow is calculated and compared to the corresponding undisturbed. To characterize the complex liquid with transient structure Maxwell model, which consists of a combination of Newtonian model with Hook solid model is used. Assuming that inertial effects are not negligible, incompressible and homogeneous liquid flow, analytical expressions for the axial velocity, volume flow rate and dynamic average permeability are obtained. Finally, blood rheometric data are used to quantify the viscoelastic model prediction in pulsatile pressure gradient using a Jeffreys constitutive equation.

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

Keywords: Pulsating Flow, non-Newtonian liquid, Maxwell Model, Ellis Model, Dynamic Flow, Permeability.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

11.Reología

La reología, es decir la ciencia del flujo y la deformación, estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas, materiales cristalinos y otros (Bird et al. 1977; Macosko 1994; Ferry 1980). Por lo tanto, el campo de la reología se extiende, desde la mecánica de fluidos newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra parte (Bird et al. 1977; Macosko 1994). La reología es la disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia (Bird et. al. 2002). Su objetivo está restringido a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones muy sencillas, desarrollando posteriormente un modelo matemático que permita obtener las propiedades reológicas del material (Bird et al. 1977; Macosko 1994).

Un fluido es capaz de fluir debido a las fuerzas de cohesión en sus moléculas y suele deformarse continuamente cuando se somete a un esfuerzo cortante (Bird et al. 1977; Macosko 1994). La viscosidad μ es una propiedad de transporte, ya que cuantifica la conductividad de cantidad de movimiento a través de un medio conductivo o fluido. Se interpreta como la resistencia que ofrecen los fluidos a ser deformados cuando son sometidos a un esfuerzo (Bird et al. 1977; Macosko 1994).

1.1.2Fluidos newtonianos

Los newtonianos son fluidos en los que el deslizamiento relativo de los elementos de fluido al circular uno sobre otro es proporcional al esfuerzo cortante sobre el fluido (Bird et al. 1977; Macosko 1994). Todos los gases, agua líquida y líquidos de moléculas sencillas (amoníaco, alcohol, benceno, petróleo, cloroformo, butano, etc.) son newtonianos (Bird et al. 1977; Macosko 1994). Las pastas, emulsiones, fluidos biológicos, polímeros, suspensiones de sólidos y otras mezclas son probablemente no newtonianos (Bird et al. 1977; Macosko 1994).

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación (Bird et al. 1977; Macosko 1994).

1.1.3 Viscosidad

La viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación de esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre (Bird et al. 1977; Macosko 1994).

1.2. Cosmética natural

Durante el siglo XX la industria de la cosmética fue uno de los sectores que más creció a nivel mundial y desde entonces ha convertido sus productos en artículos muy baratos y de uso cotidiano (Brummer and Godersky 1999; Cheng and Evans 1995; Dadant 1975; Darby 1984; Dickinson et al. X; Fernandez 2006).

El problema de esta expansión es que se ha basado en la producción de sustancias sintéticas, de la mayoría de las cuales se desconoce su efecto sobre nuestra salud (Brummer and Godersky 1999; Cheng and Evans 1995; Dadant 1975; Darby 1984; Dickinson et al. X; Fernandez 2006). La cosmética natural es una alternativa a los cosméticos convencionales que se encuentran masivamente en el mercado, no solo para los que padecen Sensibilidad Química Múltiple, sino también para los alérgicos, asmáticos, personas con problemas de piel, como dermatitis o psoriasis (Brummer and Godersky 1999; Cheng and Evans 1995; Dadant 1975; Darby 1984; Dickinson et al. X; Fernandez 2006).

Los cosméticos naturales deben estar compuestos, en un porcentaje superior al 90% por materias primas de origen vegetal o mineral, nunca animal, No deben contener sustancias dañinas para la piel ni para la salud (Brummer and Godersky 1999; Cheng and Evans 1995; Dadant 1975; Darby 1984; Dickinson et al. X; Fernandez 2006). Los cosméticos naturales son una alternativa a los cosméticos convencionales los cuales, deben aportar las mismas o mayores ventajas potenciando el uso de sustancias vegetales (Brummer and Godersky 1999; Cheng and Evans 1995; Dadant 1975; Darby 1984; Dickinson et al. X; Fernandez 2006).

1.3 Emulsiones

Una emulsión se considera un tipo de sistema disperso constituido por la homogenización o dispersión de dos o más fluidos no miscibles o fases líquidas, en el que una de estas fases se encuentra distribuida de forma discontinua en el seno de la otra, denominándose fase dispersa y fase continua, respectivamente (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbaur 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009). La fase continua es aquella a través de la cual se puede acceder desde cualquier punto a otro, sin abandonarla, mientras que para ir de un punto de la fase dispersa a otro hay que atravesar también porciones de fase continua (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbaur 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009). Una de las fases suele ser agua o una disolución acuosa, y la otra una sustancia o disolución orgánica (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbaur 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009). La mayor parte de las propiedades de las emulsiones, tales como estabilidad, viscosidad, etc., dependen del tamaño de gota y de la distribución de tamaños que abarca un intervalo bastante amplio, desde unos 10 μm hasta casi las 1000 μm , aunque lo normal es que este comprendido entre 1 y 100 μm . (Solans et. al 2001)

Los sistemas así obtenidos son denominados genéricamente emulsiones, aunque se consideran, dentro de ellos y en función del tamaño de las partículas dispersas en la fase continua: las emulsiones propiamente dichas o macremulsiones (con un tamaño de gota entre 1 y 100 μm), las miniemulsiones o nanoemulsiones (con tamaño de gota entre 20 y 500 nm) y las microemulsiones (tamaño de gota inferior a 100 nm). La principal diferencia entre macroemulsiones y microemulsiones es que las macroemulsiones o emulsiones propiamente dichas no son sistemas termodinámicamente estables (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbaur 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009). En la mayoría de los casos, las emulsiones se forman gracias a la presencia de uno o varios aditivos, agentes emulsionantes o emulgentes (tensoactivos o cotensoactivos), capaces de disminuir la energía superficial en la interfase de las gotas producidas (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbaur 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009).

Son típicos sistemas multicomponente, y, por otro lado, son sistemas intrínsecamente inestables. (Esquena et. al. 2003)

1.3.1 Emulsionante

Los agentes emulsionantes, son aquellos que facilitan la formación de la emulsión al disminuir la tensión superficial y proporcionar estabilidad parcial a corto plazo entre las fases al formar una película alrededor de la fase dispersa (Bais et. al. 2005)


Propiedades	Emulsiones		Microemulsiones
	Nano-emulsión	Macro-emulsión	
aspecto visual			
diámetro característico típico	20-200 nm	> 1 µm	10-100 nm
estabilidad	Cinética		Termodinámica
formación	Aporte de energía		Espontánea
concentración tensioactivo	Baja		Alta

Tabla 1. Comparación entre microemulsiones, nanoemulsiones y (macro) emulsiones

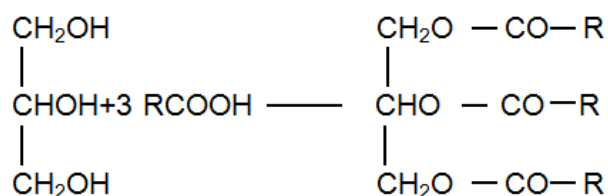
1.3.2 Grasas

Las grasas o cuerpos grasos desde el punto de vista químico son mezclas de esteres carboxílicos derivados de un solo alcohol, el glicerol (HOCH₂CHOHCH₂OH) llamados por eso glicéridos. Cada grasa se compone de glicéridos derivados de muchos ácidos carboxílicos diferentes (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbaur 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009).

Las proporciones de los diversos ácidos varían de unas grasas a otras; cada una de ellas tiene su composición característica, que no difiere mucho de

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

una muestra a otra. (Krischenbauer et. al. 1964). Según su consistencia, las grasas se pueden clasificar en grasas líquidas o aceites, grasas semiblandas o mantecas y grasas sólidas o sebos (Gallegos and Franco 1999; Kim 1964; Krischenbauer 1964; Laba 1993; Lee et al. 2009; Lyoo et al. 1997). Por su estructura química las grasas son triesteres de la glicerina pues estos representan más del 95% en peso de la mayoría de estas sustancias.



R representa un radical alquilo, saturado o no, integrado por un número considerable de átomos de carbono que va desde C_3 hasta C_{17} , salvo los compuestos C_3 y C_5 , solo se encuentran cantidades impares de ácidos con número par de carbonos pues se generan de dos en dos carbonos a la vez a partir de unidades de ácido acético, así, el número par de carbonos es la consecuencia natural de la síntesis de dichos ácidos en los sistemas biológicos (Lyoo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010). Entre los constituyentes minoritarios de las grasas y aceites se encuentran:

- Monoglicéridos y diglicéridos: son mono y di esterres de ácidos grasos y glicerol, ambos son agentes emulgentes y están presentes naturalmente en pequeñas cantidades tanto en grasas animales como en aceites vegetales.
- Ácidos grasos libres: Son ácidos grasos no esterificados presentes en una grasa, algunos aceites no refinados presentan un alto contenido, pero estos niveles se reducen en el proceso de refinado.

- **Fosfátidos:** Son polialcoholes (generalmente glicerol) combinados con ácidos grasos, ácido fosfórico y un compuesto nitrogenado. La lecitina y la cefalina son los fosfátidos más comunes de las grasas. El proceso de refinado elimina los fosfátidos de las grasas y de aceites.
- **Esteroles:** Son alcoholes esteroideos que constituyen una familia de sustancias que contienen un núcleo común esteroideo más una cadena de 8-10 átomos de carbono y un radical alcohol. El colesterol es el esteroil mayoritario en las grasas animales pero se encuentra en cantidades traza en aceites vegetales. Los esteroides de aceites vegetales se denominan colectivamente fitoesteroides, el sitosterol y el estigmastrol son los esteroides de aceites vegetales más comunes.
- **Alcoholes grasos:** son alcoholes de cadena larga y tienen poca importancia en la mayoría de las grasas.
- **Tocoferoles:** Estos sirven como agentes antioxidantes pues retardan el enranciamiento y como fuente de vitamina E. Los tocoferoles, no se encuentran en cantidades apreciables en las grasas de origen animal.
- **Carotenoides:** son sustancias coloreadas presentes naturalmente en las grasas y aceites. Su color varía desde el amarillo al rojo intenso. Los niveles de estos compuestos se reducen durante el proceso normal de los aceites para darle color, aroma y estabilidad aceptables.
- **Vitaminas:** en general, la mayoría de las grasas y aceites no son buenas fuentes de vitaminas, exceptuando la vitamina E (Krischenbauer et. al. 1964)

1.3.2.1 Propiedades de las grasas

Todas las grasas sólidas o líquidas son menos densas que el agua y su gravedad específica está comprendida entre 0.92 y 0.95 g/ml por lo cual siempre flotan sobre el agua. Las grasas son insolubles en el agua, poco solubles en el alcohol frío, algo solubles en alcohol caliente, solubles en éter, cloroformo,

benceno, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, tricloro etileno y éter de petróleo (Krischenbauer et. al. 1964; Lyoo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010).

1.3.2.2 Aceite de oliva

De la oliva se extrae el zumo de oliva o aceite de oliva por prensado o centrifugado. Según la calidad de la materia prima y el proceso (duración, temperatura, tipo de maquinaria, etc.) se obtienen distintas calidades químicas y organolépticas. La más alta calidad corresponde al virgen extra y la más baja al orujo. Los compuestos químicos del aceite oliva pueden integrarse en dos grupos:

- Fracción saponificable: constituida por triglicéridos (ésteres de ácidos grasos y glicerina) y ácidos grasos libres. Entre los ácidos grasos más abundantes se encuentra el ácido monoinsaturado oleico y en menor proporción los ácidos poliinsaturados linoleico y linolénico. Los ácidos grasos saturados se encuentran en cantidades semejantes o menores a las de otros aceites vegetales.

- Insaponificable: integrada fundamentalmente por terpenos y compuestos esteroídicos. En total representa un porcentaje menor o igual al 1,5% de su composición total, aunque posee una gran importancia desde el punto de vista de su valor biológico (Lyoo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010). Entre los terpenos se encuentra el escualeno. Los carotenos suponen de 0,5 a 10 mg/kg. Y constituyen el factor provitamina A del aceite, siendo responsables, junto a la clorofila de la coloración verde-amarilla de éste (Lyoo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010).

El contenido en clorofilas oscila entre 0 y 9,7 ppm, por lo que el aceite se oxida fácilmente y es muy sensible a la luz. El contenido en alfa-tocoferol representa el 90-95% de los tocoferoles totales y es el más activo, por su acción como vitamina E. Entre los esteroides destaca el beta-sitosterol que representa el 93%, variando su contenido en función del grado de maduración de la aceituna y su contenido en aceite (Lyoo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010). Este último componente interfiere competitivamente

en la absorción intestinal del colesterol. Otros componentes del aceite de oliva cuya presencia ofrece ventaja son los compuestos fenólicos, que influyen en su calidad, especialmente en la estabilidad frente a la autooxidación y en sus propiedades organolépticas. Su contenido es variable (entre 50 y 500 mg/kg., expresado en ácido caféico) dependiendo de la variedad, grado de maduración, técnica de elaboración y manejo de la aceituna (Lyo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010). Durante el proceso de refinamiento se pierde la mayor parte. Por último, existen numerosos compuestos volátiles responsables del aroma especial que tiene este aceite (alcoholes, cetonas, ésteres, etc.) El aceite de oliva refinado pierde gran cantidad de los compuestos de la fracción insaponificable durante el proceso de refinación, por lo que si bien se mantiene o no se afecta gravemente su valor energético, si se ven afectados muy negativamente algunos aspectos de su valor biológico (Lyo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010).

1.3.3 Ceras

Las ceras son ésteres de los ácidos grasos con alcoholes de peso molecular elevado, es decir, son moléculas que se obtienen por esterificación, reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol, que en el caso de las ceras se produce entre un ácido graso y un alcohol monovalente lineal de cadena larga (Lyo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010). La temperatura de fusión de la cera es de por encima de 45 °C formando un líquido de baja viscosidad. Son sustancias insolubles en agua pero solubles en disolventes no polares, orgánicos. Todas las ceras son compuestos orgánicos, tanto sintéticos como de origen natural (Lyo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010).

En los animales la cera recubre la superficie del cuerpo, piel, plumas, etc. En vegetales las ceras recubren en la epidermis de frutos, tallos, junto con la cutícula o la suberina, que evitan la pérdida de agua por evaporación en las plantas (Lyo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010). Otro ejemplo es la cera de abeja, constituida por un

alcohol ($C_{30}H_{61}OH$) y ácido palmítico ($CH_3(CH_2)_{14}COOH$). Organismos que forman plancton son ricos en ceras, por esta razón, animales marinos de regiones frías, cuyo alimento principal es el plancton, acumulan ceras como principal reserva energética.

1.3.3.1 Cera de abeja

La cera de abejas es una sustancia secretada por cuatro pares de glándulas ceríferas que se localizan del cuarto al séptimo segmentos del lado ventral del abdomen de las abeja obreras, con edad entre 12 y 18 días (Lyoo et al. 1997; Medina-Torres 2005; Mezger 2006; Oguz and Sariisik 2000; Park and Song 2010).

