



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**PROPUESTA DE UN MODELO REOLÓGICO EXPONENCIAL Y SUS
PREDICCIONES EN FLUJO CORTANTE SIMPLE Y FLUJO
OSCILATORIO DE BAJA AMPLITUD.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MOISÉS ROMERO UREÑA

DIRECTOR DE TESIS

DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA

ASESOR

M. en I. RICARDO MENDOZA VIZCAYA

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE DEL 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



Propuesta de un modelo reológico exponencial y sus predicciones en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud.



La única grandeza del hombre consiste en ser un puente y no una meta.

Así habló Zaratustra.

Friedrich Nietzsche.



**Propuesta de un modelo reológico exponencial y sus predicciones en
flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud.**



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"**

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) Romero Ureña Moisés con número de cuenta 31013378-0 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 08 del mes de Noviembre de 2019 a las 11:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

- | | |
|------------|---|
| PRESIDENTE | DR. ESTEBAN MINOR PÉREZ |
| VOCAL | DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA |
| SECRETARIO | I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA |
| SUPLENTE | M. EN I. ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ |
| SUPLENTE | M. EN I. RICARDO MENDOZA VIZCAYA |

[Handwritten signatures of the jury members over horizontal lines]

El título de la tesis que se presenta es: **"Propuesta de un modelo reológico exponencial y sus predicciones en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud"**.

Opción de Titulación: Convencional

**A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
CDMX, a 15 de octubre de 2019.**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

DR. VICENTE JESUS HERNÁNDEZ ABAD
DIRECTOR
ZARAGOZA
DIRECCIÓN

RECIBI
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo.Bo.
M. EN C. CESAR SAUL VELASCO HERNÁNDEZ
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.



AGRADECIMIENTOS

- *Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPITT) de la UNAM <<IN115919>> <<Análisis del flujo pulsátil de sangre humana con hipercolesterolemia, mediante una ecuación constitutiva nueva, caracterización reológica y simulación computacional en venas elásticas e inelásticas>>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*
- *Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM <<PE112716>> << Material Didáctico Teórico, Protocolos experimentales y aula virtual de las materias de Fenómenos de Transporte (cuarto semestre) y Transferencia de Masa (Séptimo semestre) Correspondientes a los Ciclos Intermedio y Terminal de la Carrera de Ingeniería Química >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*
- *Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM <<PE116519>> << Fenómenos de transporte avanzados: fluidos no newtonianos viscoelásticos lineales y no lineales >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*
- *Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM <<PE105919>> << Material didáctico, aula virtual y blog para apoyo de las asignaturas de matemáticas I y II de la carrera de Ingeniería Química >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.*
- *Este trabajo es derivado de la estancia sabática realizada del Dr. Edtson Emilio Herrera Valencia en el departamento de ingeniería química de la universidad de McGill con el apoyo de la UNAM y el programa PASPA de la DGAPA.*
- *Al laboratorio de Reología de Fenómenos de Transporte de Fluidos Complejos por las facilidades otorgadas para este proyecto de investigación.*
- *Al seminario de investigación por todas las observaciones y aportaciones realizadas a este trabajo.*
- *A la carrera de Ingeniería Química por la formación recibida.*
- *Agradezco las observaciones realizadas por mis sinodales: Dr. Esteban Minor Pérez, I. Q. Dominga Ortiz Bautista, M. en I. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez.*



DEDICATORIAS

Me permito estas palabras para expresar la gran estima que les tengo a todos y cada uno de los mencionados.

A mis padres Esther Ureña Barranco y Antonio Romero Castillo, por todo el esfuerzo y sacrificio realizado para que yo terminara la carrera y este trabajo.

A mis hermanos, Israel, Aarón, Valentina y Salomón, por todo el apoyo y tiempo compartido.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por el placer de ser parte de esta gran institución y permitirme conocer extraordinarias personas.

A mi novia Sugey Natali Pérez Hernández por estos tres años juntos, por todo el tiempo y apoyo brindado dentro y fuera de la escuela, así como su gran cariño hacia mí.

A mis amigos Amador Maya Cabrera, Daniel Arturo Pedraza Garduño, Fernando Monterrosas Nieto, Rosa Idalia López López, Israel Fuentes García, Jesús Segura Chávez, por todos los momentos divertidos, las pláticas reflexivas y las enseñanzas aportadas durante estos seis años.

A mi director de tesis, el Dr. Fausto Calderas por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A mi asesor de tesis, M. en I. Ricardo Mendoza por todas las dudas resueltas.

Al Dr. Edtson Emilio Herrera por todo el conocimiento brindado y la oportunidad de trabajar con él.

Al Dr. Mariano Pérez Camacho por sus enseñanzas en transferencia de masa y sobre todo por brindarme su amistad.

A mis maestros Víctor Hugo Villar Marín, Rodolfo Herrera Toledo, Cuauhtémoc Lagos Chávez, Alejandro Juvenal Guzmán Gómez, Francisco Caballero Vidal y Genaro Altamirano García, por todo el conocimiento brindado.



ÍNDICE

RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	14
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Antecedentes	16
1.1.1 Estructura y dinámica de los tensoactivos	17
1.1.2 Morfología de los sistemas micelares	18
1.1.3 Micelas tipo gusano	19
1.2 Objetivos	21
1.2.1 Objetivo General	21
1.2.2 Objetivos particulares	21
1.3 Planteamiento del problema	21
1.4 Hipótesis.....	22
1.5 Distribución del material de estudio	23
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	24
2.1 Ecuaciones Constitutivas	25
2.2 Ecuación de continuidad y transporte	27
2.3 Modelo Bautista-Manero-Puig (BMP).....	28
2.4 Modelo BMP generalizado.....	31
2.5 Modelo BMP vs. Otras ecuaciones constitutivas	33
2.6 Funciones materiales del modelo BMP	34
2.7 Flujo cortante simple de un fluido.....	36
2.8 Flujo oscilatorio de baja amplitud	37
CAPÍTULO 3: DESARROLLO DEL MODELO EXPONENCIAL EN FLUJO CORTANTE SIMPLE Y FLUJO OSCILATORIO DE BAJA AMPLITUD.	42
3.1 Consideraciones Físicas.....	43
3.2 Tensores cinemáticos.....	45
3.2.1 Tensor Gradiente de velocidad	45
3.2.2 Tensor Rapidez de deformación.....	46



3.2.3 Tensor de Esfuerzos	46
3.3 El modelo exponencial en flujo cortante simple	47
3.4 El modelo exponencial en flujo oscilatorio de baja amplitud	52
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1 Comparación del modelo exponencial y BMP en flujo cortante simple	60
4.2 Comparación del modelo exponencial y BMP en flujo oscilatorio de baja amplitud	66
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES y TRABAJO FUTURO	73
5.1 Conclusiones	74
5.2 Trabajo Futuro	75
Apéndice A	76
Apéndice B	78
BIBLIOGRAFÍA	81



NOMENCLATURA

Lista de símbolos

G_0	Módulo de corte [Pa]
K	Constante cinética [1/Pa]
N_1	Primera diferencia de esfuerzos normales [Pa]
N_2	Segunda diferencia de esfuerzos normales [Pa]
G'	Módulo elástico [Pa]
G''	Módulo viscoso [Pa]
G^*	Módulo complejo [Pa]
x	Coordenada en la que el flujo se dirige
y	Coordenada perpendicular al flujo
V_x	Componente axial del vector velocidad [m/s]
dV_x/dy	Rapidez de deformación xy [1/s]

Letras griegas

η	Función viscosidad [Pa s]
η^*	Viscosidad compleja [Pa s]
η_0	Viscosidad a baja rapidez de corte [Pa s]
η_∞	Viscosidades a alta rapidez de corte [Pa s]
φ	Función fluidez [1/Pas]
φ_0	Fluidez a rapidez de deformación baja [1/Pas]
φ_∞	Fluidez a rapidez de deformación alta [1/Pas]
$\dot{\gamma}_{xz}$	Rapidez de deformación [s^{-1}]
λ	Tiempo de restructuración[s]
λ_0	Tiempo de relajación de Maxwell [s]



λ_J	Tiempo de Jeffrey [s]
σ_{xy}	Componente xy del tensor de esfuerzos [Pa]
$\{\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}\}$	Componentes normales del tensor de esfuerzos [Pa]
ω	Frecuencia angular [s]

Vector, diádica y tensores

σ	Tensor de esfuerzos [Pa]
\mathbf{V}	Vector velocidad [m/s]
\mathbf{D}	Tensor rapidez de deformación [1/s]
\mathbf{W}	Tensor de vorticidad [1/s]
$\nabla \mathbf{V}$	Tensor gradiente de velocidad [1/s]
$\nabla \mathbf{V}^T$	Transpuesta del tensor gradiente de velocidad [1/s]

Otros símbolos

$()^T$	Transposición de una matriz [1]
∇	Operador gradiente [m^{-1}]
$\nabla \cdot$	Operador divergencia [m^{-1}]
∇^2	Operador Laplace [m^{-2}]
Π_D	Segundo invariante del tensor de esfuerzo cortante [1/s]
$\overset{\nabla}{\mathbf{X}}$	Derivada codeformacional del tensor X [1/s]



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. El tensoactivo CTAT (cetiltrimetilamonio sulfonato p-tolueno C₁₉H₄₂N·C₇H₇O₃S) Peso molecular de 455.74 g/mol, tensoactivo del tipo catiónico. La concentración micelar crítica de surfactante CTAT en agua suele ser relativamente baja, incluso a concentraciones de 3% ya se empiezan a observar las micelas tipo gusano. (www.advance-scientific.com, hoja de seguridad CTAT.)18

Figura 1. 2. Diagrama esquemático de soluciones de tensoactivo mostrado varias morfologías. (Miller & Rothstein, 2007).19

Figura 1. 3. Proceso de formación de las micelas tipo gusano. Se observa que las moléculas de tensoactivo no forman micelas hasta alcanzar una concentración crítica, una vez alcanzada esta se adiciona un electrolito para generar las micelas tipo gusano. (Fei et al., 2017).....20

Figura 1. 4. Representación esquemática del estado de la solución al aumentar la fracción de volumen de surfactante. (Cates & Candau, 1990).20

Figura 2. 1. Esquematación de los dos principales flujos estudiamos en reología: dibujo superior: representación del flujo cortante; dibujo inferior: Representación del flujo extensional. (H A Barnes, 2000).36

Figura 2. 2. Representación esquemática del flujo cortante simple entre dos placas paralelas separadas por una distancia. La placa superior se pone en movimiento a una velocidad constante, mientras que la placa inferior se queda fija. La transferencia de momento ocurre en dirección perpendicular ala del flujo. (Morrison, 1998).36

Figura 2. 3. Esquematación de una prueba oscilatoria en platos paralelos. En esta prueba se manda una señal de entrada (deformación o esfuerzo) y se obtiene una señal de salida (deformación o esfuerzo), y se mide el ángulo de desfase entre ambas señales para caracterizar al fluido. (Obtenido de <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>)37

Figura 2. 4. Representación mecánica del modelo de Maxwell: En este ejemplo se impone una rapidez de deformación y se obtiene una respuesta (esfuerzo), dependiendo de la naturaleza del material se producirá un ángulo de desfase entre la señal de entrada y la señal de salida, lo que permite caracterizarlo como líquido newtoniano, sólido ideal o viscoelástico.38



Figura 2. 5. Comportamiento típico de los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia con el modelo de Maxwell (H A Barnes, 2000)......40

Figura 3. 1. Representación del flujo cortante simple entre dos placas paralelas, el fluido se desplaza en la dirección del eje x y el momento se transfiere en el eje y . (Elaboración propia).
.....43

Figura 3. 2. Representación del flujo cortante oscilatorio de baja amplitud entre dos placas paralelas, el fluido oscila en la dirección del eje x y el momento se transfiere en el eje y . (Elaboración propia)......44

Figura 3. 3. a) Representación del flujo cortante simple entre dos placas paralelas, el fluido se desplaza en la dirección del eje x y el momento se transfiere en el eje y . (Elaboración propia). b) Representación del cambio de estructura que sufre el fluido al ser sometido a corte. (Fei et al., 2017)......47

Figura 3. 4. Representación del flujo cortante oscilatorio de baja amplitud: Entre dos placas paralelas desde una vista frontal. (Elaboración propia)......52

Figura 3. 5. Representación de la prueba oscilatoria, en donde se impone una deformación o un esfuerzo.53

Figura 4. 1. Fluidez en función la rapidez de deformación. Se puede observar que el modelo exponencial predice una mayor fluidez que el modelo BMP. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).61

Figura 4. 2. Predicciones del comportamiento de la viscosidad en función de la rapidez de deformación con el modelo BMP y el modelo exponencial. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).62

Figura 4. 3. Predicciones del esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación con el modelo BMP y el modelo exponencial. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999))......64

Figura 4. 4. Predicciones del esfuerzo normal en función de la rapidez de deformación con el modelo BMP y el modelo exponencial. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999))......65



Figura 4. 5. Viscosidad compleja en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).66

Figura 4. 6. Módulo Viscoso en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).68

Figura 4. 7. Módulo Elástico en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).69

Figura 4. 8. Módulos viscoso y Elástico en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).70

Figura 4. 9. Módulo complejo en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades materiales del modelo BMP y las pruebas reológicas con las que se obtienen.

Tabla 2.2 Valores de los números adimensionales en función de la concentración.



RESUMEN

En este trabajo se estudió la reología de un sistema micelar en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud. Las condiciones de proceso para modelar el líquido viscoelástico en flujo cortante fueron: (a) estado estacionario, (b) proceso isotérmico, (c) fluido incompresible, (d) geometría cartesiana, (e) flujo homogéneo. Mientras que las condiciones para modelar el líquido en flujo oscilatorio fueron: (a) estado no estacionario, (b) proceso isotérmico, (c) fluido incompresible, (d) flujo homogéneo, (e) geometría cartesiana, (f) bajas deformaciones. El líquido es caracterizado con un nuevo modelo reológico, el cual, al igual que el modelo BMP, acopla la ecuación convectiva superior de Maxwell con una ecuación de tipo cinético, la cual generaliza a la ecuación cinética de Fredrickson. La generalización se realiza a través de una función exponencial, la cual puede ser desarrollada para orden cero, primer orden y segundo orden. Esta ecuación cinética exponencial describe los procesos de formación y destrucción de la estructura. El modelo contiene 5 parámetros materiales: fluidez a bajo y alto corte, una constante cinética para el cambio de estructura, un tiempo de reestructuración del material y el módulo elástico que está asociado con la elasticidad del material. A partir de las consideraciones antes expuestas, se obtuvieron expresiones analíticas en flujo cortante simple para las funciones materiales como la fluidez, viscosidad, primera diferencia de esfuerzos normales y esfuerzo cortante. Y para el flujo oscilatorio se obtuvieron expresiones analíticas para la viscosidad compleja, módulo complejo, módulo viscoso y módulo elástico. A partir de estas expresiones se construyeron gráficas en donde se analizan las predicciones del modelo exponencial y se comparan con el modelo BMP. Finalmente, la propuesta de este trabajo se centra en que todos los resultados son de tipo analítico y no hay aproximaciones de tipo numérico.

Palabras claves: Fenómenos de Transporte, Fluido Viscoelástico, Modelo Exponencial, adelgazamiento al corte, Flujo oscilatorio, sistemas micelares tipo gusano.



ABSTRACT

In this work, rheology and momentum transfer of a micellar system was studied on continuous simple and small amplitude oscillatory shear flows. Process conditions for modelling the viscoelastic liquid were: (a) steady state, (b) isothermal process, (c) incompressible flow, (d) homogeneous flow, (e) cartesian coordinates, (f) small deformations. Liquid is characterized with a new rheological constitutive model, which at first order reduces to the BMP model. BMP model is known to couple Upper convecting Maxwell equation with Fredrickson kinetic equation. The proposed generalization of the new model is made through an exponential function which can be expanded and used at zero, first and second orders. This new exponential kinetic equation describes the structure disruptive and reformation processes. The model contains 5 material parameters: Fluidity at low and high shear rates (2), a kinetic constant for the equilibrium of the structural change (1), a structure reformation characteristic time (1), and the elastic modulus associated with the elasticity of the material. Based on these considerations, analytical expressions for simple shear flow were obtained for the material functions such as fluidity (reciprocal of viscosity), viscosity, first normal stress difference and shear stress. Predictions of the model were analyzed through plots of these functions where comparison was made with the BMP model. Finally, the importance of this work is that only analytical results were obtained, there was no need for computational numerical approximations.

Keywords: Transport Phenomena, Viscoelastic Fluid, Exponential Model, Shear-thinning, Oscillating flow, worm-like micellar systems.



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN



1.1 Antecedentes

El estudio reológico de sistemas complejos ha sido motivo de rigurosos análisis en varios grupos de investigación a nivel nacional e internacional y su descripción reológica en el régimen lineal y no lineal, es punto de partida en el entendimiento y modelado de fluidos complejos, materia suave y nuevos materiales (Anderson et al. 2006, 2007; Bautista et al. 1999, 2002a-c, 2003, 2006, 2007, 2009).

Entre estos sistemas, podemos mencionar: (i) polímeros, (ii) sistemas micelares, (iii) sistemas coloidales, (iv) cristales líquidos nemáticos, (v) cristales líquidos colestericos, (vi) sistemas biológicos, etc (De Andrade Lima y Rey 2005, 2006; Davies et al. 1978; Dunwoody 1996). Para describir la reología este tipo de sistemas se han empleado diferentes tipos de ecuaciones constitutivas (De Kee y Chan Man Fong 1994; De Andrade Lima y Rey 2005, 2006; Bird et al 1977; Bautista et al. 1999, 2000, 2002a-c, 2003, 2006, 2007, 2009)

En la actualidad los sistemas micelares son unos de los fluidos más estudiados debido a su complejo comportamiento reológico. Entre estos, los que destacan son los tensoactivos que forman conglomerados similares a gusano. Las micelas parecidas a gusanos se han estudiado para diversos tipos de tensoactivos en los últimos años, y se han encontrado nuevas aplicaciones en diferentes áreas, desde campos petrolíferos, agentes reductores de arrastre en sistemas de calefacción urbana, productos para el hogar y productos de cuidado personal hasta plantillas para nanoestructuras asimétricas y alineadas (Yang, 2002).

Dentro de las investigaciones más destacadas, los científicos han investigado el uso de la tecnología de sistemas micelares viscoelásticos para su uso como fluidos de fracturación acuosa, libres de polímeros en aplicaciones de campos petroleros, incluida la perforación y la estimulación de depósitos (Herrera, Calderas, Chávez, & Manero, 2010; Miller & Rothstein, 2007; Yang, 2002).

Otra de las aplicaciones más prometedoras de los sistemas micelares tipo gusano es como fluido de calefacción y refrigeración urbana. Se utilizan como agentes reductores de resistencia, lo que permite el ahorro de energía en el bombeo de estos fluidos, normalmente estos sistemas urbanos de calefacción / refrigeración utilizaban polímeros solubles en agua, sin embargo, estos se degradan perdiendo eficiencia en el bombeo. Por esta razón, se ha investigado el uso de los sistemas micelares tipo gusano, ya que cuentan



con una estructura dinámica que les permite romperse y reformarse (Gasljevic, Aguilar, & Matthysz.ast, 2001; Gasljevic & Matthys, 1993; Yang, 2002).

1.1.1 Estructura y dinámica de los tensoactivos

Los tensoactivos o también llamados surfactantes tienen una estructura molecular que consiste de un grupo estructural que tiene muy poca atracción por el disolvente, conocido como grupo liófilo o liofílico y un grupo que tiene una fuerte atracción por el disolvente llamado grupo liófilo. Esto es conocido como estructura anfipática (o anfifílica). Cuando una molécula con una estructura anfipática es disuelta en un disolvente, el grupo liofílico puede distorsionar la estructura del disolvente, incrementando la energía libre del sistema. (Zana R. et al. 2007; Henley et al.200; Myers 1991; Rosen 2012).

Cuando esto ocurre, el sistema responde de alguna manera con el fin de minimizar el contacto entre el grupo liofílico y el disolvente. En el caso de que el surfactante se encuentre en medio acuoso, el grupo liofílico o grupo hidrofóbico distorsiona la estructura del agua rompiendo los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua (Zana R. et al. 2007; Henley et al.200; Myers 1991; Rosen 2012).

Los grupos liofílicos típicos son cadenas de hidrocarburos delgadas, pero relativamente cortas con una longitud de 8–20 átomos de carbono y a menudo se les conoce como la "cola" tensoactiva. El grupo hidrofílico, por el contrario, es corto y voluminoso y, por lo tanto, se denomina "cabeza".

Como resultado de la distorsión algunas moléculas de surfactante son expulsadas a las interfaces del sistema, con sus grupos hidrofóbicos orientados con el fin de minimizar el contacto con el agua. La superficie del agua llega a ser cubierta con una capa de moléculas de surfactante con sus grupos hidrofóbicos orientados predominantemente hacia el aire, ya que las moléculas de aire son no polares por naturaleza, como los grupos hidrofóbicos. Esto es lo que provoca una disminución en la tensión superficial. Por otra parte, la presencia del grupo liofílico o grupo hidrofílico impide que el surfactante sea expulsado completamente del disolvente como una fase separada, ya que eso requeriría la deshidratación del grupo hidrofílico. De esta manera, una estructura anfipática no solo disminuye la tensión superficial, sino que orienta las moléculas de la superficie hacia el grupo hidrofílico en la fase acuosa, y aleja a las moléculas del grupo hidrofóbico lejos del solvente. (Zana R. et al. 2007; Bautista, F Sotero 2002; Henley et al.2000; Myers 1991).

