



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE SEDIMENTACIÓN DE PARTÍCULAS EN
FLUIDOS NO NEWTONIANOS**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :

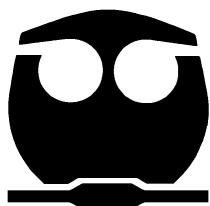
DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERIA QUÍMICA-POLIMEROS

P R E S E N T A :

ARTURO DE JESÚS MENDOZA FUENTES

ASESOR: Dr. OCTAVIO MANERO BRITO



México, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA
Secretario: Dr. ALBERTO TECANTE CORONEL
Vocal: Dr. HUMBERTO VAZQUEZ TORRES
1er. Suplente: Dr. HECTOR DOMINGUEZ CASTRO
2do. Suplente: Dr. OCTAVIO MANERO BRITO

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (UNAM)
LABORATORIO DE REOLOGÍA

Asesor de Tesis:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser una de las mejores universidades del mundo y por otorgarme una vez más una excelente preparación profesional.

A la Facultad de Química por los conocimientos adquiridos.

A CONACYT por el apoyo de beca recibido durante tres largos años.

Al Posgrado en Ingeniería por el apoyo recibido para realizar dos viajes al extranjero.

Al Dr. Octavio Manero Brito por su invaluable ayuda y apoyo en la elaboración de la presente tesis, y por aguantar los malos ratos.

Al Dr. Roberto Zenit por haber formado parte de mi comité tutorial, por su invaluable ayuda en la realización de los experimentos, por sus consejos y apoyo en la parte escrita del artículo.

Al Dr. Angel Enrique Chavez Castellanos por haber formado parte de mi comité tutorial y por su valiosa amistad.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por sus consejos y apoyo para que no haya abandonado éste barco.

A Carlos Palacios y René Ledesma por el apoyo en la implementación de la técnica de PIV y la ayuda con MATLAB.

Al jurado asignado, Dr. Alberto Tecante Coronel, Dr. Humberto Vázquez Torres y Dr. Héctor Domínguez Castro por sus aportaciones, consejos y el tiempo dedicado a la revisión del trabajo final de Tesis.

A todos mis amigos del laboratorio de Reología, especialmente a Guadalupe Sánchez [Dios Lupi, Lupitina, Pitagoras, Lupitagoras y todos sus derivados], Fausto Calderas y Alejandro Rivera.

A mis compañeros y amigos del departamento de Reología.

Al personal administrativo del posgrado de la facultad de Química por su amable atención, orientación y apoyo en la realización de los trámites administrativos. En especial a Gloria.

A mis amigos de la licenciatura Roberto, Yukie, Manuel, Víctor, Paola y todos los que me faltan

Al mejor despacho de Abogados de todo México, Jorge Gordillo, Israel Irigoyen y Jonathan Flores

GRACIAS

DEDICATORIA

A Dios, que me concede la gracia de realizar mis sueños, por sus bendiciones y su infinita misericordia.

A mi Mamá Lupita⁺

A mi Mamá Maria Guadalupe Fuentes Cortes

A mi Papá Arturo Mendoza

A los bebes AB, Marita, Bombón ^{+(U 2000)} y Puchi⁺

A Xiomara

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | |
| ABSTRACT | |
| GLOSARIO | |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | |
| 1.1.-Prefacio | 1 |
| 1.2.-Objetivos | 3 |
| 1.3.-Hipótesis y Originalidad | 4 |
| 1.4.-Estructura de la tesis | 5 |
| CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES | |
| 2.1.-La cauda negativa | 6 |
| 2.2.-Criterios de formación de la cauda negativa | 11 |
| 2.3.-Modelo Bautista-Manero-Puig en flujo cortante simple | 12 |
| 2.4.-Modelo Bautista-Manero-Puig en flujo extensional uniaxial | 14 |
| CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL | |
| 3.1.-Dispositivo experimental | 16 |
| 3.2.-Esferas | 17 |
| 3.3.-Velocimetría de imagen de partículas (PIV) | 18 |
| 3.4.-Preparación de fluidos | 18 |
| 3.5.-Caracterización reológica | 20 |
| 3.6.-Metodología experimental | 26 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES | |
| 4.1.-Efecto del número de Weissenberg | 29 |
| 4.2.-Efecto de la relación esfera-tubo | 35 |
| 4.3.-Efecto de la inercia | 36 |
| 4.4.-Efecto de la concentración del polímero con a/R fija | 37 |
| 4.5.-Efecto de la concentración del polímero con We fijo | 39 |
| 4.6.-Resumen de resultados experimentales | 41 |
| 4.7.-Evaluación de criterios de formación de cauda negativa | 41 |
| CONCLUSIONES | 52 |
| REFERENCIAS | 53 |
| APENDICE | 55 |
| Trabajo Futuro | 55 |
| Deducción del modelo BMP multimodal al modelo unimodal | 56 |
| ANEXO | |

RESUMEN

Se realizó un estudio experimental de la formación de caudas negativas que se generan a partir de esferas que descienden en polímeros asociativos de diferente concentración para diferentes valores de la relación de diámetros esfera-tubo y diferentes valores del número de Weissenberg. El polímero asociativo exhibe un perfil de viscosidad de corte constante para valores pequeños y moderados de la rapidez de corte, posteriormente, presenta una zona de adelgazamiento para valores grandes de la rapidez de corte. El comportamiento reológico de estas soluciones de polímero asociativo en flujo cortante simple y flujo extensional es modelado con la ecuación constitutiva reológica del modelo de Bautista [Bautista et al., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **80**, 93(1999); Manero et al., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **106**, 1 (2002)]. Se empleó la técnica de velocimetría de imagen de partículas para obtener los campos de velocidad alrededor de las esferas.

Se estimó un valor de la rapidez de extensión característica a partir de la velocidad de sedimentación de la esfera dividida entre la distancia desde la superficie de la esfera hasta el punto de estancamiento donde el flujo se revierte en dirección opuesta al movimiento de la esfera.

Los resultados experimentales revelan que las propiedades extensionales de los fluidos son las que predominan en la formación de la cauda negativa. Un valor de la viscosidad extensional poco espesante aunado a un valor grande de la rapidez de extensión característica resultan ser los mecanismos físicos gobernantes para la formación de la cauda negativa. El valor crítico del número de Weissenberg para la formación de la cauda negativa depende del punto en el que la magnitud relativa de la viscosidad extensional con respecto a la viscosidad de corte manifiesta un comportamiento adelgazante. Todos los otros factores involucrados en la formación de la cauda negativa como son: la elasticidad, el adelgazamiento y el efecto de la cercanía de la pared del tubo solo tienen una ingerencia indirecta en la formación de la cauda negativa.

Entre los criterios existentes en la literatura para predecir la formación de la cauda negativa, solo el criterio propuesto por Dou y Phan-Thien [Dou and Phan-Thien, *Rheol. Acta* **42**, 383 (2003); Dou and Phan-Thien, *Rheol. Acta* **43**, 203 (2004)] es el único que muestra de manera contundente el mecanismo físico gobernante en la formación de la cauda negativa.

ABSTRACT

A study on falling spheres descending in associative polymers with sphere-container ratios of 0.05 to 0.15 for various polymer concentrations and Weissenberg numbers is presented. The fluid exhibits constant viscosity over a wide range of small to moderate shear rates, and shear thinning for large shear rates. The simple shear rheology and linear viscoelasticity of these polymers are modeled with the BMP equation of state [Bautista et al., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **80**, 93(1999); Manero et al., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **106**, 1 (2002)], which enables the prediction of the extensional viscosity as a function of the strain rate. The particle image velocimetry technique allows the measurement of the velocity field in the rear of the sphere. The container wall affects the formation of the negative wake at a critical Weissenberg number, which closely corresponds to the region around the peak of extension thickening of the Trouton ratio in the solution. A characteristic strain rate is estimated from the distance of the sphere surface to the stagnant point where the velocity changes direction. Using these data, various criteria for the appearance of the negative wake are discussed.

GLOSARIO

| | |
|------------------|--|
| We | Número de Weissenberg |
| Re | Número de Reynolds |
| De | Número de Deborah |
| Tr | Cociente de Trouton |
| $\dot{\gamma}$ | Rapidez de corte |
| $\dot{\epsilon}$ | Rapidez de extensión |
| λ | Tiempo de relajación |
| η_{ext} | Viscosidad extensional |
| η | Viscosidad de corte |
| η_0 | Viscosidad de corte cero |
| η_∞ | Viscosidad a altas frecuencias |
| σ_{ext} | Esfuerzo de extensión |
| σ_{xy} | Esfuerzo de corte |
| ψ_1 | Primer coeficiente de esfuerzos normales |
| N_1 | Primera diferencia de esfuerzos normales |
| σ | Tensor total de esfuerzos |
| $\sigma_{=i}$ | i-esima contribución al tensor total de esfuerzos |
| $\sigma_{=}$ | Derivada convectiva superior del tensor de esfuerzos |
| $\sigma_{=s}$ | Tensor de esfuerzos para el solvente |
| $\sigma_{=p}$ | Tensor de esfuerzos para el polímero |

| | |
|------------------|--|
| D | Tensor rapidez de deformación |
| A | Parámetro de estructura |
| λ_0 | Tiempo de relajación de Maxwell |
| λ_∞ | Tiempo de relajación a altas frecuencias |
| G_0 | Modulo de elasticidad |
| w | Frecuencia de oscilación |
| ϕ | Fluidez |
| ϕ_{ss} | Fluidez en estado estacionario |
| ϕ_0 | Fluidez de corte cero |
| ϕ_∞ | Fluidez a altas frecuencias |
| k | Parámetro de ajuste del modelo BMP |
| BMP | Modelo Bautista-Manero-Puig |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- Prefacio

El entendimiento de los mecanismos físicos de los diversos fenómenos que se presentan en el flujo de fluidos viscoelásticos es de vital importancia para la predicción y diseño de procesos industriales. No obstante, aunque el problema de sedimentación de esferas en diversos fluidos viscoelásticos ha sido estudiado durante más de dos décadas, sin embargo, hay varios fenómenos que no se han estudiado con detalle y que continúan siendo problemas por resolver.

En el presente trabajo se realiza un estudio experimental de la cinemática de flujo en estado estacionario que desarrolla el descenso de esferas en un polímero asociativo de nombre comercial HASE, a diferentes concentraciones de éste. Se le da el nombre de polímero asociativo porque las cadenas de polímero que lo constituyen, forman asociaciones complejas que pueden adoptar la forma de una flor, gusano o dona.

En el caso de los polímeros asociativos, se ha reportado muy poco acerca de la cinemática de flujo alrededor de la esfera. En especial, el mecanismo físico por el cual se forma la cauda negativa no ha quedado del todo claro debido a la complejidad del comportamiento reológico de los fluidos empleados en la literatura. Debido a esto, es necesario emplear un modelo matemático que sea capaz de reproducir el comportamiento reológico de estos fluidos en los distintos componentes de flujo que se generan en el proceso de descenso de esferas. Para el caso de polímeros asociativos y fluidos micelares, se ha observado que el modelo de Bautista-Manero-Puig [22,23] reproduce de manera satisfactoria el comportamiento de estos fluidos, tanto en flujo de corte simple como en flujo extensional. De esta forma, teniendo un conocimiento confiable de las propiedades reológicas de los fluidos, es posible elucidar los mecanismos físicos que promueven o generan los diversos fenómenos en el descenso de esferas en fluidos viscoelásticos.

Utilizando la técnica de velocimetría de imagen de partículas PIV (por sus siglas en inglés, Particle Image Velocimetry) es posible estudiar la cinemática de flujo que se manifiesta en el descenso de esferas, la cual se compone de un flujo extensional biaxial en la parte frontal de la esfera, seguida de un flujo cortante en la parte ecuatorial de la

esfera y, finalmente, de un flujo extensional uniaxial en la parte superior como se muestra en la figura 1.1.

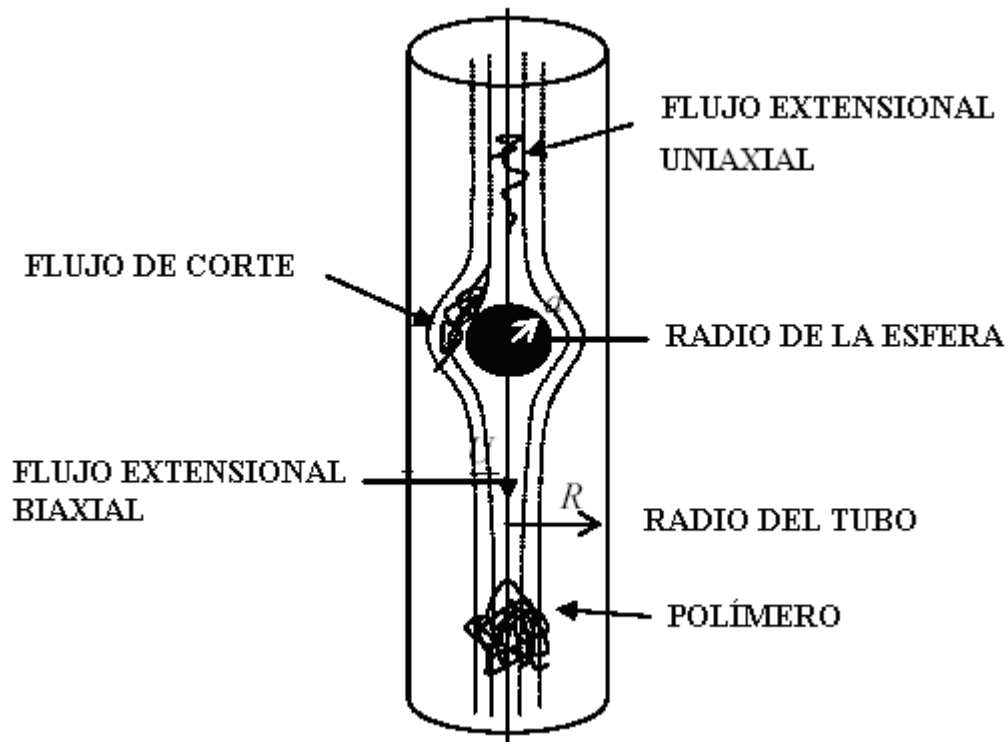


Figura 1.1.- Componentes de flujo alrededor de la esfera en el tubo de sedimentación

El flujo en la parte inferior de la esfera es biaxial debido a que a medida que la esfera desciende, forma dos trayectorias extensionales de flujo, mientras que en la parte superior solo se forma una y que corresponde a la cauda en la misma dirección del movimiento de la esfera.

La importancia relativa de cada componente de flujo depende del comportamiento reológico del fluido empleado, la velocidad de sedimentación de la esfera y de la relación de diámetros esfera-tubo.

Adicionalmente, como primera etapa del proyecto de investigación, se empleó un fluido de nombre comercial HASE (por sus siglas en inglés, Hydrophobic alkali-soluble associative polymer) que no ha sido empleado con anterioridad en este tipo de experimentos y que dado su comportamiento reológico (es un fluido que comprende una zona Newtoniana y de adelgazamiento en flujo cortante simple y en flujo extensional, ver sección 3.5) lo hace peculiar para el estudio de los diferentes tipos de flujo que se generan en este experimento, además de que las soluciones resultantes son transparentes haciéndolas óptimas para la determinación de imágenes con la cámara de PIV.

La sedimentación de esferas incluyó el estudio de diferentes parámetros y fenómenos como son: el efecto de la elasticidad y de la relación de diámetros esfera-columna en la formación de la cauda negativa a diferentes concentraciones del fluido empleado. El análisis del campo de flujo en la parte posterior de la esfera comprende el estudio del punto de estancamiento, longitud de la cauda, inestabilidades de flujo, mínimo de la velocidad negativa y evaluación de criterios de formación de la cauda negativa.

1.2.- Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo consiste en elucidar el mecanismo físico por el cual se genera una cauda negativa en un fluido viscoelástico llamado polímero asociativo. El estudio se realizó mediante el descenso de esferas de diferentes diámetros y densidades en el fluido. Adicionalmente, se utilizó la técnica de velocimetría de imagen de partículas para analizar el campo de flujo alrededor de esferas y así, poder observar la formación de la cauda negativa.

El motivo de realizar éste estudio radica en el hecho de que después de revisar los diferentes criterios que existen en la literatura para predecir la formación de la cauda negativa, los resultados no revelan un mecanismo físico contundente que permita entender éste fenómeno. Más aun, no existe diferencia significativa entre los criterios propuestos por Bush, Harlen y McKinley dado que los parámetros empleados en dichos criterios pueden ser reemplazados a través de relaciones que dependen del esfuerzo de corte o cizalla haciendo difícil diferenciar un criterio del otro. Sin embargo, recientemente Dou y Phan-Thien propusieron un criterio diferente que parece estar mejor relacionado con la naturaleza del fenómeno. De manera adicional, en la literatura actual no queda claro cual es el papel que desempeñan la elasticidad, el efecto de la pared del tubo y los efectos de adelgazamiento en la generación de la cauda negativa. Además, la escasez de datos experimentales que comprueben o verifiquen los criterios anteriores hace más difícil elucidar el mecanismo físico gobernante de este fenómeno.

Es por eso que el presente trabajo tiene como objetivo obtener datos experimentales que permitan evaluar los criterios de formación de cauda negativa y, de esta forma, elucidar el mecanismo físico gobernante de este fenómeno.

1.4.- Hipótesis y Originalidad

La hipótesis de este trabajo consiste en que para poder cuantificar el efecto real de los esfuerzos extensionales, los cuales son el factor clave en la formación de la cauda negativa, es necesario replantear el cálculo de la rapidez de extensión característica a la cual se evalúan. En la literatura, la rapidez de extensión característica utilizada corresponde al segundo invariante del tensor rapidez de deformación, $\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}}$; sin embargo, dada la naturaleza física del problema en cuestión, conviene replantear el valor de $\dot{\varepsilon}$ como $\dot{\varepsilon} = \frac{U_e}{d}$; donde U_e es la velocidad estacionaria de sedimentación de la esfera y “d” es la distancia máxima de elongación del fluido en la parte superior de la esfera hasta el punto de estancamiento donde se revierte el flujo en dirección opuesta al movimiento de la esfera (ver figura 1.1). La razón de porque usar esta definición de $\dot{\varepsilon}$ radica en el hecho de que en la parte trasera de la esfera no se generan esfuerzos de corte por lo tanto, resulta erróneo determinar $\dot{\varepsilon}$ a partir de la definición de la rapidez de corte global $\dot{\gamma}$.

De esta manera, así como en flujo cortante se tiene una rapidez de corte global para evaluar las propiedades reológicas de este proceso, la rapidez de extensión global propuesta servirá para evaluar las propiedades reológicas de extensión y poder discriminar entre los mecanismos propuestos en la literatura para la predicción de la cauda negativa.

Adicionalmente, después de revisar y analizar los distintos criterios de formación de cauda negativa propuestos en la literatura, actualmente existe una carencia de datos experimentales que comprueben la veracidad de estos criterios. No obstante, el papel que desempeñan la elasticidad, la proximidad de la pared y el adelgazamiento al corte tampoco ha sido elucidado. Es por eso que el presente trabajo tiene como originalidad contribuir al entendimiento del mecanismo físico que gobierna la formación de la cauda negativa mediante un análisis físico de los criterios publicados en la literatura

1.5.- Estructura de la tesis

En el capítulo 2 de la presente tesis se presenta una revisión de los resultados experimentales más relevantes sobre la aparición y formación de caudas negativas, así como los diversos criterios de formación propuestos para este fenómeno. De igual manera, se analizan los modelos matemáticos empleados en el cálculo de las propiedades reológicas de los fluidos.

En el capítulo 3 se describen el diseño y construcción del dispositivo experimental, así como la técnica empleada en la realización de los experimentos. De la misma manera, se describen los materiales utilizados en la elaboración de los experimentos (esferas y fluidos). En el caso de estos últimos, se presenta el proceso de elaboración y caracterización reológica de los mismos. También se describe la técnica de PIV.

En el capítulo 4 se presentan los resultados experimentales obtenidos con el equipo de asentamiento de esferas en los diferentes fluidos empleados.

En la parte final de la tesis se presentan las conclusiones, recomendaciones y el trabajo futuro por realizar en el estudio y comprensión de los fenómenos de sedimentación de esferas en fluidos con alta elasticidad.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1.- La cauda negativa

La sedimentación de partículas esféricas en fluidos complejos y sus fenómenos asociados, como la generación de la cauda negativa, son problemas que requieren un estudio más profundo para ser elucidados en su totalidad. Los modificadores reológicos usados en la industria de la pintura, recubrimientos y en procesos de recuperación de petróleo, usualmente emplean polímeros de superficie activa y partículas suspendidas [1]. Estos polímeros, llamados polímeros asociativos forman una red elástica unida por interacciones electrostáticas y entrecruzamientos físicos cuando se encuentran en un régimen de concentración elevada. La complejidad en el comportamiento del flujo generado por partículas que sedimentan en estos fluidos, de manera general, manifiestan fenómenos físicos que resultan de las diferentes características viscoelásticas y propiedades de superficie de estos fluidos [2]. El estudio de estos fenómenos es el tema de la presente tesis.

En 1977, Sigli y Coutanceau [3] realizaron experimentos de visualización de flujo con un fluido viscoelástico adelgazante de óxido de polietileno. En sus resultados se muestra la aparición de una zona secundaria de recirculación después del punto de estancamiento en la región de la cauda de la esfera. Después de este punto, el fluido se mueve en dirección opuesta al movimiento de la esfera. Posteriormente, Hassager [4] nombró a este fenómeno como “*cauda negativa*” cuando encontró el mismo tipo de recirculación en las caudas generadas por burbujas que ascienden en líquidos viscoelásticos de poliacrilamida y glicerol al 1%.

En los experimentos realizados por Sigli, se encontró que, a medida que aumenta la relación de diámetros esfera-columna, el efecto elástico se incrementa; es decir, la magnitud de la cauda negativa aumenta, mientras que, cuando se aumenta la inercia, el efecto elástico disminuye.

Sin embargo, Bisgaard [5] reportó que el valor de la cauda negativa es independiente del valor de la relación de diámetros esfera-columna al realizar experimentos de descenso de esferas en una solución adelgazante de poliacrilamida en glicerol y relaciones de diámetro entre 0.04 y 0.18.

Estudios realizados por Maalouf y Sigli [6] mostraron como primer requisito para la formación de caudas negativas, la presencia de adelgazamiento en el fluido. En [6] se analiza el flujo alrededor de objetos con diferentes geometrías para cuatro diferentes tipos de fluidos. La formación de caudas negativas solamente fue observada para objetos que se sedimentan en fluidos que presentan propiedades elásticas y de adelgazamiento.

Un primer intento por reproducir los resultados de Sigli y Bisgaard fue hecho por Chilcott y Rallison [7]. Sin embargo, debido a la falta de convergencia numérica en sus simulaciones a valores grandes del parámetro de extensibilidad de las mancuernas "L", no se pudo observar la formación de la cauda negativa; por lo tanto, los autores sugirieron erróneamente que un valor pequeño del parámetro de extensibilidad y una viscosidad adelgazante son un requerimiento para poder reproducir el fenómeno de la cauda negativa.

Adicionalmente, Carew, Zheng, Harlen y Gervang [8,9,10,11] realizaron simulaciones numéricas utilizando las técnicas de elemento finito, elemento de frontera y métodos espectrales para diferentes tipos de fluidos encontrando, solo un alargamiento de la cauda.

La primera confirmación teórica de la aparición de la cauda negativa fue realizada por Jin et al. [12] con el fluido adelgazante de Phan-Thien-Tanner y, posteriormente, por Zheng et al. [13], quienes confirmaron que la presencia de elasticidad y de adelgazamiento son necesarias para la formación de la cauda negativa

En los estudios anteriores se ha llegado a la misma descripción cualitativa del fenómeno de la cauda negativa; no obstante, se utilizaron diferentes tipos de fluidos y diferentes relaciones de diámetros esfera-columna, lo que hace difícil la comparación entre los diferentes casos. En relación con esta deficiencia, Bush [14] llevó a cabo una serie de experimentos utilizando cuatro soluciones viscoelásticas adelgazantes de poliacrilamida. En estos experimentos, todos los fluidos tuvieron la misma concentración de poliacrilamida pero diferente concentración de jarabe de glucosa, de tal forma que el

comportamiento reológico fuera diferente para cada fluido. A medida que disminuye la concentración de jarabe de glucosa, se puede observar la formación de la cauda negativa; mientras que la magnitud del máximo en la velocidad y la posición del punto de estancamiento se alejan de la esfera a medida que la relación de diámetros esfera-tubo, a/R , disminuye. Este comportamiento fue atribuido por Bush a la relación entre la elasticidad del fluido y la magnitud de los esfuerzos extensionales en la región de la cauda. A través de simulaciones numéricas, Bush propuso que, cuando el efecto elástico es el que predomina, se puede observar la formación de la cauda negativa. Para el caso contrario, cuando los efectos extensionales son los que predominan, se observa un alargamiento de la cauda por detrás de la esfera, sin que exista la aparición de la cauda negativa. Por lo tanto, Bush propuso que un valor grande de la relación de We/Tr , donde We es el número de Weissenberg y Tr es la relación de Trouton, ocasionará la aparición de la cauda negativa.

A pesar de los resultados encontrados por otros autores, Satrape y Crochet [15] demostraron la existencia de la cauda negativa para el fluido de Boger (fluido de elástico de viscosidad constante) utilizando el modelo de Chilcott y Rallison (modelo de mancuernas con extensión finita que genera una viscosidad constante). Los resultados muestran que la formación de la cauda se encuentra íntimamente relacionada con las propiedades extensionales del modelo constitutivo, particularmente con el parámetro de extensibilidad "L". Satrape y Crochet encontraron que, para valores pequeños de la longitud máxima de la mancuerna (modelo de dos esferas unidas por un resorte), es posible observar la formación de una cauda negativa en el fluido de Boger. De igual manera, resultados numéricos realizados por Harlen [16] confirman la aparición de la cauda negativa utilizando valores pequeños del parámetro de extensibilidad en el modelo de FENE-CR; además, la posición del punto de estancamiento se aleja de la esfera a medida que aumenta el número de Weissenberg.

Contrario a lo mencionado por Maalouf y Jin [6,13], la formación de la cauda negativa no se debe al efecto combinado de la presencia de elasticidad y adelgazamiento en el fluido. De acuerdo con los resultados de Bush [14], Feng [17] y Harlen [18] la formación de la cauda negativa parece estar más bien relacionada con las características extensionales del fluido.

La observación anterior fue explicada por Harlen [18] quien explica la existencia de dos fuerzas opuestas que actúan en la región de la cauda. Una de las fuerzas da lugar a la relajación de los esfuerzos de corte que se generan en la región ecuatorial de la esfera, los cuales ocasionan que el flujo se dirija en dirección opuesta al movimiento de la esfera, formándose, de esta manera, la cauda negativa. Esta primera fuerza es contrarrestada por los esfuerzos extensionales que se generan por el flujo extensional uniaxial en la región de la cauda, los cuales dirigen el flujo en la misma dirección de la esfera generando un alargamiento de la cauda. El parámetro que controla el balance entre estas dos fuerzas es la extensibilidad de las moléculas del polímero que, a su vez, limita la viscosidad extensional del polímero. Harlen utilizó los modelos constitutivos derivados de la teoría cinética de soluciones de cadenas de polímero flexibles, modeladas mediante mancuernas que se enlazan por medio de un resorte no lineal como son los modelos de FENE-P, Chilcott-CR y Giesekus, encontrando que, para valores pequeños del parámetro de extensibilidad (o valores pequeños de la relación de Trouton), la magnitud de los esfuerzos de extensión se reduce y se torna comparable con la magnitud de los esfuerzos de cizalla, lo que induce la formación de la cauda negativa.

Siguiendo las ideas de Bush, Arigo y McKinley [19] realizaron una investigación de caudas negativas para esferas que sedimentan en un fluido adelgazante de poliacrilamida y proponen dos criterios, sin poder diferenciar entre ambos cuál es el factor clave para la formación de la cauda.

No obstante, haciendo un análisis de los criterios anteriores para la formación de una cauda negativa, utilizando los modelos de Phan-Thien-Tanner (el modelo PTT contempla cadenas de polímero enlazadas por un resorte no lineal pero con un movimiento o deformación de las cadenas no afín (el solvente se deforma de manera contraria a la deformación de las moléculas de polímero al de la matriz polimérica) y FENE-CR, Dou y Phan-Thien [20,21] encontraron que los criterios empleados anteriormente no son siempre aplicables en términos generales. En sus resultados se muestra que el criterio N_1/σ_{ext} es válido solamente cuando el valor de la velocidad en la zona de la cauda se encuentra por arriba del valor Newtoniano en ambos modelos. El criterio σ_{ext}/σ_{xy} aplica únicamente cuando se mantiene un número de Deborah fijo.

Dou y Phan-Thien [20] encontraron que la magnitud de los esfuerzos normales y su gradiente son los responsables de la formación de la cauda negativa, mientras que otros factores solo aumentan, disminuyen o retrasan la formación de la cauda negativa. El gradiente de esfuerzos normales propuesto por Dou y Phan-Thien se origina de un balance entre el esfuerzo de corte y la presión alrededor de la cauda. En su análisis, Dou y Phan-Thien encontraron que la formación de la cauda negativa no depende del desplazamiento de las líneas de corriente del fluido y que el adelgazamiento al corte debilita la formación de la cauda negativa; por otro lado, el tener un adelgazamiento en el valor del primer coeficiente de esfuerzos normales aumenta la formación de la cauda negativa. Dou y Phan-Thien propusieron que un valor poco espesante en el perfil de la viscosidad extensional ocasiona la formación de la cauda negativa.

Debido a ésto, Dou y Phan-Thien propone un tercer criterio para la formación de una cauda negativa, el cual dependerá de la magnitud relativa de la viscosidad extensional con respecto a la variación de la viscosidad extensional con la rapidez de extensión. Un valor pequeño de la relación anterior promoverá la formación de la cauda negativa.

Posteriormente, Dou y Phan-Thien [21] propusieron una generalización de su criterio usando los modelos de PTT, FENE-CR, FENE-P y de Giesekus. En el caso del modelo de FENE-CR fue más fácil generar una cauda negativa que con el modelo de FENE-P. Lo anterior sugirió que un valor constante de la viscosidad de corte (FENE-CR) aumenta la formación de la cauda mientras que un perfil de viscosidad adelgazante (FENE-P), solo retrasa la formación de la cauda negativa. Más aun, Dou y Phan-Thien propusieron un método para calcular el número de Weissenberg crítico basado en el valor estacionario de la relación de Trouton.

El presente trabajo estará enfocado a un estudio experimental de los criterios de formación de caudas negativas que desarrollan esferas que descienden en un polímero asociativo HASE (Acrysol TT-935) a diferentes concentraciones de éste.

Se utiliza la técnica de PIV para obtener la distancia que se genera desde la esfera hasta el punto de estancamiento donde se revierte el flujo en dirección opuesta al movimiento de ésta y esta distancia se propone para evaluar la magnitud de los esfuerzos extensionales. Además, se emplea el modelo BMP para la predicción de los parámetros en los criterios de formación de caudas negativas.

