



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
“ZARAGOZA”

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

TESIS

“DISEÑO, DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO PARA LA  
APLICACIÓN DE ULTRASONIDO EN PRUEBAS REOMÉTRICAS”

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
RANULFO ROSAS MACHORRO

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS

ASESORES TÉCNICOS:  
DR. LUIS MEDINA TORRES  
DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA

MÉXICO D.F. FEBRERO 2014





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

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

Comunico a usted que al alumno(a) Rosas Machorro Ranulfo con número de cuenta 302008850 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 28 del mes de febrero de 2014 a las 14:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	I.Q. FRANCISCO JAVIER MANDUJANO ORTIZ
VOCAL	DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS*
SECRETARIO	I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
SUPLENTE	DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA
SUPLENTE	I.Q. BLAS MALDONADO SÁNCHEZ

El título de la tesis que se presenta es: **Diseño, desarrollo e implementación de un dispositivo para la aplicación de ultrasonido en pruebas reométricas.**

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México, D. F. a 12 de febrero de 2014.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ  
DIRECTOR  
DIRECCION

RECIBÍ

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
Y DE GRADO

Vo Bo.

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA  
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.

## DEDICATORIAS

A mis **Padres**, Emiliano Rosas y Martha Machorro. Por haberme obsequiado la vida e incúlcame los valores que indudablemente hoy definen parte de mi personalidad. Por su dedicación y esfuerzo durante tantos años, para que yo pudiera lograr este sueño. Pero principalmente porque a pesar de mis tropiezos nunca han dejar de confiar en mí.

A mis **Hermanos**

La C.D. Ana María y el M.C. Gustavo, porque su con dedicación y esfuerzo han sido un ejemplo a seguir y una fuente de inspiración, muchas gracias por su incondicional apoyo. A futura Ing. Industrial Miriam, por soportar mi mal humor.

A mi **Tía** Josefina, por los cuidados, cariño y apoyo que me ha regalado.

Una especial dedicatoria para mi entrañable amigo **Felipe Salazar Murias**; al igual para **Rosita Murias y toda su Familia**, porque no sólo me han brindado una amistad incondicional, me han abierto las puertas de sus hogares y me han concedido el honor de considerarme como un miembro más de su GRAN FAMILIA; y por supuesto, por el invaluable apoyo para este trabajo, gracias, muchas gracias.

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, porque siendo la máxima casa de estudio, se convierte en el mayor anhelo al que puede aspirar un estudiante. Y a la cual he tenido la gran fortuna y satisfacción de pertenecer desde mi educación media superior.

A la **Facultad de Estudios Superiores Zaragoza**, porque en sus aulas he forjado el que será uno de mis grandes orgullos.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales**, porque en sus instalaciones, nació y se desarrolló este gran trabajo.

Al **Dr. Antonio Sánchez Solís**, por abrirme las puertas del IIM, brindarme su amistad, depositar su confianza en mí, préstame su proyecto, compartir sus conocimientos; y porque siempre será una inspiración.

Al **Dr. Octavio Manero Brito**, por brindarme su confianza, amistad, consejos y motivación, y por permitirnos realizar la experimentación en laboratorio que tiene a su cargo.

Al **Dr. Fausto Calderas García**, porque desde su papel como docente en Zaragoza me brindo su amistad, compartió íntegramente sus conocimientos y experiencias, enseñándonos el verdadero valor de la ciencia. Y por invitarme al IIM a formar parte de su equipo, y por la supervisión técnica ofrecida.

Al **Dr. Luis Medina Torres**, por su apoyo incondicional, la confianza, motivación y orientación brindada, por la supervisión técnica, y la amistad que nos brindó.

Al profesor **Mariano Pérez Camacho**, por brindarnos su apoyo cuando se requirió.

A los grandes compañeros que conocí y con los compartí el laboratorio de Reología:  
El **M.C. Leonardo Moreno**, por brindarme su amistad y motivación, por compartir su experiencia y conocimientos.

La **I.Q. Citlalli Rosas**, por brindarme su amistad, y acompañarme por estos laboratorios y en otras tantas travesías desde FES Zaragoza.

La **Q.F.B. Brenda Sánchez**, por brindarme tú amistad y motivación; y porque a pesar de lo difícil que resultara el día, siempre tenías una sonrisa que regalar. A donde quiera que vayas, no permitas que nadie ni nada en el mundo te robe esa alegría.

A los grandes amigos que me ha dejado mi vida como UNAMITA, y por supuesto con los que siempre he contado:

A mi gran amiga **Nadia Bejar**, por todos estos años de amistad y apoyo.

A mis mejores amigos y grandes colegas, los cuales compartieron conmigo una vida en la FES Zaragoza, regalándome muchos gratos momentos: **I.Q. Belén Hernández, I.Q. David Cruz, I.Q. Josué Vega, I.Q. Eric Rivera, I.Q. Lizbeth Neri del Castillo, I.Q. Berenice Cruz Franco.**

Al **personal del taller del IIM**, porque siempre estuvieron al pendiente, para que todo en el laboratorio funcionara bien, y pudiéramos trabajar sin mayores contratiempos.

Agradezco a cada uno de los miembros del jurado, que evaluaron este trabajo, **al I.Q. Francisco Javier Mandujano Ortiz; al Dr. Antonio Sánchez Solís; a la I.Q. Dominga Ortiz Bautista; al Dr. Fausto Calderas García y al I.Q. Blas Maldonado Sánchez.** Gracias por sus precisas observaciones y correcciones, pero principalmente por el esfuerzo y la dedicación para revisar este trabajo.



---

---

ÍNDICE

ABREVIATURAS.....	1
PREFACIO .....	1
RESUMEN.....	2
OBJETIVO PRINCIPAL.....	3
OBJETIVO SECUNDARIO.....	3
HIPÓTESIS.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
<b>CAPÍTULO I: GENERALIDADES.....</b>	<b>6</b>
1.1 REOLOGÍA.....	7
1.2 ENSAYOS DINÁMICOS U OSCILATORIOS.....	8
1.2 HASE.....	10
1.3 ARCILLAS.....	11
1.3.1 ESTRUCTURA.....	11
1.3.2 CAOLÍN.....	12
1.3.3 ARCILLA MONTMORILLONITA.....	14
<b>CAPITULO II: POLÍMEROS.....</b>	<b>16</b>
2.1 POLÍMEROS.....	17
2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.....	18
2.2.1 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN.....	18
2.2.2 ESTRUCTURA DEL POLÍMERO.....	19
2.2.3 COMPORTAMIENTO DEL POLÍMERO.....	20
2.3 GRADO DE POLIMERIZACIÓN.....	25
2.4 ESTRUCTURAS REPRESENTATIVAS.....	26
2.5 RELACIÓN ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.....	26
2.5.1 PROPIEDADES.....	27
2.5.2 ESTRUCTURA.....	27
2.5.3 PROCESAMIENTO.....	28
<b>CAPÍTULO III: VIBRACIONES, ONDAS Y SONIDO.....</b>	<b>29</b>
3.1 VIBRACIONES Y ONDAS.....	30
3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS ONDAS.....	31

---

---



## Índice

---

3.2.1 AMPLITUD.....	31
3.2.2 LONGITUD DE ONDA.....	31
3.2.3 CICLO.....	32
3.2.4 PERIODO.....	32
3.2.5 FRECUENCIA.....	32
3.3 MOVIMIENTO ONDULATORIO.....	33
3.4 RAPIDEZ DE ONDA.....	33
3.5 CLASIFICACIÓN DE LAS ONDAS.....	34
3.5.1 MEDIO EN EL QUE SE PROPAGAN .....	34
3.5.2 ÁMBITO DE PROPAGACIÓN .....	35
3.5.3 DIRECCIÓN DE PROPAGACIÓN.....	35
3.6 INTERFERENCIA.....	37
3.7 SONIDO.....	38
3.8 NATURALEZA DEL SONIDO EN EL AIRE.....	38
3.9 MEDIOS QUE TRANSMITEN EL SONIDO .....	39
3.9.1 RAPIDEZ DEL SONIDO EN EL AIRE.....	40
3.10 REFLEXIÓN DEL SONIDO.....	40
3.11 REFRACCIÓN DEL SONIDO.....	41
3.12 ENERGÍA DE LAS ONDAS SONORAS.....	42
3.13 VIBRACIONES FORZADAS.....	42
3.14 FRECUENCIA NATURAL.....	42
3.15 RESONANCIA.....	43
3.16 INTERFERENCIA ACÚSTICA.....	43
3.17 INTENSIDAD DEL SONIDO.....	44
<b>CAPÍTULO IV: FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA.....</b>	<b>46</b>
4.1 REOLOGÍA.....	47
4.1.1 DEFINICIÓN DE REOLOGÍA.....	47
4.1.2 HISTORIA DE LA REOLOGÍA.....	47
4.1.3 OBJETIVOS DE LA REOLOGÍA .....	48
4.1.4 ESFUERZO.....	48
4.1.5 DEFORMACIÓN.....	50
4.2 VISCOSIDAD.....	51

---



---

4.2.1 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN ....	53
4.2.2 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO DE APLICACIÓN DE LA CIZALLA.....	59
4.2.3 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA.....	61
4.2.4 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA PRESIÓN.....	63
4.3 VISCOELASTICIDAD.....	64
4.3.1 ¿QUÉ ES LA VISCOELASTICIDAD? .....	64
4.3.2 TIEMPO DE RELAJACIÓN .....	66
4.3.3 VISCOELASTICIDAD LINEAL.....	66
4.3.4 ENSAYOS BASADOS EN LA VISCOELASTICIDAD LINEAL .....	69
4.3.5 FUNCIONES MATERIALES BASADAS EN LA VISCOELASTICIDAD LINEAL.....	84
4.4 TÉCNICAS REOMÉTRICAS .....	90
4.4.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES.....	91
4.4.2 VISCOSÍMETROS DE CUERPO MÓVIL.....	97
4.4.3 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES.....	98
4.5 REOLOGÍA DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS.....	103
4.5.1 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA FASE CONTINUA.....	103
4.5.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA FASE DISPERSA.....	105
4.5.3 NATURALEZA DE LA FASE DISPERSA: SISTEMAS MULTIFÁSICOS DE PARTÍCULAS DEFORMABLES.....	110
4.5.4 EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LA FASE DISPERSA.....	111
4.5.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	112
4.5.6 EFECTO DE LA PRESENCIA DE ADITIVOS .....	113
4.5.7. VISCOELASTICIDAD DE SUSPENSIONES Y DISPERSIONES.....	113
4.5.8 ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES.....	114
<b>CAPÍTULO V: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>116</b>
5.1 DISEÑO, DESARROLLO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO PARA LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDO.....	117
5.2 EXPERIMENTACIÓN .....	122
5.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.....	123
5.2.1.1 POLÍMERO “HASE” .....	124
5.2.1.2 SUSPENSIÓN “HASE-CAOLÍN” .....	125
5.2.1.3 SUSPENSIÓN “HASE-ARCILLA” .....	126

---



## Índice

---

5.2.1.4 SOLUCIÓN AGUA- 20 % HASE.....	127
5.2.2 ENSAYOS REOLÓGICOS PRELIMINARES.....	127
5.2.3 ENSAYOS REOLÓGICOS BASE.....	128
5.2.3 ENSAYOS REOLÓGICOS ADICIONALES.....	130
<b>CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>131</b>
6.1 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR.....	132
6.2 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN BASE .....	135
6.3 RESULTADOS ADICIONALES.....	140
6.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	142
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>148</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>151</b>

---



---

## ABREVIATURAS

- HASE (por sus siglas en inglés: Hyper Alkali Swellable Emulsion).
- MAA (por sus siglas en inglés: Methacrylic Acid) Ácido Metacrílico.
- EA (por sus siglas en inglés: Ethyl Acrylate) Acrilato de Etilo.
- pH Potencial de Hidrógeno; Química, símbolo convencional que expresa el número de iones de hidrógeno libres en una solución.
- $\mu\text{m}$  Micra, unidad de longitud equivalente a la millonésima parte del metro.
- nm Nanómetro, unidad de longitud equivalente a la milmillonésima parte del metro.
- Å Angstrom, unidad de longitud equivalente a una diezmillonésima de milímetro.
- 
- $\text{g/g}_{\text{mol}}$  Unidades para expresar el peso molecular.
- $E_{\eta}$  energía de activación.
- $T_d$  Temperatura de degradación.
- $T_f$  Temperatura de fusión.
- $T_g$  Temperatura de transición vítrea.
- $\rho$  Densidad.
- $\bar{M}$  Peso molecular para una cadena polimérica con más de un tipo de “mero”.
- $f_i$  Fracción molecular de “meros-*i*”.
- $\text{PM}_i$  Peso molecular del “mero-*i*”.
- 
- T Periodo de un péndulo simple u onda.
- L Longitud del péndulo.
- g Aceleración de la gravedad.
- $\pi$  Letra Griega pi; símbolo matemático del número que resulta de dividir la longitud de una circunferencia por sus diámetro.
- $v$  Rapidez de onda.
- $f$  Frecuencia de una onda.
- $\lambda$  (letra Griega Lamda) Longitud de onda.
- Hz Hertz o Hercio; Física, unidad de frecuencia de un movimiento vibratorio que es equivalente a un ciclo de oscilación por segundo.
- kHz kilo Hertz, unidad de frecuencia de movimiento vibratorio equivalente a 1000 Hertz.
- MHz Mega Hertz, unidad de frecuencia de movimiento vibratorio equivalente a 1000000 Hertz
- km/s Unidades de velocidad (kilómetros por segundo).
- m/s Unidades de velocidad (metros por segundo).
- °C Unidades de temperatura (grados Celcius).



- I Intensidad del sonido.  
W/cm<sup>2</sup> Unidades de intensidad del sonido  
W Watt o Vatio, unidad de potencia en el Sistema Internacional de Unidades, equivalente a un Joule/segundo.  
cm<sup>2</sup> Centímetros cuadrados, submúltiplos de metros cuadrados. Área, equivale a una diezmilésima parte de un metro cuadrado.  
dB Decibel; unidad relativa empleada en acústica, electricidad y telecomunicaciones.
- F Fuerza [N].  
A Área [m<sup>2</sup>].  
Pa Pascal, unidad de presión del Sistema Internacional de Unidades equivale a un Newton/metro cuadrado.  
 $\tau$  Esfuerzo normal [Pa].  
 $\sigma$  Esfuerzo cortante [Pa].  
 $\frac{d\gamma}{dt}$  Gradiente de velocidades, también llamado velocidad de deformación o velocidad de cizalla  $\frac{du}{dx}$ .  
 $\mu$  Viscosidad absoluta o dinámica [Pa·s].  
 $\eta$  Viscosidad aparente [Pa·s].  
 $\delta$  Desfase.  
 $\omega$  Frecuencia angular.  
G' Módulo elástico.  
G'' Módulo viscoso.



## PREFACIO

A lo largo de la historia de la humanidad el uso de los materiales ha sido fundamental para su desarrollo, de manera tal, que los historiadores han clasificado las primeras etapas de su existencia según los materiales utilizados, y es así como podemos encontrar la edad de piedra, la edad de bronce y la edad de hierro.

Actualmente sería muy difícil establecer que material en específico ha sido el que ha determinado el desarrollo tecnológico de nuestra era, debido a que se han desarrollado una innumerable cantidad de nuevos materiales; buscando siempre la optimización de las propiedades que éstos tienen con respecto a las propiedades los materiales comúnmente utilizados.

Pues bien, si hoy en día se cuenta con materiales con propiedades significativamente superiores a las de los materiales tradicionales, se debe, a que estas propiedades han podido ser optimizadas gracias al desarrollo de métodos de caracterización, los cuales han permitido observar y entender una amplia variedad de fenómenos, que una vez comprendidos permiten predecir el efecto que el procesamiento tiene sobre la nano y micro estructura de los materiales.

Así que siguiendo la misma temática, reconocemos que la reología se ha convertido en una herramienta de gran utilidad para la caracterización de los materiales, de una manera específica, es decir, a través de ensayos reológicos se nos permite conocer de manera especializada el efecto o respuesta que presenta un material al ser sometido a un esfuerzo-deformación, y por lo tanto así poder precisar la utilidad que pueda tener el material en estudio.

Por otro lado, en años recientes a nivel académico se ha mostrado interés por profundizar en el estudio del uso del ultrasonido como una técnica de asistencia para la obtención y/o procesamiento de materiales. En la actualidad, a nivel industrial, el uso del ultrasonido se limita a aplicaciones en ensayos de carácter no destructivos. Sin embargo, en este trabajo se pretende determinar el efecto que produce el ultrasonido sobre la "estructura" de algunas suspensiones, por lo que es necesario desarrollar nuevas tecnologías, técnicas y métodos para poder observar los cambios estructurales que causan las vibraciones durante los estudios de caracterización



## RESUMEN

Este trabajo se desarrolló en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en el laboratorio LT-102. El grupo de trabajo que aquí labora está enfocado a la Reología. El eje fundamental de este proyecto se planteó a partir de la necesidad por poder observar en tiempo real el efecto que inflige la aplicación de ultrasonido en la estructura de algún material. En otras palabras, nos comprometíamos a aplicar ultrasonido a la muestra de algún material mientras se le practicará un ensayo reométrico. Para la caracterización de los materiales, en el laboratorio, el grupo de Reología contaba con un reómetro, modelo AR-1000N de la compañía TA Instrumentes®. Y para la aplicación de ultrasonido contaban con Generador de Ultrasonido, con una potencia de 300 W, marca “El Águila” serie 044-G, con frecuencia variable en una rango de 0-80 kHz. De aquí surgieron los objetivos que se plantearon. Ya que primero tendríamos que diseñar un dispositivo, el cual sería adaptable al reómetro y por medio del cual aplicaríamos ultrasonido. Y segundo, la fuente de generadora de ultrasonido nos permitiría utilizar varias frecuencias ultrasónicas.

Para cumplir con nuestro principal objetivo primero debimos familiarizarnos con el funcionamiento del reómetro para considerar la sutileza con la que se tiene que tratar el equipo. Por otra parte, alternamente fue necesario conocer los conceptos teóricos básicos de la reología. Para finalmente enfocarnos al diseño y construcción del dispositivo, así como, de su apropiada adaptación al reómetro. Para desempeñar nuestro objetivo secundario, fue más que evidente que el primer objetivo se había cumplido satisfactoriamente. En ese momento el proyecto se encontraba en una segunda fase. Así que después de haber elegido de manera aleatoria el material que utilizaríamos en la experimentación, nuevamente trabajamos de manera multidisciplinaria, para realizar la experimentación, analizar los resultados y alternamente familiarizarnos con los conceptos teóricos que nos llevarían a comprender lo que sucedía en nuestra experimentación.

El análisis de los datos recopilados mostró resultados interesantes, como la interacción HASE-Caolín y HASE-Arcilla y su comportamiento en función con el tiempo de aplicación de ultrasonido. Por último podemos mencionar que sin lugar a dudas, el dispositivo desarrollado se ha convertido en un importante aporte tecnológico para estudiar el alcance de los efectos que tiene el ultrasonido en la estructura de diversos materiales, así lo avalan los resultados que se han obtenido con diferentes materiales analizados (resultados que no presentaron en este trabajo). Además el esfuerzo del grupo de trabajo se vio recompensado al final, ya que los resultados que se presentaron en esta tesis fueron parte fundamental para presentar una solicitud de registro de patente por parte de la Universidad Nacional Autónoma de México.



## OBJETIVO PRINCIPAL

Diseñar, desarrollar e implementar un dispositivo para la aplicación de ultrasonido en pruebas reométricas.

## OBJETIVO SECUNDARIO

Valorar el efecto de la aplicación de diferentes frecuencias ultrasónicas en suspensiones de Hyper Alkali Swellable Emulsion (HASE) con caolín y arcilla.

## HIPÓTESIS

Para observar el efecto del ultrasonido en la estructura de algún material en estado líquido, en el momento en el que se le realiza una caracterización reométrica, se podrá lograr si se diseña y construye un dispositivo que se pueda adaptar a un reómetro. Dicho dispositivo, deberá tener una geometría de cilindros concéntricos y transductores ultrasónicos, para garantizar una efectiva aplicación del ultrasonido. La prueba se realizará mediante ensayos oscilatorios y el efecto que tendrá el ultrasonido sobre el sistema será determinado por los cambios en los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ).



## INTRODUCCIÓN

La reología fue definida por Bingham como el estudio de la deformación y flujo de la materia. Más recientemente, la reología se ha definido como el estudio de las propiedades de los materiales que rigen la relación tensión-deformación. Se ocupa preferentemente de la deformación de los cuerpos pero con frecuencia también de la fricción de sólidos, el flujo de líquidos e incluso de la reducción de partículas. Es por eso, que la reología se ha convertido en una herramienta de gran utilidad para el área ingenieril, pues a través de ella se pueden caracterizar las propiedades tanto de flujo como estructurales de muchos materiales, y así poder predecir el comportamiento que tendrán al ser sometidos a algún esfuerzo, tensión o deformación, como ocurre cotidianamente.

La tensión se define como la intensidad de la fuerza aplicada sobre un cuerpo, expresada en unidades de fuerza por unidad de superficie; la deformación es el cambio en tamaño o forma que experimenta un cuerpo (o material) al aplicarle una fuerza, y se expresa como gradiente de deformación.

Referente al ultrasonido, a nivel industrial las aplicaciones se reducen a ensayos no destructivos para la caracterización de diversos tipos de materiales, este tipo de métodos tiene como objetivo la detección de discontinuidades o defectos internos en materiales o sus componentes, tanto en materiales metálicos como no metálicos, esto se logra al procesar la trayectoria de la propagación de las ondas sonoras a través del material. Se utilizan frecuencias entre 0.25 y 25 MHz que no son detectadas por el oído humano.

Cabe resaltar, que la diferencia entre el ultrasonido comúnmente utilizado para ensayos no destructivos con respecto a la utilidad que se le pretende dar en este trabajo radica en la intensidad. Esta última se define como la energía producida por el transductor por unidad de tiempo, (o mejor dicho la potencia) [W], con respecto al área transversal de aplicación; intensidad = [W/cm<sup>2</sup>]. La intensidad que habitualmente se utiliza en ensayos no destructivos oscila entre 1 y 10 mW/cm<sup>2</sup>.

En los últimos años la asistencia del ultrasonido de alta intensidad se ha convertido en una herramienta útil para mejorar el proceso de extrusión [1,5], tanto a nivel académico como industrial, obteniendo resultados alentadores pues la aplicación del ultrasonido ha permitido reducir la resistencia a la formación de canales o reducir la viscosidad de un polímero fundido [5]; así como mejorar la compatibilización de mezclas inmiscibles de plásticos, o la dispersión de nano-rellenos ayudando a tener una rápida intercalación y exfoliación de éstos [1]. Además, coadyuva a acelerar reacciones químicas (Sonoquímica) [2].



Los cambios que provoca el ultrasonido en el material, los podemos monitorear a través de estudios reológicos ya que el comportamiento mecánico-dinámico, muestra una alteración significativa tanto en el módulo elástico como viscoso [1]. Otros efectos del ultrasonido son la cavitación y el colapso de burbujas microscópicas, provocando un movimiento del fluido alrededor de las burbujas lo que redundará rápidamente en una mezcla muy eficiente [2]. Este movimiento puede resultar en una degradación de las cadenas del polímero en las proximidades de las burbujas de cavitación [2,3,4]. Otra característica de la aplicación del ultrasonido es que es un proceso no aleatorio que produce fragmentación en el punto medio de la cadena [3,4]. Por lo tanto, la exposición prolongada de una solución de macromoléculas a ultrasonido de alta intensidad produce una reducción en la viscosidad [3,4].

Los efectos físicos tienen una mayor repercusión que los efectos químicos, aunque el efecto químico resulte en un cambio permanente e irreversible [5]. El efecto químico del ultrasonido de alta intensidad sobre un polímero fundido puede cambiar la estructura de las moléculas, modificando el peso molecular y la distribución del mismo, lo cual contribuye a la disminución de la viscosidad de un polímero fundido [5]. También, se reduce la orientación de las moléculas de polímero fundido a lo largo de la dirección del flujo y disminuye el alcance de la cristalinidad del polímero en estado sólido. Este comportamiento es provocado por un mayor desorden al aumentar el movimiento de las cadenas moleculares, lo que repercutirá en las características de flujo del polímero fundido [5].

Lo que se pretende en este trabajo es estudiar y presentar el efecto que tiene el ultrasonido en la estructura de una suspensión "en tiempo real", es decir, al mismo tiempo llevar a cabo la caracterización reológica y la aplicación de ultrasonido a la muestra. Lograr este objetivo no fue una tarea fácil, pues en la actualidad no se cuenta con la tecnología adecuada para poder desarrollar un trabajo de reo-acústica. Por lo tanto, para este trabajo se realizó el diseño y manufacturación de un dispositivo que pudiera ser fácilmente adaptado a un reómetro y nos permitiera aplicar ultrasonido. Este dispositivo cuenta con tres elementos piezoeléctricos que están en contacto a una geometría de doble cilindros concéntricos y que se adapta a un reómetro modelo AR 1000-N de TA Instruments®.

---

---

## CAPÍTULO I: GENERALIDADES

---

---

Los temas presentados en este capítulo tienen la finalidad tanto, de proporcionar una breve introducción de lo que es la reología, y así como proponer una descripción general de los elementos que de ella utilizamos como eje fundamental en este proyecto. Y para finalizar en este capítulo también se recopilan aspectos técnicos pero muy importantes de los materiales empleados en nuestra experimentación. Aspectos que tendremos que relacionar con los resultados obtenidos. Pero si fuera necesario tener una visión más amplia de lo que es la reología, más adelante se dedica todo un capítulo, para abarcar aspectos teóricos básicos de ella.

## 1.1 REOLOGÍA

La reología es una rama de la física que se encarga de estudiar la relación que existe entre el esfuerzo y la deformación en los materiales capaces de fluir, con la finalidad de encontrar ecuaciones constitutivas para modelar el comportamiento de dichos materiales.

Afortunadamente en la actualidad podemos someter un material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos, o viceversa. Y esto es posible gracias a los instrumentos denominados reómetros. Y por medio de ellos podemos obtener algunas propiedades de los materiales, entre las más importantes están:

- Viscosidad aparente (relación entre el esfuerzo de corte y velocidad de corte)
- Coeficientes de esfuerzos normales.
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio)
- Módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal).
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal.

En este trabajo se utiliza como elementos fundamentales al módulo de almacenamiento  $G'$  y al módulo de pérdidas  $G''$ , sin profundizar en el desarrollo de las ecuaciones constitutivas. Por lo tanto, es necesario mencionar que una ecuación constitutiva es una “relación” entre las variables mecánicas o termodinámicas de un sistema físico: presión, temperatura, volumen, entropía, potencial químico, tensión, deformación, etc.

La relación existente sólo depende de la configuración molecular interna. Por lo tanto, cada material tendrá una ecuación constitutiva diferente. A lo que nosotros podemos interpretar como que cada material tendrá una respuesta o comportamiento diferente.

Tanto el módulo de almacenamiento como el módulo de pérdidas son conocidos también como módulo elástico y módulo viscoso respectivamente. Y se obtienen al caracterizar el comportamiento de un material al ser sometido a una deformación, para lo cual se emplean las ecuaciones constitutivas existentes. De las cuales a continuación trataremos de dar una pequeña explicación.

## 1.2 ENSAYOS DINÁMICOS U OSCILATORIOS

Otro experimento importante para la reología son las pruebas dinámicas o los ensayos oscilatorios. En ensayos de este tipo, en los cuales se presenta una amplitud pequeña; es aplicada una pequeña deformación, la cual varía armónicamente con el tiempo, por lo tanto, el material en respuesta a ello presenta un esfuerzo, de amplitud proporcional a la amplitud de la deformación, y con un relativo retraso a dicha deformación, pero independiente a la amplitud.

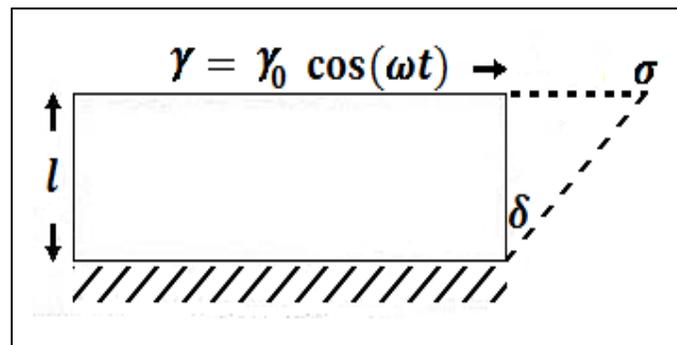


Figura 1.1. Modelo de deformación armónica.

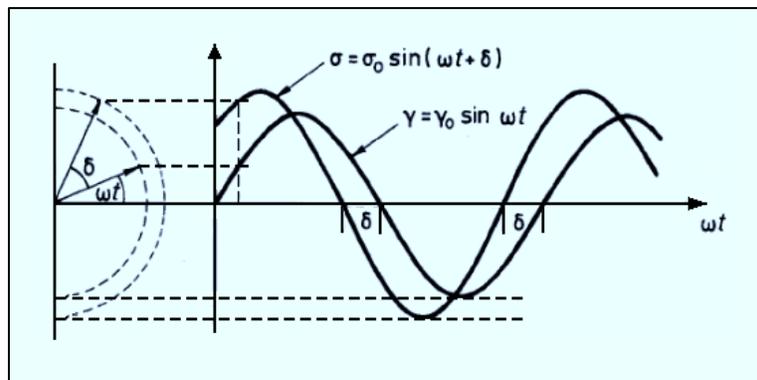


Figura 1.2. Respuesta de un material viscoelástico a una carga cíclica.

Las ecuaciones constitutivas que se utilizan para describir lo que sucede en este tipo de ensayos, están basadas en las primicias siguientes:

- La fatiga que presenta el material es la misma en todos los puntos.
- La inercia de la muestra es despreciable.
- El material se deforma linealmente.

En la Figura 1.1 podemos observar que el borde superior se alarga a  $\sigma$ , y el lado derecho se inclina en un pequeño ángulo  $\delta$ . Así que matemáticamente este experimento puede escribirse de la siguiente manera:

Se aplica una deformación:

$$\text{Deformación } \gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \dots (1.1)$$

Para ángulos pequeños se cumple:

$$\gamma_0 = \frac{\sigma}{l} = \tan \delta \dots 1.2$$

Presentándose un esfuerzo:

$$\text{Esfuerzo } \sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega t + \delta) \dots (1.3)$$

Por lo tanto el comportamiento del material queda caracterizado por el desfase y la razón de amplitud

$$\delta = \frac{\gamma_0}{\sigma_0} \dots (1.4)$$

Desarrollando el coseno, de la relación deformación-esfuerzo, nos queda:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos \delta \cdot \cos \omega t - \sigma_0 \cdot \sin \delta \cdot \sin \omega t \dots (1.5)$$

$$\sigma = \gamma_0 \sigma_0 \cdot \frac{\cos \delta}{\gamma_0} \cdot \cos \omega t - \gamma_0 \sigma_0 \cdot \frac{\sin \delta}{\gamma_0} \cdot \sin \omega t \dots (1.6)$$

Denominando

$$G' = \frac{\sigma_0 \cdot \cos \delta}{\gamma_0} \dots (1.7)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0 \cdot \sin \delta}{\gamma_0} \dots (1.8)$$

Quedando definido como:

$$\sigma = \gamma_0 \cdot (G'' \cdot \cos \omega t - G' \cdot \sin \omega t) \dots (1.9)$$

$G'$ : es el módulo de almacenamiento [Pa], es una medida de la energía almacenada por un ciclo de deformación.

$G''$ : es el módulo de pérdidas [Pa], es una medida de la energía disipada por un ciclo de deformación sinusoidal.

Nota: Como anteriormente lo mencionamos, esta es solamente una descripción general de estas ecuaciones constitutivas, pero si requieren profundizar en la deducción de ellas, por favor diríjense al subtema “4.3.4.4. Ensayos Dinámicos u Oscilatorios”, o para cualquier tema relacionado con la reología, consultar el Capítulo IV, quizá les sea de gran ayuda.

### 1.2 HASE

HASE (Hyper Alkali Swellable Emulsion), es un espesante acrílico asociativo, inicialmente formado por una dispersión ácida de copolímeros acrílicos y metacrílicos [7]. Generalmente Ácido Metacrílico (MAA) y Acrilato de Etilo (EA) [6]. En un ambiente de pH bajo (es decir, con un pH ácido) el HASE existe como una dispersión de partículas insolubles (hidrófobas) en un medio acuoso [7]. Pero mediante una neutralización y por elevación del pH, el polímero sufre una expansión en espiral (es decir, al hidratarse se hincha formando micelas), esto se debe principalmente a la repulsión de las cargas negativas en la columna del polímero entre las moléculas vecinas [6]. Entonces el polímero se torna soluble en agua, y sus grupos hidrófobos se asocian con los de otras cadenas para formar uniones intermoleculares [6].

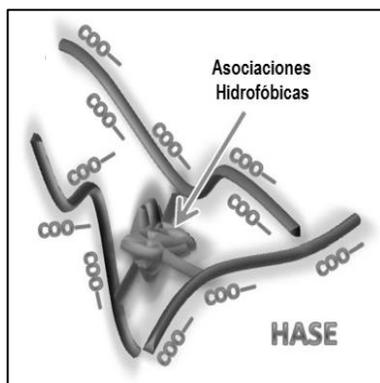


Figura 1.3. Enlazamiento hidrofóbico en las cadenas del polímero HASE asociado al comportamiento de la viscosidad de dicho polímero.

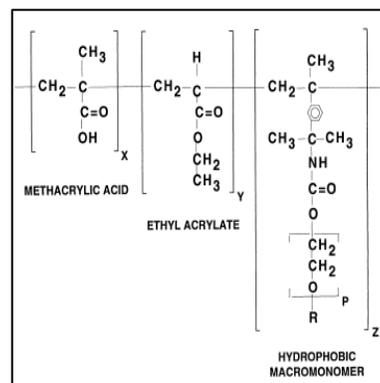


Figura 1.4. Estructura molecular del HASE; R grupo hidrofóbico; P número de moles de etoxilación (longitud del espaciador) entre el esqueleto del polímero y el grupo hidrofobo

## 1.3 ARCILLAS

Se considera arcilla al grupo de minerales o roca sedimentaria, cuya partícula o grano tenga un tamaño inferior a las  $2\mu\text{m}$ . Este rango incluye a la mayoría de los filosilicatos e incluso a algunos minerales que no pertenecen a los filosilicatos, pero que cumplen con esta característica de tamaño. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales [8].

### 1.3.1 ESTRUCTURA

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan un estructura basada en el apilamiento de plano de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos, formando capas de extensión infinita y fórmula  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  [8].

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y raramente por Li, Cr, Mn, Ni o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en esta plano quede un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son remplazados por los oxígenos de los tetraedros [8].

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica y otra octaédrica, y se denominan bilaminares, 1:1 o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares: 2:1 o T:O:T. a la unidad formada por la unión de una capa octaédrica y dos tetraédricas se le denomina lámina [8].

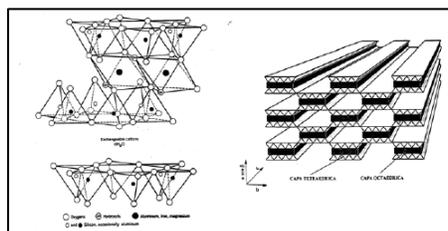
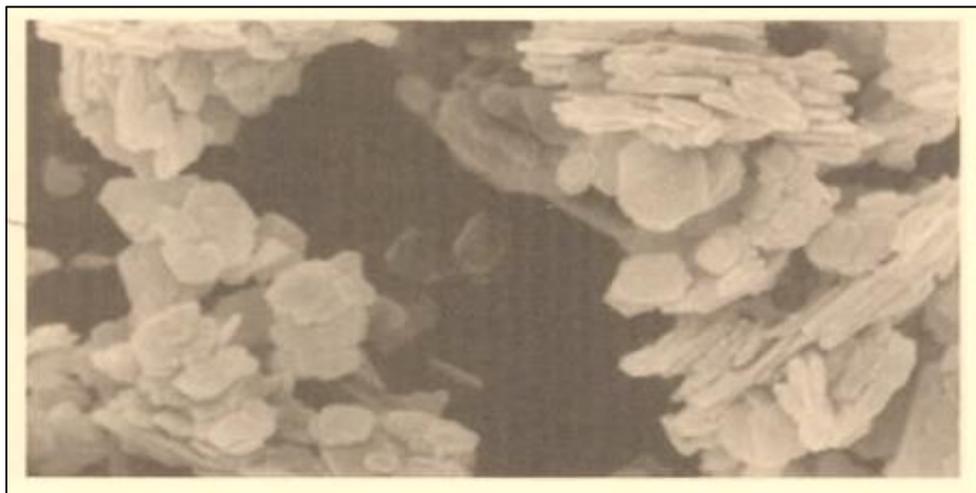


Figura 1.5. Estructura de las arcillas y sus formas laminares.

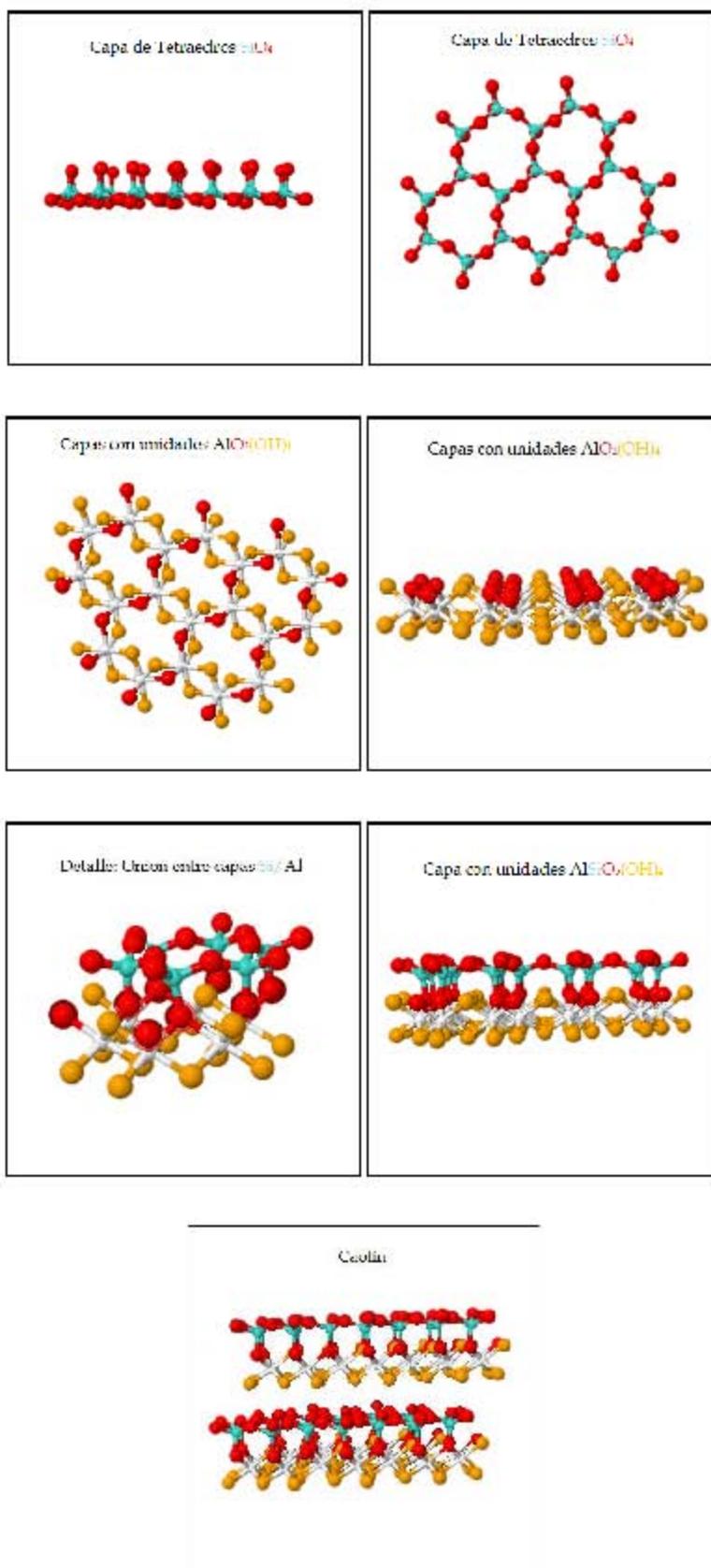
### 1.3.2 CAOLÍN

El caolín es un mineral de origen natural, específicamente un silicato laminar. Tiene un gran poder cubriente por lo que es utilizado como carga en pinturas, hules, plásticos, papel y cosméticos [8]. Además debido a sus propiedades absorbentes, y a que químicamente es inerte y se encuentra libre de bacterias, también es utilizado en algunos medicamentos. En general el promedio de tamaño de partículas se maneja en un rango que va de 0.1 a 100 micrones. Con fórmula química:  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , su estructura básica son pequeñas capas hexagonales de superficie plana. Pero su estructura cristalina está constituida por dos unidades básicas, tetraedros  $SiO_4$  y octaedros  $AlO_2(OH)_4$ , a partir de estas unidades se forma una lámina de silicio y una lámina de aluminio que acopladas constituyen la placa hexagonal del caolín. En la primer lamina, los oxígenos se situaran en los vértices del tetraedro y en el centro estará el átomo de silicio. En la segunda lámina, en los vértices del octaedro se situaran los átomos del grupo hidroxilo y de oxígeno, y al centro se situara el átomo de aluminio. El espesor de las láminas es de 0.22 nm con un espaciamento entre ellas de 0.63 nm [8].