En la Fig. 1.1 se ejemplifica la estructura de un tensoactivo catiónico conocido como CTAT (cetiltrimetilamonio sulfonato p-tolueno $C_{19}H_{42}N \cdot C_7H_7O_3S$).

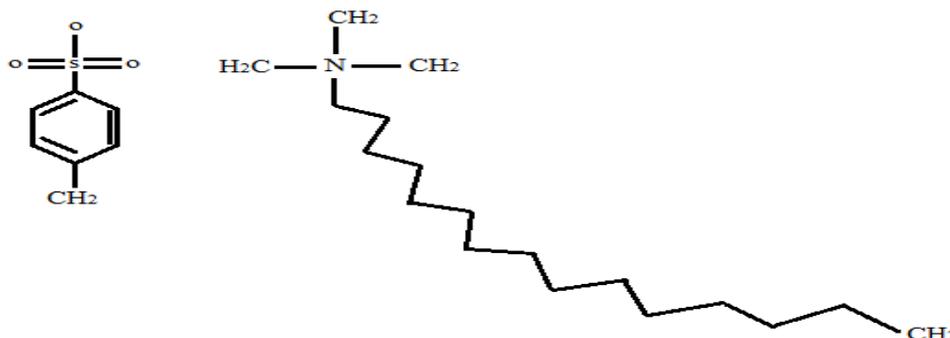


Figura 1. 1. El tensoactivo CTAT (cetiltrimetilamonio sulfonato p-tolueno $C_{19}H_{42}N \cdot C_7H_7O_3S$) Peso molecular de 455.74 g/mol, tensoactivo del tipo catiónico. La concentración micelar crítica de surfactante CTAT en agua suele ser relativamente baja, incluso a concentraciones de 3% ya se empiezan a observar las micelas tipo gusano. (www.advance-scientific.com, hoja de seguridad CTAT.)

1.1.2 Morfología de los sistemas micelares

Las micelas son agregados moleculares de los tensoactivos que se forman en mezclas de tensoactivo y disolvente. Cuando una molécula anfifílica es colocada en algún solvente (considérese agua), se presenta una situación inusual: las regiones polares de la molécula gozan la asociación con el agua, pero la parte no polar o la región hidrofóbica tiene una tendencia a separarse del agua para evitar el contacto. Como resultado de esas tendencias opuestas, las moléculas anfifílicas se auto-ensamblan en estructuras las cuales alcanzan el mínimo contacto del grupo no polar con agua, y al mismo tiempo se tiene el máximo contacto del grupo polar con el disolvente. Esas estructuras (o agregados) son conocidos como micelas. Al proceso de formación de micelas se le conoce como micelización. (Zana Raoul et al. 2007)

Dependiendo de la composición química exacta de la molécula, los tensoactivos también pueden tener una carga positiva, negativa o neutra; catiónico, aniónico y no iónico, respectivamente. (Miller & Rothstein, 2007). Esta propiedad única de los tensoactivos hace que las soluciones acuosas de tensoactivos sean medios microheterogéneos. (Zana Raoul et al. 2007).

La concentración por encima de la cual se forman las micelas se conoce como concentración micelar crítica (CMC). Arriba de la CMC, los monómeros y las micelas existen en el equilibrio dinámico. Las micelas son pequeñas partículas coloidales. El valor de la CMC puede ser determinada por el cambio en las propiedades fisicoquímicas de la solución de surfactante conforme la concentración de tensoactivo aumenta, tales como la conductividad eléctrica molar, la tensión superficial, la turbidez, entre otras (Zana R. et al. 2007).

Los agregados micelares pueden formar un gran número de formas complejas incluyendo micelas esféricas y gusanos, vesículas y bicapas lipídicas, como se ilustra en la Fig. 1.2. La morfología de los agregados complejos depende del tamaño de la cabeza del grupo de tensoactivo, la longitud y el número de colas, la sanidad de la solución, temperatura y las condiciones de flujo. Los tensoactivos con una cabeza grande y una cola corta tienden a formar micelas esféricas mientras los tensoactivos con cabezas pequeñas y colas largas tienden a formar micelas tipo gusano. Los que presentan dos o más colas tienden a formar bicapas. (Miller & Rothstein, 2007).

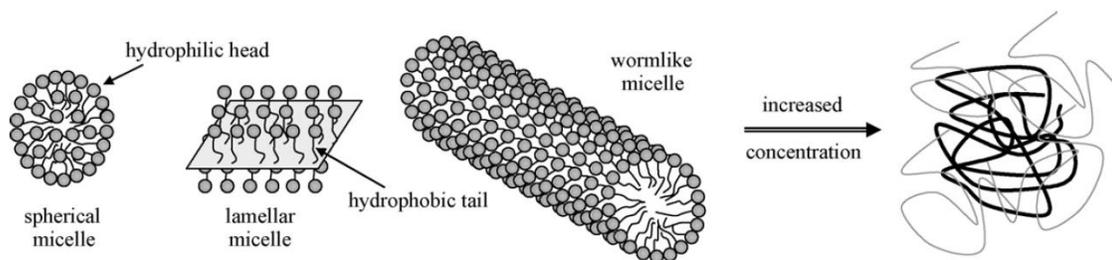


Figura 1. 2. Diagrama esquemático de soluciones de tensoactivo mostrando varias morfologías. (Miller & Rothstein, 2007).

1.1.3 Micelas tipo gusano

Las micelas tipo gusano han recibido considerable atención en muchos estudios experimentales y teóricos, ya que, a diferencia de los polímeros, que consisten en enlaces covalentes fuertes que no se rompen fácilmente, las micelas parecidas a gusanos están formadas por enlaces físicos débiles que se rompen y se vuelven a formar continuamente, dando como resultado estructuras dinámicas o "vivas" (Fei et al., 2017).

Las micelas tipo gusano se forman principalmente mezclando un tensoactivo y un contraión orgánico que detecta las repulsiones electrostáticas entre los grupos de cabeza cargados del tensoactivo, en donde las micelas esféricas se transforman en micelas

similares a gusanos tras la adición de un electrolito. Esta transformación se produce porque la sal (electrolito) con los iones contrarios que penetran en el interior hidrofóbico de las micelas promueve el autoensamblaje del tensioactivo en micelas largas y flexibles con forma de gusano, este proceso está ilustrado en la Fig. 1.3 (Fei et al., 2017). Y al seguir aumentando la concentración se promueven los entrelazamientos físicos entre estas micelas tipo gusano (ver Fig. 1.4).

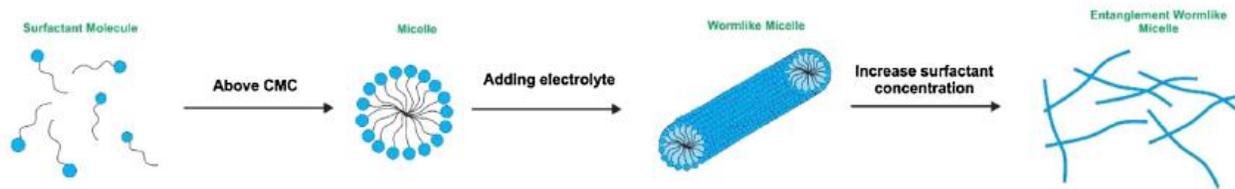


Figura 1.3. Proceso de formación de las micelas tipo gusano. Se observa que las moléculas de tensioactivo no forman micelas hasta alcanzar una concentración crítica, una vez alcanzada esta se adiciona un electrolito para generar las micelas tipo gusano. (Fei et al., 2017)

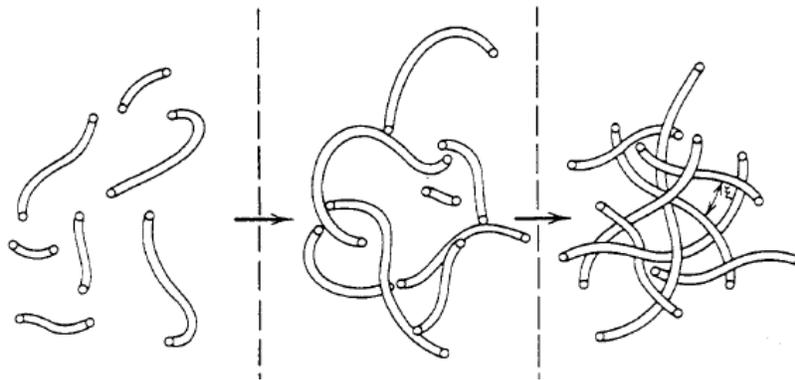


Figura 1.4. Representación esquemática del estado de la solución al aumentar la fracción de volumen de surfactante. (Cates & Candau, 1990).

Estas estructuras alargadas que se forman confieren interesantes propiedades viscoelásticas que son de suma importancia dentro de la reología. Estas características viscoelásticas se deben principalmente a la capacidad que tienen las micelas para cambiar de estructura cuando son sometidas a una deformación y reestructurarse cuando cesa dicha deformación.

Las predicciones del comportamiento de flujo de los surfactantes viscoelásticos mediante ecuaciones constitutivas han sido un problema difícil. Estos sistemas exhiben un comportamiento de tipo Maxwell en el flujo de cizalla oscilatorio de pequeña amplitud y la saturación del esfuerzo de cizallamiento en el cizallamiento simple y constante, lo



que conduce a la tixotropía y al flujo de bandas de cizalla. En el régimen viscoelástico no lineal, las soluciones micelares alargadas también exhiben características notables, como la presencia de una meseta de esfuerzo en un flujo de cizallamiento constante más allá de una velocidad de cizallamiento crítica acompañada de transitorios lentos para alcanzar el estado estable. (Herrera et al., 2010).

1.2 Objetivos

El objetivo general y los objetivos particulares de la presente investigación son mencionados a continuación:

1.2.1 Objetivo General

Proponer un nuevo modelo reológico, que sea capaz de describir los cambios estructurales físicos que experimenta un fluido estructurado al ser deformado, obteniendo soluciones analíticas de las funciones materiales en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud.

1.2.2 Objetivos particulares

- Utilizar un nuevo modelo exponencial que describa adecuadamente el comportamiento de un fluido complejo (sistema micelar CTAT) con estructura transitoria.
- Obtener soluciones analíticas de las funciones materiales del fluido en flujo cortante simple y oscilatorio de baja amplitud.
- Comparar las predicciones del nuevo modelo con el modelo BMP

1.3 Planteamiento del problema

Muchas ecuaciones constitutivas han sido empleadas con el fin de caracterizar la reología y transferencia de momento en sistemas complejos. En este punto, podemos mencionar las siguientes: (i) Phan-Thien-Tanner, (ii) Modelo de Tanner, (iii) Giesekus, (iv) De Kee, (v) White-Metzner, (vi) Oldroyd B, etc. Todas estas ecuaciones constitutivas



tratan de describir el comportamiento lineal y no lineal de estos sistemas. La mayoría de estos modelos describen los siguientes mecanismos: (i) Adelgazamiento y Engrosamiento al corte, (ii) Tixotropía, (iii) Reopexía, etc. Estos modelos tienen expresiones analíticas para flujos sencillos de Couette, Poiseuille y flujos combinados, etc. Sin embargo, la mayoría de estos modelos contiene parámetros de ajuste, es decir que no pueden obtenerse de experimentos reológicos en estado estacionario y no estacionario (Phan-Thien 1977, 1978; Pinho y Oliveira 2000; Alves et al. 2001; Cruz y Pinho 2004; Cruz et al. 2005; Oliveira 2002). Una revisión de este tipo de modelos se puede consultar en el libro de Bird 2012 (Segunda edición, Cap. 8).

Gran parte de los modelos mencionados no describen los procesos de formación y destrucción de la estructura, i.e. no interpretan el cambio de viscosidad en términos de la estructura que en la mayoría de los fluidos es de interés en la industria y en otras ramas de la ciencia. Además, contienen parámetros de ajuste y que no pueden ser obtenidos en términos de experimentos reológicos, por lo tanto, fluidos como los sistemas micelares, dispersiones de cristales líquidos, polímeros asociativos, fluidos biológicos como la sangre con hipercolesterolemia, coloides deben ser interpretados en términos de su estructura.

Por otra parte, el modelo BMP, es un modelo que cumple con las características mencionadas anteriormente y describe la viscosidad y la fluidez de los sistemas micelares en términos de parámetros estructurales (K y λ). Además, los parámetros de ajuste se pueden obtener experimentalmente, lo cual permite tener una descripción física de cada parámetro. Sin embargo, este modelo fue desarrollado para la descripción de la reología de los sistemas micelares tipo gusano y su principal desventaja es que está limitado a estos. A pesar de esto, el modelo BMP ha sido utilizado para la obtención de las funciones materiales de la sangre con hipercolesterolemia en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud (Moreno et al., 2015), pero debido a que la pendiente de la zona de ley de potencia del modelo BMP se mantiene constante se ha tenido que utilizar de forma multimodal para poder describir los cambios estructurales del sistema sangre-colesterol.

Precisamente esta es la razón de esta tesis, utilizar un nuevo modelo adecuado que prediga la dinámica no lineal y lineal de un sistema estructurado, y pueda ajustar la pendiente de la zona de ley de potencia, i.e. que describa adecuadamente la desestructuración de los fluidos complejos, sin tener limitarse a los sistemas micelares.

1.4 Hipótesis

Si la viscosidad o fluidez de un fluido complejo depende de su estructura (puntos de entrecruzamiento físicos), entonces sería posible cuantificar el cambio de dicha



estructura a través del análisis de estas funciones materiales y predecir el comportamiento del fluido a través de una ecuación que tome en cuenta estos cambios estructurales.

1.5 Distribución del material de estudio

Se realizó el estudio de la reología de un sistema micelar tipo gusano (CTAT), con un nuevo modelo reológico en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud. Mediante las condiciones de proceso, se obtuvieron expresiones para el esfuerzo cortante, función viscosidad, rapidez de deformación, primera diferencia de esfuerzos normales, viscosidad compleja, módulo complejo, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida. Además, se compararon las funciones materiales del modelo propuesto con el modelo BMP.

El material de este proyecto de investigación se ha dividido de la siguiente manera: **En el capítulo 1** se introduce al lector a las definiciones básicas y conceptos de tensoactivo CTAT, así como su comportamiento, sistema micelar y sistema de formación de micelas. **En el capítulo 2** se presentan algunos de los modelos más conocidos en la reología y los cuales dan sustento al presente trabajo, además se da una introducción al modelo BMP y la evolución de este en la literatura especializada, también se da una breve introducción sobre el flujo cortante simple y el flujo oscilatorio de baja amplitud. **En el capítulo 3**, se desarrollan las expresiones analíticas de las funciones materiales del modelo exponencial en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud. **En el capítulo 4**, se presentan el análisis de resultados, en dicho análisis, se comparan las gráficas de las funciones materiales de los modelos exponencial y BMP. Se describen las predicciones numéricas de las ecuaciones analíticas variando los diferentes mecanismos involucrados. **En el capítulo 5** se presentan las conclusiones y trabajo futuro de este proyecto de investigación. En la última sección, se presentan los apéndices. El apéndice A, contiene la deducción de la generalización de la ecuación cinética de Fredrickson, partiendo del modelo BMP, el en apéndice B, el desarrollo de la ecuación exponencial a orden cero, primero y segundo. Finalmente, este proyecto es una búsqueda constante en el entendimiento de sistemas complejos sometidos a flujo, con el fin de dilucidar el comportamiento reológico.



CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO



2.1 Ecuaciones Constitutivas

Las ecuaciones constitutivas son aquellas que relacionan el esfuerzo y la deformación y en las que pueden intervenir también otras magnitudes como la temperatura, rapidez de formación y cualquier otra propiedad mecánica relacionada con el material analizado. Existen diversas ecuaciones constitutivas que describen el comportamiento reológico de los fluidos complejos, las ecuaciones constitutivas son modelos matemáticos lineales y no lineales que describen la naturaleza reológica del fluido a través de sus propiedades materiales. Los esfuerzos en este rubro se centran en describir dos tipos de fluidos: (i) Newtonianos, y (ii) No-Newtonianos. Los últimos son de mucho interés desde el punto de vista de investigación básica, aplicada y tecnológica. Los fluidos no-newtonianos se pueden clasificar como: (a) no-newtonianos-inelásticos, (b) No newtonianos viscoelásticos lineales y (c) No newtonianos viscoelásticos no lineales.

Para una mejor comprensión de las ecuaciones aquí manejadas se recomienda al lector bibliografía básica para el entendimiento de conceptos básicos (H A Barnes, 2000; Christopher W. Macosko, 1994; Morrison, 1998) y bibliografía más avanzada si están interesados en la comprensión de los modelos constitutivos (Jeffreys, 1969; Oldroyd, 1950; White & Metzner, 1963).

La ecuación básica que describe al fluido newtoniano tiene la siguiente forma:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\mathbf{D} \quad (2.1)$$

En la Ec. (2.1), μ es una constante material del fluido newtoniano llamada viscosidad cortante, $\boldsymbol{\sigma}$ y \mathbf{D} son los tensores de esfuerzo y tensor rapidez de deformación, que es la parte simétrica del tensor gradiente de velocidad $\nabla\mathbf{V}$. La siguiente ecuación de estudio, es el llamado modelo newtoniano generalizado-inelástico (Bird et al. 1977, 2012; Fredrickson 1964) (Morrison, 1998).

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\eta(\Pi_p)\mathbf{D} \quad (2.2)$$

La Ec. (2.2) es básicamente la misma que la Ec. (2.1), sin embargo, aparece una variable conocida como función viscosidad, la cual depende del segundo invariante del tensor rapidez de deformación.

$$\eta(\Pi_{\mathbf{D}}) = \eta\left(\sqrt{2(\mathbf{D}:\mathbf{D})}\right) \quad (2.3)$$

El segundo invariante del tensor rapidez de deformación, está asociado con el tipo de flujo, i.e. flujo cortante, extensional o combinado. Es importante tener en cuenta que existen más modelos que describen a los fluidos que no se comportan acorde a la ecuación de Newton, pero como nuestro objetivo es conocer los efectos elásticos que pueden llegar a tener los fluidos complejos, la siguiente ecuación de estudio es la ecuación para un fluido viscoelástico lineal.

La ecuación constitutiva para un fluido viscoelástico lineal combina dos elementos, el viscoso y el elástico. La ecuación más simple es el modelo viscoelástico de Maxwell.

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (2.4)$$

La Ec. (2.4) es el modelo de Maxwell. La única diferencia entre el modelo de Newton y el de Maxwell, es la de incorporar un tiempo de relajación η_0/G_0 , asociado con la naturaleza elástica del material. El modelo de Maxwell también puede incorporar los cambios espaciales asociados a la no homogeneidad del tensor de esfuerzos, incluyendo la derivada material.

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{\eta_0}{G_0} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \right) \boldsymbol{\sigma} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (2.5)$$

La Ec. (2.5) ha sido propuesta para estudiar el flujo pulsátil, postulando que la velocidad, esfuerzo, y gradiente de presión son funciones periódicas en el tiempo. La Ec. (2.5) es válida solo en el régimen de bajas deformaciones. La Ec. (2.5) puede ser extendida en el régimen de viscoelasticidad no-lineal.

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{\eta_0}{G_0} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \right) \boldsymbol{\sigma} - (\nabla \mathbf{V}^T \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V}) \right\} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (2.6)$$

Finalmente, cuando se incorporan las propiedades no lineales en la función viscosidad, obtenemos los modelos viscoelásticos no lineales:

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{\eta(\Pi_{\mathbf{D}})}{G_0} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \right) \boldsymbol{\sigma} - (\nabla \mathbf{V}^T \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V}) \right\} = 2\eta(\Pi_{\mathbf{D}}) \mathbf{D} \quad (2.7)$$

La Ec. (2.7) es la más general de esta sección y se conoce en la literatura de reología como el modelo viscoelástico no lineal de White-Metzner (White & Metzner, 1963). Este modelo, es general y sus propiedades reológicas dependen de la naturaleza de la función viscosidad expresada en la Ec. (2.3). Este modelo predice las funciones materiales a flujo cortante simple como son: (i) Función viscosidad, (ii) Primer coeficiente de esfuerzos normales y (iii) Segundo coeficiente de esfuerzos normales.

2.2 Ecuación de continuidad y transporte

La ecuación de continuidad y de transporte son de las ecuaciones básicas en la mecánica de fluidos newtonianos y no newtonianos, y son punto de partida en el modelado matemático de diferentes problemas afines a la ingeniería química, física, matemáticas aplicadas, etc. La ecuación de continuidad se basa en el principio de conservación de materia sin generación. La ecuación básica es la siguiente (Bird et al. 1977, 2012; Fredrickson 1964)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (2.8)$$

En la Ec. (2.8) $\mathbf{J} = \rho \mathbf{V}$, es el flux de momento, ρ es la densidad del fluido y \mathbf{V} es la velocidad macroscópica del sistema, es decir, la del bulto. Esta ecuación físicamente implica que, en el elemento de control la densidad (masa entre volumen), aumenta o decrece con el tiempo, por efecto de la fuente o del sumidero a través de la divergencia. En el caso de un fluido incompresible, es decir que la densidad no depende de la posición ni del tiempo de proceso por lo que la Ec. (2.8) toma la forma (Bird et al. 1977, 2012; Fredrickson 1964):

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (2.9)$$

Matemáticamente la Ec. (2.9) es solenoidal y físicamente significa que la masa que entra y sale del sistema es la misma. La ecuación de momento tiene la forma (Bird et al. 1977, 2012; Fredrickson 1964):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{V} + \nabla \cdot [\rho \mathbf{V} \otimes \mathbf{V}] = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} \quad (2.10)$$

En la Ec. (2.9) \mathbf{T} es el tensor total de esfuerzos, el cual matemáticamente se expresa como:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma} \quad (2.11)$$

En la Ec. (2.10) ρ es la densidad del líquido, \mathbf{V} es el vector de velocidad, \otimes es el producto diádico del tensor de esfuerzos, \mathbf{I} es el tensor unidad, p es el gradiente de presión, $\boldsymbol{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos viscoso, y \mathbf{g} es el vector aceleración de la gravedad, que en el campo terrestre es constante. Si el fluido que describe la relación del tensor de esfuerzos con la rapidez de deformación es lineal, las Ec. (2.10) y (2.11) se combinan y se llega a la ecuación de Navier-Stokes para los fluidos newtonianos (Bird et al. 1977, 2012; Fredrickson 1964):

$$\rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} = -\nabla p + \nabla^2 \mathbf{V} + \rho \mathbf{g} \quad (2.12)$$

En la Ec. (2.12) se utilizó la hipótesis de fluido incompresible dada por la Ec. (2.9). Las Ecs. (2.8) y (2.12) pueden ser deducidas mediante balances integrales y se presentan en la mayoría de los libros, mencionados en la bibliografía. En la siguiente sección, nos centramos en el modelo BMP más simple, el cual es punto de partida del presente trabajo de licenciatura.