2.2.-Criterios de formación de la cauda negativa

Con base en los antecedentes experimentales reportados en la literatura, se pueden establecer diferentes criterios de formación de la cauda negativa:

Tabla 2.1.- Criterios de formación de la cauda negativa

| Autor | Criterio | Formación de cauda |
|--------------------------|---|---|
| Bush [14] | $\frac{We}{Tr} = \frac{\dot{\gamma} \lambda}{\frac{\eta(\dot{\epsilon})}{\eta_0}}$ | Para valores grandes de este cociente se forma la cauda negativa |
| Harlen [18] | $\frac{\sigma_{ext}}{\sigma_{xy}}$ | Para valores pequeños de esta relación se observa la creación de la cauda negativa |
| Arigo y Mckinley [19] | <p>a) $\frac{N_1}{\Delta\sigma_{ext}} \approx \frac{\left(\Psi_1(\dot{\gamma})/2\eta_0\right)\dot{\gamma}}{\eta_e(\dot{\epsilon})/\eta_0} \propto \frac{De(\dot{\gamma})}{Tr}$</p> <p>b) $\left(\frac{\Delta\sigma_{ext}}{\sigma_{yx}}\right) = \left(\frac{\eta_e(\dot{\epsilon})\dot{\epsilon}}{\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}}\right)$</p> | Para valores grandes de la relación (a) y para valores pequeños de la relación (b), se observa la creación de la cauda negativa |
| Dou y Phan-Thien [20,21] | $\left(\frac{\partial\eta_{ext}(\dot{\epsilon})}{\partial\dot{\epsilon}}\right)/\eta_{ext}(\dot{\epsilon}) - \frac{1}{\dot{\epsilon}}$ | Valores pequeños de esta relación originan la cauda negativa |

Donde We es el número de Weissenberg, Tr es el cociente de Trouton, σ_{ext} es el esfuerzo extensional, σ_{xy} es el esfuerzo en flujo cortante simple, N_1 , es la primera diferencia de esfuerzos normales en corte, η_0 es la viscosidad de corte cero, η_{ext} es la viscosidad extensional y Ψ_1 es el primer coeficiente de esfuerzos normales en corte (ver glosario).

El factor clave en estos criterios es la magnitud de los esfuerzos extensionales que se desarrollan en la zona de la cauda; por lo tanto, el poder predecir las variables que conforman estos criterios con un modelo adecuado es de vital importancia para poder discriminar entre los criterios propuestos. En la siguiente sección se detalla las características de los modelos a emplear en la predicción de los parámetros reológicos.

2.3.-Modelo Bautista-Manero-Puig en flujo cortante simple

El modelo empleado en la predicción de los datos reológicos del polímero asociativo corresponde al modelo de Bautista-Manero-Puig [22,23], cuyas ecuaciones son las siguientes para la i-esima contribución al esfuerzo.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sum_{i=1}^n \underline{\underline{\sigma}}_i \quad (1)$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_i + \lambda_i \left(\underline{\underline{\sigma}}_i, \underline{\underline{D}} \right)^\nabla = 2G_{0i} \lambda_i \left(\underline{\underline{\sigma}}_i, \underline{\underline{D}} \right) \underline{\underline{D}} \quad (2)$$

$$\lambda \left(\underline{\underline{\sigma}}_i, \underline{\underline{D}} \right) = \frac{\eta_i \left(\underline{\underline{\sigma}}_i, \underline{\underline{D}} \right)}{G_{0i}} = A^{-1}_i \lambda_{0i} \quad (3)$$

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{1}{\lambda_i} (1 - A_i) + \frac{1}{G_{0i}} \left(\frac{\lambda_{0i}}{\lambda_{\infty i}} - A_i \right) \underline{\underline{\sigma}}_i : \underline{\underline{D}} \quad (4)$$

donde $\underline{\underline{\sigma}}$ y $\underline{\underline{D}}$ son los tensores totales de esfuerzo y rapidez de deformación respectivamente, $\underline{\underline{\sigma}}^\nabla$ es la derivada convectiva superior del tensor de esfuerzos y $\underline{\underline{\sigma}}_i$, λ_i , η_i y G_{0i} son tensor de esfuerzos, el tiempo de relajación, la viscosidad y el módulo elástico de corte respectivamente del modo i. A_i es un parámetro de estructura y los tiempos λ_0 , λ_∞ y λ son el tiempo de relajación de Maxwell, el tiempo de relajación a altas frecuencias y el tiempo de relajación de estructura respectivamente; i se refiere al número de modo del espectro de tiempos de relajación. Cuando i es igual a 1 el sistema es

unimodal y la ecuación (2) se convierte en la ecuación convectiva del modelo de Maxwell que a su vez, es una función del escalar A. Los límites de A son 1 en flujos lentos y λ_0/λ_∞ en flujos rápidos.

La ecuación (4) predice los cambios de estructura debidos al flujo mediante una ecuación cinética que representa los procesos de destrucción y reconstrucción de la estructura polimérica. El primer término de la derecha de la ecuación (4) está relacionado con el proceso de reconstrucción de la estructura, mientras que el segundo relaciona con el rompimiento de la estructura.

Para flujo cortante simple en estado estacionario, la versión unimodal de las ecuaciones (2) y (4) se reduce a la expresión siguiente:

$$\frac{1 + (\lambda k)(\lambda_0 / \lambda_\infty)(\sigma : D)}{1 + \lambda k(\sigma : D)} \sigma + \lambda_0 \overset{\nabla}{\sigma} = 2G_0 \lambda_0 D \quad (5)$$

Donde la derivada temporal contenida en el término de la derivada convectiva superior es igual a cero. En flujos de pequeña deformación, la ecuación (5) se reduce a la ecuación de Maxwell. En flujo oscilatorio de pequeña amplitud, la versión multimodal de la ecuación (5) arroja las siguientes expresiones para los módulos de almacenamiento y de pérdida:

$$G' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{w^2 \lambda_{0i}^2}{1 + w^2 \lambda_{0i}} \quad (6)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{w \lambda_{0i}}{1 + w^2 \lambda_{0i}} \quad (7)$$

$$\text{La viscosidad de corte cero es } \eta_0 = \sum_{i=1}^n G_i \lambda_i \quad (8)$$

En flujo cortante simple el modelo predice, para la versión unimodal, las siguientes expresiones para la fluidez y la primera diferencia de esfuerzos normales:

$$\varphi_{ss} = \frac{1}{2} \left[- \left(k\lambda \dot{\gamma}^2 - \varphi_0 \right) + \left(\left(k\lambda \dot{\gamma}^2 - \varphi_0 \right)^2 + 4k\lambda \dot{\gamma}^2 \varphi_\infty \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9)$$

$$N_1 = \frac{2\dot{\gamma}\sigma}{G_0\varphi_{ss}} \quad (10)$$

En flujo cortante simple en estado estacionario, la predicci3n de la viscosidad multimodal a partir de la ecuaci3n (5) es:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\left[1 + 4\lambda_{0i}^2 \dot{\gamma}^2 \right]^{1/2} - 1}{2\lambda_{0i} \dot{\gamma}} \quad (11)$$

y para la primera diferencia de esfuerzos normales se tiene:

$$N_1 = 2G_i \frac{\left(1 + \lambda_i^2 \dot{\gamma}^2 \right)^{1/2} - 1}{\left(1 + \lambda_i^2 \dot{\gamma}^2 \right)^{1/2} + 1} \quad (12)$$

2.4.-Modelo de Bautista-Manero-Puig en flujo extensional uniaxial

El modelo consiste en una modificaci3n hecha por Pearson [24] al modelo de Bautista-Manero en flujo extensional. El modelo se compone de la ecuaci3n general de Maxwell acoplada a una ecuaci3n de cin3tica que toma en cuenta los cambios estructurales ocasionados al flujo en sistemas micelares tipo gusano, donde, adem3s, el esfuerzo total se compone de la contribuci3n separada del esfuerzo de las mol3culas de pol3mero y del esfuerzo debido al solvente. Las ecuaciones del modelo BMP son las siguientes:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_p \quad (13)$$

$$\sigma_s = 2\eta_s D \quad (14)$$

$$\sigma_{=P} + \frac{\eta_p}{G_0} \overset{\nabla}{\sigma} = 2\eta_p \overset{D}{=} \quad (15)$$

$$\frac{d\eta_p^{-1}}{dt} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_p} \right) + \left(\frac{k}{\eta_\infty} \right) \sigma_{=P} : \overset{D}{=} \quad (16)$$

Al resolver las ecuaciones anteriores para el caso de flujo extensional en estado estacionario, se obtiene la siguiente ecuación:

$$(\phi - \phi_0) \left(G_0 \phi - 2 \dot{\varepsilon} \right) \left(G_0 \phi + \dot{\varepsilon} \right) = 3\lambda \left(\frac{k}{\eta_\infty} \right) G_0^2 \phi \dot{\varepsilon}^2 \quad (17)$$

De la que se puede obtener el valor del esfuerzo normal en extensión por medio de la siguiente ecuación:

$$N_1 = \frac{\phi - \phi_0}{\lambda(k/\eta_\infty)\dot{\varepsilon}} + \eta_s \dot{\varepsilon} \quad (18)$$

Donde $\phi = 1/\eta_p$ y $\phi_0 = 1/\eta_0$ y $\eta_e = \frac{N_1}{\dot{\varepsilon}}$

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.- Dispositivo experimental

Para el desarrollo de todos los experimentos de descenso de esferas se utilizó el dispositivo experimental que se muestra en la figura 3.1.

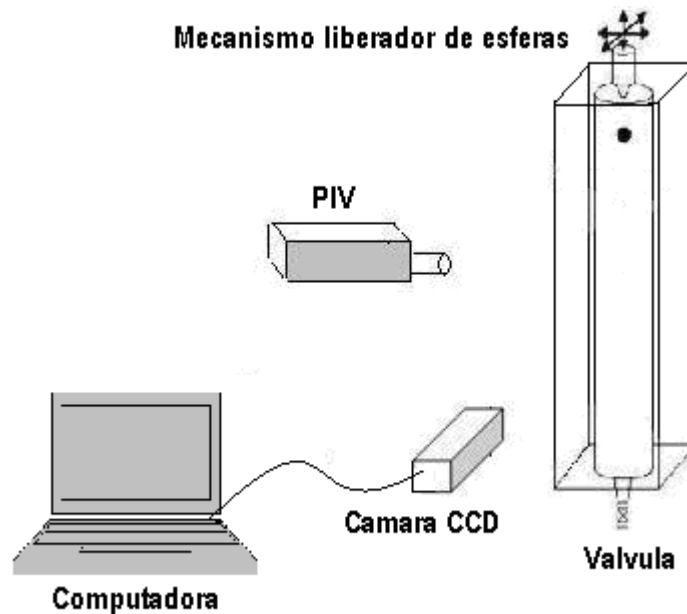


Figura 3.1.- Dispositivo experimental

El dispositivo experimental consta de un tubo de vidrio cilíndrico de 120 cm de longitud y 12.7 cm de diámetro interno en el cual se encuentra contenido el fluido en el que se hacen descender las esferas. El tubo cilíndrico se encuentra dentro de un tanque rectangular de vidrio de 150 cm de altura y 20.5 cm de longitud en sus otras caras. El tanque contiene un fluido (H_2O) con un índice de refracción muy similar al del material de construcción del tanque (vidrio) para eliminar los efectos de refracción en la superficie curva de la interfase cilindro-agua, de tal manera que no se distorsionen las imágenes tomadas con la cámara del PIV.

3.2.- Esferas

Las esferas fueron sujetadas por debajo de la superficie del fluido y liberadas por medio de un mecanismo de liberación de tres agujas centrado de manera precisa con el tubo experimental. Para obtener un intervalo amplio de velocidades de descenso de esferas y de relaciones de diámetro esfera-tubo (a/R), se utilizaron esferas de diferentes tamaños y densidades. Las propiedades físicas de las esferas y el intervalo de los parámetros experimentales en este estudio se muestran en la tabla 3.1

3.1.- Propiedades Físicas de las esferas empleadas en este estudio

| Material | Densidad[g/c m ³] | Diámetro[cm] | a/R | Re | We |
|-------------------|----------------------------------|--------------|------------|------------|------------|
| Tungsteno | 14.95 | 0.635-1.27 | 0.05-0.1 | 0.01-1.01 | 0.41-3.53 |
| Latón | 8.57 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.002-0.86 | 0.16-2.0 |
| Acero | 7.98 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.002-0.75 | 0.15-1.8 |
| Óxido de Aluminio | 3.95 | 0.635-1.27 | 0.05-0.1 | 0.003-0.22 | 0.09-0.68 |
| Aluminio | 2.79 | 0.05-0.062 | 0.05-0.062 | 4e-4-0.71 | 0.036-0.95 |
| Teflón | 2.30 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.003-0.74 | 0.05-0.73 |
| Acetal | 1.39 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.002-0.11 | 0.026-0.12 |
| Nylon | 1.14 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.02-0.12 | 0.03-0.12 |

Para este conjunto de esferas que descienden en el fluido, los dos números adimensionales relevantes son el número de Weissenberg (We) y el número de Reynolds (Re) definidos como:

$$We = \lambda U / a \quad (19)$$

$$Re = aU\rho / \eta(\dot{\gamma}) \quad (20)$$

donde ρ es la densidad del fluido, a es el radio de la esfera, U es la velocidad terminal,

$\eta(\dot{\gamma})$ es la viscosidad de corte y λ es el tiempo de relajación del fluido correspondiente a

la frecuencia de cruce entre G' y G'' . La rapidez de corte característica del flujo

$$\text{es: } \dot{\gamma} = U / a \quad (21)$$

3.4.-Velocimetría de Imagen de partículas (PIV)

El campo de flujo en la parte posterior de las esferas fue obtenido usando un sistema de velocimetría de imagen de partículas (PIV) de la empresa Dantec Dynamics. Esferas de vidrio recubiertas de plata se añadieron al fluido como esferas trazadoras para obtener las imágenes de PIV como la que se muestra en la figura 3.2(a). La presencia de estas partículas trazadoras no afecta la reología de los fluidos empleados. Se utilizó el software Flowmap (proporcionado por Dantec) para obtener los campos de velocidad. En la figura 3.2(b) se muestra el campo de velocidades generados por una esfera. Se utilizó la técnica de correlación cruzada con un área de interrogación final de 32x32 píxeles y un traslape del 50% en la dirección horizontal y del 75% en la dirección vertical. Subsecuentemente a los campos de velocidades obtenidos en la figura 3.2b se utilizaron las rutinas de validación de pico (Peak Validation), movimiento promedio (Moving Average) y de filtro (Special Filter). Adicionalmente, la velocidad de las esferas también se determinó a partir de las imágenes de PIV. La posición de la esfera fue determinada por el área libre de esferas y por medio del cálculo del desplazamiento del centro de la esfera en imágenes secuenciales. Se obtuvo la velocidad terminal de sedimentación con una incertidumbre del 0.1%.

3.3.- Preparación de fluidos

El polímero asociativo utilizado de nombre comercial HASE (Hydrophobically-modified alkali soluble emulsion, Acrysol TT-935, de la compañía Rhom and Haas) fue disuelto en agua a concentraciones del 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 % en peso ajustando el pH de cada una de las concentraciones de HASE entre 9-9.5 con una solución acuosa de 2-amino-2-metilo-1propanol (AMP) de concentración 0.1M. A este valor de pH el polímero se expande debido a repulsiones electrostáticas de las cargas negativas de la cadena polimérica, ocasionando que el polímero sea soluble en agua y sus grupos hidrófobos se asocian con los de otras cadenas poliméricas para formar uniones intermoleculares e intramoleculares que, posteriormente, aumentan la viscosidad de la solución [25].

Posteriormente se dejaron reposar las soluciones por al menos 48 horas y se extrajeron las burbujas residuales en cada una de los fluidos antes de ser utilizados.

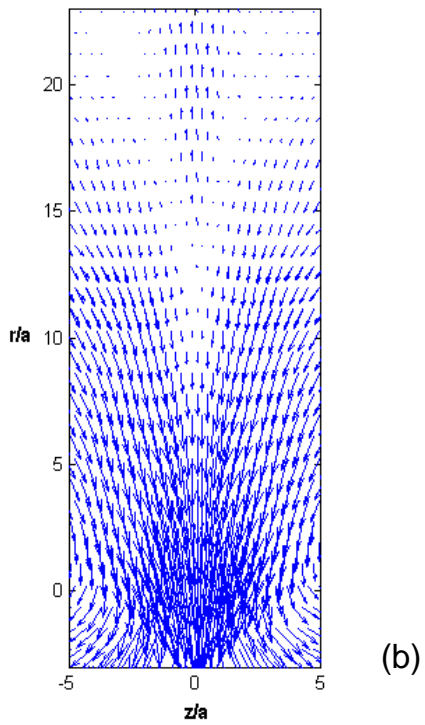
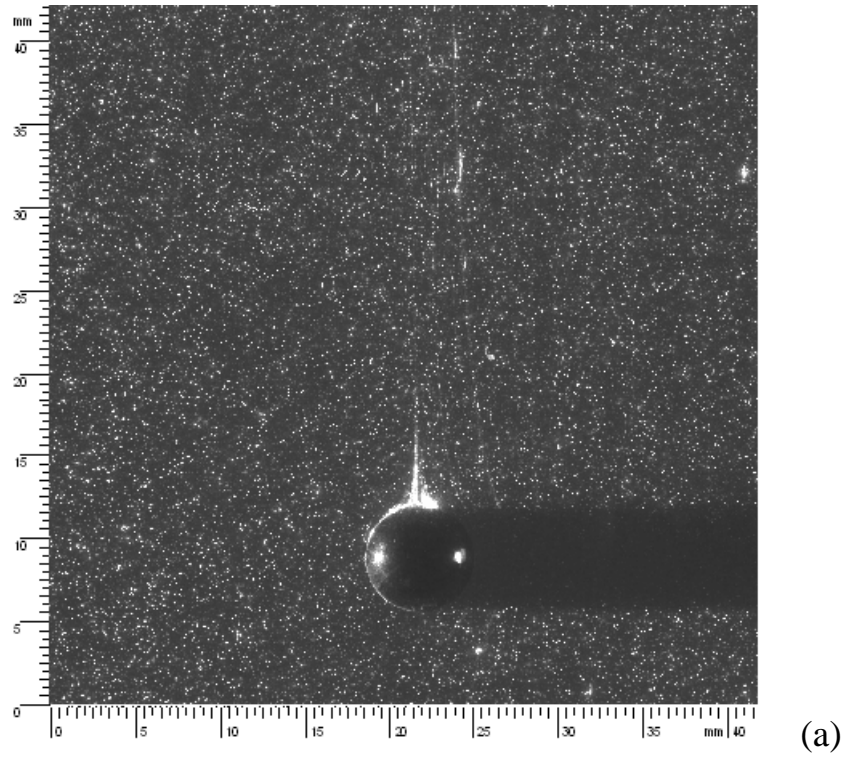


Figura 3.2.- (a) Imagen típica de PIV y (b) su correspondiente campo de velocidades. El caso mostrado corresponde a una esfera con $Re=0.418$, $We=1.95$ and $a/R=0.05$.

3.5.- Caracterización reológica

La caracterización reológica de los fluidos se llevó a cabo mediante el empleo de un reómetro de esfuerzo controlado AR 1000-N de T.A. Instruments, cubriendo un intervalo de rapidezces de corte de 0.01 s^{-1} hasta 100 s^{-1} . Se hicieron mediciones de flujo cortante simple y de flujo oscilatorio para obtener la viscosidad de corte y los módulos de almacenamiento y de pérdida, respectivamente. Las pruebas fueron llevadas a cabo mediante el empleo de una geometría de cono y plato de 4 cm de diámetro y un ángulo de $1.59.14^\circ$.

No fue necesario realizar un precorte. Antes de realizar cualquier tipo de medición reométrica, se aseguró que la muestra no contuviera burbujas de aire, ya que estas alteran las mediciones de la viscosidad.

Para garantizar que se alcanzara el estado estacionario en este tipo de pruebas y asegurarse que los valores de la viscosidad eran los correctos, en las condiciones de operación del equipo, se establecieron como parámetros de operación la obtención de tres mediciones de la viscosidad. En ellas el esfuerzo de corte generado por el equipo se mantenía constante durante un tiempo de medición de 10 segundos para cada una, permitiendo un error máximo de medición del 1%. Una vez obtenidas las tres mediciones, el equipo entregaba el valor promedio de las viscosidades, garantizándose de esta manera valores confiables de la viscosidad.

Para las pruebas de flujo oscilatorio se realizó un barrido del porcentaje de deformación de la muestra antes de realizar el barrido de frecuencias para obtener los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida dentro de la zona de deformación lineal del fluido; es decir, el intervalo en el cual los módulos de almacenamiento y de pérdida son independientes de la deformación, ya que los experimentos que no se realicen dentro de esta zona pueden dar lugar a interpretaciones erróneas de los resultados obtenidos.

En la figura 3.3 se muestra la viscosidad de corte y la primera diferencia de esfuerzos normales para las diferentes concentraciones de HASE en función de la rapidez de corte. En este tipo de fluidos es común encontrar tres diferentes tipos de regiones: para valores pequeños de la rapidez de corte se observa una región de viscosidad constante; a rapidezces de corte moderadas, la formación de asociaciones entre las cadenas del polímero ocasionan un espesamiento de la viscosidad y, para rapidezces de corte altas se observó un

rompimiento de las asociaciones formadas, dando pie a una región de adelgazamiento del fluido con respecto a la rapidez de corte.

Para el intervalo de rapidez de corte de 0.01 a 2 s^{-1} se observa un comportamiento Newtoniano para los fluidos de mayor concentración, mientras que para los fluidos de menor concentración, esta zona se extiende hasta rapidez de corte cercanas a $10(1/s)$. Posteriormente, a rapidez de corte intermedias es posible observar un ligero espesamiento de la viscosidad para el fluido de concentración al 2.0% . Finalmente, para rapidez de corte altas y dependiendo de la concentración, los cuatro fluidos presentan un comportamiento adelgazante. Además, para el caso de los valores de los esfuerzos normales, en general se puede observar que para el intervalo de rapidez de corte comprendido entre $1-100 \text{ s}^{-1}$, la magnitud de los esfuerzos normales aumenta con la concentración del polímero y la concentración crítica a la cual aparecen los esfuerzos normales disminuye con el aumento en la concentración de HASE.

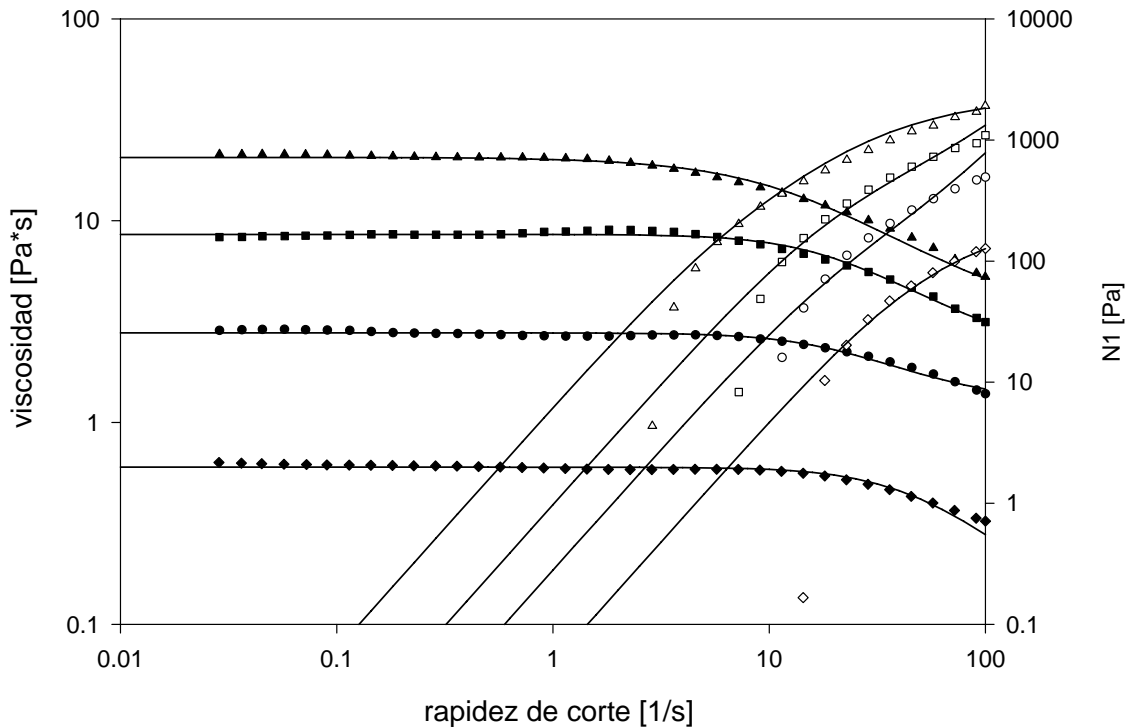


Figura 3.3.-Viscosidad de corte (símbolos sólidos) y primera diferencia de esfuerzos normales (símbolos vacíos) para diferentes concentraciones de HASE: (\blacktriangle) 2.5 %, (\blacksquare) 2.0 %, (\bullet) 1.5 %, (\blacklozenge) 1.0 %. Los datos experimentales son comparados con las predicciones del modelo BMP (líneas sólidas).

Adicionalmente, en la figura 3.3 se muestran las predicciones del modelo de BMP para los cuatro fluidos empleados encontrándose una excelente concordancia entre los resultados experimentales y los del modelo para valores grandes de la rapidez de corte. Para valores pequeños de la rapidez de corte los datos experimentales no siguen el comportamiento cuadrático en $N1$.

La siguiente prueba a realizar consiste en una prueba de flujo oscilatorio para medir las funciones reológicas G' y G'' , módulo de almacenamiento y módulo de pérdida respectivamente, como función de la frecuencia angular, a una temperatura de 22 °C. En la figuras 3.4 se muestran las curvas de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia angular para los cuatro fluidos empleados.

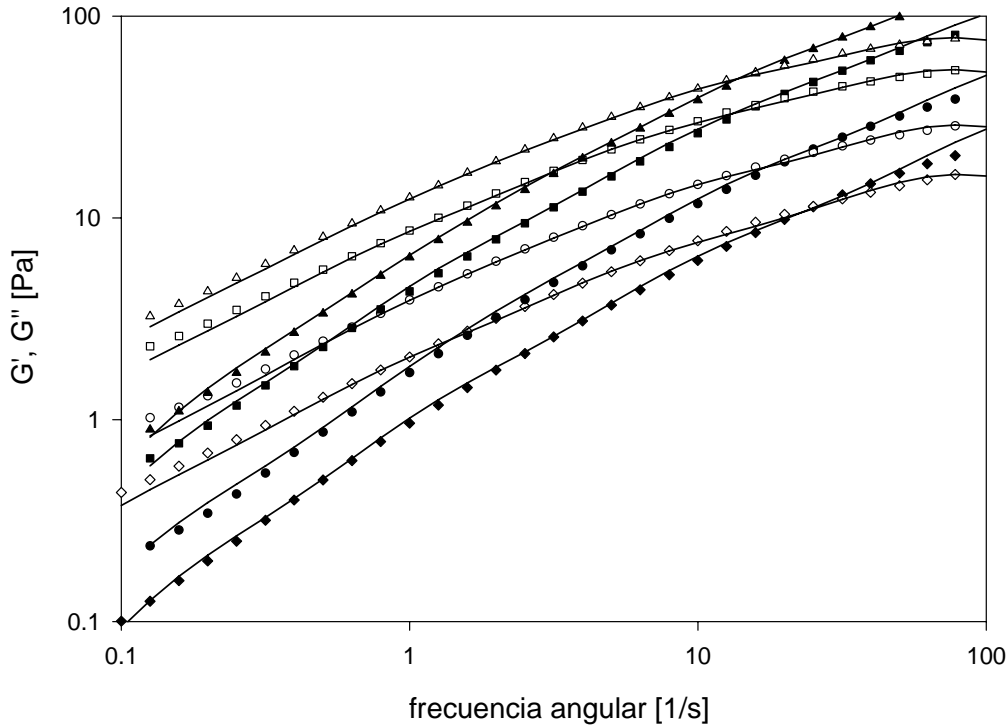


Figura 3.4.- Módulos de almacenamiento (símbolos sólidos) y de pérdida (símbolos vacíos) para diferentes concentraciones de HASE: (\blacktriangle) HASE 2.5 %; (\blacksquare) HASE 2.0 %; (\bullet) HASE 1.5 %; (\blacklozenge) HASE 1.0 %. Los datos experimentales son comparados con las predicciones del modelo de Maxwell multimodal (ecuaciones (6) y (7) líneas sólidas).

En la figura 3.4 se puede observar que, para las cuatro concentraciones de polímero asociativo utilizado, y para un intervalo de frecuencias de 0.1-10, las interacciones

intramoleculares predominan en este tipo de sistemas. Lo que se interpreta como resultado de que la magnitud de G'' es mayor que la de G' . A su vez, el tiempo de relajación de cada muestra aumenta con la concentración del polímero. A altas frecuencias, el módulo elástico es proporcional al número de entrecruzamientos físicos que el sistema tiene (una combinación de interacciones intra e inter moleculares), ya que G' indica la densidad de uniones entra las cadenas de polímero en la red polimérica. Adicionalmente, en la figura 3.4 se muestran las predicciones del modelo BMP con las ecuaciones (6) y (7). Se puede observar que el modelo refleja bastante bien el comportamiento de los cuatro fluidos empleados. En las tablas 3.2 y 3.3 se muestran los parámetros del modelo BMP y de Maxwell multimodal utilizados en las ecuaciones (6), (7), (9), y (10). El único parámetro de ajuste es la constante k , los valores de ϕ_0 , ϕ_∞ , λ y G_0 se obtienen del comportamiento reológico para cada fluido descrito en las figuras 3.3 y 3.4

Tabla 3.2.-Parámetros del modelo BMP en flujo cortante simple

| Concentración | ϕ_0 | ϕ_∞ | k | λ | G_0 |
|---------------|----------|---------------|--------|-----------|-------|
| 1.0 % | 1.666 | 90 | 0.0002 | 0.04 | 13 |
| 1.5 % | 0.36 | 0.77 | 0.005 | 0.05 | 55 |
| 2.0 % | 0.117 | 0.45 | 0.0008 | 0.06 | 150 |
| 2.5 % | 0.047619 | 0.25 | 0.0003 | 0.06 | 220 |
| | 0.001 | 0.04 | 0.06 | 0.001 | 500 |

Tabla 3.3.-Parámetros del modelo Maxwell multimodal en flujo oscilatorio

| C(wt.%) | 1. 0 | | 1. 5 | | 2. 0 | | 2. 5 | |
|---------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| | G_0 | λ_i | G_0 | λ_i | G_0 | λ_i | G_0 | λ_i |
| modo 1 | 30.79 | 0.011 | 53.39 | 0.01 | 96.52 | 0.01 | 140.4 | 0.011 |
| modo 2 | 4.02 | 0.069 | 15.33 | 0.08 | 23.46 | 0.05 | 48.3 | 0.077 |
| modo 3 | 4.38 | 0.151 | 3.43 | 0.38 | 17.46 | 0.16 | 13.6 | 0.355 |
| modo 4 | 1.45 | 0.905 | 1.55 | 1.13 | 1.14 | 0.53 | 5.04 | 1.183 |
| modo 5 | 0.24 | 6.875 | 0.41 | 7.66 | 5.30 | 0.98 | 1.8 | 6.188 |
| modo 6 | | | | | 1.17 | 6.79 | | |

Con base en los parámetros obtenidos en flujo cortante simple (tabla 3.2), se pueden obtener las gráficas del comportamiento de cada uno de los polímeros en flujo extensional (ecuaciones 17 y 18):

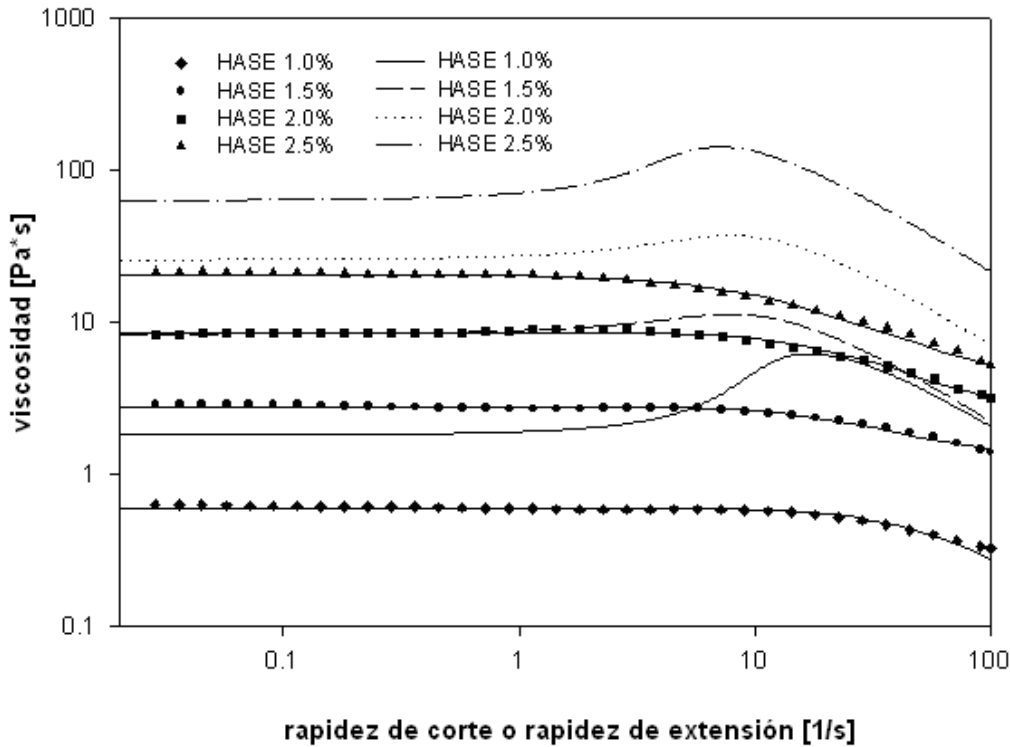


Figura 3.5.-Predicciones del modelo BMP en flujo extensional y flujo cortante simple comparados con la viscosidad de corte

En la figura 3.5 se comparan las predicciones del modelo BMP en flujo cortante simple con las predicciones en flujo extensional uniaxial para todas las concentraciones empleadas. La viscosidad extensional permanece constante hasta tres décadas de la rapidez de extensión.