*Figura 1.6. Caolín Calcinado. Foto Armin Ullrich.  
Fuente: "Manual para pinturas y recubrimientos plásticos"*

El Caolín utilizado en este trabajo se obtuvo de la formulación médica Kaopectate®. Y en sus especificaciones cita que para lograr una mayor absorción de las toxinas, el tamaño de las partículas de Caolín debe ser mínimo. Y su relación de aspecto es 1:20



Figuras 1.7. Capas y láminas que conforman al Caolín

### 1.3.3 ARCILLA MONTMORILLONITA

La montmorillonita es otro mineral de arcilla (o grupo de minerales de arcilla). Cada una de sus capas contiene dos láminas tetraédricas y una octaédrica. Las dos primeras se disponen a los lados opuestos de la segunda y están retenidas por los iones relativos de oxígeno que, como en la estructura del caolín, sustituyen a los iones hidroxilo. La composición real de la montmorillonita es variable, aunque parecida a  $(Mg_{0,2}Al_{1,8})(Al_{0,1}Si_{3,9})O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ . Las sustituciones de cationes dan lugar a una deficiencia de cargas positivas en la estructura, con lo que las capas presentan carga neta negativa.

Como la montmorillonita posee una red expandible, tanto el agua como los cationes pueden penetrar entre capas. Los iones hidroxilo que persisten en la lámina octaédrica están completamente encerrados por las láminas tetraédricas. Los cationes de cambio proporcionan una fuerza de atracción entre las hojas, pero esta es demasiado débil para impedir la entrada de agua.

Esta facilidad con que el agua entra y sale del espacio entre las capas produce cambios de volumen. La distancia entre las capas de montmorillonita oscila entre 9.6 angstrom cuando se ha extraído agua y 21.4 angstrom cuando hay presencia de agua en abundancia, incluso en este último caso hay todavía atracción suficiente para mantener varias capas formando partículas entre sí. Generalmente las partículas de montmorillonita presentan tamaño de arcilla fina, por lo menos diez veces menor que el caolín [8].

La Montmorillonita utilizada para este trabajo se obtuvo de la compañía Nanocor®, y tiene las siguientes características.

La montmorillonita es un mineral de aluminosilicato de alta pureza, a veces se le hace referencia como filosilicato. Está diseñada para su uso como aditivo para polímeros hidrófilos tales como alcoholes polivinílicos, polisacáridos y ácidos acrílicos. Cuando la montmorillonita se dispersa completamente en estos polímeros anfitriones, se crean una nueva categoría de materiales compuestos llamados nanocompuestos.

La montmorillonita se utiliza a niveles de carga que van 1-15 % dependiendo del grado de enlaces de hidrógeno con el polímero huésped y de los requerimientos de aplicación.



La montmorillonita tiene un tipo de estructura laminar o en placas. A pesar de sus dimensiones en longitud y ancho, estas pueden ser medidas en cientos de nanómetros, el espesor del mineral es de tan sólo un nanómetro. Como resultado de las hojas individuales la montmorillonita tiene relaciones de aspecto (L/A) que varían desde 200 hasta 1000, con mayoría en placas después de la purificación en un rango de 200-400.

---

---

## CAPITULO II: POLÍMEROS

---

---

En la actualidad el uso de los polímeros, es de suma importancia en la vida y el día a día de los seres humanos, ya que su uso es casi ilimitado. Erróneamente la mayoría de las personas al escuchar la palabra “polímero” la relacionan con los plásticos, pero no olvidemos que también en la naturaleza encontramos polímeros. Así que, existiendo una gran variedad de polímeros es necesario estudiar el comportamiento que tienen durante su procesamiento y los factores que les afectan. Y quizá podamos empezar a visualizar la relevancia que toma la reología en estudio de los polímeros, como una técnica de caracterización estructural; pero no solo de polímeros si no de una infinidad de materiales existentes.

## 2.1 POLÍMEROS

Se denomina polímero a una molécula de peso molecular entre  $10^4$  y  $10^7$  [g/gmol]. Los polímeros se forman al unir pequeñas moléculas formadas por una unidad, comúnmente conocida como monómero, por medio de enlaces covalentes, para así formar moléculas gigantes conocidas como macromoléculas. A este proceso se le conoce como “polimerización”.

En la naturaleza podemos encontrar una gran cantidad de polímeros (ADN, algodón, almidón, celulosa, látex, polisacáridos, proteínas, etc.). Pero en la actualidad hablar de “polímeros” es referirse a plásticos sintéticos (polietileno, poliéster, nylon, etc.); la gran mayoría de estos polímeros son orgánicos, lo cual quiere decir que están hechos a base de carbono, pero también puede haber inorgánicos como las siliconas, que están basadas en una red de Si-O.

En general los polímeros son ligeros, resistentes a la corrosión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, pero también tienen escasa resistencia mecánica y no se recomiendan para aplicaciones a temperaturas elevadas. Algunos polímeros presentan excelente ductilidad, conformabilidad y resistencia al impacto.

Las moléculas resultantes del proceso de polimerización pueden ser lineales, con ramificaciones o redes tridimensionales (Figura 2.1). Las moléculas de bajo peso molecular (monómeros) que unidas forman al polímero, en general tienen dobles o triples enlaces que pueden romperse.

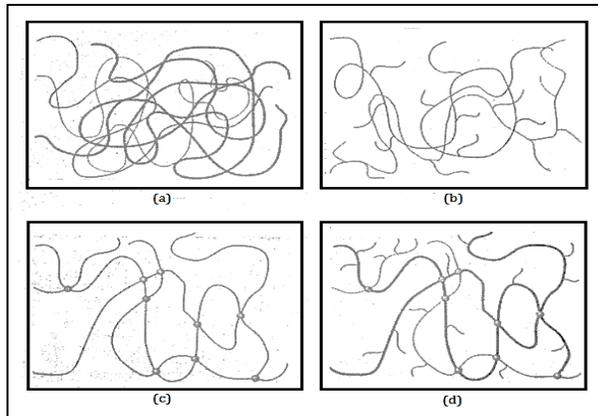


Figura 2.1. Representación esquemática de diferentes tipos de molécula polimérica. a) Polímero lineal. b) Polímero ramificado. c) Polímero de red entrecruzada. d) Polímero de red entrecruzada y ramificada. (Fuente: Askeland Donald R., Pradeep P. Fulay & Wendelin J. Wright.; "Ciencia e ingeniería de materiales", sexta edición; Ed. CENGGE Learning).

## 2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden ser clasificados de acuerdo a:

- Mecanismos de polimerización.
- Estructura del polímero.
- Comportamiento del polímero.

### 2.2.1 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

La polimerización por adición y por condensación son las dos principales maneras de crear un polímero.

#### 2.2.1.1 POLÍMEROS POR ADICIÓN

Los polímeros por adición se producen uniendo covalentemente las moléculas, formando cadenas que pueden tener miles de elementos moleculares en su longitud. En este mecanismo se aprovecha la presencia de calor, presión o un catalizador para que los dobles enlaces covalentes entre los átomos de carbono de un alqueno se rompan. Esto se logra debido a que el doble enlace entre los átomos de carbono es un enlace no saturado; por lo tanto, el enlace doble cambia a un enlace simple, quedando un enlace incompleto activo. Los átomos de carbono siguen unidos, pero ahora tienen la posibilidad de agregar otras unidades de repetición o "meros", para producir la cadena polimérica.

### 2.2.1.2 POLÍMEROS POR CONDENSACIÓN

Los polímeros por condensación son producidos cuando se unen dos o más tipos de moléculas mediante una reacción química que libera un producto colateral. También se pueden formar cadenas poliméricas por medio de reacciones de condensación, o polimerización de crecimiento por pasos. Produciendo estructuras con propiedades parecidas a las de los polímeros producidos por adición. Este mecanismo puede incluir distintos monómeros como moléculas de inicio o precursoras. El mecanismo de polimerización por condensación al igual que el de adición, aprovecha la presencia de calor, presión o un catalizador, en la cual dos distintos monómeros reaccionaran desprendiéndose de algunos átomos que no pasaran a ser parte del polímero. Estos átomos que se desprenden por lo general forman una pequeña molécula como agua, etanol, metanol, HCl, etc.

Una vez que los monómeros se desprenden de los sus respectivos átomos, los meros resultantes serán bifuncionales, es decir, ambos extremos de los meros podrán reaccionar, por lo tanto, la polimerización por condensación puede continuar por la misma reacción. Debido a que habrá menos masa en el polímero que en los monómeros originales, se dice que el polímero esta condensado con respecto a los monómeros, y al subproducto, ya sea agua, metanol, etc., se le denomina condensado. La longitud de la cadena depende de la facilidad con la cual los meros puedan difundirse hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. La terminación ocurre cuando ningún monómero más alcanza el extremo de la cadena para continuar la reacción.

### 2.2.2 ESTRUCTURA DEL POLÍMERO

#### 2.2.2.1 POLÍMEROS LINEALES

Los polímeros lineales forman largas cadenas que contienen miles de moléculas. Estas cadenas pueden ser formadas por una reacción de adición o de condensación.

#### 2.2.2.2 POLÍMEROS DE RED

Los polímeros de red son estructuras reticulares tridimensionales producidas mediante un proceso de enlaces cruzados que implica una reacción de adición o de condensación.

### 2.2.3 COMPORTAMIENTO DEL POLÍMERO

El método comúnmente más utilizado para describir a los polímeros es a través de su comportamiento cuando éstos son calentados:

#### 2.2.3.1 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Los polímeros termoplásticos, como lo indica su nombre, se comportan de manera plástica a elevadas temperaturas. Más aún, la naturaleza de su enlace no se modifica radicalmente cuando la temperatura se eleva. Por ejemplo, los polímeros pueden ser conformados a temperaturas elevadas, enfriados, y después recalentados o reconformados sin afectar el comportamiento del polímero. Los polímeros termoplásticos son lineales.

En los polímeros, la deformación elástica se debe a dos mecanismos, estiramiento y distorsión de los enlaces dentro de la cadena, y del movimiento recuperable de segmentos completos de las cadenas. La deformación plástica ocurre cuando las cadenas en el polímero se deslizan una sobre otra rompiendo los débiles enlaces de Van der Waals (Figura 2.2). Cuando se retira el esfuerzo, las cadenas permanecen en sus nuevas posiciones y el polímero queda deformado permanentemente.

La facilidad con la que ocurre la deformación permanente está relacionada con la viscosidad del polímero. Los polímeros con una alta viscosidad requieren mayores esfuerzos para causar deformación plástica.

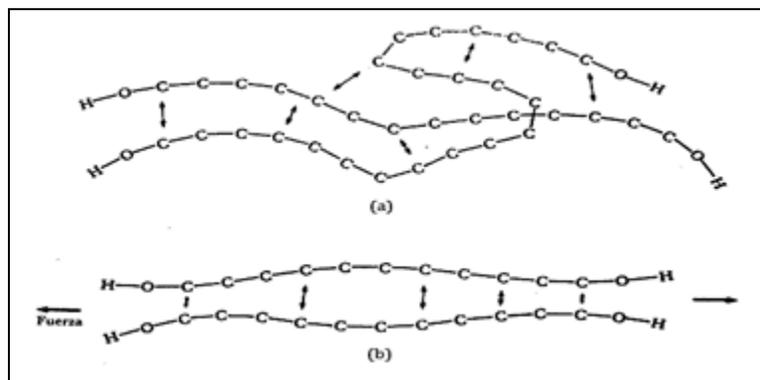


Figura 2.2. (a) Las cadenas se mantienen unidas por los enlaces de Van der Waals y el entrelazamiento mecánico. (b) Cuando el polímero se estira, las cadenas se enderezan, y finalmente empiezan a deslizarse una sobre otra. (Fuente: Askeland Donald R.; "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

El efecto de la temperatura en la viscosidad está dado por:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp^{(E_\eta/RT)} \dots(2.1)$$

Donde:

$\eta_0$  y  $E_\eta$ , dependen de la estructura del polímero.

La energía de activación [ $E_\eta$ ] está relacionada con la facilidad con la que las cadenas se deslizan una sobre la otra. Conforme se incrementa la temperatura, el polímero es menos viscoso y se deforma más fácilmente.

El comportamiento de un polímero depende también de la estructura de las cadenas de polímeros. Debido a que la estructura y el comportamiento de los polímeros termoplásticos lineales cambian con la temperatura (Figura 2.3).

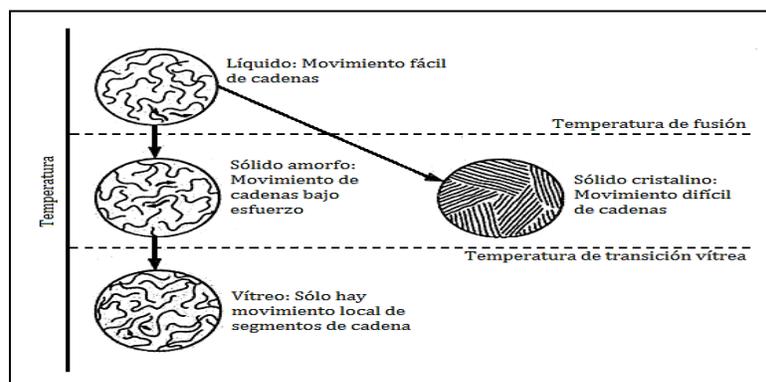


Figura 2.3. Efecto de la temperatura en la estructura y comportamiento de los polímeros termoplásticos. (Fuente: Askeland Donald R.; "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

### 2.2.3.1.1 TEMPERATURA DE DEFORMACIÓN

A muy altas temperaturas, los enlaces covalentes entre los átomos en la cadena lineal pueden destruirse, el polímero se quema o carboniza. Esta temperatura  $T_d$ , "temperatura de degradación", limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en forma útil.

### 2.2.3.1.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN (POLÍMEROS LÍQUIDOS)

Cuando la temperatura de los polímeros termoplásticos lineales está alta, la viscosidad es muy baja. Las cadenas pueden moverse incluso sin fuerzas externas, y si se aplica una fuerza el polímero fluye prácticamente sin que ocurra deformación elástica. La resistencia y el módulo de elasticidad son cercanos a cero (Figura 2.4). El polímero es adecuado para vaciado y muchos otros procesos de conformado. Conforme disminuye la temperatura, se incrementa la viscosidad y ya no se mueven tan fácilmente las cadenas.

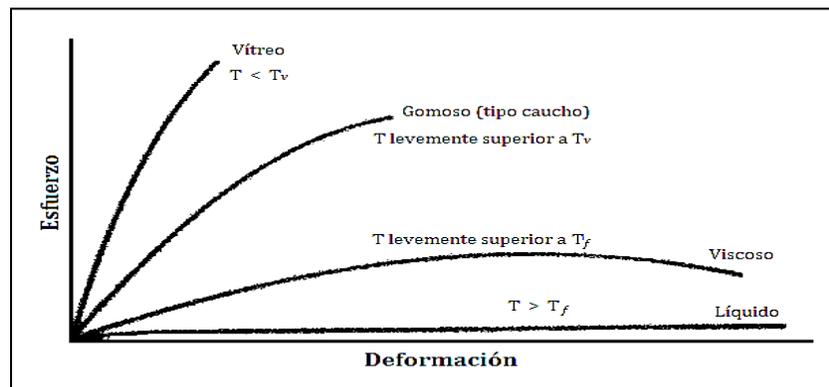


Figura 2.4. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo-deformación del polímero termoplástico. (Fuente: Askeland Donald R.; "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

### 2.2.3.2. POLÍMEROS AMORFOS (ESTADO PLÁSTICO)

Por debajo de la temperatura de fusión, el polímero es rígido y mantiene su forma, aunque las cadenas están aun altamente torcidas y enroscadas. Sin embargo las cadenas, se mueven y causan deformación cuando se aplica un esfuerzo. Cuando se retira dicho esfuerzo, sólo se recupera la parte elástica de la deformación. La resistencia y el módulo de elasticidad son bajos pero el alargamiento es excepcionalmente alto. Se puede deformar el polímero en formas útiles, moldeándolo o extruyéndolo en este intervalo de temperatura. Conforme sigue descendiendo la temperatura, ocurre una mayor deformación elástica y menos deformación viscosa; el polímero se comporta de manera similar al hule. En este intervalo de temperatura, un cambio permanente en la forma del polímero es limitado. Su resistencia es mayor, el módulo de elasticidad aumenta y el alargamiento se reduce.

### 2.2.3.3 POLÍMEROS VÍTREOS (ESTADO RÍGIDO)

Conforme continúa decreciendo la temperatura del polímero amorfo, la viscosidad se hace tan baja que sólo es posible el movimiento muy localizado de pequeños grupos moleculares en la cadena, debido a que las cadenas ya no se deslizan una sobre otra. Por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , el polímero lineal se vuelve duro y frágil y se comporta de modo parecido a un cerámico. Normalmente, las propiedades tales como el módulo de elasticidad o la densidad, cambian a una velocidad diferente cuando la temperatura cae por debajo de  $T_g$  (Figura 2.5). A menudo los polímeros son escogidos de modo que la temperatura sea inferior a las temperaturas de servicio.

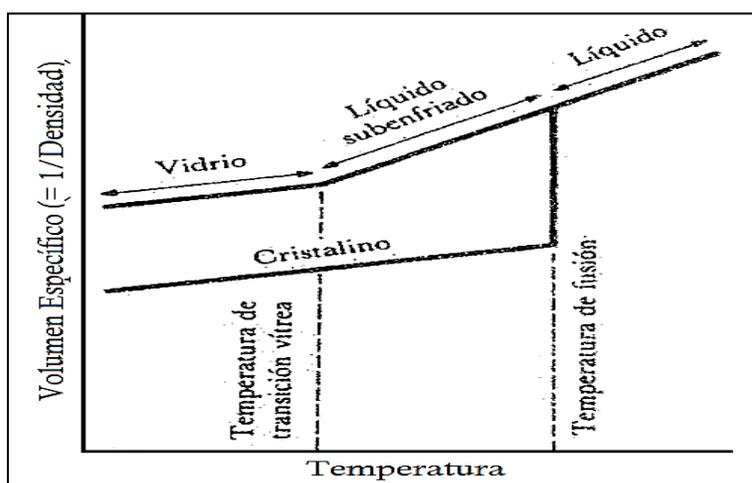


Figura 2.5. Relación entre el volumen específico (recíproco de la densidad) y la temperatura del polímero, que muestra las temperaturas de fusión y de transición vítrea. (Fuente: Askeland Donald R.; "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

La temperatura de transición vítrea está normalmente entre 0.5 y 0.75 veces la temperatura absoluta de fusión  $T_f$ . Las cadenas producidas por adición simple compuestas por pequeños "meros" simétricos tienen una temperatura de transición vítrea de aproximadamente la mitad de la temperatura de fusión. Las cadenas producidas a partir de meros grandes o no simétricos tienen mayores temperaturas de transición.

### 2.2.3.4 POLÍMEROS CRISTALINOS

Algunos polímeros se cristalizan cuando se enfrían a temperaturas inferiores a la de fusión. La cristalización es más fácil para los polímeros de adición simple que no tienen grandes grupos de átomos sustituyentes que puedan romper la simetría de la cadena o impedir la compactación de las cadenas. Dos modelos que describen la forma de las

cadenas en los polímeros cristalinos se muestran en la Figura 2.6. Estos esquemas de acomodamiento producen densidades mayores en los polímeros cristalinos en comparación con los polímeros amorfos o vítreos.

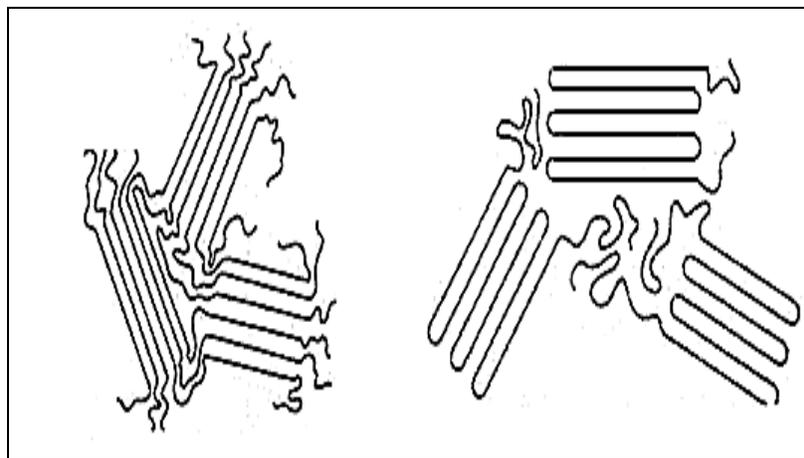


Figura 2.6. Modelos de micela con franjas (a) y de cadena doblada (b) para la estructura de los polímeros cristalinos. (Fuente: Askeland Donald R.; "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

Los polímeros cristalinos tienen una celda unitaria que describe el acomodamiento de las cadenas. Pero algunos polímeros pueden ser alotrópicos, es decir, tienen estructuras cristalinas diferentes. La cristalización es más difícil cuando el polímero está compuesto de más de un tipo de monómeros o moléculas no simétricas. El enfriamiento rápido evita la cristalización y facilita la estructura vítrea. Finalmente, la deformación del polímero entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea puede propiciar la cristalización enderezando las cadenas y conduciéndolas a una estructura paralela. Las velocidades pequeñas de deformación son más efectivas que las altas velocidades de deformación para provocar la cristalización.

En los polímeros cristalinos la deformación elástica, es baja, ya que las cadenas son casi rectas y paralelas entre sí. Las temperaturas mayores permiten un mayor alargamiento de los enlaces pero el módulo de elasticidad permanece alto (Figura 2.7). Además, la estructura cristalina resiste la deformación plástica hasta que la temperatura se acerca al punto de fusión.

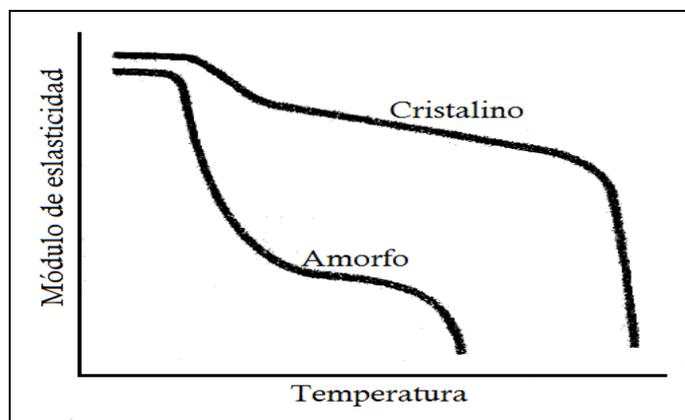


Figura 2.7. Efecto de la cristalinidad sobre el módulo elástico de los polímeros termoplásticos. (Fuente: Askeland Donald R.; "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

### 2.2.3.5. POLÍMEROS TERMOESTABLES

Los polímeros termoestables o termofijos normalmente se forman produciendo primero cadenas lineales y después ligándolas en forma cruzada para producir una estructura tridimensional (red). Puede involucrarse una reacción de condensación al formarse las cadenas originales o al ser ligadas en forma cruzada. Estos polímeros no pueden ser reprocesados después de que han sido conformados, debido a que parte de las moléculas, producto secundario de la reacción de condensación, han salido del material. Comúnmente, los materiales poliméricos termoestables se obtienen en forma de dos resinas líquidas. Cuando las partes son mezcladas, se inicia la reacción de entrelazamiento. En otros casos se emplea calor y presión para iniciarla. La mayoría de los polímeros termoestables tienen alta resistencia, baja conductividad, alto módulo de elasticidad y baja resistencia al impacto en comparación con otros polímeros. Cuando la temperatura se incrementa, las propiedades decrecen debido al gran estiramiento de los enlaces y a la degradación del polímero. Polímeros de este tipo son las resina fenólicas, aminoresinas, poliésteres insaturados y elastómeros, estos últimos se entrecruzan por medio del proceso de vulcanización.

## 2.3 GRADO DE POLIMERIZACIÓN

El grado de polimerización describe la longitud promedio a la cual crece una cadena. Si el polímero contiene un solo tipo de monómero, el grado de polimerización será determinado por el número promedio de moléculas o "meros" que estén presentes en la cadena; el grado de polimerización también se puede definir como:

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\text{peso molecular de polímero}}{\text{peso molecular de los "meros"}} \dots(2.2)$$

Cuando la cadena está compuesta por más de un tipo de mero, se puede definir el peso molecular promedio del mero como:

$$\bar{M} = \sum f_i \cdot PM_i \dots(2.3)$$

Donde:

$f_i$ : es la fracción molecular de “meros” que tienen peso molecular  $PM_i$ .

Pero si la cadena polimérica se forma por condensación, el peso molecular del producto secundario debe restarse al del “mero”:

$$\bar{M} = (f_i \cdot PM_i - PM_{\text{Producto secundario}}) \dots(2.4)$$

## 2.4 ESTRUCTURAS REPRESENTATIVAS

La Figura 2.10, presenta cuatro formas en las que podemos representar segmentos de polímeros.

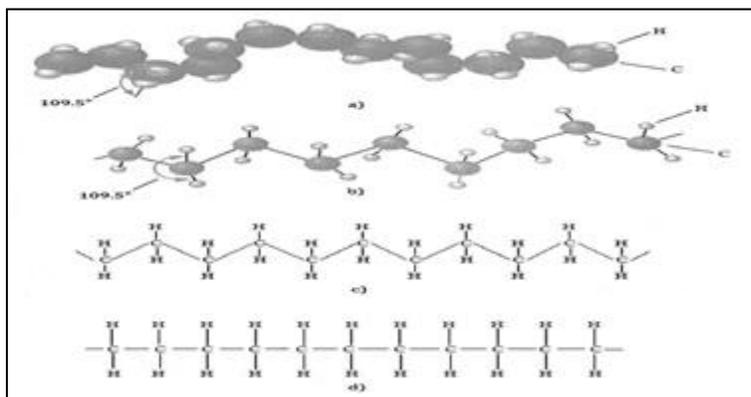


Figura 2.10. Formas de representar la estructura del polietileno. (a) Modelo tridimensional sólido, (b) Modelo tridimensional “espacial”, (c) Modelo bidimensional que muestra la cadena polimérica, (d) modelo bidimensional simple. (Fuente: Askeland Donald R.; “La Ciencia e Ingeniería de los materiales”, 1985; Ed. Grupo Editorial Iberoamérica).

## 2.5 RELACIÓN ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES

Producir un material que presente forma y propiedades específicas le permitirá tener un desempeño adecuado durante toda su vida útil. La relación entre la estructura interna del material, procesamiento y sus propiedades finales es el objetivo a lograr de cualquier científico.

### 2.5.1 PROPIEDADES

Podemos clasificar a las propiedades de un material en dos tipos:

- mecánicas.
- físicas.

#### 2.5.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas determinan como responde el material al aplicársele una fuerza o esfuerzo. El esfuerzo se define como la fuerza dividida entre el área transversal sobre la cual actúa. Las propiedades mecánicas más comunes son la resistencia mecánica, la ductilidad y la rigidez del material.

También, resulta sumamente importante e interesante cómo se comporta el material cuando se expone a un choque repentino e intenso (impacto), a esfuerzos repetidos cíclicamente en un periodo dado (fatiga), a temperaturas elevadas (termofluencia), o cuando se somete a acciones abrasivas (desgaste). Estas propiedades mecánicas no únicamente influyen en el desempeño o comportamiento del material, sino que también las podemos aprovechar para facilitar la conformación del material en servicio.

#### 2.5.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas determinan el comportamiento eléctrico, magnético, óptico, térmico y elástico. Las propiedades físicas dependen tanto de la estructura como del procesamiento del material. Las propiedades químicas comprenden entre otras, las fuerzas de enlace (debido a la composición) y su comportamiento ante medios agresivos (corrosividad).

### 2.5.2 ESTRUCTURA

La estructura de un material puede considerarse en varios niveles, los cuales, todos afectan al comportamiento final del producto. En los niveles más fundamentales esta la estructura de los átomos que componen el material. La distribución de los electrones alrededor del núcleo atómico afecta de manera significativa los comportamientos eléctrico, magnético, térmico, óptico y aun a la resistencia a la corrosión.

### 2.5.3 PROCESAMIENTO

El procesamiento de los materiales genera la forma deseada de un componente a partir de un material informe. Por ejemplo, los metales pueden ser procesados vertiendo metal líquido en un molde (colado), uniendo piezas individuales de metal (soldadura), conformando piezas metálicas mediante altas presiones (forjado, trefilado, extrusión, laminado, doblado), compactando pequeñas partículas en una masa metálica sólida (metalurgia de polvos), o eliminando material excedente (maquinado). De manera similar, los polímeros se procesan mediante diferentes técnicas como: extrusión, moldeados por soplado, moldeados por inyección, calandrado, trefilado, maquilado, hilado, moldeado por compresión, moldeados por transferencia, por colado, etc.

---

---

## CAPÍTULO III: VIBRACIONES, ONDAS Y SONIDO

---

---



En este proyecto utilizamos al “ultrasonido” como herramienta fundamental para el desarrollo del mismo. Pero recordemos que el ultrasonido no es más que una onda sonora con una frecuencia superior a los 20 000 Hz por segundo, rango inaudible al oído humano. Así que en éste capítulo recopilamos temas relacionados a la generación del sonido, y conceptos que refieren a los distintos fenómenos que con él se presentan, con el afán de entender cómo es que el ultrasonido puede ser una herramienta de gran utilidad.

### 3.1 VIBRACIONES Y ONDAS

En general, hasta los objetos que no podemos ver porque son demasiado pequeños como los átomos, presentan una agitación y movimiento constante. El movimiento con respecto al tiempo constituye una vibración.

El movimiento en el espacio y tiempo constituyen una onda, la cual no puede existir en un solo lugar, se extiende de un lado a otro. Por lo tanto la luz y el sonido son formas de energía que se propagan en el espacio en forma de ondas.

Galileo descubrió que el tiempo que tarda un péndulo en balancearse de un lado a otro en ángulos pequeños no depende de la masa del péndulo, ni de la distancia recorrida. La duración de un viaje de ida y vuelta, denominado periodo, depende de la longitud del péndulo y de la aceleración de la gravedad\*.

\* La relación exacta para el periodo  $T$  de un péndulo simplemente es:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{L}{g}} \dots(3.1)$$

Donde:

$L$ = longitud del péndulo.

$g$ = aceleración de la gravedad.

El periodo de un péndulo largo es mayor que el de un péndulo corto; es decir, un péndulo largo se balancea de ida y vuelta con más lentitud (con menor frecuencia) que un péndulo corto.

## 3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS ONDAS

Al movimiento vibratorio de ida y vuelta (comúnmente llamado movimiento oscilatorio) de un péndulo que se balancea se llama movimiento armónico simple. Si graficáramos el movimiento armónico simple, en una banda transportadora que se encuentra inmóvil, obtendríamos una línea recta, pero el caso más interesante ocurre cuando la banda transportadora se desplaza a una rapidez constante; pues obtendríamos una curva especial, que se conoce como curva senoidal.

La curva senoidal es la representación gráfica de una onda. Análogamente al caso de una ola de mar, para una onda, los puntos más altos se llaman “crestas” y los puntos más bajos se denominan “valles”. En la Figura 3.1 la línea recta media representa la posición de “equilibrio”, esto es, el punto medio de la vibración.

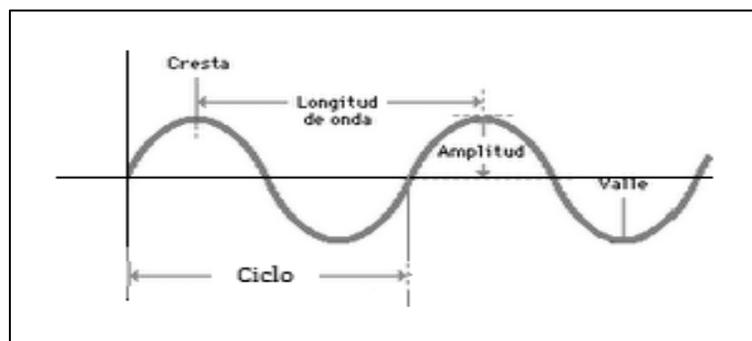


Figura 3.1 Curva senoidal.

### 3.2.1 AMPLITUD

El término amplitud se refiere a la distancia del punto medio a la cresta (o valle) de la onda. Es decir, la amplitud es igual al máximo desplazamiento respecto a la posición de equilibrio.

### 3.2.2 LONGITUD DE ONDA

La longitud de onda es la distancia que separa dos puntos consecutivos que tienen igual fase, es decir, es la distancia que recorre la vibración desde la cima de una cresta hasta la cima de la cresta siguiente.

### 3.2.3 CICLO

El ciclo se describe como el movimiento de ida y vuelta, es decir, el recorrido que hace la onda pasando por una cresta y un valle. El ciclo se describe en un segundo

### 3.2.4 PERIODO

El periodo (T), es el tiempo que tarda la vibración que se propaga en recorrer un espacio igual a la longitud de onda. Coincide con el tiempo que tarda la vibración en realizar una oscilación completa (ciclo), y siempre es positivo.

### 3.2.5 FRECUENCIA

La frecuencia ( $f$ ), es el número de ciclos en la unidad de tiempo. Es decir la frecuencia de oscilación especifica el número de movimientos de ida y vuelta que se llevan a cabo durante un tiempo determinado (comúnmente en un segundo). La unidad de frecuencia se denomina hertz o (Hz) en honor a Heinrich Hertz, quien demostró la existencia de las ondas de radio en 1886.

La fuente de toda onda, es un objeto que vibra. La frecuencia de la fuente vibratoria y la frecuencia de la onda que es producida es la misma. Si se conoce la frecuencia de un objeto, se puede calcular su periodo y viceversa. Puesto que la frecuencia y el periodo son unidades inversas una con respecto la otra.

$$frecuencia = \frac{1}{periodo} \dots(3.2)$$

Y viceversa

$$periodo = \frac{1}{frecuencia} \dots(3.3)$$

### 3.3 MOVIMIENTO ONDULATORIO

El movimiento ondulatorio es el proceso en el cual se produce una perturbación (vibración), en donde se transfiere energía de un lugar a otro lugar distante, sin que exista transferencia de materia entre los dos puntos. En cualquier punto de la trayectoria de propagación se produce un desplazamiento periódico u oscilación, alrededor de una posición de equilibrio.

Para comprender esto imaginemos una onda muy simple, la cual podemos producir agitando hacia arriba y hacia abajo uno de los extremos de una cuerda extendida en sentido horizontal. Una vez que hemos agitado el extremo de la cuerda, una perturbación se propagará a lo largo de la misma. Cada punto de la cuerda se desplaza horizontalmente a lo largo de la cuerda. Lo que avanza por la cuerda es una perturbación, más no las partes de la cuerda.

### 3.4 RAPIDEZ DE ONDA

La rapidez de una onda muchas veces depende del medio a través del cual se propague. Pero cualquiera que sea el medio en el que se propague, existe una relación entre la rapidez de la onda con su longitud y su frecuencia; que se puede expresar como:

$$\text{Rapidez de onda} = \text{frecuencia de la onda} \times \text{longitud de la onda}$$

O bien, en forma de ecuación:

$$v = f * \lambda \quad \dots(3.4)$$

Dónde:

$v$  = rapidez de onda.

$f$  = frecuencia de la onda.

$\lambda$  = longitud de onda.

Esta relación es válida para todo tipo de ondas, ondas sonoras, ondas de radio u ondas de luz.

### 3.5 CLASIFICACIÓN DE LAS ONDAS

Si bien, a ciencia cierta no existe una clasificación definida o establecida para las ondas, estas se suelen clasificar en función de diversos aspectos:

- Medio en el que se propagan.
- Ámbito de propagación.
- Dirección de propagación.

#### 3.5.1 MEDIO EN EL QUE SE PROPAGAN

De acuerdo a esta clasificación las ondas se dividen en dos grandes grupos:

- Ondas mecánicas.
- Ondas electromagnéticas.

##### 3.5.1.1 ONDAS MECÁNICAS

Las ondas mecánicas son aquellas ondas que necesitan un medio elástico, sea sólido líquido o gaseoso para propagarse. Cabe aclarar que las partículas del “medio” oscilan alrededor de un punto fijo, por lo tanto, no existe transferencia de materia a través del medio. También tenemos que destacar que las características del medio como, homogeneidad, elasticidad, densidad y temperatura influirán en la velocidad de propagación

##### 3.5.1.2 ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS

Las ondas electromagnéticas son aquellas ondas que no necesitan un medio de transporte, por lo tanto, son capaces de propagarse en el vacío. Esto se debe a que las ondas electromagnéticas son producidas por oscilaciones de un campo eléctrico, en asociación a un campo magnético. Las ondas electromagnéticas viajan a una velocidad aproximada de 300,000 km por segundo, y de acuerdo a su velocidad pueden ser agrupadas en un rango de frecuencia, comúnmente conocido como “Espectro Electromagnético”.

### 3.5.2 ÁMBITO DE PROPAGACIÓN

De acuerdo a esta clasificación las ondas se dividen en:

- Ondas Unidimensionales.
- Ondas Bidimensionales.
- Ondas Tridimensionales.

#### 3.5.2.1 ONDAS UNIDIMENSIONALES

Las ondas unidimensionales son aquellas ondas que se propagan a lo largo de una sola dirección del espacio. Si la onda se propaga en una única dirección, sus frentes de onda son planos y paralelos.

#### 3.5.2.2 ONDAS BIDIMENSIONALES

Las ondas bidimensionales son aquellas pueden propagarse en cualquiera de las direcciones de una superficie, por ello, también se les suele denominar ondas superficiales.

#### 3.5.2.3 ONDAS TRIDIMENSIONALES

Las ondas tridimensionales son aquellas ondas que se propagan en tres direcciones; este tipo de ondas también es conocido como ondas esféricas, debido a que sus frentes de ondas son esferas concéntricas expandiéndose en todas direcciones.

### 3.5.3 DIRECCIÓN DE PROPAGACIÓN

Esta clasificación es la más aceptada y utilizada, toma como referencia la dirección de los desplazamientos de las partículas en relación a la dirección del movimiento de la propia onda; por lo tanto para esta clasificación las ondas se dividen en dos grupos:

- Ondas Transversales.
- Ondas Longitudinales.