La cera es segregada en forma líquida y se endurece al contacto con el aire, formando pequeñas escamas blancas; poseen un diámetro de 0.6 a 1.6 mm con un peso de 1.3 mg. Las escamas son retiradas del abdomen por medio de las patas traseras y son llevadas a las partes bucales, para ser amasadas, moldeadas y utilizadas en la construcción de los panales. (Dadant et. al. 1975; (Park and Song 2010; Rossi and Berlung 2011; Siewert et al. 2003; Solans et al. 2001; Swarbrick and Boylan 2001 Tadros 2004; Tanaka 1979; Trapp 2007; Usui et al. 1997; Villareal 2004). La composición química de la cera pura de abejas ha sido investigada detalladamente. Actualmente se conocen más de 300 componentes que pueden ser resumidos en:

- Monoesteres 35%
- Hidrocarbonato 14%
- Ácidos libres 12%
- Diésteres 14%
- Hidroxipoliésteres 8%
- Hidroximonoésteres 4%
- Triésteres 4%
- Ácidos poliésteres 2%
- Ácidos monoésteres 1%
- Material no identificado 7% (Dadant et. al. 1975)

En el siguiente capítulo se presentan los antecedentes del capítulo II

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2. Emulsiones cosméticas

Una emulsionante (también llamado emulgente) es una sustancia que estabiliza una emulsión, frecuentemente un tensoactivo. Ejemplos de alimentos emulsionantes están la yema de huevo (en donde el principal químico emulsionante es la lecitina), la miel y la mostaza, en donde una variedad de químicos en el mucilago alrededor de la vaina de la semilla actúan como emulsionante; las proteínas y emulsionantes de bajo peso molecular son los más comunes. En algunos casos, las partículas pueden estabilizarse emulsiones a través de un mecanismo llamada estabilización Pickering. Tanto la mayonesa como la salsa holandesa son emulsiones de aceite en agua que son estabilizadores con la lecitina de la yema de huevo.

Los detergentes son otra clase de surfactante y pueden interactuarse químicamente tanto con el aceite como el agua, así estabilizando la interfaz entre las gotitas de aceite o agua suspensión. Este principio es explotado en el jabón al remover la grasa con el propósito de limpieza. Una gran variedad de emulsionantes son usados en la farmacia para preparar emulsiones tales como cremas y lociones. Entre los ejemplos más comunes están cera emulsificadora, el alcohol cetearil, el polisorbato 20 y el cereareto 20.

Algunas veces la fase interna misma puede actuar como un emulsionante, y el resultado es nanoemulsión-el estado interno se dispersa en gotitas de tamaño nano-métrico dentro de la fase externa. Un ejemplo conocido de este fenómeno ocurre cuando el agua se vierte en una bebida de alto contenido alcohólico basado en anís, como el ouzo, el pastis, o el raki. Los componentes anisólicos, que son solubles en etanol, forman gotitas de tamaño nano-métrico y emulgen dentro del agua. El color de esta bebida diluida es opaco y lechoso.

2.1 Caracterización Reológica

La estabilidad de la emulsión final (desde el punto de vista cinético) mejora considerablemente por la adición de una gente emulsionante. En emulsiones o/w el papel del emulsionante consiste en su absorción en la

interface agua-aceite formando una barrera protectora en torno a las gotas de aceite, que incrementa las interacciones entre gotas y que conduce a una mejora de la estabilidad frente a la coalescencia (Dickinson et. al. 1994)

La estabilidad y la viscoelasticidad de la emulsión están muy relacionadas entre si, ambas muy influidas por los parámetros estructurales entre si, ambas muy influidas con los parámetros estructurales, sobre todo la concentración con la fases dispersa y las interacciones entre las gotas. No obstante, otras variables tales como tamaño y polidispersión de gotas, naturaleza y propiedades de la fase continua y de la interfase, etc., también pueden presentar una influencia considerable sobre la estabilidad y comportamiento reológico (Ramalear et. al. 1992; Tadros et. al. 1993)

La estabilidad coloidal y el comportamiento reológico de emulsiones concentradas dependen considerablemente del balance entre fuerzas atractivas, comúnmente llamadas fuerzas de van der Waals de largo alcance y fuerzas repulsivas. Estas última pueden ser de naturaleza electrostática, en cuyo caso depende del espesor de la doble capa que rodea a las gotas, o interacciones esféricas que tiene lugar cuando una capa de emulsiones o macromolecular rodea a las gotas. Si las fuerzas de van der Waals son débiles, contribuyen a favorecer la formación de estructuras reversibles tipo entramado y en consecuencia pueden incrementar la estabilidad.

El corte puede modificar sustancialmente el balance de fuerzas y por lo tanto la estabilidad y viscoelasticidad de la emulsión, dependiendo de la magnitud y del tiempo de corte aplicado. Estas modificaciones pueden ser reversibles, mediante un proceso de floculación-floculación o irreversibles como es el caso de la coalescencia inducida por la cizalla p la rotura de gotas (Darby et. al. 1984; Dickinson et. al. 1994).

En consecuencia el conocimiento del comportamiento reológico, abarcando desde ensayos de pequeñas deformación (próximos al estado de la emulsión si perturbación) hasta ensayos con cizalla elevada (próximos al sistema completamente defloculado), es de gran importancia para caracterizar la estructura y estabilidad de las emulsiones y mejorar las

comprensión del proceso de emulsificación durante el cual es típica de la existencia de fuerzas de cizalla de elevada cuantía

Las propiedades reológicas dependientes del tiempo reflejan la naturaleza de un sistema estructurado y pueden deberse a viscoelasticidad, cambios estructurales o ambos efectos (Cheng y Evans et. al. 1965). La viscoelasticidad se caracteriza por una respuesta no instantánea a un esfuerzo aplicado al sistema, mientras que un cambio estructural se caracteriza por una respuesta instantánea a una velocidad aplicada.

En este trabajo se aborda el estudio de la dependencia con el tiempo de las propiedades reológicas desde el punto de vista de destrucción de corte, de las concentraciones de una emulsión cosmética. En la figura 2 se presenta la carta descriptiva de esta investigación

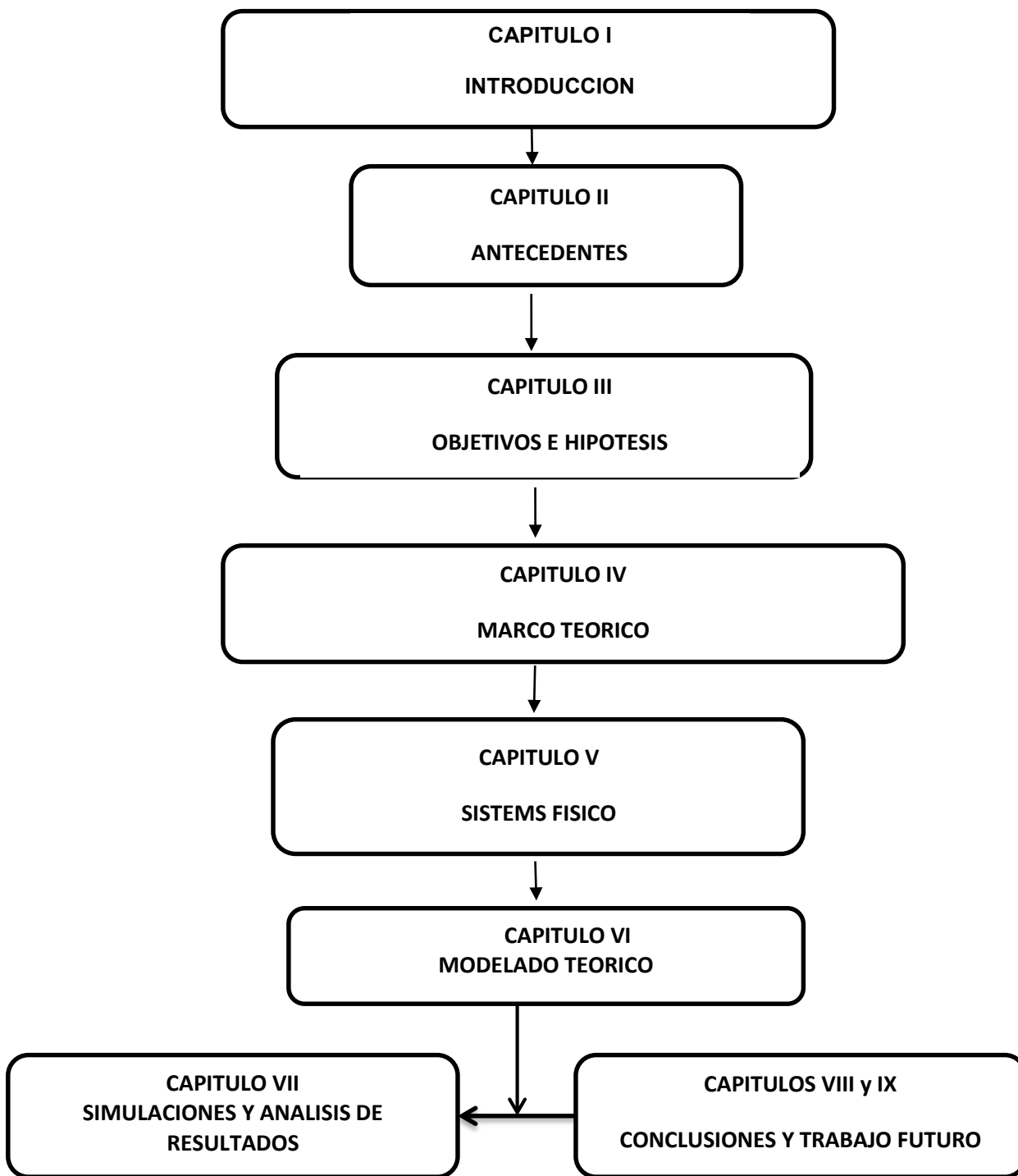


Figura 1. Organización del trabajo desarrollo en la tesis.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Objetivos

En esta sección se presentan el objetivo general, los objetivos particulares y la hipótesis de trabajo de esta investigación.

3.1.1 Objetivo General

El objetivo esencial del presente trabajo es contribuir al entendimiento la permeabilidad de un fluido no-newtoniano (grasa cosmética) mediante diferentes ecuaciones constitutivas como lo son: (i) Carreau, (ii) Maxwell y (III) Modelo de Jeffrey

3.1.2 Objetivos particulares

- ✓ Estudiar la respuesta mecánica del material complejo a través de pruebas de flujo en estado estacionario y oscilatorio.
- ✓ Caracterizar la reología y el flujo a través de las propiedades materiales intrínsecas del sistema.
- ✓ Ajustar mediante un programa de simulación dinámica los tiempos de relajación y módulos elásticos del material.
- ✓ Obtener expresiones analíticas para el ajuste de las curvas.

3.2 Hipótesis

Si el tamaño de gota de la base cosmética es homogéneo entonces el sistema no colapsara.

CAPÍTULO IV

MARCO TEÓRICO

4.1 Reología.

La reología, es decir la ciencia del flujo y la deformación, estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, substancias asfálticas, materiales cristalinos y otros. Por lo tanto, el campo de la reología se extiende, desde la mecánica de fluidos newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra parte (Bird et. al 1987, 2002). La reología es la disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia (Bird et. al 1987, 2002). Su objetivo está restringido a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones muy sencillas, desarrollando posteriormente un modelo matemático que permita obtener las propiedades reológicas del material. Un sistema es capaz de fluir debido a las fuerzas de cohesión en sus moléculas y suele deformarse continuamente cuando se somete a un esfuerzo cortante (Bird et. al 1987, 2002). En su forma más simple, la viscosidad μ es una propiedad de transporte, que se puede interpretar como la resistencia que ofrecen los fluidos a ser deformados cuando son sometidos a un esfuerzo (Bird et. al 1987, 2002).

4.1.1 Tensor de Deformación.

El tensor de deformación es un tensor de segundo orden, el cual nos describe la deformación relativa de un medio continuo con respecto a una variable. El tensor de deformación, es adimensional debido a que $[u_i] = L; [x_i] = L$. Matemáticamente, se puede representar de la siguiente manera (Bird et. al 1987, 2002):

$$\nabla \mathbf{u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_z}{\partial x} \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial y} \\ \frac{\partial u_x}{\partial z} & \frac{\partial u_y}{\partial z} & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Nótese, que el tensor de deformación carece de unidades por ser el cociente de dos longitudes características.

4.1.2 Tensor gradiente de velocidad y su traspuesta.

Al tomar la derivada temporal del tensor de deformación, obtenemos el tensor gradiente de velocidad, el cual se puede expresar de la siguiente manera (Bird et. al 1987, 2002):

$$\nabla \mathbf{V} = \frac{d}{dt}(\nabla \mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_z}{\partial x} \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial y} \\ \frac{\partial u_x}{\partial z} & \frac{\partial u_y}{\partial z} & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2)$$

A diferencia del tensor de deformación, el tensor gradiente tiene unidades de inverso del tiempo.

4.1.3 El tensor rapidez de deformación.

El tensor gradiente de velocidad físicamente, nos da información acerca de la evolución de la deformación en el medio continuo, y sus unidades son de inverso de tiempo. El tensor gradiente de velocidad $\nabla \mathbf{V}$ puede ser descompuesto en una parte simétrica $\mathbf{D} = (\nabla \mathbf{V})_s$ y anti simétrica $\mathbf{W} = (\nabla \mathbf{V})_A$ llamados tensor rapidez de deformación y tensor de vorticidad (Bird et. al 1987, 2002):

$$\nabla \mathbf{V} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T) + \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{V} - \nabla \mathbf{V}^T) = \mathbf{D} + \mathbf{W} \quad (3)$$

En coordenadas cartesianas (x, y, z), el tensor rapidez de deformación puede ser descrito matemáticamente en la siguiente forma matricial (Bird et. al 1987, 2002):

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T) = \begin{pmatrix} \frac{\partial V_x}{\partial x} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_y}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial y}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_z}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x}\right) & \frac{\partial V_y}{\partial y} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_z}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_y}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial y}\right) & \frac{\partial V_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Es importante notar, que el tensor rapidez de deformación es un tensor de segundo orden simétrico, esto implica que su transpuesta es igual al tensor, i.e. $\mathbf{D} = \mathbf{D}^T$. Físicamente, esta matriz simétrica nos da información acerca de la rapidez con la que es deformado el sistema (Bird et. al 1987, 2002).

4.1.4 El tensor de Vorticidad.

El tensor de Vorticidad nos da información acerca de las rotaciones de los elementos materiales en el sistema (Bird et. al 1987, 2002):

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{V} - (\nabla\mathbf{V})^T) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_z}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_x}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial x}\right) & 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_y}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial y}\right) & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Es importante notar, que el tensor de Vorticidad, es un tensor de segundo orden simétrico, es decir, $\mathbf{W} = -\mathbf{W}^T$. Físicamente nos da información acerca de las rotaciones de los elementos materiales en el medio continuo (Bird et. al 1987, 2002).