Para valores moderados de la rapidez de extensión ($\dot{\epsilon} > 10$), el fluido comienza a mostrar un engrosamiento aproximadamente a la misma rapidez de deformación en la que ocurre el adelgazamiento en flujo cortante simple. La rapidez de extensión a la que comienza el espesamiento de la viscosidad extensional disminuye con el aumento de la concentración del polímero.

Lo anterior indica que la estructura o red polimérica del HASE sufre una transición. A valores pequeños de la rapidez de extensión predominan las asociaciones intramoleculares,

mientras que a valores moderados, son las asociaciones intermoleculares las que se manifiestan en un aumento de la viscosidad de extensión. Para valores grandes de la rapidez de extensión, la fuerza de deformación rompe los enlaces intermoleculares, dando pie a una disminución de la viscosidad extensional. La rapidez de extensión a la que ocurre el máximo en la viscosidad extensional es similar para cada uno de los fluidos empleados, excepto para el fluido de menor concentración. A su vez, la magnitud del máximo aumenta con la concentración de polímero. La posición y magnitud del máximo en el fluido de menor concentración indican que, para sistemas diluidos de este polímero, el volumen hidrodinámico es menor; por lo tanto, predominan las uniones intramoleculares haciendo necesario valores más grandes de la rapidez de extensión para destruir los enlaces intramoleculares, mientras que en los fluidos de mayor concentración, la rapidez de destrucción de las uniones intramoleculares es mayor que la formación de éstas, dando origen a las uniones intermoleculares más rápidamente. La magnitud del máximo indica el grado de conversión de enlaces intramoleculares a enlaces intermoleculares; sin embargo, se observa un ligero aumento del máximo en el fluido de menor concentración con respecto al fluido de concentración al 2%. Esto se atribuye a que es necesaria una rapidez de extensión mayor en el fluido de menor concentración para la formación de enlaces intermoleculares. Además, debido a que el flujo extensional deforma el sistema de manera más drástica que en flujo cortante simple, el espesamiento de la viscosidad extensional es más pronunciado que el de la viscosidad cortante.

Para validar las predicciones del modelo BMP en flujo extensional, los resultados del modelo son comparadas con datos experimentales disponibles en la literatura del polímero HASE. En la Figura 3.6 se muestran los datos experimentados de la viscosidad extensional contra la rapidez de extensión de un polímero asociativo. Los datos experimentales son tomados de Jenkins [26].

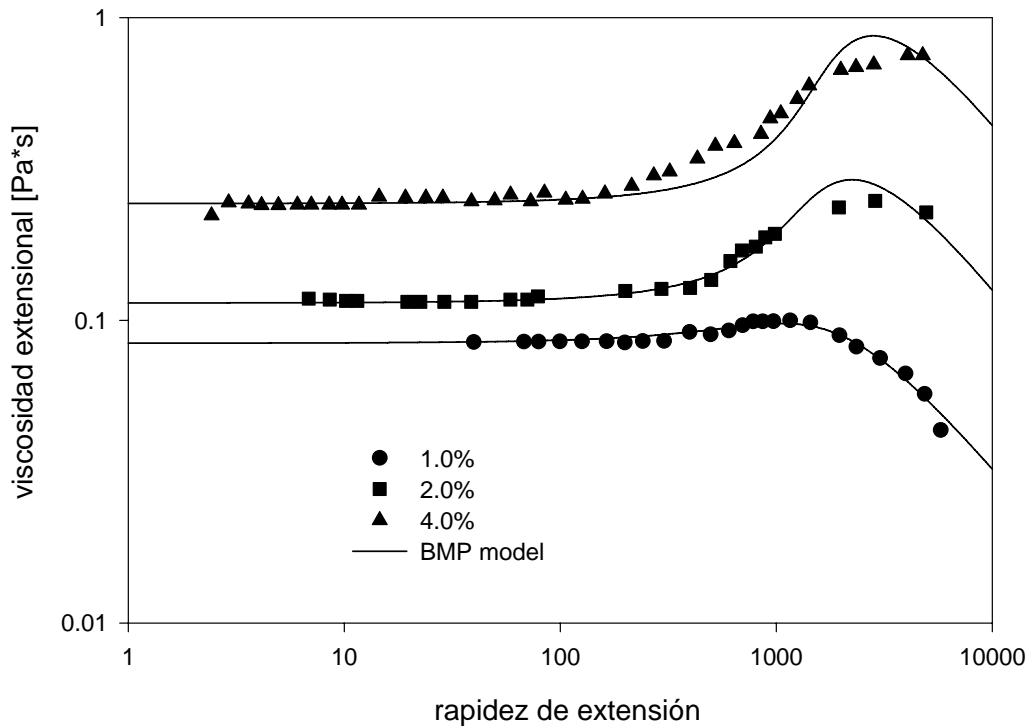


Figura 3.6.- Predicciones del modelo BMP en flujo extensional uniaxial (lineas) vs datos experimentales (de H. Tan [26]) de la viscosidad extensional contra la rapidez de extensión (símbolos)

3.6.- Metodología experimental

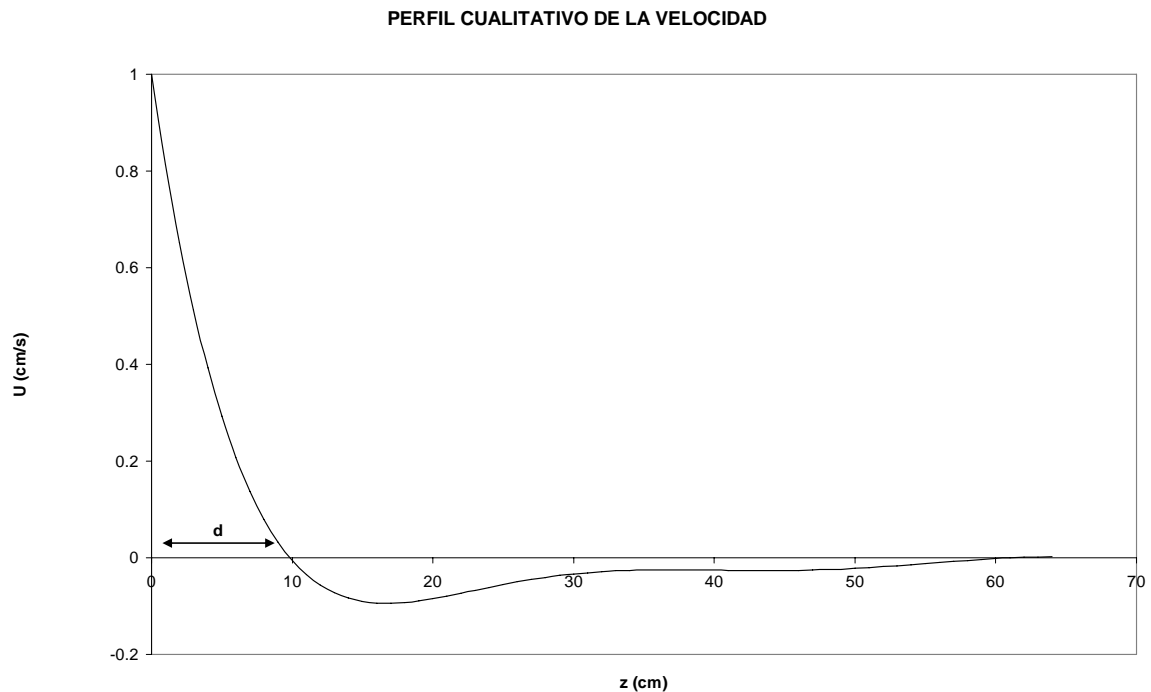
De acuerdo con los criterios de formación de la cauda negativa propuestos en la literatura (ver sección 2), el factor clave en la determinación del origen de la cauda negativa se encuentra íntimamente ligado con las propiedades extensionales del fluido en cuestión. Es por eso que la rapidez de deformación característica a la cual se evalúan los esfuerzos de extensión en los criterios de formación de este fenómeno tienen que evaluarse por separado, y no a través del segundo invariante de la rapidez de deformación para flujo cortante simple. Por lo tanto, la rapidez de deformación global en flujo cortante simple y en flujo extensional uniaxial quedan de la siguiente manera:

$$\dot{\gamma}_{Global} = \frac{U}{a} \quad (22)$$

$$\dot{\epsilon}_{Global} = \frac{U}{d} \quad (23)$$

Donde “U” es la velocidad terminal de sedimentación de la esfera, “a” es el radio de la esfera y “d” es la distancia de la esfera al punto de estancamiento, donde el flujo se revierte en dirección contraria al movimiento de la esfera.

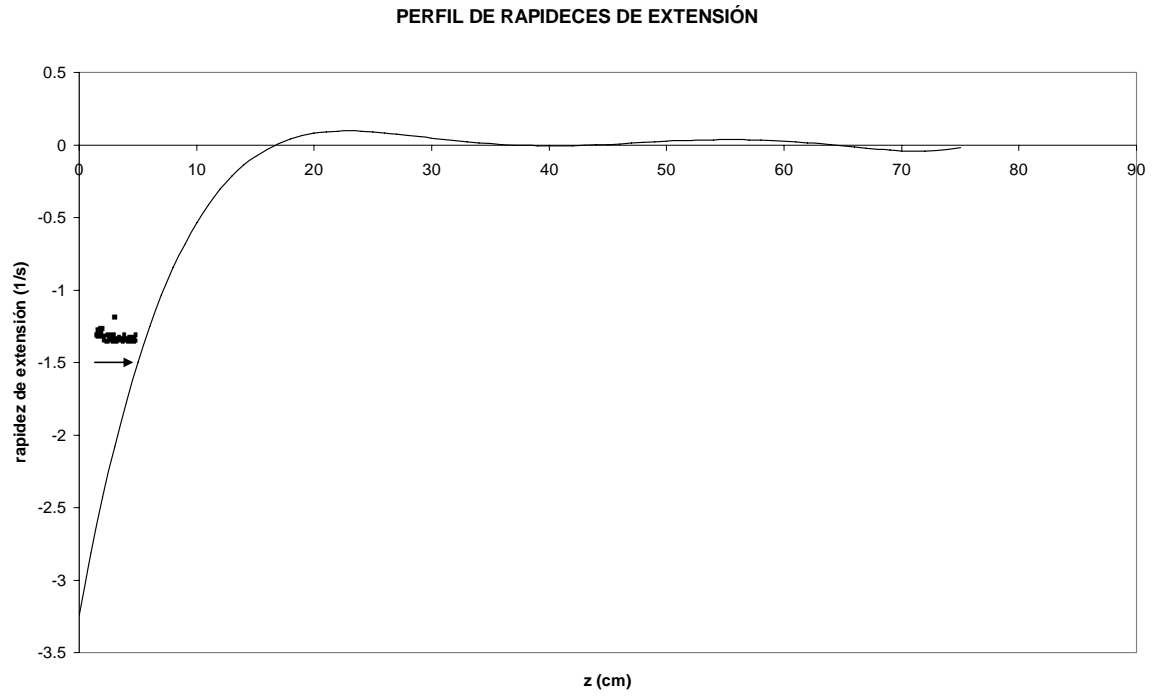
En la figura 3.7, se muestra la distancia, “d”, correspondiente desde la esfera hasta el punto de estancamiento.



3.7.- Perfil cualitativo de la velocidad de sedimentación en la línea central posterior de la esfera. U es la velocidad de descenso de la esfera y z es la distancia axial en la parte superior de la esfera.

Una vez que se obtiene el perfil de velocidades en la línea central posterior de la esfera, como se muestra en la figura 3.7, se puede obtener el perfil de la rapidez de extensión que se generan tomando la derivada de la velocidad en función de la distancia axial. De esta manera, a partir del perfil de rapidez de extensión, se puede observar en la figura 3.8 que la ecuación (23) es una buena aproximación de la rapidez de extensión característica del proceso, ya que representa el valor promedio del perfil de rapidez de extensión.

Además, con el modelo BMP en flujo extensional, es posible obtener los valores de la viscosidad extensional para ubicar en qué región de la figura 3.5, para una correspondiente concentración y un perfil de viscosidades dado, se pueden evaluar los diferentes criterios de formación de cauda negativa propuestos en la literatura.



3.8.- Perfil de rapidez de extensión generados en la parte central posterior de la esfera. La flecha indica el valor promedio de rapidez de extensión global del proceso

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Dado que se pudieron variar los número de We , Re y a/R , en forma independiente para cada fluido, a continuación se presentan los efectos individuales de cada uno de estos parámetros en la formación de la cauda negativa. En las siguientes figuras, se presentan los perfiles de velocidad a lo largo de la línea central en la parte posterior de la esfera. La velocidad máxima corresponde a la velocidad de la esfera ($U/U_s=1$) y la velocidad mínima corresponde al punto de estancamiento en la parte posterior de la esfera ($U/U_s=0$) donde la velocidad del fluido se revierte, dando origen a la formación de la cauda negativa.

4.1.-Efecto del número de Weissenberg

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran los perfiles de velocidad adimensionales para una relación de diámetros esfera-tubo fija, $a/R=0.05$ y dos concentraciones del polímero empleado (1.0 y 1.5 w.%). En las figuras se puede apreciar la formación de la cauda negativa y la de un mínimo en la velocidad negativa. La velocidad en la figura 4.1 disminuye y no se presenta la formación de la cauda negativa para números de $We < 1$. En contraste, para números de $We > 1$ se observa la aparición de una cauda negativa muy tenue ($z/a \approx 33$). En la figura 4.2 la concentración es mayor (HASE = 1.5 %) y se muestran los perfiles de velocidad para tres números de We . La cauda negativa aparece para números de We cercanos a uno y $We > 1$. La posición del punto de estancamiento donde se revierte el flujo en las figuras 4.1 y 4.2 se desplaza en ambos casos en dirección de la esfera con el aumento del We mientras que la amplitud de la cauda también aumenta con el We .

Para ambos casos, el intervalo de posición del punto de estancamiento varía entre $25 \leq z_{stag}/a \leq 33$ y $15 \leq z_{stag}/a \leq 20$ veces el radio de la esfera, respectivamente. A su vez, la longitud de la cauda negativa se extiende por más de $z_{stag}/a=120$ veces el radio de la esfera. Z_{stag} es el punto de estancamiento del fluido.

Además, en las figuras 4.1 y 4.2 se observa la presencia de un número de Weissenberg crítico alrededor de $We=1$ para la aparición de la cauda negativa, ya que los perfiles con $We=0.46$ y $We=0.33$ en HASE al 1.0% y 1.5%, respectivamente, no muestran la aparición de la cauda negativa.

Al aumentar la concentración del polímero al 2.0 % (figura 4.3) para una relación de diámetros pequeña, $a/R=0.0625$, se observa la aparición de una cauda negativa tenue con una posición del punto de estancamiento casi constante e igual a $z/a \approx 15$ veces el radio de la esfera para valores similares del número de We . A su vez, la longitud de la cauda disminuye con respecto a la de las dos figuras anteriores, manteniéndose en un valor de $z/a=50$ veces el radio de la esfera, debido al efecto del aumento de la concentración empleada.

Al aumentar la relación de diámetros esfera-tubo ($a/R=0.1$), figuras 4.4 y 4.5, se puede observar una tendencia más acentuada con respecto a la posición del punto de estancamiento y la amplitud de la cauda con respecto al número de We encontrada en los fluidos de menor concentración; es decir, el punto de estancamiento se mueve hacia una dirección más cercana a la esfera, siendo ésta de $11 \leq z_{stag}/a \leq 12$ y $8 \leq z_{stag}/a \leq 12$ veces el radio de la esfera para HASE al 1.5 y 2.0 % respectivamente, mientras que la magnitud del mínimo en la cauda negativa aumenta con el We , siendo la amplitud y longitud de estas mucho mayor que en los casos de los polímeros diluidos.

De igual manera, en el fluido de HASE 2.0% se observa la presencia de un We crítico, a partir del cual, por encima de su valor, es posible observar la formación de una cauda negativa. En estos casos las caudas negativas se forman para valores de $We < 1$. De hecho, éstas aparecen para valores del $We > 0.6$ y $We > 0.36$ en los fluidos de HASE al 1.5 y 2.0 %, respectivamente.

Cuando el efecto de la viscosidad aumenta aún más, HASE 2.5% (figura 4.6), la posición del punto de estancamiento y la amplitud de la cauda siguen las mismas tendencias encontradas anteriormente; sin embargo, el efecto de la cauda negativa no se ve amortiguado por el aumento de la viscosidad del fluido debido a que en este experimento se utiliza una relación de diámetros mayor. Es decir, el aumento de la relación de diámetros esfera-tubo desplaza el punto de estancamiento a una posición más cercana a la esfera. La cauda en este sistema concentrado nuevamente aparece para números de $We < 1$

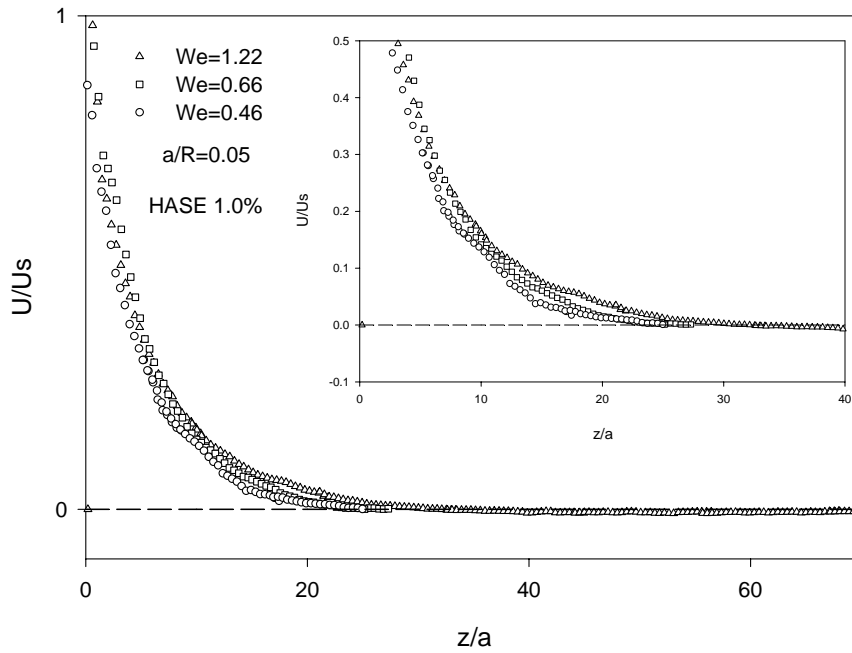


Figura 4.1.- Efecto del número de We en el perfil de velocidad normalizado con la velocidad en estado estacionario U_s y el radio de la esfera a para el fluido de HASE 1.0% y $a/R=0.05$, $1.22 \leq Re \leq 0.4$

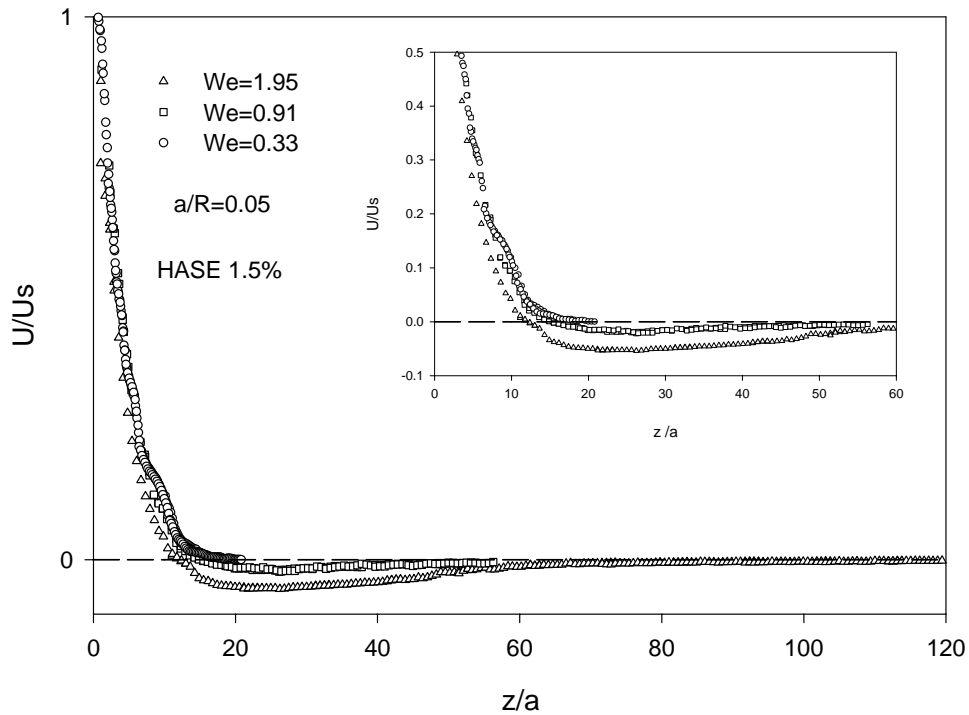


Figura 4.2.- Efecto del número de We en el perfil de velocidad normalizado con la velocidad en estado estacionario U_s y el radio de la esfera a para el fluido de HASE 1.5% y $a/R=0.05$, $0.4 \leq Re \leq 0.04$

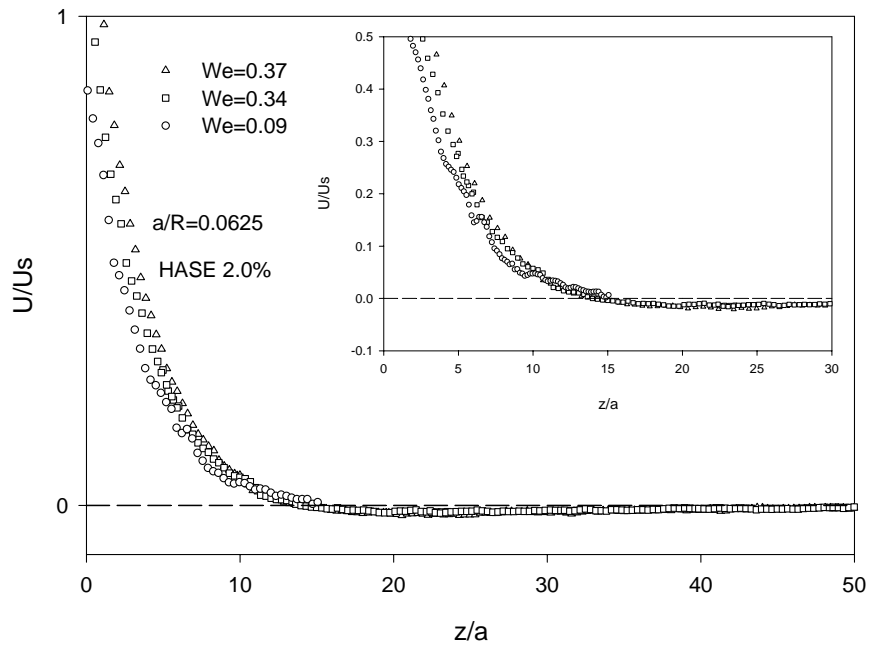


Figura 4.3.- Efecto del número de We en el perfil de velocidad normalizado con la velocidad en estado estacionario U_s y el radio de la esfera a para el fluido de HASE 2.0% y $a/R=0.0625$, $0.02 \leq Re \leq 0.005$

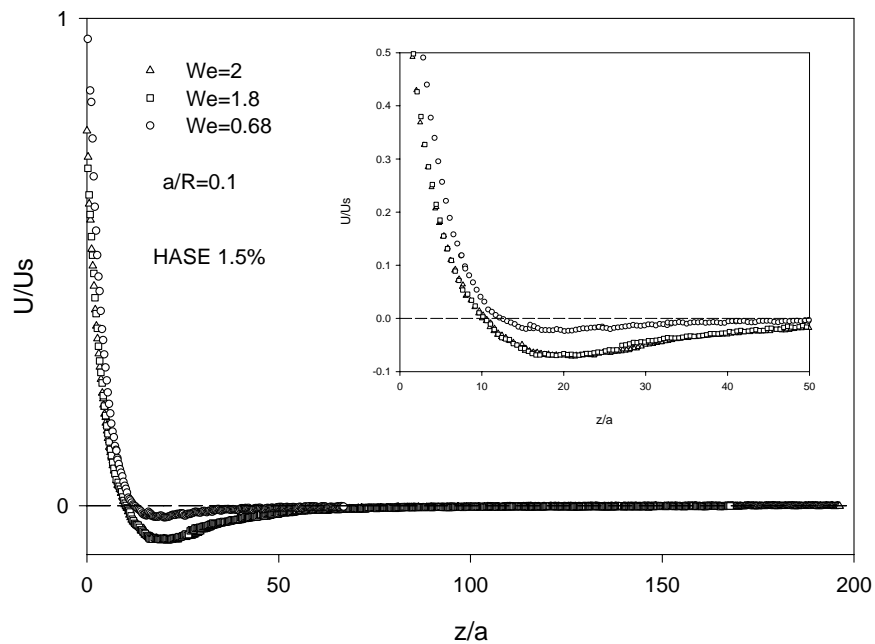


Figura 4.4.- Efecto del número de We en el perfil de velocidad normalizado con la velocidad en estado estacionario U_s y el radio de la esfera a para el fluido de HASE 1.5% y $a/R=0.1$, $1.7 \leq Re \leq 0.4$

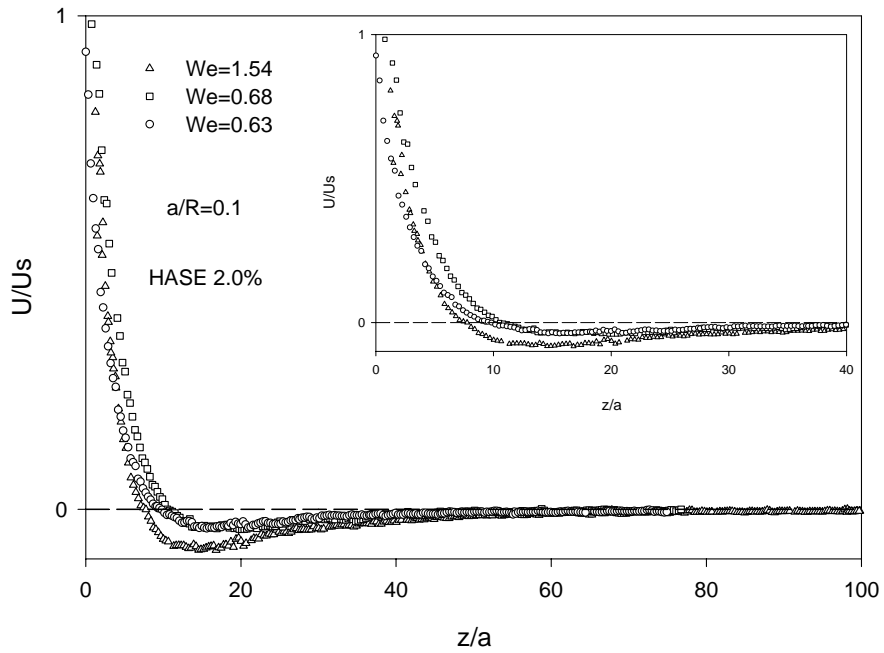


Figura 4.5.- Efecto del número de We en el perfil de velocidad normalizado con la velocidad en estado estacionario U_s y el radio de la esfera a para el fluido de HASE 2.0% y $a/R=0.1$, $0.3 \leq Re \leq 0.1$

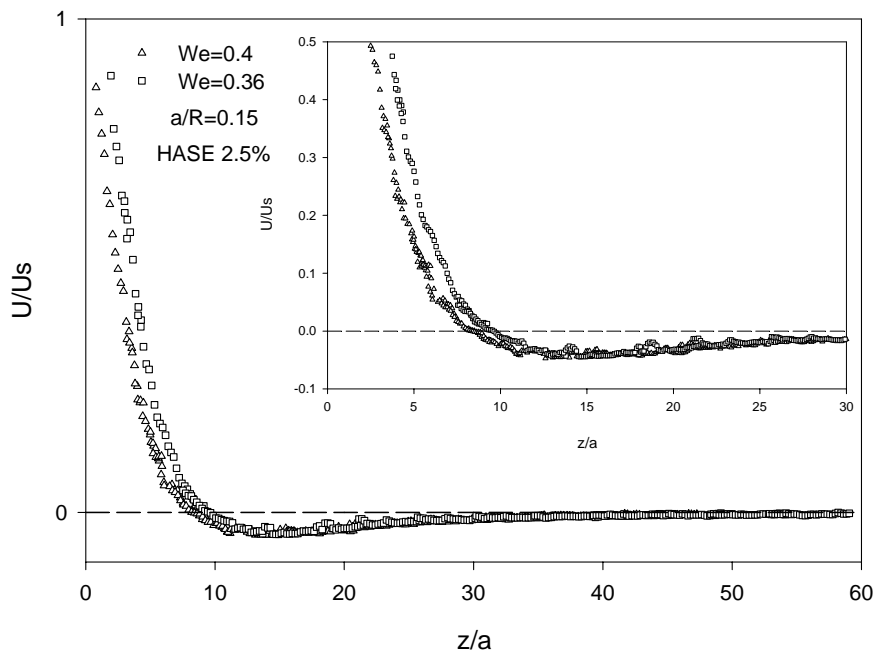


Figura 4.6.- Efecto del número de We en el perfil de velocidad normalizado con la velocidad en estado estacionario U_s y el radio de la esfera a para el fluido de HASE 2.5% y $a/R=0.15$, $Re=0.06$ y $Re=0.07$

Finalmente, mientras que en el caso de los sistemas HASE de mayor concentración la formación de la cauda negativa ocurre para números de $We < 1$. En los sistemas diluidos (HASE 1.5% y 1.0%), también se observa la formación de una cauda negativa pero para números de $We \geq 1$.