### 3.5.3.1 ONDAS TRANSVERSALES

Las ondas transversales son aquellas en las que la perturbación del medio se lleva a cabo en dirección perpendicular a la propagación de la onda. Por ejemplo, supongamos que producimos una onda sujetando el extremo de una cuerda a la pared y agitando el extremo libre hacia arriba y hacia abajo. En este caso el movimiento (hacia arriba y hacia abajo) de la cuerda será perpendicular con respecto a la dirección del desplazamiento de la onda. Cuando el movimiento del medio (en este caso la cuerda) es perpendicular a la dirección en que se propaga la onda, decimos que se trata de una onda transversal.

### 3.5.3.2 ONDAS LONGITUDINALES

Las ondas longitudinales se caracterizan porque el desplazamiento de la perturbación se efectúa en la misma dirección del avance de la onda. Esto lo podemos comprobar si tomamos un resorte flexible y grande, y fijamos un extremo a una pared y el otro extremo lo subimos y bajamos entonces estaremos creando una onda transversal; pero si en lugar de subir y bajar el extremo libre del resorte flexible ahora lo estiramos y comprimimos con rapidez estaremos formando una onda longitudinal. En este caso el medio vibra en dirección paralela a la dirección de la transferencia de energía.

En el momento en el que el resorte se comprime, una onda de compresión viaja por él y entre las compresiones sucesivas se presenta una región estirada llamada *rarefacción* (o enrarecimiento). Las compresiones y las rarefacciones viajan en la misma dirección, a lo largo del resorte.

La longitud de una onda longitudinal es la distancia entre las compresiones sucesivas o lo que es equivalente, entre las rarefacciones sucesivas.

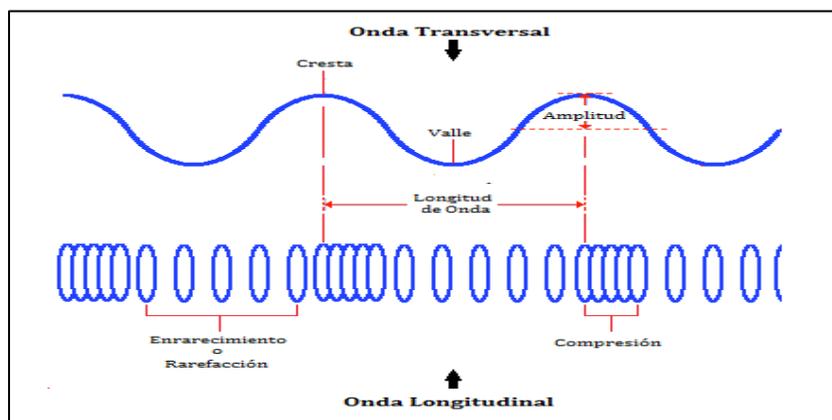


Figura 3.2. Onda Transversal y Longitudinal.

### 3.6 INTERFERENCIA

Mientras un objeto material, como lo es una piedra no comparte su espacio con otro (otra piedra), podría haber más de una vibración u onda al mismo tiempo y en el mismo espacio. Por ejemplo si dejamos caer dos piedras al agua, las ondas que produce cada una de las piedras pueden traslaparse y formar un patrón de interferencia. Dentro del patrón los efectos ondulatorios pueden aumentar, disminuir o neutralizarse.

Cuando más de una onda ocupa el mismo espacio en el mismo tiempo, en cada punto del espacio se suman los desplazamientos. Esto es el principio de superposición. Así cuando la cresta de una onda se traslapa con la cresta de otra onda, sus efectos individuales se suman y producen una onda de mayor amplitud. A esto se le llama interferencia constructiva. Pero cuando la cresta de una onda se traslapa con el valle de otra onda, se reducen sus efectos individuales. O simplemente, si la parte más alta de una onda llena el punto más bajo de otra onda, los efectos se anularan. A esto se le llama interferencia destructiva.

Para entender mejor esto expresémoslo de la siguiente manera, en las regiones donde se traslapa una cresta de una onda, con el valle de otra onda, se producen regiones cuya amplitud es cero. En los puntos de esas regiones, las ondas llegan con las fases opuestas, es decir están desfasadas entre sí. La interferencia es característica de todo movimiento ondulatorio, aunque las ondas sean de agua, sonoras o luminosas.

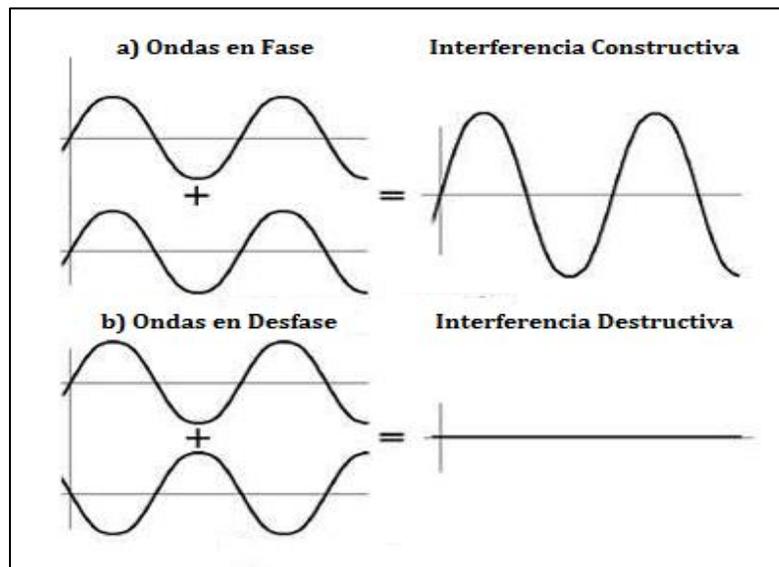


Figura 3.3. a) Interferencia Constructiva, b) Interferencia Destructiva.

### 3.7 SONIDO

El sonido es un fenómeno vibratorio transmitido en forma de ondas. Para generar sonido necesitamos una fuente que emita vibraciones. Para transmitir sonido forzosamente necesitamos un medio elástico, sea sólido, líquido o gaseoso.

La propagación del sonido involucra transporte de energía sin implicar transporte de materia, a través de un medio; la propagación de las vibraciones se dará en el mismo sentido en el que se propague el sonido. A partir de la fuente de vibración el sonido se propagará en tres direcciones debido a que los frentes de ondas son esferas concéntricas. Por lo tanto, al referirnos al sonido, nos estamos refiriendo principalmente a ondas mecánicas de tipo longitudinal tridimensionales.

La mayoría de los sonidos que percibe el oído humano son ondas producidas por las vibraciones de objetos materiales. Por ejemplo, en un piano, un violín o una guitarra, el sonido se produce por las cuerdas en vibración; en un saxofón por la lengüeta vibratoria; en una flauta por una columna vibrante de aire en la embocadura. La voz humana se debe a las vibraciones de las cuerdas vocales. En cada uno de los anteriores casos, la vibración original estimula la vibración de algo más grande, algo más masivo, como la caja de resonancia de un instrumento de cuerdas, la columna de aire de la lengüeta de un instrumento de viento, o el aire en la garganta y la boca del cantante. Entonces el material en cuestión, manda una perturbación por el medio que la rodea, que normalmente es aire, en forma de ondas longitudinales. En condiciones ordinarias, son iguales la frecuencia de la fuente de vibración y la frecuencia de las ondas sonoras que se producen.

El oído humano es sensible a las ondas sonoras en intervalo de frecuencias que van de los 20 a los 20,000 Hertz, la denominada gama audible. Las ondas sonoras cuyas frecuencias son menores que 20 Hertz se denominan ondas infrasónicas, y aquellas cuyas frecuencias son mayores que 20,000 Hertz se denominan ondas ultrasónicas. No podemos escuchar las ondas sonoras infrasónicas ni las ultrasónicas.

### 3.8 NATURALEZA DEL SONIDO EN EL AIRE

De las ondas mecánicas que existen en la naturaleza, las más importantes para la humanidad son las ondas longitudinales propagadas comúnmente en el aire; nos referimos a las ondas sonoras. Debido a que el oído funciona detectando las fluctuaciones de presión producidas a partir de dichas ondas.

Por lo anterior, es conveniente describir a las ondas sonoras en términos de variaciones de presión en diversos puntos de acuerdo a la siguiente relación: sea la fluctuación de presión instantánea en cualquier punto e instante la cantidad en que la presión difiere de la presión atmosférica normal.

Para entender esto, ayudémonos razonando el comportamiento de las ondas longitudinales; las moléculas del aire como medio de propagación de las vibraciones sonoras serán transmitidas aprovechando los choques entre las partículas que constituyen a él aire. Entonces, la perturbación producida por la vibración de un material moverá a las moléculas de aire que se encuentren junto a dicho material, desplazándolas momentáneamente respecto a sus posiciones iniciales hacia las posiciones de las moléculas vecinas. Por lo tanto las segundas empujarán a las vecinas, y así sucesivamente. Esto quiere decir que un impulso de aire comprimido fue desplazado de un punto a otro. A este impulso de aire comprimido se le llama “compresión”.

Pero cuando la perturbación producida por la vibración de un material cese, se producirá entonces una zona de baja presión, liberando a las moléculas de la compresión y permitiendo que las moléculas de aire regresen sucesivamente a su lugar inicial y detrás ellas seguirán dejando una zona de baja presión. Se dice que esta zona de baja presión está “enrarecida”, o que la perturbación es una “rarefacción”. Como todo movimiento ondulatorio, no es el medio el que se propaga por el recinto, sino el impulso portador de energía.

Este principio sobre la física del sonido (o acústica) es utilizado para las bocinas de radio, pues el altavoz o bocina es un cono de papel que vibra al recibir el pulso de una señal electrónica. Las moléculas de aire que están junto al cono en vibración también se ponen en vibración. Así, el aire a su vez vibra contra las partículas vecinas, que sucesivamente hacen lo mismo con las partículas que se encuentran posteriormente.

### 3.9 MEDIOS QUE TRANSMITEN EL SONIDO

La mayoría de los sonidos que escuchamos se transmiten a través del aire. Sin embargo, cualquier sustancia elástica –ya sea sólida, líquida, gas o plasma– puede transmitir el sonido. La elasticidad es propiedad que tiene un material para cambiar de forma en respuesta a una fuerza aplicada, para después regresar a su forma inicial cuando se retira la fuerza de distorsión. El acero es una sustancia elástica. En cambio la plastilina es inelástica.

En los líquidos y sólidos elásticos, los átomos están relativamente cerca entre sí y responden con rapidez a los movimientos relativos, y transmiten energía con baja pérdida. El sonido se propaga unas cuatro veces más rápido en el agua que en el aire, y unas quince veces más rápido en el acero que en el aire.

La rapidez del sonido es comúnmente mayor, en los sólidos que en los líquidos, y en los líquidos que en los gases. El sonido no se propaga en el vacío porque para propagarse necesita de un medio. Si no hay nada que se comprima y se expanda, no puede haber sonido.

### 3.9.1 RAPIDEZ DEL SONIDO EN EL AIRE

La rapidez del sonido en aire seco a  $0^{\circ}\text{C}$ , es aproximadamente de 330 metros por segundo, es decir, 1,200 kilómetros por hora, un poco más que un millonésimo de la rapidez de la luz. El vapor de agua en el aire aumenta un poco esta rapidez. El sonido se propaga con mayor rapidez en el aire cálido que en el aire frío. Esto es debido a que las moléculas de aire caliente son más rápidas, chocan entre sí con más frecuencia y en consecuencia pueden transmitir un impulso en menos tiempo. Por cada grado de aumento de temperatura sobre  $0^{\circ}\text{C}$ , la rapidez del sonido en el aire aumenta 0.6 metros por segundo. Así, en el aire a la temperatura normal de un recinto, de unos  $20^{\circ}\text{C}$ , el sonido se propaga a unos 340 metros por segundo.

La rapidez del sonido depende de las condiciones del viento, la temperatura y la humedad. No depende de la intensidad ni de la frecuencia del sonido, todos los sonidos se propagan con la misma rapidez.

### 3.10 REFLEXIÓN DEL SONIDO

Cuando una onda llega a una frontera entre dos medios, una parte de la onda o toda ella rebotan hacia el primer medio; este fenómeno es conocido como “reflexión”. A la reflexión del sonido comúnmente se le llama eco. La fracción de energía que porta la onda sonora reflejada es grande, si la superficie es rígida y lisa, y es menor si la superficie es suave e irregular. La energía acústica que no porte la onda sonora reflejada la contiene la onda “transmitida”.

El sonido se refleja en una superficie lisa de la misma forma en que lo hace la luz, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión (Figura 3.4). En ocasiones el sonido se refleja en diversas superficies simultáneamente, es decir, se refleja varias veces. A esas reflexiones múltiples se les llama reverberación. Por otro lado, si las superficies reflectoras son muy absorbentes, la intensidad del sonido sería baja, y el sonido se escucharía feo y sin vida.

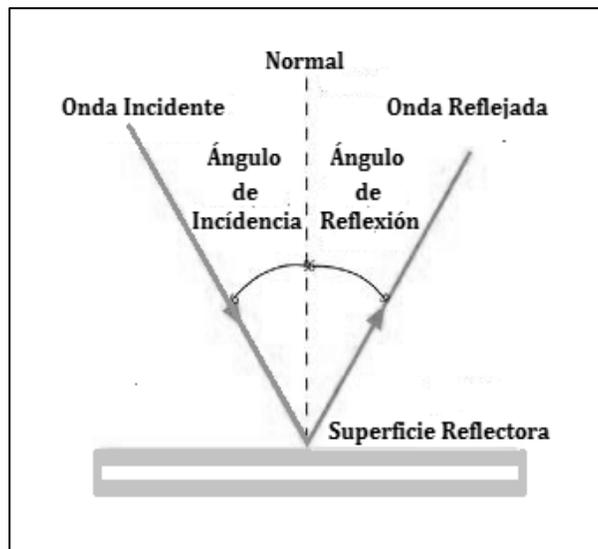


Figura 3.4. El ángulo del sonido incidente es igual al ángulo del sonido refractado.

### 3.11 REFRACCIÓN DEL SONIDO

Las ondas sonoras se desvían cuando algunas partes de sus frentes viajan a diferentes velocidades. Esto sucede en vientos erráticos o cuando el sonido se propaga a través de aire a distintas temperaturas. A tal desviación del sonido se le llama refracción. En un día caluroso, el aire cercano al suelo podrá estar bastante más caliente que el resto, y entonces aumenta la rapidez del sonido cerca del suelo. Las ondas sonoras, por consiguiente, tienden a apartarse del suelo y hacen que el sonido no parezca propagarse bien. Las distintas rapidezces del sonido producen la refracción.

El sonido se propaga con mayor lentitud a mayor altitud, y se desvía apartándose del suelo, con frecuencia sucede lo contrario en un día frío o por la noche, cuando la capa de aire cercana al suelo está más fría que el aire que esta sobre ella. Entonces, se reduce la rapidez del sonido cerca del suelo. La mayor rapidez de los frentes de onda causa una flexión del sonido hacia el suelo, y hace que el sonido se pueda escuchar a distancias bastante mayores. También hay refracción del sonido bajo el agua, porque su rapidez varía con la temperatura.

### 3.12 ENERGÍA DE LAS ONDAS SONORAS

Mientras el sonido va propagándose en el aire, la energía acústica (o energía sonora) se disipa en energía térmica. Para las ondas de mayor frecuencia, la energía acústica se transforma con mayor rapidez en energía térmica, que para las ondas de bajas frecuencias. En consecuencia, el sonido de bajas frecuencias llega más lejos por el aire que el de altas frecuencias.

Es conveniente señalar que el movimiento ondulatorio de cualquier clase posee energía en diversos grados. Por ejemplo, las ondas electromagnéticas que provienen del Sol traen enormes cantidades de la energía necesaria para la vida en la Tierra, en comparación, la energía en el sonido que es extremadamente pequeña. La audición es posible sólo porque los odios tienen una sensibilidad realmente notable.

### 3.13 VIBRACIONES FORZADAS

Este fenómeno se presenta cuando un objeto que esté vibrando se pone en contacto con otro, se obliga al segundo objeto a vibrar en la misma frecuencia que el primer objeto, por lo tanto, se incrementará repentinamente la intensidad del sonido. Por ejemplo, si golpeamos un diapasón no instalado, el sonido que se produce sería bastante débil, pero si lo sujetamos a una mesa, ahora el sonido será más intenso. Esto se debe a que se obliga a vibrar a la mesa, y con su mayor superficie, pone en movimiento una mayor cantidad de aire. La mesa es forzada a vibrar por un diapasón a cualquier frecuencia. Se trata de un caso de vibración forzada. Pero si se separa al diapasón de la mesa, la intensidad del sonido disminuirá.

### 3.14 FRECUENCIA NATURAL

Cuando se perturba un objeto compuesto por algún material elástico, este vibra con un conjunto especial de frecuencias que le son propias, y que por lo tanto tienen un sonido característico. Decimos entonces que el objeto tiene una frecuencia natural, la cual depende de factores como la elasticidad y forma del objeto.

Es interesante señalar que la mayor parte de los objetos, desde los planetas hasta los átomos, tienen cierta elasticidad y vibran con una o más frecuencias naturales. Las frecuencias naturales son aquellas en las que se necesita un mínimo de energía para producir vibraciones forzadas, y son también aquellas que requieren de la menor cantidad de energía para prolongar la vibración.

### 3.15 RESONANCIA

En forma literal resonancia quiere decir “volver a sonar”, y es que cuando la frecuencia de las vibraciones forzadas en un objeto coincide con la frecuencia natural del mismo hay un incremento significativo de la amplitud, a este fenómeno se le llama resonancia. Pero para que un objeto resuene necesita que una fuerza impulsora lo regrese a su posición inicial, y que la energía sea suficiente para mantenerlo vibrando.

En la resonancia, algo más importante que la fuerza con la que se impulsen las vibraciones, es la sincronización con la que se haga; pues hasta con pequeños impulsos, si se realizan con el ritmo de la frecuencia del movimiento oscilatorio, se producen grandes amplitudes. Pero si la sincronización de los impulsos se pierde entonces no habrá resonancia.

Un ejemplo sencillo de resonancia se da en un columpio. El columpio tiene una frecuencia natural determinada por su longitud, si se empuja al columpio periódicamente con su frecuencia, se podrá aumentar la amplitud del movimiento; pero si el columpio es empujado con una frecuencia muy distinta a la suya, el columpio casi no se moverá.

La resonancia no se restringe al movimiento ondulatorio, se presenta siempre que se aplican impulsos sucesivos a un objeto en vibración de acuerdo con su frecuencia natural. Un ejemplo de ello ocurrió en 1831 cuando una tropa de caballería cruzaba un puente cerca de Manchester, Inglaterra; por accidente hicieron que se derrumbara el puente al marchar al ritmo de la frecuencia natural del puente. Desde entonces se acostumbra a ordenar que las tropas rompan filas cuando cruzan los puentes, para evitar la resonancia. Más de un siglo después, la resonancia generada por el viento causó otro gran desastre en el puente de Tacoma Narrows, Washington, EEUU.

### 3.16 INTERFERENCIA ACÚSTICA

Las ondas sonoras, como cualquier otra onda, pueden mostrar interferencia. Está se presenta tanto en ondas transversales como longitudinales, en ambos casos, cuando las cresta de una onda se traslapan con las crestas de otra, se producen un incremento de amplitud. Pero bien, cuando la cresta de una onda se encima con el valle de otra, se produce una disminución en la amplitud. En el caso del sonido, la cresta de una onda corresponde a una compresión; y el valle a un enrarecimiento.

### 3.17 INTENSIDAD DEL SONIDO

La intensidad de una onda tridimensional, se define como la rapidez media con la que la onda transporta energía por unidad de área, a través de una superficie perpendicular a la dirección de propagación. Es decir, la intensidad  $[I]$  es la potencia media por unidad de área; y por lo general, se mide en watts por metro cuadrado  $[W/m^2]$ .

La intensidad del sonido depende de la amplitud de las variaciones de la presión en la onda sonora. Al igual que en todas las ondas, la intensidad es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda e inversamente proporcional a la distancia.

El oído humano responde a intensidades que abarcan el amplio intervalo que va desde  $10^{-12} W/m^2$  (umbral de audición) hasta más de  $1W/m^2$  (umbral del dolor). Por ser tan grande este intervalo, las intensidades se escalan en factores de 10, y a la intensidad de  $10^{-12} W/m^2$  (que apenas es perceptible y que se considera la intensidad de referencia) se le asigna 0 bel. Un sonido 10 veces más intenso que éste tiene 1 bel de intensidad ( $10^{-11} W/m^2$ ) o 10 decibeles. A la unidad bel, se le dio ese nombre en honor de Alexander Graham Bell.

Un sonido de 10 decibeles es 10 veces más intenso que uno de 0 decibels, que es el umbral de audición. De acuerdo con esto, 20 decibeles es 100 veces, o  $10^2$  veces la intensidad del umbral de audición; 30 decibeles es  $10^3$  veces el umbral de audición y 40 decibeles es  $10^4$  veces el umbral. Entonces 60 decibeles representan un intensidad sonora de un millón ( $10^6$ ) de veces mayor que 0 decibels; por lo tanto 80 decibeles representan  $10^2$  veces la intensidad de 60 decibeles.

Cuando el nivel llega a 85 decibeles hay riesgo de sufrir daños fisiológicos en la audición. Los daños provocados por sonidos fuertes pueden ser temporales o permanentes, según se dañen o se destruyan los órganos de Corti, que son los receptores del oído interno. Un sólo pulso de sonido podría generar en esos órganos vibraciones suficientemente intensas como para romperlos. Un ruido menos intenso, pero fuerte, podría interferir con los procesos celulares en esos órganos y dañarlos. Por desgracia las células de esos órganos no se regeneran. La intensidad de un sonido es un atributo totalmente objetivo y físico de una onda sonora.

Tabla 3.1 Fuentes Frecuentes de sonido y sus intensidades

Fuente de sonido	Intensidad ( $W/m^2$ )	Nivel de sonido (dB)
Avión a reacción a 30m de distancia	$10^2$	140
Sirena de ataque aéreo, cercana	1	120
Música en reproductor de discos, amplificada	$10^{-2}$	115
Remachado	$10^{-3}$	100
Tráfico intenso	$10^{-5}$	70
Conversación en casa	$10^{-6}$	60
Radio con bajo volumen en casa	$10^{-8}$	40
Susurro	$10^{-10}$	20
Murmullo de las hojas	$10^{-11}$	10
Umbral de audición	$10^{-12}$	0

---

---

## CAPÍTULO IV: FUNDAMENTOS DE REOLOGÍA

---

---

La reología es toda una ciencia, y a pesar de que dentro de nuestros objetivos no está contemplado profundizar en ella. El desarrollo del proyecto nos obliga a revisar los fundamentos teóricos más relevantes, con el propósito de comprender tanto lo que le ocurre a nuestro material al final de la experimentación, así como para tratar de entender el porqué de los resultados obtenidos de los ensayos reométricos. Algunos temas podrán parecer desconocidos, pero como Ingenieros Químicos contamos con las herramientas suficientes para entender lo que se nos describe.

## 4.1 REOLOGÍA

### 4.1.1 DEFINICIÓN DE REOLOGÍA

La reología originalmente fue definida por Eugene Bingham (1930), como el estudio de la deformación y flujo de la materia. Más recientemente, la reología se ha definido como el estudio de aquellas propiedades de los materiales que rigen la relación esfuerzo-deformación (Jonh F. Dealy, 1982).

La reología se ocupa preferentemente de la deformación de los cuerpos, pero con frecuencia también trata la fricción entre sólidos, el flujo de líquidos, la reducción de partículas, o incluso la molienda de granos y frutos. Pero para el estudio de la reología los conceptos clave son el “esfuerzo” y la “deformación”.

### 4.1.2 HISTORIA DE LA REOLOGÍA

La reología tiene sus inicios varios siglos atrás, cuando en 1678 Robert Hook publica “True Theory of elasticity”, donde establece la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado a un muelle. A partir de esto gran parte de los sólidos se han clasificado como sólidos de Hooke. Años más tarde en 1687, por su parte, Isaac Newton presta atención a los líquidos en su escrito “Principia”, donde aparece el término de “viscosidad” como sinónimo de “fricción interna”, siendo la viscosidad una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación causada. Clasificando a aquellos fluidos que se comporten de acuerdo a esta ley como fluidos newtonianos.

Casi dos siglos después, en 1835 Wilhem Weber llevó a cabo experimento con hilos de lana, sobre los cuales aplicaba esfuerzos longitudinales, observando que para determinados esfuerzos sí se cumplía la ley de Hooke, cuando la deformación causada volvía a su origen al retirar la fuerza aplicada; pero a partir de un cierto valor de fuerza aplicada el hilo de lana se extendía para no volver a recuperar la longitud original.

En 1867 James Clerk Maxwell estableció un modelo matemático para justificar el comportamiento de sólidos como los hilos de lana empleados por Weber. En dicho modelo Maxwell propone que las propiedades de una sustancia son una combinación de una componente elástica y otra viscosa. De aquí surge la noción de viscoelasticidad, término que describe un comportamiento comprendido entre los extremos clásicos de una respuesta elástica de Hooke y un comportamiento viscoso de Newton.

En 1926 comenzaron una serie de encuentros en el College Easton, Pa. (EEUU) entre físicos, químicos e ingenieros interesados en los problemas de los coloides. Dichos encuentros desembocaron en la creación de la “American Society of Rheology” en 1929.

#### 4.1.3 OBJETIVOS DE LA REOLOGÍA

- Observar el comportamiento de materiales sometidos a deformaciones.
- Encontrar ecuaciones constitutivas o modelos matemáticos que permitan obtener las funciones materiales o propiedades que caracterizan el material para poder predecir su comportamiento.
- Entender el comportamiento macroscópico del fluido bajo condiciones de proceso.
- Estudiar de manera indirecta la microestructura del fluido y evaluar el efecto de diversos factores sobre dicha microestructura.

#### 4.1.4 ESFUERZO

Podríamos definir al “esfuerzo” como la fuerza actuante capaz de modificar la cantidad de movimiento o forma de los materiales. Pero con esta definición de esfuerzo se tendrían muchas limitantes, pues sólo permitirá comparar materiales del mismo tamaño.

En la práctica los materiales con los que se trabaja son de muy distintas y variadas formas, y tamaños. Para nuestros intereses, lo más conveniente es comparar estos materiales los unos con los otros. Así que, si comparáramos dos materiales de distinto tamaño, de antemano, sabremos que el efecto causado por la aplicación de una determinada fuerza a dichos materiales será distinto para cada material. Por lo tanto, se concluirá que la deformación en los materiales a una determinada fuerza actuante, será distinto. Y los datos obtenidos no proporcionarán ningún tipo de información que refleje las propiedades del material.

Sin embargo, si la fuerza aplicada es dividida por el área de la sección de muestra, se obtendrá una forma más adecuada para describir las propiedades de los materiales. Esta magnitud se conoce como “ESFUERZO” y se suele representar por la letra griega “ $\tau$ ” (tau), con dos subíndices “ $\tau_{xy}$ ”; en donde  $x$ , es la dirección normal a la superficie sobre la cual actúa la fuerza en dirección  $y$ .

De esta forma, sobre cada una de las caras de un elemento cubico genérico pueden actuar una serie de fuerzas por unidad de área, denominados tensiones o esfuerzos; mientras que las tangenciales a dichas superficies son denominadas tensiones o esfuerzos cortantes, las normales son tensiones o esfuerzos normales.

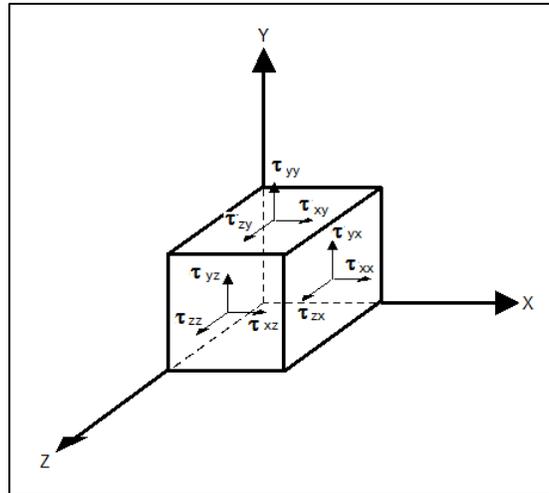


Figura 4.1. Notación de las tensiones que realiza un elemento de fluido sobre los elementos contiguos.

En la Figura 4.1, se representa un elemento de forma cubica con sus arista coincidentes con los ejes de un sistema cartesiano rectangular, así como las tres componentes de cada una de las tensiones que ejerce sobre los elementos contiguos en tres superficies límite del elemento.

Esfuerzos		
Normales	Cortantes (o de Cizalla)	
$\tau_{xx}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$
$\tau_{yy}$	$\sigma_{yx}$	$\sigma_{yz}$
$\tau_{zz}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zy}$

### 4.1.5 DEFORMACIÓN

Describir la deformación experimentada por un material no es tan sencillo como lo es para el esfuerzo, debido a que, en las ecuaciones empleadas es necesario hacer referencia a los estados del elemento del material. Es decir, para poder especificar el estado de deformación de un material se deberá indicar el estado de referencia con respecto al cual se mide la deformación.

Esto representa un problema para el caso de los materiales que fluyen, debido a que este estado único de referencia no existe, pero en el caso de materiales que no fluyen, como los polímeros fundidos existe un estado sin deformar, el cual corresponde al momento en el que no se aplica esfuerzo alguno.

Para un experimento controlado, en el que una deformación homogénea es impuesta sobre una muestra inicialmente en reposo, esta condición inicial ofrece un estado de referencia con respecto al cual la deformación puede ser medida. Así pues, la expresión del estado de deformación de un determinado elemento sometido a cualquier tipo de deformación puede ser obtenida mediante expresiones como:

$$\varepsilon = \frac{\delta x(t) - \delta x(t_0)}{\delta x(t_0)} \quad \dots(4.1)$$

Deformación extensional

$$\varepsilon = \frac{\delta x(t)}{\delta x(t_0)} \quad \dots(4.2)$$

Deformación en cizalla simple

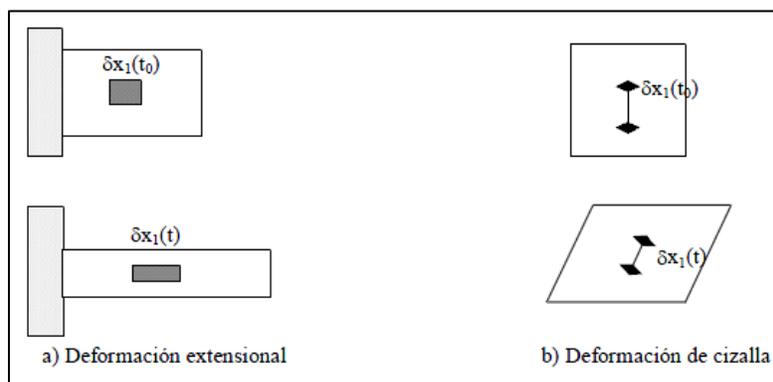


Figura 4.2. Deformación Extensional y deformación en Cizalla Simple.

Se puede demostrar que para deformaciones infinitesimales, la deformación experimentada por un determinado elemento de flujo puede ser expresada con ayuda del conocido tensor de deformaciones infinitesimales, a partir del tensor gradiente de desplazamiento  $\nabla u$ :

$$\gamma = \nabla u + (\nabla u)^T \quad \dots(4.3)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} (du = v dt) \quad \dots(4.4)$$

Mientras que la velocidad de deformación puede expresarse con ayuda del tensor velocidad de deformación:

$$\dot{\gamma} = \nabla v + (\nabla v)^T \quad \dots(4.5)$$

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad \dots(4.6)$$

## 4.2 VISCOSIDAD

Newton crea el concepto de viscosidad, cuando en su obra “Philosophiae Naturalis Principia Mathematica” afirmó que la resistencia ejercida, y que surge a partir de una falta en el deslizamiento de un fluido, si el resto de factores se mantienen, es proporcional a la velocidad a la que las partes del fluido son separadas entre sí. De este modo, se establece la proporcionalidad existente entre el esfuerzo y el gradiente de velocidades en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad un factor que describe “la capacidad de deslizamiento de un fluido” (más tarde esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad). La hipótesis propuesta por Newton se suele representar con un esquema como el de la Figura 4.3 en el que se muestra dos superficies A, separadas por una distancia Y, estando una de ellas sometida a una fuerza “F” que le provoca una velocidad “V”. Al mismo tiempo, se suele describir matemáticamente los principios establecidos por Newton a partir de una expresión matemática como la ecuación 4.7:

$$\sigma = \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad \dots(4.7)$$

Donde:

$\sigma$ , es el esfuerzo por unidad de área o esfuerzo de cizalla ( $F/A$ ).

$dy/dt$ , es el gradiente de velocidades, también llamado velocidad de deformación o velocidad de cizalla ( $dV/dX$ ).

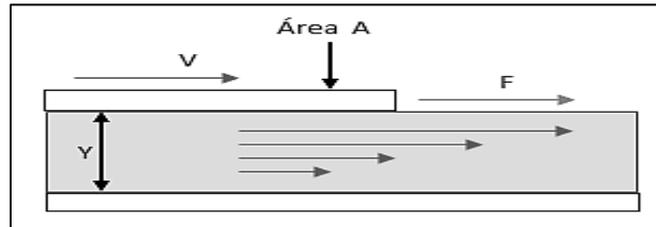


Figura 4.3. Experimento hipotético basado en las afirmaciones de Newton

La viscosidad de un fluido Newtoniano se suele representar con la letra griega “ $\mu$ ” (Mu), pero para fluidos no Newtonianos la viscosidad aparente se suele representar entonces con la letra griega “ $\eta$ ” (Eta).

Se define entonces al fluido newtoniano como aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dada, es único para cualquier velocidad de cizalla, siendo independiente del tiempo de aplicación de la cizalla.

Las desviaciones posibles de este comportamiento se pueden agrupar:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla.
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

Tabla 4.1. Valores de viscosidad para diversos materiales.

Material (Líquido)	Viscosidad Aproximada (Pa·s)
Vidrio fundido (500°C)	$10^{12}$
Bitumen	$10^8$
Polímeros fundidos	$10^3$
Jarabes	$10^2$
Miel líquida	$10^1$
Glicerol	$10^{-1}$
Aceite de Oliva	$10^{-2}$
Agua	$10^{-3}$
Aire	$10^{-5}$

Para líquidos Newtonianos, la viscosidad también se denomina coeficiente de viscosidad. Este coeficiente, en determinados fluidos deja de ser constante para convertirse en una función de la velocidad de deformación del fluido, apareciendo el término de viscosidad aparente o a veces viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla.

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque de todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico.

#### 4.2.1 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

Una gran cantidad de materiales, la mayoría de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada, la diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano es la longitud de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (agua, metanol, etanol, etc.) presentan un comportamiento Newtoniano en comparación con aquellos que posean moléculas de mayor tamaño (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos, etc.).

Tabla 4.2. Intervalos aproximados de velocidades de cizalla en diversos procesos.

Proceso	Margen de velocidades de Deformación ( $s^{-1}$ )
Sedimentación	$10^{-6} - 10^{-4}$
Moldeo por compresión	1 – 10
Molido	$10 - 10^2$
Calandrado	$10 - 10^2$
Flujo a través de tubos	$1 - 10^3$
Extrusión	$10^2 - 10^3$
Inyección	$>10^3$

En la Tabla 4.2, se muestra el rango de velocidades de deformación utilizados en diversos procesos industriales y situaciones cotidianas. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo. En vista del amplio rango de velocidades de deformación, es muy importante tener en cuenta la variación que puede sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton (fluido no Newtoniano) con la velocidad de deformación.

En la Figura 4.4 se representa el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad para algunos de estos comportamientos que se alejan de la ley de Newton, este tipo de curvas se denominan normalmente curvas de flujo y se usan corrientemente para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.

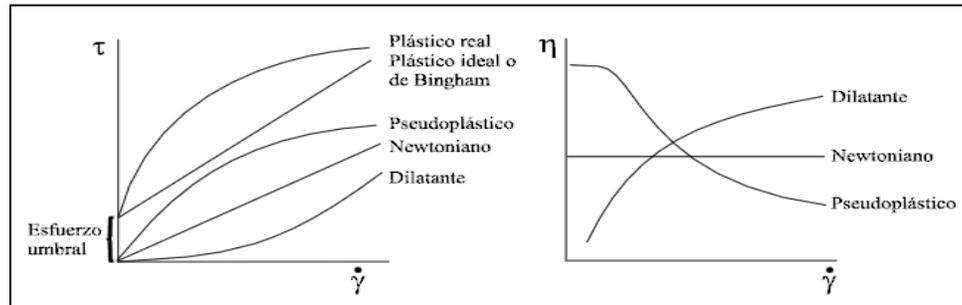


Figura 4.4. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento.

#### 4.2.1.1 COMPORTAMIENTO DILATANTE (SHEAR THICKENING)

Este tipo de comportamiento lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.

#### 4.2.1.2 COMPORTAMIENTO PLÁSTICO

Este tipo de comportamiento lo muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, es decir almacenan cierta cantidad de energía cuando son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral (esfuerzo de rendimiento), mientras que con un esfuerzo superior al valor umbral, este material se deforma continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función, lineal o no, de la velocidad de deformación. Los materiales que siguen este comportamiento son la pasta dentífrica, mayonesa, mermelada, clara de huevo y nata.

#### 4.2.1.3 COMPORTAMIENTO PSEUDOPLÁSTICO (SHEAR THINNING)

Este tipo de comportamiento lo presentan materiales que disminuyen su viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla de deformación. Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor grado y es el comportamiento más común. Este tipo de comportamiento lo presentan sustancias que se encuentran en emulsiones y suspensiones.

Quizá por ser el comportamiento más común y al encontrarse en gran cantidad de sustancias de aplicación industrial ha sido ampliamente estudiado. Disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento, siendo la pseudoplasticidad más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar de acuerdo a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas. En ausencia de cizalla, un polímero fundido se encontraría en un estado aleatorio de “equilibrio” (Figura 4.5), debido a que la movilidad en las cadenas del polímero, proporcionada por la temperatura, produce la simultánea desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas poliméricas, siendo el resultado neto nulo. La presencia de dichas interacciones y los posibles enmarañamientos entre las cadenas poliméricas (como podrían ser los mostrados en la Figura 4.6) son los responsables de la viscosidad del fluido ( $\eta_0$ ).

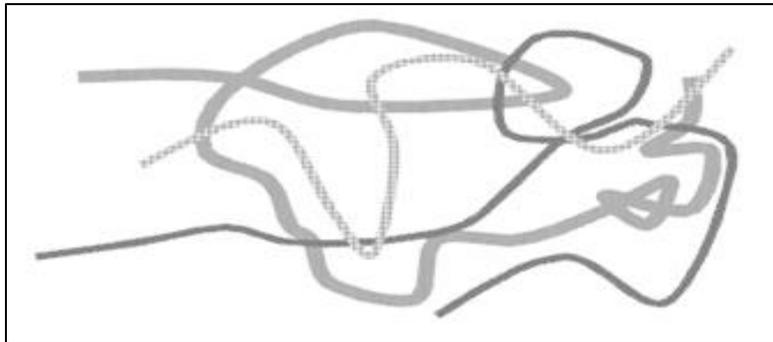


Figura 4.5. Representación esquemática de un polímero fundido en ausencia de cizallas.