4.1.5 Tensor de esfuerzos.

El tensor de esfuerzos, es un tensor de segundo orden, el cual se puede describir como una matriz de 3 x 3 formada por nueve elementos. Los elementos a fuera de la diagonal principal son llamados esfuerzos cortantes, mientras que los elementos en la diagonal principal son llamados esfuerzos normales (Bird et. al 1987, 2002). Nótese, que los esfuerzos cortantes deforman continua e irreversiblemente el material, por lo que el sistema fluye. Mientras que los elementos en la diagonal principal modifican la forma geométrica del elemento de control, pero no su volumen. La representación del tensor de esfuerzos se puede expresar como:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Matemáticamente, es importante destacar que el tensor de esfuerzos es simétrico, es decir los elementos fuera de la diagonal principal, son iguales.

4.2 Tipos de Fluido.

En esta sección, se presentan algunas de las ecuaciones constitutivas más utilizadas en Fenómenos de Transporte y Reología de fluidos complejos. En Mecánica del medio continuo, una ecuación constitutiva describe la relación entre las variables dinámicas en el sistema, en particular el esfuerzo y la deformación, i.e. $\boldsymbol{\sigma} = f(\boldsymbol{\varepsilon})$.

4.2.1 Fluido newtoniano.

Los newtonianos son fluidos en los que el deslizamiento relativo de los elementos de fluido al circular uno sobre otro es proporcional al esfuerzo cortante sobre el fluido. Todos los gases, agua líquida y líquidos de moléculas sencillas (amoníaco, alcohol, benceno, petróleo, cloroformo, butano, etc.) son newtonianos. Las pastas, emulsiones, fluidos biológicos, polímeros, suspensiones de sólidos y otras mezclas son probablemente no newtonianos. Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. La viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación de esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre. En esta ecuación tan simple, el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación, siguen una relación lineal, y la ecuación básica de este sistema, se define como:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\mathbf{D} = \mu(\nabla\mathbf{V} + (\nabla\mathbf{V})^T) \quad (7)$$

La constante de proporcionalidad se denomina viscosidad newtoniana μ y se mide en Pa s (en SI). En la Ec. (27), el tensor de esfuerzo cortante, $\boldsymbol{\sigma}$ tiene unidades de Pa y el tensor rapidez de deformación \mathbf{D} tiene inverso de segundo respectivamente (1/s). Por definición, todos aquellos fluidos que no siguen la Ec. (19) son newtonianos.

4.2.2 Fluidos no newtonianos.

Las suspensiones densas, lodos, emulsiones, soluciones de polímeros de cadena larga, fluidos biológicos, alimentos líquidos, pinturas, suspensiones de arcillas y mezclas de hormigón son, en general, no-newtonianos. La relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación para fluidos no newtonianos no es lineal. Estados fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo.

Desde el punto de vista tecnológico e industrial, los fluidos no-newtonianos, son aquellos que presentan propiedades aplicaciones tecnológicas y científicas más interesantes. La definición más simple de un fluido newtoniano, es aquella en donde la rapidez de deformación, no muestra una relación lineal entre el esfuerzo y la rapidez de deformación. En este punto, la viscosidad no es constante y depende de la rapidez con la que se deforme, temperatura, presión, composición, pH y la rapidez con la que se deforma (Bird et. al 1987, 2002).

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\eta(\Pi_D)\mathbf{D} = \eta(\Pi_D)(\nabla\mathbf{V} + (\nabla\mathbf{V})^T) \quad (8)$$

En la Ec. (28) $\eta(\Pi_D)$ es la función viscosidad generalizada, la cual depende del segundo invariante del tensor de rapidez de deformación, de la siguiente forma:

$$\Pi_D = \sqrt{2(\mathbf{D}:\mathbf{D})} \quad (9)$$

4.3 Ecuaciones Constitutivas.

4.3.1 Ecuaciones constitutivas de viscoelásticidad lineal.

La viscoelásticidad es un tipo de comportamiento reológico que presentan ciertos materiales que exhiben tantas propiedades viscosas con propiedades elásticas cuando se deforman. Un material viscoelástico lineal general es un material para el cual existe una relación lineal entre la tensión sus derivadas y la deformación y sus derivadas, el caso unidimensional la relación más general posible de un material viscoelástico lineal es (Bird et. al 1987, 2002):

$$\sigma + A^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \sigma + \dots + A^{(n1)} \frac{\partial^{(n1)}}{\partial t^{(n1)}} \sigma = B^{(0)} \epsilon + B^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} \epsilon + \dots + B^{(n2)} \frac{\partial^{(n2)}}{\partial t^{(n2)}} \epsilon \quad (10)$$

Existen diversos modelos constitutivos para materiales viscoelásticos lineales. Esos modelos incluyen el modelo de Maxwell, el modelo de Kelvin-Voight y el modelo del solido viscoelástico lineal estándar que combina los dos modelos anteriores. Todos estos modelos descomponen la tensión y deformación en dos sumandos, uno que representa los efectos elásticos y otro que representan los efectos viscosos, siendo estos modelos, interpretables en términos de muelles y amortiguadores. Cada uno de estos modelos difiere en la disposición de los muelles y amortiguadores.

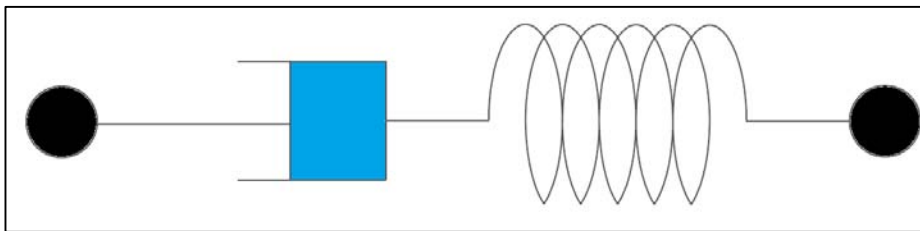


Figura 1. Se ilustra el Modelo de Maxwell en término de un pistón y un resorte el pistón describe la parte viscosa (disipativa) y el resorte la parte elástica (recuperación).

4.3.2 Modelo de Maxwell.

El modelo de Maxwell (Fig. 4) se puede describir como la suma de una contribución viscosa y otra elástica que está asociada con la recuperación:

$$\gamma = \gamma_{\text{Newton}} + \gamma_{\text{Hook}} \quad (11)$$

Derivando la deformación total, se tiene lo siguiente:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{Newton}} + \dot{\gamma}_{\text{Hook}} \quad (12)$$

La contribución de Newton y de Hook se sustituye en la expresión anterior:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{Newton}} + \dot{\gamma}_{\text{Hook}} = \frac{\sigma}{\eta_0} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\sigma}{G_0} \right) = \frac{\sigma}{\eta_0} + \frac{1}{G_0} \frac{\partial \sigma}{\partial t} \quad (13)$$

Multiplicando la Ec. (13) por la viscosidad, se obtiene la siguiente expresión:

$$\eta_0 \dot{\gamma} = \sigma + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{\partial \sigma}{\partial t} \sigma = \left(1 + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) \sigma \quad (14)$$

Si se define el tiempo de relajación de Maxwell, como $\lambda_0 = \eta_0 / G_0$ por lo que la expresión anterior toma la forma:

$$\left(1 + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) \sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (15)$$

Finalmente, si el tensor que describe la evolución de la deformación $\dot{\gamma}$ se expresa en términos del tensor rapidez de deformación, i.e. $\dot{\gamma} = 2\mathbf{D}$, por lo que se tiene lo siguiente:

$$\sigma + \lambda_0 \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) \sigma = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (16)$$

El modelo de Maxwell predice que la tensión decaerá exponencialmente con el tiempo en un polímero sometido a deformación constante, lo cual se ajusta bastante bien a lo observado experimentalmente para muchos polímeros. Sin embargo, una limitación importante es que no predice el comportamiento de flujo lento (creep) de muchos polímeros ya que en este caso predice un aumento lineal de la deformación con el tiempo si la tensión es constante, sin embargo la mayor parte de los polímeros muestran una tasa de deformación decreciente con el tiempo. Las principales aplicaciones de este modelo son la modelización de los polímeros termoplásticos cerca de su temperatura de fusión, la de hormigón fresco y la de numerosos metales cerca de su punto de fusión.

4.3.2 Modelo de Jeffreys.

El segundo modelo de Jeffreys puede considerarse como la suma de un esfuerzo asociado al solvente y otro al polímero, i.e.

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_p = 2\eta_s \mathbf{D} + \frac{2\eta_p \mathbf{D}}{1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}} \quad (17)$$

Si se define el siguiente operador temporal $O(t)$ asociado al Modelo de Maxwell

$$O(t) \equiv 1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t} \quad (18)$$

Aplicando el operador temporal (Ec. 18) en la Ec. (17), se obtiene la siguiente:

$$\left(1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) \boldsymbol{\sigma} = \left(1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) 2\eta_s \mathbf{D} + 2\eta_p \mathbf{D} \quad (19)$$

Desarrollando la Ec. (19) y factorizando, se obtiene la siguiente expresión:

$$\left(1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) \boldsymbol{\sigma} = 2(\eta_s + \eta_p) \left(1 + \left(\frac{\eta_s}{\eta_s + \eta_p}\right) \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathbf{D} \quad (20)$$

Finalmente se tiene la siguiente expresión:

$$\boxed{\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) \boldsymbol{\sigma} = 2\eta_0 \left(1 + \lambda_J \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathbf{D}} \quad (21)$$

Este modelo contiene tres propiedades materiales las cuales son dos tiempos característicos y una viscosidad a bajo corte $\{\eta_0, \lambda_p, \lambda_{Jp}\}$. La Ec. (21) es frecuentemente utilizada en la descripción de polímeros de peso molecular bajo. Esta ecuación constitutiva se reduce al modelo newtoniano cuando el tiempo de Maxwell y Jeffrey tiende a cero, i.e. $\{\lambda_p = \lambda_{Jp} = 0\}$, al modelo de Maxwell cuando $\{\lambda_{Jp} = 0\}$, al modelo de Hook cuando el frente de velocidades es homogéneo, es decir, a baja rapidez de deformación, i.e. $\dot{\gamma}_{rz} \cong 0$.

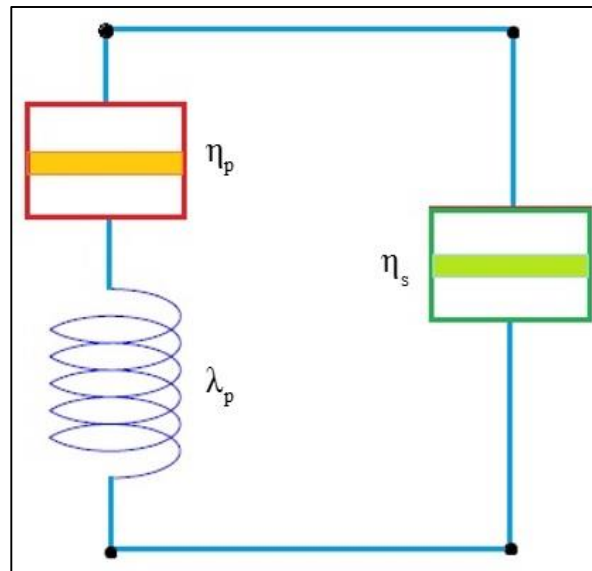


Figura 2. Muestra un elemento acoplado en serie de un solvente (contribución viscosa) y un polímero, el cual se puede describir en términos de un modelo de Maxwell y un solvente (polímero).

Finalmente, los modelos discutidos en esta sección, nos permite establecer, las diferencias de los modelos inelásticos no-newtonianos más comunes de la literatura. En general las soluciones de bajo peso molecular como el agua, acetona, algunos líquidos inmiscibles. Por otra parte, los fluidos no newtonianos presentan un reto en la descripción de sistemas complejos. La aplicación de estos fluidos, se presenta en diferentes situaciones físicas, como por ejemplo: La ciencia y la ingeniería de nuevos materiales como son: (i) fibras sintéticas (utilizadas en la industria espacial), (ii) polímeros (plásticos), (iii) polímeros asociativos (utilizados como agentes estabilizantes en la industria de las pinturas base agua), (iv) cristales líquidos (utilizados por sus propiedades ópticas en pantallas de cristales líquidos, fibras sintéticas, y reconstrucción de tejido óseo en bioingeniería), (v) Fluidos biológicos, los cuales representan un reto para los ingenieros modernos. En este contexto, los fluidos biológicos involucran conocimientos multidisciplinarios, como la física, química, biología, matemáticas e ingeniería. Ejemplo de estos fluidos son los secretan los insectos, la formación de la seda de la araña y diferentes gusanos, los fluidos corporales, y la sangre con diferentes

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

patologías que representan una pandemia en la actualidad por el estilo de vida sedentaria en el que se vive actualmente.

CAPÍTULO V

PRUEBAS DE FLUJO

5. Métodos reométricos

La reometría es la ciencia, que se encarga de la medición de las propiedades materiales de los fluidos complejos. A partir de estas, se puede obtener información física de los tiempos de relajación, tiempos de estructuración del material, tiempos de retardo, módulos de relajación y viscosidades a bajo y alto corte respectivamente. En las pruebas reométricas, se coloca la muestra en una geometría especial como son: (i) plato y cono truncado, (ii) cilindros concéntricos y (iii) capilar el cual consiste en un cilindro de longitud infinita en comparación con el radio. La viscosidad y las funciones lineales viscoelásticas del material pueden ser determinadas en cualquiera de las tres geometrías antes mencionadas.

En geometría de cilindros concéntricos se coloca la muestra en el espacio anular conformado por los dos cilindros con diferentes radios interno y externo respectivamente. Para calcular la viscosidad aparente, se aplica un torque para hacer rotar los cilindros generando un rango de rotación relativa entre cilindro interior y exterior. Para la obtención de medidas cuantitativas de las propiedades del material, se asume que el fluido es simétrico al eje y puramente circunferencial con efectos finales insignificantes.

La geometría de cono y plato es utilizada para determinar el coeficiente de corte normal de algunos fluidos. La medición del torque aplicado y el rango de rotación son usados para obtener las propiedades de los materiales, asumiendo que los efectos de inercia son insignificantes y la superficie libre es esférica. En la siguiente subsección se calculan las propiedades de flujo a través de las diferentes pruebas de flujo respectivamente.

5.1 Pruebas de flujo.

5.1.1 Flujo cortante en estado estacionario.

En esta prueba, la muestra es deformada por medio de un esfuerzo cortante el cual se puede representar por medio de dos placas paralelas en las cuales se aplica una fuerza en dirección del flujo de tal manera que la transferencia de momento se da en la componente ortogonal a la velocidad como se muestra en Fig. 6.