De acuerdo a las tendencias anteriores, Dou y Phan-Thien [21] consideraron el valor en estado estacionario del cociente de Trouton (definido como el cociente de la viscosidad extensional entre la viscosidad de corte cero) para determinar la aparición del número de We crítico, a partir del cual es posible observar la formación de la cauda negativa. El análisis de sus resultados muestra que un valor poco espesante de la viscosidad extensional promoverá la generación de la cauda negativa. En el presente análisis, el valor crítico del número de We se encuentra entre la región alrededor del pico y el principio del adelgazamiento en el cociente de Trouton. Como se mostrará en la sección de evaluación de criterios de formación de cauda negativa (sección 4.7), los valores críticos del We obtenidos con el modelo BMP concuerdan de manera satisfactoria con los valores críticos encontrados de manera experimental. Los valores críticos para la aparición de la cauda negativa se muestran en la figura 4.7. A su vez, se observa que el valor de los números de We críticos disminuye con el aumento de la concentración.

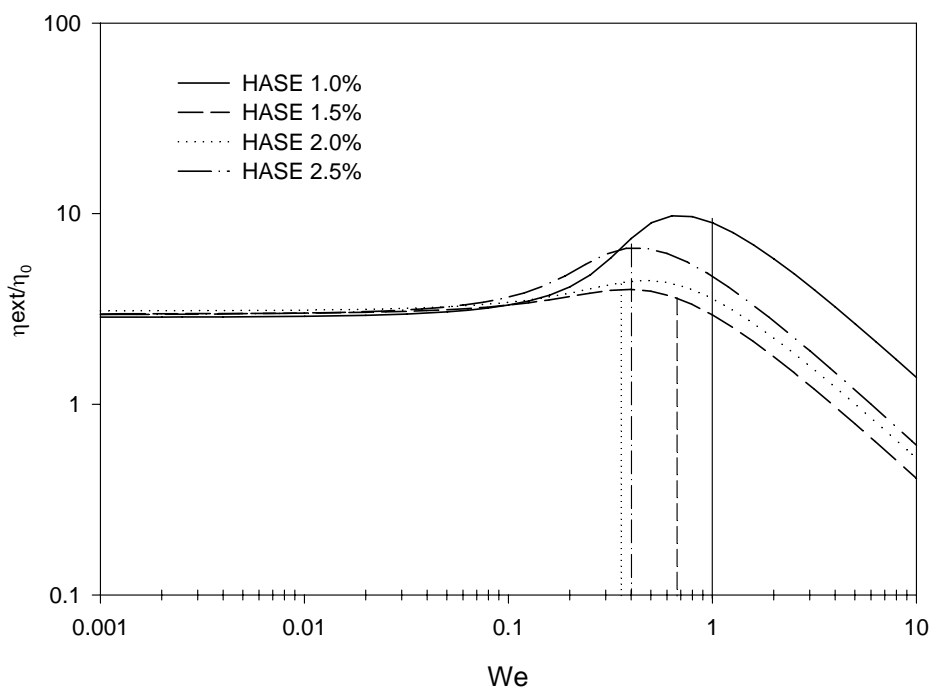


Figura 4.7.- Cociente de Trouton vs el número de Weissenberg We . Las líneas verticales indican el valor del We crítico a partir del cual aparece la cauda negativa.

4.2.-Efecto de la relación esfera-tubo

Las figuras 4.8 y 4.9 muestran el efecto de la cercanía de la pared en HASE 1.5% y HASE 2.5%, para dos diferentes relaciones de diámetro esfera-tubo y el mismo número de Weissenberg. Se puede apreciar que a mayor cercanía de la pared aumenta el mínimo de la velocidad negativa y mueve el punto de estancamiento en dirección a la esfera para ambas concentraciones. La posición del punto de estancamiento para HASE 1.5% es $9 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 12$, y $8 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 12$ para el fluido de HASE 2.5%. En cuyo caso, la extensión de la cauda se ve ligeramente atenuada por el efecto del aumento de la viscosidad del fluido.

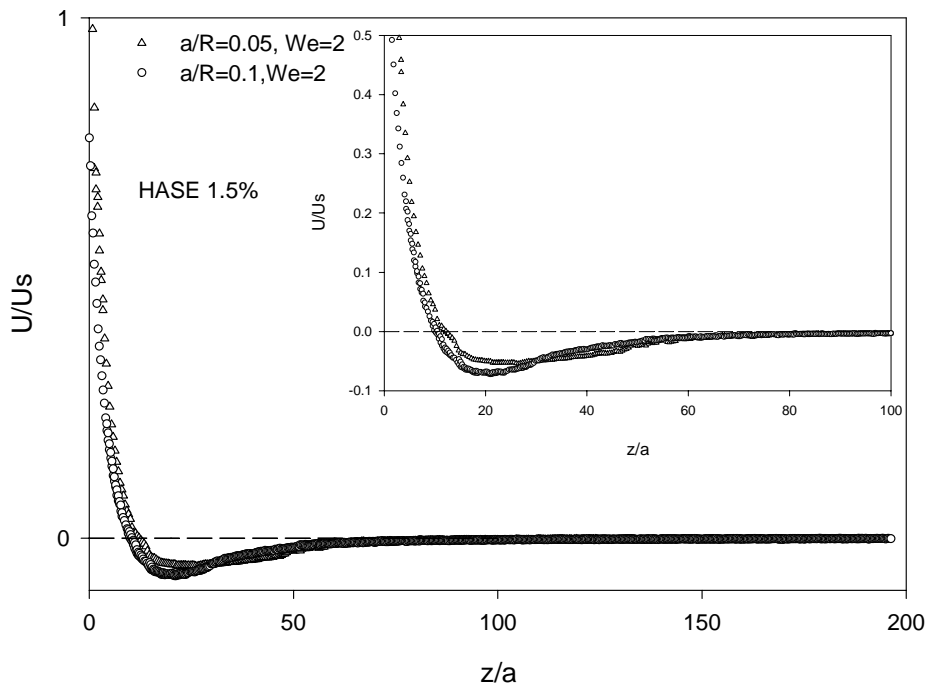


Figura 4.8.- Efecto de la proximidad de la pared en la formación de la cauda negativa para el fluido de HASE 1.5% $1.7 \leq Re \leq 0.4$

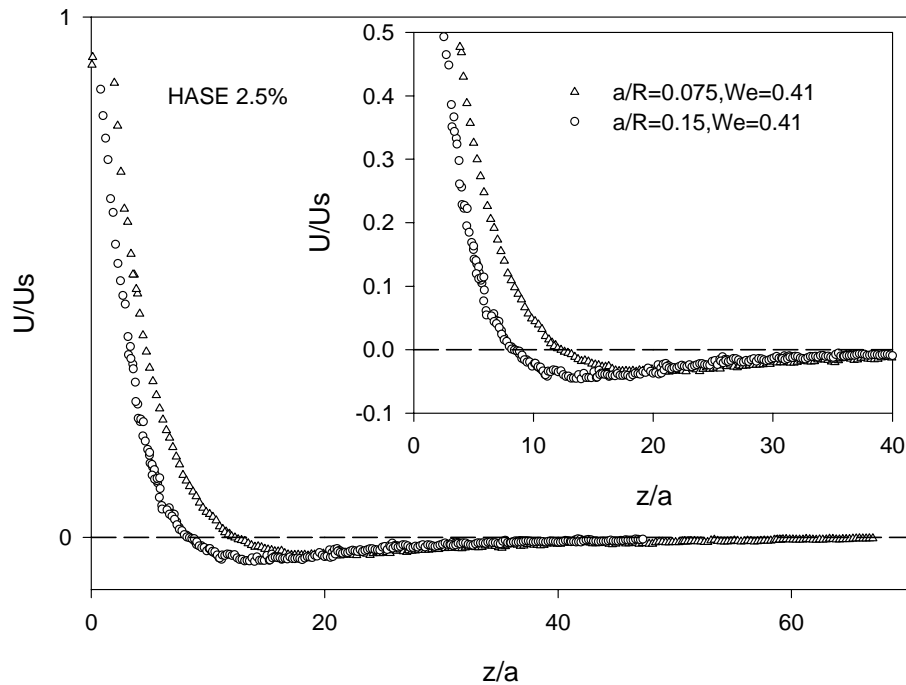


Figura 4.9.- Efecto de la proximidad de la pared en la formación de la cauda negativa para el fluido de HASE 2.5% , $0.07 \leq Re \leq 0.01$

4.3.- Efecto de la inercia

En la figura 4.10 se presenta el efecto del número de Reynolds para dos diferentes relaciones de diámetro esfera-tubo. El efecto del número de Reynolds consiste en mover la posición del punto de estancamiento a una distancia más alejada de la esfera. Sin embargo, para el número de Reynolds empleado, la magnitud del mínimo en la velocidad se ve disminuido debido a la presencia de ligeras oscilaciones en la velocidad axial de la esfera, las cuales son similares a las reportadas por Bisgaard [5].

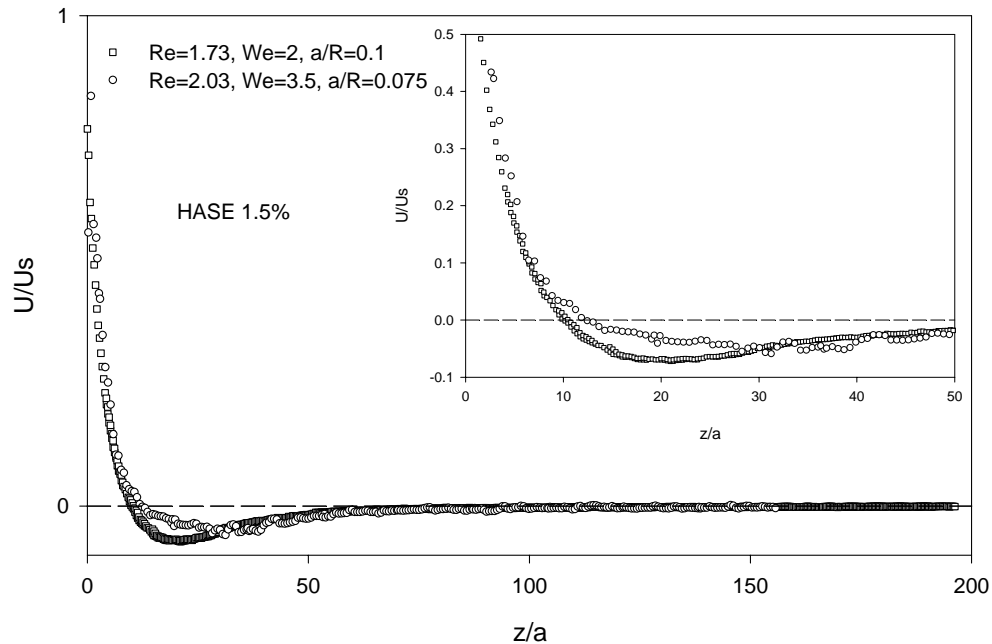


Figura 4.10.- Efecto de la inercia en la formación de la cauda negativa para el fluido de HASE 1.5%

4.4.- Efecto de la concentración del polímero con a/R fija

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestra el efecto que tiene el aumento de la concentración de polímero en la formación de la cauda negativa para una relación de diámetros esfera-tubo fija. En la región inmediata después de la esfera hasta el punto de estancamiento, z_{stag} , se aprecia una superposición de los perfiles de velocidad para las tres concentraciones empleadas, sin ninguna variación apreciable en la posición del punto de estancamiento. Posteriormente, después del punto de estancamiento, hay una ligera desviación de los perfiles de velocidad, encontrándose que el mínimo en la velocidad es menor para el fluido de menor concentración (HASE 1.5%). En cambio, para el fluido de mayor concentración no se observa la formación de una cauda negativa. Cuando se aumenta el efecto de la pared (figura 4.12), nuevamente no se aprecia desviación de los perfiles de velocidad antes del punto de estancamiento. La posición del punto de estancamiento permanece prácticamente constante y, ahora, la magnitud del mínimo en la velocidad negativa se ve aumentado debido al efecto de la cercanía de la pared. Para cada perfil de velocidades respectivo en ambas gráficas, se utilizó la misma esfera y se encontró que solamente para el fluido de mayor concentración no se pudo observar la presencia de cauda negativa.

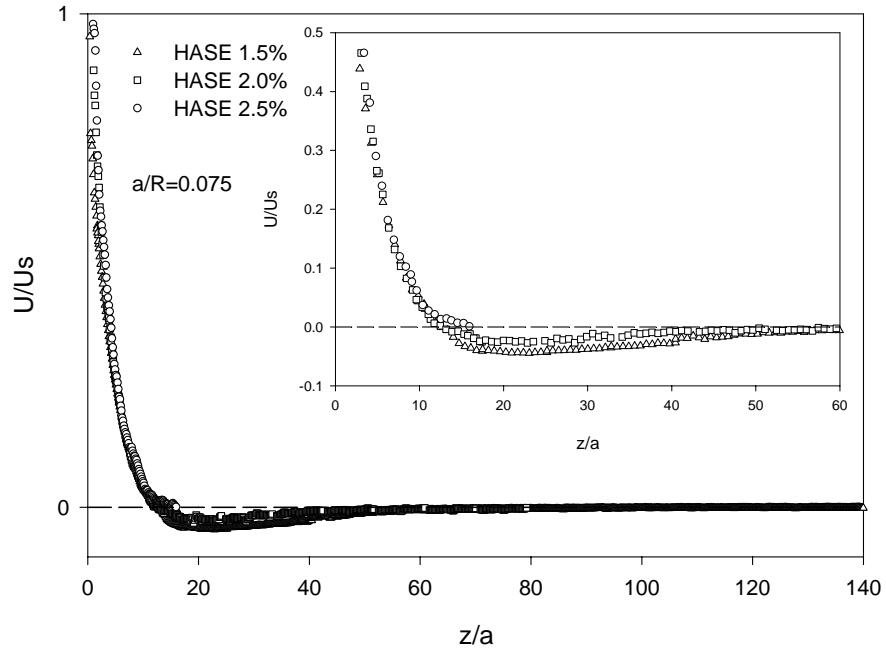


Figura 4.11.- Efecto de la concentración del fluido en la formación de la cauda negativa, $a/R=0.075$

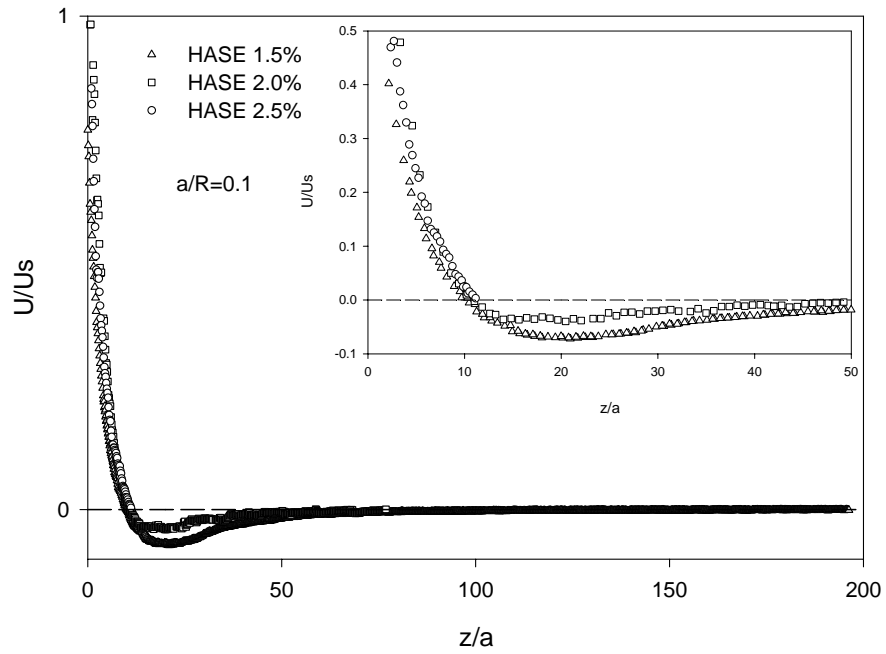


Figura 4.12.-Efecto de la concentración del fluido en la formación de la cauda negativa, $a/R=0.1$

4.5 Efecto de la concentración con We fijo

Siguiendo con el efecto de la concentración, en la gráfica 4.13 se aísla el efecto del número de Weissenberg pero se varía la relación de diámetros esfera-tubo. La cercanía de la pared tiene un efecto más marcado sobre la dinámica de formación de la cauda negativa. A medida que se hace más grade el efecto de pared, el mínimo en la velocidad se hace más evidente y la posición del punto de estancamiento se mueve en dirección a la esfera. No obstante, para los tres tipos de fluido mostrados en 4.13, es posible observar la formación de la cauda negativa; siendo ésta de menor intensidad para el fluido de menor concentración, ya que, como se aprecia en la figura 4.7, el valor del número crítico del We para este fluido es mayor al de los otros fluidos, lo que indica que para el fluido de menor concentración apenas se cumple el valor crítico del We para la formación de la cauda negativa.

Para el caso en el que se mantiene fija la relación de diámetros esfera-tubo y se sigue manteniendo constante el número de We (figura 4.14), se observa que la proximidad de la pared aumenta el efecto de la cauda y mueve la posición del punto de estancamiento a una posición más cercana a la esfera tal que la posición de los puntos de estancamiento varía entre $9.5 \leq z_{stag}/a \leq 12$, mientras que, para el caso de la figura 4.13, la posición de los puntos de estancamiento se encuentra entre $9.5 \leq z_{stag}/a \leq 26$. No obstante, aunque la proximidad de la pared aumenta el efecto de la cauda, no es el mecanismo gobernante en la formación de la cauda negativa, ya que, como se puede apreciar en la figura 4.14, al mantener fijos los efectos del número de Weissenberg y la relación de diámetros esfera-tubo, el efecto relativo de la viscosidad comienza a jugar un papel importante, el cual se manifiesta por medio de un aumento en la velocidad negativa del fluido de concentración 2% sobre el fluido de concentración 2.5%. El efecto anterior fue propuesto por Dou [20] y, de acuerdo con nuestros resultados experimentales de la sección de evaluación de los criterios de cauda negativa propuestos en la literatura, parece estar más bien relacionado con el grado de deformación en extensión que sufre el fluido.

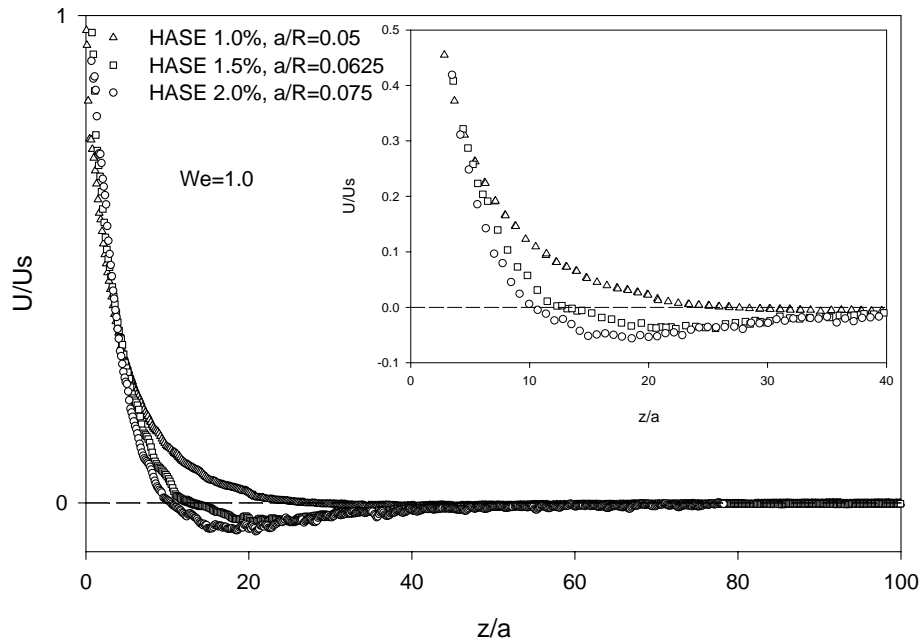


Figura 4.13.- Efecto de la concentración del fluido en la formación de la cauda negativa para diferentes valores de a/R manteniendo el número de $We=1.0$

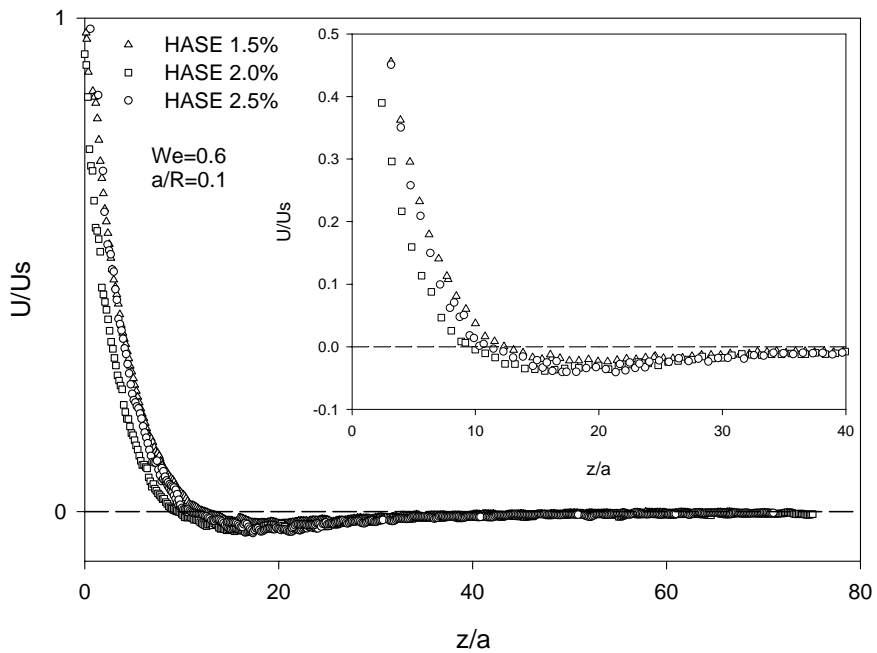


Figura 4.14.- Efecto de la concentración del fluido en la formación de la cauda negativa para un valor fijo de la relación de diámetros esfera-tubo y We .

4.6.- Resumen de resultados experimentales

Con base en los resultados del efecto del número de Weissenberg y la cercanía de la pared en la formación de la cauda negativa, se puede observar consistencia con los resultados experimentales publicados por Sigli [3] en relación a que el aumento del número de Weissenberg aumenta la magnitud de la cauda y mueve el punto de estancamiento a una posición más cercana a la esfera. No obstante, las posiciones de los puntos de estancamiento encontrados en el presente trabajo se extienden a una posición mucho más alejada que la encontrada por Sigli. El intervalo de posición del punto de estancamiento encontrado por Sigli corresponde a $2.5 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 3.1$ y $a/R < 0.4$. Sin embargo, para relaciones de diámetro esfera-tubo comprendidas entre $0.5 \leq a/R \leq 0.75$, Sigli encontró una dependencia mucho mayor de la posición del punto de estancamiento con la cercanía de la pared, la cual fue de $1.8 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 2.4$, mientras que la posición de los puntos de estancamiento en la presente tesis sobrepasan el valor de $z_{\text{stag}} > 10$ veces el radio de la esfera.

De igual manera, la misma tendencia encontrada en nuestros resultados y los de Sigli puede ser observada en las simulaciones de Dou y Phan-Thien [20] con el modelo de PTT y FENE-CR con $L^2=10$. Mas aún, el valor crítico del número de Weissenberg encontrado para la formación de la cauda negativa en ambos modelos con diferentes propiedades extensionales concuerda con el valor encontrado en nuestros experimentos, siendo éste $We > 0.6$ y $We > 1$, respectivamente. Finalmente, de acuerdo con las relaciones de esfera-tubo se puede concluir que la cauda negativa puede ocurrir en un fluido sin fronteras y para soluciones de polímero poco concentradas.

4.7.-Evaluación de criterios de formación de cauda negativa

En la literatura se han propuesto tres diferentes criterios de formación de cauda negativa como se muestra en la tabla 4.1. En cada uno de los criterios se puede observar el papel fundamental y la influencia que tienen los efectos extensionales en la formación de la cauda negativa. En los dos primeros criterios, Bush [14] y Harlen [18] proponen, de manera separada, que un valor pequeño de los esfuerzos en extensión comparado con la viscosidad y el esfuerzo en flujo cortante, respectivamente, es el promotor de la formación de la cauda

negativa. De igual manera, Arigo [19] et al. proponen reescribir el criterio de Bush en términos de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte. Sin embargo, en sus resultados no pudieron diferenciar cuál mecanismo de los dos criterios es el principal responsable en la formación de la cauda negativa. Los autores acaban proponiendo que la formación de la cauda es una función muy sensible de la reología no lineal del fluido en cuestión, al comparar sus datos experimentales con los de Sigli y Bisgaard.

Posteriormente Dou y Phan-Thien [20] realiza un análisis de los criterios propuestos encontrando que el criterio de Bush es válido solamente cuando se observa un “desplazamiento previo a la esfera” de las líneas de corriente, y falla cuando se observa “desplazamiento posterior a la esfera”. El criterio de Harlen es válido cuando se comparan diferentes fluidos para un mismo número de We ; sin embargo, falla cuando aumenta el número de We .

De acuerdo con las simulaciones realizadas por Dou y Phan-Thien [20], la formación de la cauda dependerá de la magnitud relativa del gradiente de la viscosidad extensional con respecto a la rapidez de extensión dividida por la magnitud de la viscosidad extensional. Para valores pequeños de la relación anterior significan que una viscosidad extensional que sea poco espesante promoverá la formación de la cauda negativa. Posteriormente, Dou y Phan-Thien establecieron que la condición crítica para la aparición de la cauda negativa ocurre cuando la relación mencionada anteriormente tiende a ser igual al recíproco de la rapidez de extensión (ver tabla IV).

Tabla 4.1.- Criterios de formación de cauda negativa

| Autor | Criterio | Formación de cauda negativa |
|-----------------------|--|-----------------------------|
| Bush [14] | $\frac{We}{Tr} \approx \frac{N_1}{\Delta\sigma_{ext}}$ | Valores grandes |
| Harlen [18] | $\frac{\Delta\sigma_{ext}}{\sigma_{xy}}$ | Valores pequeños |
| Arigo y McKinley [19] | $\frac{N_1}{\Delta\sigma_{ext}}$ | Valores grandes |
| | $\frac{\Delta\sigma_{ext}}{\sigma_{xy}}$ | Valores pequeños |
| Dou y Phan-Thien [20] | $\left(\frac{\partial \eta_{ext}(\dot{\varepsilon})}{\partial \dot{\varepsilon}} \right) / \eta_{ext}(\dot{\varepsilon}) - \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ | Valores pequeños |

A diferencia de los resultados encontrados por los autores anteriores, la rapidez de extensión a la cual se evalúan los esfuerzos extensionales corresponde a la de una rapidez

de deformación característica definida como $\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}}$. Sin embargo, dado que el valor de la

rapidez de corte es cero a lo largo de la línea central en la región de la cauda, la rapidez de extensión característica en el proceso de descenso de esferas debe estar más bien relacionada con las propiedades extensionales del fluido. Es por eso que nosotros proponemos que la rapidez de extensión característica de la esfera sea evaluada mediante el cociente de la velocidad de descenso de la esfera dividida por la distancia desde la esfera hasta el punto de estancamiento donde el flujo se revierte en dirección contraria al movimiento de la esfera; es decir, el punto donde comienza la cauda negativa, $\dot{\varepsilon} = \frac{U}{d}$.

Con el valor de la definición de la rapidez de corte global definida en la ecuación (22), la primera diferencia de esfuerzos normales y el esfuerzo de corte pueden ser evaluados a la rapidez de corte característica de la esfera en cuestión usando la figura 3.3 para determinar el valor de N_1 y σ_{xy} . La viscosidad extensional se determina de acuerdo con la ecuación

(23) para una rapidez de extensión característica, $\dot{\varepsilon}$, usando la figura 3.4. El esfuerzo extensional $\Delta\sigma_{ext}$ se calcula mediante $\Delta\sigma_{ext} = (\sigma_{zz} - \sigma_{rr}) = \eta_{ext} \left(\dot{\varepsilon} \right) \dot{\varepsilon}$.

En el criterio propuesto por Dou y Phan-Thien [20,21], el gradiente de la viscosidad extensional se evalúa diferenciando el valor de la viscosidad extensional (ver figura 3.5) con respecto a la rapidez de extensión dividido entre la magnitud de la viscosidad extensional y, posteriormente, se resta el recíproco de la rapidez de extensión calculado como $\dot{\varepsilon} = \frac{U}{d}$. Finalmente, el número de We es evaluado de acuerdo con la ecuación (19).

En las figuras 4.15-4.18, se presentan los resultados de la evaluación de los criterios de formación de cauda negativa propuestos en la literatura. En las figuras 4.15a-4.18a se analiza el criterio propuesto por Dou y Phan-Thien [20,21]. Para los fluidos de concentración al 1.0% y 1.5%, se tiene que el criterio propuesto por Dou y Phan-Thien muestra un límite bien definido para la aparición de la cauda negativa cuando éste criterio

$$\text{es igual o menor a cero, } \frac{\partial \eta_{ext} \left(\dot{\varepsilon} \right) / \partial \dot{\varepsilon}}{\eta_{ext} \left(\dot{\varepsilon} \right)} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} \leq 0.$$

A su vez, se observa la presencia de un número de Weissenberg crítico, de tal manera que para $We \geq 1$ es posible observar la presencia de una cauda negativa. No obstante, para los fluidos de mayor concentración (HASE 2.0 % y 2.5 %) se observa una disminución en el número de We crítico para la formación de la cauda negativa. Lo anterior se debe al comportamiento mostrado por los fluidos en la figura 4.7. De acuerdo con Dou y Phan-Thien, una tendencia de la viscosidad extensional a ser poco espesante promoverá la formación de la cauda negativa, de tal manera que, como se muestra en la figura 4.7, el valor del We crítico en los fluidos de mayor concentración es menor debido a un adelgazamiento prematuro de la viscosidad extensional en relación con los fluidos de menor concentración. Además, el valor límite del We donde comienza el adelgazamiento de la viscosidad extensional, en la figura 4.7, coincide bastante bien con el valor encontrado en las figuras 4.15-4.18 (a) para la aparición de la cauda negativa.

Para las concentraciones mayores de polímero, los puntos entre las líneas punteadas indican la presencia de una cauda negativa alrededor del punto máximo en el cociente de Trouton. En el caso de la concentración al 2.0 % los que caen entre las líneas punteadas muestran la presencia de una cauda negativa muy tenue que, sin embargo, aumenta cuando se aumenta el valor del We. Para la solución al 2.5 %, el efecto de la pared acentúa la formación de la cauda negativa (figura 4.9) y, aunque el valor del número de We crítico para este caso también se encuentre situado en el pico de la relación de Trouton, no aparenta ser una cauda tenue debido al efecto de la pared.

Conforme sea más pequeño sea el valor de $\frac{1}{\dot{\varepsilon}}$, más grande será el valor de $\dot{\varepsilon}$ y la amplitud ε

de la cauda será mayor, lo cual coincide bastante bien con los resultados de la sección 4.1-4.2

De igual manera, los resultados mostrados en las figuras 4.15-4.18 (a) son para diferentes valores de la relación esfera-tubo, lo cual muestra que la presencia de la pared no es la causa principal de la formación de la cauda negativa; sin embargo, acentúa la formación de la cauda, ocasionando que ésta aparezca cuando las esferas de mayor diámetro son liberadas en los fluidos de mayor concentración donde los efectos de la viscosidad son mayores.