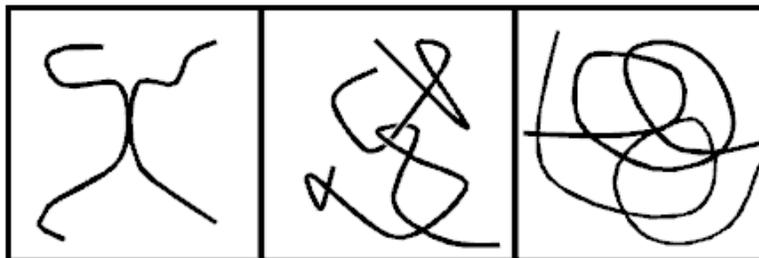


Figura 4.6. Representación esquemática de los posibles enmarañamientos o enlazamientos entre cadenas poliméricas.

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el fluido produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas por otra parte, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido. Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo

de cizalla, se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente; por otra parte, se puede producir también un desenmarañamiento y una alineación de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas (Figura 4.7), siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido (pseudoplasticidad).

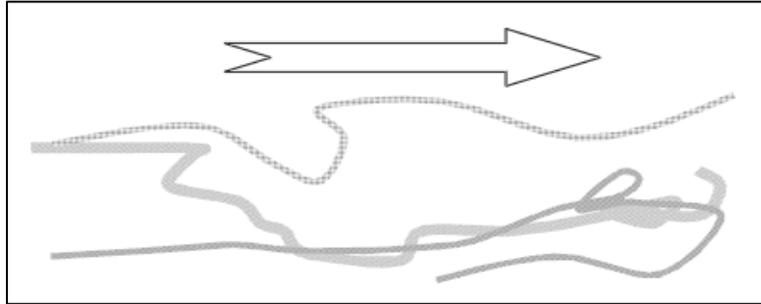


Figura 4.7. Representación esquemática de un polímero fundido en presencia de una cizalla elevada.

En general, como se muestra en la Figura 4.8, la viscosidad suele mostrar una zona newtoniana a bajas cizallas (con viscosidad  $\eta_0$ ), hasta una velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}_c$ ) a partir de la cual se observa un descenso paulatino, marcado por la pendiente  $(1-n)$  de la representación en escala doble logarítmica de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (índice de pseudoplasticidad).

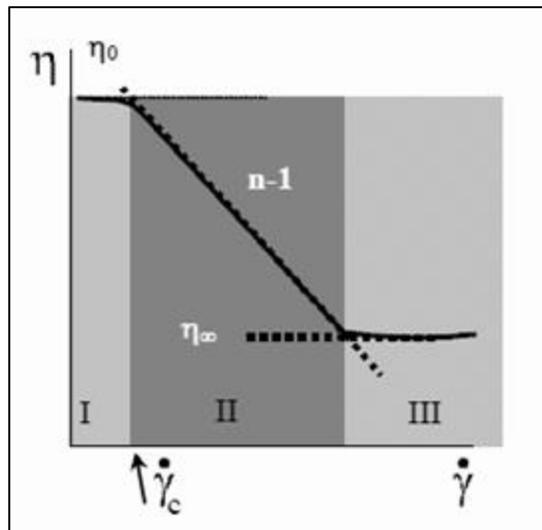


Figura 4.8. Representación esquemática del comportamiento pseudoplástico de un polímero fundido.

Cada uno de los parámetros que determinan la forma de la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla depende en gran medida de la distribución de pesos moleculares y las ramificaciones del polímero estudiado.

La dependencia de la viscosidad a bajas cizallas con el peso molecular del polímero ha sido ampliamente estudiada, habiéndose observado que sigue la ecuación:

$$\eta_0 = KM_w^a \quad \dots(4.8)$$

Donde el valor de  $a$  oscila entre 1 y 3.5 dependiendo del peso molecular del polímero, tal y como se observa en la Figura 4.9, al aumentar la pendiente de la curva de viscosidad frente a peso molecular, cuando se sobrepasa un cierto peso molecular.

Como se observa en dicha Figura, la transición entre un valor y otro se produce a partir de un peso molecular crítico ( $M_c$ ), que depende de cada polímero y que está asociado con las condiciones mínimas de tamaño molecular para que se produzcan enmarañamientos entre las cadenas poliméricas.

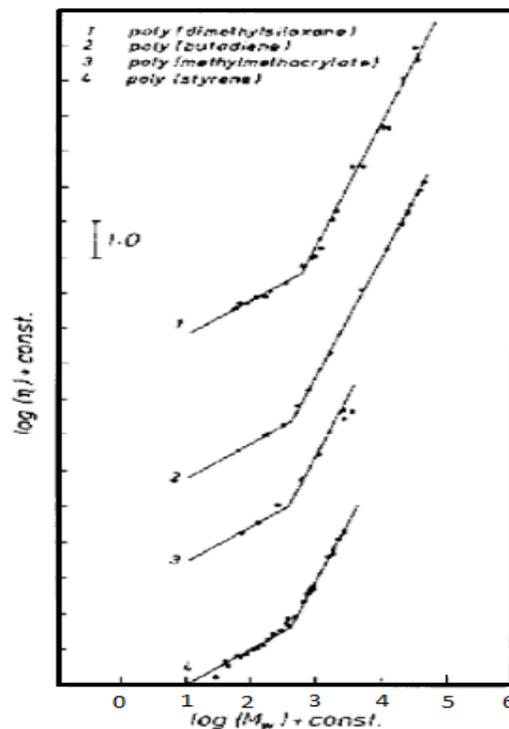


Figura 4.9. Efecto del peso molecular del polímero en la viscosidad a bajas cizallas para distintos polímeros.  
(Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E.; Walters F. R. S., K; An introduction to rheology, Ed. Elsevier 1989)

Por otra parte, comparando polímeros con distinto peso molecular (Figura 4.10) se puede observar que al aumentar el peso molecular,  $\dot{\gamma}_c$  disminuye, al hacer más marcada la zona Newtoniana, al mismo tiempo que se reduce el índice de pseudoplasticidad  $n$ .

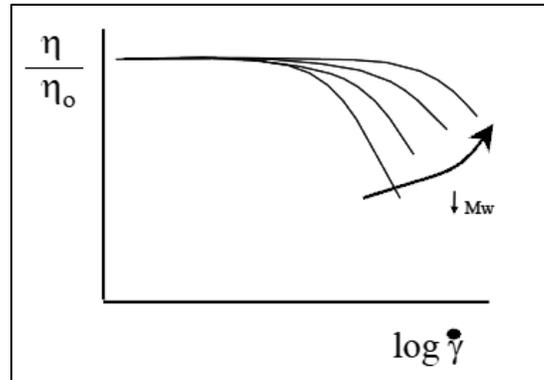


Figura 4.10. Relación  $\eta/\eta_0$  en función del esfuerzo de cizalla para poliestirenos con el peso molecular indicado en cada y con una estrecha distribución de pesos moleculares.

Respecto a la anchura de la distribución de pesos moleculares (polidispersidad), ésta también influye notablemente sobre las propiedades de flujo de un determinado polímero. En la Figura 4.11 se muestra el comportamiento de dos poliestirenos de similar peso molecular, pero con distribuciones de pesos moleculares de diferente amplitud. Como se puede observar, en dicha Figura el efecto más notable es el del polímero más heterogéneo que presenta un desplazamiento de la zona newtoniana hacia menores cizallas, haciendo que apenas sea visible para el polímero con mayor anchura en la distribución de pesos moleculares en el intervalo de velocidades de cizalla estudiadas. Por otra parte la heterogeneidad en la distribución de pesos moleculares de ambos poliestirenos parece no afectar sobre el índice de pseudoplasticidad o la viscosidad a bajas cizallas.

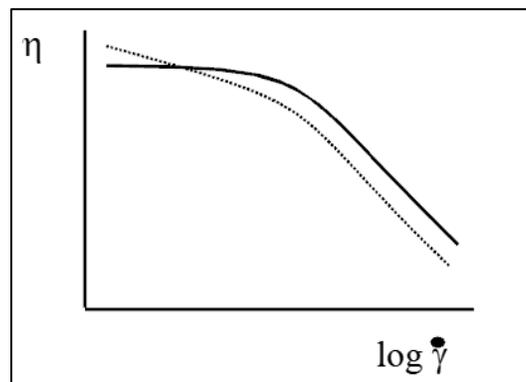


Figura 4.11. Comportamiento de la viscosidad par un PS de estrecha distribución de pesos moleculares (—) y para un PS de ancha distribución de pesos moleculares (\*\*\*).

Otro factor de gran importancia es la influencia del tamaño de las ramificaciones de las distintas cadenas poliméricas en la viscosidad a bajas cizallas (Macoscko, C. W.; Rheology Principles, measurements and applications; Ed. Wiley VCH; 1994). La presencia de ramificaciones largas hace que la viscosidad a bajas cizallas sea menor que en aquellos casos en que aquellas sean más cortas. A modo de ejemplo, en la Figura 4.12 se muestra el comportamiento que deberían ofrecer 3 polietilenos de peso molecular promedio similar, de los cuales el C es un PE de baja densidad (ramificado con cadenas relativamente largas), mientras que los A y B son PE de alta densidad (con menor grado de ramificación).

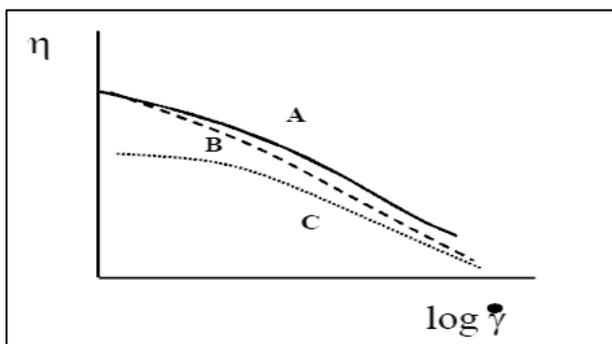


Figura 4.12. Comportamiento de la viscosidad para tres polietilenos con distinta longitud en las ramificaciones.

#### 4.2.2 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO DE APLICACIÓN DE LA CIZALLA

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidad de cizalla no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido "tixotrópico", mientras que si aumenta es un fluido reopéctico. Por lo tanto, el comportamiento de un fluido de este tipo depende en gran medida de la historia de corte y distintas curvas pueden obtenerse para una misma muestra, dependiendo del procedimiento experimental. Algunos ejemplos de este tipo de fluidos tixotrópicos son pastas de almidón, gelatinas, mayonesas, pinturas, adhesivos, etc. Sin embargo, la reopexia es un fenómeno más difícil de encontrar. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra.

El efecto de la tixotropía en una muestra puede ser observado en la Figura 4.13, donde se muestra una reducción en la viscosidad tras la aplicación previa de una cizalla; de esta forma se observa un ciclo de histéresis denominado como ciclo de tixotropía.

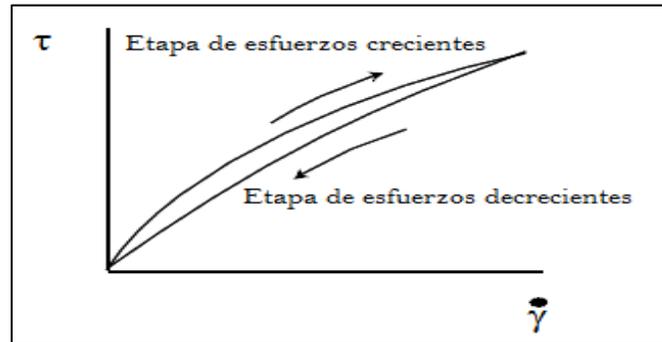


Figura 4.13. Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico.

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad o la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo pueden superponerse durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos.

Experimentalmente existen tres métodos que son empleados para caracterizar el efecto del tiempo (normalmente tixotropía) sobre una muestra:

- a) Una vez que la muestra es introducida en el accesorio de medida y se le permite que alcance el equilibrio térmico y mecánico el viscosímetro es encendido y la velocidad rotacional incrementada en distintas etapas, empezando desde la velocidad más baja. El esfuerzo de cizalla es almacenado frente al tiempo. Para cada velocidad el esfuerzo de cizalla alcanza un máximo y entonces disminuye paulatinamente hacia un valor de equilibrio (Ver Figura 4.14). El valor del esfuerzo que se obtendrá extrapolando a tiempo cero y las viscosidades de las muestras con y sin cizalla pueden emplearse para caracterizar la tixotropía de la muestra. Por otra parte la forma de la curva obtenida es característica de la tixotropía de la muestra.

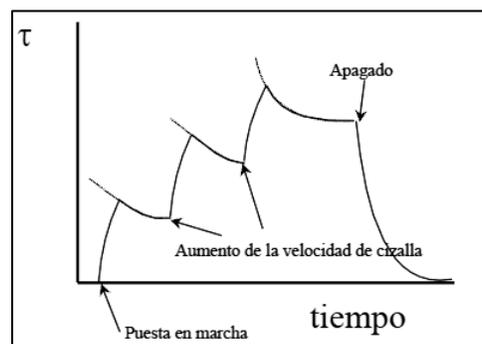


Figura 4.14. Disminución del esfuerzo de cizalla con la aplicación continua de sucesivas velocidades de cizalla.

- b) Otro método consisten en aplicar una velocidad de cizalla alta a la muestra ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ ) hasta que la viscosidad cae hasta un determinado valor. A continuación la cizalla es reducida hasta un valor bajo ( $1 \text{ s}^{-1}$ ), dejando a la muestra que recupere su estructura y viscosidad (Figura 4.16). Los datos obtenidos pueden ser analizados de distintas formas:
- Como el tiempo que es necesario para alcanzar una cierta fracción de la viscosidad inicial, como por ejemplo del 50 %.
  - Suponer un ciclo de histéresis y medir el área encerrada entre las dos curvas. Una variación de este método consiste en estimar la viscosidad de la sustancia una vez que haya alcanzado el equilibrio mecánico y térmico; a continuación la muestra es cizallada a altas velocidades ( $>2000 \text{ s}^{-1}$ ) durante 30-60 s. Los datos son representados de acuerdo con la ley de Casson (Figura 4.15) siendo el ángulo formado por ambas rectas una medida de la tixotropía de la muestra.

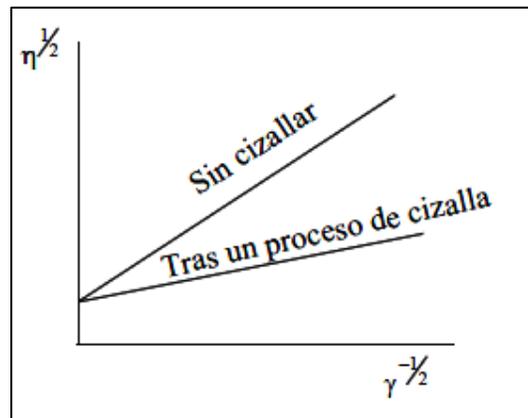


Figura 4.15. Aplicación de la ley de Casson para la determinación de la tixotropía.

### 4.2.3 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA

Aparte de depender de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la misma, la viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. La mayoría de los materiales disminuyen su viscosidad con la temperatura; la dependencia es exponencial y puede haber variaciones de hasta un 10 % por cada  $^{\circ}\text{C}$  modificado. Por ejemplo, la sensibilidad del agua a la temperatura es de 3 % por grado centígrado a temperatura ambiente, así que para tener un precisión del 1 % requiere que la temperatura sea regulada en  $0.3^{\circ}\text{C}$ . Para líquidos más viscosos esta dependencia es mayor, y han de tomarse mayores precauciones en el control

de la temperatura. Respecto a los polímeros, la dependencia con la temperatura es lógicamente una función de la estructura y del tipo del polímero estudiado. En la Figura 4.16, se observa la dependencia de la viscosidad a bajas cizallas con la temperatura de algunos polímeros, calculadas a partir de parámetros encontrados en la literatura (Tañer, R.I.; Engineering Rheology, Ed. Clarendon press, 1985). Por ejemplo, el estudio de dicho factor es de gran importancia y tiene cierto interés práctico durante el procesado de cualquier polímero; por ejemplo, si durante el moldeo de cierto polímero se observa que el polímero no llena completamente el molde y deja huecos, para polímeros que presentan una alta dependencia con la temperatura (PMMA), un ligero aumento de la temperatura podría solucionar el problema, a diferencia de otros, como lo es el caso del HIPS, que podría necesitar un aumento en la presión de alimentación.

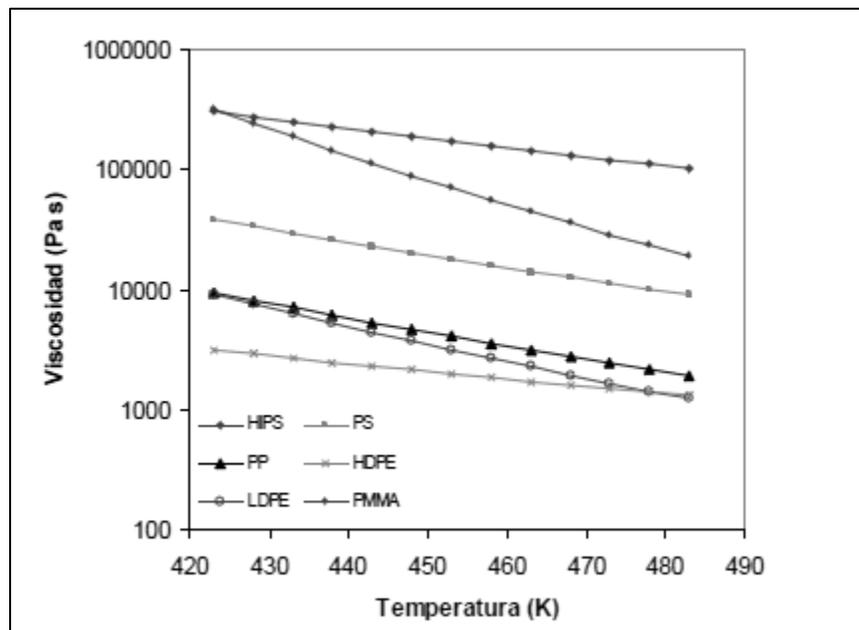


Figura 4.16. Dependencia de la viscosidad a bajas cizallas de distintos polímeros con la temperatura.

Como se ha dicho anteriormente, la dependencia de la viscosidad con la temperatura es exponencial, siendo la expresión más común la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{B/T} \dots(4.9)$$

Donde:

T= a la temperatura absoluta

A y B = a las constantes del polímero o material estudiado.

La ecuación de Arrhenius también se puede encontrar bajo la siguiente forma:

$$\log \left( \eta / \eta_0 \right) = E_A \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \dots(4.10)$$

Ecuación que puede ser aplicada siempre y cuando se conozca la viscosidad de la sustancia a otra temperatura.

La ecuación de Arrhenius es adecuada para polímeros fundidos y muchas disoluciones cuando se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea. Para polímeros que se encuentran cerca de su temperatura de transición vítrea y para disoluciones concentradas se suele emplear la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\log \left( \eta / \eta_s \right) = \log a_t = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \dots(4.11)$$

Donde:

$\eta_s$  = es la viscosidad a una temperatura de referencia ( $T_s$ ).

$T_s$  = normalmente se toma la temperatura de transición vítrea como la temperatura de referencia.

$C_1 = 14.44$  K y  $C_2 = 51.6$  K.

Sin embargo a menudo se toma como temperatura de referencia:  $T_g + 43$ K, así como otros valores de  $C_1$  y  $C_2$ :

$$\log \left( \eta / \eta_s \right) = \frac{-8.86(T - T_s)}{58.6 + (T - T_g)} \dots(4.12)$$

#### 4.2.4 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA PRESIÓN

La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión. El agua por debajo de 30°C es la única excepción, en la que disminuye en un primer momento, a continuación del cual el comportamiento es normal. Para presiones que difieren poco de la atmosférica, del orden de un bar, los cambios son bastantes pequeños. Por esta razón en los usos de la mayoría de los fluidos este factor apenas se toma en consideración; pero hay

casos, como en la industria de lubricantes, donde las medidas de viscosidad han de tomarse a elevadas presiones. Las presiones soportadas por lubricantes en engranajes son del orden de 1 GPa, mientras que en las perforadoras que operan a profundidad han de soportar presiones de aproximadamente 20 MPa.

En el caso de los polímeros, la viscosidad del fundido se ve también afectada por la presión. La compresión de un fundido reduce el volumen libre y por tanto aumenta la viscosidad. Por ejemplo, la viscosidad de un polietileno de baja densidad aumenta del orden de 10 veces cuando se pasa de 34 a 170 MPa.

De forma general se puede expresar la viscosidad como una función de la presión y la temperatura.

$$\eta(P, T) = f(T)e^{\Gamma P} \dots(4.13)$$

Donde:  $\Gamma$  (gamma), tiene valores típicos entre  $2 \cdot 10^{-8}$  y  $6 \cdot 10^{-1}$ .

### 4.3 VISCOELASTICIDAD

#### 4.3.1 ¿QUÉ ES LA VISCOELASTICIDAD?

La teoría de la elasticidad considera las propiedades de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado (Figura 4.17a). Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación (Figura 4.17b), pero independiente de la deformación misma.

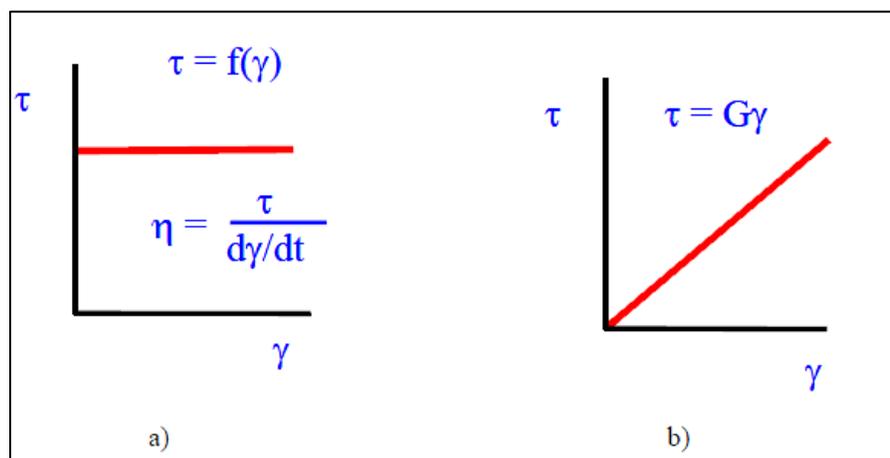


Figura 4.17. Representación de las leyes de a) Newton y b) Hooke

Estas dos categorías son idealizadas, debido a que el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en infinitesimales deformaciones y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton (comportamiento viscoso) para velocidades de deformación bajas.

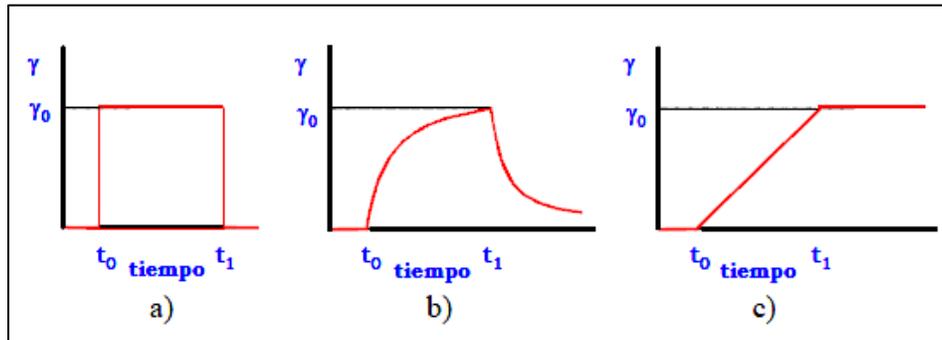


Figura 4.18. Comportamiento a) elástico, b) viscoso y c) viscoelástico

De esta forma, si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma hasta que la fuerza sea interrumpida, entonces la deformación vuelve a su valor inicial (Figura 4.18a). Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso (Figura 4.18b) éste se deforma, pero cuando la fuerza sea interrumpida, este no recuperará nada de lo que se deforme. La viscoelasticidad o comportamiento viscoelástico, es un comportamiento intermedio (Figura 4.18c), en el cual, cuando se interrumpe la fuerza que se ha aplicado sobre un cuerpo este sólo recuperará parte de la deformación aplicada.

Parte de la deformación se recupera de manera inmediata, y otra parte más se recupera con el transcurso del tiempo, más sin embargo, habrá conjuntos que sufran una deformación permanente. Por lo tanto, podemos decir que la viscoelasticidad muestra una dependencia con el tiempo.

Un parámetro utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento elástico/viscoso/viscoelástico es el número de Deborah, y este número se define como:

$$De = \frac{\tau}{t} \dots(4.14)$$

Donde:  $\tau$ , es un tiempo de relajación característico de dicha sustancia; el tiempo de relajación es infinito para un sólido de Hooke y cero para un fluido de Newton.

$t$ , es un tiempo característico del proceso de deformación al que se ve sometido una determinada sustancia.

De hecho el tiempo de relajación es del orden de  $10^{-6}$  s. para polímeros fundidos y  $10^{-12}$  s. para el agua.

De acuerdo con el valor del número de Débora todas las sustancias pueden ser clasificadas:

- <1: Comportamiento viscoso
- >1: Comportamiento elástico
- $\approx$ 1: Comportamiento Viscoelástico

#### 4.3.2 TIEMPO DE RELAJACIÓN

Según el concepto del número de Débora todas las sustancias pueden fluir, sólo hay que esperar el tiempo necesario; de esta forma, un material puede comportarse como un sólido de Hooke si se tiene un tiempo de relajación muy grande o si es sometido a un proceso de deformación en un tiempo muy bajo.

Teniendo en cuenta que a los polímeros durante su procesado la deformación es impuesta hasta que adoptan la forma deseada, en tiempos del orden de varios segundos o minutos, esto da lugar a números de Débora cercanos al valor de la unidad, lo cual supondría suponer en algunos casos un comportamiento marcadamente viscoelástico.

#### 4.3.3 VISCOELASTICIDAD LINEAL

La viscoelasticidad lineal se basa en el principio de que la respuesta (deformación) a cualquier tiempo es directamente proporcional a su fuerza impulsora (esfuerzo). De esta forma, si la deformación y la velocidad de deformación son infinitesimales y la relación esfuerzo-deformación, son dependientes del tiempo, por lo que a tiempos de relajación cortos habrá un valor constante, mostrando una dependencia lineal de la relajación de la tensión en la deformación. Denominándole a esto viscoelasticidad lineal

La relación entre el esfuerzo de deformación, la deformación y su dependencia con el tiempo vienen dadas por la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado. Para un sistema sometido a una cizalla simple, asumiendo que se cumple el principio de aditividad de

cambios secuenciales de deformación (principio de Maxwell-Boltzman), la ecuación constitutiva se puede escribir:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad \dots(4.15)$$

O bien:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad \dots(4.16)$$

Donde:

$t$ , es el tiempo actual.

$t'$ , es un instante anterior cualquiera del procesos.

$G(t)$ , se define como el módulo de relajación.

$J(t)$ , se define como la complianza.

Una forma alternativa de escribir la ecuación 4.15 es con ayuda de la función de memoria  $M(t-t')$ :

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \gamma(t, t') dt' \quad \dots(4.17)$$

Como se puede apreciar cada uno de los integrandos de las expresiones anteriores consta de dos términos: uno característico del material, y otro característico del proceso de deformación. Hay que hacer notar que tanto  $M(s)$  como  $G(s)$ ; donde  $s = t - t'$ , son funciones que tienden a cero cuando "s" tiende a infinito.

#### 4.3.3.1 MODELOS O ANALOGÍAS MECÁNICAS

Ya que el comportamiento reológico de materiales viscoelásticos es difícil de visualizar, a menudo se suelen emplear modelos mecánicos para su representación. En esos modelos se suele representar el comportamiento de un fluido de Newton como un pistón trabajando en un cilindro, mientras que un comportamiento elástico, como el de un sólido de Hooke, se suele representar como un muelle. El pistón (Figura 4.19a) representa la disipación de energía almacenada en el cuerpo. Con el pistón el esfuerzo aplicado es independiente de la deformación aplicada, al contrario de lo que ocurre con el muelle, en el cual el módulo  $G$  o  $E$  es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación.

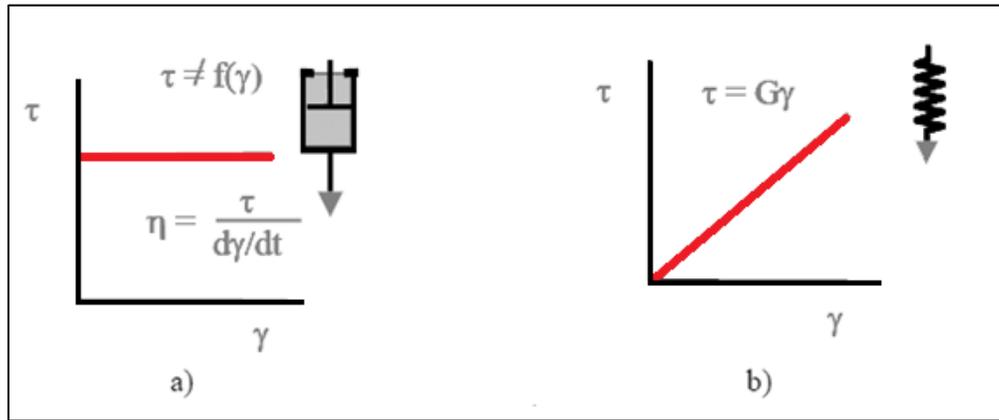


Figura 4.19. Representación del comportamiento a) Viscoso como un pistón y b) Elástico como un muelle.

De esta forma el comportamiento de muchos cuerpos viscoelásticos podrían ser representados adecuadamente mediante una combinación de dichos muelles y pistones, consiguiendo buenos ajustes de datos experimentales.

Aunque en la bibliografía se puede encontrar un gran número de posibilidades de combinaciones entre pistones muelles que cada autor considera adecuada, prácticamente todos ellos se basan en los modelos de Maxwell y Kelvin. El modelo de Maxwell representa el comportamiento de las sustancias viscoelásticas como una combinación en serie de un muelle y un pistón. Sin embargo, el elemento de Kelvin utiliza ambos elementos en paralelo.

Estos modelos son muy sencillos y en muy pocos casos correlacionan adecuadamente los resultados experimentales; mejores resultados se pueden obtener con el modelo de Burgers, el cual consta de un elemento de Maxwell y otro de kelvin en serie.

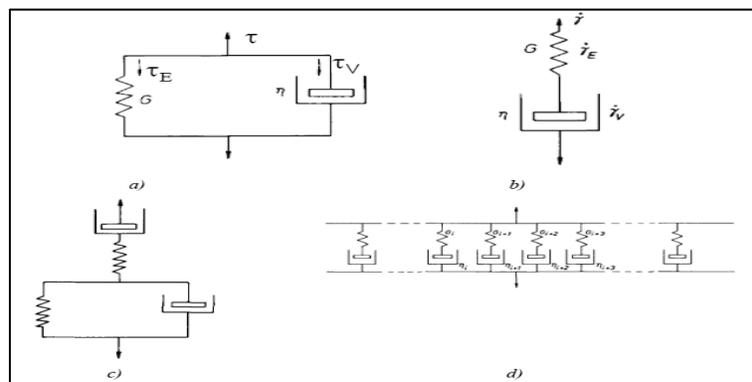


Figura. 4.20. Representación del comportamiento viscoelástico de un material mediante los modelos de a) Kelvin b) Maxwell, c) Burgers y de Maxwell generalizado. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E.; Walters F. R. S., K.; An introduction to rheology, Ed. Elsevier 1989)

Por otra parte, para conseguir mejores ajustes de los datos experimentales se suelen utilizar los modelos denominados generalizados, que se obtienen superponiendo el suficiente número de elementos de Maxwell o Kelvin. Lógicamente la calidad de los ajustes mejora, a costa de introducir modelos con un mayor número de parámetros.

#### 4.3.4 ENSAYOS BASADOS EN LA VISCOELASTICIDAD LINEAL

Los experimentos comúnmente más empleados, basados en la viscoelasticidad lineal para la caracterización de materiales son los siguientes:

- Relajación de Esfuerzos.
- Ensayo de Fluencia.
- Recuperación Elástica.
- Experimentos Dinámicos u Oscilatorios.

##### 4.3.4.1 RELAJACIÓN DE ESFUERZOS

La relajación de esfuerzos, consiste en la aplicación de una velocidad de deformación en cizalla simple a la muestra (Figura 4.21), mantener una determinada deformación en cizalla simple y estudiar la variación del esfuerzo de cizalla necesario en función del tiempo.

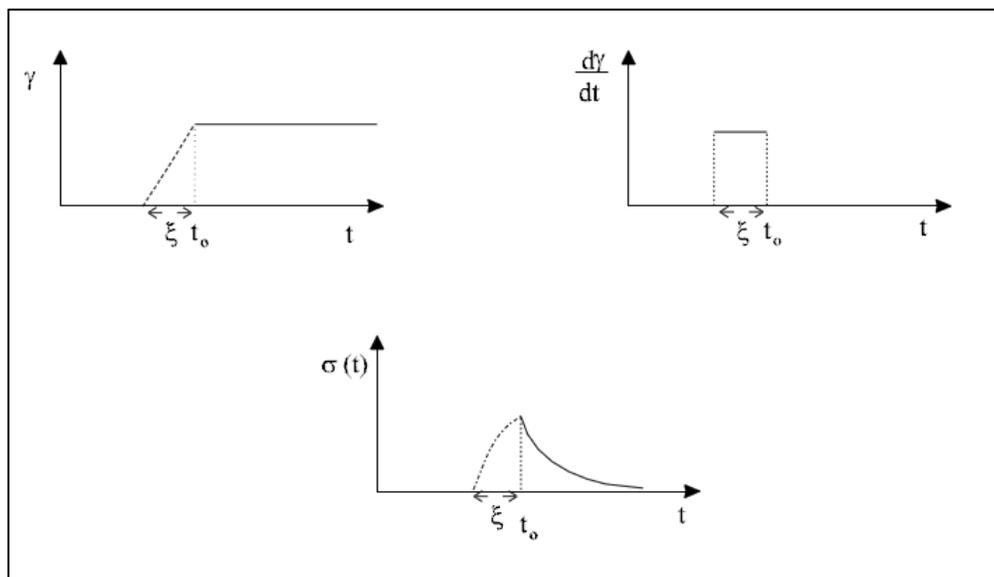


Figura 4.21. Experimentos de relajación de esfuerzos.

Teniendo en cuenta la Figura 4.21, la ecuación 4.15 se transforma en:

$$\sigma(t) = \int_{t_0-\xi}^{t_0} G(t-t') \frac{\gamma}{\xi} dt' \quad \dots(4.18)$$

Por el teorema del valor medio, podemos transformar esta ecuación, en:

$$\sigma(t) = \frac{\gamma}{\xi} G(t - t_0 + \varepsilon\xi) \quad 0 \leq \varepsilon \leq 1 \quad \dots(4.19)$$

En  $t_0 = 0$ :

$$\sigma(t) = \gamma G(t + \varepsilon\xi) \quad \dots(4.20)$$

Para los tiempos suficientemente grandes comparados con  $\xi$ , la ecuación anterior se convierte en:

$$\sigma(t) = \gamma G(t) \quad \dots(4.21)$$

La ecuación obtenida es la característica para este tipo de experimentos; para un sólido elástico,  $G(t)$  alcanza una situación de equilibrio dada por el módulo de rigidez en equilibrio  $G_e = \text{constante}$ , mientras que para líquidos newtonianos (o puramente viscosos), el material se relaja muy rápidamente (en el agua por ejemplo  $t_{\text{relajación}} = 10^{-13}$  s).

#### 4.3.4.2 ENSAYO DE FLUENCIA O CREEP

En este caso, se mantiene constante el esfuerzo y se observa la variación de la deformación en función del tiempo (Figura 4.22).

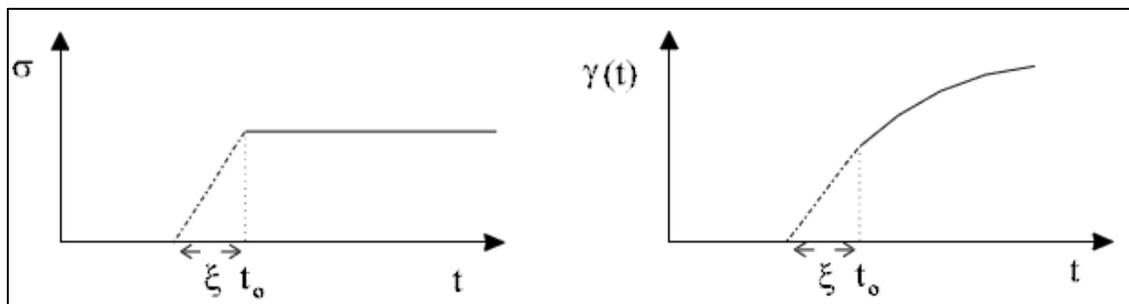


Figura 4.22. Ensayo de Fluencia.

Aplicando la ecuación constitutiva 4.16, teniendo en cuenta la Figura 4.22 y análogamente al caso anterior, se obtiene la función de complianza o resiliencia  $J(t)$ :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad \dots(4.22)$$

Si se trata de un sólido elástico se alcanza rápidamente una situación de equilibrio, en la cual  $J(t)$  deja de variar con el tiempo definiéndose la complianza de equilibrio  $J_e$  que es característica de cada material. Sin embargo. Los líquidos puramente viscosos dan lugar a una función lineal  $J(t) = t/\eta$ ; siendo “ $\eta$ ” la viscosidad.

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio: cuadrático a tiempos pequeños, y lineal a tiempos altos.

#### 4.3.4.3 EXPERIMENTACIÓN DE RECUPERACIÓN ELÁSTICA

Este tipo de experimentos consiste en la aplicación de un esfuerzo constante, estudiando la deformación producida para posteriormente retirar este esfuerzo y observar la recuperación en función del tiempo.

Mientras que en los materiales elásticos la recuperación es total, en los viscosos no hay recuperación y en los viscoelásticos se da una recuperación parcial  $\gamma_r = \sigma_0 J_e^0$ , siendo  $J_e^0$  la complianza de flujo estacionario. Este tipo de experimentos de fluencia y recuperación posterior permiten caracterizar la elasticidad del material en términos de  $J_e^0$  y su viscosidad  $\eta$ . Evidentemente, para un sólido elástico  $\eta$  resulta ser  $\infty$  y  $J_e^0 = J_e$ , mientras que un líquido puramente viscoso presentará una determinada viscosidad  $\eta$ , pero carecerá de elasticidad.

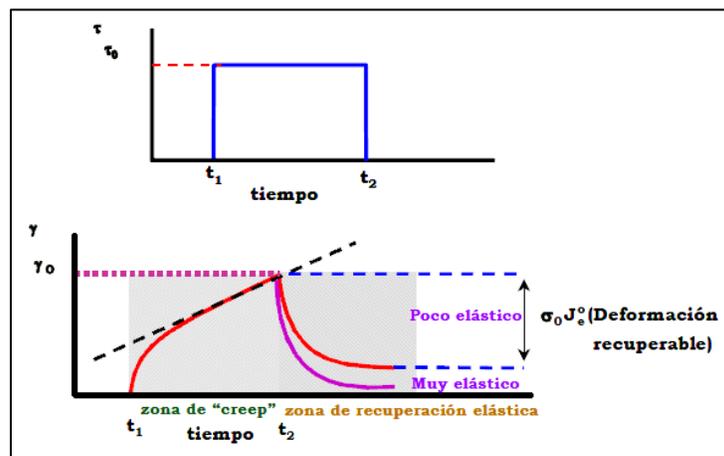


Figura 4.23. Ensayo de Recuperación Elástica.