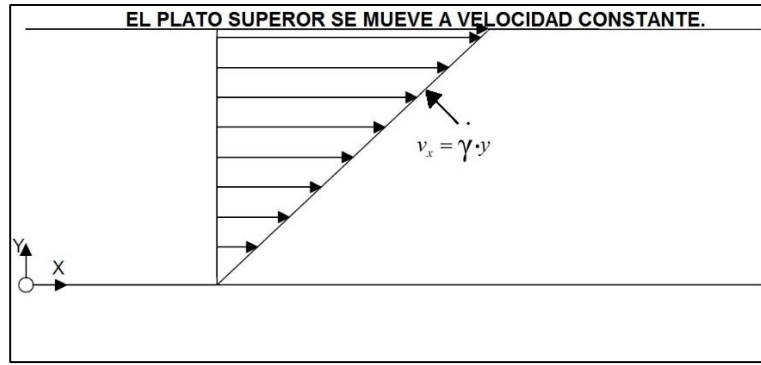


Figura 3. Ilustra el flujo cortante simple en un sistema de placas paralelas. El fluido es cortado y se produce un flujo homogéneo (es decir, un sistema en donde, las variables dinámicas del sistema dependen de la posición).

El flujo cortante simple se genera cuando las fuerzas que actúan en el sistema, quedan fuera de la diagonal principal de la matriz asociada al tensor de esfuerzos:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}; \mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_z}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (22 \text{ a,b})$$

Sustituyendo las matrices del tensor de esfuerzos y rapidez de deformación en el modelo de Maxwell, se tiene lo siguiente:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = 2\eta_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_z}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Desacoplando el sistema de matrices descrito por la Ec. (23)

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) \sigma_{xz} = \eta_0 \gamma_{xz} \quad (24a)$$

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) = \left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) N_1 = 0 \quad (24b)$$

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) (\sigma_{yy} - \sigma_{zz}) = \left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) N_2 = 0 \quad (24c)$$

En estado estacionario, este modelo se reduce al newtoniano, i.e.

$$\sigma_{xz} = \eta_0 \dot{\gamma}_{xz} \quad (25)$$

$$N_1 = 0 \quad (24b)$$

$$N_2 = 0 \quad (24c)$$

5.1.2 Funciones materiales del modelo de Maxwell

Las funciones materiales, se pueden calcular a través de las Ecuaciones (45,46), por lo que se tiene lo siguiente:

a) Función viscosidad

$$\eta \left(\dot{\gamma}_{xz} \right) = \frac{\sigma_{xz}}{\dot{\gamma}_{xz}} = \eta_0 \quad (26)$$

b) Primera diferencia de esfuerzos normales

$$\Psi_1 = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}_{xz}^2} = 0 \quad (27)$$

c) Segunda diferencia de esfuerzos normales

$$\Psi_2 = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\gamma}_{xz}^2} = 0 \quad (28)$$

Por lo tanto, el modelo de Maxwell en un flujo cortante simple en estado estacionario coincide con el modelo de Newton de los fluidos viscosos y la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales son cero, lo que implica que no hay respuesta elástica en el régimen de viscoelasticidad lineal.

5.1.3 Modelo de Jeffreys

Procediendo de la misma manera que el modelo de Maxwell, la componente xz del modelo Jeffreys está dado por la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = 2\eta_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_z}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix} + 2\eta_0 \lambda_J \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_z}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (29)$$

Desacoplando el sistema de matrices descrito por la Ec. (29)

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) \sigma_{xz} = \eta_0 \left(1 + \lambda_J \frac{\partial}{\partial t} \right) \gamma_{xz} \quad (30a)$$

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) = \left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) N_1 = 0 \quad (30b)$$

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) (\sigma_{yy} - \sigma_{zz}) = \left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) N_2 = 0 \quad (30c)$$

En estado estacionario, este modelo se reduce al modelo de Maxwell y al newtoniano. Por otra parte las funciones materiales: (i) Función viscosidad, (ii) Primer coeficiente de esfuerzos normales, (iii) Segundo coeficiente de esfuerzos normales respectivamente, son iguales a las Ecs. (26-29), por lo que no es necesario describirlas de nuevo.

5.1.4 Flujo oscilatorio a bajas frecuencias.

En esta prueba se coloca la muestra entre dos placas y la placa superior se pone a oscilar a bajas frecuencias, i.e. en el régimen de viscoelasticidad lineal.

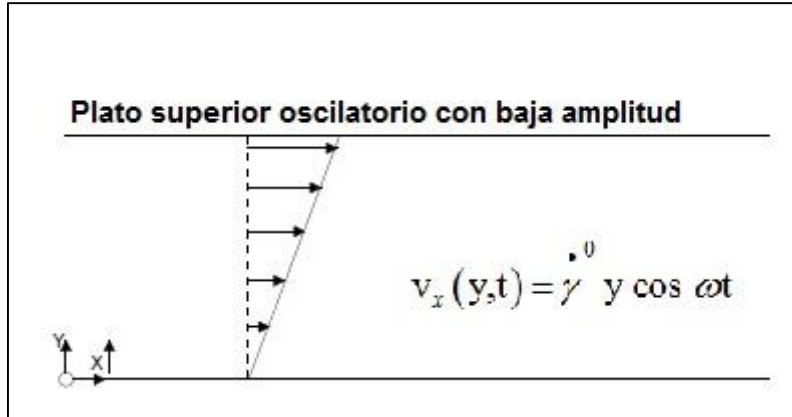


Figura 5. En el flujo oscilatorio la muestra es colocada en un sistema de placas paralelas y la placa superior se le aplica una perturbación oscilatoria de tal manera que describe un movimiento oscilatorio en el cual, se estudia la respuesta mecánica del sistema, es decir, la contribución elástica y la viscosa.

a) Modelo de Maxwell.

En flujo oscilatorio se estudia la respuesta mecánica del material por lo que el modelo de Maxwell toma la siguiente forma en el espacio de Fourier de las frecuencias:

$$(1 + \lambda_0 \cdot i\omega) \sigma_{rz}(\omega) = \eta_0 \dot{\gamma}(\omega) \quad (31)$$

Dividiendo el esfuerzo y la rapidez de deformación, se obtiene la viscosidad compleja:

$$\eta(i\omega) = \frac{\sigma(i\omega)}{\dot{\gamma}(i\omega)} = \frac{\eta_0}{1 + \lambda_0 i\omega} \quad (32)$$

La viscosidad compleja $\eta(i\omega)$ se puede desacoplar en una parte real y otra imaginaria por lo que, se tiene lo siguiente:

$$\eta(i\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \eta_0 \frac{1}{1 + i\lambda_0\omega} \cdot \frac{1 - i\lambda_0\omega}{1 - i\lambda_0\omega} = G_0 \lambda_0 \left\{ \frac{1}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} - i \frac{\lambda_0 \omega}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} \right\} \quad (33)$$

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

Separando la parte real y la imaginaria de la Ec. (33), se tiene la siguiente expresión para la viscosidad real e imaginaria respectivamente:

$$\eta'(\omega) = \frac{G_0 \lambda_0}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} \quad (34)$$

Y la parte imaginaria toma la forma:

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_0 \lambda_0 \omega}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} \quad (35)$$

Y recordando que los módulos y viscosidades complejas están dados por las siguientes expresiones: $G''(\omega) = \omega \eta'(\omega)$ Y $G'(\omega) = \omega \eta''(\omega)$. Por último, igualando las ecuaciones obtenemos:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\lambda_0^2 \omega^2}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} \quad (36)$$

Y la parte imaginaria toma la forma:

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\lambda_0 \omega}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} \quad (37)$$

Las Ecs. (36, 37) son las expresiones analíticas para los módulos de almacenamiento y pérdida del modelo de Maxwell respectivamente. Estas expresiones describen las propiedades viscoelásticas del material a través de la variación de la frecuencia. Un hecho importante, es cuando se igualan las dos expresiones: $\omega_{\text{cruce}} = 1/\lambda_0$, se obtiene el tiempo de relajación de Maxwell, por lo que en el caso más simple, el sistema de flujo oscilatorio, permite calcular una de las propiedades materiales del sistema, conocida como tiempo de relajación de Maxwell. Obsérvese, que cuando la frecuencia aumenta, la Ec. (36) tiene a un valor constante, por lo que se tiene lo siguiente:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G_0 \frac{\lambda_0^2 \omega^2}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} = G_0 \quad (38)$$

Los casos particulares de las Ecs. (36, 37) nos permiten calcular los parámetros materiales del sistema (η_0 , λ_0 , G_0) respectivamente. En el siguiente ejemplo, se modela el flujo oscilatorio del modelo de Jeffreys.

b) Modelo de Jeffreys

Aplicando el formalismo de Fourier en la Ec. (38) se obtiene la siguiente expresión para la función viscosidad:

$$(1 + \lambda_0 \cdot i\omega) \sigma_{rz}(\omega) = \eta_0 (1 + \lambda_J \cdot i\omega) \dot{\gamma}(\omega) \quad (39)$$

La función viscosidad compleja toma la forma:

$$\eta(i\omega) = \frac{\sigma(i\omega)}{\dot{\gamma}(i\omega)} = \frac{\eta_0 (1 + \lambda_J i\omega)}{1 + \lambda_0 i\omega} \quad (40)$$

Multiplicando por el complejo conjugado del denominador de la Ec. (40), se tiene lo siguiente:

$$\eta(i\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \eta_0 \frac{1 + i\lambda_J \omega}{1 + i\lambda_0 \omega} \cdot \frac{1 - i\lambda_0 \omega}{1 - i\lambda_0 \omega} = G_0 \lambda_0 \left\{ \frac{1 + \lambda_J \lambda_0 \omega^2}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} - i \frac{(\lambda_0 - \lambda_J) \omega}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} \right\} \quad (41)$$

La parte real se puede expresar como:

$$\eta'(\omega) = G_0 \lambda_0 \frac{1 + \lambda_0 \lambda_J \omega^2}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} \quad (42)$$

Y la imaginaria respectivamente, toma la forma:

$$\eta''(\omega) = G_0 \lambda_0 \frac{\lambda_0 - \lambda_J}{1 + \lambda_0^2 \omega^2} \omega \quad (43)$$

Igualando ambos miembros de la ecuación y recordando que los módulos y viscosidades complejas están dados por las siguientes expresiones: $G''(\omega) = \omega \eta'(\omega)$ y $G'(\omega) = \omega \eta''(\omega)$. Los módulos complejos de pérdida y almacenamiento, toman la forma:

$$G'(\omega) = \omega \eta_0 \frac{\lambda_0^2 \omega^2}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} \quad (44)$$

Y

$$G''(\omega) = \eta_0 \frac{(\lambda_0 - \lambda_J)}{1 + (\lambda_0 \omega)^2} \omega^2 \quad (45)$$

Las Ecs. (44, 45) describen las propiedades viscoelásticas del material a través de la variación de la frecuencia. En particular, los modelos de Maxwell y de Jeffreys son punto de partida en los cálculos de la permeabilidad dinámica que se calculara en los siguientes capítulos.

5.1.5 Protocolo experimental

a) Material

En esta sección se presenta el protocolo experimental de la presente tesis de licenciatura. El material que se ocupa es la caracterización reológica es el siguiente:

- Vaso de precipitados 150 ml
- Varilla de vidrio
- Vidrio de reloj
- Probeta graduada 100 ml
- Termómetro de 0° a 100° C

El vaso de precipitado de 150 ml nos permitirá contener las muestras para poder ser colocadas en el reómetro. La varilla de vidrio se utilizará para poder preparar las muestras para su posterior caracterización. El vidrio de reloj nos ayudará a contener la muestra que será colocada después en el reómetro. El termómetro de vidrio nos permitirá medir la temperatura con el fin de evitar que el sistema sea no isotérmico.

c) Equipo

El equipo utilizado en este trabajo consta de una barra metálica y un baño maría que nos permitirá mantener la temperatura constante. La caracterización reológica de la base se llevó a cabo en el Reómetro de esfuerzos controlados ARG2 (TA Instruments®) equipado con una geometría de platos paralelos.



Imagen 1. Reómetro de esfuerzos controlados ARG2 (TA Instruments®)

- **Reactivos**

Los reactivos empleados en este protocolo experimental son: Cera de abeja sin ninguna especificación con respecto al tipo de abeja, aceite de Oliva extra virgen. Es importante resaltar que estos sistemas son orgánicos y que se trata de que estén los más puros posibles debido a los problemas de tipo alérgico

- Pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación.

Se coloca una muestra $m = (4 \pm 0.005)g$ en el reómetro tratando de que la superficie de prueba esté completamente cubierta con la muestra problema, en este punto, se debe tener cuidado de no poner la muestra incorrecta y evitar un recorte antes de utilizarla. Se programa en el paquete comercial que incluye el reómetro el tipo de muestra, **en este caso**, se realizó un barrido de deformación (0-100%) como variable impuesta a diferentes frecuencias y se reportaron los módulos mecánicos (G' y G'') como variable de respuesta para la determinación de la zona de viscoelasticidad lineal. Determinando el porcentaje de deformación en el cual se presenta dicha zona lineal, se realizó un barrido de frecuencia de (0.1 a 100 rad/s), siguiendo la evolución de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') de

las muestras. Se realizaron tres evaluaciones a temperatura diferentes: 10°C, 25°C y 35°C

- Pruebas de corte simple

En esta otra prueba se vuelve a colocar la muestra en la geometría seleccionada y se procede a escoger la prueba de flujo cortante simple mediante el paquete comercial incluido el reómetro. Esta prueba se realizó en una ventana de observación de flujo de corte simple de 0.1 a 80 rad/s, se realizaron tres corridas a 10°C, 25°C y 35°C.

Es importante resaltar los siguientes puntos importantes en estas dos pruebas de flujo:

- a) La prueba de flujo cortante es una prueba destructiva, la estructura interna del material se destruye inducida por el flujo.
- b) La prueba de flujo oscilatorio, en la cual el sistema deforma el líquido mediante una geometría en donde la velocidad angular cambia de dirección.
- c) El tipo de geometría se escoge dependiendo del tipo de líquido, por ejemplo una solución diluida y poco viscosa puede ser colocada en la geometría de cilindros concéntricos.
- d) Una solución muy viscosa se debe de utilizar otro tipo de sistema como el de plato y cono truncado.
- e) La viscosidad obtenida mediante el reómetro es la viscosidad real del sistema, mientras que la viscosidad obtenida en cualquier otro equipo es una viscosidad aparente. La relación entre la viscosidad aparente y la real puede ser obtenida mediante la relación de Rabinovitch.