2.3 Modelo Bautista-Manero-Puig (BMP)

Debido a la naturaleza compleja de algunos fluidos, un modelo constitutivo no puede reproducir la dinámica de flujo y los procesos de formación y destrucción de la microestructura debido al flujo. En estos casos, usualmente se considera que las propiedades reológicas dependen de un parámetro estructural (que considera enredos moleculares, redes de uniones, entre otros). Dichas propiedades cambian con la rapidez de deformación, como la viscosidad que depende del nivel de la estructura del fluido. Cuando la estructura se rompe debido al flujo, la viscosidad decrece. Se ha encontrado que la no linealidad y el comportamiento de las funciones reológicas es causado por la estructura interna de la materia, el cual puede ser descrito por un conjunto de dos ecuaciones. Una de ellas es la ecuación constitutiva, que permite obtener el esfuerzo $\boldsymbol{\sigma}$ como función del tensor rapidez de deformación \mathbf{D} para cada posible estado de la estructura en determinada posición. La otra es una ecuación cinética que describe la tasa de cambio de estructura con la cinética instantánea, por ejemplo, la rapidez de deformación.

Dado que la ruptura de la estructura llega a ser un sistema dependiente, no es posible obtener una única ecuación que describa estos procesos. Varios modelos han sido

propuestos para asignar diferentes formas a la ecuación constitutiva básica y a la ecuación cinética para el parámetro estructural. Usualmente, dicho parámetro es relacionado con una propiedad reológica medible. La viscosidad aparente ha sido usada como una medida de la estructura. Esto es equivalente a suponer que la viscosidad es proporcional al número instantáneo de puntos estructurales, enlaces o entrecruzamientos físicos al tiempo t . De esta manera, la rapidez de cambio de estos depende del número de puntos iniciales y del trabajo hecho sobre el sistema. Para tomar en cuenta la naturaleza viscoelástica del material, Bautista et al. (1999) propusieron la ecuación constitutiva Bautista-Manero Puig (BMP). En este modelo se describe el estado reológico de un fluido con estructura transitoria (por estructura transitoria se entiende que la viscosidad del fluido es proporcional al número de puntos o entrecruzamientos físicos al tiempo t). El modelo BMP se describe a continuación (Bautista, De Santos, Puig, & Manero, 1999):

$$\boldsymbol{\sigma} + \delta (\mathbf{x}, t) \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (2.13)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + k(\varphi_\infty - \varphi) \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \quad (2.14)$$

La Ec.(2.13) es la ecuación de Maxwell convectiva superior, la ecuación (2.14) es una ecuación cinética propuesta por Fredrickson (1970) (Fredrickson, 1970) que describe los cambios estructurales del fluido complejo al ser deformado. Aquí $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}$ es conocido como la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos, matemáticamente está definido de la siguiente manera:

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \left\{ \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \boldsymbol{\sigma} - \left[\nabla \mathbf{V}^T \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{V} \right] \right\} \quad (2.15)$$

\mathbf{D} es el tensor rapidez de deformación definido como:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T) \quad (2.16)$$

En donde $\nabla \mathbf{V}$ es el tensor gradiente de velocidad y $\nabla \mathbf{V}^T$ es la transpuesta del tensor gradiente de velocidad. δ es un tiempo de relajación dependiente la estructura (Bautista et al., 1999) definido como

$$\delta = \frac{1}{G_0 \varphi} \quad (2.17)$$

Este modelo tiene 5 parámetros (Bautista et al., 1999; Moreno et al., 2015) que se pueden obtener de manera experimental y tienen una interpretación física. Estos parámetros son: φ_0 , φ_∞ , λ , k y $\delta [= (G_0\varphi)^{-1}]$, en donde φ_0 y φ_∞ son las fluidez a baja y alta velocidad de corte, respectivamente, λ es el tiempo de relajación estructural al cesar el flujo constante, es decir, un tiempo de construcción estructural y k es un parámetro que está relacionado con un valor de esfuerzo crítico, por debajo del cual el material exhibe fluencia primaria, además k puede interpretarse como una constante cinética para descomponer la estructura, y $\delta [= (G_0\varphi)^{-1}]$, es un tiempo de relajación dependiente de la estructura y G_0 es el módulo elástico.

La Ec. (2.14) es la ecuación de tipo cinético que describe la evolución de la fluidez (estructura) debido a los cambios temporales de su estructura (Fredrickson, 1970). Su evolución, se debe principalmente a dos mecanismos principales. El primero de ellos, asociado a los procesos de relajación del material:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi_0 - \varphi}{\lambda} \quad (2.18)$$

Esta ecuación describe los procesos de relajación en la estructura, y es dominado por un tiempo λ de restructuración del material (Fredrickson, 1970). Al resolver esta ecuación diferencial, con la condición inicial de que el tiempo t es conocida la fluidez, se tiene lo siguiente:

$$\varphi(t) = \varphi_0 + (\varphi(0) - \varphi_0) C_1 \text{Exp} \left[-\frac{1}{\lambda} t \right] \quad (2.19)$$

Esta ecuación representa una relajación de tipo exponencial con un tiempo de relajación asociado a la estructura del material. La segunda de ellas es un tipo de ecuación diferencial de relajación, pero esta depende de un tiempo asociado a la destrucción del material por un agente externo inducido por el flujo. En esta ecuación, el tiempo de destrucción λ_D se puede describir como función del trabajo irreversible (Fredrickson, 1970):

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi_\infty - \varphi}{\lambda_D} = K(\varphi_\infty - \varphi) \sigma : \mathbf{D} \quad (2.20)$$

Este modelo, describe los procesos asociados al trabajo irreversible para destruir la estructura debido al flujo y es proporcional al trabajo irreversible que hace un agente externo al sistema en altos cortes. Para ejemplificar el mecanismo, se considera que un

material posee una estructura inicial y que, al ser sometida a una deformación, los entrecruzamientos se deshacen por efecto de los esfuerzos internos en el material, por lo que la estructura se modifica y los elementos del fluido se orientan bajo flujo, por consiguiente, el sistema pasa de un estado de estructura S_1 y a otro S_2 y puede ser visualizado como una cinética física de puntos estructurales de primer orden de acuerdo con la reacción:



Por esta razón, a las ecuaciones que describen este tipo de procesos, se les conoce como de tipo cinético. Entiéndase que en fisicoquímica se estudia los procesos cinéticos, observando la evolución de la concentración en función del tiempo. Aquí los efectos cinéticos se deben a que, en un elemento de control, se describe la rapidez con la que los puntos estructurales en el sistema desaparecen, debido a que, al ser sometido a una deformación, las fuerzas internas debidas al flujo favorecen que la estructura se oriente en dirección de este.

El modelo BMP puede ser rescrito en términos de la fluidez, de la siguiente manera:

$$\sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (2.22)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + K (\varphi_\infty - \varphi) \sigma : \mathbf{D} \quad (2.23)$$

Las Ec. (2.22) y (2.23) son las más utilizadas cuando se describe el modelo BMP en la literatura especializada en reología y son punto de partida de este trabajo de licenciatura (Bautista et al. 1999).

2.4 Modelo BMP generalizado

El modelo BMP generalizado se plantea a continuación (Manero, Bautista, Soltero, & Puig, 2002):

$$\sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\varphi} \left(\mathbf{D} + \lambda_J \overset{\nabla}{\mathbf{D}} \right) \quad (2.24)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + K(\varphi_\infty - \varphi) \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \quad (2.25)$$

En la Ec. (2.24), $\lambda_J = [\eta_s / (\eta_s + \eta_p)] \lambda_0$ es el tiempo de retardo de Jeffreys el cual, depende del tiempo de relajación de Maxwell (Bajas deformaciones) y de la contribución del solvente y del polímero (Manero et al., 2002). Este modelo fue probado bajo diferentes tipos de flujo llamados: (i) Flujo cortante, (ii) Flujo extensional uniaxial, (iii) Flujo oscilatorio de baja amplitud y (iv) Regla heurística de Cox-Merz, la cual es una comparación entre la viscosidad compleja y la cortante. En el régimen de viscoelasticidad lineal, el modelo reduce al de Oldroyd-B (Oldroyd, 1950)

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{\varphi_0 G_0} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2}{\varphi_0} \left(\mathbf{D} + \lambda_J \overset{\nabla}{\mathbf{D}} \right) \quad (2.26)$$

Y despreciando los efectos no lineales, se transforma en el de Jeffreys

$$\left(1 + \frac{1}{\varphi_0 G_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) \boldsymbol{\sigma} = \frac{2}{\varphi_0} \left(1 + \lambda_J \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{D} \quad (2.27)$$

En estado estacionario, el modelo no lineal se reduce a la siguiente expresión no lineal para el esfuerzo:

$$\left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right) \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{\varphi_0 G_0} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2}{\varphi_0} \left(\mathbf{D} + \lambda_J \overset{\nabla}{\mathbf{D}} \right) \quad (2.28)$$

La derivada de la fluidez con respecto al tiempo de la Ec. (2.25) es cero, por lo que la ecuación cinética (Ec. 2.25), toma la forma:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1 + (\varphi_\infty / \varphi_0) K \lambda \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}}{1 + K \lambda \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}} = \frac{1 + (\varphi_\infty / \varphi_0) \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}}{1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}} \quad (2.29)$$

Al combinar las Ecs. (2.29) y (2.28), se tiene la siguiente ecuación diferencial no lineal

$$\left(\frac{1 + (\varphi_\infty / \varphi_0) \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}}{1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}} \right) \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{\varphi_0 G_0} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2}{\varphi_0} \left(\mathbf{D} + \lambda_J \overset{\nabla}{\mathbf{D}} \right) \quad (2.30)$$

Las derivadas temporales de la Ec. (2.30) son cero.

2.5 Modelo BMP vs. Otras ecuaciones constitutivas

Uno de los modelos cinéticos más exitosos en la última década es el modelo de BMP (Bautista Manero Puig) (Bautista et al. 1999, 2000, 2002a-c, 2003, 2006, 2007, 2009), el cual ha sido utilizado en la descripción de fluidos complejos que se encuentran bajo flujo como son los sistemas micelares tipo gusano (Herrera-Valencia et al. 2009, 2010, Macías et al. 2003; Turcio et al. 2013), dispersiones de cristales líquidos (Bautista et al. 1999, 2000, 2000a-c), sistemas micelares catiónicos (Bautista et al. 2003; Soltero et al. 1999), polímeros asociativos (Bautista et al. 2006; Mendoza-Fuentes et al. 2009), polímeros tipo micelas (Bautista et al. 2009), nanocompuestos poliméricos (Calderas et al. 2009) y fluidos bio-reológicos (Herrera-Valencia et al. 2017).

La ventaja del modelo BMP con respecto a los otros modelos reológicos no lineales: (i) PTT (Phan-Thien y Tanner 1977; Alves et al. 2001; Cruz et al. 2005; Pinho y Whitelaw 1990, Pinho y Oliveira 2000, Pinho y Coelho 2006), (ii) Giesekus (1966, 1982, 1984, 1985; Bird et al. 2002), (iii) Tanner (Bird et al. 1977), (iv) Oldroyd B (Bird et al. 1977; 2002), (v) Acierno (Acierno et al. 1976), (vi) Boek (Boek et al. 2008, 2009; Anderson et al. 2006, 2007), (vii) CVM (Cook et al. 2010), (viii) Marrucci (Jongschaap 1981), (ix) Mewis (Mewis et al. 2004), En corte el modelo BMP (Bautista et al. 1999; Manero et al. 2002) predice los siguientes mecanismos:

- a) Adelgazamiento y engrosamiento al corte (Bautista et al. 1999)
- b) Tixotropía y Reopexía (Bautista et al. 1999; Herrera-Valencia et al. 2009, 2010, 2017).
- c) Esfuerzo de cedencia (Herrera-Valencia et al. 2017)
- d) Primera diferencia de esfuerzos normales (Bautista et al. 1999; Manero et al. 2002)
- e) Flujo bandedo (Bautista et al. 2002a-c)

Otra de las ventajas de este modelo, es que todas las propiedades materiales $\{\eta_0, \eta_\infty, K, \lambda, G_0\}$ pueden ser calculadas mediante experimentos reológicos en estado estacionario y no estacionario y poseen interpretación física (Calderas et al. 2009; Macias et al. 2003, Soltero et al. 1999). $\{\eta_0, \eta_\infty\}$ son las viscosidades a bajo y alto corte, G_0 es el módulo elástico (recuperación del material), K es una constante cinética y λ es un tiempo de restructuración del sistema después de un periodo de deformación.

2.6 Funciones materiales del modelo BMP

El modelo BMP en su forma más simple, contiene 5 propiedades materiales las cuales, pueden ser calculadas mediante experimentos en estado estacionario y no estacionario. El resumen de las pruebas y su caracterización, se presentan a continuación en la Tabla 1:

Tabla 2.1. Propiedades materiales del modelo BMP y las pruebas reológicas con las que se obtienen. (Bautista et al., 1999)

Propiedad Material	Prueba de Flujo	Prueba de Flujo	Sistema geométrico utilizado
Constante cinética [Pa ⁻¹]	K	Relajación de esfuerzos	Cilindros concéntricos
Tiempo de restructuración [s]	λ	Relajación de esfuerzos	Cilindros concéntricos
Fluidez a corte bajo [Pa ⁻¹ s ⁻¹]	φ_0	Flujo en estado estacionario y homogéneo	Cono y Plato
Fluidez a corte alto [Pa ⁻¹ s ⁻¹]	φ_∞	Flujo en estado estacionario y homogéneo	Cono y Plato
Módulo elástico [Pa]	G ₀	Flujo oscilatorio de baja amplitud	Platos concéntricos

Es claro que, en esta tesis, no se hicieron pruebas reométricas para calcular los parámetros materiales, pero es importante explicar las pruebas de las que fueron obtenidos. En la prueba de flujo en estado estacionario y homogéneo, la muestra es colocada en el sistema y destruida por efecto del corte. En la prueba de flujo oscilatorio de baja amplitud, se prueba la respuesta mecánica del material en el sistema, i.e., que tan viscosa y elástica es esta. En el experimento de relajación instantánea, se observa la recuperación del material cuando es sometida a un esfuerzo constante y este se interrumpe.

En la Tabla 2.2, se presentan los valores numéricos de un polímero asociativo HASE el cual es utilizado como precursor reológico en las pinturas comerciales (Caram et al. 2006) calculados con las pruebas reométricas explicadas anteriormente, para los diferentes mecanismos estudiados por el BMP.

Tabla 2.2. Valores de los parámetros materiales del polímero asociativo HASE (Caram et al. 2005).

BMP Ecuación reológica	Constante cinética	Tiempo de reestructuración	Módulo elástico	Fluidez a baja corte	Fluidez a alto corte
Propiedades del Material	$k \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	λ [s]	G_0 [Pa]	$\varphi_0 = 1/\eta_0$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹]	$\varphi_\infty = 1/\eta_\infty$ [Pa ⁻¹ s ⁻¹]
Engrozamiento al corte	39	0.14	185	0.0053	0.0002,0.002
Adelgazamiento al corte	39	0.14	185	0.0053	0.20, 1
Newtoniano	39	0.14	185	0.0053	0.0053
Esfuerzo de cedencia	39	0.14	185	0, 0.001, 0.001, 0.0053, 1, 10.5	10.5
Tixotropía	39	0.14, 0.10, 0.01, 0.001	185	0.0053	1
Concentración de HASE (*) (wt. %)					
250	250	0.12	41.5	0.0275	19.8
30.3	30.3	0.33	176.0	0.0061	15.0
5%	10.5	0.38	138.0	0.0050	12.6
10%	4.2	0.42	620.0	0.0042	12.0
15%					
20%					

2.7 Flujo cortante simple de un fluido

Existen dos tipos básicos de flujo con movimiento relativo de partículas adyacentes de líquido; se les llama flujo cortante y flujos extensionales, los cuales están representados en la Fig. 2.1. En el flujo cortante, los elementos de un líquido fluyen uno sobre otro, mientras que, en un flujo extensional, los elementos adyacentes fluyen uno hacia el otro o alejados entre sí (H A Barnes, 2000).

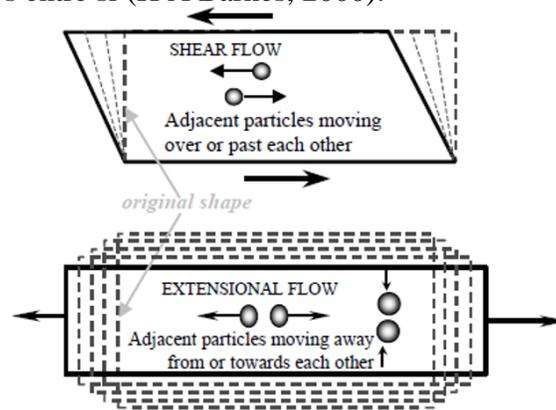


Figura 2. 1. Esquemización de los dos principales flujos estudiados en reología: dibujo superior: representación del flujo cortante; dibujo inferior: Representación del flujo extensional. (H A Barnes, 2000).

El flujo cortante es el tipo más común de flujo discutido en la reología. La Fig. 2.2 muestra un esquema bidimensional del perfil de velocidad en un flujo de corte simple. En este flujo, las capas de fluido se deslizan unas sobre otras y no se mezclan.

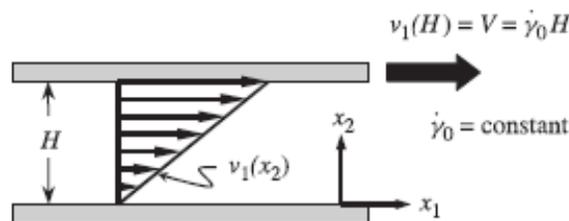


Figura 2. 2. Representación esquemática del flujo cortante simple entre dos placas paralelas separadas por una distancia. La placa superior se pone en movimiento a una velocidad constante, mientras que la placa inferior se queda fija. La transferencia de momento ocurre en dirección perpendicular al del flujo. (Morrison, 1998).

Como se muestra en la Fig. 2.2, se puede producir un flujo cortante simple al contener el fluido entre dos placas paralelas y luego haciendo que una placa se mueva a una velocidad constante en alguna dirección invariable. Este ejemplo también se conoce

como de flujo por arrastre. Para muchos reómetros prácticos, este flujo solo se logra aproximadamente en el límite de espacios estrechos, ángulos pequeños y flujos relativamente lentos (Morrison, 1998).

El flujo de corte se puede producir de muchas maneras, y es una práctica estándar llamar la dirección del flujo como la dirección 1, mientras que la dirección 2 se reserva para la dirección en la que cambia la velocidad (la dirección del gradiente), y la dirección 3 se denomina dirección neutral, ya que el flujo no ocurre en esta dirección ni cambia en esta dirección (Morrison, 1998).

En el caso más simple, la velocidad de cada capa aumenta linealmente con respecto a su vecina de abajo. El gradiente de la velocidad en la dirección en ángulo recto con el flujo se llama la velocidad de cizallamiento (a veces llamado el gradiente de velocidad o velocidad de deformación), y la fuerza por unidad de área que produce al flujo que se llama esfuerzo cortante. En nuestro ejemplo simple, la velocidad de deformación es v/h y se describe por el símbolo $\dot{\gamma}$ (pronunciado ‘gamma punto’), mientras que el esfuerzo cortante esta dado por F/A y se le da el símbolo σ (sigma) (H A Barnes, 2000).

2.8 Flujo oscilatorio de baja amplitud

El flujo cortante oscilatorio de baja amplitud (SAOS por sus siglas en inglés) se usa ampliamente para caracterizar fluidos complejos por químicos, ingenieros químicos y científicos de materiales. Esta prueba consiste en aplicar una deformación o esfuerzo oscilatorio y medir el ángulo de desfase entre la señal de entrada y salida. En la Fig. 2.3 se representa de manera sencilla este procedimiento.

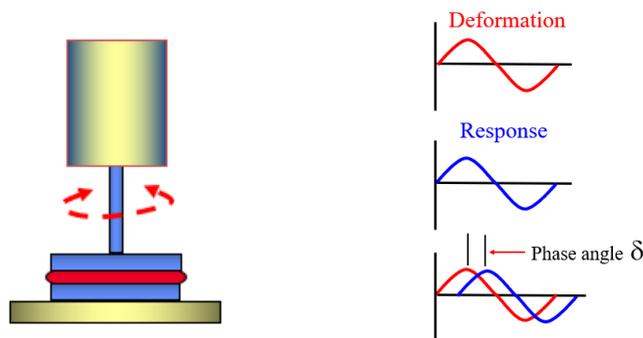


Figura 2. 3. Esquematización de una prueba oscilatoria en platos paralelos. En esta prueba se manda una señal de entrada (deformación o esfuerzo) y se obtiene una señal de salida (deformación o esfuerzo), y se mide el ángulo de desfase entre ambas señales para caracterizar al fluido. (Obtenido de <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>)

En la figura anterior se esquematiza una prueba oscilatoria en donde se imprime una señal de entrada y se obtiene una de salida. En la Fig. 2.4 se puede observar un ángulo de desfase, el cual permite caracterizar al material estudiado, dependiendo de la magnitud de este ángulo.