#### 4.3.4.4 EXPERIMENTOS DINÁMICOS U OSCILATORIOS

En otro experimento importante para la reología se aplica una pequeña deformación, una muestra es deformada sinusoidalmente. Durante algunos ciclos de arranque y, a menudo mucho menos, el esfuerzo también oscilara sinusoidalmente a la misma frecuencia pero en general será desplazada en un ángulo de fase  $\delta$  con respecto a la onda de deformación. Esto se ilustra en la figura 4.26 y matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

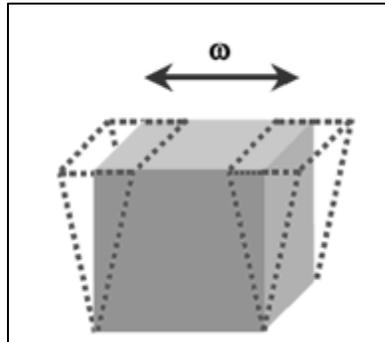


Figura 4.24. Deformación Oscilatoria aplicada a un cuerpo.

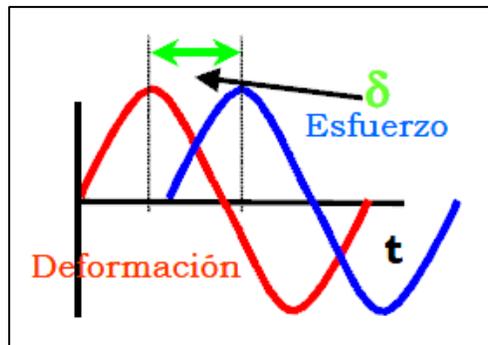


Figura 4.25. Material Viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase  $\delta$ , entre ambos.

$$\text{Deformación} \quad \gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \dots (4.23)$$

$$\text{Esfuerzo} \quad \tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega t + \delta) \quad \dots (4.24)$$

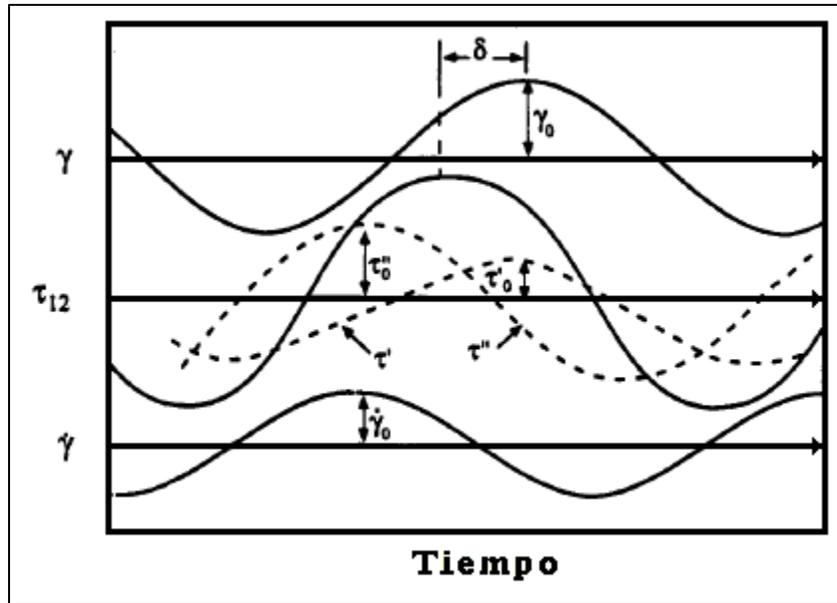


Figura 4.26. La deformación de corte oscilante sinusoidal produce un esfuerzo sinusoidal desplazado una fase en valor  $\delta$ . Para el análisis de la onda de esfuerzo esta se descompone en dos ondas,  $\tau'$  en fase con  $\gamma$  (la deformación) y  $\tau''$  a  $90^\circ$  fuera de la fase. Tome en cuenta que  $\tau''$  está en fase con la velocidad de la onda de deformación  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ .

Tales datos son analizados por la descomposición de la onda de esfuerzo en dos ondas, de la misma frecuencia, una en fase con la onda de deformación ( $\sin \omega t$ ) y la otra  $90^\circ$  fuera de fase con esta onda ( $\cos \omega t$ ). Por lo tanto,

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_0 \cdot \sin \omega t + \tau''_0 \cdot \cos \omega t \quad \dots (4.25)$$

Como puede comprobar usted mismo, la trigonometría muestra que

$$\tan \delta = \frac{\tau''_0}{\tau'_0} \quad \dots (4.26)$$

Esta descomposición sugiere dos módulos dinámicos

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad \dots (4.27)$$

Dentro de fase, o módulo elástico, y

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad \dots (4.28)$$

Fuera de fase, módulo viscoso o de pérdidas.

La ecuación (4.26), también puede escribirse como:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \dots (4.29)$$

La notación de prima y doble prima tiene sus orígenes en los números complejos, recordemos que:

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \dots (4.30)$$

$$\text{Donde } i = \sqrt{-1}$$

Entonces podemos representar a  $\gamma$  (a la deformación) como la parte imaginaria del número complejo  $\gamma_0 e^{i\omega t}$ , e igualmente para  $\tau' = \text{Im}\{\tau_0 e^{i\omega t}\}$  y  $\tau'' = \text{Re}\{\tau_0 e^{i\omega t}\}$ .

Entonces podemos definir  $G^*$  como:

$$\tau_0 = |G^*| \gamma_0 \dots (4.31)$$

Donde  $G^*$  es un número complejo con  $G'$  y  $G''$  como parte real e imaginaria, respectivamente.

$$G^* = G' + iG'' \dots (4.32)$$

O

$$\tau = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t)$$

Sin embargo, no hay nada físico “de imaginario” en  $G''$ , y de hecho, esta es una medida de la energía disipada por ciclo de deformación por unidad de volumen

$$\text{energía disipada} = \int_0^t \tau : D dt = \int_0^{2\pi/\omega} \tau \dot{\gamma} dt = \pi G'' \gamma_0^2 \dots (4.33)$$

Algunas veces la magnitud del módulo complejo es reportada como:

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \dots (4.34)$$

Otra manera de ver el mismo experimento es en términos de la velocidad de deformación sinusoidal. Entonces, una función material es definida, la viscosidad dinámica (Bird, et al., 1987). Esta manera es más confortable para quienes analizan líquidos, ya que podemos convertir fácilmente de una a la otra. Obsérvese que la derivada de la pequeña deformación es la velocidad de deformación, así tenemos:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \dots (4.35)$$

Si descomponemos nuevamente el esfuerzo, la onda  $\tau''$  estaría en fase con la velocidad de deformación como se muestra en la figura 4.26. Si hubiéramos empezado desde el punto de vista de la velocidad de deformación, hubiéramos llamado esta la onda  $\tau'$ , continuando con la idea de los números complejos discutidos anteriormente. De las magnitudes de esfuerzo viscoso y velocidad de deformación. Podemos definir la viscosidad dinámica:

$$\eta' = \frac{\tau_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad \dots (4.36)$$

También podemos definir una parte elástica de la viscosidad dinámica.

$$\eta'' = \frac{\tau_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad \dots (4.37)$$

Donde la magnitud de la viscosidad compleja es,

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left[ \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad \dots (4.37)$$

Las gráficas de  $\eta^*$ ,  $\eta'$  y  $\eta''$  versus  $\omega$  y de  $G^*$ ,  $G'$  y  $G''$  versus  $\omega$ , son mostradas en la Figura 4.27, para un polímero fundido típico.

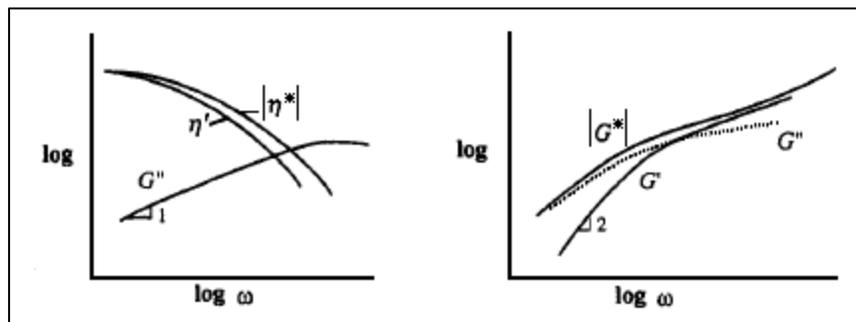


Figura 4.27. Resultados típicos de experimentos sinusoidales en un polímero fundido; graficando  $\eta^*$ ,  $\eta'$ ,  $\eta''$  y  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$ .

Veamos el comportamiento típico de estas funciones materiales. En la Figura 4.28, observamos que  $G'$  versus  $\omega$ , muestra un comportamiento similar a  $G$  versus  $1/t$  de la Figura 4.29. Para el caucho se vuelve una constante a bajas frecuencias (a tiempos grandes), y para líquidos poliméricos concentrados este módulo muestra una meseta  $G_e$  y disminuye con  $\omega^{-2}$  en el límite de bajas frecuencias. Los módulos de pérdidas son mucho menores que  $G'$  para el caucho reticulado, y a veces pueden mostrar un máximo local. Este máximo es más pronunciado en líquidos poliméricos, especialmente para distribuciones de peso molecular pequeñas. Las mismas características se presentan en suspensiones diluidas de partículas en forma de varilla, pero no para soluciones de polímeros en forma de espiral al azar diluidas.

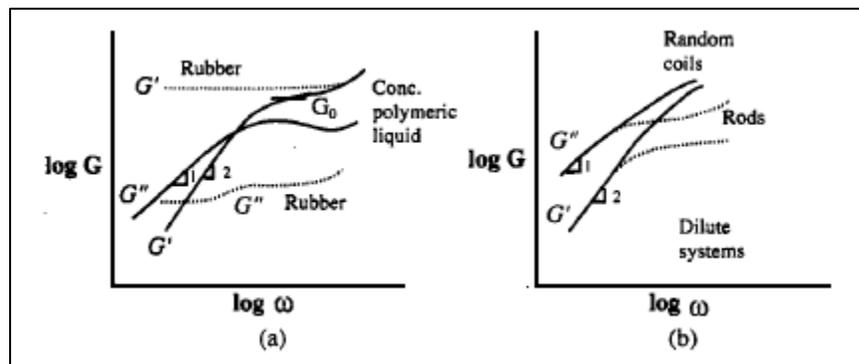


Figura 4.28. Comportamiento típico del módulo dinámico, (a) para el caucho y un polímero líquido concentrado y (b) suspensión diluida de espirales al azar y partículas en forma de varilla.

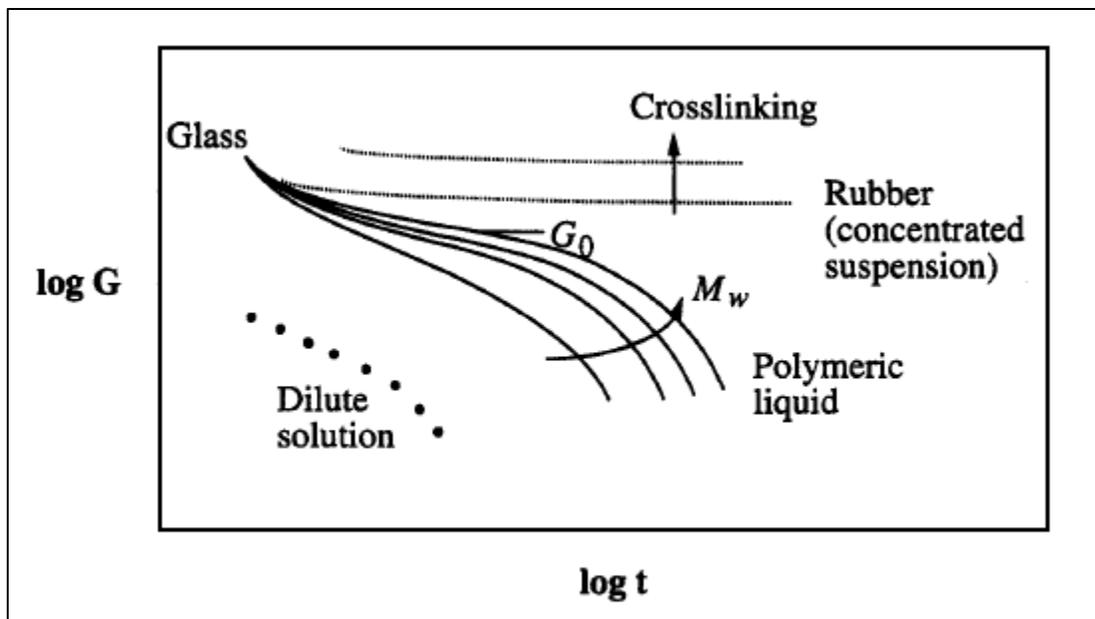


Figura 4.29. Datos típicos del módulo de relajación para varios diferentes materiales

Así como el comportamiento de flujo debe ser una función de  $G(t)$  en la región lineal, también debe responder sinusoidalmente. Si aplicamos el modelo general de viscoelasticidad lineal (4.38)

$$\tau = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N G_k e^{-(t-t')/\lambda_k} \dot{\gamma}(t') dt' \quad \dots (4.38)$$

Podemos deducir

$$G'(\omega) = \sum_k G_k \frac{\omega^2 \lambda_k^2}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad \dots (4.39)$$

$$G''(\omega) = \sum_k G_k \frac{\omega \lambda_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad \dots (4.40)$$

#### 4.3.4.4.1 BARRIDOS DE TEMPERATURA O TIEMPO

Son ensayos que se realizan a frecuencia de oscilación constante, y son aplicados normalmente al estudio de miscibilidad de polímeros, procesos de gelificación, curado, cristalización.

De forma genérica, cabe esperar una evolución como la que se muestra en la Figura 4.30, en la que se distingue a bajas temperaturas una zona en las que el módulo elástico alcanza una meseta o “plateau”, que se caracteriza por poseer módulos relativamente elevados. Un aumento de la temperatura provoca una disminución de ambos módulos, hasta alcanzar una segunda meseta en el módulo elástico, conocida como región gomosa o cauchosa. Un posterior aumento de la temperatura provoca el desmoronamiento de la estructura del material y que se alcance la zona conocida como terminal o de flujo.

Lógicamente la forma de la evolución de ambos módulos, y que se presenten en mayor o menor medida dichas regiones, depende en del material empleado y de sus características, como se observa para distintos tipos de muestra en la Figuras 4.31 y 4.32.

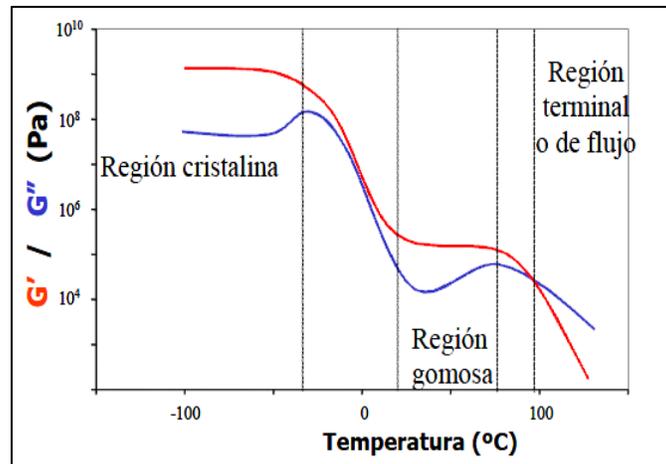


Figura 4.30. Comportamiento típico del módulo elástico de un polímero frente a la temperatura.

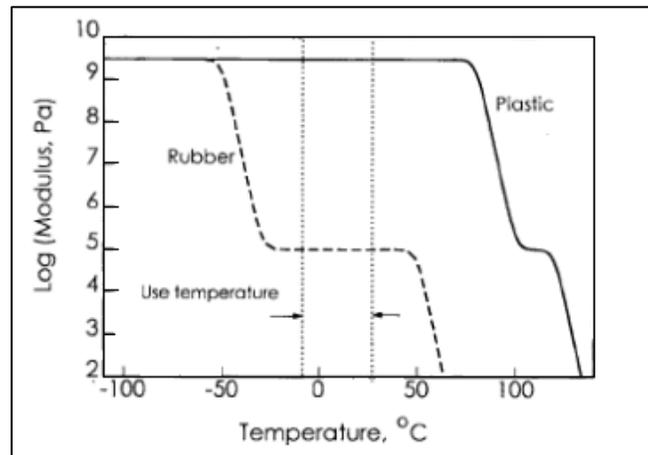


Figura 4.31. Comportamiento típico del módulo elástico de un caucho y de un plástico frente a la temperatura. (Fuente: Shaw, M.T.; MacKintosh, W.J.; Introduction to Polymer Viscoelasticity, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

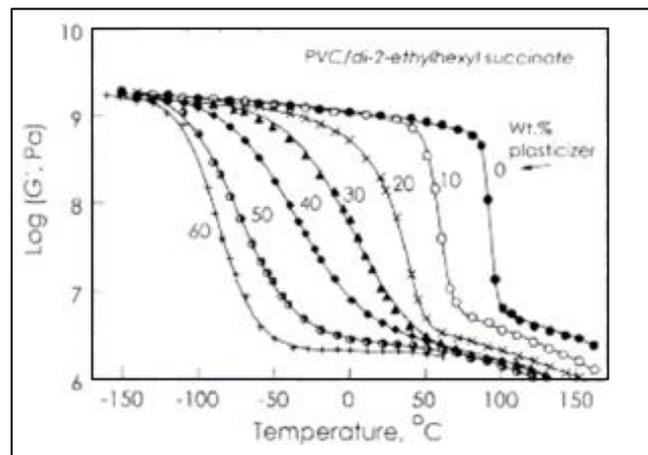


Figura 4.32. Evolución del módulo elástico de muestras de PVC con distinto contenido de plastificante. (Fuente: Shaw, M.T.; MacKintosh, W.J.; Introduction to Polymer Viscoelasticity, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

En sistemas susceptibles de polimerizar o sufrir reacciones, como resinas epoxi, la evolución de los módulos con la temperatura puede ser algo más compleja, puesto que las propiedades reológicas, además de cambiar con la temperatura, pueden cambiar notablemente con el avance de la reacción (Figura 4.33). Incluso barridos de tiempo, manteniendo temperatura y frecuencia de la oscilación, dan lugar a cambios drásticos en las propiedades reológicas en este tipo de sistemas siendo posible la determinación de cinéticas de curado o reticulación (Figura 4.34). Por lo general, el punto de curado se obtiene como el tiempo o la temperatura de corte de distintos barridos de temperatura o tiempos obtenidos a distintas frecuencias, tal y como se muestra en la Figura 4.35.

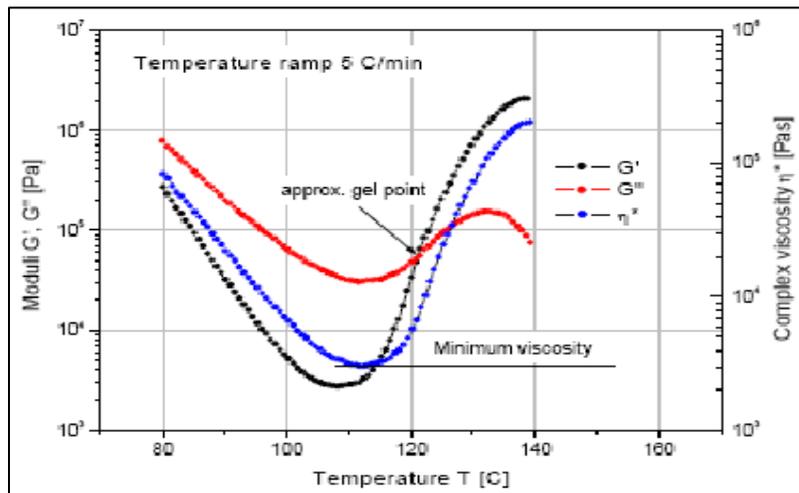


Figura 4.33. Variación de las propiedades reológicas con la temperatura para una resina curable. (Fuente: TA Instruments; Boletín informativo: "Understanding rheology of thermosets", 2004).

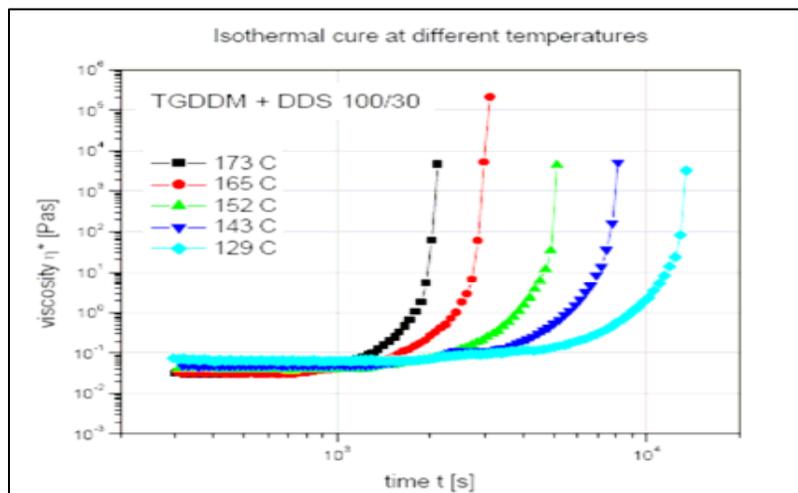


Figura 4.34. Evolución de la viscosidad compleja de una resina curable con el tiempo a varias temperaturas. (Fuente: TA Instruments; Boletín informativo: "Understanding rheology of thermosets", 2004).

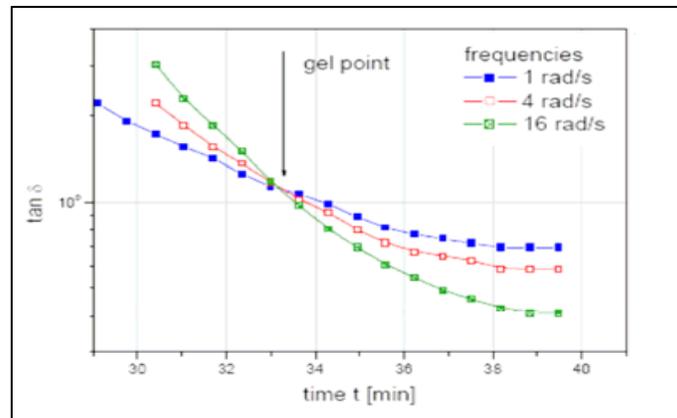


Figura 4.35. Determinación del punto de curado a partir de barridos de tiempo a distintas frecuencias de oscilación. (Fuente: TA Instruments; Boletín informativo: "Understanding rheology of thermosets", 2004).

Las gráficas del módulo viscoso o de la tangente de pérdidas (Figura 4.36) frente a las temperatura pueden mostrar picos correspondientes a la absorción de energía durante las transiciones tanto primarias (transición vítrea), como las secundarias (asociadas a la movilidad de cadenas de tamaño mucho menor que las primarias). La presencia de dichos máximos pueden ser también empleados para estudiar la miscibilidad de polímeros, ya que dos polímeros que por separado muestran unas determinadas transiciones, aparecerán a las mismas temperaturas si son miscibles; sin embargo, si son parcialmente miscibles dichas transiciones aparecerán a temperaturas distintas, y si son totalmente miscibles aparecerá una única transición correspondiente a la mezcla (Figura 4.36).

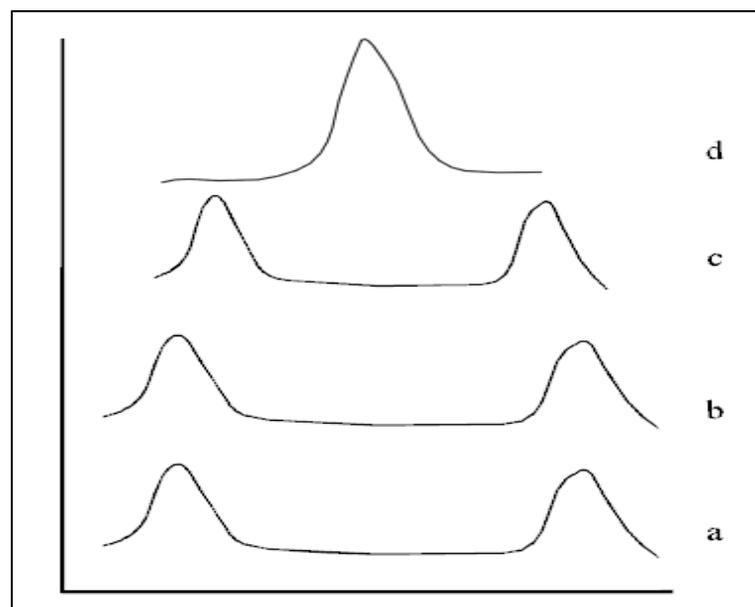


Figura 4.36. Mecanismo generalizado para el estudio de la miscibilidad de dos polímeros a) Por separado, b) Inmiscibles, c) Parcialmente Miscibles y d) Totalmente Miscibles.

Sin embargo, la temperatura a la cual aparecen los máximos en la tangente de pérdidas, asociados a transiciones en el polímero puede modificarse de acuerdo a la frecuencia de la oscilación empleada, de forma que el aumentar la frecuencia de la oscilación, el máximo aparece a mayores temperaturas (Figura 4.37). Este hecho se ha explicado teniendo en cuenta el “principio de equivalencia” entre tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura; según este principio, el comportamiento de un material a tiempos altos equivale al obtenido a altas temperaturas y bajas frecuencias de oscilación. Los datos correspondientes a la posición a la cual aparece el máximo en la tangente de pérdidas pueden ser correlacionados empleando una ecuación del tipo de la de Arrhenius:

$$\omega = B e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots(4.41)$$

Donde:

T, es la temperatura a la cual aparece el máximo en la tangente de pérdidas a la frecuencia  $\omega$ .

B, es un factor preexponencial.

$E_a$ , es una energía de activación, que está directamente relacionada con la estructura del polímero estudiado.

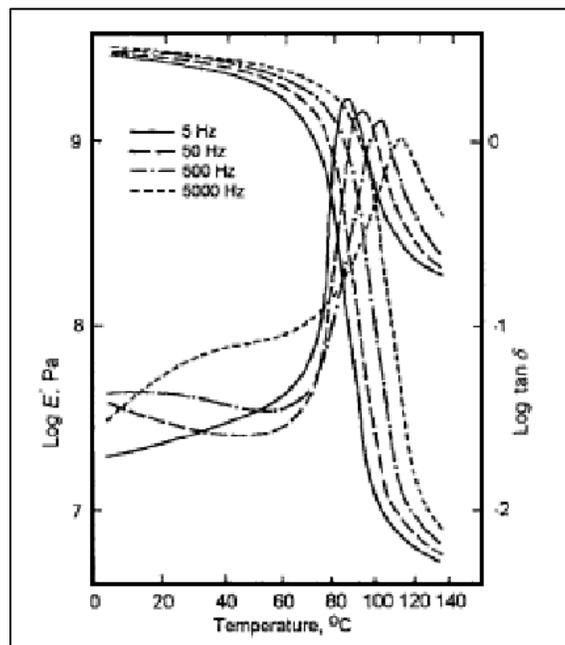


Figura 4.37. Curvas de módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas en función de la temperatura a varias frecuencias para un PVC plastificado. (Fuente: Shaw, M.T.; MacKintosh, W.J.; *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Ed. John Wiley & Sons, 2005).

#### 4.3.4.4.2 BARRIDOS DE FRECUENCIA

Los barridos de frecuencia (temperatura constante) son normalmente empleados para la caracterización de materiales. Teniendo en cuenta el principio de equivalencia entre tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura (\*\*\*) es inmediato suponer que la forma de las curvas obtenidas para cualquier modulo o para la tangente de pérdidas haciendo un barrido de frecuencias o un barrido de temperaturas serán muy semejantes. A modo de ejemplo en la Figura 4.38 se muestra el comportamiento típico de un polímero.

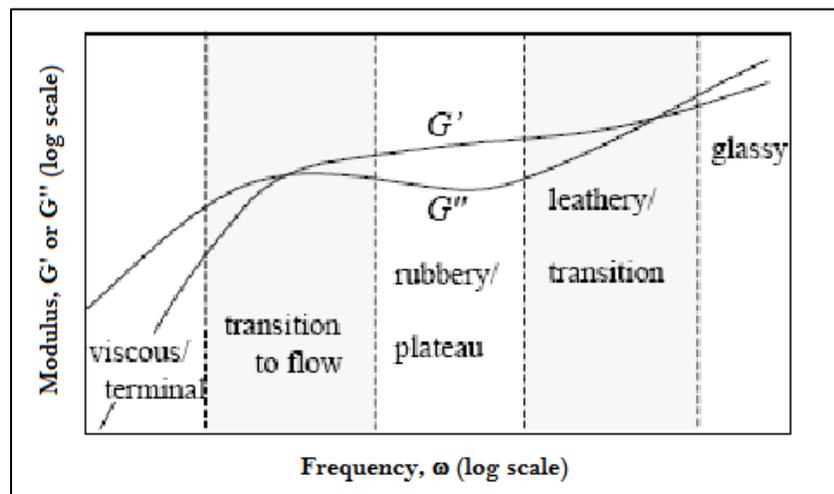


Figura 4.38. Comportamiento típico de un polímero al realizar un barrido de frecuencias.  
(Fuente: Barnes, H.A.; *A Handbook Of Elementary Rheology*; University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000).

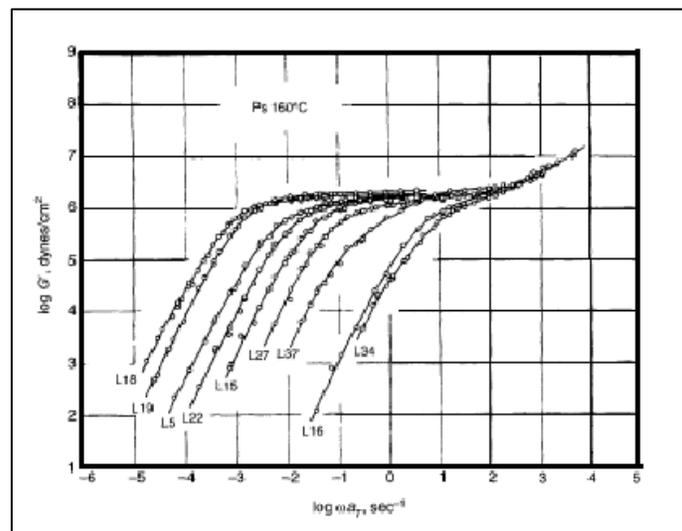


Figura 4.39. Módulo elástico de poliestirenos monodispersos con pesos moleculares comprendidos entre 580.000 y 47.000, de izquierda a derecha. (Fuente: Larson, R. G.; *The structure and rheology of complex fluids*; Oxford University Press, 1999)

Como se observa en la Figura 4.38 a muy altas frecuencias (equivalentes a bajas temperaturas) el módulo elástico es mayor que el viscoso: el polímero se comporta como un típico polímero cristalino. Como consecuencia de una reducción en la frecuencia (equivalente a un aumento en la temperatura) se produce una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y tiene lugar una transición hasta alcanzar un estado de comportamiento “gomoso”, en el que el módulo elástico sigue siendo mayor que el viscoso; la presencia de esta meseta o “plateau” es más patente en polímeros de alto peso molecular, y según algunos autores está relacionada con el enmarañamiento o entrelazamiento entre cadenas poliméricas. Aplicando la teoría de elasticidad del caucho a este tipo de intersecciones físicas se llega a la siguiente ecuación que relaciona el valor de  $G'_p$  con el peso molecular entre puntos de entrelazamiento ( $M_e$ ):

$$G'_p = \frac{\rho RT}{M_e} \quad \dots(4.42)$$

A menos frecuencias (o mayores temperaturas) comienza el flujo del material y el módulo elástico disminuye hacia valores más próximos al viscoso. Entre la región cristalina y la zona gomosa hay una zona de transición en la que se observa una inversión en los valores de los módulos elástico y viscoso al mismo tiempo que se alcanza un máximo en el módulo viscoso, como consecuencia de la aportación de la energía necesaria para producir un aumento en la movilidad de las cadenas del polímero.

Sin embargo la determinación del barrido de frecuencias en un intervalo tan amplio como el mostrado en la Figura 4.38, o los que normalmente se encuentran en la bibliografía puede no ser posible, entre otras cosas por limitaciones instrumentales. De esta forma, teniendo en cuenta el principio de equivalencia tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura, se suelen determinar los barridos de frecuencia a distintas temperaturas, y se intentan superponer todas las curvas obtenidas multiplicando la frecuencia por un factor  $a_t$  y corrigiendo cada uno de los módulos con el factor conveniente hasta que alcancen a una de ellas, que se ha elegido como temperatura de referencia. La curva obtenida finalmente se suele emplear para la caracterización de la sustancia ensayada, y se suele denominar curva maestra.

### 4.3.5 FUNCIONES MATERIALES BASADAS EN LA VISCOELASTICIDAD LINEAL

#### 4.3.5.1 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TEMPERATURA-TIEMPO

El tiempo de relajación es el tiempo que necesita una determinada sustancia para reorganizar sus estructura (los ángulos de enlace, puentes de Hidrogeno, etc.) y alcanzar un nuevo estado de equilibrio, tras haber sido perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo; así por ejemplo, el agua, tiene un tiempo de relajación próximo a  $10^{-13}$  s., mientras que los polímeros, en los que la complejidad de las moléculas en interacciones entre las mismas son mucho más complejas, necesitan tiempos mucho mayores. Así, un aumento en la temperatura reduce los tiempos de relajación, ya que las moléculas poseen una mayor movilidad y necesitan menos tiempo para readaptarse; por tanto, cualquier sustancia podría alcanzar el mismo estado de relajación empleando bajos tiempos a altas temperaturas o altos tiempos a bajas temperaturas. De esto se desprende la equivalencia: “altos tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura”, que supone la consideración del principio de superposición tiempo-temperatura.

El enunciado más básico del principio de superposición establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, de forma que todos los tiempos correspondientes a una distribución obtenida a una temperatura ( $T_1$ ) se relacionan con los tiempos correspondientes a los de otra distribución obtenida a otra temperatura ( $T_0$ ) mediante la ecuación:

$$a_t = \frac{T_0}{T_1} \quad \dots(4.43)$$

Donde:

$a_t$ , es una constante que representa el desfase entre ambas distribuciones (figura 4.40); que será menor que la unidad si  $T_1 < T_0$ .

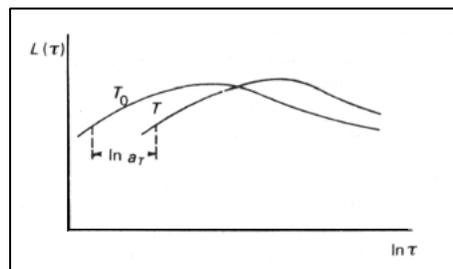


Figura 4.40. Modificación de la posición de la distribución de tiempos de relajación con la temperatura.  
(Fuente: Whorlow, R.W.; Rheological Techniques, Ellis Horwood Ltd, 1980)

La dependencia del parámetro  $a_t$  con la temperatura viene dada por la expresión de Williams, Landel y Ferry:

$$\log a_t = -\frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \dots(4.44)$$

Donde:

$c_1$  y  $c_2$ , son constantes

$T_0$ , es una temperatura elegida como temperatura de referencia.

Para estudiar las consecuencias del principio de superposición en la reología de los polímeros, y más concretamente en los resultados obtenidos durante ensayos oscilatorios hay que recurrir a modelos matemáticos. El modelo, que se suele encontrar en casi todos los textos que estudian de una forma rigurosa la viscoelasticidad de polímeros es el correspondiente a la Teoría de Rouse, y que representa un polímero, unidas entre sí por una serie de muelles (“bead-spinig model”); de esta forma cuando se le suministra energía a un polímero, este puede disiparla (componente viscosa) dando lugar a cambios configuracionales, giro de enlaces, etc., o bien almacenando energía en los enlaces (los muelles que vendrían a ser la componente elástica).

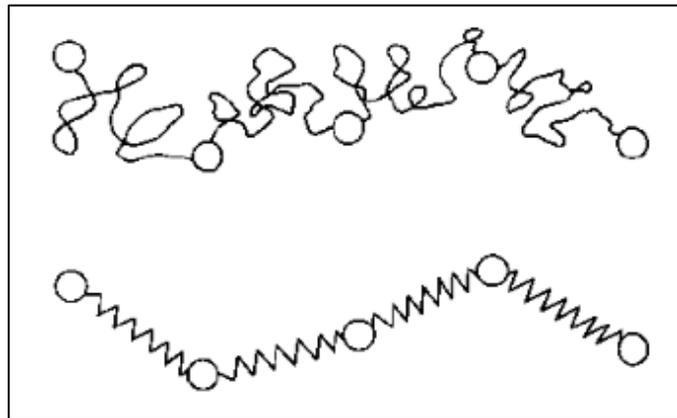


Figura 4.41. Representación esquemática de un polímero mediante el modelo de cuentas y muelles, “bead-spring model”. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K; An introduction to rheology, Ed. Elseiver 1989)

De acuerdo con esta teoría, los módulos elástico y viscoso de un determinado polímero al que se ha sometido a una deformación oscilatoria, de frecuencia  $\omega$ , se pueden calcular mediante las siguientes expresiones:

$$G' = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \dots(4.45)$$

Donde:

$M$ , es el peso molecular del polímero.

$T$ , es la temperatura absoluta.

$\rho$ , es la densidad del polímero.

$N$ , es el número de subunidades (cuenta-muelle-cuenta) consideradas en el polímero.

$\tau_p$ , es el tiempo de relajación.

Ahora independientemente de la Teoría de Rouse, consideramos los módulos elástico y viscoso, calculados a dos temperaturas ( $T_0$  y  $T_1$ ):

$$G'_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0^2 \tau_{p0}^2}{1 + \omega_0^2 \tau_{p0}^2} \quad \dots(4.46)$$

$$G'_1 = \frac{\rho_1 RT_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_1^2 \tau_{p1}^2}{1 + \omega_1^2 \tau_{p1}^2} \quad \dots(4.47)$$

$$G''_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 \tau_{p0}}{1 + \omega_0^2 \tau_{p0}^2} \quad \dots(4.48)$$

$$G''_1 = \frac{\rho_1 RT_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_1 \tau_{p1}}{1 + \omega_1^2 \tau_{p1}^2} \quad \dots(4.49)$$

Teniendo en cuenta el principio de superposición tiempo-temperatura, la relación entre los tiempos de relajación obtenidos a ambas temperaturas es:

$$a_t = \frac{\tau_{p0}}{\tau_{p1}} \Rightarrow \tau_{p0} = a_t \tau_{p1} \quad \dots(4.50)$$

Sustituyendo la ecuación 4.50 en las ecuaciones 4.46 y 4.48, se obtiene:

$$G'_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad \dots(4.51)$$

$$G''_0 = \frac{\rho_0 RT_0}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 a_t \tau_{p1}}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad \dots(4.52)$$

Multiplicando a ambos miembros de cada ecuación por el factor  $\rho_1 T_1$ , se obtiene:

$$G_0' \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = \frac{\rho_1 R T_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad \dots(4.53)$$

$$G_0'' \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = \frac{\rho_1 R T_1}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_0 a_t \tau_{p1}}{1 + \omega_0^2 a_t^2 \tau_{p1}^2} \quad \dots(4.54)$$

Analizando ambas ecuaciones, es posible observar que los segundos miembros de ambas igualdades son los módulos elástico y viscoso a  $T_1$ , si se realiza el siguiente cambio de variable:

$$\omega_1 = a_t \omega_0 \quad \dots(4.55)$$

Con lo que las ecuaciones 4.53 y 4.54 quedan de la manera siguiente:

$$G_0' \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = G_1' \quad \dots(4.56)$$

$$G_0'' \frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} = G_1'' \quad \dots(4.57)$$

Respecto a la viscosidad compleja, ésta se relaciona con los módulos mediante las ecuaciones:

$$\eta_0^* = \frac{\sqrt{((G_0')^2 + (G_0'')^2)}}{\omega_0} \quad \dots(4.58)$$

$$\eta_1^* = \frac{\sqrt{((G_1')^2 + (G_1'')^2)}}{\omega_1} \quad \dots(4.59)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 4.50 y 4.52, la ecuación 4.53 queda como:

$$\begin{aligned} \eta_1^* &= \frac{\sqrt{\left(\left(G_0' \frac{T_1 \rho_1}{T_0 \rho_0}\right)^2 + \left(G_0'' \frac{T_1 \rho_1}{T_0 \rho_0}\right)^2\right)}}{a_t \omega_0} = \frac{T_1 \rho_1}{a_t T_0 \rho_0} \frac{\sqrt{((G_0')^2 + (G_0'')^2)}}{\omega_0} \\ &= \frac{T_1 \rho_1}{a_t T_0 \rho_0} \eta_0^* \quad \dots(4.60) \end{aligned}$$

Ecuación que relaciona la viscosidad compleja medida a dos temperaturas distintas.