CAPÍTULO VI

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6. Pruebas de flujo

6.1 Flujo cortante simple

Para esta prueba se utiliza un reómetro con una geometría de platos paralelos en la cual se coloca una muestra del material en el plato inferior mediante una espátula cuidando que el fluido no salga del plato, se baja el plato superior y al comenzar a girar se limpia la muestra que queda fuera del área experimental, después se coloca un aro de metal de tal manera que cubre el sistema de flujo. Nótese que esta prueba es destructiva, es decir que la estructura interna del sistema se rompe y se orienta por efecto del flujo. En la figura 6 se muestra el experimento de corte simple, se mantuvo el sistema a temperatura constante (proceso isotérmico)

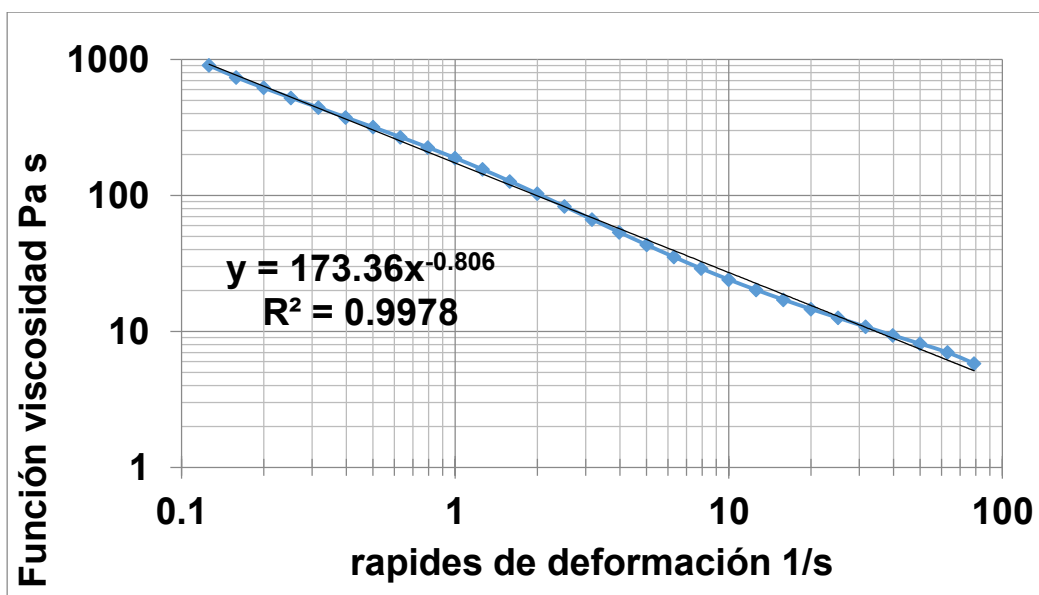


Figura 6. Función Viscosidad & rapidez de deformación a una temperatura de 10°C

En la figura.6 Se ilustra la viscosidad cortante vs rapidez de deformación para la grasa cosmética a temperatura constante. ($T=10^{\circ}\text{C}$). Se observa que en todo el intervalo de rapidez de deformación la viscosidad es una función monótona creciente en donde el fluido se comporta de manera adelgazante al corte. Es claro que el modelo muestra un comportamiento tipo ley de Potencia y puede ser caracterizado mediante el modelo de Oswald.

En la figura 7 se observa el mismo experimento pero con una variación en la temperatura del sistema fijándola a 25°C para así mantener un proceso isotérmico. Es importante resaltar que no es necesario sustituir la muestra en el equipo y solo se necesita programar los cambios. **Nótese que la historia previa de deformación no afecta en esta prueba por las propiedades del sistema**

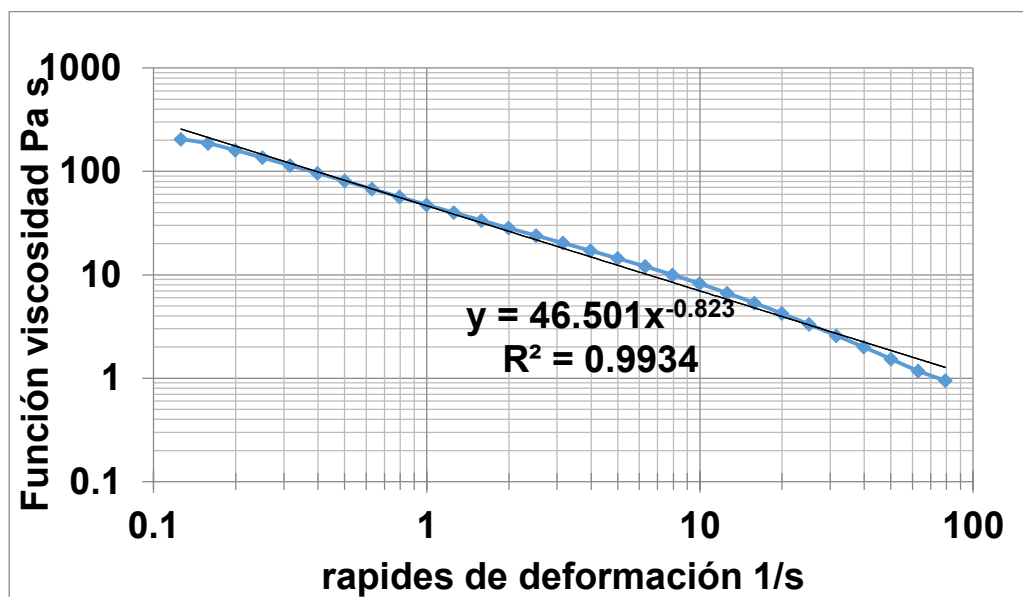


Figura 7. Función viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante T=25 °C

En la Fig.7 se muestra el comportamiento de la función viscosidad en función de la rapidez de deformación. Es importante notar que hay un decrecimiento en la viscosidad en comparación a la figura anterior, ya que el valor de rapidez de deformación de 0.1 tiene una viscosidad 90% menor que el mostrado para el mismo valor de rapidez de deformación de la Figura 7.

Como en la figura 6 y la figura 7 en la figura 8 se muestra el mismo experimento pero con un aumento de 10 °C en la temperatura del sistema fijándola en 35 °C. Cabe resaltar que en este experimento se utilizó la muestra de la primera y segunda prueba geológica.

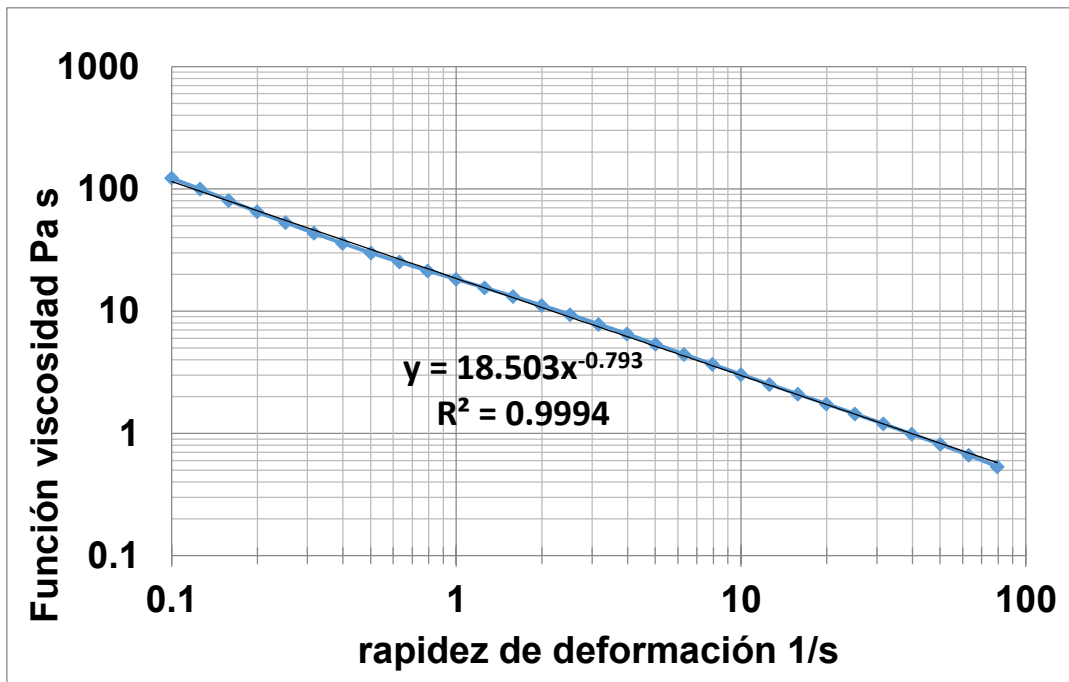


Figura 8. Función Viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante T=35°C

En la figura 8 se ilustra la función viscosidad cortante vs rapidez de deformación a temperatura constante (35 °C). En esta prueba se observa que la viscosidad ha decrecido un 10 % en comparación a la viscosidad de la figura 7, observando lo anterior en el valor de 0.1 para la rapidez de deformación.

Comparando las tres pruebas geológicas se concluye parcialmente lo siguiente.

- a) El aumento de la temperatura hace que la viscosidad decrezca en toda la ventana de observación experimental
- b) La tendencia de los 3 sistemas de estudio es que la viscosidad cambie con la rapidez de deformación de estados de mayor a menor viscosidad por efecto del flujo
- c) El mejor ajuste con el modelo de ley de potencia se obtiene para la temperatura de T= 35°C esto implica que, los parámetros reologicos son muy sensibles a las variables de proceso, en particular, la temperatura

6.2 Flujo oscilatorio a baja frecuencia

Para esta prueba se utiliza un reómetro con una geometría de platos paralelos en la cual se coloca una muestra del material en el plato inferior mediante una espátula cuidando que el fluido no salga del plato, se baja el plato superior y al comenzar a girar se limpia la muestra que queda fuera del área experimental, después se coloca un aro de metal de tal manera que cubre el sistema de flujo. Es importante resaltar que esta prueba no es destructiva, es un experimento que muestra la respuesta mecánica del sistema, estas pueden ser disipativa o elástica. En la figura 9 se muestran los resultados experimentales fijando la temperatura a $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

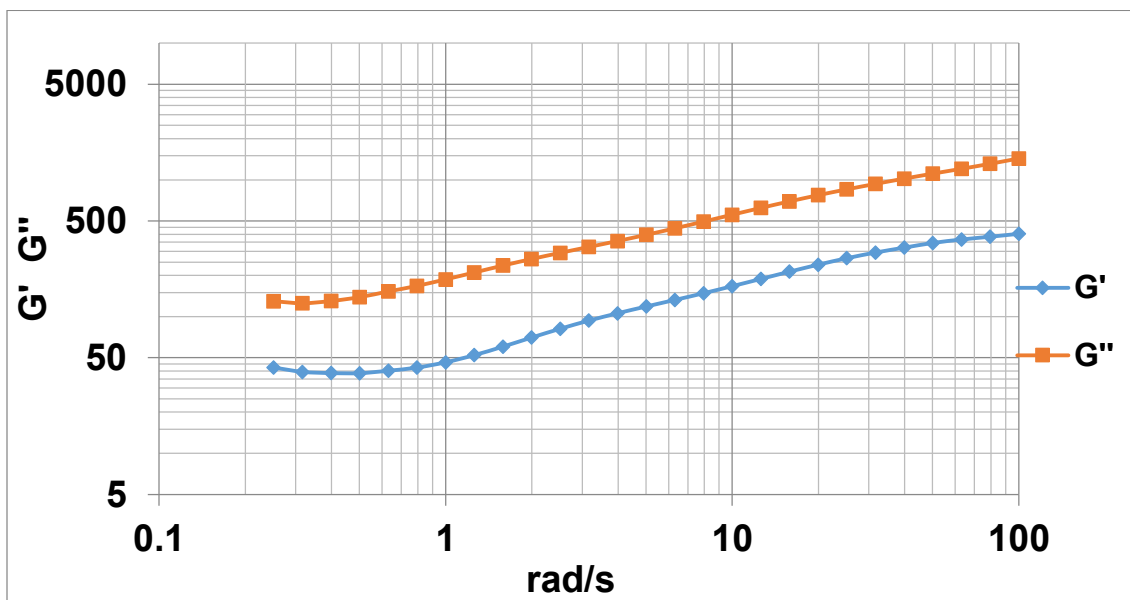


Figura 9. Módulos elásticos vs Frecuencia a temperatura constante $T=10^{\circ}\text{C}$

En la Fig. 9 se ilustran los módulos elásticos G' y G'' en función de la frecuencia. El modulo G' (elástico) muestra un comportamiento monótono creciente en toda la ventana de observación. Por otra parte el modulo G'' (viscoso) muestra también un comportamiento monótono creciente, Físicamente el módulo elástico es dominado por el viscoso a bajas, medianas y altas frecuencias.

En el intervalo $[0.1-1]$ el modulo elástico presenta un comportamiento constante, en el intervalo de $[1-10]$ la pendiente muestra un ligero cambio debido a los niveles de frecuencia causando un acomodo en las cadenas del material, finalmente en el intervalo $[10-100]$ se puede observar que la pendiente sufre varios cambios.

En la figura 10 se realiza el mismo experimento que muestra la figura 9 pero con un aumento en la temperatura, fijándola en 25 °C para mantenerla constante en toda la prueba. Es importante mencionar que la muestra utilizada es la misma que se empleó en la prueba anterior.

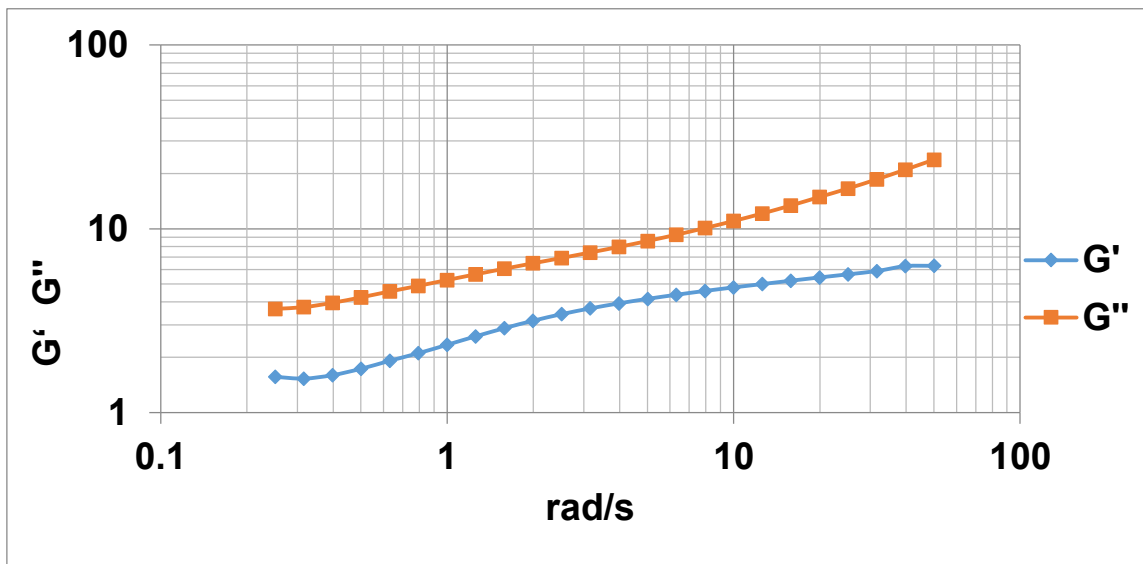


Figura 10. Módulos elásticos vs Frecuencia a temperatura constante T=25°C

En la Fig. 10 se ilustran los módulos G' y G'' en función de la frecuencia a temperatura constante. El módulo G' (elástico) muestra un comportamiento monótono creciente en toda la ventana de observación. De igual forma el módulo G'' (viscoso) muestra un comportamiento monótono creciente, en esta prueba los módulos no presentan intersecciones. Físicamente a bajas y altas frecuencias el módulo elástico es siempre dominado por el módulo viscoso.

En el intervalo [0.1-1] el módulo elástico muestra un comportamiento constante, siendo en el intervalo [1-10] donde se pueden observar cambios en la pendiente por el arreglo en las cadenas a causa de la deformación, por último en el intervalo [10-100] se vuelve a observar un comportamiento casi constante de no ser por un cambio en la pendiente en los valores máximos de deformación.