De acuerdo al criterio de Bush (figuras 4.15b-4.18b), la aparición de la cauda negativa ocurre, en el caso de los fluidos de menor concentración, a valores de $We=1$; mientras que en los fluidos de mayor concentración la aparición de la cauda negativa ocurre para We menores a 1. Nuevamente, lo anterior se atribuye al comportamiento adelgazante de la viscosidad extensional mostrado en la figura 4.7. Por lo contrario, el valor del cociente del criterio de Bush, después del valor crítico del We , muestra una tendencia casi independiente del número de We mostrando que, efectivamente, las propiedades extensionales del fluido desempeñan un papel importante en la formación de la cauda negativa. Sin embargo, este criterio no muestra cuál es el mecanismo físico gobernante en la formación de la cauda ya que para el caso del fluido de mayor concentración (HASE 2.5%, figura 4.18b), la magnitud del cociente de este criterio es comparable con la de algunos datos que no muestran la formación de la cauda negativa.

Por último, el criterio de Harlen (figuras 4.15c-4.18c), también muestra el mismo comportamiento del número de We crítico para la formación de la cauda negativa; es decir, una vez que se rebasa el valor de We mostrado en la figura 4.7 es posible observar la aparición de la cauda negativa. No obstante, este último criterio muestra un comportamiento muy errático en su valor para todas las concentraciones empleadas, haciendo difícil poder discernir incluso, cual mecanismo del cociente propuesto por Harlen es el gobernante en la formación de la cauda negativa.

A excepción del criterio de Harlen [18], el criterio de Dou y Phan-Thien [20,21] y el criterio de Bush [14] muestran que las propiedades extensionales de los fluidos son las que predominan en la formación de la cauda, siendo que una tendencia de la viscosidad extensional a ser poco espesante resulta ser el mecanismo físico para la formación de esta. Sin embargo, el criterio de Dou y Phan-Thien es el único criterio que muestra un límite bien definido para la aparición de la cauda negativa revelando, de esta manera, que una viscosidad extensional poco espesante y un valor grande de la rapidez de extensión son los mecanismos físicos gobernantes en la formación de la cauda negativa.

Por primera vez, de manera experimental y en concordancia con lo propuesto por Dou y Phan-Thien, se demuestra el mecanismo físico para la determinación del número de Weissenberg crítico necesario para la formación de la cauda negativa, el cual se encuentra íntimamente ligado con las propiedades de adelgazamiento de la viscosidad extensional y de corte del fluido (Relación de Trouton). De igual manera la figura 4.18a revela que la proximidad de la We_{cr} solo acentúa la formación de la cauda negativa.

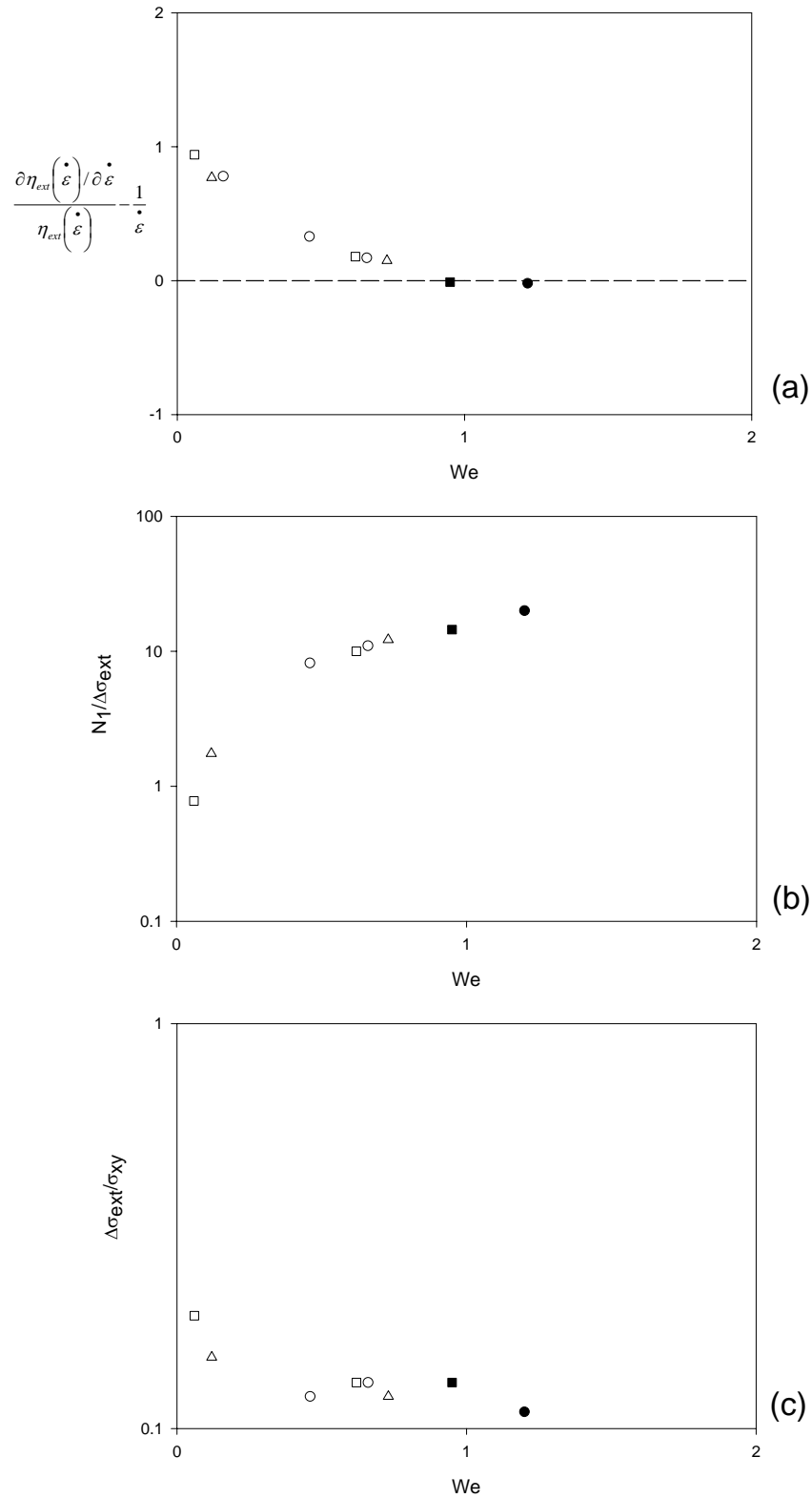


Figura 4.15.- Evaluación de criterios de cauda negativa para el fluido HASE 1.0%. (a) Criterio de Dou y Phan-Thien, (b) Criterio de Bush, (c) Criterio de Harlen. Los símbolos en negro muestran la aparición de la cauda negativa. $a/R=0.05$ (círculos), $a/R=0.0625$ (cuadrados), $a/R=0.075$ (triángulos).

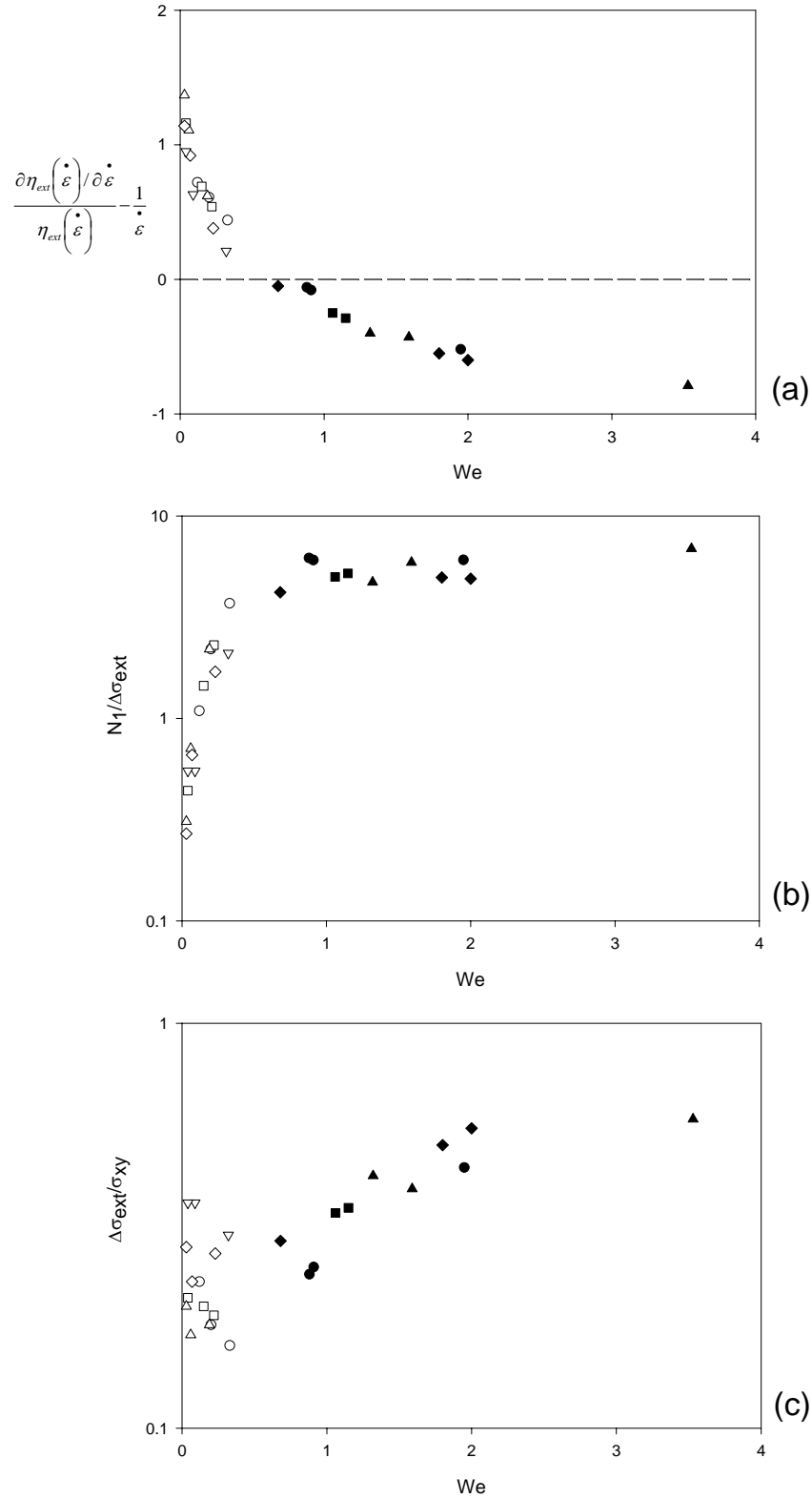


Figura 4.16.- Evaluación de criterios de cauda negativa para el fluido HASE 1.5%. (a) Criterio de Dou y Phan-Thien, (b) Criterio de Bush, (c) Criterio de Harlen. Los símbolos en negro muestran la aparición de la cauda negativa. $a/R=0.05$ (círculos), $a/R=0.0625$ (cuadrados), $a/R=0.075$ (triángulos), $a/R=0.1$ (rombos), $a/R=0.15$ (triángulos invertidos).

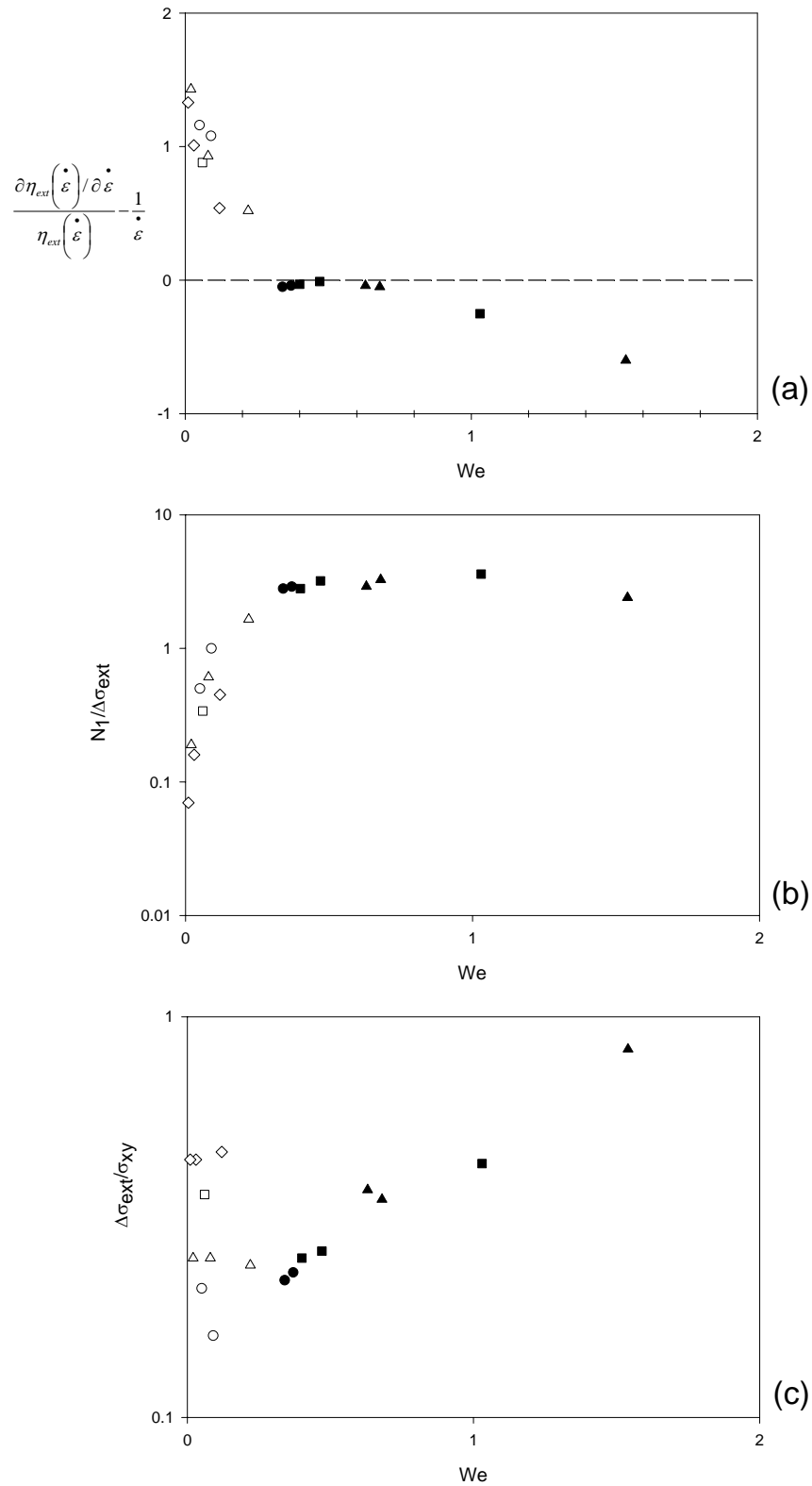


Figura 4.17.- Evaluación de criterios de cauda negativa para el fluido HASE 2.0%. (a) Criterio de Dou y Phan-Thien, (b) Criterio de Bush, (c) Criterio de Harlen. Los símbolos en negro muestran la aparición de la cauda negativa. $a/R=0.0625$ (círculos), $a/R=0.075$ (cuadrados), $a/R=0.1$ (triángulos), $a/R=0.15$ (rombos).

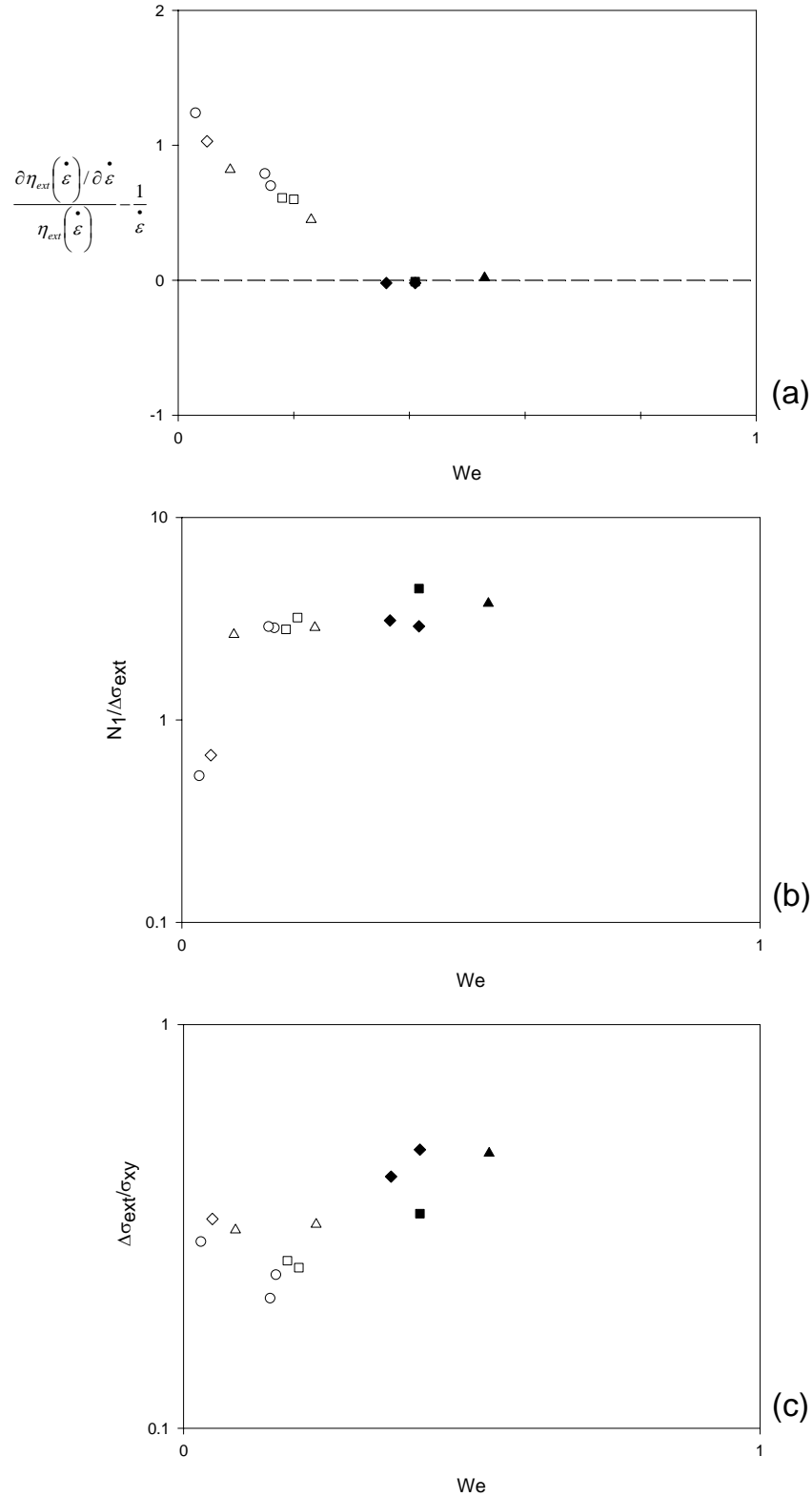


Figura 4.18.- Evaluación de criterios de cauda negativa para el fluido HASE 2.5%. (a) Criterio de Dou y Phan-Thien, (b) Criterio de Bush, (c) Criterio de Harlen. Los símbolos en negro muestran la aparición de la cauda negativa. $a/R=0.0625$ (círculos), $a/R=0.075$ (cuadrados), $a/R=0.15$ (triángulos), $a/R=0.15$ (rombos).

Un resumen del criterio de Dou [20,21] se muestra en la figura 4.19 donde se demuestra que la relación de diámetros esfera-tubo sólo acentúa la formación de la cauda negativa. Además, la cauda negativa aparece cuando los dos términos del criterio son iguales.

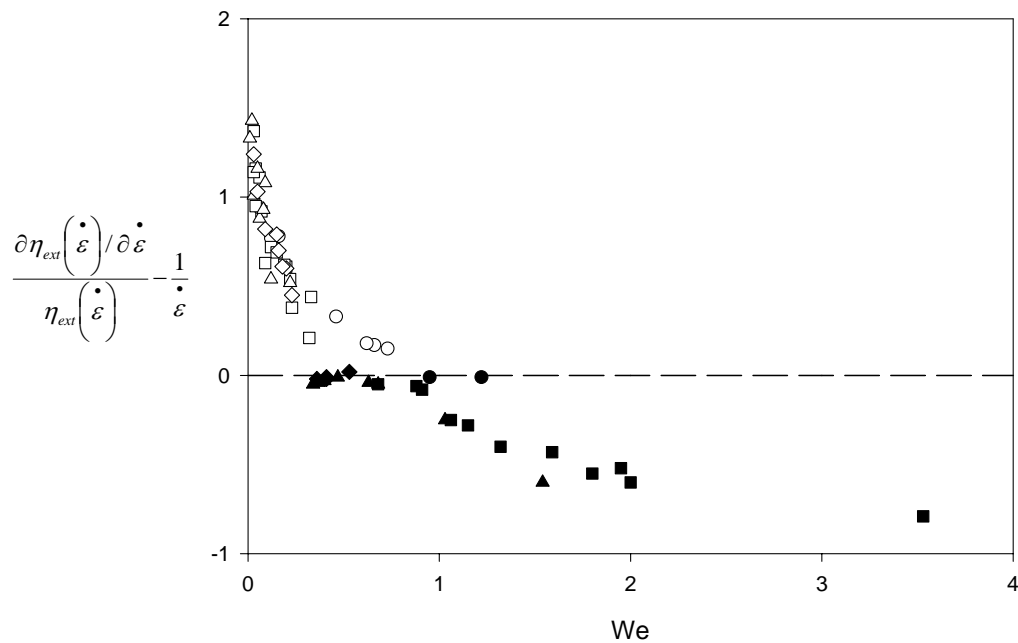


Figura 4.19.- Criterio de Dou y Phan-Thien para diferentes valores de la relación a/R y diferentes fluidos: HASE 1.0 % (círculos), HASE 1.5 % (cuadrados), HASE 2.0 % (triángulos), HASE 2.5 % (rombos).

CONCLUSIONES

Los resultados anteriores muestran que las propiedades extensionales de los fluidos son las que predominan en la formación de la cauda negativa. Un valor de la viscosidad extensional poco espesante aunado a un valor grande de la rapidez de extensión característica resultan ser los mecanismos físicos gobernantes para la formación de la cauda negativa.

En el presente trabajo se definió la rapidez de extensión como el cociente de la velocidad de descenso estacionaria de la esfera entre la distancia desde la superficie de la esfera hasta el punto de estancamiento donde se revierte la dirección del flujo.

Cuando el criterio de Dou y Phan-Thien es igual o menor que cero, se puede observar la formación de la cauda negativa.

El valor crítico del número de Weissenberg para la formación de la cauda negativa depende del punto en el que la magnitud relativa de la viscosidad extensional con respecto a la viscosidad de corte manifiesta un comportamiento adelgazante.

El aumento del número de We acerca el punto de estancamiento donde se revierte el flujo en dirección de la esfera y aumenta la amplitud de la cauda.

Todos los otros factores involucrados tienen una ingerencia indirecta en la formación de la cauda negativa. La cauda negativa no depende de la proximidad de la pared; sin embargo, la presencia de esta acentúa la formación de esta y desplaza el punto de estancamiento a una posición más cercana a la esfera. Es decir, la cauda negativa puede ocurrir en un fluido sin fronteras. El efecto inercial mueve el punto de estancamiento a una posición más alejada de la esfera. Cuando la concentración del HASE aumenta se requiere de un valor mayor de la rapidez de extensión para lograr la formación de la cauda negativa.

En el caso de los criterios de Bush y de Harlen, también es posible determinar la presencia de un número de Weissenberg crítico para la formación de la cauda negativa, sin embargo, ambos criterios no muestran un límite bien definido para la aparición de la cauda negativa, lo cual indica que la elasticidad y las propiedades de adelgazamiento en corte por si mismas no proveen de un mecanismo físico para determinar la aparición de la cauda negativa.

De acuerdo con nuestras conclusiones, el criterio propuesto por Dou y Phan-Thien es el único que muestra de manera contundente el mecanismo físico gobernante en la formación de la cauda negativa, encontrándose un límite bien definido para la formación de ésta.

REFERENCIAS

- ¹ B. Caswell, O. Manero and B. Mena; "Recent developments on the slow viscoelastic flow past spheres and bubbles" *Rheology reviews british society of rheology*. **2**, 197 (2004).
- ² G. H. McKinley "Steady and transient motion of spherical particles" in "Transport processes in bubbles, drops and particles", second edition, edited by D. De Kee and R.P. Chhabra. 2002, 338-375.
- ³ D. Sigli and M. Coutanceau; "Effect of finite boundaries on the slow laminar isothermal flow of a viscoelastic fluid around a spherical obstacle" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2**, 1 (1977).
- ⁴ O. Hassager; "Negative wake behind bubbles in non-Newtonian liquids" *Nature* **279**, 402 (1979).
- ⁵ C. Bisgaard; "Velocity fields around spheres and bubbles investigated by laser-Doppler anemometry" *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, **12**, 283 (1983) .
- ⁶ A. Maalouf and D. Sigli; "Effects of body shape and viscoelasticity on the slow flow around and obstacle" *Rheol. Acta.* **23**, 497 (1984) .
- ⁷ M. D. Chilcott and J.M. Rallison; "Creeping flow of dilute polymer solutions past cylinders and spheres" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **29**, 381 (1988) .
- ⁸ E. O. A. Carew and P. Townsend; "Non-newtonian flow past a sphere in a long cylindrical tube" *Rheol. Acta*, **27**, 125 (1988) .
- ⁹ R. Zheng, N. Phan-Thien and R.I. Tanner; "On the flow past a sphere in a cylindrical tube: limiting Weissenberg number" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **36**, 27 (1990).
- ¹⁰ O. G. Harlen; "High Deborah number flow of a dilute polymer solutions past a sphere falling along the axis of a cylindrical tube" *Rheol. Acta* **37**, 157 (1990) .
- ¹¹ B. Gervang, A. R. Davies, and T. N. Phillips; "On the simulation of viscoelastic flow past a sphere using spectral methods" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **44**, 281 (1992).
- ¹² H. Jin, N. Phan-Thien and R. I. Tanner; "A finite element analysis of the flow past a sphere in a cylindrical tube: PTT fluid model" *Comput. Mech.* **8**, 409 (1991).
- ¹³ R. Zheng, N. Phan-Thien and R.I. Tanner; "The flow past a sphere in a cylindrical tube: effects of inertia, shear-thinning and elasticity" *Rheol. Acta* **30**, 499 (1990).
- ¹⁴ M. B. Bush; "On the stagnation flow behind a sphere in a shear-thinning viscoelastic liquid" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **55**, 229 (1994).

- ¹⁵ J. V. Satrape and M. J. Crochet; "Numerical simulation of the motion of a sphere in a Boger fluid" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **55**, 91 (1994).
- ¹⁶ O. G. Harlen, J. M. Rallison and P. Szabo; "A split lagrangian-eulerian method for simulating transient viscoelastic flows" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **60**, 81 (1995).
- ¹⁷ P. Y. Huang and J. Feng; "Wall effects on the flow of viscoelastic fluids around a circular cylinder" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **60**, 179 (1995).
- ¹⁸ O. G. Harlen; "The negative wake generation behind a sphere sedimenting through a viscoelastic fluid" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **108**, 411 (2002).
- ¹⁹ M.T. Arigo and G.H. Mckinley; "An experimental investigation of negative wakes behind spheres settling in a shear-thinning viscoelastic fluid" *Rheol. Acta* **37**, 307 (1998).
- ²⁰ H.-S. Dou and N. Phan-Thien; "Negative wake in the uniform flow past a cylinder". *Rheol. Acta* **42**, 383 (2003).
- ²¹ H.-S. Dou and N. Phan-Thien; "Criteria of negative wake generation behind a cylinder" *Rheol. Acta* **43**, 203 (2004).
- ²² F. Bautista, J.M. de Santos, J.E. Puig, O. Manero; "Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **80**, 93(1999).
- ²³ O. Manero, F. Bautista, J.F.A. Soltero, J.E. Puig; "Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **106**, 1 (2002).
- ²⁴ E.S. Boek, J.T. Padding, V.J. Anderson, P.M.J. Tardy, J.P. Crawshaw, J.R.A. Pearson; "Constitutive equations for extensional flow of wormlike micelles: stability analysis of the Bautista-Manero model" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **126**, 39 (2005).
- ²⁵ Y. Caram, F. Bautista, J. Puig, and O. Manero; "On the rheological modeling of associative polymers" *Rheol. Acta* **46**, 45 (2006).
- ²⁶ H. Tan, K. C. Tam, V. Tirtaatmadja, R. D. Jenkins, D.R. Bassett; "Extensional properties of model hydrophobically modified alcali-soluble associative (HASE) polymer solutions" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **92**, 176 (2000).
- ²⁷ S. Chen, J. Rothstein; "Flow of a wormlike micelle solution past a falling sphere" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **116**, 205 (2004).

APÉNDICE

Trabajo Futuro

Es necesario realizar experimentos de esferas que descienden de manera consecutiva en intervalos de tiempo cortos para poder estudiar otro fenómeno que actualmente no ha podido ser elucidado y que se le conoce como el fenómeno de la región de agotamiento. Éste fenómeno consiste en que después de que es lanzada la primera esfera, la segunda cae con una velocidad mayor a la primera y así sucesivamente hasta que se alcanza una asíntota en la velocidad terminal de las esferas liberadas. Lo anterior ha hecho pensar que a medida que se van liberando las esferas, estas desplazan las moléculas de polímero creando un efecto llamado “túnel”, por el cual las esferas subsecuentes alcanzan una velocidad terminal mayor que las anteriores. Sin embargo, el mecanismo físico que gobierna este fenómeno no ha sido elucidado y continua siendo un problema por resolver.

Publicación

El presente trabajo de tesis genero la publicación que se encuentra en la sección de Anexo. Dicha publicación ya fue aceptada y se encuentra por aparecer en la revista indexada “**Physics of Fluids**”, cuyo titulo es “**On the flow of associative polymers past a sphere: Evaluation of negative wake criteria**”.

Cabe mencionar que los resultados del presente trabajo fueron presentados en los siguientes congresos internacionales:

- PASI 2007, “ **Pan-american advanced studies institute on interfacial fluid dynamics: from theory to applications**”, Mar del Plata, Argentina, 6-17, Agosto 2007.
- ICR 2008 “**International Congress on Rheology**” Monterey, California, USA, 3-8 Agosto 2008.