En la Figura 4.42, se representa de modo esquemático la aplicación del principio de superposición a tres barridos de frecuencias obtenidas a distintas temperaturas ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

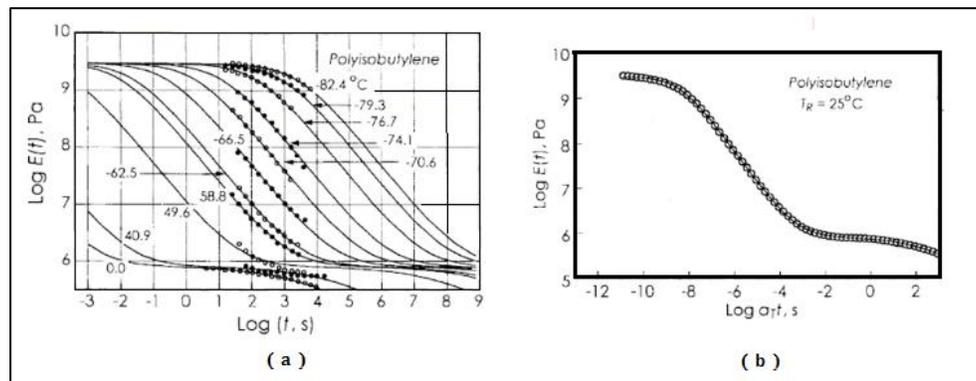


Figura 4.42. Obteniendo de una curva maestra a partir de barridos de frecuencias obtenidas a distintas temperaturas.

Por otra parte, si se escogen dos temperaturas bastante cercanas (en escala absoluta), de forma que se cumple aproximadamente:

$$\frac{\rho_1 T_1}{\rho_0 T_0} \cong 1 \quad \dots(4.61)$$

Las ecuaciones 4.50, 4.51 y 4.56 se reducen a:

$$G'_0 \cong G'_1 \quad \dots(4.62)$$

$$G''_0 = G''_1 \quad \dots(4.63)$$

$$\eta_1^* = \frac{\eta_0^*}{a_t} \quad \dots(4.64)$$

Como se observa en las ecuaciones 4.62, 4.63 y 4.64, independientemente del factor  $a_t$ , aplicando a las frecuencias, para dos temperaturas bastante próximas no es necesario aplicar ninguna corrección a los módulos, pero si a la viscosidad compleja, a la cual hay que dividir por  $a_t$ .

Concluyendo, los valores de los módulos elástico y viscoso, obtenidos a una temperatura  $T_0$ , pueden ser comparados con los valores de dichos módulos obtenidos a otra temperatura  $T_1$ , siempre y cuando, se lleve a cabo un desplazamiento en la escala de las frecuencias correspondientes a  $T_0$ , en un factor de  $a_t$  de acuerdo con la ecuación 4.55 y se corrijan los módulos (si es necesario aplicar las ecuaciones 4.56 y 4.57). así los módulos o la viscosidad compleja en  $T_0$  a una frecuencia  $\omega_0$  pueden ser empleados para calcular los valores que deberían tener a  $T_1$  con una frecuencia  $a_t \omega_0$ ; analizando más profundamente este hecho es posible llegar a la conclusión de una reducción en frecuencia (por ser  $a_t < 1$ , y por tanto  $\omega_1 < \omega_0$ ) puede producir el mismo efecto en el polímero que un aumento en la temperatura, ya que los nuevos módulos calculados corresponden a una temperatura mayor ( $T_1$ ), lo cual establece el principio de superposición tiempo-temperatura-frecuencia.

Independientemente del principio de superposición, los módulos disminuyen paulatinamente con la frecuencia de la oscilación (sin tener en cuenta la presencia de transiciones que puedan ejercer cierta influencia sobre el modulo viscoso) y la viscosidad compleja tiende a aumentar al disminuir la frecuencia de la oscilación; esta evolución nada tiene que ver con el principio de superposición, sino con el hecho de que al aumentar el esfuerzo aplicado, los módulos aumentan, puesto que al fin y al cabo es una relación entre el esfuerzo y la deformación, mientras que la resistencia a ser deformado (viscosidad compleja) tiende a disminuir. Una aplicación errónea del principio de superposición no llevaría a afirmar: "los módulos disminuyen al disminuir la frecuencia de la oscilación porque una reducción de la frecuencia produciría el mismo efecto que un aumento en la temperatura, pero la viscosidad no cumple el principio de superposición, no lo cumple ya que aumenta cuando disminuye la frecuencia de la oscilación, comportamiento contrario al que se observa al aumentar la temperatura". Esta afirmación no es cierta, ya que los módulos disminuyen, no como consecuencia del principio de superposición, sino de la tendencia que tienen a disminuir cuando disminuye el esfuerzo aplicado, tal y como se ha comentado anteriormente.

Si se desea explicar los valores medidos de dos módulos o viscosidades complejas cualesquiera a dos frecuencias distintas deberían tenerse en cuenta las ecuaciones (4.50, 4.51 y 4.54), estudiando la equivalencia entre la temperatura y la frecuencia. Sin embargo, el principio de superposición se puede aplicar de una forma cualitativa a los módulos, siendo capaz de explicar de forma paralela la posición relativa de ambos módulos en una escala de frecuencia o en una escala de temperaturas, prescindiendo en todo momento de los valores numéricos en cada caso.

4.3.5.2 RELACIÓN ENTRE FUNCIONES MATERIALES: LA REGLA DE COX-MERZ

Cuando la velocidad de cizalla y la frecuencia de la oscilación tiende a cero se suele cumplir:

$$\eta^*(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \eta^*(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \cong \eta_0 \quad \dots(4.65)$$

Aunque carece de base teórica, este hecho es extrapolado satisfactoriamente en un gran número de sistemas, en los que se suele cumplir que la viscosidad y la viscosidad compleja son funciones idénticas de la velocidad de cizalla y de la frecuencia de la oscilación:

$$\eta^*(\omega) = \eta \dot{\gamma}_{\dot{\gamma}=\omega} \quad \dots(4.66)$$

De esta forma, es posible a partir de ensayos oscilatorios obtener las curvas de flujo de materiales poliméricos cuando no se dispone de un viscosímetro e incluso en un mayor intervalo de velocidades de cizalla, que difícilmente podrían ser conseguidos con un único tipo de viscosímetro.

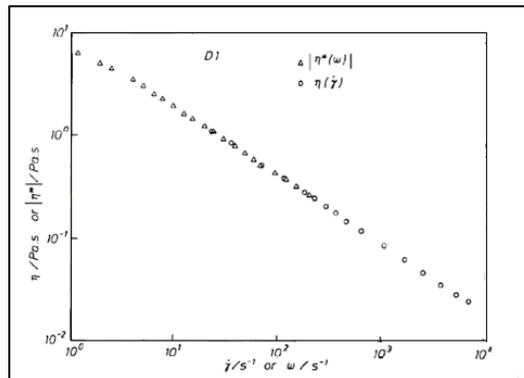


Figura 4.43. Ejemplo de aplicación de la regla de Cox-Merz. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E.; Walters F. R. S., K.; *An Introduction to rheology*, Ed. Elsevier 1989)

4.4 TÉCNICAS REOMÉTRICAS

Para estudiar las propiedades de flujo de un fluido dado debe seleccionarse un viscosímetro adecuado; en el mercado existe una gran diversidad de aparatos que pueden adecuarse a nuestras necesidades, y en casos muy raros es necesario diseñar y construir uno. La mayoría de los viscosímetros que hay en el mercado dan un único valor de viscosidad (trabaja a una única velocidad de cizalla) lo cual es útil si el fluido es newtoniano pero puede dar lugar a sacar conclusiones erróneas si es un fluido no newtoniano. Por

ejemplo en la Figura 4.44 se muestra un caso hipotético de la viscosidad que se podría observar al tomar una única medida; si se midiera la velocidad de cizalla en X se afirmaría que A es más viscoso que B, en Y se diría que A y B son igual de viscosos y en Z se diría que B es más viscoso que Z.

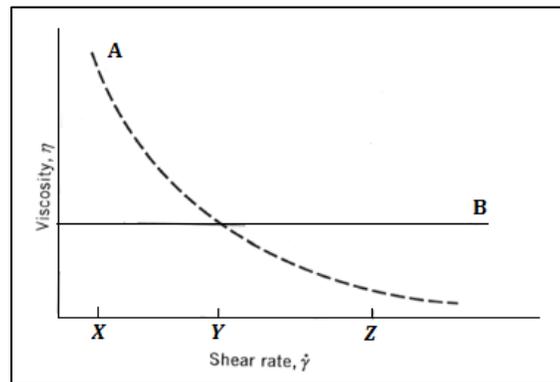


Figura 4.44. Viscosidad frente a velocidad de cizalla para dos fluidos con diferente comportamiento. (Fuente Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

En este punto podríamos tener la duda de ¿En qué condiciones tengo que medir la viscosidad? Si se trata de un fluido no newtoniano siempre deberíamos intentar medir la viscosidad a una velocidad de cizalla lo más parecida a las condiciones a las que se va a someter el fluido. Al margen de lo dicho, lo más aconsejable es siempre intentar obtener la curva de flujo cuando estemos estudiando un fluido no newtoniano lo cual presenta el inconveniente de que los instrumentos necesarios son más caros.

Los instrumentos más caros usados en la medida de viscosidades se pueden dividir en tres tipos: capilares, rotacionales y de cuerpo móvil. La elección del tipo de viscosímetro es una función de las necesidades y del dinero disponible.

#### 4.4.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES

El viscosímetro capilar es quizá el instrumento más utilizado para determinar la viscosidad, y también el más antiguo. En este tipo de viscosímetro un fluido es obligado a pasar a través de un tubo observándose una distribución de velocidades en el tubo de tipo parabólico, de forma que la proporción del fluido que está en contacto con la pared del capilar tiene una velocidad nula y la proporción del fluido que se encuentra en el centro del tubo tiene una velocidad máxima (Figura 4.45).

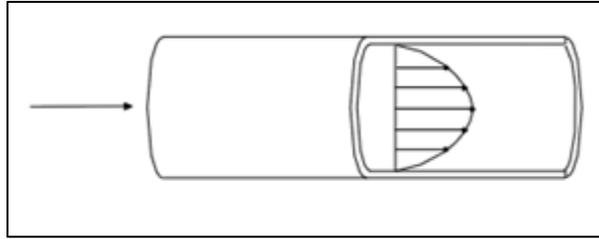


Figura 4.45. Flujo de Poiseuille en el interior de un tubo.

En este tipo de viscosímetros la viscosidad se mide a partir del flujo medio y la presión aplicada. La ecuación básica es la ecuación de Hagen-Poiseuille (ecuación 4.67), donde “ $\eta$ ” es la viscosidad del fluido “ $\Delta P$ ” es la caída de presión a lo largo del capilar,  $r$  es el radio del capilar, “ $L$ ” la longitud del capilar y “ $V$ ” el volumen de fluido que ha circulado en un tiempo “ $t$ ”:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot t}{8 \cdot V \cdot L} \dots(4.67)$$

La velocidad de cizalla producida en la pared del viscosímetro va desde  $Q\pi/4r^3$  en el centro del tubo hasta 0 en las paredes del mismo; de la misma forma, el esfuerzo de cizalla varía desde 0 en el centro del capilar hasta  $r\Delta P/2L$  en pared del mismo.

Para un determinado viscosímetro, donde se produce en todos los experimentos una caída de presión semejante, la ecuación 4.67 se convierte en:

$$\eta = Kt \dots(4.68)$$

O en:

$$v = \frac{\eta}{\rho} = C \cdot t \dots(4.69)$$

Donde  $K$  y  $C$  son constantes características del viscosímetro y “ $v$ ” es la viscosidad cinemática del fluido.

Los viscosímetros capilares son útiles para la medida de viscosidades de un gran número de fluidos, desde disoluciones de polímeros hasta polímeros fundidos, concretamente las normas ASTM D3835 y D5099 describen procedimientos experimentales para el uso de reómetros capilares en la medida de propiedades reológicas de polímeros. Los perfiles de velocidades de cizalla producidos en el capilar dependen en gran medida del viscosímetro empleado.

#### 4.4.1.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO

Este tipo de viscosímetros es muy utilizado para la medida de viscosidades de fluidos newtonianos. La fuerza impulsora es normalmente la presión hidrostática del líquido de que se va a medir la viscosidad, aunque en algunos casos (en fluidos muy viscosos o cuando pretenden usar en fluidos no newtonianos) se suele aplicar una presión externa; en el caso de no aplicar una presión externa, se consiguen esfuerzos de cizalla bastante bajos, del orden de 1-15 Pa.

El diseño básico de este tipo de viscosímetros es el correspondiente al viscosímetro de Ostwald (Figura 4.46a); en este viscosímetro el líquido es succionado hasta que llega a la marca superior del depósito que se encuentra a mayor altura, a continuación se deja fluir hasta que pasa por la marca inferior y se mide el tiempo que ha transcurrido; utilizando las ecuaciones 4.68 ó 4.69 se puede obtener la viscosidad si se conocen  $K$  y  $C$ ; en el caso de que no se conozcan sería necesario calibrar el viscosímetro con fluido de viscosidad conocida.

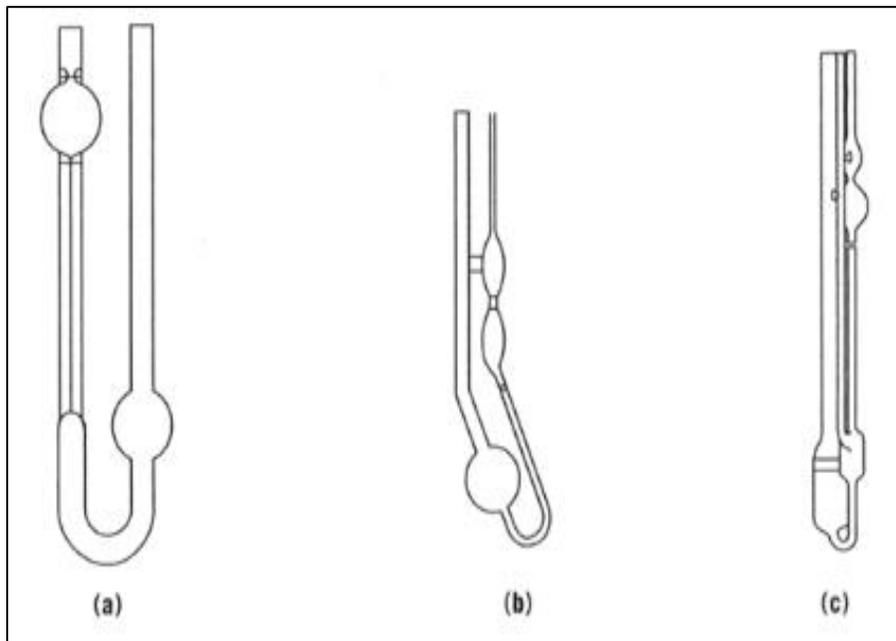


Figura 4.46. Distintos tipos de viscosímetros de vidrio: a) Ostwald, b) Cannon-Fenske, c) Ubbelohde. (Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Con el paso del tiempo se han ido introduciendo modificaciones en el diseño del viscosímetro de Ostwald; una de estas modificaciones el viscosímetro de Cannon-Fenske (Figura 4.46b) el cual es aconsejable para uso general. Por otra parte, el viscosímetro de Ubbelohde (Figura 4.46c) se suele emplear para realizar medidas a distintas concentraciones.

En la Tabla 4.3 se destacan las características de distintos tipos de viscosímetros de vidrio que puedan ser encontrados en el mercado en función del diámetro del capilar empleado.

Tabla 4.3 Viscosímetros Capilares de Vidrio

Constante aproximada	Rango de Viscosidad	Diámetros Capilares, mm					
		Cannon-Fenske	Ubbelohde	FitzSimons	SIL <sup>b</sup>	Atlantic	Zeitfuchs
C <sup>a</sup>	mm <sup>2</sup> /s						
0.003	0.6 – 3.0	0.31 ± 0.02		0.43 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.43 – 0.42	0.28
0.005	1.0 – 5.0	0.42				0.47 ± 0.01	
0.01	2.0 – 10	0.63	0.58 ± 0.02	0.61	0.61	0.56	0.38
0.03	6 – 30	0.78	0.77	0.81 ± 0.03	0.73	0.74 ± 0.02	0.50
0.05	10 – 50		0.87		0.91	1.00	
0.1	20 – 100	1.02	1.10 ± 0.03	1.05	1.14 ± 0.03	1.31 ± 0.02	0.67
0.3	60 – 300	1.26	1.43	1.32 ± 0.04	1.50	1.48	0.88
0.5	100 – 500	1.48	1.64		1.71	1.77 ± 0.03	
1	200 – 1,000	1.88	1.95	1.96	2.03	2.34	1.20
3	600 – 3,000	2.20 ± 0.05	2.67 ± 0.04		2.80	2.65 ± 0.04	1.42
5	1,000 – 5,000	3.10	3.06		3.06		
10	2,000 – 10,000	4.0	3.62		3.79 ± 0.04		1.93
30	6,000 – 30,000						2.52
100	(2 – 10) × 10 <sup>4</sup>						3.06

<sup>a</sup> constante para ecuación  $v=Ct$ , Donde  $v$ = viscosidad cinemática en mm<sup>2</sup>/s.

<sup>b</sup> Standard Inspection Laboratories (inspección estándar de laboratorios).

#### 4.4.1.2 VISCOSÍMETROS DE ORIFICIO O VISCOSÍMETROS DE COPA

Son empleados normalmente para medir y controlar las propiedades de flujo en la manufactura, procesado y aplicaciones de tintas, pinturas, adhesivos. En general son sencillos y fáciles de manejar, aunque presentan el inconveniente de que las medidas de viscosidad no son muy precisas. Ejemplo de viscosímetros de este tipo son los viscosímetros Ford, Zahn, Shell, Saybolt y Furol.

Los viscosímetros de orificio tienen normalmente capilares muy cortos; el viscosímetro típico es un recipiente con un agujero en el fondo. La copa se llena y se mide el tiempo necesario para que se vacíe. En este caso, el caudal depende en gran medida del nivel del líquido y el flujo producido no sigue la ley de Hagen Pousille. De esta forma, la viscosidad y el tiempo de vaciado no se relacionan mediante una ecuación sencilla, sino que el análisis del flujo es bastante complicado. En este caso la viscosidad del fluido no se suele determinar, siendo el tiempo de vaciado el parámetro que da una idea acerca de la fluidez; de esta forma se puede dar datos de fluidez en segundos Saybolt, segundos Ford, etc. Este tipo de viscosímetros no deberían de ser usados en fluidos No-Newtonianos ni en fluidos tixotrópicos o reopécticos.

Si se desea calcular viscosidades cinemáticas a partir del tiempo de vaciado sería necesario llevar a cabo un calibrado del aparato empleando una ecuación del siguiente tipo:

$$v = \frac{\eta}{\rho} = k \cdot t - \frac{K}{t} \quad \dots(4.70)$$

Donde k y K son constantes características del viscosímetro. También es posible que el fabricante ya haya realizado este calibrado y el equipo se acompañe bibliografía necesaria para llevar a cabo la transformación del tiempo de vaciado en viscosidad.

#### 4.4.1.3 VISCOSÍMETROS DE PISTÓN O EXTRUSIÓN

Los viscosímetros de este tipo se usan principalmente para medir la viscosidad de polímeros fundidos y otros materiales muy viscosos. En estos viscosímetros un depósito se conecta a un capilar. El método y las condiciones de trabajo para la caracterización de materiales termoplásticos se describen en la norma ASTN D1238.

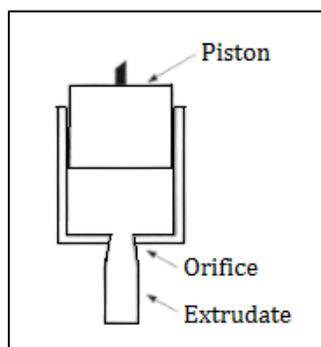


Figura 4.47. Viscosidad de pistón.

(Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Una variante del viscosímetro de pistón descrito anteriormente consiste en sustituir el pistón por un tornillo sin fin que haga fluir continuamente el material a estudiar a través del capilar. Normalmente los polímeros fundidos son fluidos no newtonianos y las ecuaciones utilizadas anteriormente para los viscosímetros capilares deben ser corregidas. Una de las correcciones más empleadas es la corrección de Rabinowitsch, mediante la cual es posible obtener la velocidad de cizalla real en la pared del capilar  $\dot{\gamma}_{tw}$ .

$$\dot{\gamma}_{tw} = \frac{(3n + 1)}{4n} \cdot \dot{\gamma}_w \quad \dots(4.71)$$

Donde “n” es el factor de la ley de la potencia:

$$n = \frac{d \log \tau}{d \log \dot{\gamma}_w} \quad \dots(4.72)$$

Logrando así calcular la viscosidad a partir de la ecuación siguiente:

$$n = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{wt}} \quad \dots(4.73)$$

Por otra parte, el esfuerzo de cizalla puede calcularse a partir de la ecuación siguiente:

$$\tau = \frac{R \cdot \Delta P}{2(L + E \cdot R)} \quad \dots(4.74)$$

Donde L y R son la longitud y radio máximo del tornillo y E es una constante empírica que intenta corregir los efectos de salida y entrada de un material en el capilar. Dicha constante puede ser obtenida mediante la extrapolación a  $\Delta P=0$  de la representación de  $\Delta P$  frente a L/R a velocidad de cizalla constante y para capilares de distinta longitud (Representación de Bagley).

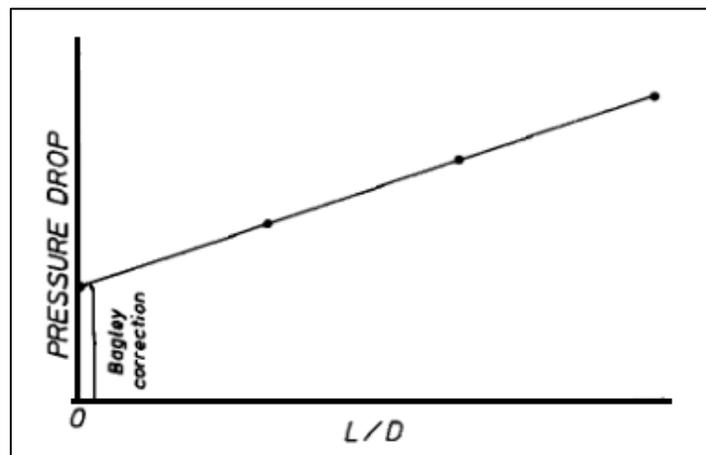


Figura 4.48. Representación de Bagley.

(Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E.; Walters F. R. S., K.; *An Introduction to rheology*, Ed. Elseiver 1989)

#### 4.4.2 VISCOSÍMETROS DE CUERPO MÓVIL

En los viscosímetros de cuerpo móvil la movilidad de una esfera, burbuja, disco, etc. en el fluido da medida de la viscosidad del fluido.

Los viscosímetros más conocidos son los de caída de esferas, los cuales se basen en la ley de Stokes, que relaciona la viscosidad de un fluido con la velocidad de caída. Si una esfera cae en el interior de un fluido libremente se acelera hasta que la fuerza de la gravedad se iguala a la fuerza de rozamiento que ejerce el fluido sobre ella. La ley de Stokes relaciona la viscosidad del fluido a través de la ecuación siguiente:

$$\eta = \frac{2r^2 \cdot g \cdot (d_s - d_l)}{9v} \quad \dots(4.75)$$

Donde “r” y “d<sub>s</sub>”, son respectivamente el radio y la densidad de la esfera, “d<sub>l</sub>” es la densidad del líquido y “v” es la velocidad de caída. Normalmente se utilizan para fluidos muy viscosos con los que se pueden tener medidas de velocidades bastante precisas; por otra parte, también se emplean en fluidos newtonianos, ya que para fluidos no newtonianos no se ha desarrollado ecuación alguna.

Una variación de este tipo de viscosímetros consistiría en hacer caer la esfera por un plano inclinado, logrando así aplicar una ecuación semejante a la siguiente:

$$\eta = \frac{k(d_s - d_l)}{v} \quad \dots(4.76)$$

Donde:

k, es una constante característica del viscosímetro.

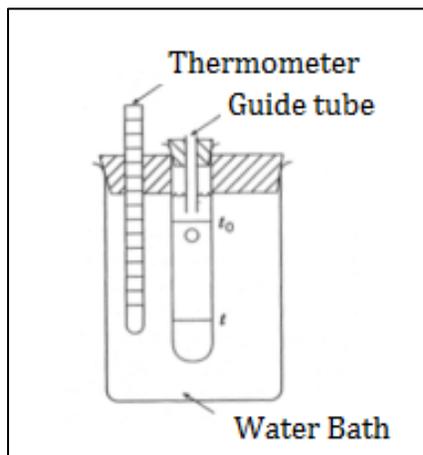


Figura 4.49. Representación de un viscosímetro de caída de esferas.  
(Fuente: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001).

Ejemplos de este tipo de viscosímetros es el Hoppler o el Paar AMV 200, de Paar Physica. El primero de ellos consta de una serie de esferas de diferente diámetro que permiten medir viscosidades entre  $0.5-10^6$  mPa·s; el viscosímetro de la Figura podría corresponderse a este tipo.

Los más recientes avances en este tipo de viscosímetros se destacan en los viscosímetros Paar AMV. El fluido a estudiar se colocaría en el interior de un capilar (por lo que se requiere muy pequeña cantidad de muestra). Modificando la inclinación del tubo se pueden conseguir velocidades de cizalla entre  $10-1000$  s<sup>-1</sup>, aunque está limitado para fluidos no muy viscosos.

#### 4.4.3 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

Los viscosímetros rotacionales constan básicamente de dos partes que se encuentran separadas por el fluido a estudiar. Dichas partes pueden ser dos cilindros, dos superficies paralelas, una superficie y un cono de ángulo pequeño, un rotor en el interior de un cilindro. El movimiento de una de estas partes provoca la aparición de un gradiente de velocidades a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad angular. Este tipo de viscosímetros son mucho más versátiles que los estudiados anteriormente y pueden ser utilizados para fluidos no-Newtonianos. Sin embargo, su principal inconveniente es el precio. En los años noventa este tipo de viscosímetros ha sufrido una importante transformación al ser conectados a ordenadores lo cual ha hecho más sencillo sus uso.

A continuación se describirán los tipos de viscosímetros rotacionales más empleados:

- Viscosímetros de cilindros concéntricos
- Viscosímetros de placas paralela
- Viscosímetros de cono-placa

##### 4.4.3.1 VISCOSÍMETROS DE CILINDROS CONCÉNTRICOS

Los primeros viscosímetros rotacionales fueron de cilindros concéntricos; los cuales contaban de dos cilindros concéntricos, uno exterior hueco y otro interior macizo (cup and bob). Por el movimiento de uno de los cilindros se genera una cizalla en el líquido situado en el espacio anular.

Este tipo de instrumentos pueden realizar la medida de dos formas:

- Haciendo girar uno de los elementos con un cierto par de fuerza y midiendo la velocidad de giro provocada.
- Provocando una velocidad de giro en uno de los elementos y midiendo el par de fuerzas opuesto.

Ambos métodos ya fueron estudiados, y sus fundamentos fueron introducidos por Couette en 1888, en cuyo honor, al flujo provocado entre los cilindros concéntricos, se denomina Flujo de Couette.

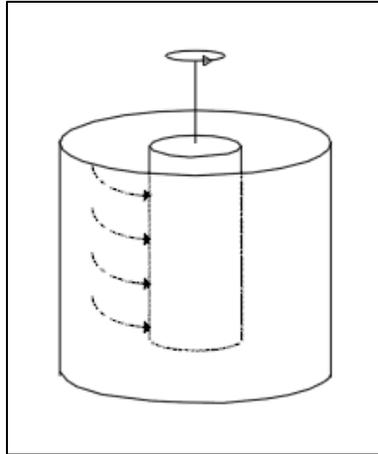


Figura 4.50. Flujo de Couette en un viscosímetro de cilindros concéntricos.

Un viscosímetro de este tipo, cumple la ecuación siguiente para un radio dado (Barnes, 1991):

$$\tau = \frac{M}{2\pi \cdot R_b^2 \cdot L} \quad \dots(4.77)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{2\omega \cdot R_c^2 \cdot R_b^2}{x^2 \cdot (R_c^2 - R_b^2)} \quad \dots(4.78)$$

Donde:

$\tau$ = esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla

$d\gamma/dt$ = velocidad de deformación o velocidad de cizalla

$M$ = par de fuerzas aplicado por unidad de longitud de cilindro sumergido en el fluido.

$\omega$ =  $2\pi/60$  N, donde N es la velocidad angular en RPM

$R_c$ = radio del contenedor de la muestra

$R_b$ = Radio del cuerpo de giro

$x$ = punto donde se desea determinar la velocidad de cizalla.

En la mayoría de los casos, el equipo se diseña de manera que la distancia entre los dos cilindros sea lo suficientemente pequeña como para que la velocidad de deformación sea aproximadamente constante a lo largo del espacio anular, al igual que el esfuerzo de deformación. De esta forma, para un radio medio  $R_a$ , se cumple (Whorlow, 1992, Barnes, 1991):

$$\tau = \frac{M}{2\pi \cdot R_b^2} \dots(4.79)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{R_{ai}^2}{(R_2 - R_1)} \cdot \omega \dots(4.80)$$

#### 4.4.3.2 VISCOSÍMETROS DE PLACAS PARALELAS

En este caso el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, la superior gira (Figura 4.51) y la inferior permanece inmóvil. Los elementos del fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior a la que tienen los que se encuentran próximos a la placa fija. Así pues, la cizalla se produce desde la placa de abajo hacia la de arriba. Al igual que en los viscosímetros de cono-placa, este tipo de instrumentos son fáciles de limpiar y requieren pequeñas cantidades de muestra. La capacidad de fijar el espesor de muestra (GAP) de acuerdo a las características de la misma es una ventaja en suspensiones de partículas de gran tamaño o en líquidos que tienden a ser expulsados fuera de las placas. Sin embargo, la viscosidad de la muestra es difícil de evaluar ya que la velocidad de cizalla cambia de acuerdo a la distancia al centro de la placa.

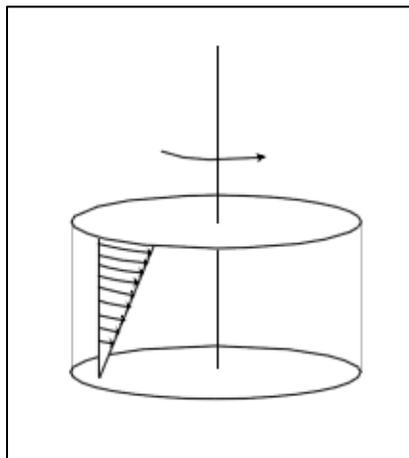


Figura 4.51. Representación de un viscosímetro de placas paralelas.

En un viscosímetro de placas paralelas, se pueden calcular la velocidad e cizalla máxima y la viscosidad mediante las ecuaciones siguientes:

$$\dot{\gamma}_m = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\Omega}{l} \cdot R \quad \dots(4.81)$$

$$\eta = \frac{3M}{2\pi \cdot R^3 \cdot (\dot{\gamma}_m)} \cdot \left[ 1 + 3 \frac{d \ln M}{d \ln (\dot{\gamma})} \right] \quad \dots(4.82)$$

Donde:

$\tau = f(r)$  = esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla

$dy/dt = \dot{\gamma}$  = velocidad de deformación o velocidad de cizalla

R = Radio del plato

l = distancia entre placas (GAP)

M = par de fuerzas aplicado

$\Omega$  = velocidad de giro

$\eta$  = viscosidad aparente.

#### 4.4.3.3 VISCOSÍMETROS DE CONO-PLACA

Su funcionamiento se basa en la cizalla presente en un líquido situado en el espacio comprendido entre un cono y una placa, siendo el ángulo ( $\alpha$ ) ente ambos muy pequeño inferior a  $4^\circ$ , ya que para ángulos mayores, los cálculos se complicarían excesivamente.

En la Figura 4.52 se muestra de forma exagerada la geometría del sistema. Si el cono gira con cierta velocidad angular ( $\Omega$ ), se generará un movimiento de rotación en el fluido de tal forma que éste girará a una velocidad mayor cerca de las paredes del cono.

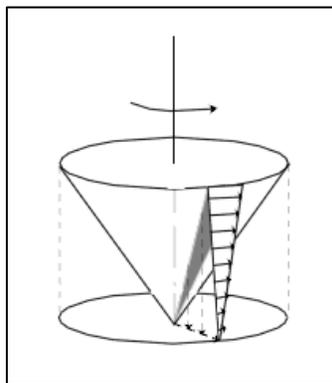


Figura 4.52. Representación de un viscosímetro de cono-placa.

Todos los instrumentos de cono-placa permiten extraer el cono para un cambio de la muestra, lo que facilita en muchos casos la limpieza del mismo, siendo ésta, junto con la pequeña cantidad de muestra necesaria, las principales ventajas que presentan este tipo de equipos. En la mayoría de los viscosímetros rotacionales la velocidad de cizalla cambia con la distancia al centro de rotación. Sin embargo, en el viscosímetro de cono-placa la velocidad de cizalla a lo largo del espacio del cono es constante, ya que el espacio entre el cono y el plato aumenta la distancia al centro. Para fluidos no newtonianos no es necesario llevar a cabo correcciones, siendo posible aplicar las ecuaciones siguientes para fluidos newtonianos:

$$\eta = \frac{3 \alpha \cdot M}{2R_c^3} \dots(4.83)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi \cdot R_c^3} \dots(4.84)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \dots(4.85)$$

Donde:

$\tau$ = esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla

$d\gamma/dt$ =  $\dot{\gamma}$ = velocidad de deformación o velocidad de cizalla

$R_c$ = Radio del plato

$M$ = par de fuerzas aplicado

$\Omega$ = velocidad angular del cono

$\alpha$ = Ángulo del cono.

#### 4.4.3.4 OTROS VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

Existen viscosímetros comerciales (Brookfield, Ika-visc, etc.) que emplean como accesorios de medida que giran en el interior del fluido discos, paletas y otros accesorios de diversa geometría. Las geometrías no estándar son difíciles de estudiar. Concretamente para el viscosímetro Brookfield se han desarrollado ecuaciones que incluyen correcciones para fluidos no newtonianos.

Independientemente de la geometría del accesorio, prácticamente todos estos viscosímetros basan su medida en la fuerza necesaria para hacer girar un accesorio en el interior del fluido a una velocidad de giro dada.

## 4.5 REOLOGÍA DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS

La mayoría de las sustancias que encontramos habitualmente, son suspensiones o dispersiones. Desde cemento, barro, sangre, hasta salsas, lociones, pomadas, adhesivos, lubricantes, grasas, etc. En el campo de los polímeros también es posible encontrar polímeros cargados con agentes de refuerzo como fibras o cargas minerales o los sistemas constituidos por polímeros inmiscibles. También es posible hablar de los copolímeros de bloque o injerto con fases separadas, que pueden ser consideradas como mezclas inmiscibles con la particularidad de que ambas se encuentran unidas químicamente. Las espumas poliméricas también pueden ser consideradas como sistemas “cargados” de un gas.

En todos estos casos habría que hablar de una fase discreta (aquella de menor fracción volumétrica), y de una fase continua (aquella de mayor concentración), en la que está suspendida la fase discreta.

Aunque en ocasiones se tenga predisposición al hablar de manera indistinta de dispersiones o suspensiones, en algunos casos se tiende a particularizar a las dispersiones como aquellos sistemas en los que la fase discreta tiene un tamaño inferior a la micra, sistemas en los que los factores coloidales son significantes.

En general, hay que destacar que el comportamiento reológico de este tipo de sistemas es extremadamente complejo, dado el gran número de factores que intervienen:

- Concentración de la fase dispersa o discreta
- Naturaleza de la fase dispersa
- Forma, tamaño de partícula y distribución de tamaño de la fase discreta
- Efecto de la presencia de aditivos
- Efecto de la temperatura

### 4.5.1 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA FASE CONTINUA

En todas las suspensiones o dispersiones su comportamiento reológico, y por tanto, su viscosidad son determinados en gran parte por las propiedades de la fase continua.

Si por ejemplo, la viscosidad de la fase continua cambia con la temperatura o con la presencia de aditivos solubles en ella, la viscosidad de la suspensión o dispersión resultante también se verá modificada.

Por ejemplo, las siguientes concentraciones (en % peso) de algunas sales sódicas son capaces de doblar la viscosidad del agua a 20°C: Hidróxido (10.5), carbonato (11.5), acetato (15), fosfato (21), sulfato (18), tartato (19), cloruro (25), y nitrato (37). El efecto de cada una de ellas es función además de su peso molecular, de la forma de las moléculas que se disuelven, así como de la estructura e interacciones que se establezcan entre ellas.

El efecto del peso molecular puede ser muy marcado; por ejemplo, la disolución de un dextreno con peso molecular de 72 daltons es capaz de doblar la viscosidad del agua a niveles del orden del 2.75 % peso, mientras que la adición de moléculas más sencillas, como glucosa, sacarosa o maltosa hace necesario emplear concentraciones próximas al 20 %.

Al mismo tiempo, por ejemplo también es posible disminuir la viscosidad del agua con la simple adición de los denominados “rompedores de estructuras”. De este modo, sales de potasio, rubidio, cesio y amonio son capaces de producir una disminución de la viscosidad del agua a bajas concentraciones, antes de producir el esperado aumento de viscosidad a mayores concentraciones.

Finalmente habría que hablar que en algunos casos, la presencia de sustancias miscibles con la fase continua puede producir efectos totalmente inesperados. Por ejemplo, el alcohol etílico y el agua poseen viscosidades relativamente parecidas, y son sustancias miscibles, si bien sus mezclas pueden tener viscosidades distintas a la de ambos por separado (Figura 4.53).

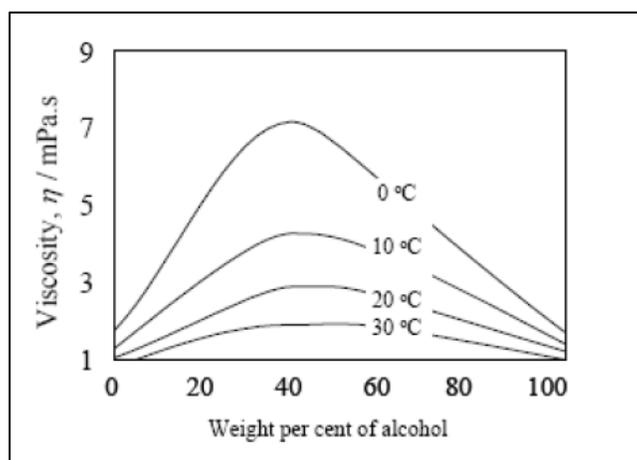


Figura 4.53. Viscosidad de mezclas de alcohol etílico y agua a varias temperaturas. (Fuente: Barnes, H.A.; *A handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers, 2000).