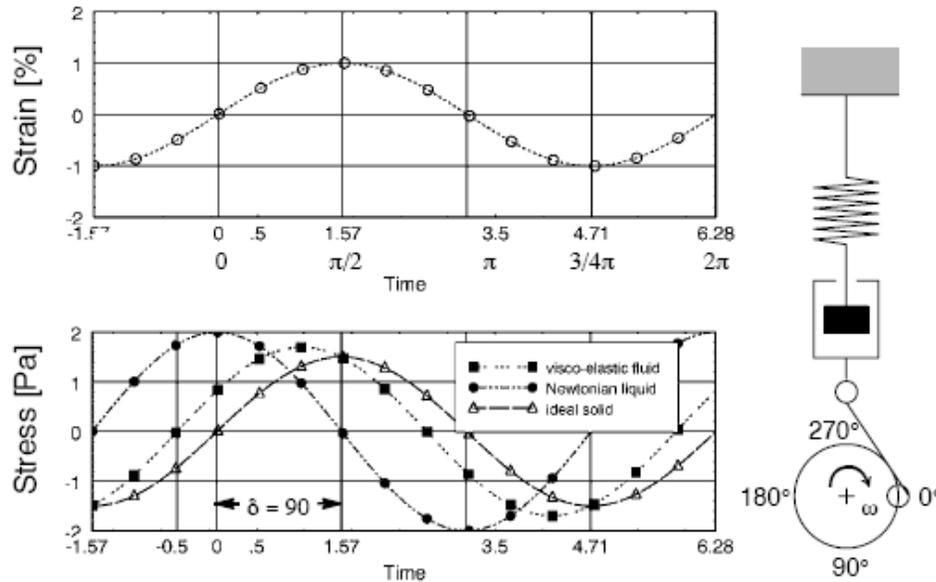


Figura 2. 4. Representación mecánica del modelo de Maxwell: En este ejemplo se impone una rapidez de deformación y se obtiene una respuesta (esfuerzo), dependiendo de la naturaleza del material se producirá un ángulo de desfase entre la señal de entrada y la señal de salida, lo que permite caracterizarlo como líquido newtoniano, sólido ideal o viscoelástico.

El ángulo de desfase se encuentra en un rango de 0 a 90° (0 a $\pi/2$). Cuando δ es cero hablamos de un material puramente elástico, mientras que un δ de $\pi/2$ nos indica un material puramente viscoso. Sin embargo, lo interesante ocurre cuando el ángulo de desfase tiene un valor entre cero y $\pi/2$. A los fluidos con un δ intermedio entre estos dos límites se les conoce como fluidos viscoelásticos, y como su nombre lo indica tienen un comportamiento elástico y viscoso.

El estudio de los fluidos viscoelásticos es muy complejo, ya que además de determinar el ángulo de desfase, también es necesario conocer la magnitud de cada comportamiento, es decir, que tan viscoso y que tan elástico es el material, y sobre todo saber a qué frecuencia domina cada comportamiento. Para lograr esto, los reólogos han realizado desarrollos matemáticos que les permiten saber la magnitud de cada comportamiento en función de la frecuencia.



Dado que la deformación es oscilatoria se puede aproximar a una función sinusoidal:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.31)$$

En donde γ_0 es la amplitud, ω es la frecuencia y δ es el ángulo de desfase.

Para conocer el esfuerzo necesario para deformar al fluido es necesario tomar en cuenta la parte elástica y viscosa del material, es decir:

$$\sigma = \sigma_{\text{elast}} + \sigma_{\text{visc}} \quad (2.32)$$

Lo cual podemos expresar de la siguiente forma

$$\sigma = G\gamma + i\omega\eta\gamma \quad (2.33)$$

Al factorizar γ se obtiene

$$\sigma = (G + i\omega\eta)\gamma \quad (2.34)$$

Donde $(G + i\omega\eta)$ se engloba en una nueva variable conocida como módulo complejo G^*

Escribiendo nuevamente el esfuerzo en términos del módulo complejo y la deformación oscilatoria se obtiene

$$\sigma = G^* \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.35)$$

Al desarrollar la función seno de dos ángulos se obtiene

$$\sigma = G^* \gamma_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad (2.36)$$

$$\sigma = (G^* \cos(\delta)) \gamma_0 \sin(\omega t) + (G^* \sin(\delta)) \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.37)$$

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.38)$$

De esta forma se puede separar y analizar los comportamientos viscoso y elástico de los fluidos.

A esta combinación en serie de los elementos viscoso y elástico, se le conoce como el modelo de Maxwell y los módulos obtenidos también se pueden expresar de la siguiente forma

$$G' = \frac{G_0(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.39)$$

$$G'' = \frac{G_0(\omega\tau)}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.40)$$

Al graficar G' y G'' en función de la frecuencia obtenemos una gráfica como la mostrada en la Fig. 2.5.

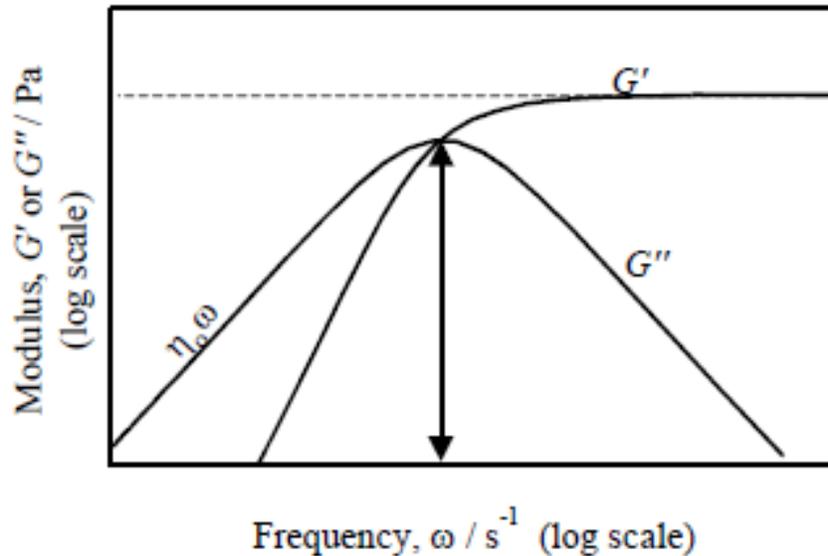


Figura 2. 5. Comportamiento típico de los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia con el modelo de Maxwell (H A Barnes, 2000).

Al analizar la gráfica se puede observar que, a frecuencias muy bajas, G'' es mucho más grande que G' , y por lo tanto predomina el comportamiento de tipo líquido. Sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia de prueba, G' asume el control y prevalece un comportamiento sólido. El determinante de qué tipo de comportamiento es más significativo es el valor de la frecuencia de prueba ω en relación con el tiempo de relajación τ (H A Barnes, 2000).



Propuesta de un modelo reológico exponencial y sus predicciones en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud.



Una de las desventajas que tiene el modelo de Maxwell es que no describe adecuadamente el comportamiento real de los fluidos, por lo que es necesario contar con un modelo reológico que sea capaz de describir los diferentes tipos de comportamiento tanto en flujo cortante simple y flujo cortante oscilatorio de baja amplitud. Esta es la razón principal de este trabajo, proponer un modelo reológico que tenga las cualidades necesarias para poder describir los diferentes tipos de flujo, además de que también describa los cambios estructurales que tiene el sistema al ser deformado por el flujo. Dicho modelo tiene que tener un carácter tensorial, para ser capaz de cumplir con estos requisitos.



CAPÍTULO 3: DESARROLLO DEL MODELO EXPONENCIAL EN FLUJO CORTANTE SIMPLE Y FLUJO OSCILATORIO DE BAJA AMPLITUD.

El modelo reológico exponencial, es un modelo que generaliza el modelo BMP, como se sabe este modelo consiste en dos ecuaciones dinámicamente acopladas que describen el nivel de estructuración o desestructuración que sufre un fluido complejo al ser sometido a deformación. Las dos ecuaciones son: la ecuación de Maxwell convectiva superior y la ecuación cinética de Fredrickson. El modelo exponencial se centra en la generalización de esta última ecuación y como se puede ver en el apéndice B esta generalización de la ecuación cinética puede ser expandida en una serie de Taylor a orden cero, orden uno y segundo orden. Para el caso del orden cero el modelo exponencial se reduce a únicamente a la ecuación de Maxwell convectiva superior, para el orden uno obtenemos el modelo BMP normal y el caso de expandir la ecuación cinética a segundo orden se obtiene una expresión cúbica para el esfuerzo, similar a la ecuación de Van der Waals para el volumen. Además de generalizar la ecuación cinética, el modelo exponencial considera que el esfuerzo tiene dos aportaciones, una por la estructura del material y otra por el solvente, lo cual tiene implicaciones importantes en las predicciones de las funciones materiales.

3.1 Consideraciones Físicas

Para obtener las funciones materiales que describan el comportamiento reológico en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud de un fluido estructurado, se harán consideraciones que permitan la simplificación del modelo exponencial. Estas consideraciones son las siguientes para cada tipo de flujo. En las Fig. 3.1 y 3.2 se esquematiza el flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud entre dos placas paralelas, respectivamente.

Simplificaciones para flujo cortante simple

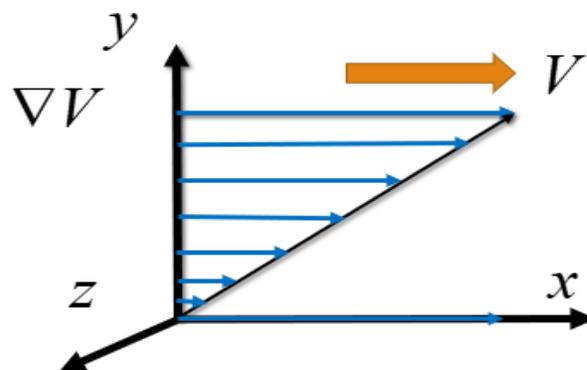


Figura 3.1. Representación del flujo cortante simple entre dos placas paralelas, el fluido se desplaza en la dirección del eje x y el momento se transfiere en el eje y . (Elaboración propia).

- 1) Estado estacionario: El fenómeno está completamente desarrollado, es decir, las variables dinámicas no dependen del tiempo.
- 2) Flujo Homogéneo: Las variables dinámicas del sistema no dependen de la posición.
- 3) Proceso isotérmico: El fenómeno se lleva a cabo a temperatura constante, es decir, la viscosidad no se ve afectada por la temperatura.
- 4) Fluido incompresible: Es decir, la densidad no depende de la posición, ni del tiempo de proceso. Dicho de otra forma $\nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0$.
- 5) Fluido viscoelástico: El fluido que se considera tiene características viscosas y elásticas.
- 6) Flujo unidireccional: El flujo va en dirección del eje x y la transferencia de momento va en la dirección del eje y .
- 7) Altas rapidez de deformación: Se considerarán medias y altas rapidez de deformación donde se manifiestan los términos viscoelásticos no lineales.

Simplificaciones para flujo cortante oscilatorio de baja amplitud

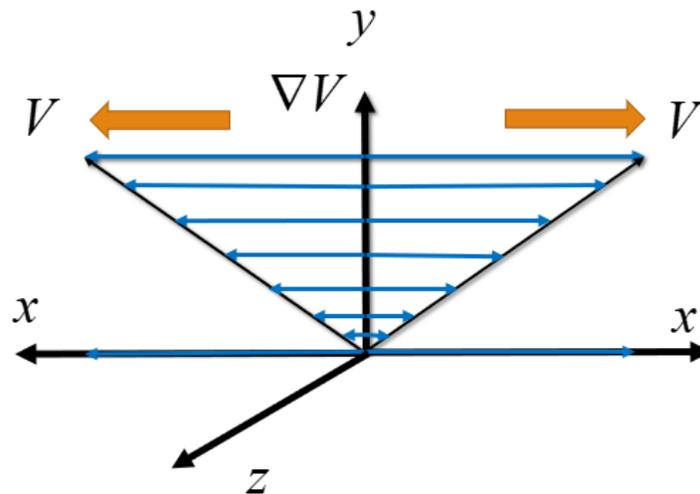


Figura 3.2. Representación del flujo cortante oscilatorio de baja amplitud entre dos placas paralelas, el fluido oscila en la dirección del eje x y el momento se transfiere en el eje y . (Elaboración propia).

- 1) Estado no estacionario: Las variables dinámicas dependerán del tiempo, como el esfuerzo.
- 2) Flujo homogéneo: Las variables dinámicas del sistema no dependen de la posición.
- 3) Bajas rapidez de deformaciones: Los términos no lineales de la ecuación de Maxwell convectiva superior se despreciarán.
- 4) Proceso isotérmico: El Fenómeno se lleva a cabo a temperatura constante, es decir, la viscosidad no se ve afectada por la temperatura.

- 5) Fluido incompresible: Es decir, la densidad no depende de la posición, ni del tiempo de proceso. Dicho de otra forma $\nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0$.
- 6) Fluido Viscoelástico: El fluido que se considera tiene características viscosas y elásticas.
- 7) Flujo unidireccional: El fluido se desplaza en dirección x y la transferencia de momento se da en el eje y .

Como se verá más adelante estas consideraciones nos permitirán simplificar el modelo reológico exponencial, dando como resultados expresiones analíticas para las funciones materiales de cada tipo de flujo.

3.2 Tensores cinemáticos

En esta sección definiremos los tensores que se utilizaran a lo largo de este trabajo y la simplificación de estos al tomar en cuenta las consideraciones físicas hechas en la sección anterior.

3.2.1 Tensor Gradiente de velocidad

El tensor gradiente de velocidad en coordenadas cartesianas esta dado por la siguiente expresión:

$$\nabla \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \frac{\partial V_x}{\partial x} & \frac{\partial V_y}{\partial x} & \frac{\partial V_z}{\partial x} \\ \frac{\partial V_x}{\partial y} & \frac{\partial V_y}{\partial y} & \frac{\partial V_z}{\partial y} \\ \frac{\partial V_x}{\partial z} & \frac{\partial V_y}{\partial z} & \frac{\partial V_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Al tomar la consideración física 6 hecha para el flujo cortante simple se reduce a

$$\nabla \mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial V_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Por lo tanto, la transpuesta del tensor gradiente de velocidad es

$$\nabla \mathbf{V}^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial V_x}{\partial x} & \frac{\partial V_y}{\partial x} & \frac{\partial V_z}{\partial x} \\ \frac{\partial V_x}{\partial y} & \frac{\partial V_y}{\partial y} & \frac{\partial V_z}{\partial y} \\ \frac{\partial V_x}{\partial z} & \frac{\partial V_y}{\partial z} & \frac{\partial V_z}{\partial z} \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial V_x}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

3.2.2 Tensor Rapidez de deformación

Este tensor está definido de la siguiente forma

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T) \quad (3.4)$$

Al sustituir el tensor gradiente de velocidad y su transpuesta en la expresión anterior, se obtiene

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left(\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial V_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial V_x}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial V_x}{\partial y} & 0 \\ \frac{\partial V_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

3.2.3 Tensor de Esfuerzos

El tensor de esfuerzos para un flujo cortante simple de un fluido viscoelástico tiene la siguiente forma

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

3.3 El modelo exponencial en flujo cortante simple

En esta sección se presenta la reducción del modelo exponencial al modelo BMP normal considerando la aportación del solvente (el desarrollo completo de la generalización de la ecuación cinética se presenta en el Apéndice A), expandiendo la ecuación cinética generalizada a primer orden. El modelo exponencial al igual que el modelo BMP consta de dos ecuaciones dinámicamente acopladas. Esta nueva ecuación constitutiva contiene un término de evolución para explicar la modificación de la estructura (Fredrickson 1970; Bautista et al. 1999).

Este nuevo modelo está escrito en términos de un parámetro estructural $\zeta(\Pi_D)$ que depende del espacio y el tiempo, delimitado por dos viscosidades características: la viscosidad de rapidez de deformación baja η_0 y la viscosidad de la rapidez de deformación alta η_∞ , en la Fig. 3.3b se esquematizan estas dos viscosidades en función de la estructura del material. Esta ecuación está acoplada a una ecuación reológica no lineal bien establecida de estado, la ecuación de Maxwell convectiva superior.

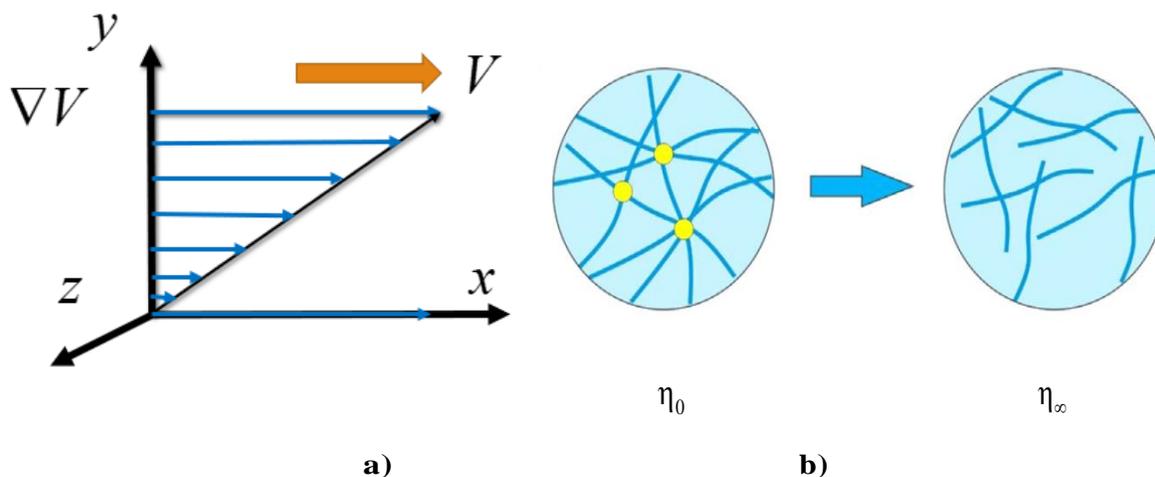


Figura 3.3. a) Representación del flujo cortante simple entre dos placas paralelas, el fluido se desplaza en la dirección del eje x y el momento se transfiere en el eje y . (Elaboración propia). b) Representación del cambio de estructura que sufre el fluido al ser sometido a corte. (Fei et al., 2017).

Una diferencia entre el modelo BMP y el modelo exponencial es que el modelo exponencial no solo considera la parte estructurada del fluido, sino también la parte del solvente, considerando que el esfuerzo total que se aplica al fluido estructurado está dado por el esfuerzo de la parte compleja y el esfuerzo del solvente, esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_C + \boldsymbol{\sigma}_S \quad (3.7)$$

En donde $\boldsymbol{\sigma}_C$ es el esfuerzo de la parte estructurada o compleja del fluido y $\boldsymbol{\sigma}_S$ es el esfuerzo en la parte del solvente que se considera un fluido newtoniano. El esfuerzo en la parte compleja del fluido se puede encontrar a partir del modelo exponencial y para el solvente a partir del modelo de Newton, Ecs. (3.8 y 3.9) respectivamente.

$$\frac{\zeta(\mathbf{\Pi}_D)}{\varphi_\infty} \boldsymbol{\sigma}_C + \frac{1}{G_0 \varphi_\infty} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_C = \frac{2}{\varphi_\infty} \mathbf{D} \quad (3.8)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_S = \frac{2}{\varphi_S} \mathbf{D} \quad (3.9)$$

En donde $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_C$ es la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos y está definida como

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_C = \left\{ \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_C}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \boldsymbol{\sigma}_C - \left[\nabla \mathbf{V}^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_C + \boldsymbol{\sigma}_C \cdot \nabla \mathbf{V} \right] \right\} \quad (3.10)$$

Y la función de estructura, que es la generalización de la ecuación cinética está definida de la siguiente manera

$$\frac{\zeta(\mathbf{\Pi}_D)}{\varphi_\infty} = \frac{\exp \left[f_D (\varphi_r - 1) \right]}{\left(1 + f_r \frac{\mathbf{D}}{\text{Dt}} \right)} \quad (3.11)$$

Siendo

$$\varphi_r = \varphi_0 / \varphi_\infty \quad (3.12)$$

$$f_D = \frac{1}{1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}} \quad (3.13)$$

$$f_r = \frac{\lambda}{1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}} \quad (3.14)$$

Es importante tener en cuenta que el parámetro estructural $\zeta(\mathbf{\Pi}_D)$ representa el nivel de estructura en el sistema, y esta estructura está relacionada con el número de enredos, enlaces, cúmulos o grupos en un tiempo dado, y pueden asociarse con una

función fluidez (o una función viscosidad) solo en el caso de estado estacionario y flujo homogéneo, por lo tanto $\zeta(\mathbf{\Pi}_D) = \varphi(\mathbf{\Pi}_D)$, es decir las variables dinámicas en el sistema (esfuerzo cortante y velocidad de deformación no dependen de la posición en ese momento).