La figura 11 muestra el mismo experimento realizado en las figura 9 y 10 con una modificación en la temperatura del sistema quedando en 35 °C para toda la ventana de observación (sistema isotérmico). Para esta prueba se usó la misma muestra empleada en las dos pruebas anteriores.

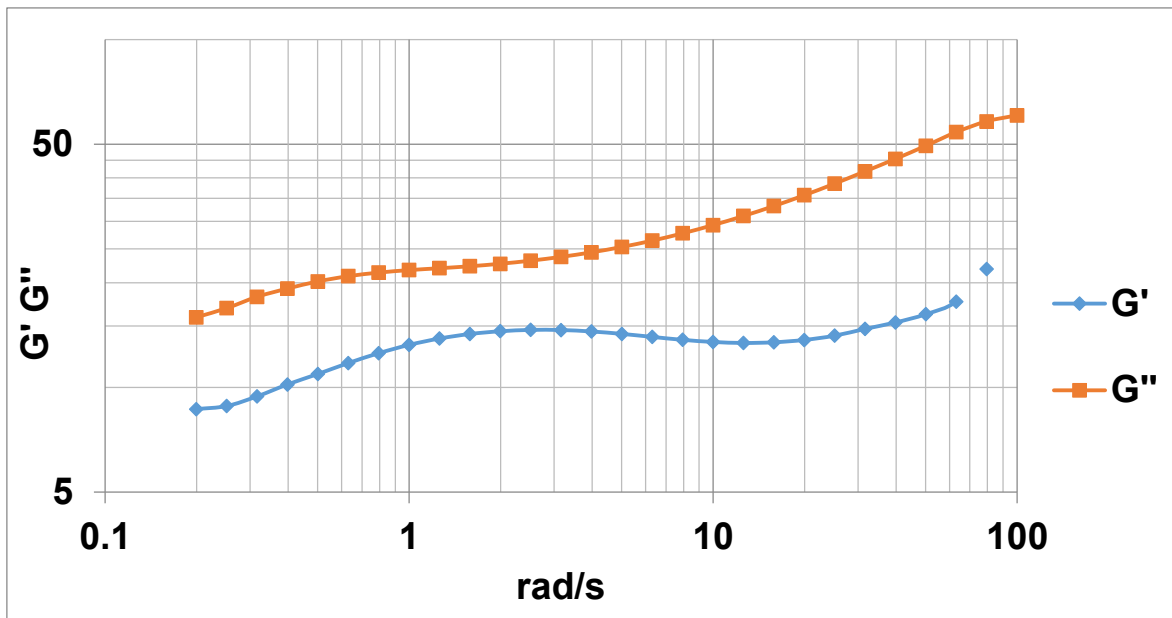


Figura 11. Módulos elásticos & Frecuencia a temperatura constante $T=35^{\circ}\text{C}$

En la Fig. 11 se ilustra el comportamiento de los módulos elásticos en función de la frecuencia a temperatura constante. El módulo G' (elástico) tiene un comportamiento creciente y decreciente, teniendo dos máximos al inicio y al final de la ventana de observación. El módulo G'' (viscoso) tiene un comportamiento monótono creciente en toda la ventana de observación, no se dan intersecciones entre los módulos. Físicamente en todo el rango de frecuencias el módulo elástico es dominado por el módulo viscoso.

El modulo elástico en el intervalo de [0.1-1] muestra un pequeño cambio en la pendiente, sin embargo para el intervalo [1-10] el modulo muestra un máximo asociado acomodo de las cadenas debido al aumento en la frecuencia y para el intervalo [10-100] se observan varios cambios en los valores máximos de frecuencia.

Físicamente en todo el rango de frecuencias el módulo elástico es dominado por el módulo viscoso.

Haciendo una comparación entre las tres pruebas podemos concluir de forma parcial que:

- a) En una temperatura de $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a altas frecuencias de deformación se podría observar una intersección entre el modulo elástico (G') y el modulo viscoso (G'') la cual podría dar el tiempo de relajación, que es el tiempo que el sistema tarda en llegar a un estado de equilibrio (recuperarse) después de un periodo de deformación.
- b) Al aumentar la temperatura a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ se da un cambio notorio dominando el modulo viscoso (G'').

6.3 Cambios de concentración

6.3.1 Pruebas de corte simple

Para realizar las pruebas de corte simple se utiliza un reómetro con una geometría de platos paralelos, primero se programa el equipo para especificar las condiciones del sistema dejando la temperatura fija, después con una espátula se coloca una porción del material de modo que cubra el plato inferior posteriormente se procede a bajar el plato superior y una vez que comienza a girar se limpia el material que salga del área de estudio. Finalmente se coloca el anillo de metal que debe cubrir el sistema. Para la prueba de la figura 12 se fijo la temperatura a $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

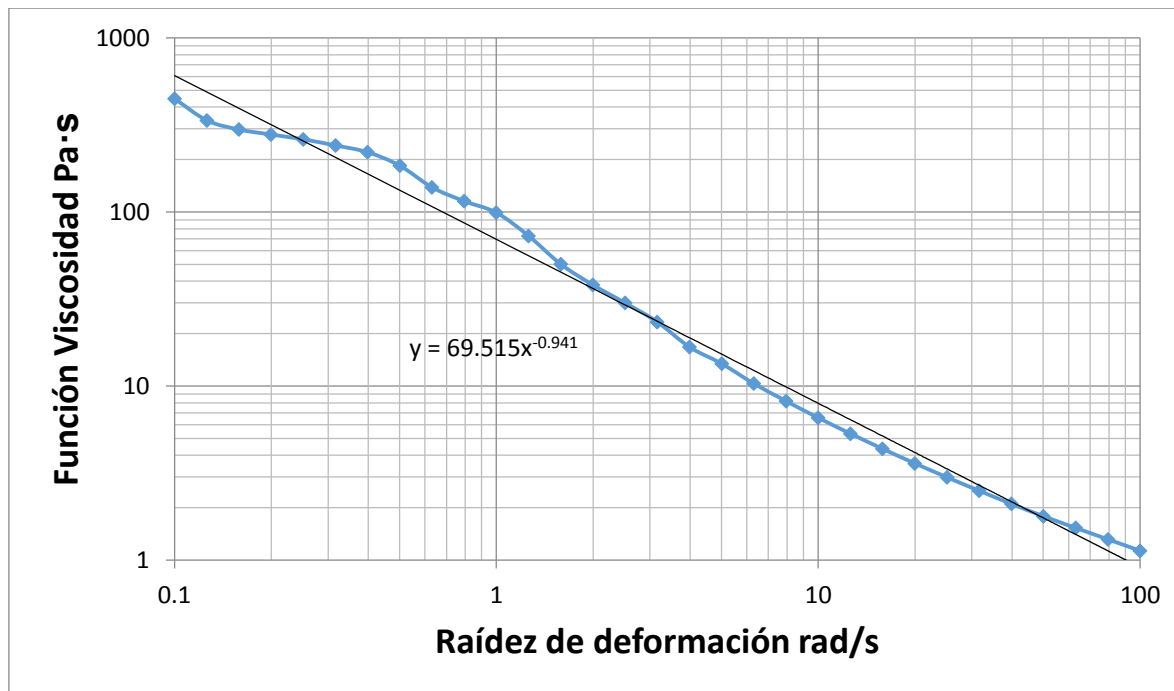


Figura 12. Función Viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

En la figura 12 se observa que a baja rapidez de deformación hay interacción entre las cadenas cortas y largas del fluido complejo inducido por el cambio en las pendientes.

El experimento que muestra la figura 13 se realizó de la misma forma que el ilustrado en la figura 12 solo cambiando la temperatura del sistema a 25 °C constantes. Destacando que la muestra utilizada es la misma.

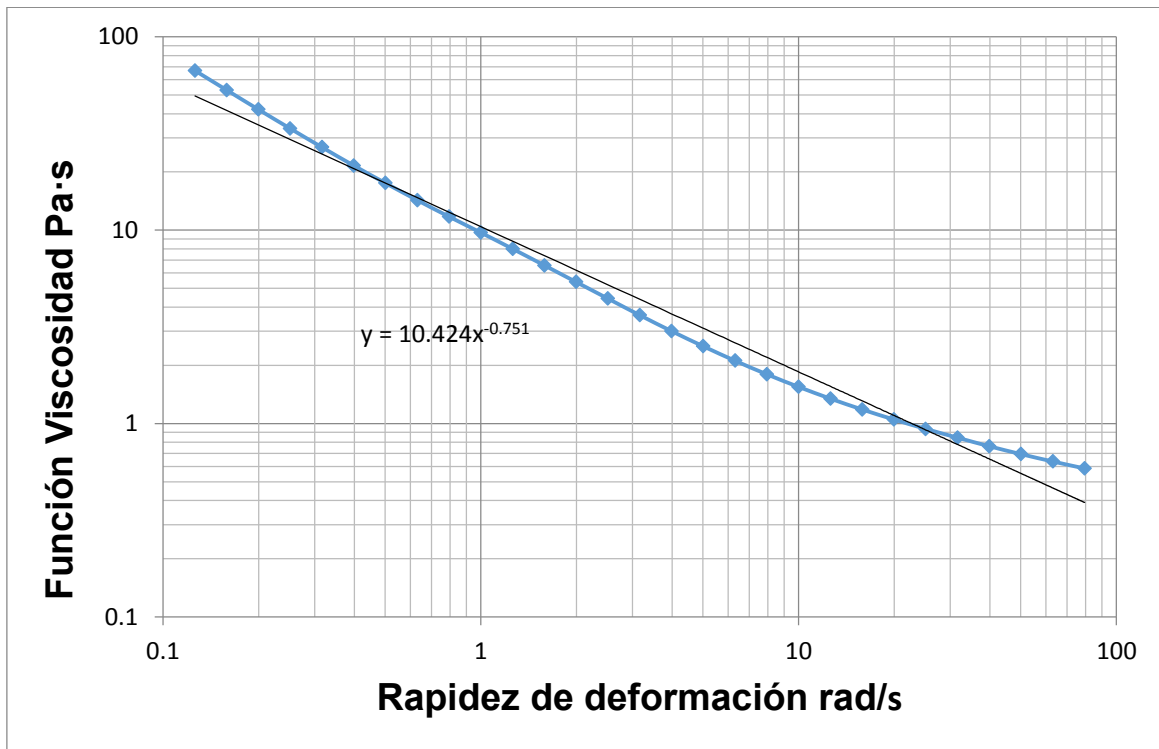


Figura 13. Función Viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante T=25°C

La figura 13 ilustra que al aumentar la temperatura se puede contrarrestar el efecto de acomodamiento entre las cadenas cortas y largas respectivamente.

Para el experimento realizado en la figura 14 se procedió de igual forma que en las pruebas de las figuras 12 y 13 volviendo a cambiar la temperatura pero esta vez a 35 °C

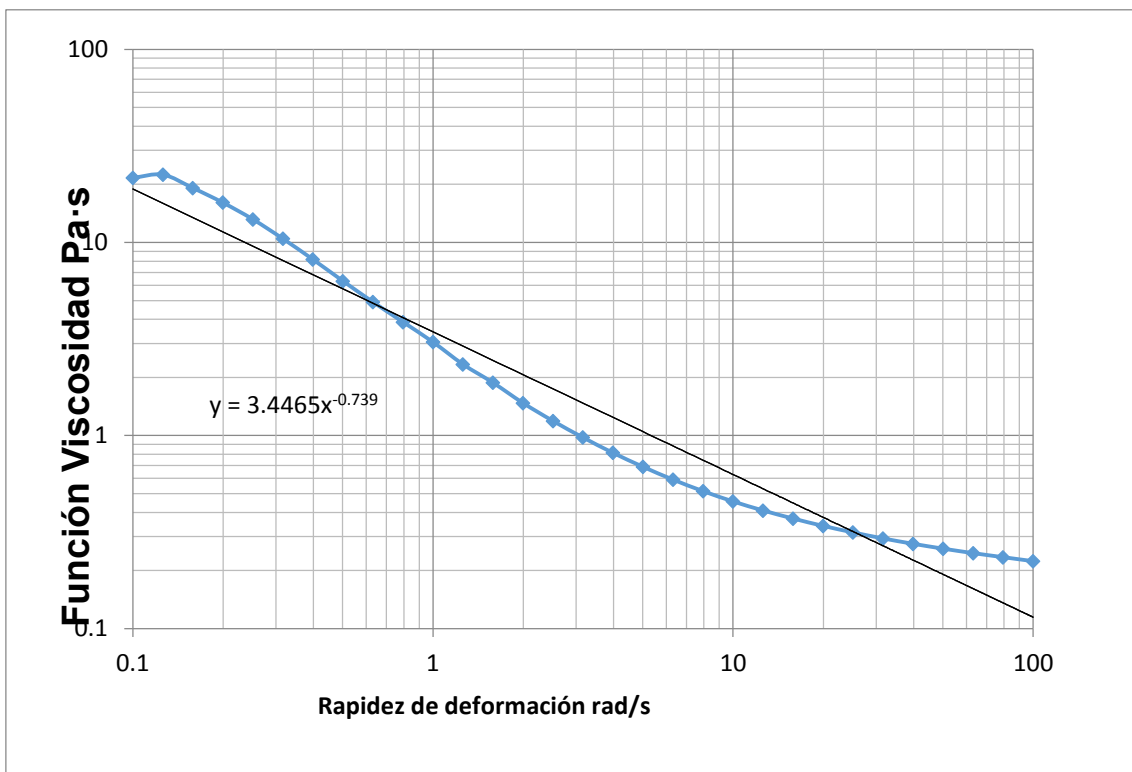


Figura 14. Función Viscosidad vs rapidez de deformación a temperatura constante T=35°C

En la figura 14 se observa que al aumentar la temperatura en los valores más altos de rapidez de deformación hay un rompimiento en las cadenas cortas y largas.

6.3.2 Pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación.

Las pruebas de flujo oscilatorio se realizan en un reómetro usando una geometría de platos paralelos. Se programa el equipo para especificar las condiciones del sistema dejando la temperatura fija, después con una espátula se coloca una porción del material de modo que cubra el plato inferior posteriormente se procede a bajar el plato superior y una vez que comienza a girar se limpia el material que salga del área de estudio. Finalmente se coloca el anillo de metal que debe cubrir el sistema.