## 4.5.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA FASE DISPERSA

### 4.5.2.1 SUSPENSIONES DILUIDAS

El punto para estudiar el comportamiento de dispersiones o suspensiones es la consideración de sistemas diluidos en los que la fase dispersa son esferas rígidas y la fase continua es un fluido newtoniano. La variación de la viscosidad de la fase continua por la presencia de una fase dispersa está descrita por la ecuación de Einstein:

$$\eta_i = \eta_{if} \cdot (1 + [\eta]\phi) \quad \dots(4.86)$$

Donde:

$\phi$ , es la fracción volumétrica de sólidos.

$\eta_f$ , es la viscosidad de la fase continua.

$\eta$ , es la viscosidad de la mezcla resultante.

$[\eta]$ , es lo que se conoce como viscosidad intrínseca; que para esferas rígidas adopta un valor de 2.5.

La ecuación de Einstein se basa en el hecho que la fase dispersa está muy diluida, es decir, unas partículas están tan alejadas de las otras que no ven la presencia de otras partículas.

Si en lugar de partículas esféricas, se considerará otro tipo de partículas, las líneas de flujo pueden verse modificadas de forma que se produce un mayor aumento de la disipación de energía. Produciendo un mayor aumento de la viscosidad. La mitad de tal aumento producido en la viscosidad viene determinado por la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , que por ejemplo para partículas con forma de bastoncillo (como los sólidos presentes en las pulpas de papel) o para partículas con forma de disco (como las células presentes en la sangre), puede ser calculada respectivamente mediante las expresiones:

$$[\eta] = \frac{3}{10} p \quad \text{y} \quad [\eta] = \frac{7}{100} p^{\frac{5}{3}} \quad \dots(4.87)$$

Donde “p” se define como el cociente (mayor que la unidad) entre la longitud de la partícula a lo largo de su eje de simetría con respecto a la longitud de su eje menos perpendicular al primero (Figura 4.54).

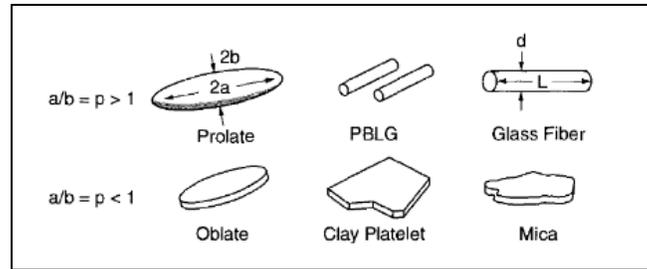


Figura 4.54. Cálculo de la relación de aspecto "p" para distintos tipos de partículas (Fuente: Barnes, H.A.; *A handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers, 2000).

Si además, las partículas poseen carga superficial, la disipación de energía debido a la distorsión del flujo por la nube de carga que rodea la partícula es mayor todavía. En la bibliografía existen expresiones que permiten estimar el aumento de viscosidad producido (Barnes, H.A.; *A handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers, 2000).

Cuando las suspensiones son concentradas, las líneas de flujo se modifican notablemente y unas partículas interactúan con otras aumentando aún más la viscosidad de la suspensión.

También, si las partículas no son esféricas, la suspensión manifiesta un marcado carácter no-newtoniano. Si éstas no son rígidas, se deforman con el flujo y la suspensión puede comportarse como un fluido no newtoniano pudiendo presentar además una marcada viscoelasticidad. Si por añadidura, la fase continua también es viscoelástica y no newtoniana, como es el caso de los polímeros fundidos, el comportamiento se vuelve mucho más complejo y difícil de explicar mediante ecuaciones matemáticas.

Además hay una serie de factores que pueden modificar su comportamiento; por ejemplo, si ambas fases tienen distinta densidad puede darse el caso de una migración o segregación de ambas.

#### 4.5.2.2 SUSPENSIONES CONCENTRADAS

Los polímeros cargados con fibras suelen contener del orden del 30 % en peso de carga, correspondiendo a una fracción volumétrica del 20 %. Esta concentración excede el intervalo de aplicabilidad de la ecuación de Einstein para la viscosidad de una suspensión. En tales concentraciones, las modificaciones del campo de flujo causadas por las interacciones entre partículas de carga producen un mayor aumento de la viscosidad que el predicho por la ecuación de Einstein.

En la bibliografía existen numerosas correlaciones entre viscosidad y fracción volumétrica de sólidos, que ponen de manifiesto el progresivo aumento de la viscosidad al aumentar la concentración de sólidos, existiendo un valor límite conocido como la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento de sólidos,  $\phi_m$ . Por ejemplo, si el volumen de espacio consta de una serie de esferas empaquetadas en una red cúbica la fracción ocupada por las esferas es 0.524; en una situación real puesto que hay una distribución de partículas, éstas pueden tener una forma irregular e incluso se encuentran empaquetadas al azar, es difícil determinar la fracción de máximo empaquetamiento.

De esta forma, Maron y Pierce obtuvieron una ecuación que describe el efecto de la concentración de una gama relativamente amplia de cargas:

$$\eta_i = \eta_{if} \cdot \frac{1}{\left(1 - \left(\phi/A\right)\right)^2} \dots(4.88)$$

Donde el valor de A es 0.68 para el caso de esferas de vidrio en polímeros fundidos, cercano al valor de máximo empaquetamiento para esferas; para partículas de carbonato cálcico irregulares A=0.44. De esta forma dicho A es asociado por algunos autores con el valor de la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento, siendo posible encontrar:

$$\eta_i = \eta_{if} \cdot \frac{1}{\left(1 - \left(\phi/\phi_m\right)\right)^2} \dots(4.89)$$

La viscosidad de polímeros cargados con fibras siguen bastante bien la ecuación de Maron-Pierce, si bien el valor de A disminuye con la relación longitud/diámetro de la fibra:

L/D	A	$\phi_m$
30	0.16	0.173
16	0.33	0.303
8	0.44	0.476

La ecuación de Maron-Pierce también es consistente con la observación experimental de que la viscosidad de una suspensión concentrada constituida por una carga con una distribución de partículas ancha pueda ser menor que aquella constituida por otra de una distribución monomodal. Esto se debe a que dicho relleno puede alcanzar un mayor valor de empacamiento, debido a que las esferas pequeñas pueden ocupar los huecos entre las más grandes.

A modo de ejemplo hay una serie de casos reales: La viscosidad de una suspensión de esferas con un 60 % de sólidos puede disminuir hasta 100 veces si el 25 % de ellos son esferas con un diámetro 0.138 veces el de las grandes.

Sin embargo, el comportamiento se complica si se tiene en cuenta además el efecto de la velocidad de cizalla (y si la fase continua es pseudoplástica aún más): Dicho efecto es mayor a velocidades bajas que a altas, donde el tamaño o concentración de sólidos es menor. El efecto de los sólidos puede ser tan drástico que puede incluso llegar a aparecer un esfuerzo de cedencia, "yield stress", cuyo valor aumenta exponencialmente con la fracción volumétrica de sólidos.

Las partículas con un tamaño pequeño tienden a estar sujetas a fuertes fuerzas de atracción debido a una elevada superficie y una pequeña distancia entre partículas. Estas fuerzas favorecen la agregación y la formación de estructuras que producen un paulatino aumento de la pseudoplasticidad hasta el punto de producir la aparición de un "yield stress" (Figura 4.55).

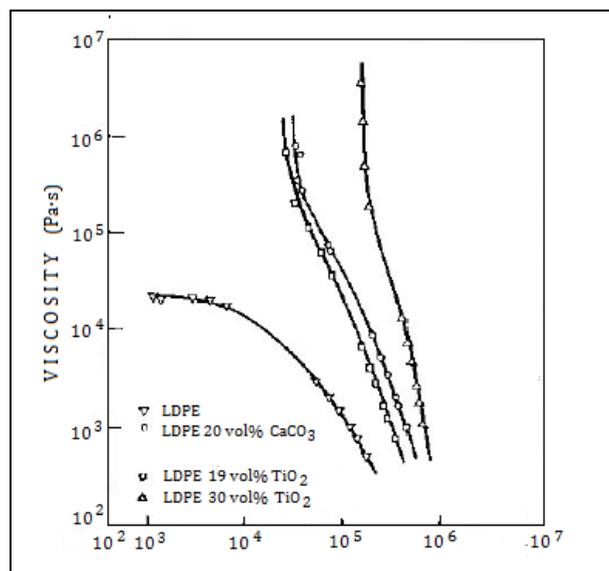


Figura 4.55. Viscosidad de distintas suspensiones constituidas por polímeros cargados.

Una posible explicación de la existencia de un “yield stress” podría ser que las partículas suspendidas forman una red con fuentes interacciones, que debe ser destruida para que el flujo pueda tener lugar (Figura 4.56).

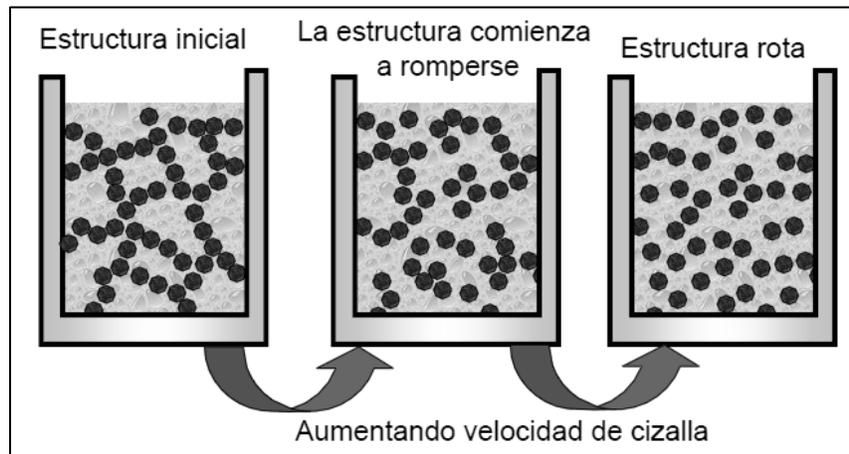


Figura 4.56. Destrucción de la estructura de una suspensión para inicial el flujo.  
(Fuente: Presentación “Rheology of dispersions”, TA Instruments).

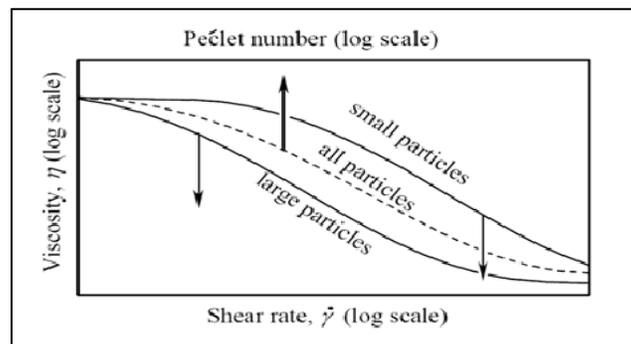


Figura 4.57. Destrucción de la estructura de una suspensión para inicial el flujo.  
(Fuente: Barnes, H.A.; A handbook of elementary rheology, Cambrian Printers, 2000).

El hecho que las partículas más pequeñas sean capaces de interactuar más fácilmente, se traduce en el hecho que haga falta una mayor velocidad de cizalla para que se desmorone la estructura y aparezca la zona pseudoplástica, tal y como se muestra en la Figura 4.57. Sin embargo, de igual modo que se puede producir una destrucción de estructuras presentes en la suspensión, algunos autores señalan que el flujo provocado a elevadas velocidades de cizalla es capaz de inducir a la formación de cúmulos de partículas que son las responsables de la aparición de una cierta dilatación en suspensiones con altas concentraciones de sólidos (Figura 4.58).

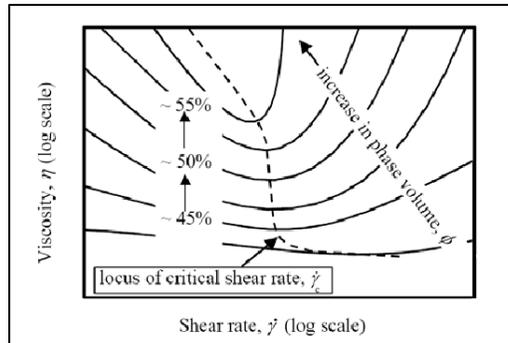


Figura 4.58. Curvas de flujo de suspensiones con distinta fracción volumétrica de sólidos.  
(Fuente: Barnes, H.A.; *A handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers, 2000).

Otro fenómeno a tener en cuenta es la tixotropía de dichos sistemas. La microestructura presente es el resultado de la competición entre la capacidad de formación de estructuras debido en gran parte a las fuerzas Brownianas, así como a la destrucción de las mismas debido a la presencia de una fuerza externa que aplica una cizalla. De este modo, cabe esperar que el estado en el que se encuentre dicha microestructura dependa tanto de la velocidad de cizalla empleada, así como del tiempo de aplicación del esfuerzo de cizalla, lo cual motiva que gran número de suspensiones y dispersiones presenten viscosidades que dependan de ambos factores.

#### 4.5.3 NATURALEZA DE LA FASE DISPERSA: SISTEMAS MULTIFÁSICOS DE PARTÍCULAS DEFORMABLES

Muchas dispersiones están formadas por partículas deformables, siendo los ejemplos más claros las emulsiones, la sangre o mezclas de polímeros inmiscibles. El comportamiento reológico de estos sistemas está fuertemente regido por las interacciones entre partículas, pero el efecto de la fracción volumétrica de la fase dispersa no es tan marcado, como en el caso de los sólidos. La máxima fracción volumétrica es mayor que las partículas son capaces de deformarse y acomodarse a la presencia de las partículas vecinas; fracciones volumétricas de máximo empaquetamiento de 0.9 son muy comunes.

En la Figura 4.59 se muestra las curvas de flujo de emulsiones de agua y aceite, el cual resulta ser el comportamiento típico de emulsiones. La forma de las curvas en general es similar a las que se podría observar para el caso de suspensiones de sólidos, salvo por el hecho que en este caso, el valor asintótico de la viscosidad a elevadas cizallas es menor para la misma fracción volumétrica de fase dispersa, atribuida al hecho comentado anteriormente, es decir, a la deformación de las partículas de la emulsión.

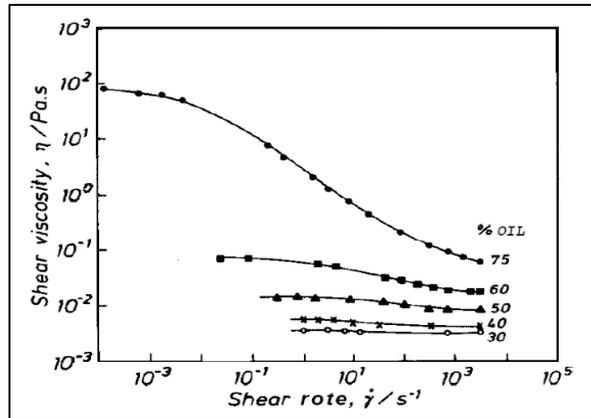


Figura 4.59. Curva de flujo de emulsiones de agua y aceite.

(Fuente: Barnes, H.A.; *A handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers, 2000).

En el caso de velocidades de cizalla muy bajas, en las que el fluido suspendido mantiene su forma esférica, Taylor obtuvo una ecuación para el cálculo de la viscosidad:

$$\eta_i = \eta_{if} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{1 + 2.5 p}{1 + p} \right) \phi \right] \dots(4.90)$$

Donde “ $\phi$ ” es la relación de la viscosidad de la fase dispersa y la matriz. Cuando el valor de “ $p$ ” es muy grande la ecuación anterior se reduce a la de Einstein, pero sin embargo, si el valor de “ $p$ ” es muy pequeño, como en el caso de una espuma, la ecuación anterior predice un aumento de la viscosidad con respecto a la del fluido de la matriz.

Además, tanto el tamaño como la forma de la fase suspendida son constantes, puesto que dependen de las condiciones de flujo. La fase suspendida puede estar conformada tanto por gotas aisladas, fibras como estructuras estratificadas. Ambos factores vienen determinados por un balance entre las fuerzas viscosas, que dependen de la reología del fluido y de la tensión superficial. Ambos procesos pueden dar a lugar a una rotura o coalescencia de las partículas de la fase dispersa, lo cual modifica el comportamiento reológico del sistema.

#### 4.5.4 EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LA FASE DISPERSA

Al margen de la concentración de la fase dispersa, otro factor a tener en cuenta en el tamaño de la fase dispersa, así como la distribución de tamaños. En general, para distribuciones estrechas, hay que destacar que la viscosidad a bajas cizallas, aumenta considerablemente al disminuir el tamaño de la fase discreta. Esto puede ser justificado desde el siguiente punto de vista. La fase dispersa tiende a rodearse de una capa de

“solvatación” constituida por la fase continua o fase dispersa; dicha capa de solvatación estaría, por decir de algún modo inmobilizada, siendo el resto de la fase continua la única disponible para el flujo. De este modo, al disminuir el tamaño de la fase dispersa, y por tanto, el área a “mojar” por la fase continua, el efecto observable es una reducción efectiva de la concentración de la fase dispersa, con su consiguiente aumento de viscosidad.

Al estudiar la influencia de la anchura de la distribución de tamaños de la fase dispersa, el efecto es algo más complejo. Cuando a una determinada distribución se le añade una segunda familia con menor tamaño de fase discreta, puede resultar en una disminución de la viscosidad, al contrario de lo que se puede esperar de acuerdo a lo descrito anteriormente. Esto se explica desde el punto de vista de que las partículas de la fase discreta de menor tamaño ocupan los huecos entre las partículas de la fase de mayor tamaño y se libera de algún modo la fase continua retenida en dichos huecos, provocando un aumento efectivo de la concentración de fase continua “libre”. Sin embargo, una vez ocupados los huecos libres, un aumento en la concentración de finos de la fase dispersa, provocando como es de esperarse, un aumento en la viscosidad del sistema.

#### 4.5.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En principio es prudente esperar que el comportamiento del sistema, siempre y cuando no se lleve a cabo reacción alguna o proceso físico (disolución, hinchamiento, etc.), pudiera seguir un comportamiento de acuerdo con la ley de Arrhenius, o en general siguiera aquél de la fase continúa.

Sin embargo, el comportamiento real puede ser algo más complejo puesto que una variación en la temperatura no solamente puede modificar la viscosidad de la fase continua, sino que además, podría cambiar el de la fase dispersa, así como las interacciones entre ambas, pudiendo dar comportamientos difícilmente explicables. Un caso típico podría ser el de las pastas de PVC, sistemas en los que la fase dispersa (partículas de PVC), sufren un hinchamiento y disolución en la fase dispersa. En este tipo de sistemas, cambia prácticamente todos los factores que se han citado anteriormente: la viscosidad de la fase continua, su concentración, la forma y viscosidad de la fase dispersa, así como la interacción entre ambas. Esto provoca que, además de su interés industrial, sea un sistema polimérico con cierto interés desde el punto de vista reológico de sistemas constituidos por varias fases.

#### 4.5.6 EFECTO DE LA PRESENCIA DE ADITIVOS

En ocasiones distintos tipos de aditivos, capaces de modificar la concentración real de la fase dispersa del sistema, afectan notablemente la reología de este tipo de sistemas. Además, cualquier sustancia, que pueda modificar la carga superficial de la fase dispersa y por tanto su capacidad para atraerse o repelerse, modifican drásticamente el comportamiento reológico de los sistemas constituidos por varias fases. Por ejemplo, el emulsificante residual presente en las partículas de PVC, muestran un marcado efecto en la viscosidad de los plastisoles por debajo de  $10 \text{ s}^{-1}$ , donde la atracción entre partículas tiene un papel predominante.

#### 4.5.7. VISCOELASTICIDAD DE SUSPENSIONES Y DISPERSIONES

La elasticidad de las suspensiones es un fenómeno menos estudiado que la viscosidad. Para polímeros sin cargas, las medidas más comunes de elasticidad son la diferencia de esfuerzos normales y/o el hinchamiento post-extrusión. Se ha podido comprobar que la presencia de pequeñas partículas reduce la diferencia de esfuerzos normales, al igual que el hinchamiento post-extrusión. Por ejemplo, la adición de un 30 % de partículas de dióxido de titanio a un HPDE reduce el hinchamiento post-extrusión en un 65 %. Además se sabe que la adición de negro de humo a caucho, en la manufacturación de llantas, reduce sustancialmente la elasticidad del elastómero y lo hace más procesable.

Otro tipo de sistemas en los que las propiedades viscoelásticas se ven seriamente modificadas por la presencia de una fase dispersa, son las mezclas poliméricas. La mayoría de los polímeros forman mezclas inmiscibles, sistemas multifásicos que a menudo muestran una morfología extremadamente compleja. Para poder obtener determinadas propiedades (térmicas, impacto, barrera, procesabilidad, estabilidad dimensional, etc.) dichas mezclas deben ser modificadas mediante el empleo de compatibilizantes y un adecuado proceso de mezclado. Un ejemplo de este tipo de mezclas es el caso de las PS y PMMA. Si se añade PS a PMMA, y ambos fueran mezclados, por ejemplo en una extrusora, el PMMA sería la fase continua, mientras que el PS sería la fase dispersa, cuyas partículas, a una temperatura adecuada (en el interior de una extrusora) podrían llegar a ser deformables. En la Figura 4.60, se muestran los barridos de frecuencia de mezclas con 5, 10 y 20 % de PS en PMMA, así como el aspecto, observado en el microscopio, de la forma y tamaño de la fase dispersa. Hay que decir que el módulo elástico ha sido atribuido a la deformabilidad de las partículas de la fase dispersa, y en realidad al hecho de que la energía suministrada a la muestras sea capaz de ser almacenada como energía interfacial cuando las “gotas” de la fase dispersa son deformadas, pero recuperada una vez que dichas “gotas” toman su forma inicial.

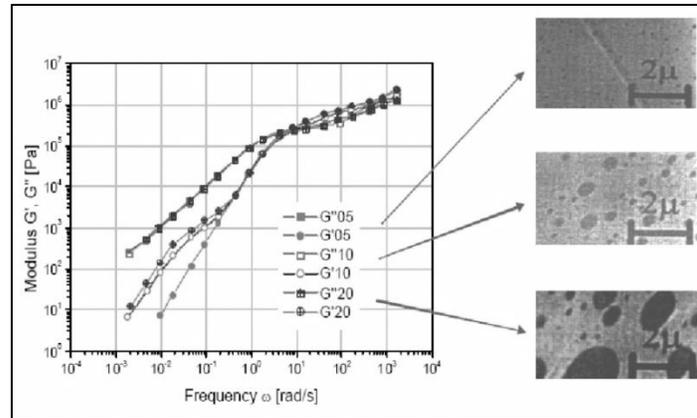


Figura 4.60. Barridos de frecuencia para distintas mezclas de polímeros parcialmente miscibles. (Fuente: Frank, A.; *Mixing rules for complex polymer systems*, Boletín informativo TA Instruments AN008e).

#### 4.5.8 ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES

La siguiente ecuación, describe la velocidad de una nube de esferas moviéndose en un líquido por el efecto de la gravedad, es aplicable en ocasiones a la estabilidad de suspensiones y emulsiones no floculadas:

$$V = \frac{2 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot a^2}{9 \eta} \cdot (1 - \varphi)^{5 \pm 0.25} \quad \dots(4.91)$$

Donde:

$\Delta\rho$ , es la diferencia de densidades entre fase continua y fase dispersa;  $a$ , es el radio medio de las partículas;  $g$ , es la aceleración de la gravedad;  $\varphi$ , es la fracción volumétrica de fase dispersa;  $\eta$ , es la viscosidad de la fase continua.

Si la fase continua presenta una variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla, se debe tomar en cuenta. Si las partículas miden menos de una micra, el exponente de la ecuación debe ser aproximadamente 5.2, mientras que si las partículas son más grandes, el valor del exponente debe ser próximo a 4.8.

La Figura 4.61 muestra gráficamente el efecto de la concentración de la fase dispersa en la velocidad de sedimentación normalizada; es posible apreciar como para una fracción volumétrica del 50 %, la velocidad de sedimentación puede ser reducida a 0.05 ó 0.025 veces la velocidad de sistemas diluidos. Dependiendo de que  $\Delta\rho$  sea positivo o negativo, habría que hablar de sedimentación o flotación ("creaming"), pero en cualquier caso la velocidad "V" describiría la velocidad a la que se desplaza el frente de "fase clarificada".

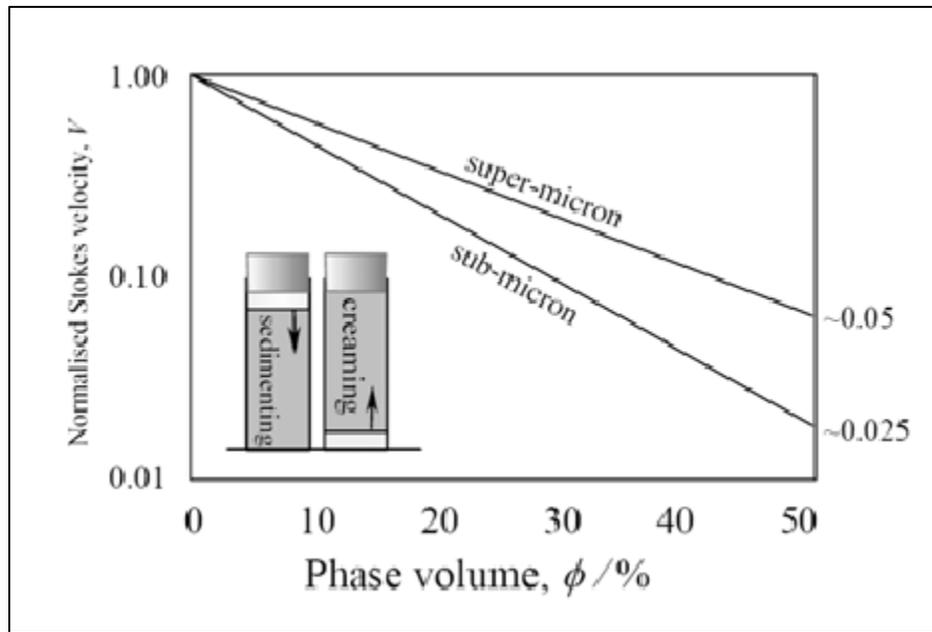


Figura 4.61. Velocidades de Stokes normalizadas para suspensiones con distintas concentraciones de dos tipos de sólidos. (Fuente: Barnes, H.A.; *A handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers, 2000).

---

---

## CAPÍTULO V: DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

---

En este capítulo se detallan los pasos que se siguieron para el desarrollo del dispositivo, desde el diseño hasta la construcción, para culminar con la adaptación al reómetro. Pero también se detallan los procedimientos que se siguieron para la preparación de las sustancias empleadas en ella. Empezando con la preparación del polímero HASE, y continuando con la preparación de las suspensiones de HASE-Caolín y HASE-Arcilla.

## 5.1 DISEÑO, DESARROLLO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO PARA LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDO

Recordemos que el objetivo principal de este trabajo es lograr la aplicación de ultrasonido a la muestra de algún material, en el momento en el que se le realiza un ensayo reométrico, y así, poder observar el comportamiento que presente dicho material en respuesta a la aplicación de ultrasonido. Para esto fue necesario diseñar y construir un dispositivo que de manera alguna nos permitiera aplicar ultrasonido a una pequeña muestra de algún material, y así poder cumplir con nuestro objetivo.

El laboratorio cuenta con el reómetro AR 1000-N de la compañía TA Instruments®. Este es un reómetro de esfuerzos controlados (Figura 5.1). Es decir, en este tipo de reómetro la velocidad de corte aplicada a una muestra puede ser controlada y variada, para obtener datos de viscosidad a diferentes velocidades de corte.

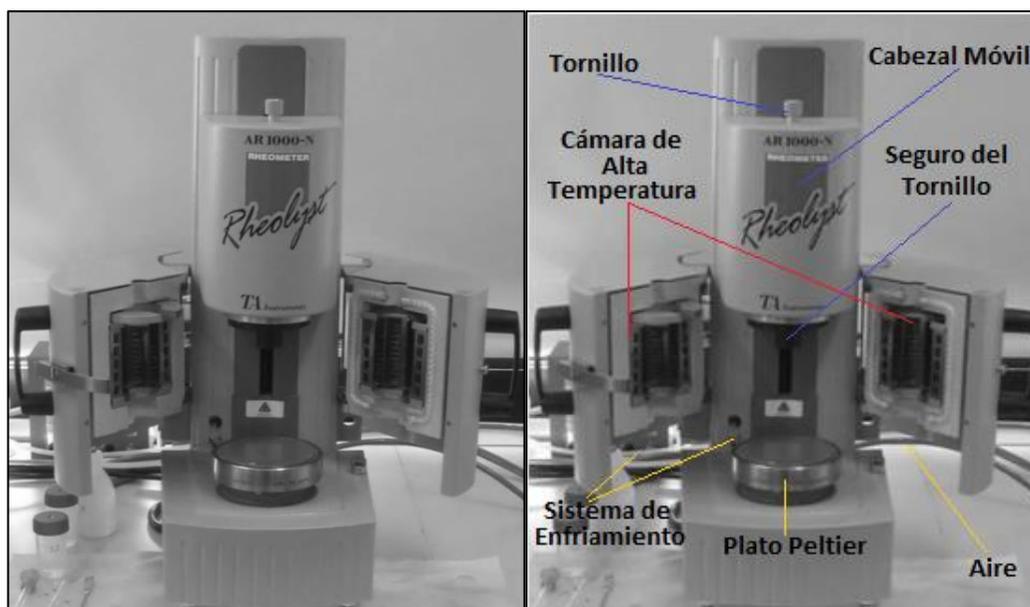


Figura 5.1. Reómetro de esfuerzos controlados  
Modelo: AR 1000-N de TA Instruments®.

Además, el reómetro tiene diversas geometrías “cono-plato” de distintas dimensiones, así como varias geometrías de “platos paralelos” para la cámara de alta temperatura, y una geometría de dobles cilindros concéntricos (o copa Couette). Adicionalmente, para la generación de ultrasonido se dispone de un generador de ultrasonido de alta frecuencia y cuatro transductores ultrasónicos.

Después de una discusión sobre la mejor manera de realizar las pruebas reológicas y aplicar ultrasonido; tomando en cuenta el diseño del reómetro y los tipos de geometría de los que se disponía, se determinó que la geometría más apropiada para aplicar ultrasonido sería la de dobles cilindros concéntricos.

Como su nombre lo indica, la geometría de dobles cilindros concéntricos se compone por dos cilindros, de los cuales uno está fabricado en acero inoxidable y el otro en acrílico (Figura 5.2).



*Figura 5.2. Geometría de dobles cilindros concéntricos (o Copa Couette).*

El cilindro de acero inoxidable debería ir sujeto al centro del plato “peltier” del reómetro y al cilindro de acrílico le correspondería ir atornillado al tornillo del cabezal móvil del reómetro. Ambos cilindros debían de quedar totalmente concéntricos para garantizar un adecuado funcionamiento del reómetro y una garantizar una correcta lectura de las propiedades del material que se analizará.

La aplicación de ultrasonido se realizó por medio de los transductores ultrasónicos; los cuales están compuestos por un transductor piezoeléctrico y un cuerpo de acero inoxidable (Figura 5.3). Debido al espacio disponible sólo se utilizaron tres de los cuatro transductores ultrasónicos disponibles. Y para garantizar una efectiva aplicación de ultrasonido fue necesario que la punta de los transductores quedará en perfecto contacto con la copa coute.



*Figura 5.3. Transductores ultrasónicos.*

De acuerdo a las restricciones de espacio del reómetro, se decidió que lo mejor era diseñar y construir una base, que conformaría el dispositivo que nos permitiría aplicar el ultrasonido. Dicha base tendría que sujetar al cilindro de acero inoxidable al centro del plato peltier, y al mismo tiempo debería sujetar los transductores ultrasónicos a la geometría de acero inoxidable. Así, era preciso que la base cumpliera con las disposiciones de los componentes de la geometría y de los transductores ultrasónicos.

Tuvimos que poner especial atención para conseguir que la base que se construyese fuese lo suficientemente firme como para garantizar que los cilindros de la geometría permanecerían totalmente concéntricos durante el periodo que perduraran los ensayos reométricos, pero principalmente durante la aplicación de ultrasonido pues debido al peso de los transductores ultrasónicos y aunado al hecho de que probablemente se presentarían vibraciones provocadas por la aplicación de ultrasonido, bien cabía la posibilidad de que la base se desnivelara provocando que la geometría perdiera su concenticidad, poniendo en riesgo al reómetro. Se decidió que la base diseñada sería construida de aluminio. El problema de concenticidad entre ambos cilindros de la geometría, se resolvió tomando al plato peltier, como referencia y apoyo para la parte inferior de la base de aluminio, es decir, la base de aluminio embonaría en el plato peltier.

La base en su cara superior tendrá una cavidad en el centro en la cual se introducirá la copa couette fabricada de acero inoxidable; para garantizar una mayor incidencia del haz de frecuencias ultrasónicas, se calculó que los transductores ultrasónicos quedarían a una altura media de la pared de la copa; con dos transductores a los costados y otro al frente, lo que resulta en una separación de  $45^\circ$  entre cada uno (Figuras 5.4 y 5.5).

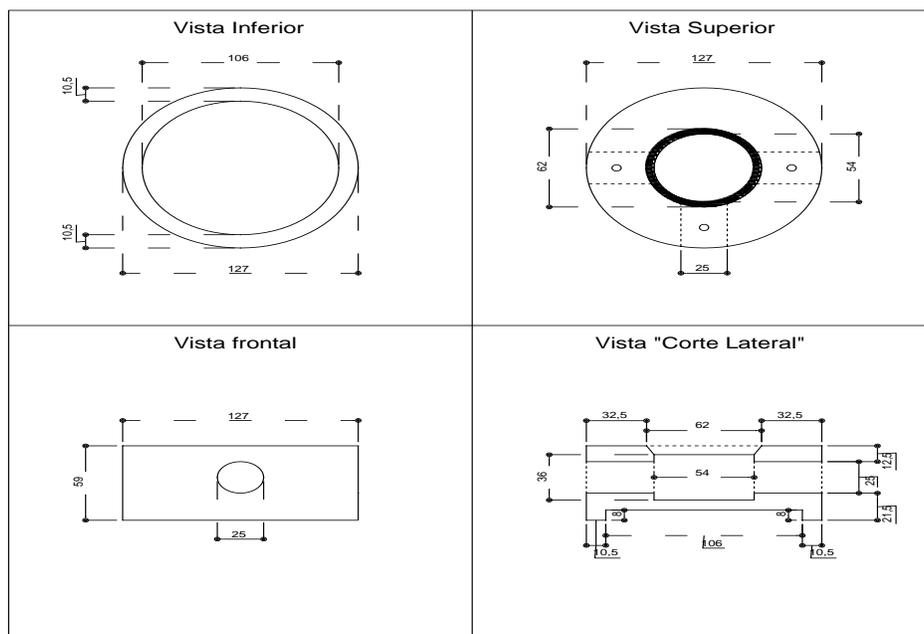


Figura 5.4. Esquema del diseño de la base de Aluminio (\* Dimensiones en milímetros [mm]).

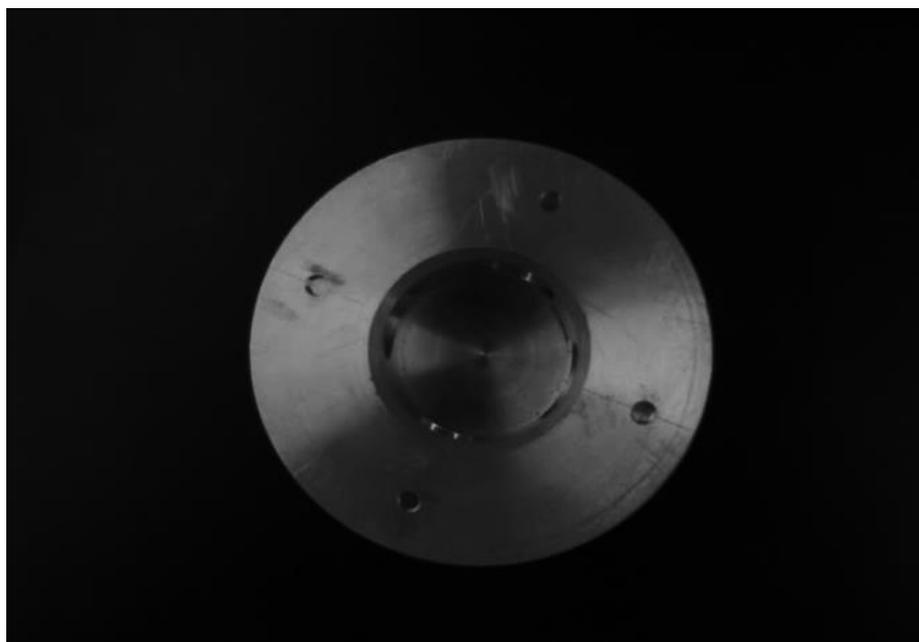


Figura 5.5. Fotografía de la base, construida de Aluminio.

Una vez construida la base de aluminio y siguiendo con el desarrollo del proyecto, en este punto observamos que el plato peltier soportaba el peso del dispositivo (en conjunto cargaba el peso de la base de aluminio, los tres transductores ultrasónicos y el de la copa couette). Poniendo en riesgo en específicamente al plato peltier ahora por exceso de peso.

Así que se analizó el diseño del reómetro y se determinó que lo que ahora necesitábamos era un soporte, el cual nos permitiera liberar al plato peltier del peso que cargaba. Pero respetando las especificaciones que se ganaron con la base.

Así que el soporte tendría que cumplir con las especificaciones del diseño del reómetro, pero los más importantes es que debería tener una altura suficiente para poder liberar al plato del peso del dispositivo, pero dicha altura no debería exceder la altura total del plato; esto con la finalidad de que el plato pudiera seguir utilizándose como referencia para la concentricidad de la geometría.

Otra de las especificaciones relevantes es que el diseño de este soporte tendría que eludir las conexiones del sistema de enfriamiento/calentamiento del plato peltier. Y las demás especificaciones necesitaban tomar en cuenta los relieves del diseño del reómetro para que el dispositivo no se desnivelará (Figuras 5.7 y 5.8).

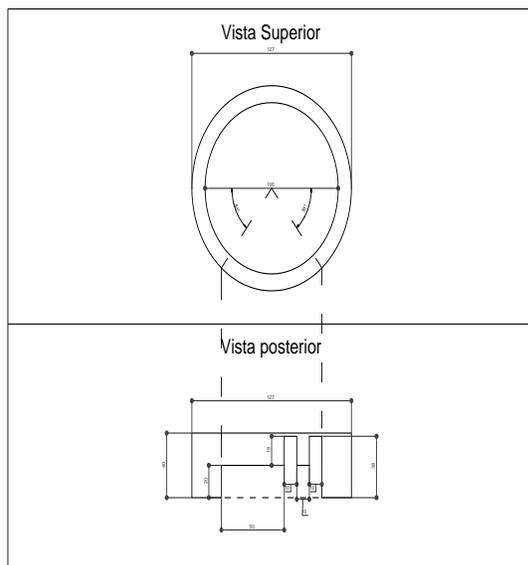


Figura 5.7. Esquema del diseño del soporte para para la base (\* Dimensiones en milímetros [mm]).

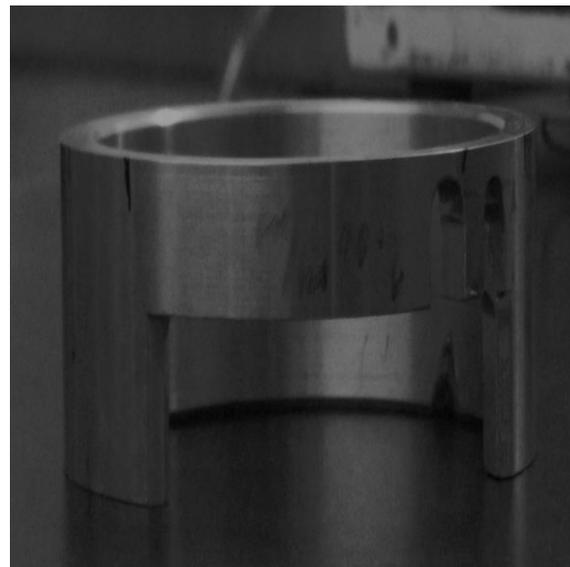


Figura 5.8. Fotografía del soporte para la base de aluminio.