En las ecuaciones (3.8-3.14), \mathbf{D} es el tensor rapidez de deformación que es parte simétrica del tensor de gradiente de velocidad que se definió anteriormente, es decir, $\mathbf{D} = \mathbf{D}^T$, $\mathbf{\Pi}_D = (2\mathbf{D}:\mathbf{D})^{1/2}$ es el segundo invariante del tensor rapidez de deformación \mathbf{D} y G_0 es el módulo elástico. Las funciones escalares f_D y f_r están asociadas a los procesos de relajación y destrucción, que dependen del trabajo irreversible para cambiar la microestructura interna por efecto del corte aplicado. El tiempo de relajación estructural λ está relacionado con los mecanismos de acumulación en el sistema después de un periodo de deformación, el parámetro material k se identifica como una constante cinética física asociada con los cambios estructurales en los números de puntos estructurales en el sistema. Tenga en cuenta que β puede interpretarse como el inverso de un trabajo irreversible.

Al expandir la Ec. 3.11 a primer orden en una serie de Taylor y despreciando los procesos de relajación se obtiene

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} = \frac{\varphi_r + \beta\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}}{1 + \beta\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}} \quad (3.15)$$

Sustituyendo la Ec. (3.15) en la Ec. (3.8)

$$\left(\frac{\varphi_r + \beta\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}}{1 + \beta\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}} \right) \boldsymbol{\sigma}_C + \frac{1}{G_0\varphi_\infty} \boldsymbol{\sigma}_C^\nabla = \frac{2}{\varphi_\infty} \mathbf{D} \quad (3.16)$$

El termino $\boldsymbol{\sigma}_C^\nabla$, definido en la Ec. (3.10) se reduce a la siguiente expresión bajo las condiciones de estado estacionario y flujo homogéneo

$$\boldsymbol{\sigma}_C^\nabla = -(\nabla\mathbf{V}^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_C + \boldsymbol{\sigma}_C \cdot \nabla\mathbf{V}) \quad (3.17)$$

Al sustituir la Ec. (3.17) en la Ec. (3.16) se obtiene

$$\left(\frac{\varphi_r + \beta\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}}{1 + \beta\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}} \right) \boldsymbol{\sigma}_C = \frac{2}{\varphi_\infty} \mathbf{D} + \frac{1}{G_0\varphi_\infty} (\nabla\mathbf{V}^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_C + \boldsymbol{\sigma}_C \cdot \nabla\mathbf{V}) \quad (3.18)$$

La Ec. (3.18) se puede expresar en forma de matrices, al sustituir los tensores definidos en la sección 3.2 y realizar las operaciones pertinentes, queda de la siguiente forma:

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} - \frac{1}{G_0 \varphi_{\infty}} \begin{bmatrix} \dot{\gamma}_{xy}(\sigma_{yx} + \sigma_{xy}) & \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} & 0 \\ \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Donde $\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}}$ está dado por la expresión 3.15.

Al descomponer la Ec. (3.19) se obtiene las siguientes expresiones analíticas

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \sigma_{xx} - \frac{1}{G_0 \varphi_{\infty}} \dot{\gamma}_{xy} (\sigma_{yx} + \sigma_{xy}) = 0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \sigma_{xy} - \frac{1}{G_0 \varphi_{\infty}} \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} = \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}} \quad (3.21)$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \sigma_{yx} - \frac{1}{G_0 \varphi_{\infty}} \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{yy} = \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}} \quad (3.22)$$

$$\sigma_{yy} = 0 \quad (3.23)$$

$$\sigma_{zz} = 0 \quad (3.24)$$

Sustituyendo la Ec. (3.23) en las Ecs. (3.20-3.21), se llega a la conclusión de que $\sigma_{yx} = \sigma_{xy}$, lo cual nos permite obtener la siguiente expresión para el esfuerzo normal y cortante, respectivamente:

$$\sigma_{xx} = \frac{\frac{2}{G_0 \varphi_{\infty}} \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{xy}}{\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}}} = \frac{2}{G_0} \sigma_{xy}^2 \quad (3.25)$$

$$\sigma_{xyC} = \frac{\frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}}}{\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}}} = \frac{\frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}}}{\exp[f_D(\varphi_r - 1)]} = \frac{\frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}}}{\left(\frac{\varphi_r + \beta \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{xy}}{1 + \beta \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{xy}} \right)} \quad (3.26)$$

Hasta aquí, solo se ha encontrado la expresión del esfuerzo cortante y normal que aporta la parte estructurada del fluido, para determinar el esfuerzo cortante total que tendrá el fluido se considerará la aportación de la parte estructurada y la del solvente, como ya se había mencionado, y esta última está dada por la Ec (3.9) la cual al ser reducida queda

$$\sigma_s = \frac{2}{\varphi_s} \mathbf{D} = \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_s} \quad (3.27)$$

Donde $\dot{\gamma}_{xy}$ es $\frac{\partial V_x}{\partial y}$ la rapidez de deformación escalar. Por lo tanto, el esfuerzo cortante total estará dado por el esfuerzo cortante de la parte estructurada y la del solvente, es decir

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xyC} + \sigma_{xyS} \quad (3.28)$$

Al sustituir la Ecs. (3.26 y 3.27) en la Ec. (3.28) se obtiene la expresión para el esfuerzo cortante total de un fluido viscoelástico.

$$\sigma_{xy} = \frac{\frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_\infty}}{\left(\frac{\varphi_r + \beta \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{xy}}{1 + \beta \dot{\gamma}_{xy} \sigma_{xy}} \right)} + \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_s} \quad (3.29)$$

Tomando la solución no negativa de la aportación del esfuerzo de la parte estructurada, la Ec. (3.29) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\sigma_{xy} = \frac{\left(\frac{\beta \dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_\infty} - \varphi_r \right) + \sqrt{\left(\varphi_r - \frac{\beta \dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_\infty} \right)^2 + 4 \frac{\beta \dot{\gamma}_{xy}^2}{\varphi_\infty} + \frac{2\beta \dot{\gamma}_{xy}^2}{\varphi_s}}{2\beta \dot{\gamma}_{xy}} \quad (3.30)$$

Esta expresión nos permite calcular el esfuerzo en función de la rapidez de deformación, ahora se puede calcular la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales, definidas como $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ y $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$, también es posible determinar el primer y segundo coeficiente de esfuerzos normales $\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}_{xy}^2}$ y $\psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}_{xy}^2}$, como los esfuerzos normales en “y” y en “z” son cero, la segunda diferencia de esfuerzos normales y el segundo coeficiente de esfuerzos normales son ceros, que dando solo N_1 y ψ_1 de la siguiente forma

$$N_1 = \frac{2}{G_0} \sigma_{xy}^2 \quad (3.31)$$

$$\Psi_1 = \frac{2}{G_0 \varphi_\infty} \frac{\sigma_{xy}^2}{\dot{\gamma}_{xy}^2} \quad (3.32)$$

Estas expresiones que se obtuvieron para el esfuerzo normal y cortante servirán para la construcción de graficas que nos permitirán visualizar las diferencias entre los comportamientos predichos de estos dos modelos.

3.4 El modelo exponencial en flujo oscilatorio de baja amplitud

Este modelo exponencial también puede ser aplicado al régimen de bajas deformaciones, es decir, en pruebas no destructivas, al haber una deformación tan pequeña, la estructura del material no se afecta y esto permite evaluar la respuesta viscoelástica que tiene el material, en la Fig. 3.4 se esquematiza el perfil de velocidad y en la Fig. 3.5 se bosqueja la deformación oscilatoria vista desde arriba.

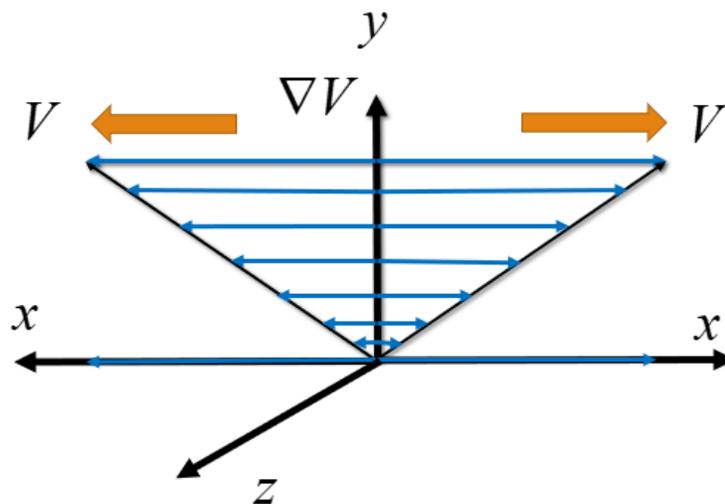


Figura 3.4. Representación del flujo cortante oscilatorio de baja amplitud: Entre dos placas paralelas desde una vista frontal. (Elaboración propia).

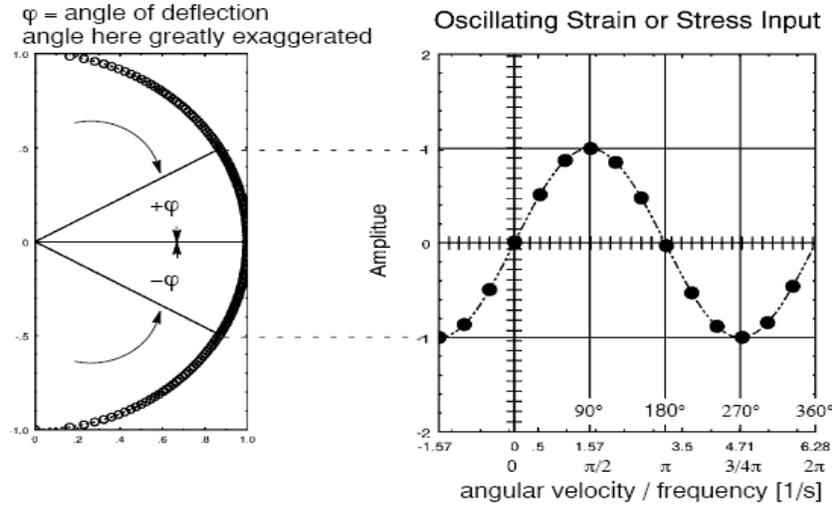


Figura 3. 5. Representación de la prueba oscilatoria, en donde se impone una deformación o un esfuerzo.

Nuevamente se partirá del modelo exponencial, considerando las simplificaciones que se hicieron para este flujo.

$$\sigma = \sigma_C + \sigma_S \quad (3.7)$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} \sigma_C + \frac{1}{G_0 \varphi_\infty} \overset{\nabla}{\sigma}_C = \frac{2}{\varphi_\infty} \mathbf{D} \quad (3.8)$$

$$\sigma_S = \frac{2}{\varphi_S} \mathbf{D} \quad (3.9)$$

$$\overset{\nabla}{\sigma}_C = \left\{ \frac{\partial \sigma_C}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \sigma_C - \left[\nabla \mathbf{V}^T \cdot \sigma_C + \sigma_C \cdot \nabla \mathbf{V} \right] \right\} \quad (3.10)$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} = \frac{\exp[f_D (\varphi_r - 1)]}{\left(1 + f_r \frac{D}{Dt} \right)}; \quad \varphi_r = \varphi_0 / \varphi_\infty \quad (3.11)$$

Al despreciar los términos de relajación y no a ver distinción entre φ , φ_0 y φ_∞ por las bajas deformaciones, es decir $\varphi = \varphi_0 = \varphi_\infty$, la Ec. (3.11) que da igualada a 1

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} = 1$$

Al considerar un flujo homogéneo y que solo existen bajas deformaciones (los términos no lineales de la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos se desprecian) la Ec. (3.10) se reduce a

$$\overset{\nabla}{\sigma}_C = \frac{\partial \sigma_C}{\partial t} \quad (3.33)$$

Con lo cual la Ec. (3.8) da

$$\sigma_C + \frac{1}{G_0 \varphi_\infty} \frac{\partial \sigma_C}{\partial t} = \frac{2}{\varphi_\infty} \mathbf{D} \quad (3.34)$$

De la Ec. (3.27) se encuentra que el esfuerzo cortante oscilatorio de baja amplitud esta dado por la siguiente expresión

$$\sigma_{xyC} + \frac{1}{G_0 \varphi_\infty} \frac{\partial \sigma_{xyC}}{\partial t} = \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_\infty} \quad (3.35)$$

La Ec. (3.28) es conocida como el modelo viscoelástico lineal de maxwell. Al igual que en el caso del flujo cortante simple la ecuación de maxwell convectiva superior solo nos da la aportación de la parte estructurada del fluido.

Al reacomodar la Ec. (3.28) se obtiene

$$\sigma_{xyC} = \frac{\frac{1}{\varphi_\infty} \dot{\gamma}_{xy}}{\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right)} \quad (3.36)$$

Nuevamente consideramos la aportación del solvente en el esfuerzo cortante total, es decir,

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xyC} + \sigma_{xyS}$$

Con lo cual obtenemos

$$\sigma_{xy} = \frac{\frac{1}{\varphi_\infty} \dot{\gamma}_{xy}}{\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right)} + \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_S} \quad (3.37)$$

La Ec. (3.30) puede ser reescrita de la siguiente forma

$$\sigma_{xy} + \lambda_0 \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial t} = \eta_0 \left(\dot{\gamma}_{xy} + \lambda_J \frac{\partial \dot{\gamma}_{xy}}{\partial t} \right) \quad (3.38)$$

Esta ecuación que acopla la parte del solvente y la parte estructurada del fluido se conoce como el modelo de Jeffrey, donde

$$\eta_0 = \frac{\varphi_S + \varphi_\infty}{\varphi_S \varphi_\infty}$$

$$\lambda_J = \lambda_0 \frac{\varphi_\infty}{\varphi_\infty + \varphi_S}$$

De la Ec. (3.31) se obtendrán los módulos elástico y viscoso para predecir el comportamiento que tendrá el fluido a bajas deformaciones. Para obtener dichos módulos se debe de aplicar la transformada de Fourier a la Ec. (3.31):

$$\sigma_{xy}(1 + \lambda_0(i\omega)) = \eta_0(1 + \lambda_J(i\omega)) \tilde{\gamma}_{xy} \quad (3.39)$$

Lo cual nos devuelve una viscosidad compleja

$$\eta_{xy} = \frac{\eta_0(1 + \lambda_J(i\omega))}{(1 + \lambda_0(i\omega))} \quad (3.40)$$

Para separar la parte real y la parte imaginaria se debe multiplicar la Ec. (3.33) por su conjugado complejo quedando

$$\eta = \frac{\eta_0(1 + \lambda_0 \lambda_J(\omega)^2)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} + \frac{\eta_0(i\omega)(\lambda_J - \lambda_0)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} \quad (3.41)$$

$$\eta = \text{Re}[\eta] + i \text{Im}[\eta]$$

Para obtener el módulo complejo se multiplica la Ec. (3.34) por $(i\omega)$

$$G^* = \frac{\eta_0(\omega)^2(\lambda_0 - \lambda_J)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} + \frac{(i\omega)\eta_0(1 + \lambda_0 \lambda_J(\omega)^2)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} \quad (3.42)$$



$$G^* = \text{Re}[G^*] + i \text{Im}[G^*] \quad (3.43)$$

Al tomar la parte real del módulo complejo se obtiene el módulo elástico G'

$$\text{Re}[G^*] = G' = \frac{\eta_0(\omega)^2(\lambda_0 - \lambda_1)}{(1 + (\lambda_0\omega)^2)} \quad (3.44)$$

Y al tomar la parte imaginaria del módulo complejo obtenemos el módulo viscoso

$$\text{Im}[G^*] = G'' = \frac{(\omega)\eta_0(1 + \lambda_0\lambda_1(\omega)^2)}{(1 + (\lambda_0\omega)^2)} \quad (3.45)$$

Al igual que con las expresiones analíticas encontradas en flujo cortante simple, estas expresiones del flujo oscilatorio nos permitirán comparar los modelos Exponencial y BMP.



CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Predicciones del modelo exponencial

Antes de presentar las gráficas que se obtuvieron con el modelo exponencial, es importante resaltar los cambios que hay en las expresiones analíticas entre el modelo exponencial al considerar la aportación del solvente (parte newtoniana del fluido) y el modelo BMP normal. En las siguientes tablas se encuentran las expresiones de las funciones materiales que se obtienen con cada modelo para flujo cortante simple y flujo cortante oscilatorio de baja amplitud.

El modelo BMP, para flujo cortante simple se obtiene una expresión cuadrática para la fluidez, mientras que en flujo oscilatorio el modelo se reduce al modelo lineal de Maxwell. Con el modelo exponencial también es posible obtener una expresión similar a la que se obtiene con el modelo BMP solo que esta considera la parte newtoniana del fluido complejo, por otro lado, en flujo oscilatorio de baja amplitud el modelo exponencial se reduce al modelo de Jeffrey.

Funciones materiales para flujo cortante simple

Función fluidez

$$\text{Modelo BMP: } \varphi = \frac{2(k\lambda\varphi_{\infty}\dot{\gamma}_{xy}^2)}{-(\varphi_0 - k\lambda\dot{\gamma}_{xy}^2) + \sqrt{(\varphi_0 - k\lambda\dot{\gamma}_{xy}^2)^2 + 4k\lambda\varphi_{\infty}\dot{\gamma}_{xy}^2}} \quad (4.1a)$$

$$\text{Modelo Exponencial: } \varphi = \frac{2\beta\dot{\gamma}_{xy}^2}{\left(\frac{\beta\dot{\gamma}_{xy}}{\varphi_{\infty}} - \varphi_r\right) + \sqrt{\left(\varphi_r - \frac{\beta\dot{\gamma}_{xy}^2}{\varphi_{\infty}}\right)^2 + 4\frac{\beta\dot{\gamma}_{xy}^2}{\varphi_{\infty}} + \frac{2\beta\dot{\gamma}_{xy}^2}{\varphi_s}}} \quad (4.1b)$$

En esta primera función material se encuentran algunas diferencias a primera vista, sin embargo, recordemos que $\beta=k\lambda$ y que la función fluidez en el caso del modelo exponencial se escala con la fluidez a alta rapidez de deformación. Por lo que la única diferencia entre las Ecs. 4.1a y 4.1b, sería la consideración del solvente.

Esfuerzo cortante:

$$\text{Modelo BMP: } \sigma_{xy} = \dot{\gamma}_{xy} \left(\frac{-(\varphi_0 - k\lambda\dot{\gamma}_{xy}^2) + \sqrt{(\varphi_0 - k\lambda\dot{\gamma}_{xy}^2)^2 + 4k\lambda\varphi_{\infty}\dot{\gamma}_{xy}^2}}{2(k\lambda\varphi_{\infty}\dot{\gamma}_{xy}^2)} \right) \quad (4.2a)$$

$$\text{Modelo exponencial: } \sigma_{xy} = \dot{\gamma}_{xy} \left[\frac{\left(\frac{\beta \dot{\gamma}_{xy}}{\phi_{\infty}} - \phi_r \right) + \sqrt{\left(\phi_r - \frac{\beta \dot{\gamma}_{xy}}{\phi_{\infty}} \right)^2 + 4 \frac{\beta \dot{\gamma}_{xy}^2}{\phi_{\infty}} + \frac{2\beta \dot{\gamma}_{xy}^2}{\phi_s}}}{2\beta \dot{\gamma}_{xy}^2} \right] \quad (4.2b)$$

Al igual que las Ecs. 4.1a y b, el esfuerzo cortante se diferencia por la aportación del solvente.

Primera diferencia de esfuerzos normales

$$\text{Modelo BMP: } N_1 = \frac{2}{G_0} \left[\dot{\gamma}_{xy} \left(\frac{-(\phi_0 - k\lambda \dot{\gamma}_{xy}^2) + \sqrt{(\phi_0 - k\lambda \dot{\gamma}_{xy}^2)^2 + 4k\lambda \phi_{\infty} \dot{\gamma}_{xy}^2}}{2(k\lambda \phi_{\infty} \dot{\gamma}_{xy}^2)} \right) \right]^2 \quad (4.3a)$$

$$\text{Modelo Exponencial: } N_1 = \frac{2}{G_0} \left[\dot{\gamma}_{xy} \left(\frac{-(\phi_0 - k\lambda \dot{\gamma}_{xy}^2) + \sqrt{(\phi_0 - k\lambda \dot{\gamma}_{xy}^2)^2 + 4k\lambda \phi_{\infty} \dot{\gamma}_{xy}^2}}{2(k\lambda \phi_{\infty} \dot{\gamma}_{xy}^2)} \right) \right]^2 \quad (4.3b)$$

Para la primera diferencia de esfuerzos normales se puede observar que no existe modificación alguna entre ambos modelos, esto se analizará más adelante en la gráfica de N_1 .

Funciones materiales para flujo cortante oscilatorio de baja amplitud

Viscosidad compleja

$$\text{Modelo BMP: } \eta(i\omega) = \frac{\eta_0}{[1 + \lambda_0(\omega)^2]} - \frac{\eta_0 \lambda_0(i\omega)}{[1 + \lambda_0(\omega)^2]} \quad (4.4a)$$

$$\text{Modelo exponencial: } \tilde{\eta}(i\omega) = \frac{\eta_0(1 + \lambda_0 \lambda_J(\omega)^2)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} - \frac{\eta_0 i\omega(\lambda_0 - \lambda_J)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} \quad (4.4b)$$

En la viscosidad compleja podemos apreciar que se presentan varias diferencias tanto en la parte real como en la imaginaria de ambos modelos y esto se debe a la consideración del solvente en la ecuación 4.4b.

Modulo complejo

$$\text{Modelo BMP: } G^* = \frac{\eta_0 \lambda_0 (\omega)^2}{[1 + \lambda_0 (\omega)^2]} + \frac{\eta_0 i \omega}{[1 + \lambda_0 (\omega)^2]} \quad (4.5a)$$

$$\text{Modelo exponencial: } G^* = \frac{\eta_0 (\omega)^2 (\lambda_0 - \lambda_J)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} + \frac{i \omega \eta_0 (1 + \lambda_0 \lambda_J (\omega)^2)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} \quad (4.5b)$$

El módulo complejo presenta las mismas diferencias que la viscosidad compleja.