En la figura 15 se ilustran los módulos en función de la frecuencia a una temperatura constante de T=10°C

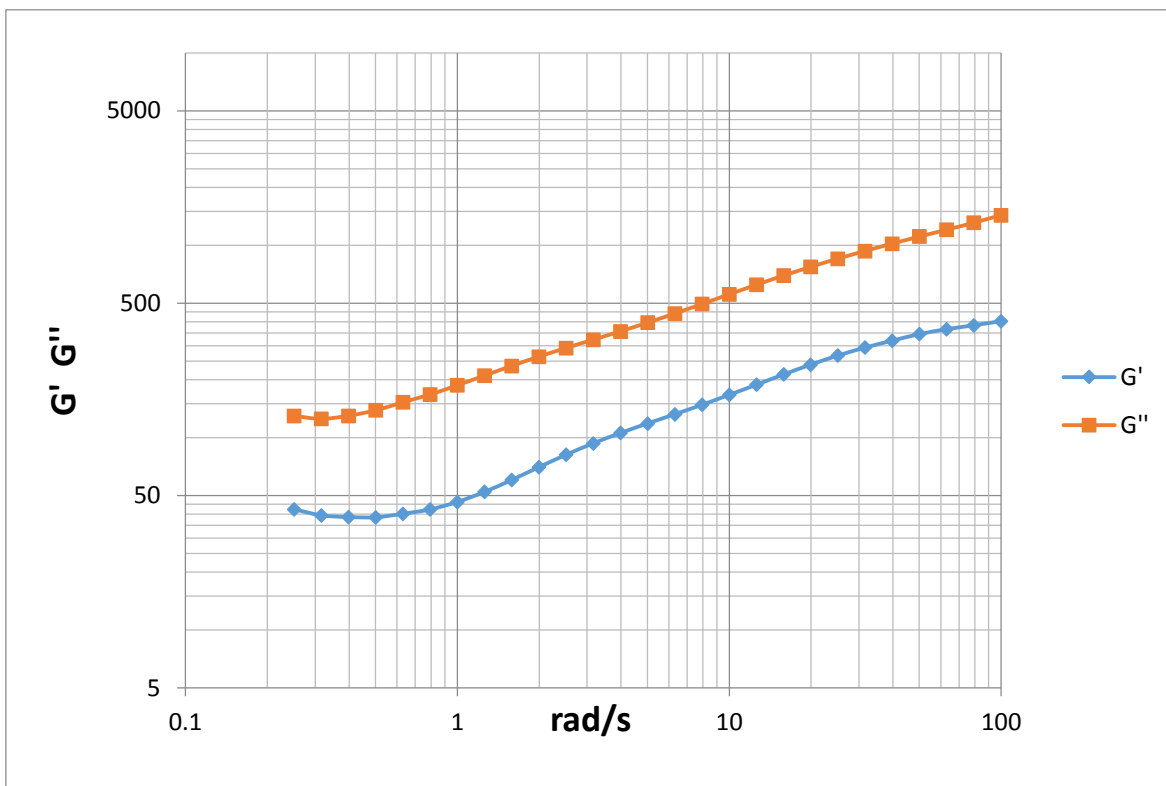


Figura 15. Módulos elásticos & Frecuencia a temperatura constante T=10°C

La figura 15 muestra que el modulo viscoso (G'') domina en toda la ventana de observación. Ambos módulos (viscoso y elástico) presentan un comportamiento monótono creciente. Cabe mencionar que existen varias pendientes asociadas a las diferentes zonas de flujo a causa del reacomodo de las cadenas.

En el intervalo de [0.1-1] el modulo elástico muestra un comportamiento constante, sin embargo en el intervalo [1-10] se observan varios cambios en la pendiente asociados físicamente a la respuesta dinámica del sistema asociada con los cambios en los diferentes tamaños de cadenas inducidas por el flujo. Por ultimo en el intervalo de [10-100] se observan dos cambios en las pendientes en la zona de frecuencia terminal.

Nótese que a bajas frecuencias el sistema se comporta como un sólido, mientras que a altas frecuencias se tiene un comportamiento tipo líquido y en la zona de frecuencias moderadas se obtienen transiciones de estados de mayor a menor respuesta mecánica.

La prueba que se ilustra en la figura 16 se realizó de la misma forma que la prueba de la figura 15 solo modificando la temperatura a T=25 °C.

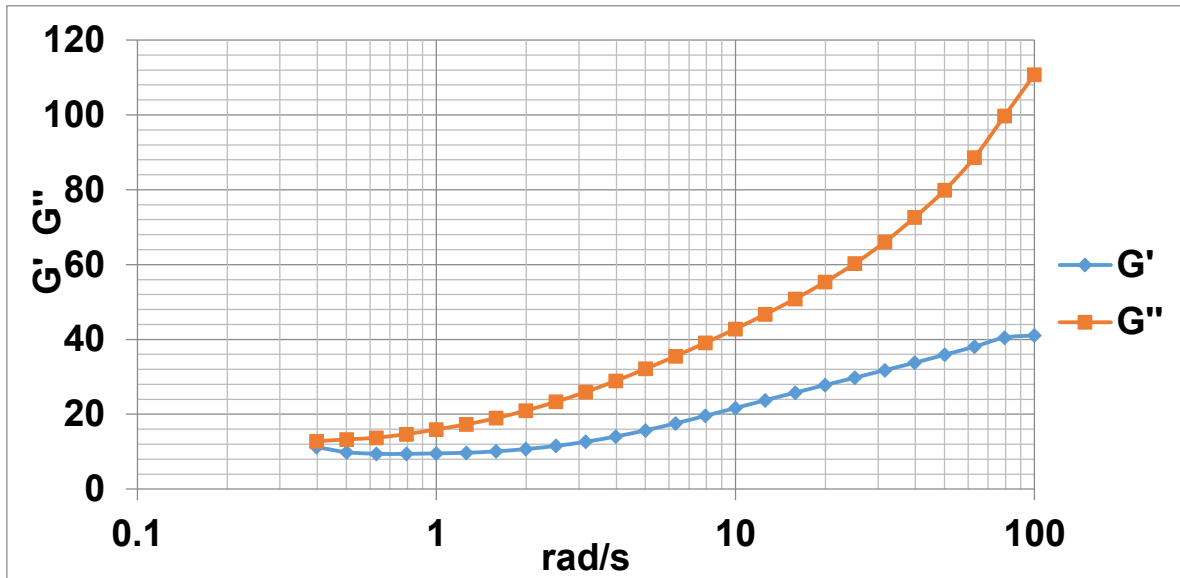


Figura 16. Módulos elásticos & Frecuencia a temperatura constante T=25°C

En la prueba realizada en la figura 16 muestra que el módulo viscoso (G'') domina sobre el módulo elástico (G') a lo largo de casi toda la ventana de observación.

Físicamente el modulo en el intervalo de $[0,1)$ en ambos módulos inician en el mismo valor pero al ir aumentando la frecuencia comienzan a separarse ligeramente. En el intervalo de $[1,10]$ continúa observándose una separación no muy pronunciada, mostrando un pequeño cambio en la pendiente de ambos módulos.

El experimento realizado en la figura 17 se realizó de igual forma que el experimento de la figura 15 solo modificando la temperatura para fijarla en 35 °C

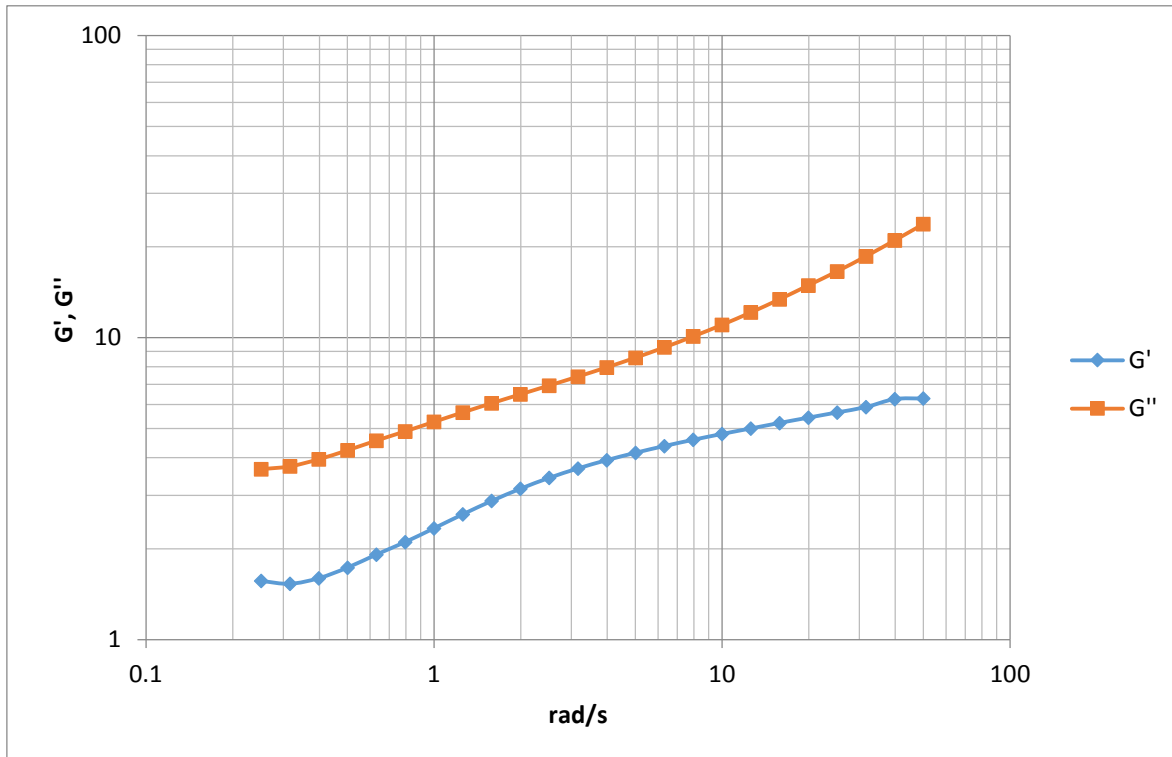


Figura 17. Módulos elásticos & Frecuencia a temperatura constante T=35°

En la Fig. 17 se ilustra la respuesta dinámica a través de los módulos dinámicos en función de la frecuencia a una temperatura de operación de T = 35 C. Como en la Fig. 16 se observan tres zonas de respuesta mecánica. Es obvio que el modulo viscoso domina sobre el módulo elástico en todo el intervalo experimental (ventana de observación).

Físicamente, el modulo elástico en el intervalo de frecuencia [0.1 -1] muestra diferentes cambios en la pendiente, para el intervalo [1-10] se dan dos cambios en la pendiente debido al arreglo en las cadenas por el flujo inducido. Finalmente el intervalo [10-100] se observa un cambio en la pendiente en los últimos puntos de la ventana de observación. Cabe destacar que el efecto de la temperatura se observa en el arreglo de las cadenas desde el inicio de la ventana de observación, a diferencia de la prueba anterior que presenta un comportamiento constante a bajas frecuencias

El modulo viscoso en el intervalo de observación [0.1-1] presenta cambios en la pendiente. En el intervalo de [1-10] muestra un comportamiento constante, de forma contraria el intervalo [10-100] tiene cambios en los últimos valores de rapidez de deformación.

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

Es importante mencionar que los cambios en la estructura de la grasa cosmética se podrían observar a partir de pruebas extrareológicas como: la microscopia.

Las conclusiones principales sobre este estudio reológico son enlistadas a continuación:

- a) El tamaño de gota de la grasa cosmética es homogéneo.
- b) La grasa es estable a 10 °C, 25 °C y 35 °C
- c) La grasa cosmética es apta para ser adicionada a diversas formulaciones cosméticas
- d) La pruebas de flujo cortante en estado estacionario muestran que el fluido es adelgazante al corte en toda la ventana de observación, el cual satisface un modelo reológico tipo Ley de Potencia.
- e) Los parámetros n y m del modelo de Ley de Potencia empleados en el ajuste de datos, son función de la temperatura:

n es el exponente del modelo de ley de potencia el cual está asociado a las propiedades adelgazantes o espesantes al corte

m es el parámetro de consistencia de unidades del Modelo de Ley de Potencia, es decir, este se puede interpretar como una generalización de la viscosidad del fluido Newtoniano.

Temperatura (°C)	Exponente n	Parámetro de consistencia m	Tipo de fluido
10	0.194	173.36	adelgazante
25	0.177	46.501	adelgazante
35	0.207	18.503	adelgazante

Tabla 3. Parámetros materiales del modelo de Ley Potencia.

En las figuras 18 y 19 se presentan los parámetros materiales del modelo de ley de potencia en función de la temperatura de acuerdo con la tabla 3. Notese que los resultados muestran una dispersión lineal entre los puntos, es decir, que se pueden representar por medio de una ecuación lineal como se expone en los insertos de las figuras 18 y 19. Es importante resaltar que bajo la ventana de observación de temperaturas las funciones descritas por medio de las ecuaciones lineales nos permiten obtener temperaturas intermedias con el fin de poder verificar el modelo que aquí se presenta. Los resultados se presentan en las figuras 18 y 19.

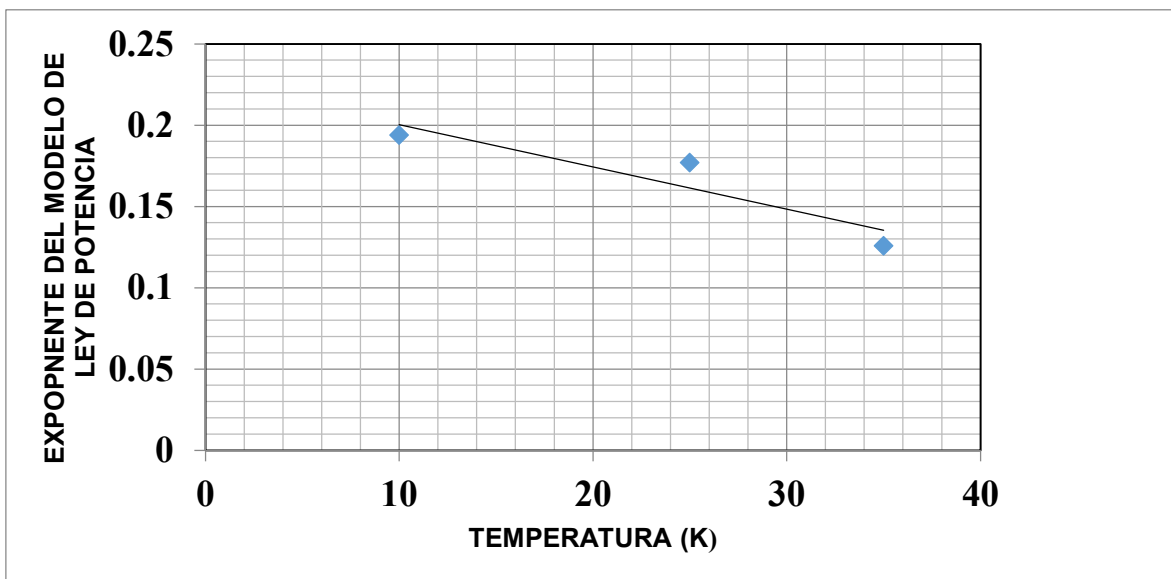


Figura 18. Ilustra el exponente del modelo de ley de potencia en funcion de la temperatura. Notese que la temperatura decrece el valor del exponentte asociado a las propiedades espesantes o adelgasantes al corte.