Deducción del modelo BMP multimodal al modelo unimodal

En esta sección se presenta la deducción del modelo BMP a partir de la ecuación (5) para obtener la ecuación (9) correspondiente al modelo unimodal.

$$\frac{1 + (\lambda k)(\lambda_0 / \lambda_\infty)(\sigma : D)}{1 + \lambda k(\sigma : D)} \sigma + \lambda_0 \sigma = 2G_0 \lambda_0 D \quad (\text{I})$$

Para flujo cortante simple en estado estacionario la ecuación (I) se reduce a la expresión siguiente:

$$\frac{1 + (\lambda k)(\lambda_0 / \lambda_\infty)2\sigma_{12} \dot{\gamma}}{1 + \lambda k2\sigma_{12} \dot{\gamma}} \sigma_{12} = 2G_0 \lambda_0 \dot{\gamma} \quad (\text{II})$$

Rearreglando los términos de la ecuación (II) se obtiene la siguiente ecuación cuadrática para la componente σ_{12} del tensor de esfuerzos:

$$\sigma_{12}^2 \left[2\dot{\gamma} \lambda k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} \right) \right] + \sigma_{12} \left[1 - 4\lambda k G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2 \right] - 2G_0 \lambda_0 \dot{\gamma} = 0 \quad (\text{III})$$

Rearreglando (III) en términos del teorema fundamental del algebra:

$$\sigma_{12} = \frac{- \left[1 - 4\lambda k G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2 \right] \pm \sqrt{\left[1 - 4\lambda k G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2 \right]^2 + 4 \left[2\dot{\gamma} \lambda k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} \right) \right] \left[2G_0 \lambda_0 \dot{\gamma} \right]}}{2 \left[2\dot{\gamma} \lambda k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} \right) \right]} \quad (\text{IV})$$

Dividiendo entre $\dot{\gamma}$, elevando al cuadrado y sacando la raíz cuadrada del denominador en la ecuación (IV) se obtiene:

$$\eta = \frac{-\left[1 - 4\lambda k G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2\right] \pm \sqrt{\left[1 - 4\lambda k G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2\right] + 4\left[2\dot{\gamma} \lambda k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right)\right] \left[2G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}\right]}}{2\sqrt{\left[2\dot{\gamma}^2 \lambda k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right)\right]^2}} \quad (\text{V})$$

Desarrollando el cuadrado del primer termino de la raíz cuadrada se obtiene:

$$\eta = \frac{-\left[1 - 4\lambda k G_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2\right] \pm \sqrt{1 - 8\lambda k \dot{\gamma}^2 (G_0 \lambda_0) + \left(4\lambda k \dot{\gamma}^2 (G_0 \lambda_0)\right)^2 + 16\lambda k \dot{\gamma}^2 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right) (G_0 \lambda_0)}}{2\sqrt{\left[2\dot{\gamma}^2 \lambda k \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right)\right]^2}} \quad (\text{VI})$$

Simplificando la ecuación (VI) y haciendo uso de las relaciones $\eta_0 = G_0 \lambda_0$, $\eta_\infty = G_0 \lambda_\infty$ se obtiene:

$$\eta = \left(\frac{2\eta_0}{\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}} - \frac{1}{2\lambda k \dot{\gamma}^2 \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}} \right) + \left(\frac{1}{\left(2\lambda k \dot{\gamma}^2 \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right)^2} - \frac{4\eta_\infty}{2\lambda k \dot{\gamma}^2 \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}} + \frac{4\eta_0^2}{\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}\right)^2} + \frac{4\eta_\infty}{\lambda k \dot{\gamma}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII})$$

Asumiendo flujo lento, $\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} = 1$, y recordando que $\phi = \frac{1}{\eta}$ se obtiene:

$$\phi_{ss} = 2\left(\frac{\phi_0}{2} - 2\lambda k \dot{\gamma}^2\right) + \left[\left(2\lambda k \dot{\gamma}^2\right)^2 - \frac{2\lambda k \dot{\gamma}^2 \phi_\infty}{4} + \frac{\phi_0^2}{4} + \frac{\lambda k \dot{\gamma}^2 \phi_\infty}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII})$$

Finalmente, reorganizando (VIII), se obtiene la expresión unimodal de la fluidez (ecuación 9, ver capítulo 2 sección 2.3):

$$\varphi_{ss} = \frac{1}{2} \left[- \left(k\lambda \dot{\gamma}^2 - \varphi_0 \right) + \left(\left(k\lambda \dot{\gamma}^2 - \varphi_0 \right)^2 + 4k\lambda \dot{\gamma}^2 \varphi_\infty \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{IX})$$

ANEXO

On the flow of associative polymers past a sphere:

Evaluation of negative wake criteria

A. J. Mendoza-Fuentes¹, R. Montiel², R. Zenit³, O. Manero³

¹ Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México Apdo. Postal 04510 México D.F.

³Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México Apdo. Postal 70-360, México D.F. 04510, México

²Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, México D.F. 09340, México

Abstract

A study on falling spheres descending in associative polymers with sphere-container ratios of 0.05 to 0.15 for various polymer concentrations and Weissenberg numbers is presented. The fluid exhibits constant viscosity over a wide range of small to moderate shear rates, and shear thinning for large shear rates. The simple shear rheology and linear viscoelasticity of these polymers are modeled with the BMP equation of state [Bautista et al., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **80**, 93(1999); Manero et al., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **106**, 1 (2002)], which enables the prediction of the extensional viscosity as a function of the strain rate. The particle image velocimetry technique allows the measurement of the velocity field in the rear of the sphere. The container wall affects the formation of the negative wake at a critical Weissenberg number, which closely corresponds to the region around the peak of extension thickening of the Trouton ratio in the solution. A characteristic strain rate is estimated from the distance of the sphere surface to the stagnant point where the velocity changes direction. Using these data, various criteria for the appearance of the negative wake are discussed.

Keywords: Associative polymers, negative wake, falling sphere in a cylindrical container.
83.80.Qr, 47.80.Jk, 47.50.-d

I. INTRODUCTION

Sedimentation of spheres in complex fluids and associated phenomena such as the generation of negative wakes are still standing problems that require further examination to be properly understood. Rheological modifiers used in the paint and coating industry as well as in enhanced oil recovery processes usually involve a surface active polymer and suspending particles¹. These polymers, namely associative polymers, form an elastic network joined by electrostatic interactions and physical entanglements in the concentrated regime. The complexity of the flow behavior of falling spheres, in general and in particular, is manifested in interesting phenomena resulting from the viscoelastic, surface and time-dependent properties of the fluid². The study of these phenomena is the subject of the present investigation.

Within a historical perspective, Sigli and Coutenceau³ performed flow visualization experiments with polyethylene oxide, a shear-thinning fluid. Results show the presence of a stagnant point located in the sphere wake. Past this point, there is a recirculation region where the fluid moves in the opposite direction to the sphere motion. As the sphere-container ratio is increased, the elastic effects are enhanced and also the magnitude of the negative wake for sphere-container ratios of 0.25 to 0.75. Hassager⁴ found the same recirculation pattern in wakes generated by rising bubbles in polyacrylamide and glycerol viscoelastic solutions, and named this effect “negative wake”. Thereafter, Bisgaard⁵ reported that the magnitude of the negative wake is independent of

the sphere-container ratio (within 0.04 and 0.18) in shear-thinning polyacrylamide-glycerol solutions.

Maalouf et al.⁶ inferred that the necessary condition for negative wake generation in the flow past a sphere with various fluids and geometries was the shear-thinning properties and viscoelasticity of the fluid. Chilcott et al.⁷ performed numerical simulations with a FENE model with various values of the extensibility parameter (the FENE-CR model) aimed to predict the essential features of previous experiments. Lack of convergence for large values of the extensibility prevented the prediction of the negative wake. Nevertheless they concluded that the combination of extensibility and shear-thinning are the main factors for negative wake generation. Further numerical simulations by Carew et al.⁸, Zheng et al.⁹, Harlen¹⁰ and Gervang et al.¹¹ did not predict the negative wake but an enlargement of the wake region as the model parameters were varied.

The first theoretical prediction of the negative wake was given by Jin et al.¹² using a shear-thinning Phan-Thien-Tanner fluid and thereafter by Zheng et al.¹³, suggesting that the presence of viscoelasticity and shear-thinning are the main factors for negative wake generation. Most works try to describe qualitatively the causes that lead to negative wakes, although different fluids and sphere to container ratios make comparisons difficult. Bush¹⁴ employed various shear-thinning polyacrylamide-glucose solutions maintaining the polymer concentration fixed but allowing various glucose contents. An interesting trend was observed: as the glucose concentration decreases, the negative wake is detected, while the maximum in the velocity and position of the stagnant region move away from the sphere as the sphere-container ratio decreases. This behavior was attributed to the relation between the fluid elasticity and the magnitude of the extensional stresses in the wake region. Numerical simulations reveal that the negative wake appears when elasticity

dominates, otherwise, the wake gets enlarged with no negative velocity. Consequently, as the ratio of the Weissenberg number to Trouton ratio (We/Tr) increases, negative wake generation is likely.

Using the FENE-CR model, Satrape et al.¹⁵ predicted negative wakes in Boger fluids. The appearance of the wakes was related to the extensional properties of the model, particularly to the extensibility parameter. When this is small, negative wakes are predicted. These results agree with those of Harlen¹⁶ using the same model, including the displacement of the stagnant region farther away from the sphere as We increases.

In apparent disagreement are the works that sustain that negative wakes are the result of combined shear-thinning and viscoelasticity^{6,13} and those suggesting that their cause is the dominant contributions from the extensional properties of the fluid^{14,17,18}. In the latter work¹⁸ it is pointed out that these effects are produced by the existence of two opposing forces acting in the wake region behind the sphere. One of them is the relaxation of shear stresses generated in the equatorial region of the sphere that produce the flow reversal. This force is opposed to the extensional stresses generated in the wake region that produces an enlargement of the wake with the fluid moving in the same direction of the sphere. The parameter controlling the balance between these forces is the polymer extensibility, which limits the extensional viscosity of the polymer. Harlen¹⁶ made simulations with the FENE-CR, FENE-P and Giesekus models, and found that in all cases, a reduction in the extensional stresses is predicted for small values of the extensibility parameter (or small Trouton ratios), that in turn are comparable with the magnitude of the shear stresses. In this situation, the negative wake is generated.

Arigo and Mckinley¹⁹ suggest two criteria for the appearance of the negative wake in shear-thinning polyacrylamide solutions. These criteria point out that the ratio of the

extensional stresses to shear stresses (τ_{ext}/τ_{xy}) is the important parameter and that the negative wake arises from the non-linear response of the fluid at high Hencky strains.

Dou and Phan-Thien²⁰ found that in general, the previous criteria are not always valid. Using the Maxwell, Oldroyd, PTT and FENE-CR fluid models, results show that the criterion N_I/τ_{ext} (N_I is the first normal stress difference) is valid only when the velocity in the wake region is larger than the corresponding Newtonian value in both models. Furthermore, the criterion τ_{ext}/τ_{xy} is applied only for fixed Deborah numbers. For PTT and FENE-CR models, it was demonstrated that it is the extensional property of the fluid that governs the appearance of negative wakes. Dou and Phan-Thien²⁰ found that the normal stress and the gradient of the normal stress are responsible for negative wake generation, while other factors could either strengthen or weaken the formation of the negative wake. This gradient of normal stress arises mainly from the balance within the shear stress and the pressure around the wake. The role of this shear stress gradient is to promote a negative normal stress gradient, leading to a shortening of the wake. In their analysis they found that the negative wake does not depend on streamline shifting, and that shear-thinning reduces the shear stress level and therefore weakens the formation of the negative wake, while the shear-thinning first normal stress coefficient enhances the velocity overshoot. Dou and Phan-Thien²⁰ propose that a less strain-thickening extensional viscosity will promote the generation of a negative wake. The formation of a negative wake is then dependent on the relative magnitude of the gradient of the extensional viscosity with respect to extensional rate divided by the extensional viscosity. A small magnitude of this ratio will promote the formation of a negative wake. In a following paper, Dou and Phan-Thien²¹ propose a criterion for negative wake occurrence using the PTT, FENE-CR, FENE-P and Giesekus

models of a flow past a cylinder. In the case of the FENE-CR model, it is easier to generate a negative wake than with the FENE-P model, suggesting that the constant shear viscosity in the FENE-CR fluid enhances the velocity overshoot, and that the shear-thinning viscosity of the FENE-P fluid delays the negative wake generation. Moreover, Dou and Phan-Thien²¹ propose a method for calculating the value of the critical Weissenberg number based on the steady state value of the Trouton viscosity and reveals that wall proximity is not the governing mechanism for negative wake formation.

Thus, after reviewing various existing criteria for generation of negative wakes, it is easy to show that for all three, the extensional property of the fluid is the key factor for negative wake appearance. Notwithstanding, as pointed out by Arigo and McKinley¹⁹, the difference between the Bush and Harlen criteria is unimportant since for many polymeric fluids it is found experimentally that the first normal stress difference is directly related to the shear stress through a relationship which depends on the shear stress. Additionally, in the recent literature the role of elasticity, wall proximity and shear-thinning effects in the generation of negative wake have not been clarified, and lack of experimental data testing the three criteria is a drawback. The present work aims to contribute to the understanding of the physical mechanism that governs the formation of negative wake by evaluating the various criteria proposed in the current literature.

This work undertakes an experimental study on the criteria for negative wake generation, using data of falling spheres in a container filled with an associative polymer (hydrophobic alkali soluble emulsion, HASE) at various polymer concentrations in water. Particle Image Velocimetry (PIV) is used to measure the velocity field around the sphere, and by differentiation, the relevant strain rates are calculated. An average main extension rate is evaluated from the difference in velocities and distance from the sphere surface to

the stagnant region where the flow reverses in an opposite direction to the sphere motion. A constitutive equation, the BMP model^{23, 24}, is used to predict the simple shear and extensional flow curves, and from these data, we obtain the parameters to evaluate the criteria for negative wake generation. Data not shown (but discussed) in this communication can be found in Mendoza-Fuentes²².

II. EXPERIMENTAL ARRENGEMENT

Experiments were performed in the device shown in Figure 1. This device comprises a cylindrical container of 120 cm length and 12.7 cm diameter which has the test section and wherein the spheres descend. The container has a valve at the bottom to collect the spheres, which are released into the solution by a special mechanism to avoid surface and inertial effects. The cylindrical container is located inside a rectangular tank made of glass, with 150 cm height and 20.5 cm width filled with water. The similarity of the refraction indices of glass and water allows eliminating refraction effects of the curved cylinder-water interface.

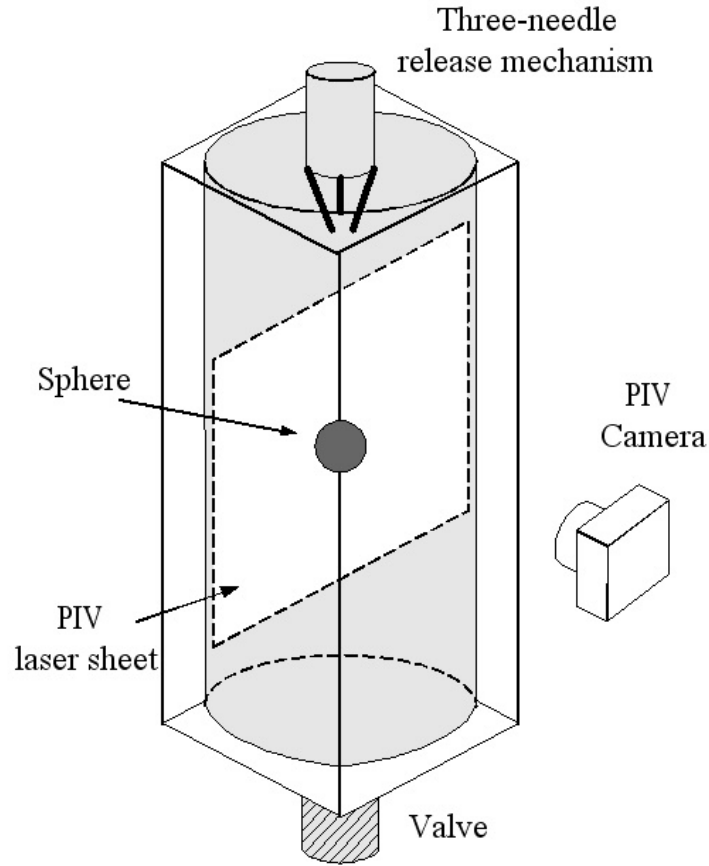


Figure 1.- Experimental apparatus

Spheres were positioned below the free surface of the test fluid and left descend without rotation by a mechanical device made of three needles which place the spheres in the center of the container. To obtain a wide range of terminal velocities and sphere-container ratios, spheres of many sizes and densities were used. The physical properties of the spheres and the range of the experimental parameters attained with each type are shown in Table I.

| Material | Density [g/cm ³] | Diameter [cm] | a/R | Re | We |
|----------------|---------------------------------|------------------|------------|------------|------------|
| Tungsten | 14.95 | 0.635-1.27 | 0.05-0.1 | 0.01-1.01 | 0.41-3.53 |
| Brass | 8.57 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.002-0.86 | 0.16-2.0 |
| Steel | 7.98 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.002-0.75 | 0.15-1.8 |
| Aluminum Oxide | 3.95 | 0.635-1.27 | 0.05-0.1 | 0.003-0.22 | 0.09-0.68 |
| Aluminum | 2.79 | 0.05-0.062 | 0.05-0.062 | 4e-4-0.71 | 0.036-0.95 |
| Teflon | 2.30 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.003-0.74 | 0.05-0.73 |
| Delrin | 1.39 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.002-0.11 | 0.026-0.12 |
| Nylon | 1.14 | 0.635-1.9 | 0.05-0.15 | 0.02-0.12 | 0.03-0.12 |

Table I.- Physical properties of the spheres used in this study.

For this problem, the two relevant dimensionless numbers are the Weissenberg number (We), Reynolds number (Re) defined as:

$$We = \lambda U / a \quad (12)$$

$$Re = aU\rho / \eta(\dot{\gamma}) \quad (13)$$

The characteristic shear rate of the flow is:

$$\dot{\gamma} = U / a \quad (14)$$

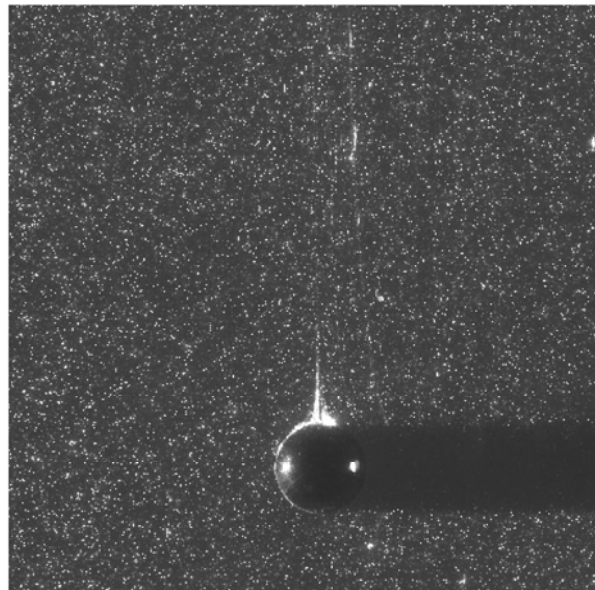
where ρ is the fluid density, a is the sphere radius, U is the terminal velocity, $\eta(\dot{\gamma})$ is the shear viscosity and λ is the relaxation time which is the inverse of the crossing frequency of G' and G'' (defined below.)

The flow field around descending spheres was obtained using a particle image velocimetry (PIV) system (from Dantec Dynamics). Silver coated hollow glass spheres were used as tracer particles, which were added to the test liquid to obtain the PIV images as shown in Figure 2a. The Flowmap software (from Dantec) was used to determine the velocity fields. An example of the velocity fields is shown in Figure 2b. An adaptive cross correlation

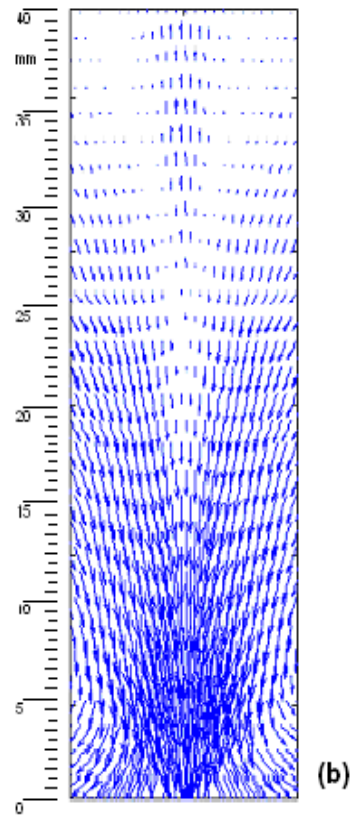
technique was used, with a final interrogation area of 32x32 pixels and an overlap of 50 % in the horizontal direction and 75 % in the vertical direction. Subsequently, a peak validation, moving average and special filter routines were applied. Additionally, the terminal velocity of the spheres was also measured from the PIV images. The position of the sphere was determined by the area devoid of tracers. By measuring the displacements of the sphere center in sequential images, the velocity was calculated with an uncertainty of 0.1%.

The HASE polymer (hydrophobically-modified alkali soluble emulsion, Acrysol TT-935 from Rohm and Haas) was dissolved in water at 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 wt. %, adjusting the pH to 9-9.5 with a 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) 0.1M solution. It is well known that in this range of pH the polymer chain is very expanded and becomes water soluble, allowing the hydrophobic groups of the chain to associate to either groups of the same molecule or to groups of other molecules, hence forming intra and inter molecular electrostatic associations, increasing the solution viscosity²³. The solutions were left standing for 48 hrs previous to testing, and residual bubbles were extracted before the test.

A TA Instruments- AR 1000-N stress-controlled rheometer was used to measure the viscosity and first normal stress difference flow curves, in the shear rate range of 0.01 to 100 s⁻¹. Small amplitude oscillatory shear flow was used to obtain the variation of the loss (G'') and storage (G') modulus with frequency at 22⁰ C. Tests were performed with the cone and plate fixture, with 4 cm diameter and 1.59.14 ° cone angle.



(a)



(b)

Figure 2.- Typical PIV image (a) and its corresponding velocity field (b). The case shown corresponds to $Re=0.418$, $We=1.95$ and $a/R=0.05$. The scale to the left of the figure shows the length in millimeters. The unit length of the vectors (1 millimeter) corresponds to a velocity of 1mm/s.

III. MODELLING AND FLUID RHEOLOGY

A rheological constitutive equation is used to obtain the model parameters to predict the simple shear and oscillatory data. From these parameters, the uni-axial extensional flow curve is then predicted and compared with available experimental data.

The equations of the rheological model considered here, namely the BMP model^{24,25}, are written in terms of the i -th contribution to the stress according to:

$$\underline{\underline{\tau}} = \sum_{i=1}^n \underline{\underline{\tau}}_i \quad (1)$$

$$\underline{\underline{\tau}}_i + \overset{\nabla}{\lambda}'_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) \underline{\underline{\tau}}_i = 2G_{0i} \lambda'_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) \underline{\underline{D}} \quad (2)$$

$$\lambda'_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) = \eta_i(\underline{\underline{\tau}}_i, \underline{\underline{D}}) / G_{0i} = A_i^{-1} \lambda_{0i} \quad (3)$$

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{1}{\lambda_i} (1 - A_i) + k_i (\lambda_{0i} / \lambda_{\infty i} - A_i) \underline{\underline{\tau}}_i : \underline{\underline{D}} \quad (4)$$

where $\underline{\underline{\tau}}$ and $\underline{\underline{D}}$ are the stress and rate of deformation tensors, respectively; $\overset{\nabla}{\underline{\underline{\tau}}}$ denotes the upper-convected derivative of the stress tensor and λ' , η and G_0 stand for the variable relaxation time, the viscosity and the elastic shear modulus. A is a scalar and the three characteristic times λ_0 , λ_∞ , λ are the Maxwell relaxation time, the relaxation time at high frequencies and the structure relaxation time, respectively. Finally, k_i is the i -th contribution to the destruction function.

For a single mode model ($i = 1$) equation (2) is the upper-convected Maxwell equation with variable relaxation time, which itself is a function of the scalar A that follows the evolution equation (4). The limits of A are one in creeping flows and $\lambda_0 / \lambda_\infty$ in strong flows. Equation (4) represents the changes in the structure due to the flow through a kinetic

equation that follows the process of breakage and reformation of the structure. The first term on the right-hand side of equation (4) is identified with the reformation process, which is governed by the characteristic time λ . The second term is a function of the dissipation ($\underline{\tau} : \underline{D}$) and represents the breakage of the structure. When the ratio of the two time scales λ / λ_0 is much larger than one, the structure does not reform during the time scale of the external flow process and the system exhibits thixotropy. In steady-state, the single-mode version of equations (1) to (4) reduces to:

$$\frac{1 + (\lambda k)(\lambda_0 / \lambda_\infty)(\underline{\tau} : \underline{D})}{1 + \lambda k(\underline{\tau} : \underline{D})} \underline{\tau} + \lambda_0 \overset{\nabla}{\underline{\tau}} = 2G_0 \lambda_0 \underline{D} \quad (5)$$

where the time derivative contained in the upper convected derivative is equal to zero. In small deformation flows, equation (5) reduces to the linear Maxwell model. In small-amplitude oscillatory flow, the multimode version of equation (5) renders the well-known expressions of the storage and loss moduli:

$$G' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega^2 \lambda_{0i}^2}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2} \quad (6a)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega \lambda_{0i}}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2} \quad (6b)$$

provided that the zero strain-rate viscosity is $\eta_0 = \sum_{i=1}^n G_i \lambda_i$ (7)

In steady simple shear flow the model predicts, for a single mode, the following expressions for the fluidity and first normal stress difference:

$$\varphi_{ss} = \frac{1}{2} \left[- \left(k \lambda \dot{\gamma}^2 - \varphi_0 \right) + \left(\left(k \lambda \dot{\gamma}^2 - \varphi_0 \right)^2 + 4 k \lambda \dot{\gamma}^2 \varphi_\infty \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (8)$$

$$\text{and } N_1 = \frac{2\dot{\gamma}\tau}{G_0\phi_{ss}} \quad (9)$$

For steady extensional flow, we use the modification of the model as suggested by Pearson et al.²⁶, namely,

$$(\phi - \phi_0) \left(G_0 \phi - 2\dot{\varepsilon} \right) \left(G_0 \phi + \dot{\varepsilon} \right) = 3\lambda \left(\frac{k}{\eta_\infty} \right) G_0^2 \phi \dot{\varepsilon}^2 \quad (10)$$

$$N_1 = \frac{\phi - \phi_0}{\lambda(k/\eta_\infty)\dot{\varepsilon}} + \eta_s \dot{\varepsilon} \quad (11)$$

where N_1 and $\dot{\varepsilon}$ are the extensional stress and extension rate, respectively. In addition,

$\phi = 1/\eta_p$ is the polymer fluidity, $\phi_0 = 1/\eta_0$ and $\eta_e = \frac{N_1}{\dot{\varepsilon}}$ is the extensional viscosity.

IV. RESULTS

A. Simple shear and uni-axial extensional flow

In Figure 3, the shear viscosity and first normal stress difference under simple-shear are plotted with shear rate. Data and predictions are shown for four polymer concentrations. At low shear rates the first Newtonian region, where the viscosity is constant, spans over various decades of shear rates. For moderate shear rates, shear thinning is apparent.

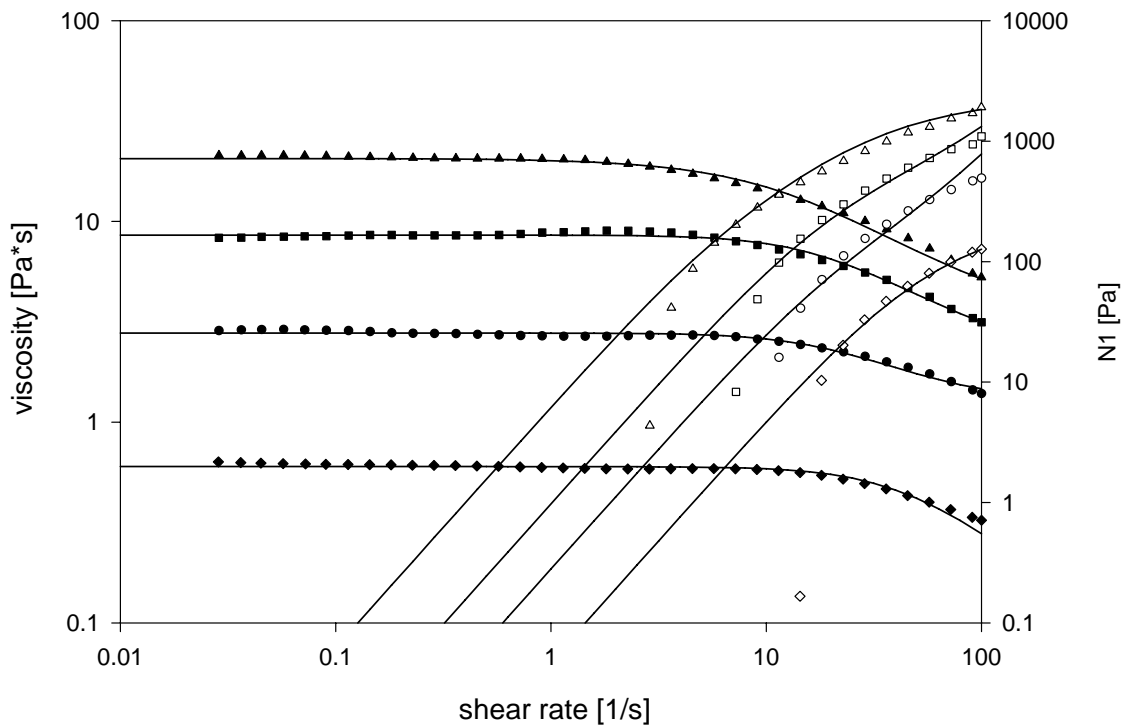


Figure 3.- Shear viscosity and first normal stress difference, solid and empty symbols respectively, for various polymer concentrations: (\blacktriangle) 2.5 %, (\blacksquare) 2.0 %, (\bullet) 1.5 %, (\blacklozenge) 1.0 %. Experimental data is compared with predictions of the model considered here (solid lines).

From 0.01 to 2 s^{-1} , the first Newtonian plateau is observed for the more concentrated solutions, while for the less concentrated this plateau extends to shear rates around 10 s^{-1} .

In the intermediate regime a region of slight shear thickening is observed (2 wt. %). At high shear rates, the onset for shear-thinning occurs at lower shear rates as the concentration increases. Notice the large span of constant viscosity for the more diluted system, similar to Boger fluids.

The first normal stress difference increases with concentration and shows the Maxwellian quadratic dependence with shear rate at low shear rates and a departure for larger shear rates. The departure from the quadratic dependence is attained at lower shear rates for the more concentrated solution. An excellent agreement of the model predictions with experimental data is observed. In Table II, model parameters for each concentration are shown, requiring a single mode. The solution with the highest concentration requires two modes for an adequate prediction.

Figure 4 shows the linear viscoelastic data and model predictions in the frequency range from 0.1 to 100 rad/s for the four concentrations considered here. The crossing frequency diminishes with polymer content, implying an increasing average relaxation time with concentration. The magnitude of the plateau modulus also increases with concentration, thus exhibiting a more entangled network as the polymer content increases. Most data are fitted with five relaxation modes and the fitting parameters are shown in Table III. Comparing the number of modes in simple shear to those in the linear viscoelastic regime, it is apparent that under simple shear the structure is in some form modified and the relaxation time spectrum is reduced to mostly one dominant average relaxation time due to the flow.