Módulo elástico

$$\text{Modelo BMP: } G' = \frac{\eta_0 \lambda_0 (\omega)^2}{[1 + \lambda_0 (\omega)^2]} \quad (4.6a)$$

$$\text{Modelo exponencial: } G' = \frac{\eta_0 (\omega)^2 (\lambda_0 - \lambda_J)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} \quad (4.7b)$$

Módulo viscoso

$$\text{Modelo BMP: } G'' = \frac{\eta_0 \omega}{[1 + \lambda_0 (\omega)^2]} \quad (4.8a)$$

$$\text{Modelo exponencial: } G'' = \frac{\omega \eta_0 (1 + \lambda_0 \lambda_J (\omega)^2)}{(1 + (\lambda_0 \omega)^2)} \quad (4.8b)$$

4.1 Comparación del modelo exponencial y BMP en flujo cortante simple

En esta sección se analizarán los comportamientos predichos por ambos modelos en flujo cortante simple, así como las implicaciones físicas que esto conlleva, analizaremos primero la gráfica de la fluidez en función de la rapidez de deformación.

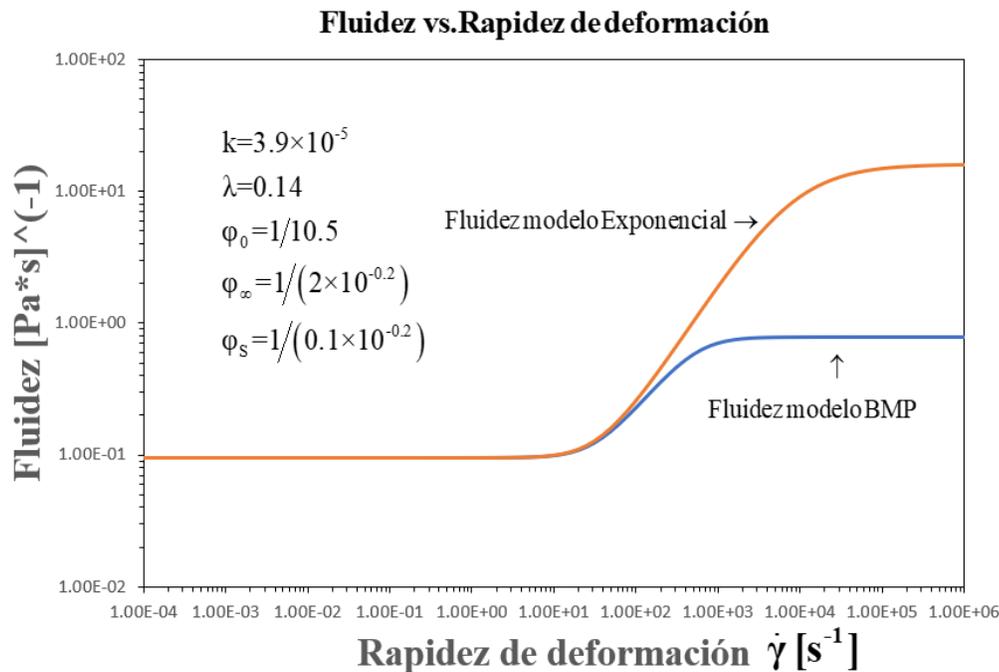


Figura 4.1. Fluidez en función la rapidez de deformación. Se puede observar que el modelo exponencial predice una mayor fluidez que el modelo BMP. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

En la Fig. 4.1 se muestra la función fluidez en flujo cortante simple en estado estacionario para ambos modelos, se analizó en función de la rapidez de deformación en el caso de adelgazamiento al corte.

A rapidez de deformación baja, la fluidez del sistema presenta un comportamiento constante, esto se debe a que la deformación impuesta no es suficiente para inducir cambios estructurales en el sistema. Sin embargo, a una rapidez de deformación crítica, el sistema experimenta cambios en su estructura asociados al adelgazamiento al corte, es decir, el fluido se desestructura y se orienta por efecto del flujo, hasta este punto ambos modelos se comportan de igual manera.

Pasada la rapidez de deformación crítica se observa que ambos modelos presentan una zona tipo ley de potencia, es aquí donde los modelos muestran sus diferencias. Para el caso del modelo BMP, se puede observar que la segunda zona newtoniana se alcanza a una rapidez de deformación menor que la del modelo exponencial y también se consigue una menor fluidez, ya que con el modelo BMP solo analiza el cambio de estructura del fluido sin considerar el solvente.

Al analizar la zona de ley de potencia, se puede notar una diferencia entre las pendientes de ambos modelos. Para el caso del modelo exponencial se observa que la pendiente es ligeramente mayor que la del modelo BMP, físicamente esto podría interpretarse como un adelgazamiento más rápido predicho por el modelo exponencial,

además, al considerar la aportación del solvente este modelo predice que la segunda zona newtoniana se consigue a una rapidez de deformación mayor, obteniendo una fluidez similar a la del solvente. Dicho de otra forma, a baja rapidez de deformación la parte estructurada del fluido domina el comportamiento de la fluidez, pero a una alta rapidez de deformación domina la parte del solvente.

Como se puede observar el comportamiento que predicen ambos modelos para la fluidez es similar, pues presentan dos mesetas newtonianas a baja y alta rapidez de deformación y zona de transición, sin embargo, es importante notar que la pendiente que tienen las zonas de ley de potencia es diferente, esto es una ventaja que presenta el modelo propuesto, pues el modelo BMP no es capaz de predecir este cambio de pendiente, teniendo como consecuencia que sean limitados los materiales que se pueden estudiar con este modelo.

En la Fig. 4.2 se muestra las predicciones de la viscosidad en función de la rapidez de deformación.

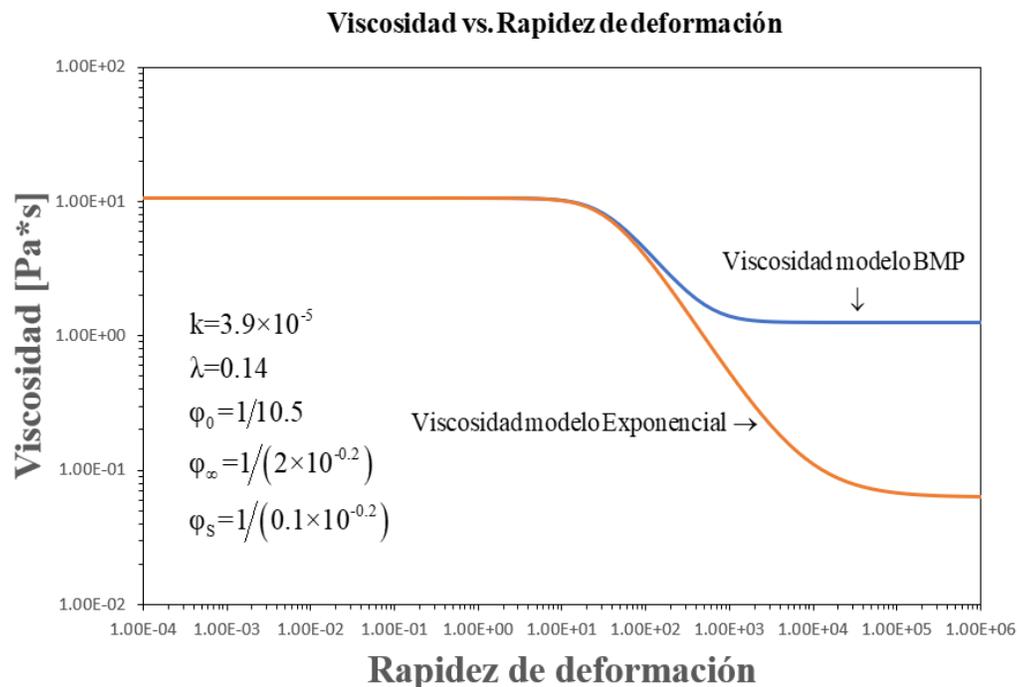


Figura 4.2. Predicciones del comportamiento de la viscosidad en función de la rapidez de deformación con el modelo BMP y el modelo exponencial. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).



En la Fig. 4.2 se presentan los comportamientos de la función viscosidad en estado estacionario contra la rapidez de deformación. Dado que la función viscosidad es recíproca a la función fluidez, el comportamiento que se esperaría en esta grafica es el de adelgazamiento al corte, es decir, la disminución de la viscosidad por acción del corte impuesto. Como se puede observar, es precisamente este el comportamiento que predicen ambos modelos. Al igual que en la Fig. 4.1 esta gráfica muestra dos zonas newtonianas y una zona tipo ley de potencia.

Nuevamente se puede observar que, a rapidez de deformación baja, la viscosidad del sistema presenta un comportamiento constante, esto se debe a que la deformación impuesta no induce cambios estructurales en el sistema. Sin embargo, a una rapidez de deformación crítica, el sistema experimenta cambios en su estructura asociados al adelgazamiento al corte, es decir, el fluido se desestructura y se orienta por efecto del flujo, hasta este punto ambos modelos se comportan de igual manera.

Matemáticamente, el sistema presenta dos mesetas a bajo y alto corte y una zona intermedia tipo ley de potencia. Físicamente, la primera meseta representa el máximo número de puntos estructurales en el sistema, es decir, tiene una mayor viscosidad (menor fluidez), la zona monótona decreciente representa el cambio de estructura inducida por el flujo impuesto en el sistema, en donde la estructura del fluido se comienza a desestructurar y orientar en sentido del flujo, y la segunda meseta representa el mínimo número de puntos estructurales en el sistema, en donde la estructura se estabiliza y ya no se ve afectada por la rapidez de deformación.

Al igual que en la Fig. 4.1 se observa un cambio de pendiente en la zona de ley de potencia, siendo mayor la del modelo exponencial, está pendiente físicamente la podemos interpretar como la rapidez a la que se adelgaza el material, es decir, el modelo exponencial predice que el adelgazamiento al corte será más rápido por la contribución del solvente. Además, al considerar la aportación del mismo, este modelo predice que la segunda zona newtoniana se consigue a una rapidez de deformación mayor y obteniendo una viscosidad similar a la del solvente. Dicho de otra forma, a baja rapidez de deformación la parte estructurada del fluido domina el comportamiento de la fluidez, pero a una alta rapidez de deformación domina la parte del solvente.

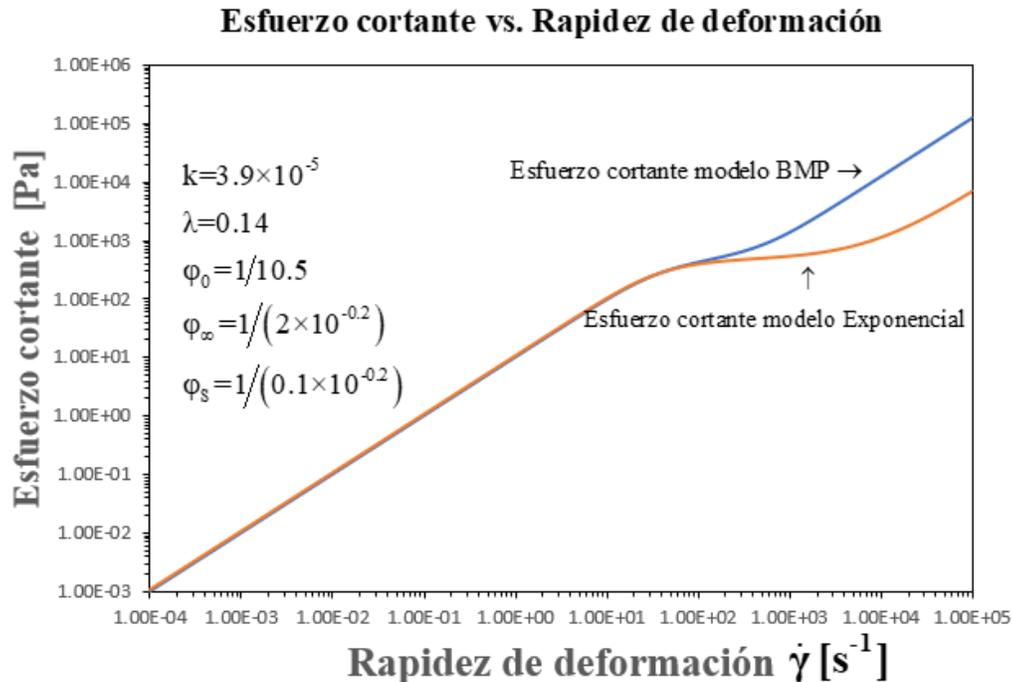


Figura 4.3. Predicciones del esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación con el modelo BMP y el modelo exponencial. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

Como se observa en la Fig. 4.3, el comportamiento del esfuerzo cortante es similar al de la fluidez y la viscosidad, presentado una zona de transición asociada a la desestructuración del sistema y dos zonas en donde el esfuerzo es linealmente dependiente de la rapidez de deformación, es decir, presenta dos zonas newtonianas.

Matemáticamente, el sistema presenta dos mesetas a bajo y alto corte y una zona intermedia tipo ley de potencia. Físicamente, la primera meseta representa el máximo número de puntos estructurales en el sistema, es decir, tiene una mayor viscosidad, la zona monótona decreciente representa el cambio de estructura inducida por el flujo impuesto en el sistema, en donde la estructura del fluido se comienza a orientar en sentido del flujo, y la segunda meseta representa el mínimo número de puntos estructurales que el sistema presenta al ser deformado.

Al igual que la fluidez y la viscosidad, el esfuerzo predicho por ambos modelos es igual hasta una rapidez de deformación crítica, donde comienzan a diferenciarse. Para el modelo BMP se observa que la zona de transición es pequeña con respecto a la del modelo exponencial, es decir, una vez alcanzada la rapidez de deformación crítica el sistema comienza a desestructurarse y orientarse en el sentido del flujo llegando a la segunda meseta newtoniana.

Para el modelo exponencial, la zona de transición es más amplia y se requiere una mayor rapidez de deformación para llegar a la segunda meseta newtoniana, sin embargo, el esfuerzo necesario para seguir deformando al fluido es menor. Esto es congruente con las observaciones de las gráficas pasadas, ya que al aumentar la fluidez se reduce la viscosidad y con ello la resistencia a fluir, esto podemos asociarlo a la contribución del solvente, ya que como se dijo anteriormente a alta rapidez de deformación, domina la parte viscosa del solvente, es por esta razón que el esfuerzo necesario para deformar al fluido en la segunda zona newtoniana es menor que la del modelo BMP.

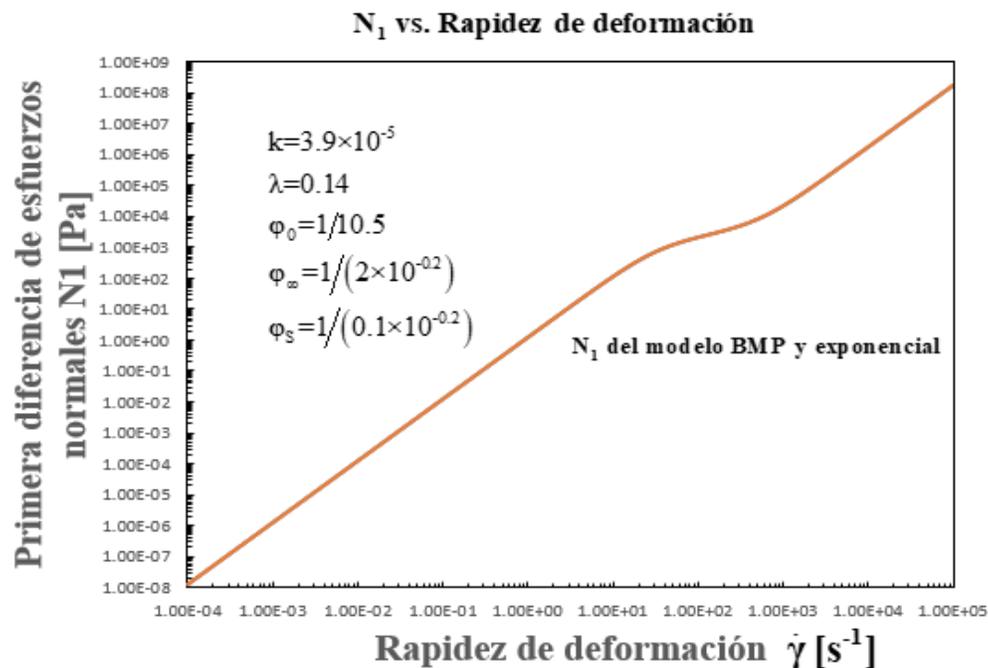


Figura 4.4. Predicciones del esfuerzo normal en función de la rapidez de deformación con el modelo BMP y el modelo exponencial. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

En la Fig. 4.4 se muestra el comportamiento de la primera diferencia de esfuerzos normales para ambos modelos. Como se observa N_1 no presenta cambios entre uno u otro modelo, esto se observa en la comparación de las expresiones analíticas. La razón por la cual no se presentan cambios es bastante simple, ya que el solvente considerado es newtoniano, como se sabe los fluidos newtonianos no presentan esfuerzos normales, por lo cual la presencia de este no modifica el comportamiento elástico del fluido, esto también se verá más a detalle en el flujo oscilatorio de baja amplitud en donde se miden las respuestas viscosa y elástica del material.

4.2 Comparación del modelo exponencial y BMP en flujo oscilatorio de baja amplitud

En esta sección se presentarán la comparación entre el modelo exponencial y BMP en flujo oscilatorio de baja amplitud. Recordando que el modelo BMP se reduce al modelo viscoelástico lineal de Maxwell y el modelo reológico exponencial se reduce al modelo de Maxwell más la contribución del solvente. Al combinar estos, se obtiene un modelo más general conocido como el modelo Jeffrey. Aplicando la transformada de Fourier a esta ecuación constitutiva se obtiene los módulos elástico y viscoso. El módulo elástico está asociado a la parte real de la función de transferencia y el módulo viscoso a la parte imaginaria.

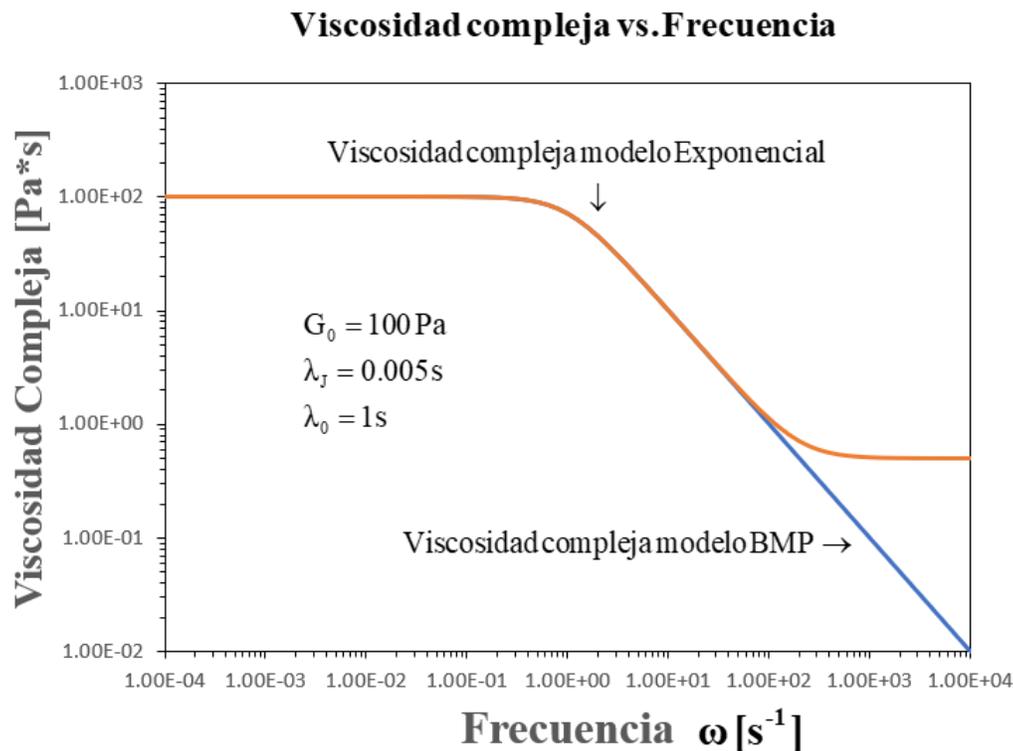


Figura 4.5. Viscosidad compleja en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

En la Fig. 4.5 se puede observar las predicciones que tienen los modelos exponencial y BMP a bajas frecuencias para la viscosidad compleja. Como se sabe, la viscosidad compleja es una medida de la resistencia del material a fluir, sin embargo, en la prueba de flujo oscilatorio, estrictamente no se puede hablar de un flujo, por lo cual es conveniente entender la viscosidad compleja como una medida de la resistencia del



material a ser deformado, es decir, la prueba de flujo oscilatorio evalúa la respuesta elástica del material.

Nótese que el modelo BMP (modelo de Maxwell) y el modelo exponencial (modelo de Jeffrey) predicen una viscosidad compleja constante a muy bajas frecuencias y que a una frecuencia crítica la viscosidad compleja tiene una zona monótona decreciente, hasta este punto ambos modelos predicen el mismo comportamiento, sin embargo, el modelo exponencial predice que el fluido debe de alcanzar una segunda zona newtoniana, esto debido al solvente.