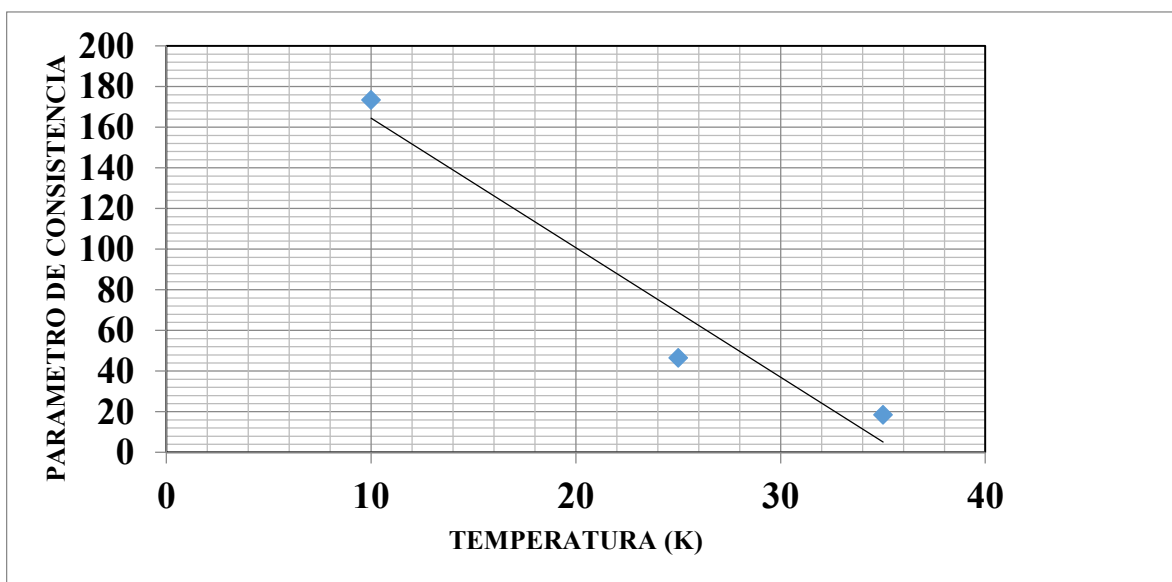


Figura 19. Ilustra el parametro de consistencia m en funcion de la temperatura. Es importante resaltar que la temperatura decrece el valor del parametro asociado a los propiedades espesantes o adelgasanten al corte.

- f) Debido a los cambios de temperatura los modulos elastico y viscoelastico tienden a juntarse.

A una temperatura de 10 ° C el modulo elastico domina sobre el modulo viscoso. Notese que tanto el modulo viscoso como el modulo elastico presentan tres cambios de pendiente a baja, moderada y alta frecuencia angular, debido a las diferentes estructuras que se forman en la cera y que se orientan debido al flujo.

- g) Al aumentar la temperatura el modulo viscoso domina sobre el modulo elastico

Ajuste de datos reometricos mediante el modelo de Maxwell multimodal

Para el ajuste de los datos experimentales se utilizan el modelo multimodal de Maxwell y su programa dinámico desarrollado en Mathematica 10.0 que nos permite tener una interfaz dinámica y el ajuste de datos es más simple. El modelo multimodal de Maxwell se escribe como:

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N G_k'(\omega) = \sum_{k=1}^N G_{0k} \frac{\lambda_{0k}^2 \omega^2}{1 + (\lambda_{0k} \omega)^2};$$

$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^N G_k''(\omega) = \sum_{k=1}^N G_{0k} \frac{\lambda_{0k} \omega}{1 + (\lambda_{0k} \omega)^2}$$

El ajuste se hizo con un programa desarrollado primariamente para el cálculo de las propiedades materiales en el régimen de viscoelasticidad lineal para sistemas poliméricos conformado por asfaltos y pinturas viscoelásticas base agua. El ajuste de datos nos permite obtener la descripción reológica de las emulsiones cosméticas base agua. Para el ajuste de los sistemas, se emplearon tres modos con un espectro de relajación de tres tiempos de relajación y tres módulos respectivamente., por lo que desarrollando la suma hasta los primeros tres términos, se tiene el siguiente polinomio en término de la frecuencia.

$$G'(\omega) = G_{01} \frac{\lambda_{01}^2 \omega^2}{1 + (\lambda_{01} \omega)^2} + G_{02} \frac{\lambda_{02}^2 \omega^2}{1 + (\lambda_{02} \omega)^2} + G_{03} \frac{\lambda_{03}^2 \omega^2}{1 + (\lambda_{03} \omega)^2}$$

$$G''(\omega) = G_{01} \frac{\lambda_{01} \omega}{1 + (\lambda_{01} \omega)^2} + G_{02} \frac{\lambda_{02} \omega}{1 + (\lambda_{02} \omega)^2} + G_{03} \frac{\lambda_{03} \omega}{1 + (\lambda_{03} \omega)^2}$$

El objetivo de estas ecuaciones es obtener las propiedades materiales mediante simulación dinámica y ajustando visualmente el polinomio a los datos numéricos. Las observaciones experimentales, son exportadas a Excel y mediante un comando especial se exportan los datos experimentales al programa dinámico en Mathematica 10 y de ahí se procede a ajustar los datos numéricos. El ajuste de estos, se observa en la Tabla 4. Los resultados son mostrados a continuación

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

Temperatura (10°C)	G_{0i}	λ_{0i}	Mecanismo Dominante
Modo 1	0.194	173.36	
Modo 2	0.177	46.501	
Modo 3	0.207	18.503	Elástico
Temperatura (25 C)			
Modo 1	0.194	173.36	
Modo 2	0.177	46.501	
Modo 3	0.207	18.503	Viscoso
Temperatura (35 C)			
Modo 1	0.194	173.36	
Modo 2	0.177	46.501	
Modo 3	0.207	18.503	Viscoso

Tabla 4. Ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Maxwell multimodal.

Las pruebas dinámicas oscilatorias a bajas amplitudes muestran que la parte viscosa (disipativa) domina sobre la elástica (de almacenamiento).

Es importante resaltar que a una temperatura de $T = 10\text{ C}$ el modulo elástico domina sobre el viscoso lo que implica que los mecanismos de almacenamiento son importantes y mayores que los viscosos, mientras que al aumentar la temperatura, se observa una disminución en la contribución elástica y los procesos disipativos controlan la dinámica oscilatoria del sistema.

Es importante resaltar que el efecto de la temperatura hace que el sistema decrezca debido a que la energía térmica favorece que la viscosidad decrezca considerablemente por ejemplo, si la temperatura aumenta los módulos elásticos y los tiempos de relajación cambian considerablemente debido a que las interacciones en la estructura son menores.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

7.1 Aportación de esta investigación

En este trabajo se estudia el comportamiento reológico de una grasa cosmética orgánica compuesta por aceite de oliva (86 %) y cera de abeja. Para llevar a cabo el estudio se realizaron dos pruebas reométricas: Flujo cortante y flujo oscilatorio. Para las pruebas se fijaron tres temperaturas: 10°C, 25°C y 35°C. De acuerdo a las primeras observaciones con el reómetro, el sistema tiene un comportamiento más estable a 35 °C. Para caracterizar el comportamiento reológico se moldeó el sistema con dos ecuaciones constitutivas, el modelo de Carreau y el modelo multimodal de Maxwell. Para ajustar los datos reométricos, se utilizó un programa en lenguaje de programación Mathematica y se ajustaron los tiempos de relación módulos elásticos, viscosidades a bajo y alto corte, parámetro de fluidez y exponente del modelo de Maxwell. Se observó que el sistema muestra un comportamiento de sólido a bajas frecuencias y de líquido a altas frecuencias. Finalmente se obtiene los parámetros reológicos que caracterizan este sistema en función de la temperatura de Laboratorio. Las conclusiones principales sobre este estudio reológico son enlistadas a continuación:

7.2 Pruebas fisicoquímicas

- a) El tamaño de gota de la grasa cosmética es homogéneo.
- b) La grasa es estable a 10 °C, 25 °C y 35 °C
- c) La grasa cosmética es apta para ser adicionada a diversas formulaciones cosméticas
- d) Las pruebas de flujo cortante en estado estacionario muestran que el fluido es adelgazante al corte en toda la ventana de observación, el cual satisface un modelo reológico tipo Ley de Potencia.
- e) Los parámetros del modelo de Ley de Potencia empleados en el ajuste de datos, son función de la temperatura:

7.3 Reometría

7.3.1 Prueba de flujo en estado estacionario

Los parámetros materiales del modelo de Ley Potencia y de los módulos elásticos son muy sensibles al efecto de la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura decrecen y siguen una tendencia lineal.

Físicamente el efecto de la temperatura está asociado con las propiedades adelgazantes del fluido y pueden ser modelados perfectamente con la ecuación constitutiva del modelo de Ostwald

A menor concentración y mayor temperatura: Se ajusta menos al modelo de “Ley de Potencia”. En toda la ventana de observación se observa una interacción entre las cadenas cortas y largas.

A mayor concentración y menor temperatura: Existe una interacción entre las cadenas cortas y largas a mediana y alta rapidez de deformación

A menor concentración y menor temperatura: A valores bajos de rapidez de deformación se observa una interacción entre cadenas cortas y largas. Sin embargo a una rapidez de deformación crítica las cadenas se rompen y orientan bajo flujo.

7.3.2 Flujo oscilatorio a bajas amplitudes

A mayor concentración y mayor temperatura: EL modulo viscoso domina en toda la ventana de observación. A moderadas frecuencias el modulo elástico presenta una mayor aproximación al comportamiento viscoso.

A mayor concentración y menor temperatura: El modulo elástica domina en todo la ventana de observación siendo constante a altas frecuencias.

A menor concentración y mayor temperatura: El modulo viscoso domina en toda la ventana de observación, aumentando en todo el intervalo de deformación.

A menor concentración y menor temperatura: El modulo viscoso domina sobre la elástica. A bajas y altas frecuencias se observan cambios en la pendiente debido a la deformación.

7.4 Trabajo futuro

Una continuación natural de este trabajo es el estudio de pruebas reométricas que arrojen información acerca de las propiedades mecánicas y estructurales del sistema. De esta manera se mencionan los siguientes puntos importantes en futuras investigaciones:

- a) Por ejemplo en este contexto se propone estudiar la recuperación del material a través de pruebas de tixotropía y pruebas de relajación de esfuerzos instantáneos con el fin de elucidar las diferentes propiedades del material de estudio y relacionarlo con las propiedades materiales del sistema.

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

- b) Otras pruebas que se pueden hacer es cambiar la composición de la grasa variando el aceite vegetal y la cera, siempre y cuando sean de origen vegetal para respetar los estándares de cosmética natural. También se pueden hacer cambios de concentración en la cera. Teniendo presente que el pH es un valor que debe tomarse en cuenta.

- c) Se puede ampear la aplicación de la grasa a diversos productos cosméticos como: bálsamos, cremas con diversas aplicaciones, labiales, perfumes sólidos, protección solar, entre otros.

- d) Estudiar el efecto impermeabilizante de la grasa cosmética a través de la transferencia de momentum y reología con diferentes ecuaciones constitutivas.

- e) Por otra parte se podría estudiar la estructura del material a través de pruebas extra reológicas como son:
 - microscopía óptica
 - pruebas fisicoquímicas: tensión superficial, tensión interfacial, tamaño de gota.

BIBLIOGRAFÍA

MODELADO REOLOGICO DE UNA GRASA COSMETICA

- Barnes, H. A. Rheology of emulsions A review. *Colloids Surf.*, A 1994, 91, 89–95
- Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. Eds. *Dynamics of Polymeric Liquids, Fluid Mechanics*, 1st ed.; John Wiley & Sons: New York, 1977, Vol. 1
- Brummer, R.; Godersky, S. Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin. *Colloids Surf.*, A 1999, 152 (1), 89–94.
- Cheng y Evans, 1965
- Dadant, C. *La Colmena y la Abeja Melifera*, Editorial Hemisferio Sur, Montevideo, 1975.
- Darby, 1984
- Dickinson E., Narthan, S. K., Stainsby, G. *Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties*
- Fernandez, A. *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W*. Granada, 2006
- Ferry, J. D. (Ed.), *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1980. [Industrial & Engineering Chemistry Research](#) 18351
- Gallegos, C.; Franco, J. M. Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, 4 (4), 288–293.
- Kim, K. H.; Gohtani, S.; Yamano, Y. Effects of oil droplets on physical and sensory properties of o/ w emulsion agar gel. *J. Texture Stud.* 1996, 27 (6), 655–670
- Krischenbaur H.G., *Grasas y Aceites*. Química y Tecnología. Editorial Continental S.A. Mexico 1964
- Laba, D., (Ed.), *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993; Vol. 13.
- Lee, C. H.; Moturi, V.; Lee, Y. Thixotropic property in pharmaceutical formulations. *J. Controlled Release* 2009, 136 (2), 88–98.
- Lyoo, W. S.; Kim, B. C.; Ha, W. S. Rheological and rheo-optical properties of high molecular weight syndiotactic and atactic polyvinylalcohol solutions. *Polym. Eng. Sci.* 1997, 37 (7), 1259–1265.
- Macosko, C. W. Ed. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*; VCH: New York, 1994. 1979.
- Medina Torres, L.. *Estudio reológico del mucilago de nopal y su efecto sinérgico con otros hidrocoloides de uso alimenticio*. PhD. Tesis, UNAM, Facultad de Química: México, 2005.
- Medina-Torres, L.; Calderas, F.; Gallegos-Infante, J. A.; Gonzalez-Laredo, R. F.; Rocha-Guzmán, N. Stability of alcoholic emulsions containing different

- caseinates as a function of temperatura and storage time. *Colloids Surf., A* 2009, 352 (1–3), 38–46.
- Mezger, T. G. Ed. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*; Vincentz Network GmbH & Co. KG: Hannover, Germany, 2006.
 - Oguz, O.; Sariisik, S. B. Swelling behavior of poly_acrylamide-cosodium acrylate_ hydrogels in aqueous salt solutions: Theory versus experiments. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 393–399.
 - Park, E. K.; Song, K. W. Rheological evaluation of petroleum jelly as a base material in ointment and cream formulations: Steady shear flow behavior. *Arch. Pharm. Res.* 2010, 33 (1), 141–150.
 - Rossi, G. B.; Berglund, B. Measurement involving human perception and interpretation. *Measurement* 2011, 44 (5), 815–822.
 - Siewert, M.; Dressman, J.; Brown, C. K.; Shah, V. P.; Aiache, J. M.; Aoyagi, N.; Williams, R. FIP/ AAPS guidelines to dissolution/ in vitro release testing of novel/ special dosage forms. *AAPS Pharm. Sci. Tech* 2003, 4 (1), 43–52.
 - Solans, C., Pinazo, A., Caldero, G., Infante, M. (2001) Highly concentrated emulsions as novel reaction media *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspect*.
 - Swarbrick, J.; Boylan, J. C. *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001; Vol. 20.
 - Tadros, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004, 108–109, 227–258.
 - Tanaka, T. Phasetransition in gelsand asinglepolymer. *Polymer* 1979, 20 (11), 1404–1412.
 - Trapp, M. Is there room for improvement in the emollients for adjuvant therapy. *J. Eur. Acad. Derm. Venereol.* 2007, 21 (s2), 14–18.
 - Usui, F.; Maeda, K.; Kusai, A.; Nishimura, K.; Yamamoto, K. Inhibitory effects of water-soluble polymers on precipitation of RS-8359. *Int. J. Pharm.* 1997, 154 (1), 59–66.
 - Villareal, A. *Formulación de una nanoemulsión dermocosmetica, nutritiva y regeneradora de la piel.* Venezuela, 2004.
 - www.evotrade.com