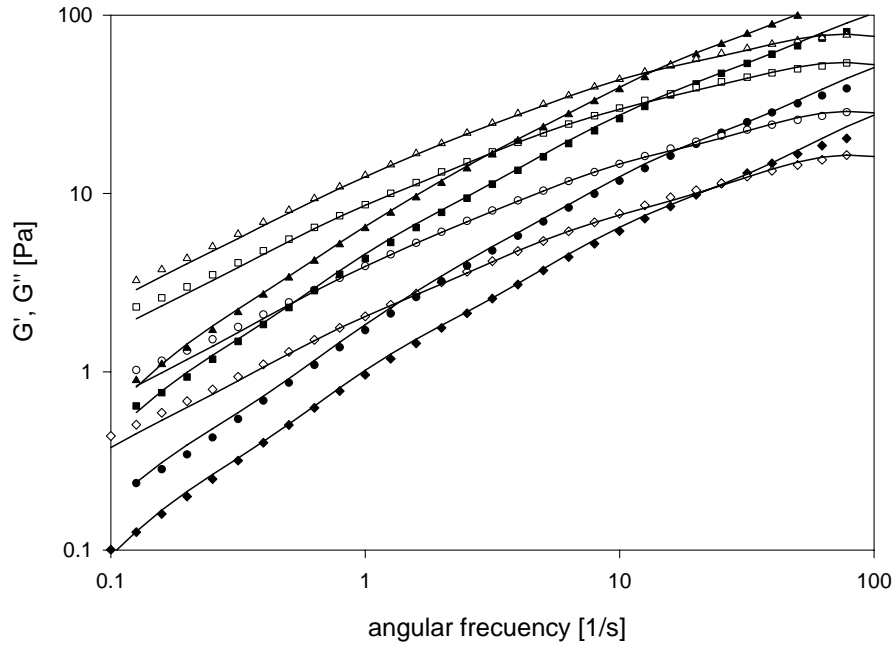


Figure 4.- Storage and loss modulus, solid and empty symbols respectively: (\blacktriangle) 2.5 %; (\blacksquare) 2.0 % ; (\bullet) 1.5 %; (\blacklozenge) 1.0 %.

| Concentration (wt %) | ϕ_0 | ϕ_∞ | k | λ | G_0 |
|-------------------------|----------|---------------|--------|-----------|-------|
| 1.0 | 1.666 | 90 | 0.0002 | 0.040 | 13 |
| 1.5 | 0.360 | 0.77 | 0.0050 | 0.050 | 55 |
| 2.0 | 0.117 | 0.45 | 0.0008 | 0.060 | 150 |
| 2.5 | 0.047 | 0.25 | 0.0003 | 0.060 | 220 |
| | 0.001 | 0.04 | 0.0600 | 0.001 | 500 |

Table II.-Model parameters under simple shear flow

| C (wt.%) | 1. 0 | | 1. 5 | | 2. 0 | | 2. 5 | |
|----------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| | G_0 | λ_i | G_0 | λ_i | G_0 | λ_i | G_0 | λ_i |
| mode 1 | 30.79 | 0.011 | 53.39 | 0.01 | 96.52 | 0.01 | 140.4 | 0.011 |
| mode 2 | 4.02 | 0.069 | 15.33 | 0.08 | 23.46 | 0.05 | 48.3 | 0.077 |
| mode 3 | 4.38 | 0.151 | 3.43 | 0.38 | 17.46 | 0.16 | 13.6 | 0.355 |
| mode 4 | 1.45 | 0.905 | 1.55 | 1.13 | 1.14 | 0.53 | 5.04 | 1.183 |
| mode 5 | 0.24 | 6.875 | 0.41 | 7.66 | 5.30 | 0.98 | 1.8 | 6.188 |
| mode 6 | | | | | 1.17 | 6.79 | | |

Table III.-Model parameters in small amplitude oscillatory shear flow

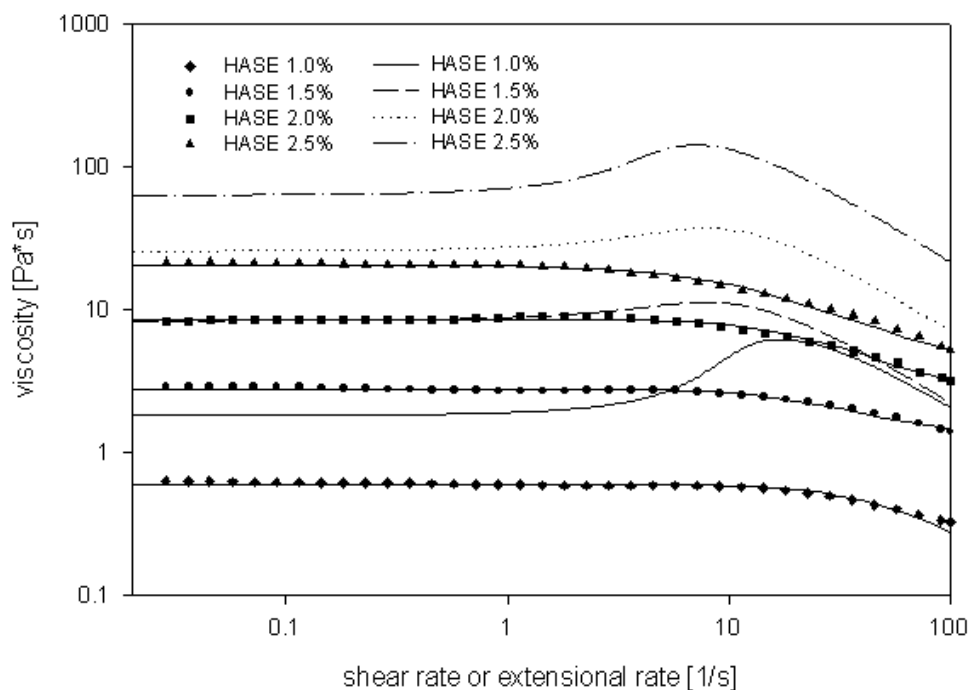


Figure 5.-Shear viscosity (symbols) and model predictions for shear and uni-axial extensional flows (lines).

In Figure 5, model predictions for uniaxial extensional flow and simple shear data are shown for the four concentrations. A region of constant extensional viscosity at low extension rates ($\dot{\epsilon} < 10$) is followed by a strain-thickening region. The onset for the increasing viscosity coincides with that of shear-thinning, and the magnitude of the maximum in the extensional viscosity increases with concentration, although this increase is more pronounced in the dilute system with respect to the zero strain rate viscosity. Once again, as in simple shear, the onset for strain thickening shifts to lower strain rates as concentration increases. This behavior has been associated to the evolution of intramolecular junctions into intermolecular links as flow strength increases. The formation of an intermolecular network results in increasing elasticity and hence strain thickening. Because extensional flow deforms the system more drastically than simple shear, the

extension thickening is normally more pronounced than shear thickening. At larger strain rates, the intermolecular associations break, leading to structure rupture and hence strain thinning.

To validate the extensional flow predictions, model results are compared with available experimental data of the HASE polymer. In Figure 6, data from Jenkins et al.²⁷ (symbols) and model predictions (lines) of the extensional viscosity versus extension rate are depicted. A very good agreement is displayed for three polymer concentrations

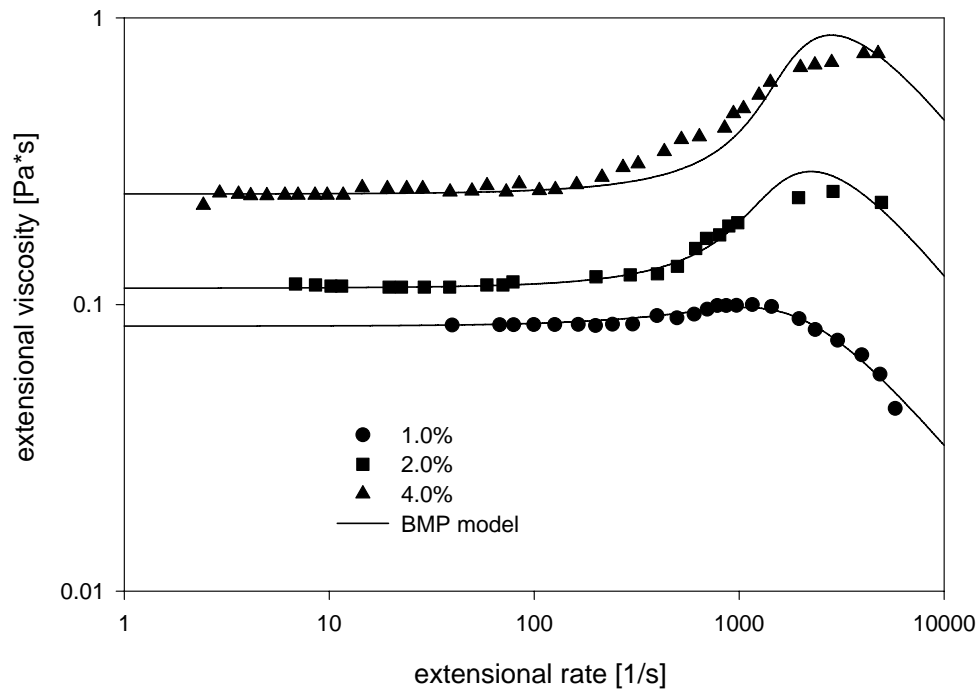


Figure 6. Experimental data (from Jenkins et al.²⁷) of the extensional viscosity versus extension rate (symbols) and model predictions (lines).

B. Flow past a sphere

Since we were able to vary the value of the aspect ratio a/R , Re and We numbers independently for each liquid, it was possible to evaluate their individual effects in the formation of the negative wake. In the following figures, the velocity profiles along the central streamline past the sphere, normalized with the sphere velocity, are depicted. The maximum velocity is the sphere velocity ($U/U_s=1$) and the minimum corresponds to the stagnant fluid at the rear of the sphere ($U/U_s=0$), where the fluid reverses direction and induces the negative wake.

1. Weissenberg number effect for a fixed a/R

In Figure 7a and 7b the normalized sphere velocity is plotted with the non-dimensional distance from the sphere for a fixed aspect ratio of 0.05 and for two concentrations (1.0 and 1.5 wt. %). The velocity in figure 7a decreases as We increases and no negative wake is observed for We number lower than 1.0. For $We > 1.0$, a slight negative value is depicted far downstream the sphere ($z/a \approx 33$). In Figure 7b the concentration is 1.5 wt. % for the same aspect ratio ($a/R = 0.05$) and for three We numbers. The negative wake is apparent, comprising the negative velocities with depths increasing with We number. The position of the stagnant point where the flow reverses shifts closer to the sphere as We increases, while the wake amplitude also increases with We . The position of the stagnant point is $12 \leq z_{stag}/a \leq 18.5$. Meanwhile, the length of the negative wake extends to more than 120 times the sphere radius. Results in figures 7a and 7b show that for these cases the negative wake appears for We numbers around 1.0.

For a larger aspect ratio ($a/R = 0.1$), in figures 8a and 8b the minima of the negative wakes is more pronounced as We increases. In this case, negative wakes are formed for We numbers lower than 1.0. Indeed, these appear for $We > 0.6$. and $We > 0.36$ for the 1.5 and 2.0 wt % polymer concentrations, respectively. The position of the stagnant region is $8 \leq (z_{\text{stag}} / a) \leq 12$. For larger concentrations, the position of the stagnant point and wake amplitude follow the same trends observed before. Lastly, for the largest concentration (2.5 wt. %), the negative wake appears at We numbers as low as 0.3 (not shown).

Dou and Phan-Thien²¹ considered the steady state value of the Trouton ratio to locate the critical We number corresponding to the negative wake apparition. Their analysis of the experimental data reveals that a less strain-hardening extensional viscosity will promote the generation of a negative wake. In our analysis, the critical We is found corresponding closely to the region around the peak of Trouton ratio (figure 9) and at the onset of extension thinning. As will be shown later in Section 3, the critical values obtained with the BMP model for each system agree well with the critical values obtained experimentally. The critical We numbers for the appearance of the negative wake are plotted in Figure 9. A trend is observed in that they are smaller as the concentration increases.

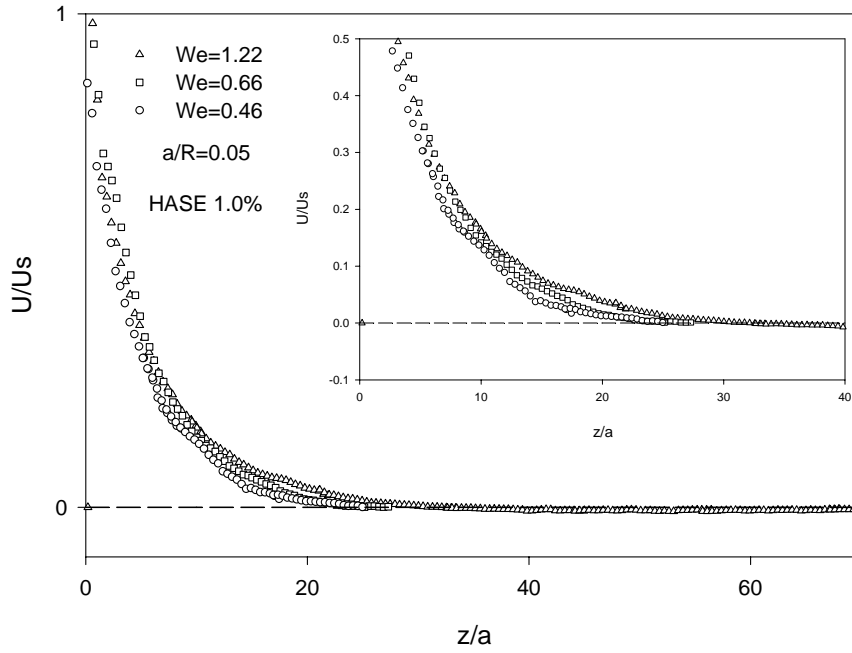


Figure 7a.- Normalized velocity versus distance from the sphere (1.0 wt. %, $a/R=0.05$, $0.2 \leq Re \leq 0.61$) for various We numbers.

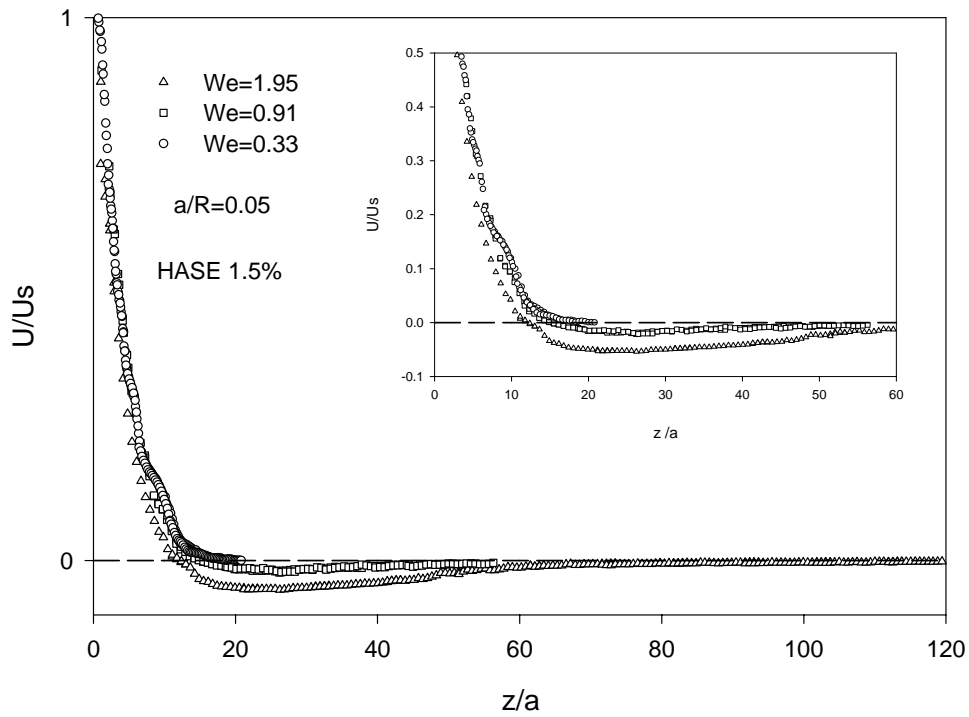


Figure 7b.- Normalized velocity versus distance from the sphere (1.5 wt. %, $a/R=0.05$, $0.02 \leq Re \leq 0.2$) for various We numbers.

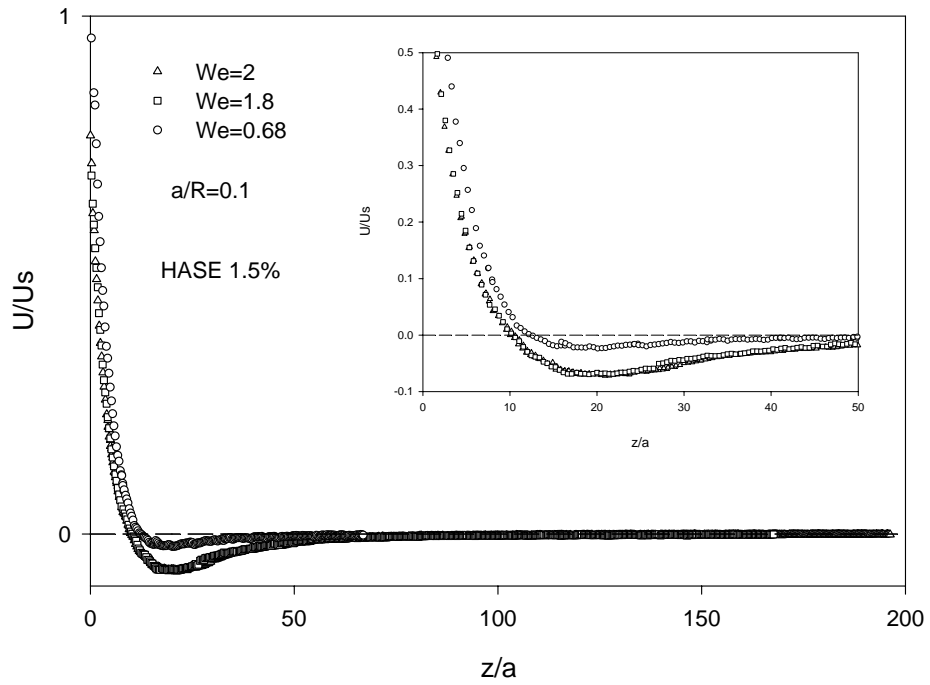


Figure 8a.- Normalized velocity versus distance from the sphere (1.5 wt.%, $a/R= 0.1$, $0.22\leq Re\leq 0.86$) for various We numbers.

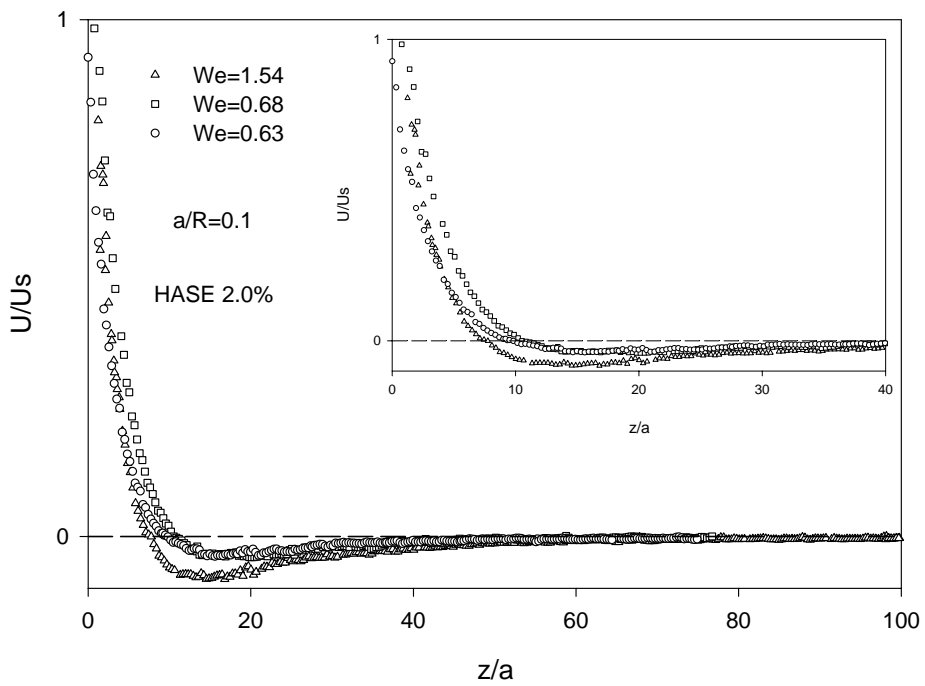


Figure 8b.- Normalized velocity versus distance from the sphere (2.0 wt.%, $a/R=0.1$, $0.05\leq Re\leq 0.17$) for various We numbers.

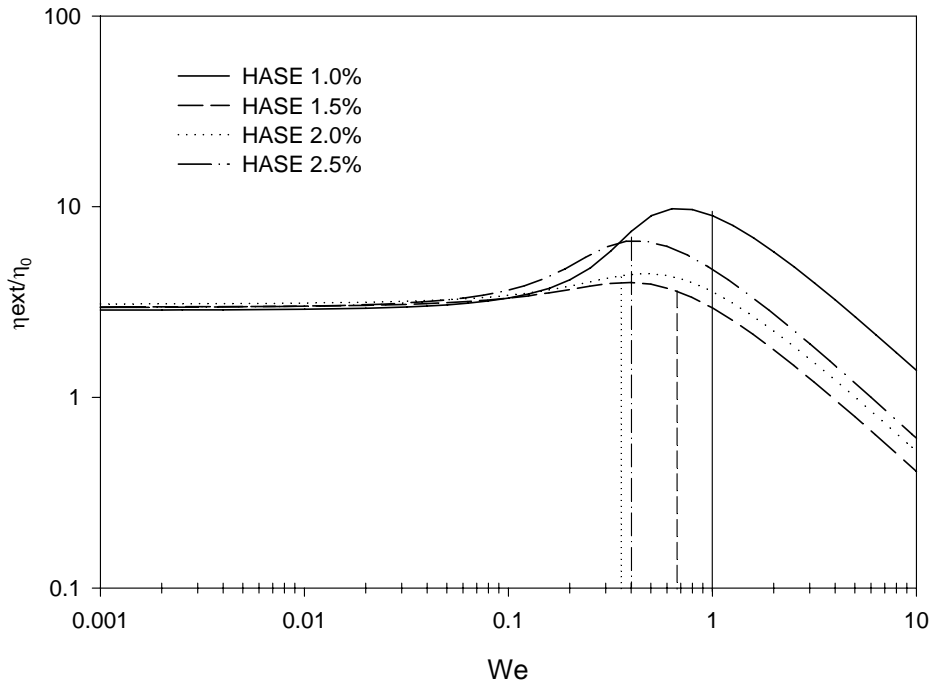


Figure 9.- Trouton ratio as a function of Weissenberg number. Vertical lines indicate the critical We number for negative wake appearance.

2. Effect of the sphere-container ratio for a fixed We

Figures 10a and 10b illustrate the effect of the aspect ratio (sphere-container) for two polymer concentrations, maintaining We nearly constant. The overall effect of the aspect ratio is to increase the magnitude of the minima in the velocity, shifting the stagnant point closer to the sphere. The stagnant point position is located at $9 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 12$ and $8 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 12$ for the 1.5 and 2.5 wt. % polymer concentrations, respectively. As the solution viscosity increases, the extension of the wake is reduced considerably.

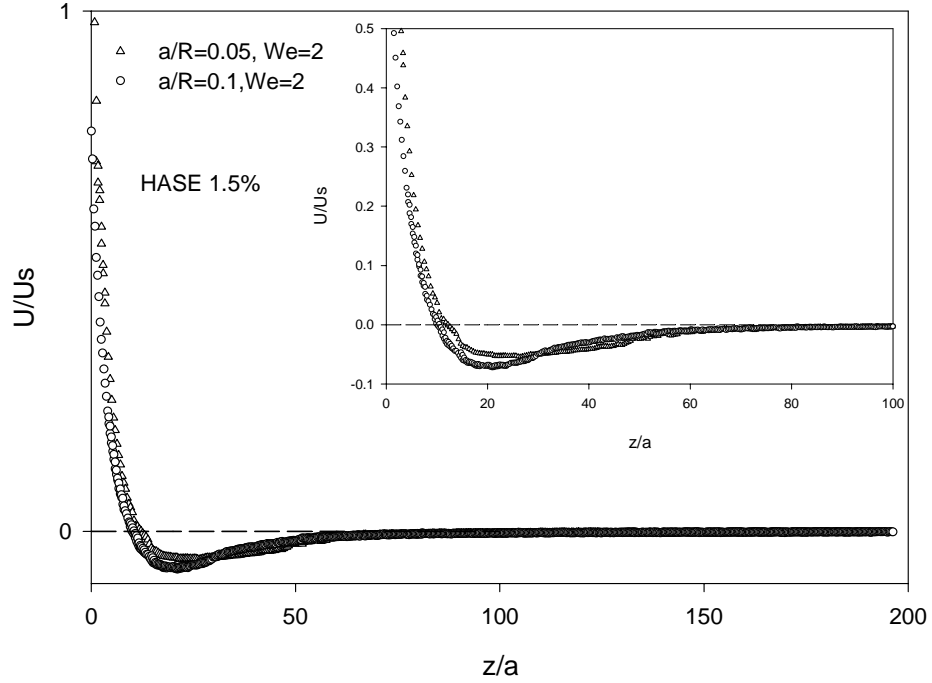


Figure 10a.- Wall proximity effect on the negative wake generation (1.5 wt. %, $0.2 \leq Re \leq 0.86$).

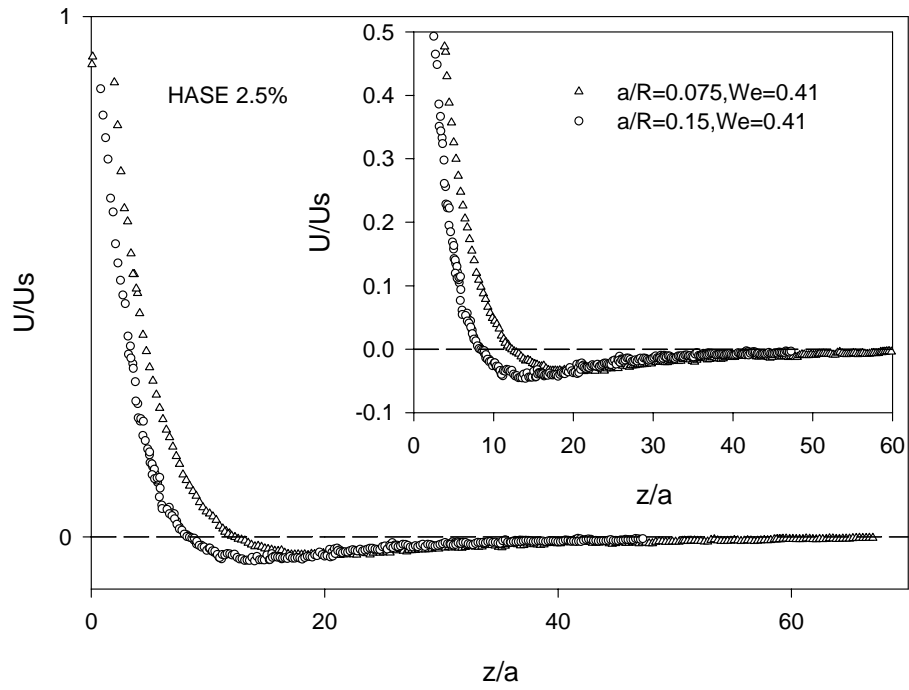


Figure 10b.- Wall proximity effect on the negative wake generation (2.5 wt. %, $0.009 \leq Re \leq 0.03$).

3. Inertial effects

The Reynolds number is varied for two aspect ratios (not shown). The overall effect of inertia is to shift the stagnant point farther away from the sphere. Slight fluctuations in the velocity are detected for large values of Re ($Re > 1$).

C. Polymer concentration effects

1. Fixed aspect ratio (a/R)

Varying polymer content does not influence the position of the stagnant point and the curves almost superimpose from the sphere to the stagnant point. Past the stagnant region, it is apparent that the magnitude of the minima is larger for the more diluted systems, and in the most concentrated system the negative wake disappears. Upon increasing the wall effect same results are obtained, but the magnitude of the minima increases (figures not shown).

2. Fixed Weissenberg number

In this case, the wall proximity has a large effect on the negative wake characteristics. As the aspect ratio increases, the stagnant point shifts closer to the sphere and the magnitude of the minima increases (not shown). The more diluted solution generates smaller magnitudes, since the critical We number is barely attained and is larger in this case than in more concentrated systems (see Figure 9).

For the combined fixed We number and fixed aspect ratio (Figure 11), it is clear that increasing concentration produce a stronger flow reversal and the stagnant point shifts closer to the sphere in the range $9.5 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 12$. Notwithstanding, although wall proximity increases the strength of the negative wake, it is not the dominant mechanism for its generation. Solution viscosity also contributes largely to the negative wake characteristics.

In fact, the negative velocity is larger in the 2 wt. % solution than in the 2.5 wt. % solution. This effect was discussed by Dou and Phan-Thien²⁰, and it is likely to be rather related to the extensional deformation of the liquid.

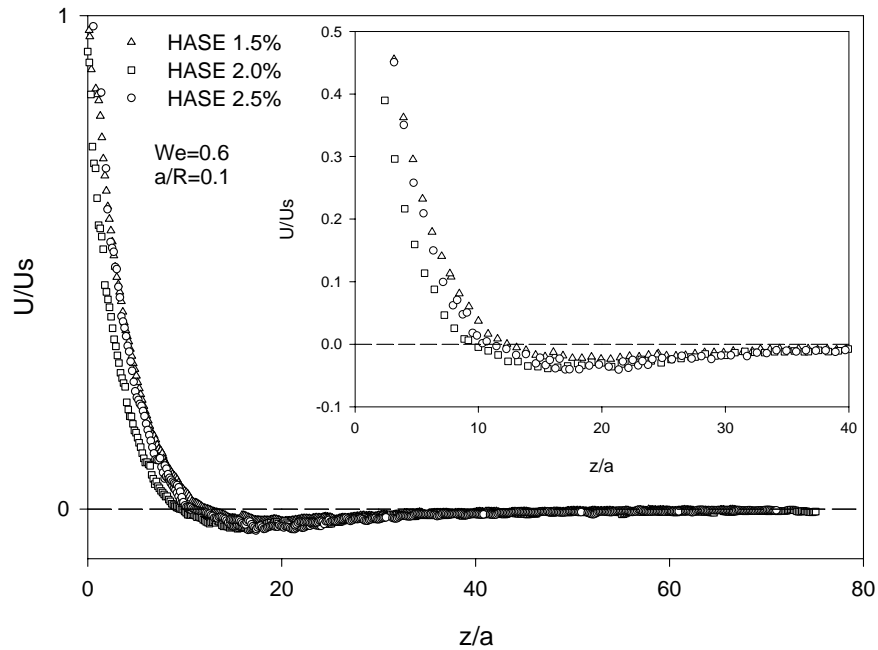


Figure 11.- Effect of concentration maintaining the aspect ratio and We number constant.

D. Summary of experimental results

The overall results described previously are in agreement to those of Sigli and Coutanceau.³, in that the negative wake, for both We and a/R, is enhanced with increasing both parameters simultaneously to shifting the stagnant point closer to the sphere. Nevertheless, the positions of the stagnant points found in our work are extended farther away than those found by Sigli. The position of the stagnation point in Sigli et al. data is $2.5 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 3.1$ for aspect ratios of $a/R < 0.4$ and for aspect ratios of $0.5 \leq a/R \leq 0.75$, a larger effect of the aspect ratio on the position of the stagnation point is found, i.e. $1.8 \leq z_{\text{stag}}/a \leq 2.4$.

Likewise, these tendencies have been validated theoretically with the Phan-Thien-Tanner and FENE-CR models by Dou and Phan-Thien²⁰. Data of this work and that of Sigli and Coutanceau agree with predictions of negative wakes generated by Dou and Phan-Thien. Moreover, the critical value of Weissenberg numbers found in this work ($We > 0.6$ and $We > 1.0$) agree with those found by simulations using the above models in fluids with different extensional properties. Furthermore, data and simulations suggest that the negative wake may occur in solutions with low polymer concentrations without wall effects.

V. EVALUATION OF DIFFERENT NEGATIVE WAKE CRITERIA

As shown in Table IV, various criteria for negative wake generation have been proposed in the current literature. In the first two criteria, Bush¹⁴ and Harlen¹⁸ propose that the negative wake appears when the magnitude of the extensional stresses is small compared to the magnitude of the shear stresses. Arigo and Mckinley¹⁹ suggested a modification of the previous criteria allowing the first normal stress difference under shear to be included. However, it is not readily apparent which of the two expressions gives the necessary ingredients for negative wake generation. After comparison of their experimental data to those of Sigli³ et al. and Bisgaard⁴ et al., Arigo and McKinley¹⁹ proposed that the negative wake formation depends strongly on the non-linear rheological properties of the solution.