Matemáticamente, el modelo exponencial (modelo de Jeffrey) presenta dos mesetas a baja y alta frecuencia y una zona intermedia tipo ley de potencia, mientras que el modelo BMP (modelo de Maxwell) solo predice una zona newtoniana y una zona monótona decreciente. Físicamente podemos interpretar la primera meseta newtoniana de la siguiente manera: dado que la deformación impuesta al material es muy pequeña, el cambio de estructura del mismo será prácticamente nulo hasta alcanzar una frecuencia crítica, en donde se comienza a observar la disminución de la viscosidad compleja, es decir, la deformación oscilatoria comienza a producir cambios estructurales en el material.

El modelo BPM (modelo de Maxwell) predice que los cambios estructurales son mayores a medida que se aumenta la frecuencia, por esta razón η^* disminuye sin llegar a estabilizarse nuevamente. Por otro lado, el modelo Exponencial (modelo de Jeffrey) predice que los cambios estructurales están limitados a una segunda frecuencia crítica, en donde se alcanza una estructura que ya no es cambiada por la frecuencia impuesta. Dicho de otra forma, a bajas frecuencias la parte estructurada del fluido domina el comportamiento de la viscosidad compleja, pero a una alta frecuencia domina la parte del solvente.

Como se puede observar la aportación del solvente genera un cambio en el comportamiento de la viscosidad compleja predicha por el modelo de Maxwell, ya que este modelo predice que a una frecuencia crítica el fluido presentara un cambio de estructura que aumenta con la frecuencia, sin embargo, este modelo no predice la presencia de una segunda zona newtoniana. Por otra parte, el modelo exponencial predice que la viscosidad compleja presenta dos mesetas newtonianas y una zona de transición similar a la función viscosidad en flujo cortante simple.

Esta segunda meseta newtoniana se presenta porque a altas frecuencias el comportamiento viscoso del solvente domina. Esta es una ventaja que presenta el modelo exponencial con respecto al modelo BMP, ya que los fluidos reales presentan comportamientos como los predichos por este modelo.

Módulo Viscoso vs. Frecuencia

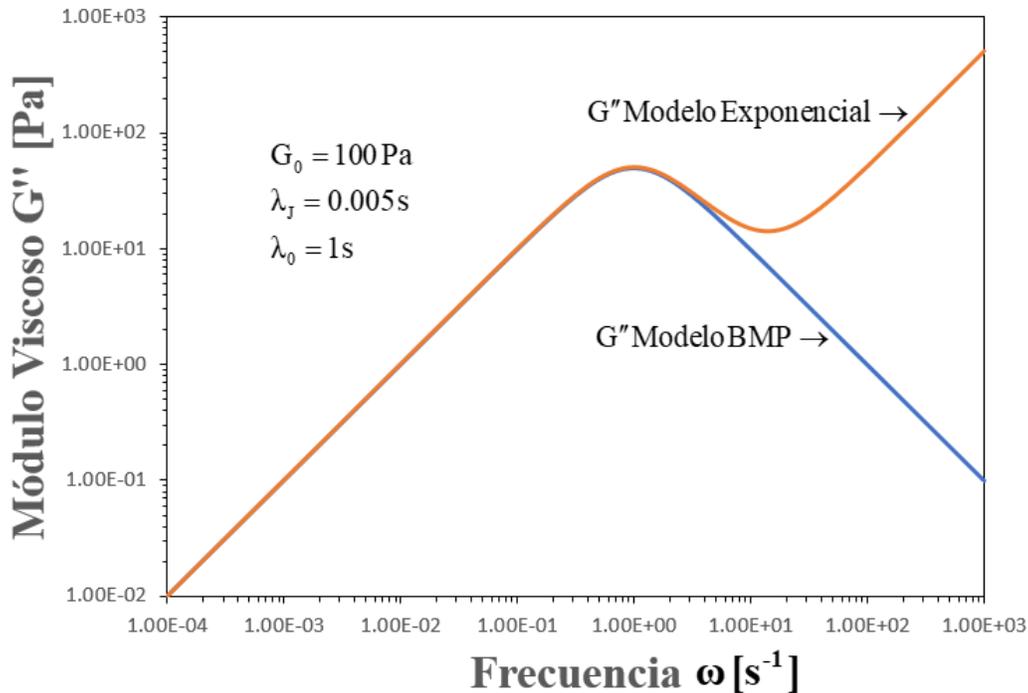


Figura 4.6. Módulo Viscoso en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

En la Fig. 4.6 se visualiza el comportamiento del módulo viscoso del modelo de Maxwell y Jeffreys. Es importante recordar que el módulo viscoso es una de las partes del módulo complejo, el cual es análogo al esfuerzo cortante obtenido en el flujo cortante simple.

Como se puede observar el modelo Maxwell predice que el comportamiento del módulo viscoso es congruente con la gráfica de la viscosidad compleja. Matemáticamente, el modelo predice una zona newtoniana en donde la viscosidad es constante, una zona de transición y una zona en donde la viscosidad disminuye conforme aumenta la frecuencia. En contraste con el modelo exponencial, que presenta dos zonas newtonianas una zona de transición.

Físicamente podemos entender la primera zona newtoniana en G'' del modelo de Maxwell de la siguiente manera: dado que la deformación impuesta al material es muy pequeña, el cambio de estructura de este será prácticamente nulo hasta alcanzar una frecuencia crítica, en donde se comienza a observar la disminución del módulo viscoso, es decir, la deformación oscilatoria comienza a producir cambios estructurales en el material.

Por otra parte, el modelo exponencial (Jeffrey) predice dos zonas críticas, una igual que la predicha por el modelo BPM en donde comienzan los cambios estructurales del sistema, y otra frecuencia crítica en donde los cambios estructurales del material disminuyen, alcanzando una segunda zona newtoniana. Esta segunda zona newtoniana se asocia al solvente, ya que este se está considerando puramente viscoso, es decir, contribuye a que el material alcance una segunda zona en donde su estructura no puede ser modificada por la deformación oscilatoria impuesta.

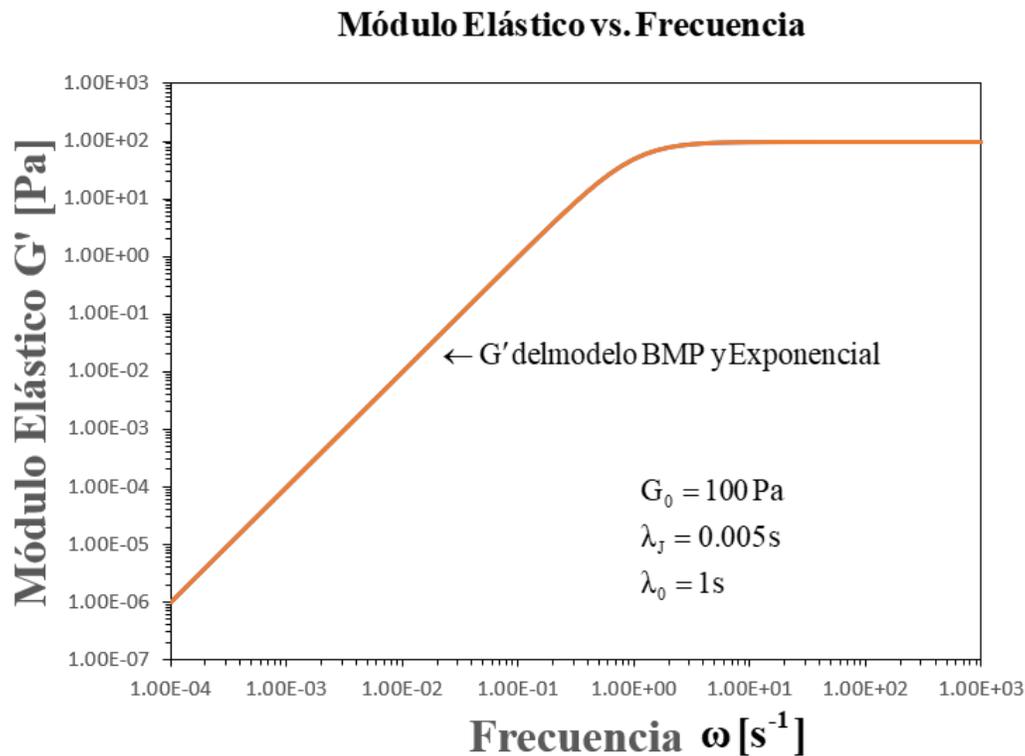


Figura 4.7. Módulo Elástico en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

La gráfica de la Fig. 4.7 muestra el comportamiento elástico que predicen ambos modelos. En la gráfica se observa que el módulo elástico a bajas deformaciones aumenta conforme aumenta la frecuencia, al igual que el módulo viscoso tiene una frecuencia crítica en la cual G' se estabiliza en el valor de G_0 , haciéndose independiente de la frecuencia. Como se puede observar ambos modelos predicen el mismo comportamiento para G' , esto se debe a que el solvente se está considerando puramente viscoso, es decir, se considera que el solvente no tiene aportación elástica y por ende la contribución a G'

es nula, por esta razón es que ambos modelos predicen el mismo comportamiento para el módulo elástico.

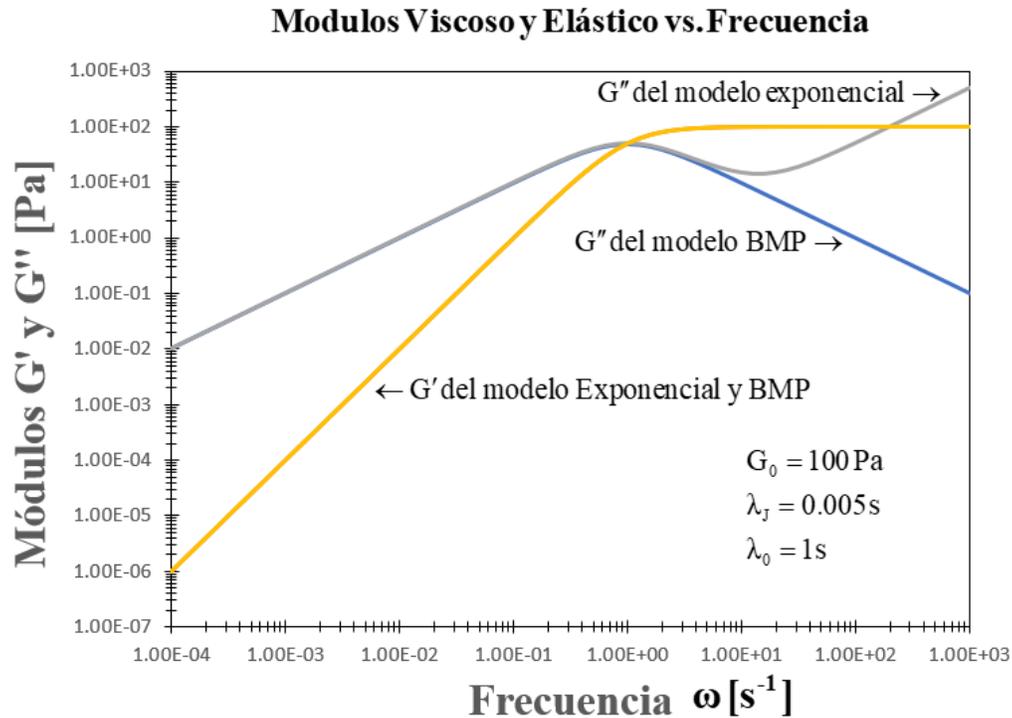


Figura 4.8. Módulos viscoso y Elástico en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).

La Fig. 4.8 muestra el comportamiento de los módulos elástico y viscoso predichos por los modelos exponencial y BMP.

Gráficamente se observa que el modelo de Maxwell predice que los módulos se igualan solo una vez, mientras que el modelo exponencial predice que los módulos se igualarán dos veces.

Esta figura muestra que a una baja frecuencia ambos modelos predicen que el módulo viscoso predomina sobre el módulo elástico, es decir, el sistema tiene un comportamiento similar al de un líquido. Sin embargo, como se mencionó, en el modelo de Maxwell ambos módulos se igualan a una frecuencia crítica. Físicamente este punto representa el valor en que ambos módulos son iguales, es decir, el comportamiento viscoso es igual al comportamiento elástico. Esta frecuencia crítica a la cual $G' = G''$ es el inverso del tiempo de relajación del material. El cual representa el tiempo que tarda un material en recuperar parte de la estructura que perdida por acción del corte.

Al seguir aumentando la frecuencia podemos observar que G' predomina sobre G'' , es decir, el material se comporta como un sólido elástico. Dicho de otra forma, a bajas frecuencias el material tiene un comportamiento líquido y a frecuencias grandes el material se comportará como un sólido elástico.

Por otro lado, el modelo de Jeffrey predice el mismo comportamiento hasta llegar a la primera frecuencia crítica, es decir predice el mismo tiempo de relajación para el material, después de la primera intersección entre G' y G'' , el módulo elástico predomina sobre el módulo viscoso solo en un rango de frecuencias moderadas, pero al seguir aumentando la frecuencia se observa que el comportamiento viscoso vuelve a dominar, provocando que los módulos vuelvan a igualarse a una segunda frecuencia crítica. Esta segunda frecuencia crítica es el inverso del tiempo característico del material.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento del módulo viscoso predicho por el modelo exponencial es consecuencia de considerar al solvente como un fluido puramente viscoso, provocando que el fluido se comporte como un líquido a baja y alta frecuencia, y solo como sólido elástico en un pequeño rango de frecuencia.

Módulo complejo vs. Frecuencia

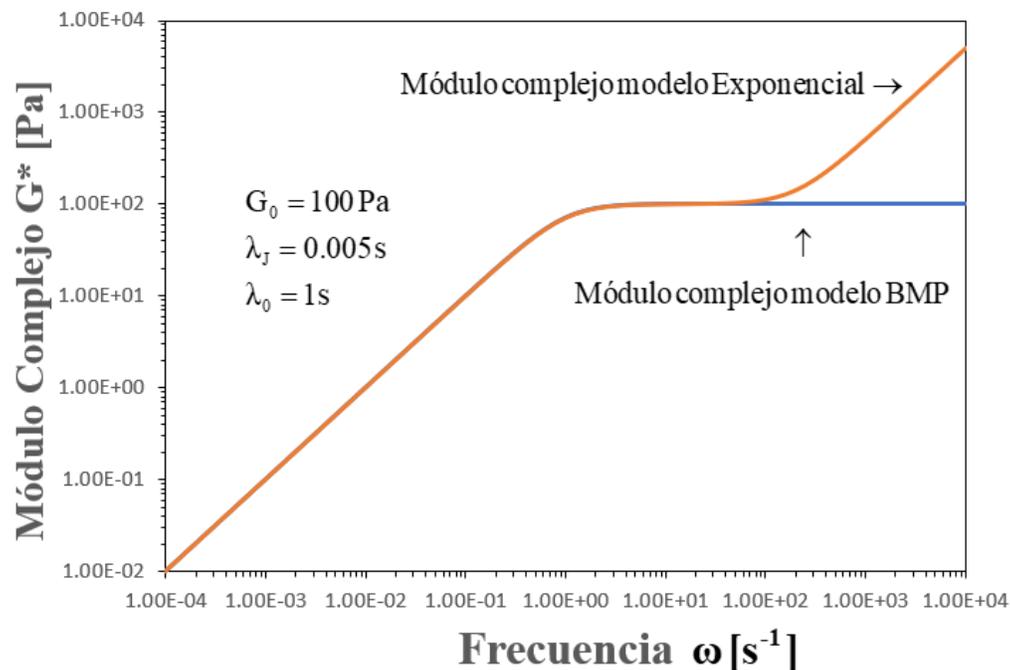


Figura 4.9. Módulo complejo en función de la frecuencia. Se muestra la diferencia entre el modelo viscoelástico de Maxwell y el modelo de Jeffrey. (Elaboración propia con datos obtenidos de (Bautista et al., 1999)).



En la Fig. 4.9 se ilustra el comportamiento del módulo complejo en función de la frecuencia para el modelo BMP y el exponencial.

Matemáticamente los dos modelos muestran un comportamiento lineal con la misma pendiente. En esta gráfica se muestra el comportamiento del módulo complejo, que es la suma de G' y G'' , se entiende como una medida de la viscoelasticidad del fluido. Ambos modelos predicen una zona en donde G^* crece monótonamente con la frecuencia, hasta llegar al valor de G_0 , sin embargo, se puede apreciar que el modelo exponencial predice una segunda zona en donde el módulo complejo vuelve a presentar una zona en donde el comportamiento viscoelástico nuevamente crece monótonamente con la frecuencia. Esta segunda zona se debe a que el modelo exponencial considera la aportación del solvente.

Al observar la gráfica del módulo complejo del modelo de Maxwell, se puede apreciar que el comportamiento es similar al que se obtiene en la figura 4.7, por otro lado, el comportamiento de G^* predicho por el modelo de Jeffrey es similar al de la gráfica 4.6.



CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES y TRABAJO FUTURO



5.1 Conclusiones

Se analizó el flujo cortante simple en estado estacionario y el oscilatorio de baja amplitud mediante un modelo que acopla la ecuación codeformacional de Maxwell con una de tipo cinético de relajación y destrucción de la estructura por efecto del flujo. El modelo reológico separa las contribuciones del fluido estructurado y la del solvente y contiene 4 parámetros materiales del sistema como son: (i) Una fluidez a bajo corte, (ii) Una fluidez a alto corte (iii) Una constante que describe la transición de estados de mayor a menor estructura por efecto del flujo, (iv) El módulo de corte asociado a la elasticidad del material, además considera la contribución de la fluidez por efecto del solvente.

A partir de esto, se obtuvieron las funciones materiales para los dos tipos de flujo, el flujo cortante en estado estacionario y el oscilatorio baja amplitud con el modelo BMP y el modelo exponencial propuesto.

Para el sistema en flujo cortante simple, se encontraron 4 funciones materiales: i) función fluidez; ii) función viscosidad; iii) esfuerzo cortante; iv) primera diferencia de esfuerzos normales. Estas 4 funciones materiales se obtuvieron para dos modelos, el modelo BMP y el modelo propuesto (modelo exponencial), con el fin de comparar los comportamientos predichos por ambos. En general ambos modelos predicen dos mesetas a bajo y alto corte y una zona de desestructuración en donde la estructura se orienta por efecto del flujo. La principal diferencia que muestran estos dos modelos es el cambio de pendiente en la zona de ley de potencia, en la cual se observa claramente que el modelo exponencial predice que el fluido se adelgaza más rápido consiguiendo una fluidez (viscosidad) similar a la del solvente, y en consecuencia se observa que el esfuerzo cortante también es menor. Por otro lado, se puede observar que la influencia del solvente no afecta en las predicciones de la primera diferencia de esfuerzos normales, esto se debe a que el solvente se considera puramente viscoso.

Por otra parte, en el flujo oscilatorio de baja amplitud, el sistema se descompone en una contribución de un módulo viscoso asociado a la disipación viscosa y el módulo de almacenamiento asociado a la elasticidad del sistema. Estas dos contribuciones se grafican en función de la frecuencia. Para el módulo viscoso se observa que el modelo exponencial predice dos zonas newtonianas y una zona de transición, mientras que el modelo BMP predice que G'' (módulo viscoso) disminuirá monótonamente después de alcanzar una frecuencia crítica. Por otro lado, el módulo elástico no presenta ninguna alteración, ambos modelos predicen el mismo comportamiento para G' (módulo elástico). Esto se debe a que el solvente es considerado newtoniano, es decir no presenta módulo elástico. Otra gran diferencia que podemos encontrar en ambos modelos es al observar la gráfica en donde se muestran ambos modelos, ya que aquí se muestra que el modelo BMP (modelo de Maxwell) solo predice un cruce entre ambos módulos, mientras que el modelo exponencial (modelo de Jeffrey) predice dos cruces de los módulos.



En pocas palabras, el modelo BMP predice que el fluido se comportará como líquido a bajas frecuencias y a frecuencias altas tendrá un comportamiento parecido al de un sólido elástico, mientras que el modelo exponencial predice que igual forma que a bajas frecuencias el fluido tendrá un comportamiento líquido, luego presentará un comportamiento elástico a frecuencias moderadas y finalmente, a altas frecuencias el fluido se volverá a comportar como líquido debido a la naturaleza del solvente.

El estudio y caracterización de los sistemas micelares permitirá utilizar tensoactivos menos agresivos con el medio ambiente en operaciones como la recuperación de petróleo, además contar con un modelo que sea capaz de aplicarse a diferentes fluidos permitirá caracterizar fluidos biológicos, como la sangre y a través de su reología entender las patologías o enfermedades que afectan la sociedad actualmente.

Finalmente, esta nueva ecuación constitutiva describe gran parte de los efectos no newtonianos presentes en la mayoría de los libros de reología clásica.

5.2 Trabajo Futuro

Este trabajo se enfocó al estudio teórico del CTAT a través de un nuevo modelo exponencial, desarrollando la exponencial a primer orden, se dejaron de lado ciertas situaciones que son de gran interés en la descripción de los fluidos complejos. Una continuación de este trabajo (a primer orden), es corroborar con datos experimentales que este modelo es capaz de describir otros fluidos complejos como la sangre con hipercolesterolemia, cristales líquidos, polímeros u otros fluidos biológicos. Además de analizar otros tipos de fluidos, también sería de mucho interés analizar otros tipos de flujo como: i) extensional uniaxial, ii) flujo pulsátil, iii) flujos en contracción y expansión, etc.

Otra investigación interesante, sería estudiar el desarrollo de la exponencial a segundo orden y analizar las ecuaciones cúbicas para el esfuerzo que de ella se tienen, tanto experimental como teóricamente.



Apéndice A

En este apéndice se muestra la generalización de la ecuación cinética de Fredrickson, partiendo del modelo BMP normal, Ecs. (A.1) y (A.2).

$$\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + k (\varphi_\infty - \varphi) \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \quad (\text{A.2})$$

De aquí trabajaremos con la Ec. (A.2), separando los componentes que contienen φ

$$\lambda \frac{d\varphi}{dt} + (1 + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}) \varphi = (\varphi_0 + \lambda K \varphi_\infty \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}) \quad (\text{A.3})$$

Dividendo la Ec. (A.3) entre $(1 + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})$

$$\frac{\lambda}{(1 + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})} \frac{d\varphi}{dt} + \varphi = \frac{(\varphi_0 + \lambda K \varphi_\infty \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})}{(1 + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})} \quad (\text{A.4})$$

Factorizando φ y φ_∞

$$\varphi \left(1 + \frac{\lambda}{(1 + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})} \frac{d}{dt} \right) = \varphi_\infty \frac{\left(\frac{\varphi_0}{\varphi_\infty} + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \right)}{(1 + \lambda K \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})} \quad (\text{A.5})$$

Reescribiendo la Ec. (A.5),

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} \left(1 + \frac{\lambda}{(1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})} \frac{d}{dt} \right) = \frac{(1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + \varphi_r - 1)}{(1 + \beta \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D})} \quad (\text{A.6})$$

Donde

$$\varphi_r = \frac{\varphi_0}{\varphi_\infty} \quad \text{y} \quad \beta = \lambda K$$

Reduciendo la Ec. (A.6)

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \left(1 + \frac{\lambda}{(1 + \beta \sigma : \mathbf{D})} \frac{d}{dt} \right) = 1 + \frac{(\varphi_r - 1)}{(1 + \beta \sigma : \mathbf{D})} \quad (\text{A.7})$$

Ahora definimos dos funciones $f_r = \frac{\lambda}{1 + \beta \sigma : \mathbf{D}}$ y $f_D = \frac{1}{1 + \beta \sigma : \mathbf{D}}$

Al sustituirlas en la Ec. (A.7)

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \left(1 + f_r \frac{d}{dt} \right) = 1 + f_D (\varphi_r - 1) \quad (\text{A.8})$$

Al observar el lado derecho de la Ec. (A.8), se observa que son los primeros dos términos se pueden aproximar a una exponencial de una serie de Taylor, es decir, $\text{Exp}[x] \approx 1 + x$, donde $x = f_D (\varphi_r - 1)$. Por lo tanto, la Ec. (A.8) queda

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \left(1 + f_r \frac{d}{dt} \right) = \exp[f_D (\varphi_r - 1)] \quad (\text{A.9})$$

Finalmente

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = \frac{\exp[f_D (\varphi_r - 1)]}{\left(1 + f_r \frac{d}{dt} \right)} \quad (\text{A.10})$$

Por lo tanto, el modelo exponencial queda de la siguiente manera

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (\text{A.11})$$

Donde $\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}}$ está definida en la Ec. (A.10)



Apéndice B

En este apéndice se muestra la expansión de la exponencial a orden cero, primero y segundo.

Orden cero

Partiendo del modelo exponencial

$$\sigma = \sigma_C + \sigma_S \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} \sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (\text{B.2})$$

Donde

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} = \frac{\exp[f_D(\varphi_r - 1)]}{\left(1 + f_r \frac{d}{dt}\right)} \quad (\text{B.3})$$

Y despreciando los procesos de relajación la Ec. (B.3) se reduce a

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} = \exp[f_D(\varphi_r - 1)] \quad (\text{B.4})$$

Recordando que la exponencial a orden cero es igual a uno, i.e., $\text{Exp}(0) = 1$, obtenemos que la Ec.(B.4) se reduce a

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} = \exp[f_D(\varphi_r - 1)] = 1 \quad (\text{B.5})$$

Primer orden

Partiendo del modelo exponencial nuevamente

$$\sigma = \sigma_C + \sigma_S \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_\infty} \sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (\text{B.7})$$

Y despreciando los procesos de relajación la Ec. (B.3) se reduce a

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = \exp[f_D (\varphi_r - 1)] \quad (\text{B.8})$$

Recordando que la exponencial a primer orden es $e^x = 1 + x$, obtenemos que la Ec. (B.8) se reduce a

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = \exp[f_D (\varphi_r - 1)] = 1 + f_D (\varphi_r - 1) \quad (\text{B.9})$$

Recordando que $f_D = \frac{1}{1 + \beta\sigma:D}$, podemos reescribir la ecuación (5) de la siguiente forma

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = 1 + \frac{(\varphi_r - 1)}{1 + \beta\sigma:D} = \frac{\varphi_r + \beta\sigma:D}{1 + \beta\sigma:D} \quad (\text{B.10})$$

Segundo orden

Partiendo del modelo exponencial nuevamente

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_s \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} \sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \sigma = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (\text{B.12})$$

Y despreciando los procesos de relajación la Ec. (B.3) se reduce a

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = \exp[f_D (\varphi_r - 1)] \quad (\text{B.13})$$

Recordando que la exponencial a segundo orden es $\text{Exp}[x] \approx 1 + x + x^2/2$, obtenemos que la Ec.(B-13) se reduce a

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = \exp[f_D (\varphi_r - 1)] = 1 + f_D (\varphi_r - 1) + (f_D (\varphi_r - 1))^2 \quad (\text{B.14})$$

Recordando que $f_D = \frac{1}{1 + \beta\sigma:D}$, podemos reescribir la Ec. (B-14) de la siguiente forma

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = 1 + \frac{(\varphi_r - 1)}{1 + \beta\sigma:D} + \frac{1}{2} \left(\frac{(\varphi_r - 1)}{1 + \beta\sigma:D} \right)^2 \quad (\text{B.15})$$



$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = \frac{(\varphi_r + \beta\sigma:\mathbf{D})(1 + \beta\sigma:\mathbf{D}) + (\varphi_r - 1)^2/2}{(1 + \beta\sigma:\mathbf{D})^2} \quad (\text{B.16})$$

La Ec. (B.16) se sustituye en la Ec. (B.7) con el fin de obtener el modelo acoplado, el cual es punto de partida en las contribuciones cúbicas.

$$\left[\frac{(\varphi_r + \beta\sigma:\mathbf{D})(1 + \beta\sigma:\mathbf{D}) + (\varphi_r - 1)^2/2}{(1 + \beta\sigma:\mathbf{D})^2} \right] \sigma + \frac{1}{\varphi G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = \frac{2}{\varphi} \mathbf{D} \quad (\text{B.17})$$



BIBLIOGRAFÍA



Acierno A, La Mantia FP, Marrucci G, Titomanlio G (1976), A non linear viscoelastic model with structure dependent relaxation times. I. Basic formulation. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 1, 125-146.

Aubry T, and Moan M, Rheological behavior of a hydrophobically associating water soluble polymer, *J. Rheol.* (1994), 38 (6), 1681-1692.

Alves MA, Pinho FT, Oliveira PJ (2001), Study of steady pipe and channel flows of a single-mode Phan-Thien-Tanner fluid. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 101, 55-76.

A. M. Afonso, M. A. Alves, F. T. Pinho (2010), Electro-osmotic flow of viscoelastic fluids in micro channels under asymmetric zeta potentials, I, 15-30.

Arrault J, Cates ME, Grand C (1997), Slow transients and metastability in wormlike micelle rheology, *J. Phys. II*, 7, 1071-1086.

Alami E, Francois J, Almgren M, Brown W. Aggregation of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. *Macromolecules*, 29 (1996) 2229.

Anderson VJ, Boek ES, Briels WJ, Crawshaw JP, Padding JT, (2007), Flow of entangled wormlike micellar fluids: Mesoscopic simulations, rheology and mu-PIV experiments, *J Non-Newtonian Fluid Mech.* **146**(1-3): 11-21.

Annable T, Buscall R, Ettelaie R (1996), Network formation and its consequences for the physical behavior of associating polymers in solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 112, 97.

Anderson VJ, Boek ES, Pearson JRA. The rheology of worm-like micellar fluids. *Rheology Reviews* 2006, 217 - 253.

Aguayo JP, Jahromi HRT, Manero O, Webster MF. (2011), Numerical investigation of transient contraction flows for worm-like micellar systems using Bautista-Manero models *J Non-Newtonian Fluid Mech.*, 166, 102-117.



Appell, J, et al. Static and dynamic properties of a network of wormlike surfactant micelles (cetylpyridinium chlorate in sodium-chlorate brine). *J. De Physique II*, 2(5) (1992) 1045-1052.

Apostolis AJ, Beris AN (2015), The effect of cholesterol and triglycerides on the steady state rheology of blood. *Rheol. Acta* 1, 1-13.

Barnes HA, Towsend P, Walters K (1969), Flow of non-Newtonian liquids under a varying pressure gradient. *Nature* 224, 585-587.

Barnes HA, Towsend P, Walters K (1971), On pulsatile flow of non-Newtonian liquids. *Rheol Acta* 10, 517-527.

Bautista F, De Santos JM, Puig JE, Manero O (1999), Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. The model. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 80, 93-113.

Bautista F, Escalante JI, Manero O, Macias ER, Perez-Lopez JH, Puig JE, Soltero JFA (2003), Shear-banded flow and transient rheology of cationic wormlike micellar solutions. *Langmuir* 19, 6620-6626.

Bautista F, Soltero JFA, Macias ER, Manero O (2002), On the shear banding flow of wormlike micelles. *J Phys. Chem. B* 106, 13018-13026.

Bautista F, Soltero JFA, Pérez-López JH, Puig JE, Manero O (2000), On the shear banding flow of elongated micellar solutions. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 94, 57-66.

Bautista F, Soltero JFA, Puig JE, Manero O (2002), Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 106, 1-15.

Bautista F, Manero O, Puig JE, Soltero JFA (2002), Irreversible thermodynamics approach and modeling of shear-banding flow of wormlike micelles. *J. Phys. Chem. B* 106, 13018-13026.



Bautista F, García JP, Manero O, Perez-Lopez JH, Puig JE (2007), Stability analysis of shear banding flow with the BMP. *J. Non-Newtonian Fluid Mech* 144, 160-169.

Bautista F, Castillo-Tejas J, Manero O, Muñoz M, Pérez-López JH, Puig JE(2009), Critical phenomenon analysis of shear-banding flow in polymer-like micellar solutions.1. Theoretical approach. *J. Phys. Chem. B*, 113, 16101-9.

Bautista F, Caram Y, Manero O, Puig JE (2006), On the rheological modelling of associative polymers. *Rheol. Acta* 46, 45-57.

Bassett DR, Winnik MA, Tam KC, Jenkins RD (1998), A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylate (HEUR) associative polymers in shear flow. *Macromolecules* 31, 4149.

Branched LZ (1996), Worm-like micelles and their networks. *Langmuir* 12, 1729-1737.

Berret LF (1997), Transient Rheology of Wormlike Micelles. *J Rheol.* 39, 725-741.

Berret J, Séréro Y, Winkelman. Nonlinear rheology of telechelic polymer networks. *J. Rheol.* 45 (2001) 477.

Boek ES, Briels WJ, Padding JT, Stukan MR (2009), Review of multi-scale particulate simulation of the rheology of wormlike micellar fluids. *Soft matter* 5, 4367-4375.

Boek ES, Briels WJ, Crawshaw JP, Padding JT, Stukan MR(2008), Flow of wormlike micelles in an expansion-contraction geometry, *Soft Matter* 4, 870-879.

Boek ES, Crawshaw JP, Padding JT, Stukan MR(2008), Influence of system size and solvent flow on the distribution of wormlike micelles in a contraction-expansion geometry. *Eur. Phys. J. E* 26, 63-71.



Bird RB, Armstrong RC, Hassager O (1977), Dynamics of polymeric liquids, vol 1. Fluid Mechanics. Wiley, New York

Calderas F, Maciel A, Manero O, Sánchez-Solis A(2009), The Transient flow of the PETPEN-Montmorillonite clay Nanocomposite Macromol Symp. 283-284, 354-360.

Casualli J, Clermont JR, Von Ziegler A, Mena B (1990),The oscillating die: a useful concept in polymer extrusion. J. Polym. Eng. Sci. 30.1551-1556.

Castillo HA, Castillo Tejas J, García-Sandoval JP, Matus O, Bautista F, Puig JE, Manero O (2014), Derivation of the mechanical and thermodynamic potentials from the generalized bmp model under shear-banded flow. J. Non-Equilibrium Thermodyn 39, 231-248.

Cates ME (1987), Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. Macromolecules 20, 2289-2296.

Cates ME, Candau SJ (1990) Statics and dynamics of worm-like surfactants micelles. J Phys Condens Matter 2, 6869-6892

Caram Y, Bautista F, Puig JE, Manero O (2006), On the rheological modeling of associative polymers. Rheo. Acta 46, 45-57.

Cooper SL, Ma SX (2001), Shear thickening in aqueous solutions of hydrocarbon and end-capped poly (ethylene oxide). Macromolecules 34, 3294.

Cook LP, Kim NJ, McKinley GH, Pipe CJ, Vasquez PA (2010), Wormlike micellar solutions: II. Comparison between experimental data and scission model predictions, J. Rheol.54881-913.

Cooper SL, Ma SX (2001), Shear thickening in aqueous solutions of hydrocarbon and end-capped poly (ethylene oxide). Macromolecules 34, 3294.



Collet A, Calvet D, Berret J, Viguier M, Séréro Y (2003), Perfluoroalkyl end-capped poly (ethylene oxide). Synthesis, characterization, and rheological behavior in aqueous solution. *Macromolecules* 36, 449.

Cromer M, Cook LP, McKinley GH (2011), Pressure-driven flow of worm-like micellar solutions in rectilinear microchannels. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 166, 180-193.

Cruz DOA, Pinho FT, Oliveira PJ (2005), Analytical solutions for fully developed laminar flow of some viscoelastic liquids with a Newtonian solvent contribution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 132, 28-35.

Davies JM, Bhumiratana S, Bird RB (1978), Elastic and inertial effects in pulsatile flow of polymeric liquids in circular tubes. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 3, 237-259.

De Kee D, Chan Man Fong CF (1994), Rheological Properties of Structured Fluids. *Polym. Eng. Sci.* 34, 438-445.

Edwards MF, Nellist DA, Wilkinson WL (1972), Pulsating flows of non-Newtonian fluids in pipes. *Chem. Eng. Sci.* 27, 545-553.

Escalante JI, Escobar DE, Macías ER, Pérez-López JH, Bautista F, Mendizabal E, Puig JE, Manero O (2007), Effect of a hydrotope on the viscoelastic properties of polymer-like micellar solutions. *Rheol. Acta* 46, 695-691.

Fredrickson AG (1964) *Principles and Applications of Rheology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

Fredrickson AG (1970), A model for the thixotropy of suspensions. *AIChE J.* 16, 436-441.

García-Rojas B, Bautista F, Puig JE, Manero O (2009), Thermodynamic approach to rheology of complex fluids: Flow-concentration coupling. *Phys. Rev. E* 80, 036313-12.



García-Sandoval JP, Manero O, Bautista F, Puig JE (2012), Inhomogeneous flows and shear banding formation in micellar solutions: Predictions of the BMP model. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 179-180, 43-54.

Giesekus H (1966), Die Elastizität von Flüssigkeiten. *Rheol Acta* 5, 29-35.

Giesekus H (1982), A Simple Constitutive Equation for Polymer Fluids Based on the Concept of Deformation-dependent Tensorial Mobility. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 11, 69-109..

Giesekus H (1985), Constitutive equation for Polymer Fluids Based on the Concept of Configuration dependent Molecular Mobility: A Generalized Mean-Configuration Model. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 17, 349-372.

Glass JE, Kaczmarek JP (1933), Synthesis and solution properties of hydrophobically-modified ethoxylated urethanes with variable oxyethylene spacer lengths. *Macromolecules* 26, 5149.

Jongschaap RJJ (1981), Derivation of the Marrucci model from transient-network theory. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 8, 183-190.

Hashimoto T, Yamamoto T, Yamashita A (2008), Flow analysis for wormlike micellar solutions in an axisymmetric capillary channel. *Rheol. Acta* 47, 963-974.

Herrera-Valencia EE, Calderas F, Chávez AE, Manero O (2010), Study on the pulsating flow of worm-like micellar solutions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 165, 174-183.

Herrera EE, Calderas F, Chavez AE, Manero O, Mena B (2009), Effect of random longitudinal vibration on the Poiseuille flow of a complex liquid. *Rheol. Acta* 48, 779-800.

Herrera Velarde JR, Zenit R, Mena B (2003), Measurement of the temperature rise in non-Newtonian oscillatory pipe flows. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 109, 157-176.

Lundberg DJ, Glass JE, Eley RR (1991), Viscoelastic behaviour among HEUR thickeners. *J. Rheol.* 35, 1255.



Macias ER, Bautista F, Attané P, Soltero JFA, Puig JE, Manero O (2003), On the shear thickening flow of dilute CTAT worm-like micellar solutions. *J. Rheol.*47, 643-658.

Maestro A, González C, Gutierrez JM (2002), Shear thinning and thixotropy of HMHEC and HEC wáter solutions. *J. Rheol.* 46, 1445-1457.

Manero O, Bautista F, Soltero JFA, Puig JE (2002), Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 106, 1-15.

Manero O, Mena B (1977),An interesting effect in non-Newtonian flow in oscillating pipes. *Rheol. Acta* 19, 277-284.

Marrucci G, Bhargava S, Cooper SL (1993), Models of Shear-thickening behaviour in physically cross-linked networks. *Molecules* 26, 6483-6488.

Mena B, Manero O, Binding DM (1979), Complex flow of viscoelastic fluids through oscillating pipes. Interesting effects and applications. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 5, 427-448.

Mendoza-Fuentes AJ, Montiel R, Zenit R, Manero O (2009), On the flow of associative polymers past a sphere: Evaluation of negative wake criteria. *Phys. Fluids* 21, 033104-12.

Mewis J, Pellens L, Gamez Corrales R (2004), General nonlinear rheological behavior of associative polymers. *J. Rheol.* 48, 379.

Middleman S (1977) *Fundamental of polymer processing.* McGraw-Hill. New-York.

Herrera-Valencia EE (2015a). PAPIIT IN115615. Fenómenos de transporte y reología de fluidos complejos aplicados a sistemas biológicos.

Herrera-Valencia EE (2015b). PAPIME PE112716. Material didáctico Teórico, protocolos experimentales y aula virtual de las materias de fenómenos de transporte (cuarto semestre) y transferencia de masa (séptimo semestre) correspondientes a los ciclos intermedio y terminal de la carrera de ingeniería química.



Phan-Thien N, Tanner RI (1977), A new constitutive equation derived from network theory. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2, 353-365.

Pinho FT, Oliveira PJ (2000), Axial annular flow of a nonlinear viscoelastic fluid-an analytical solution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 93, 325-337.

Pinho FT, Coelho PM (2006), Fully-developed heat transfer in annuli for viscoelastic fluids with viscous dissipation. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 138, 7-21.

Pinho FT, Whitelaw JH (1990), Flow of non-newtonian fluids in a pipe. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 138, 7-21.

Rincon E, Chávez AE, Herrera R, Manero O (2005), Rheological modelling of complex fluids: A transient network odel with microstates. *J. Non-Newtoinian Fluid Mech.* 131, 64-77.

Sousa PC, Pinho FT, Oliveira MSN, Alves MA (2011), Extensional flow of blood analog solutions in microfluidic devices. *Biomicrofluidics* 5, 014108-19.

Turcio M, Reyes JM, Camacho R, Lira-galeana C, Vargas RO, Manero O (2013), Calcualtion of effective permeability for the BMP model in fractal porous media. *J. Pet. Sci. Eng.* 103, 51-60.

Kästner U (2001),The impact of rheological modifiers on water-borne coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.*183-185, 805.

Rao B, Dyke L, Macdonald PM, Uemura Y (1995), Self-diffusion coefficient of hydrophobic ethoxylated urethane associating polymers using pulsed-gradient spin-echo nuclear magnetic resonance. *Macromolecules* 28, 531.

Soltero JFA, Puig JE, Manero O (1999) Rheology of Cetyltrimethylammonium p-Toluenesulfonate-Water System. 3. Nonlinear Viscoelasticity. *Langmuir* 15, 1604-1612.

Spenley NA, Cates ME (1994) Pipe models for entangled fluids under strong shear. *Macromolecules* 27, 3850-3858.



Spenley NA, Cates ME, McLeish TCB (1993), Non-linear rheology of wormlike micelles. *Phys Rev. Lett.* 71, 939-942.

Spenley NA, Yuan XF, Cates ME (1996), Non-monotonic constitutive laws and the formation of shear banded flows. *J Phys II France* 6, 551-571.

Sundstrom DW, Kaufman A (1977), Pulsating flow of polymeric solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16, 320-325.

Vaccaro A, Marrucci G (2000), A model for the nonlinear rheology of associating polymers. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 92, 261-273.

Vasquez, PA, McKinley GH, Cook LP (2007), A network scission model for wormlike micellar solutions I, Model formulation and viscometric flow predictions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 144, 122-139.

Whittlestone D, Annable T, Buscall R, Ettelaie, R (1993), The rheology of solutions of associating polymers: comparison of experimental behavior with transient network theory. *J. Rheol.* 37, 695.

Yekta A, Winnik MA (1997), Associative polymers in aqueous solution. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2, 424.

Yekta A, Xu B, James DF, Basset DR, Winnik MA, Sadegny-Daviland K, Jenkins RD (1993), Viscoelastic properties in water of comb associative polymers based on poly(ethylene oxide). *Langmuir* 13, 6903.

Yekta A, Xu B, Duhamel J, Adiwidjaja H, Winnik MA (1995), Fluorescence studies of associating polymers in water-determination of the chain-end aggregation number and a model for the association process. *Macromolecules* 28, 956.