According to Dou and Phan-Thien²⁰, the criterion by Bush¹⁴ is only valid when an upstream shift of the streamlines around the sphere appears, and fails when a downstream shift is observed. Furthermore, in the Harlen¹⁸ criterion, comparison can be made only at constant We , and fails for large We . Dou and Phan-Thien²⁰ suggest that the negative wake formation is closely linked to the magnitude of the gradient of the extensional viscosity

with respect to the extension rate divided by the value of the extensional viscosity. A low value of this relation means that a less strain-thickening extensional viscosity will promote negative wake appearance. Later, by analyzing the behavior of the axial velocity in the wake of the sphere, Dou and Phan-Thien²¹ established the critical condition of negative wake generation: when the relation mentioned above tends to be equal to the reciprocal of the extension rate (see Table IV).

| Author | Criteria | Negative Wake |
|-------------------------------------|--|---------------|
| Bush ¹⁴ | $\frac{We}{Tr} \approx \frac{N_1}{\Delta\tau_{ext}}$ | Large Values |
| Harlen ¹⁸ | $\frac{\Delta\tau_{ext}}{\tau_{xy}}$ | Small Values |
| Arigo and McKinley ¹⁹ | $\frac{N_1}{\Delta\tau_{ext}}$ | Large Values |
| | $\frac{\Delta\tau_{ext}}{\tau_{xy}}$ | Small Values |
| Dou and Phan-Thien ^{20,21} | $\left(\frac{\partial\eta_{ext}(\dot{\varepsilon})}{\partial\dot{\varepsilon}}\right)/\eta_{ext}(\dot{\varepsilon}) - \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ | Small Values |

Table IV.- Criteria for negative wake generation.

In most works so far, the characteristic extension rate is defined as $\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\gamma}}{\sqrt{3}}$. However, to associate characteristic kinematics to the wake behind the sphere, the extension rate may be measured there, since along the centerline in the rear of the sphere the shear rate is zero (as in uniaxial extension). A characteristic average extension rate is proposed here consisting in the sphere velocity divided by the distance (d) from the back of the sphere to the stagnation point where the velocity of the flow is zero, namely, $\dot{\varepsilon} = \frac{U}{d}$. Together with

the definition of the characteristic shear rate $\dot{\gamma} = \frac{U}{a}$, the first normal stress difference and the shear stress can be evaluated at the characteristic shear rate, using Figure 2 to determine N_1 and τ_{xy} . The extensional viscosity, in turn, can be determined at a given extension-rate

$\dot{\varepsilon}$ using Figure 4, and hence the extensional stress ($\Delta\tau_{ext}$) is given by

$$\Delta\tau_{ext} = (\tau_{zz} - \tau_{rr}) = \eta_{ext}(\dot{\varepsilon})\dot{\varepsilon}. \text{ For Dou and Phan-Thien's criterion, the gradient of the}$$

extensional viscosity is evaluated by differentiation of the point of maximum velocity of the fluid (sphere velocity) ($U/U_s=1$) and the point of null velocity (stagnation point where the flow reverses) ($U/U_s=0$). Finally, the We number is calculated according to equation (12).

In Figures 12-15, the criteria for negative wake generation proposed in the current literature are exposed. For each solution in Figures 12a-15a the criterion suggested by Dou and Phan-Thien is shown. For low polymer concentrations (1 and 1.5 wt. %) a well-defined limit for

wake formation is shown, namely, that the negative wake forms when $\frac{\partial\eta_{ext}(\dot{\varepsilon})/\partial\dot{\varepsilon}}{\eta_{ext}(\dot{\varepsilon})} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ is

near zero. A critical We number is also determined, such as for $We \geq 1$, the negative wake is generated. Notwithstanding, upon increasing polymer concentration (2 and 2.5 wt. %) a decrease in the critical We number is observed in accordance to Figure 9. Following Dou and Phan-Thien, a less strain-hardening extensional viscosity will promote the generation of a negative wake, such that if the thickening is weak, formation of negative wakes is promoted. The critical We number is reduced as concentration increases, since the onset for extension thinning is shifted to lower extension rates, as observed in Figure 9. Therefore, a

close relation between the critical We around the peak and at the onset for extension thinning and that shown in Figures 12a-15a for negative wake generation is apparent. For these higher polymer concentrations, the points between dashed lines indicate the presence of a negative wake situated around the peak of the Trouton ratio. In the case of the 2.0 wt % solution, the dashed lines show the presence of a weak negative wake, and as We increases, the negative wake is enhanced. For the 2.5 wt % solution, the effect of the container wall is strong (figure 10b) which accentuates the strength of the wake (the level of extensional deformation increases).

The amplitude of the wake increases with extension rate, in agreement to previous results of sections 2.1-2.3. These tendencies are independent of the sphere-container ratio, evidencing that the main mechanism for wake generation does not depend strongly on the aspect ratio. This effect only accentuates the wake formation in concentrated solutions, where viscosity effects are important.

According to the Bush criterion (see Figures 12b-15b) in the low concentration regime the negative wake appears when $We = 1$, while in the more concentrated systems, this appears at lower We numbers. This result derives from same argumentation exposed for Figure 9, related to the onset for extension thinning. For larger We numbers ($We > 1$) the ratio becomes We -independent, effectively demonstrating the importance of the extensional properties of the solution in the negative wake formation.

Harlen's criterion¹⁸, shown in figures 12c-15c, does not show a clear behavior for all range of concentrations studied, making difficult to discern which mechanism of its criteria promotes negative wake formation. Nevertheless, the criterion is correct with negative wakes induced for values larger than the critical We number shown in Figure 9.

Dou and Phan-Thien²¹ and Bush¹⁴ criteria show more explicitly that the extensional properties of the solution are the important factors for negative wake generation, in which a less strain-thickening extensional viscosity is closely related to the physical mechanism for its appearance. In this work, for the first time and in agreement with Dou and Phan-Thien criterion, it is clearly demonstrated that the shape of the extensional viscosity curve (i.e., the derivative of the extensional viscosity with the extension rate) the magnitude of the extension thickening peak and the onset for the extension thinning determine the critical We number for negative wake generation. Increasing wall effects accentuates the wake strength, as observed in Figure 15a.

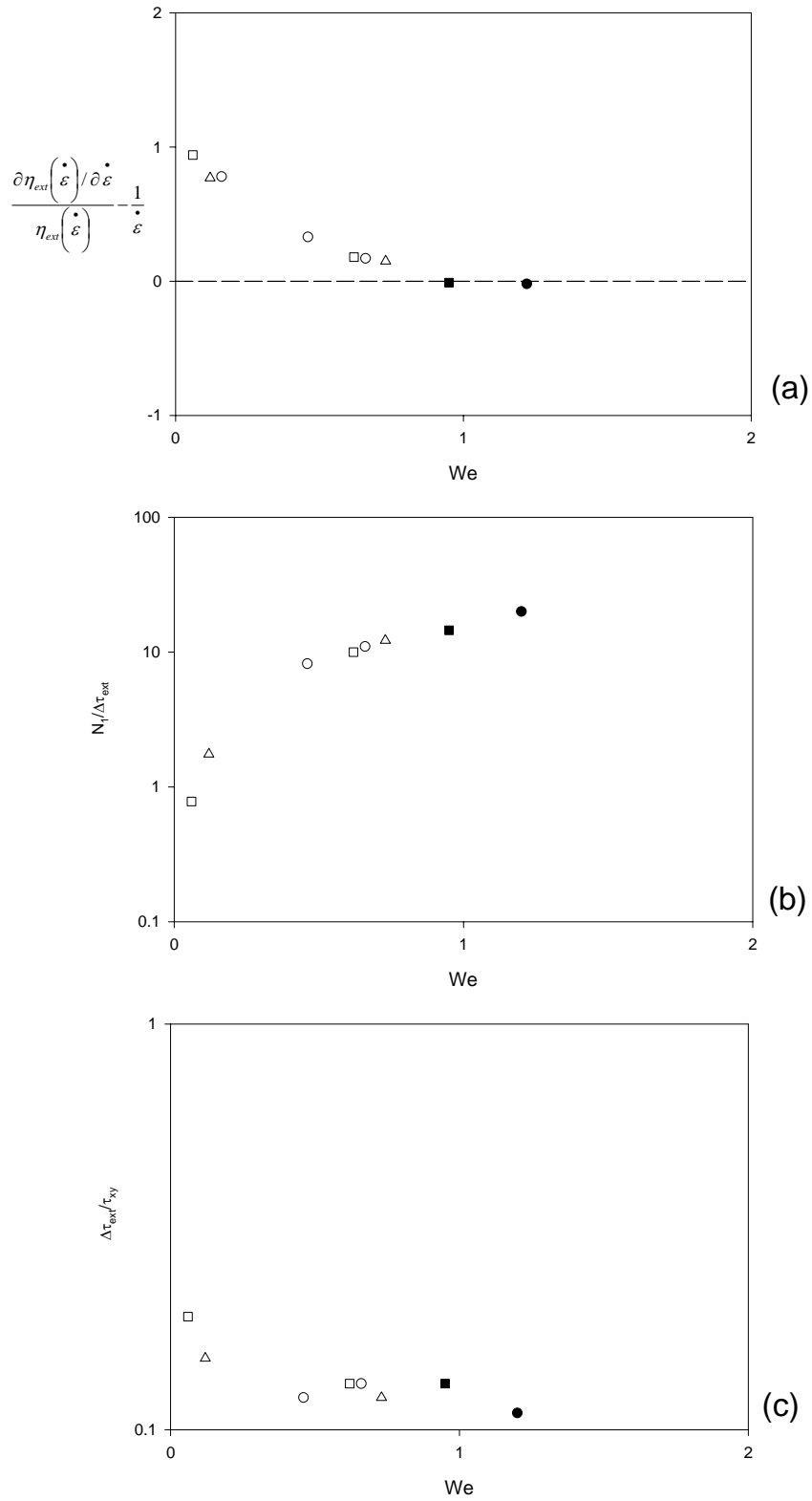


Figure 12.- Evaluation of criteria for negative wake generation (1.0 wt. %). (a) Dou and Phan-Thien criterion, (b) Bush criterion, (c) Harlen criterion. The symbols in black represent negative wake apparition, $a/R=0.05$ (circles), $a/R=0.0625$ (squares), $a/R=0.075$ (triangles).

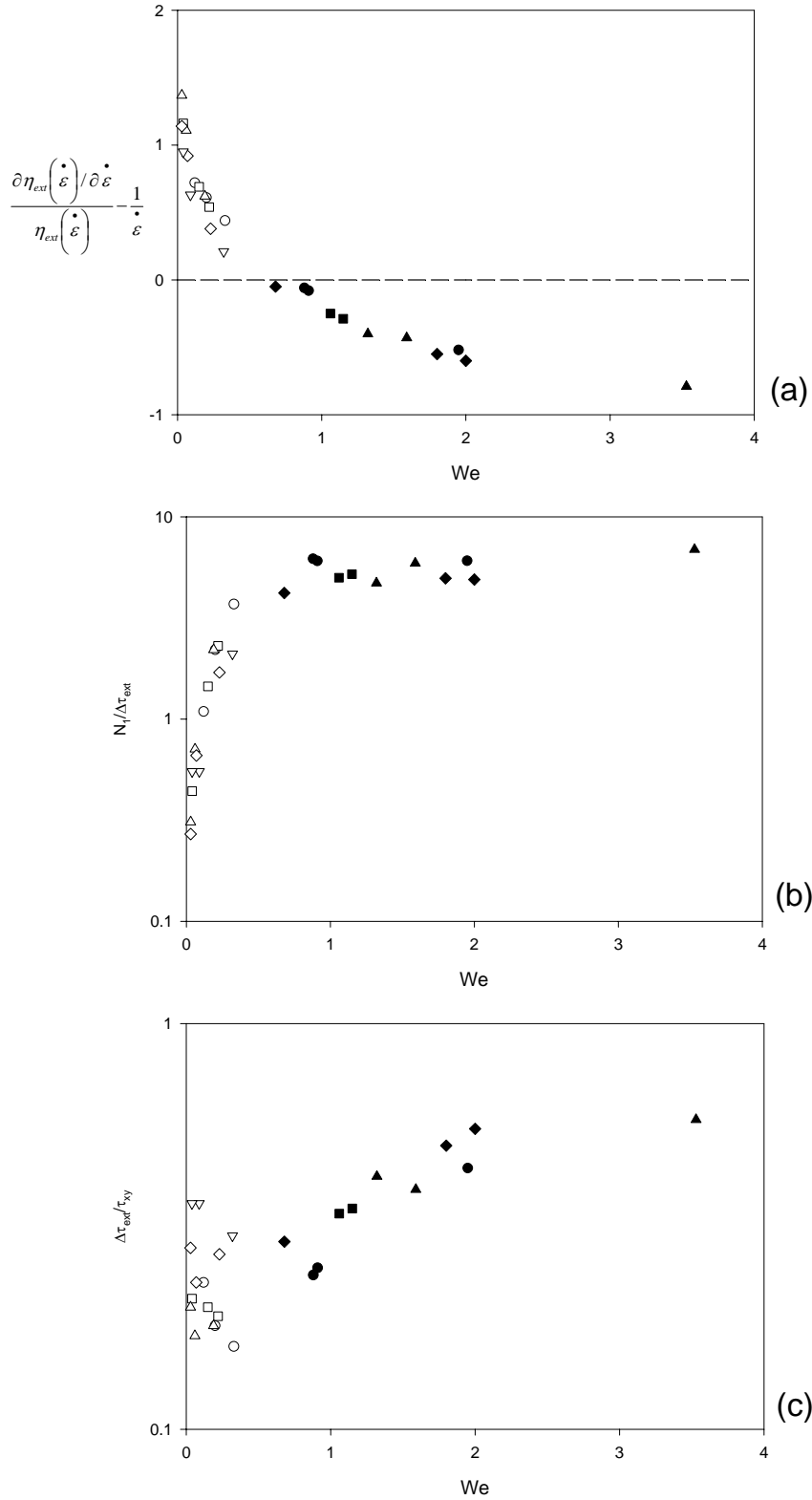


Figure 13.- Evaluation of criteria for negative wake generation (1.5 wt. %), (a) Dou and Phan-Thien criterion, (b) Bush criterion, (c) Harlen criterion. The symbols in black represent negative wake apparition, $a/R=0.05$ (circles), $a/R=0.0625$ (squares), $a/R=0.075$ (triangles), $a/R=0.1$ (diamonds), $a/R=0.15$ (inverse triangles).

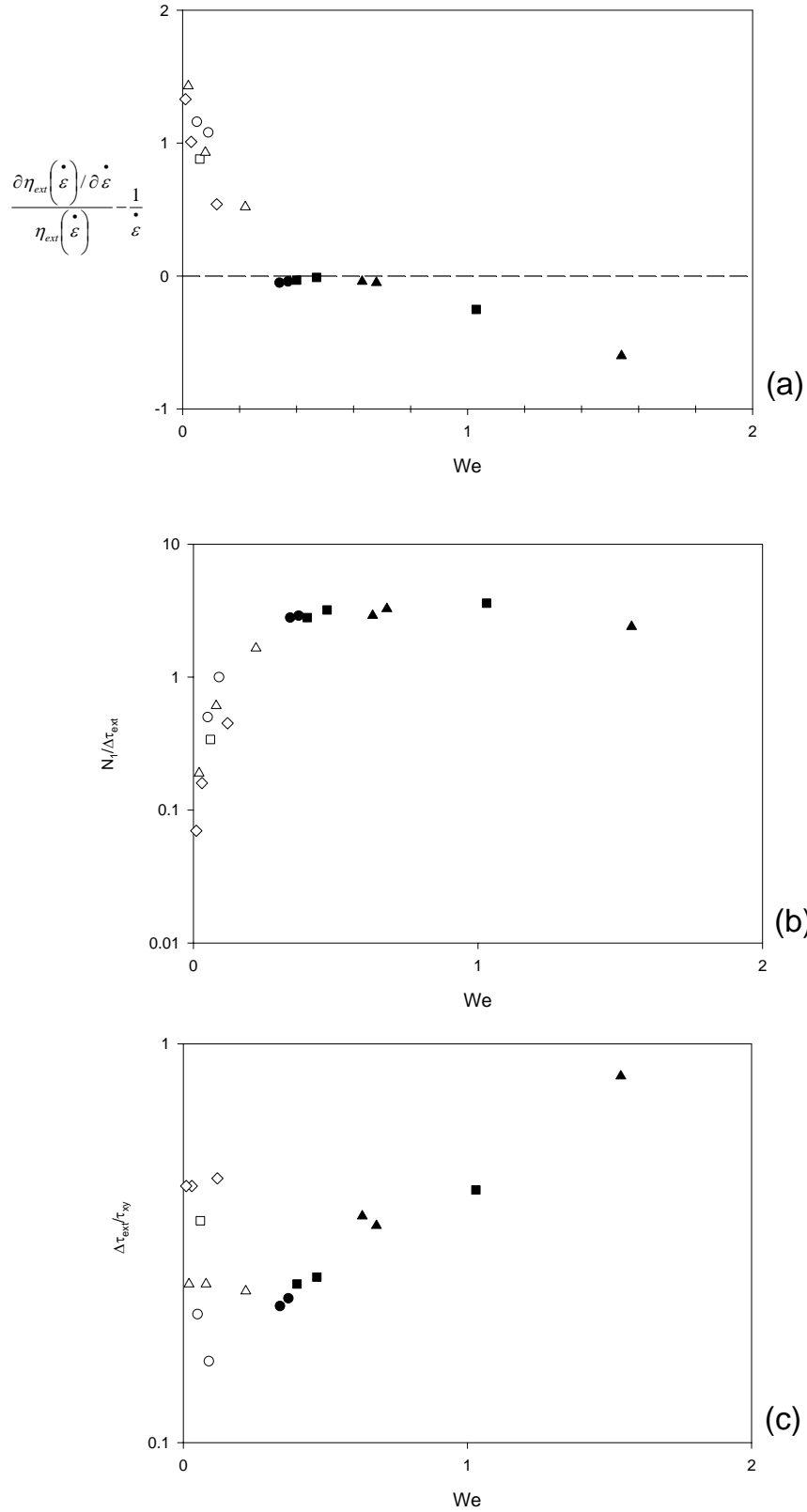


Figure 14.- Evaluation of criteria for negative wake generation (2.0 wt. %), (a) Dou and Phan-Thien criterion, (b) Bush criterion, (c) Harlen criterion. The symbols in black represent negative wake apparition, $a/R=0.0625$ (circles), $a/R=0.075$ (squares), $a/R=0.1$ (triangles), $a/R=0.15$ (diamonds).

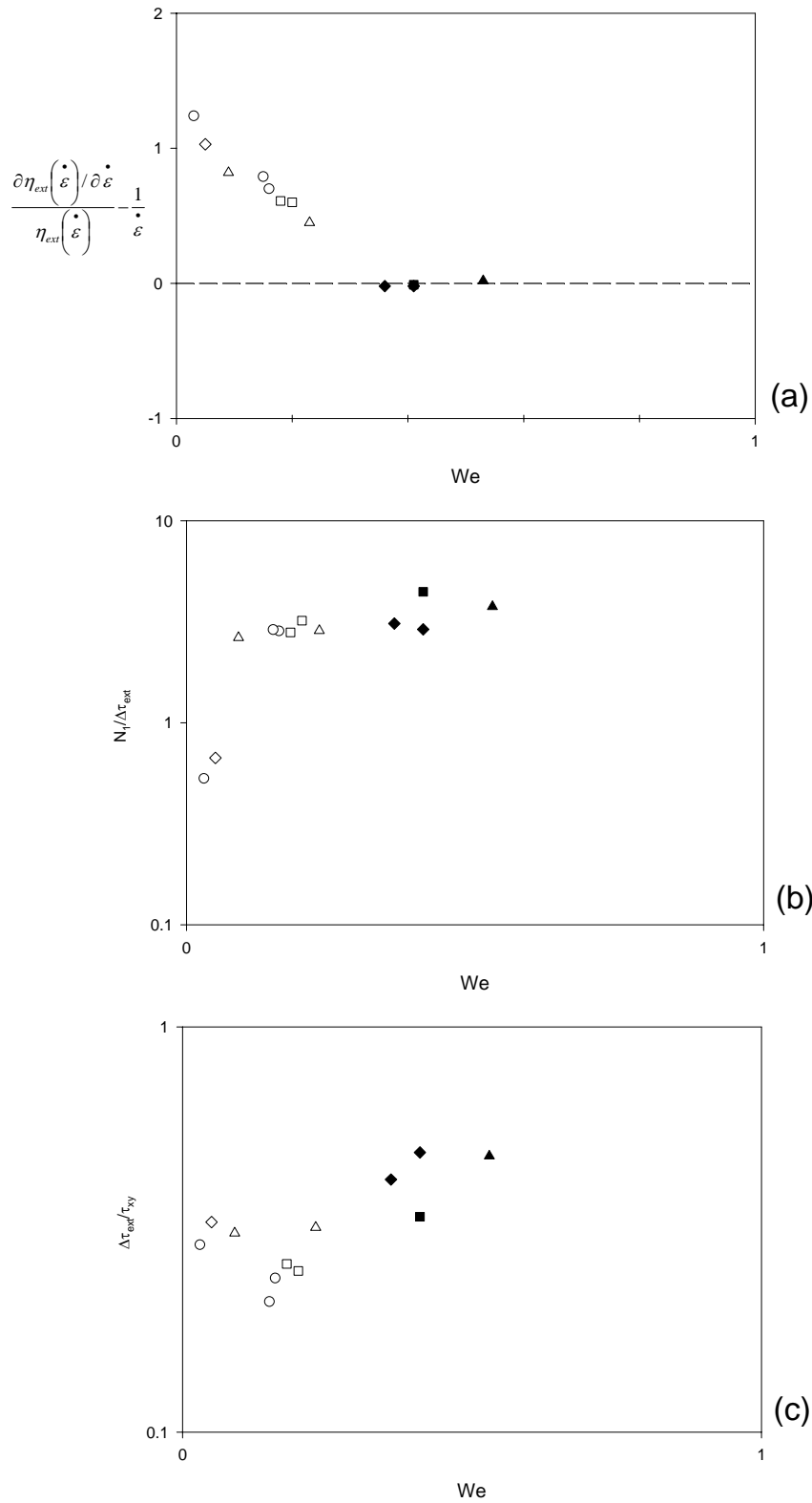


Figure 15.- Evaluation of criteria for negative wake generation (2.5 wt. %), (a) Dou and Phan-Thien criterion, (b) Bush criterion, (c) Harlen criterion. The symbols in black represent negative wake apparition, $a/R=0.0625$ (circles), $a/R=0.075$ (squares), $a/R=0.15$ (triangles), $a/R=0.15$ (diamonds).

A summary of Duo and Phan-Thien²¹ criterion is depicted in Figure 16 where it is demonstrated that the aspect ratio, a/R , just accentuates the strength of the negative wake. Negative wakes appear when the two terms of the criterion become equal.

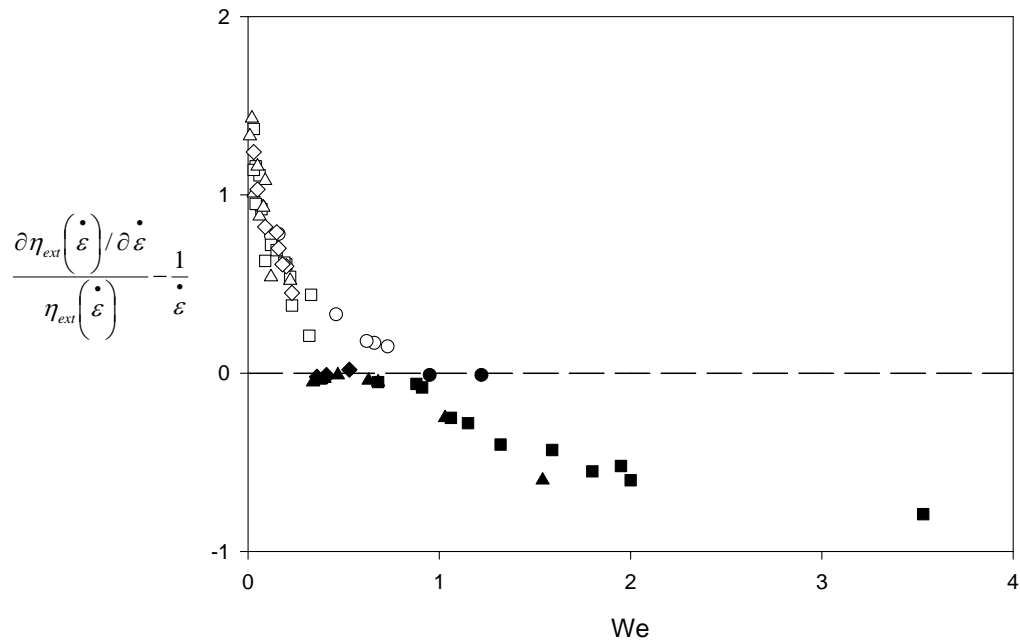


Figure 16.- Dou and Phan-Thien criterion for different fluids and different a/r : HASE 1.0% (circles), HASE 1.5% (squares), HASE 2.0% (triangles), HASE 2.5% (diamonds).

VI. CONCLUSIONS

The experimental and theoretical results shown in this work demonstrate that the extensional properties of the solutions and the characteristic extension rate are the most important factors for negative wake generation. The characteristic extension rate was defined as the sphere velocity divided by the distance from the rear of the sphere to the stagnant point where the flow reverses and forms the wake. After evaluating the criteria proposed in literature for negative wake generation, the Dou and Phan-Thien²¹ criterion reveals a plausible physical mechanism for generation of negative wakes. It considers that when the magnitude of the gradient of the extensional viscosity with respect to the extension rate divided by the extensional viscosity approaches the inverse of the extension rate as We increases, negative wakes can be generated. A lesser strain-thickening extension viscosity together with a high value of the reciprocal of the extensional rate will promote the formation of negative wakes. The critical Weissenberg number for wake generation lies in the region around the peak of extension thickening near the onset for extension thinning. As We increases, the stagnant region where the flow reverses shifts closer to the sphere and the amplitude of the wake augments. Furthermore, increasing the wall proximity accentuates the strength of the wake and shifts the stagnant region closer to the sphere. The opposite occurs as inertia increases. Since the aspect ratio is not a key factor for wake generation, the negative wake may occur in unbounded flows. In the case of Bush¹⁴ and Harlen¹⁸ criteria, it is also possible to determine a critical Weissenberg number. Nevertheless, a well defined limit for generation of negative wake is not apparent, which means that neither the elasticity nor shear properties themselves can provide a physical mechanism for negative wake appearance.

ACKNOWLEDGEMENTS

A. J. Mendoza-Fuentes thanks the support given by CONACYT. In addition, financing from project 47192 is gratefully acknowledged. The authors thank the collaboration from F. Calderas, C. Palacios and R. Ledesma in the rheological characterization and PIV technique implementation. We also wish to thank the reviewers for their helpful comments on the original version of the manuscript.

REFERENCES

- ¹ B. Caswell, O. Manero and B. Mena; "Recent developments on the slow viscoelastic flow past spheres and bubbles" *Rheology Reviews British Society of Rheology*. **2**, 197 (2004).
- ² G. H. McKinley "Steady and transient motion of spherical particles" in "Transport processes in bubbles, drops and particles", second edition, edited by D. De Kee and R.P. Chhabra. 2002, 338-375.
- ³ D. Sigli and M. Coutanceau; "Effect of finite boundaries on the slow laminar isothermal flow of a viscoelastic fluid around a spherical obstacle" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2**, 1 (1977).
- ⁴ O. Hassager; "Negative wake behind bubbles in non-Newtonian liquids" *Nature* **279**, 402 (1979).
- ⁵ C. Bisgaard; "Velocity fields around spheres and bubbles investigated by laser-Doppler anemometry" *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, **12**, 283 (1983) .
- ⁶ A. Maalouf and D. Sigli; "Effects of body shape and viscoelasticity on the slow flow around and obstacle" *Rheol. Acta.* **23**, 497 (1984) .
- ⁷ M. D. Chilcott and J.M. Rallison; "Creeping flow of dilute polymer solutions past cylinders and spheres" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **29**, 381 (1988) .
- ⁸ E. O. A. Carew and P. Townsend; "Non-Newtonian flow past a sphere in a long cylindrical tube" *Rheol. Acta*, **27**, 125 (1988) .
- ⁹ R. Zheng, N. Phan-Thien and R.I. Tanner; "On the flow past a sphere in a cylindrical tube: limiting Weissenberg number" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **36**, 27 (1990).
- ¹⁰ O. G. Harlen; "High Deborah number flow of a dilute polymer solutions past a sphere falling along the axis of a cylindrical tube" *Rheol. Acta* **37**, 157 (1990) .
- ¹¹ B. Gervang, A. R. Davies, and T. N. Phillips; "On the simulation of viscoelastic flow past a sphere using spectral methods" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **44**, 281 (1992).
- ¹² H. Jin, N. Phan-Thien and R. I. Tanner; "A finite element analysis of the flow past a sphere in a cylindrical tube: PTT fluid model" *Comput. Mech.* **8**, 409 (1991).

- ¹³ R. Zheng, N. Phan-Thien and R.I. Tanner; "The flow past a sphere in a cylindrical tube: effects of inertia, shear-thinning and elasticity" *Rheol. Acta* **30**, 499 (1990).
- ¹⁴ M. B. Bush; "On the stagnation flow behind a sphere in a shear-thinning viscoelastic liquid" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **55**, 229 (1994).
- ¹⁵ J. V. Satrape and M. J. Crochet; "Numerical simulation of the motion of a sphere in a Boger fluid" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **55**, 91 (1994).
- ¹⁶ O. G. Harlen, J. M. Rallison and P. Szabo; "A split lagrangian-eulerian method for simulating transient viscoelastic flows" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **60**, 81 (1995).
- ¹⁷ P. Y. Huang and J. Feng; "Wall effects on the flow of viscoelastic fluids around a circular cylinder" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **60**, 179 (1995).
- ¹⁸ O. G. Harlen; "The negative wake generation behind a sphere sedimenting through a viscoelastic fluid" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **108**, 411 (2002).
- ¹⁹ M.T. Arigo, G.H. McKinley; "An experimental investigation of negative wakes behind spheres settling in a shear-thinning viscoelastic fluid" *Rheol. Acta* **37**, 307 (1998).
- ²⁰ H. S. Dou, N. Phan-Thien; "Negative wake in the uniform flow past a cylinder". *Rheol. Acta* **42**, 383 (2003).
- ²¹ H. S. Dou, N. Phan-Thien; "Criteria of negative wake generation behind a cylinder" *Rheol. Acta* **43**, 203 (2004).
- ²² A. J. Mendoza Fuentes; "Sedimentation study of particles in non-Newtonian fluids" Ph. D Thesis, National University of México, 2009.
- ²³ Y. Caram, F. Bautista, J. Puig, and O. Manero; "On the rheological modeling of associative polymers" *Rheol. Acta* **46**, 45 (2006).
- ²⁴ F. Bautista, J.M. de Santos, J.E. Puig, O. Manero; "Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **80**, 93(1999).
- ²⁵ O. Manero, F. Bautista, J.F.A. Soltero, J.E. Puig; "Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **106**, 1 (2002).
- ²⁶ E.S. Boek, J.T. Padding, V.J. Anderson, P.M.J. Tardy, J.P. Crawshaw, J.R.A. Pearson; "Constitutive equations for extensional flow of wormlike micelles: stability analysis of the Bautista-Manero model" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **126**, 39 (2005).
- ²⁷ H. Tan, K. C. Tam, V. Tirtaatmadja, R. D. Jenkins, D.R. Bassett; "Extensional properties of model hydrophobically modified alcali-soluble associative (HASE) polymer solutions" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **92**, 176 (2000).