## 5.2 EXPERIMENTACIÓN

Para los todos los ensayos reométricos, se utilizó un reómetro de esfuerzos controlados, modelo AR 1000-N, de la compañía TA Instruments®. Con una adaptación de un dispositivo de ultrasonido, empleando una configuración de tres transductores, a una separación de 45 ° cada uno. El ultrasonido se obtuvo a partir de un Generador de Ultrasonido con una potencia de 300 W, marca “El Águila” serie 044-G (Figura 5.9).



Figura 5.9. Fotografía del Generador de Ultrasonido “El Águila”.

Las propiedades de flujo que se utilizaron para el análisis de los diferentes sistemas en todos los ensayos que fueron realizados son, velocidad de corte aparente:  $1 \text{ rad}\cdot\text{seg}^{-1}$ , deformación: 80 %, temperatura:  $20^\circ\text{C}$ .

En otro orden de ideas, tenemos que mencionar que una desventaja de este dispositivo fabricado, es que se perdió el control sobre la temperatura. Así al utilizar la geometría de doubles cilindros concéntricos, y en particular la copa couette, fue necesario contemplar que el material que se fuese a analizar tendría que ser fácilmente manejable para poder introducirlo en la copa couette fácilmente.

Ya que un material con una viscosidad relativamente elevada, dificultaría la tarea de introducirlo en la copa couette, sin mencionar el hecho que tenemos que asegurarnos que no queden burbujas de aire. Por lo tanto, el tiempo que nos llevaría introducirlo un material con esta característica en la copa couette sería relativamente considerable.

Esto no quiere decir que no se puedan analizar otros materiales utilizando el dispositivo, como pudiera ser una pasta dental, sino que tenemos que prever el tiempo que se pudiera perder tratando de manipular la muestra, y en particular para la secuencia de ensayos que en este caso se desean realizar.

Así que en este punto se decidió utilizar el polímero HASE, el cual reunía las propiedades ideales que necesitábamos. Pero no podemos dejar de mencionar que se pudo haber utilizado otro tipo de material. Como fue el caso de una compañera de laboratorio, que con una formación como: Químico, Biólogo Farmacéutico; utilizó como material de trabajo: sangre, en la cual también estudio el comportamiento que esta presentaba al aplicarle ultrasonido. Y con los resultados obtenidos logró obtener su título.



*Figura 5.10. Fotografía del dispositivo para la aplicación de Ultrasonido, una vez montado y funcionando.*

### 5.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

A continuación describimos los procedimientos que se llevaron a cabo para preparar las sustancias que utilizamos, nos referimos tanto al polímero “HASE” y la solución “BASE”, así como a las suspensiones de “HASE-Caolín” y “HASE-Arcilla”. Además describimos la metodología que a la que dimos seguimiento para aplicar el ultrasonido en los ensayos reométricos.

La elaboración del polímero HASE se realizó con el apoyo y asesoría del Profesor Mariano Pérez Camacho, el cual nos recibió amablemente en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química, UNAM. Facilitándonos equipo, material y reactivos necesarios para formular dicho polímero.

La preparación de la solución Agua-20 % Hase y de las suspensiones de HASE con algún contenido de arcillas, así como la homogenización de dichas soluciones (requerida antes de cada ensayo reométrico), fueron posibles, gracias al apoyo del Dr. Luis Medina Torres, abriéndonos las puertas del laboratorio 212, en el conjunto E, de la Facultad de Química, UNAM; poniendo a nuestra disposición el material y equipo necesario para poder desarrollar estas actividades, pero principalmente apoyándonos con el mezclador Lightin y donando amablemente el Caolín utilizado.

#### 5.2.1.1 POLÍMERO “HASE”

El polímero HASE se obtuvo preparando una solución de HASE al 2.5 %, empleando una relación en porcentaje volumen de 91 % agua, 7.5 % HASE y 1.5 % de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) al 95 %.

Para preparar el polímero HASE, primero fue necesario medir, con ayuda de una probeta de vidrio graduada con capacidad de cien mililitros, un volumen aproximado de 83.3 mililitros de emulsión de HASE, dicho volumen de emulsión se vertió en un vaso de precipitados de vidrio con capacidad de un litro; posteriormente con ayuda de una probeta de plástico graduada con una capacidad de un litro, se midió un volumen aproximado de 825.4 mililitros de agua, la cual también fue vertida en el vaso de precipitados de vidrio, para integrarla con la emulsión de HASE. Esta nueva solución se dejó reposar durante 24 horas.

Transcurridas las 24 horas, con ayuda de una probeta de vidrio graduada con capacidad de 50 mililitros, se midió un volumen aproximado de 16.7 mililitros de AMP, el cual fue vertido en un vaso de precipitados de vidrio con capacidad de 250 mililitros; posteriormente con ayuda de una probeta de vidrio graduada con capacidad de 250 mililitros, se midió un volumen aproximado de 174.6 mililitros de agua, la cual a continuación también fue vertida en el vaso de precipitados de vidrio que ya contenía el AMP, para que se integró esta nueva solución, utilizamos una varilla de agitación.

El paso siguiente consistió en integrar las soluciones anteriormente formuladas, nos referimos a las soluciones de HASE-Agua y AMP-Agua. Para lo cual, primero se utilizó una

parrilla de agitación y un agitador magnético, con ellos constantemente se agitó la solución de HASE-Agua, la cual se encontraba contenida en el vaso de precipitados con capacidad de un litro, mientras se le incorporaba a cuenta gotas la solución de AMP-agua; se realizó de esta manera para garantizar la mayor homogeneidad de la mezcla.

Una vez que se terminó de integrar las dos soluciones en la nueva mezcla, se dejó reposar durante tres días, agitando ocasionalmente durante algunos minutos. Concluido este tiempo el polímero HASE estaba listo para ser utilizado.

### 5.2.1.2 SUSPENSIÓN “HASE-CAOLÍN”

En base al peso de un volumen de 100 mililitros de polímero HASE se preparó una suspensión de HASE-5 % Caolín; con una relación en peso de: 75 % agua, 20 % HASE y 5 % Caolín.

Al preparar esta solución fue necesario garantizar la homogeneidad del sistema. Así que, para lo cual fue necesario que utilizáramos un mezclador Lightin. Primero se montó dicho mezclador en un soporte universal, y una vez que el mezclador quedó fijo se le acopló un impulsor.

El siguiente paso consistió en obtener el peso de un vaso de precipitados de vidrio con capacidad de 500 mililitros, esto se realizó con la ayuda de una balanza analítica, aunque posteriormente esta balanza se calibró en ceros con todo y el vaso de precipitados. A continuación con la ayuda de una probeta de vidrio graduada con capacidad de 150 mililitros se midió un volumen aproximado de 100 mililitros de polímero HASE. Acto seguido el polímero fue vertido en el vaso de precipitados con capacidad de 500 mililitros.

Una vez que se obtuvo el valor del peso de los 100 mililitros de polímero se HASE se realizaron los cálculos debidos para preparar solución con una relación de: 75 % en peso de agua, 20 % de peso en HASE y 5 % en peso de caolín.

Después con la ayuda de un vaso de precipitados de 250 mililitros y de la balanza analítica se pesaron aproximadamente 224.59 gramos de agua. Que a continuación fueron vertidos al vaso de precipitados de vidrio con capacidad de 500 mililitros donde se encontraba contenido el polímero HASE. Para integrarla con el polímero, primero con la ayuda de una varilla de agitación y posteriormente con el mezclador Lightin.

Mientras el mezclador trabajaba, con la ayuda de un vidrio de reloj y de la balanza analítica se procedió a pesar aproximadamente 22.46 gramos de caolín. Los cuales posteriormente con ayuda de una pequeña espátula, fueron integrados poco a poco a la solución de HASE-agua; la cual seguía mezclándose mientras el caolín era integrado para asegurarnos que no se formaban grumos.

### 5.2.1.3 SUSPENSIÓN “HASE-ARCILLA”

En base al peso de un volumen de 100 mililitros de HASE se preparó una solución de HASE-1.5 % Arcilla, con una relación en peso de 50 % de agua, 48.5 % de HASE y 1.5 % de arcilla.

Al igual que en la preparación de la suspensión de HASE-Caolín, para esta suspensión de HASE-Arcilla era necesario garantizar la homogeneidad de la mezcla. Por lo tanto, fue necesario volver a montar el mezclador Lightin.

Ahora repetimos el procedimiento que se siguió para la preparación de la suspensión HASE-Caolín. Así que en primer lugar con ayuda de la balanza analítica se obtuvo el peso de un vaso de precipitados de vidrio, también con capacidad de 500 mililitros, para terminar calibrando la balanza en ceros. Continuando con el procedimiento, nos ayudamos de una probeta de vidrio graduada con capacidad de 150 mililitros para fue medido un volumen aproximado de 100 mililitros de polímero HASE.

Una vez que se obtuvo el volumen de polímero HASE deseado, se procedió a verterlo en el vaso de precipitados de 500 mililitros, para que ahora se obtuvo el peso de los 100 mililitros de polímero HASE, y a continuación se procedió a realizar los cálculos debidos para preparar una solución con una relación en peso de: 50 % agua, 48.5 % HASE y 1.5 % arcilla.

Una vez más siguiendo el procedimiento anterior, ahora con la ayuda de otro vaso de precipitados de con capacidad de 250 mililitros y de la balanza analítica se pesaron aproximadamente 92.8 gramos de agua. Y acto seguido, este volumen de agua fue vertido al vaso de precipitados con capacidad de 500 mililitros, donde se encontraba contenido el polímero HASE. Nuevamente integrándolo primeramente con la ayuda de una varilla de agitación y posteriormente con el mezclador Lightin.

Nuevamente mientras el mezclador trabajaba, con la ayuda de un vidrio de reloj y de la balanza analítica se procedió a pesar aproximadamente 2.3 gramos de arcilla. Los cuales a

continuación con ayuda de una pequeña espátula, fueron integrado poco a poco a esta solución de HASE-Agua, e igualmente que en la preparación de la solución antes preparada, la solución se mezcló constantemente mientras se integraba la arcilla para evitar la formación de grumos.

#### 5.2.1.4 SOLUCIÓN AGUA- 20 % HASE.

La solución Agua-20 % Hase, fue formulada para sustentar los resultados del efecto provocado por la adición de nanopartículas al polímero HASE, cuando se aplicaba ultrasonido.

Así que, en base a un volumen de 100 mililitros de polímero HASE se preparó una solución con una relación en peso de 20 % HASE – 80 % Agua, siguiendo el procedimiento de las soluciones anteriores.

Posteriormente con ayuda de la balanza analítica se procedió a obtener el peso de un vaso de precipitados de vidrio, con capacidad de 500 mililitros, y terminar calibrando la balanza en ceros. A continuación con la ayuda de una probeta de vidrio graduada, se midió un volumen aproximado de 100 mililitros de polímero HASE, el cual acto seguido es vertido en el vaso de precipitados de 500 mililitros para obtener su peso.

Obtenido el peso de los 100 mililitros de polímero HASE, se realizaron los cálculos debidos para obtener una solución con una relación en peso de 80 % agua y 20 % HASE. Así que posteriormente con ayuda de otro vaso de precipitados con capacidad de 250 mililitros se pesaron aproximadamente 239.56 gramos de agua, la cual acto seguido fue vertida en el vaso de precipitados de 500 mililitros en el que se encuentra contenido el polímero HASE; Así que por último, la solución fue agitada con una varilla de agitación y para terminar se utilizó el mezclador Lightin.

#### 5.2.2 ENSAYOS REOLÓGICOS PRELIMINARES

Después de haber elegido la sustancia de experimentación, el siguiente paso consistía en probar la funcionalidad del dispositivo que se había construido. Así que en particular, esta fase de la experimentación se realizó con dos propósitos, el primero de ellos fue probar la funcionalidad del dispositivo, y el segundo, consistió en descubrir aquellas frecuencias ultrasónicas que ocasionarían una mayor alteración en la estructura del material elegido.

Así que para esta fase preliminar se estableció un protocolo experimental con respecto a la aplicación de ultrasonido. El ultrasonido se aplicaría durante un lapso de cinco minutos, con un periodo de recuperación (es decir, sin aplicación de ultrasonido) de igual duración. Se decidió que el ultrasonido para estos experimentos preliminares sería variado en un rango de 0.5 kHz en 0.5 kHz, iniciando a una frecuencia de 23 kHz. En una segunda parte de esta fase experimental se decidió ampliar el rango de frecuencias ultrasónicas en 5 kHz iniciando en 30 kHz.

### 5.2.3 ENSAYOS REOLÓGICOS BASE

Antes de llevar a cabo los ensayos reométricos de las suspensiones de HASE-Caolín y HASE-Arcilla, se tuvo que homogeneizar cada una de estas soluciones por lo menos 24 horas antes de realizar dichos ensayos, para lo cual se utilizó el mezclador Lightin con el impulsor adaptado. Teníamos que dejar transcurrir estas 24 horas ya que en cada homegeneización las sustancias se llenaban de aire, formando burbujas, y en estas condiciones no era confiable que se realizaran los ensayos.

Para los ensayos reométricos de la experimentación base se estableció un protocolo experimental práctico, que en esencia partió de lo que se había realizado en la experimentación preliminar. Este protocolo primordialmente consistió en realizar dos ensayos a cada una de las soluciones utilizadas.

El primer ensayo reométrico consistió en realizar una prueba simple, ya que serían realizados sin la aplicación de ultrasonido. En este ensayo a una primera muestra de cada solución se le realizó una prueba oscilatoria, la cual tuvo una duración de una hora, y fue realizado sin la aplicación de ultrasonido, ya que se buscaba simplemente estudiar la estabilidad del sistema analizado, observando el comportamiento reológico de los módulos elástico y viscoso de las sustancias analizadas.

En el segundo ensayo reométrico, el ultrasonido fue aplicado de manera alterna; pues se pretendía estudiar la respuesta reológica que presentaba el material durante la aplicación de ultrasonido, y al mismo tiempo analizar la respuesta que el material presentaba inmediatamente al dejar de aplicar el ultrasonido. Aunado al hecho de que serían aplicadas cuatro diferentes frecuencias de resonancia.

Este segundo ensayo fue realizado de manera continua y por lo tanto tuvo una duración de tres horas. Par fines prácticos este ensayo fue dividido en nueve módulos; y cada módulo con una duración de veinte minutos.

Se ejecuta de la siguiente manera:

- ✓ El primer módulo comprende el inicio de la prueba y se lleva a cabo sin la aplicación de ultrasonido.
- ✓ El segundo módulo consiste en la aplicación de la primera frecuencia de resonancia ultrasónica a 37.15 kHz.
- ✓ El tercer módulo acompaña al segundo y consiste en un lapso sin la aplicación de ultrasonido.
- ✓ El cuarto módulo comprende la aplicación de la segunda frecuencia de resonancia ultrasónica a 40.15 kHz.
- ✓ El quinto módulo consiste nuevamente en el sosiego ultrasónico para la muestra, de la segunda frecuencia de resonancia.
- ✓ El sexto módulo comprende la aplicación de la tercera frecuencia de resonancia ultrasónica a 40.65 kHz.
- ✓ El séptimo módulo consiste en el sosiego ultrasónico para la muestra, de la tercera frecuencia de resonancia.
- ✓ El octavo módulo comprende la aplicación de la última frecuencia de resonancia ultrasónica utilizada a 40.90 kHz.
- ✓ Y para finalizar, el noveno módulo comprende el sosiego ultrasónico para la muestra de la última frecuencia de resonancia ultrasónica utilizada.

La aplicación de las frecuencias de resonancia ultrasónica, fueron monitoreadas a través de un osciloscopio modelo TDS 1012C-EDU, de la compañía Tektronix®.

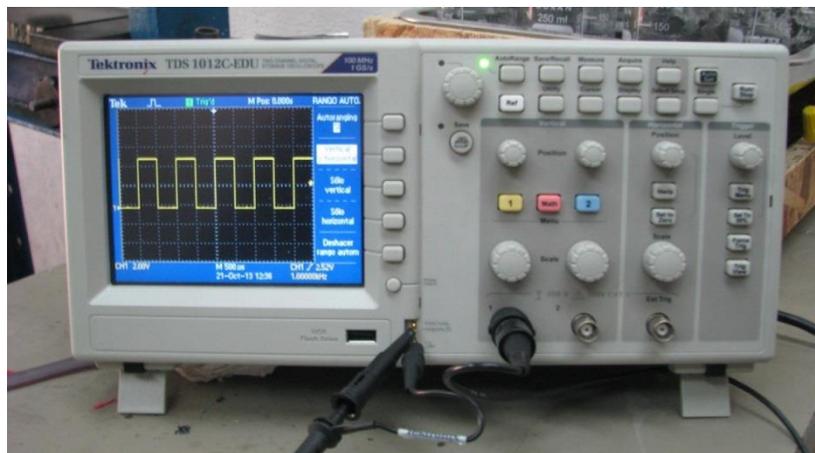


Figura 5.11. Fotografía del Osciloscopio TDS 1012C-EDU.

### 5.2.3 ENSAYOS REOLÓGICOS ADICIONALES

Después de analizar los resultados de los sistemas denominados Hase-5 % Caolín, Hase-1.5 % Arcilla y Agua-20 % Hase; se decidió que era conveniente descartar el factor de “tiempo” de aplicación de ultrasonido. Lo que se pretende con esto, es saber si con un mayor tiempo de aplicación de ultrasonido el sistema Hase-1.5 % Arcilla presentaría un comportamiento reológico diferente. Quizá con un mayor periodo de aplicación de ultrasonido, esté logre una alteración más efectiva en la estructura de éste sistema.

También se determinó que para estos experimentos únicamente se aplicaría la frecuencia ultrasónica que más relevancia tuvo en los experimentos anteriores, fue evidente que esa frecuencia era la de 40.15 kHz. Al iniciar estos experimentos no contábamos con un protocolo establecido, como lo fue para la experimentación base, así que realizado el primer experimento decidimos realizar los demás experimentos bajo las mismas circunstancias. Los ensayos se llevarían a cabo dos veces para cada suspensión.

La realización de estos ensayos se llevó a cabo de la siguiente manera, los primeros 20 minutos de cada prueba transcurrirán sin la aplicación de ultrasonido. En los posteriores 30 minutos se transcurrirán con la aplicación de ultrasonido, a una frecuencia de 40.15 kHz. Posteriormente se darán 25 minutos sin ultrasonido ultrasónico, y los últimos 5 minutos en cada prueba se volvió a aplicar ultrasonido a 40.15 kHz.

---

---

## CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

---

Después de un largo camino en este capítulo se presentan los resultados más relevantes para el proyecto. Por lo tanto aquí se presentan los resultados de los ensayos oscilatorios comunes, y de los ensayos oscilatorios con la aplicación de ultrasonido, de los diferentes sistemas analizados. Con la finalidad de realizar una comparación que nos permita obtener un análisis más acertado en cuanto al alcance que tiene el ultrasonido en la estructura de los sistemas analizados.

## 6.1 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR

De la Figura 6.1 a la 6.4 se encuentran los resultados de la experimentación preliminar; recordemos que esta fase experimental tuvo dos propósitos, el primero fue determinar la funcionalidad del dispositivo construido y el segundo fue encontrar aquellas frecuencias ultrasónicas que provocarían una mayor alteración en la estructura del material que será analizado (polímero HASE).

Siguiendo el protocolo experimental descrito en el capítulo anterior, la Figura 6.1 nos muestra el comportamiento del polímero HASE en un primer ensayo, en el cual a la muestra le fue aplicado un rango de frecuencias de ultrasonido de 23 a 25 kHz. Por los resultados es evidente que ninguna de las frecuencias aplicadas provoca una alteración significativa en el módulo elástico ( $G'$ ) o en el módulo viscoso ( $G''$ ), aunque presenta un ligero incremento de módulos probablemente porque el agua en la formulación se está evaporando. .

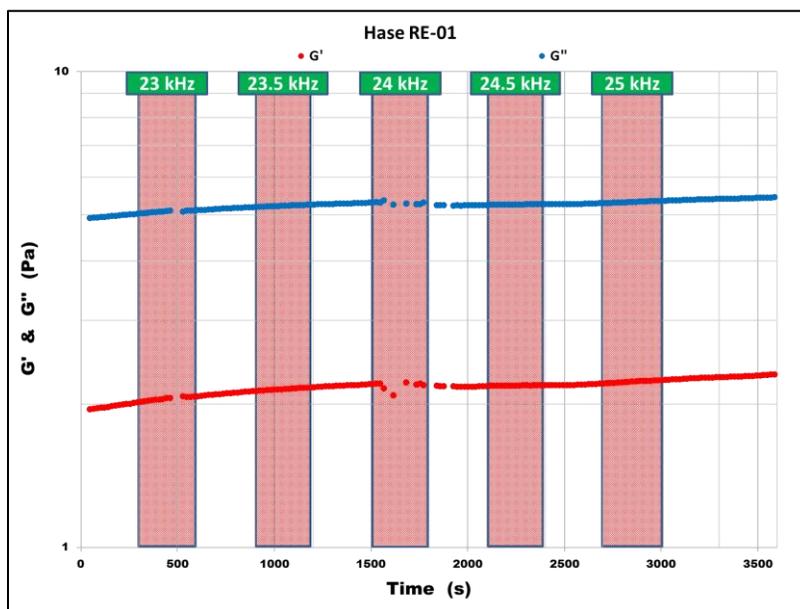


Figura 6.1. Aplicación de frecuencias ultrasónicas al polímero HASE, en un rango de 23 kHz a 25 kHz.

La Figura 6.2 nos muestra el comportamiento del polímero HASE en un segundo ensayo, en el cual a la muestra le fue aplicado un rango de frecuencias de ultrasonido de 25.5 a 31 kHz. En este ensayo también es evidente que ninguna de las frecuencias aplicadas provoca una alteración significativa tanto en  $G'$  como en  $G''$ . También en la Figura es perceptible un crecimiento en ambos módulos, el cual podríamos atribuir a que la muestra de este ensayo (Hase RE-03) es la misma que la del ensayo “Hase RE-01”.

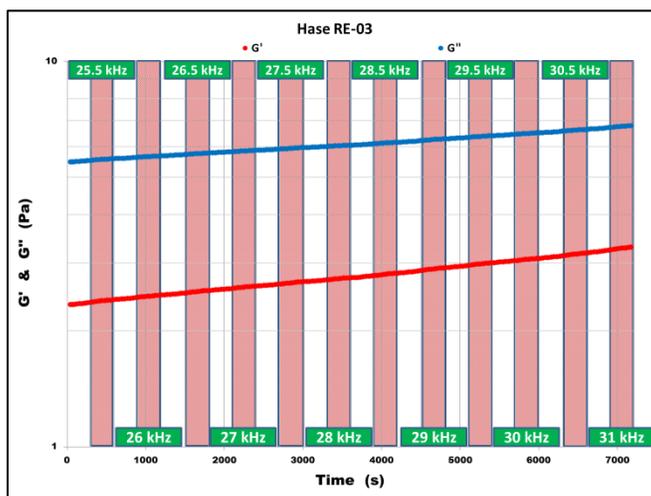


Figura 6.2. Aplicación de frecuencias ultrasónicas al polímero HASE, en un rango de 25.5 kHz a 31 kHz.

La Figura 6.3 nos muestra el comportamiento del polímero HASE en un tercer ensayo, en el cual a la muestra le fue aplicado un rango de frecuencias de ultrasonido de 31.5 a 37 kHz. En el cual nuevamente es evidente que ninguna de las frecuencias aplicadas provoca una alteración significativa tanto en  $G'$  como en  $G''$ . Y cabe mencionar que para este ensayo (Hase-RE-04), la muestra fue fresca.

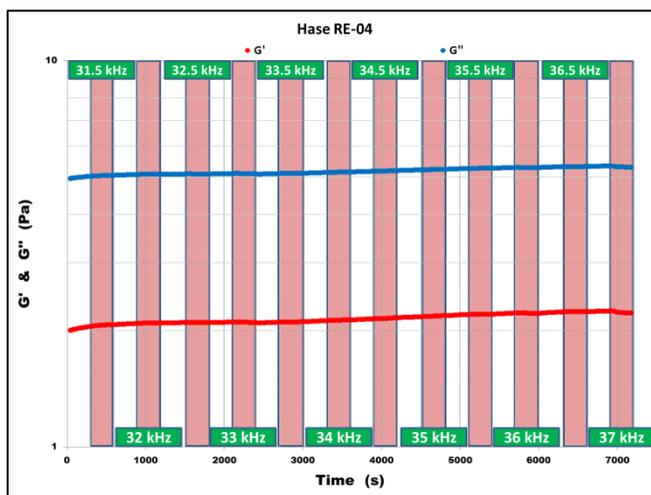


Figura 6.3. Aplicación de frecuencias ultrasónicas al polímero HASE, en un rango de 31.5 kHz a 37 kHz.

La Figura 6.4 nos muestra el comportamiento del polímero HASE en un cuarto ensayo, en el cual a la muestra le fue aplicado un rango de frecuencias de ultrasonido de 37.5 a 42 kHz. Fue en este ensayo en el cual se consiguió encontrar una serie de frecuencias que evidentemente lograron alterar significativamente la estructura del polímero. Esto es reflejado en las variaciones tanto del módulo elástico como del módulo viscoso.

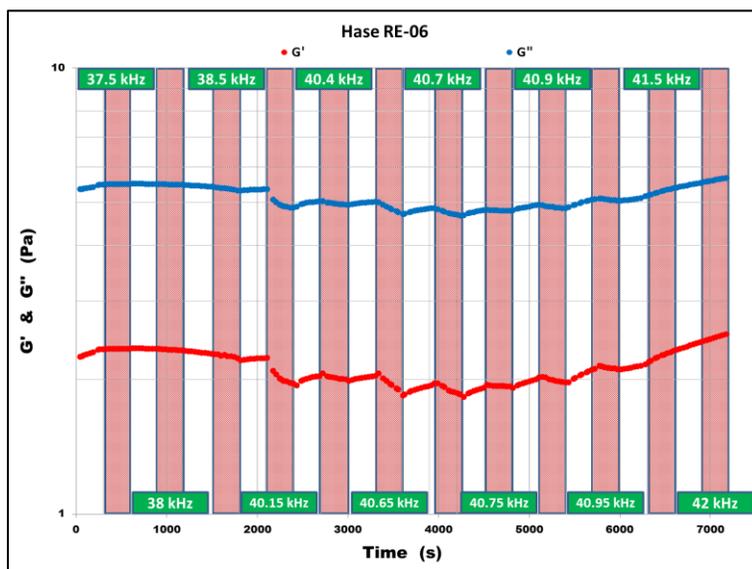


Figura 6.4. Aplicación de frecuencias ultrasónicas al polímero HASE, en un rango de 37.5 kHz a 42 kHz.

La Figura 6.5 muestra un ensayo adicional de lo que fue la fase de experimentación preliminar, en este ensayo se decidió extender el rango de la amplitud de las frecuencias ultrasónicas estudiadas, esto realizó con la intención de encontrar alguna otra frecuencia o rango de frecuencias que produjera alteración alguna a la estructura del polímero.

Pero como podemos observar fue aplicado un rango de frecuencias que iban de los 30 kHz a los 45 kHz, Y en donde resultó evidente que únicamente se presentaba una alteración a la estructura del polímero cuando se aplicó la frecuencia de 40 kHz. Al final de este ensayo fue rectificada una frecuencia de resonancia, que correspondió a una frecuencia aproximada de 37.15 kHz. La cual también logró alterar la estructura del polímero.

Esta fase concluyó satisfactoriamente, ya que se logró examinar la funcionalidad del dispositivo fabricado para la aplicación de ultrasonido al momento de realizar una prueba reométrica. Además fue posible encontrar un rango de frecuencias de resonancia ultrasónica que lograron provocar una alteración considerable en la estructura del polímero HASE.

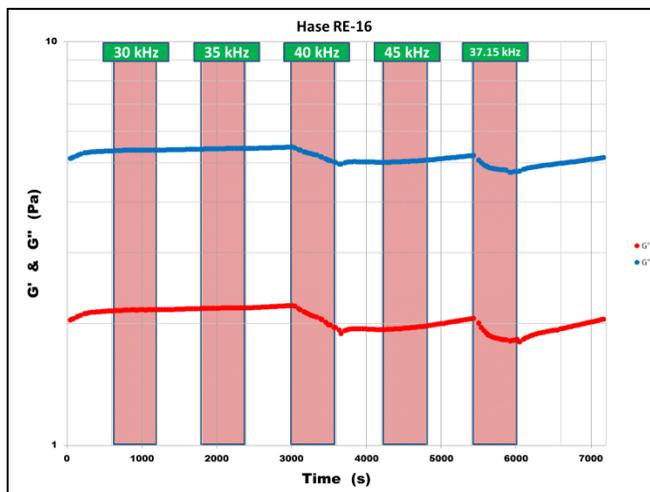


Figura 6.5. Aplicación de frecuencias ultrasónicas al polímero HASE, en un rango de 30 kHz a 45 kHz.

## 6.2 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN BASE

Analizados los resultados de la fase de pre-experimentación se decidió que era conveniente estudiar sistemas diferentes al ya analizado, con la finalidad de obtener una mayor cantidad de información sobre la trascendencia que el ultrasonido tiene. Por ejemplo, examinar el impacto que tendría el ultrasonido en el comportamiento reológico, al realizar una adición de nanopartículas.

Siguiendo con el protocolo experimental detallado en el capítulo anterior, la Figura 6.6 nos muestra los resultados del primer ensayo que se le realizó a la suspensión de Hase-5 % Caolín. Por lo tanto, este ensayo se realizó sin la aplicación de ultrasonido.

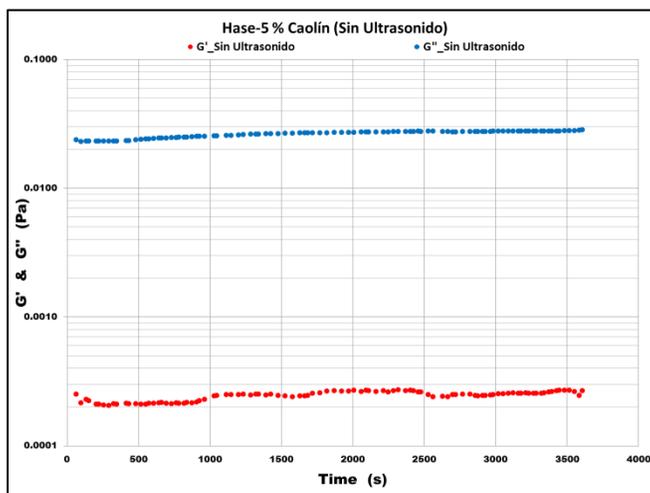


Figura 6.6. Ensayo Reométrico para la suspensión HASE-5 % Caolín, sin la aplicación de ultrasonido.

La Figura 6.7 nos muestra los resultados del segundo ensayo que se le realizó a la suspensión de HASE-5 % Caolín. En este ensayo se aplicaron las cuatro frecuencias de resonancia ultrasónica seleccionadas para el estudio. Al analizar los resultados de esta prueba es evidente que el comportamiento reológico para este sistema muestra ciertas particularidades, siendo más específicos las variaciones que muestra en tanto en el módulo elástico ( $G'$ ) y en el módulo viscoso ( $G''$ ).

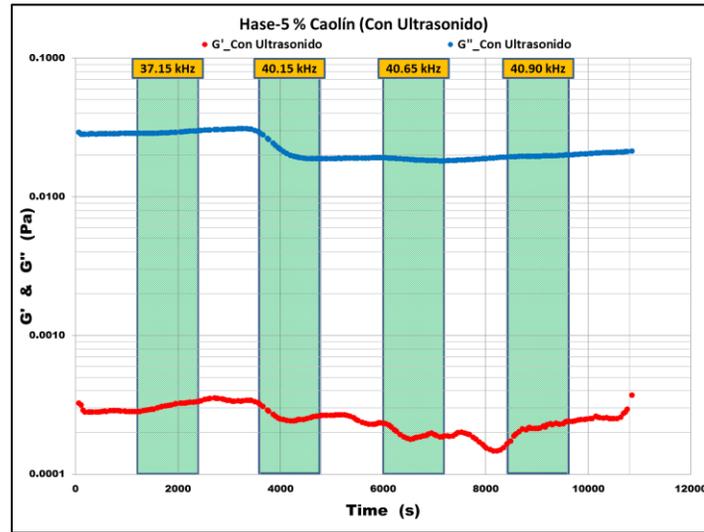


Figura 6.7. Ensayo Reométrico para la suspensión Hase-5 % Caolín, con aplicación de ultrasonido.

La Figura 6.8 nos muestra una comparación entre los resultados del ensayo sin aplicación de ultrasonido y los resultados del ensayo con aplicación de ultrasonido, para la suspensión Hase-5 % Caolín.

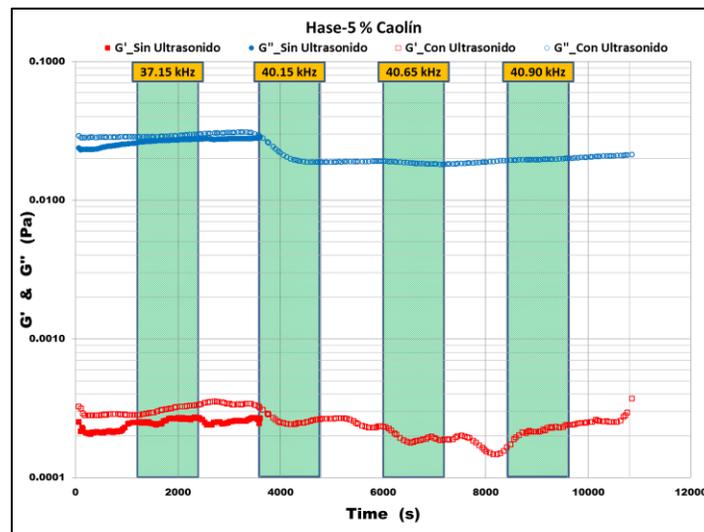


Figura 6.8. Comparación entre el ensayo sin aplicación de ultrasonido y el ensayo con aplicación de ultrasonido para la suspensión de Hase-5 % Caolín.

La Figura 6.9 nos muestra los resultados del primer ensayo que se le realizó a la suspensión Hase-1.5 % Arcilla. Este ensayo se realizó sin la aplicación de ultrasonido, y en él se observó que el sistema permaneció completamente estable.

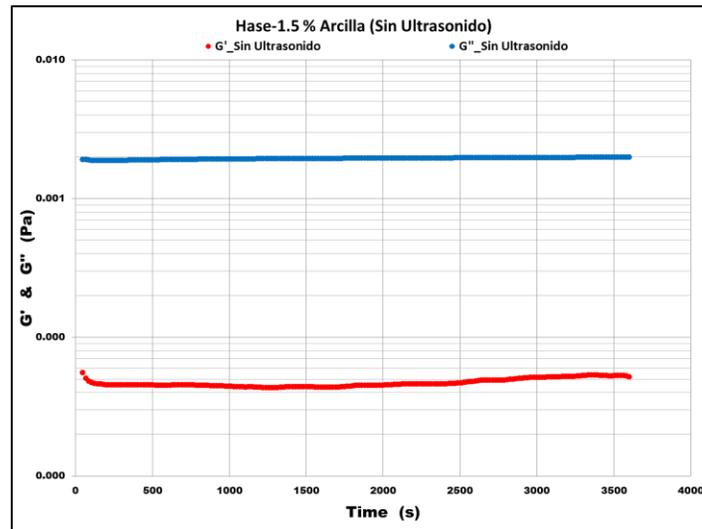


Figura 6.9. Ensayo Reométrico para la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, sin aplicación de ultrasonido.

La Figura 6.10 nos muestra los resultados del segundo ensayo que se le realizó a la suspensión de Hase-1.5 % Arcilla. Al igual que para la suspensión de Hase-5 % Caolín en este segundo ensayo se aplicaron las cuatro frecuencias de resonancia ultrasónica elegidas para el estudio. Al analizar los resultados de este ensayo también observamos ciertas variaciones en ambos módulos, pero con una contrastante diferencia con respecto al sistema anteriormente analizado.

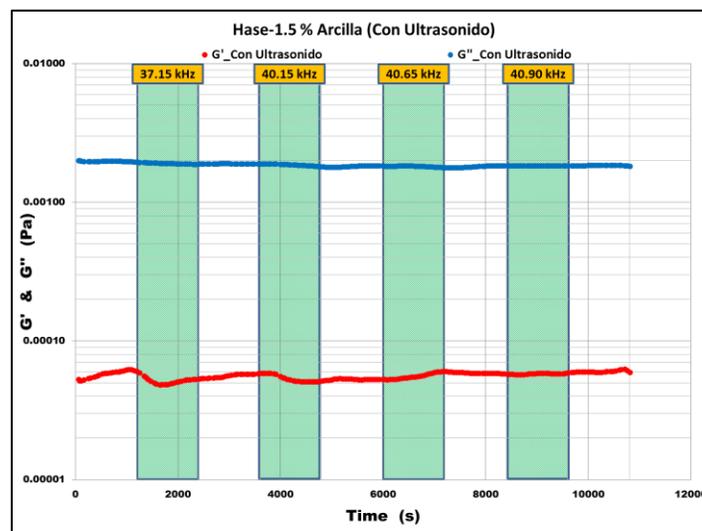


Figura 6.10. Ensayo Reométrico para la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, con aplicación de ultrasonido.

La figura 6.11 nos muestra una comparación entre los resultados del ensayo sin aplicación de ultrasonido y los resultados del ensayo con aplicación de ultrasonido, para la suspensión de Hase-1.5 % Arcilla.

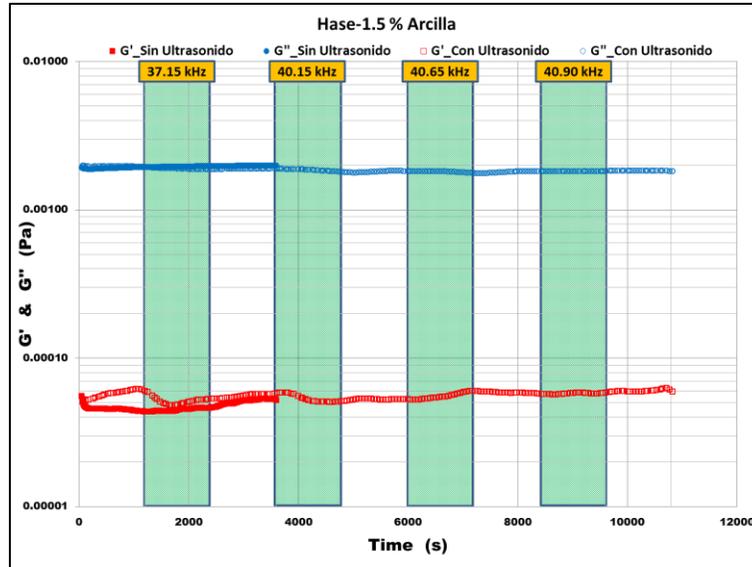


Figura 6.11. Comparación entre el ensayo sin aplicación de ultrasonido y el ensayo con aplicación de ultrasonido para la suspensión de Hase-1.5 % Arcilla.

La Figura 6.12 nos muestra los resultados del primer ensayo que se le realizó a la solución Agua-20 % Hase. Este ensayo se realizó sin la aplicación de ultrasonido, y en él se observó que el sistema permaneció completamente estable.

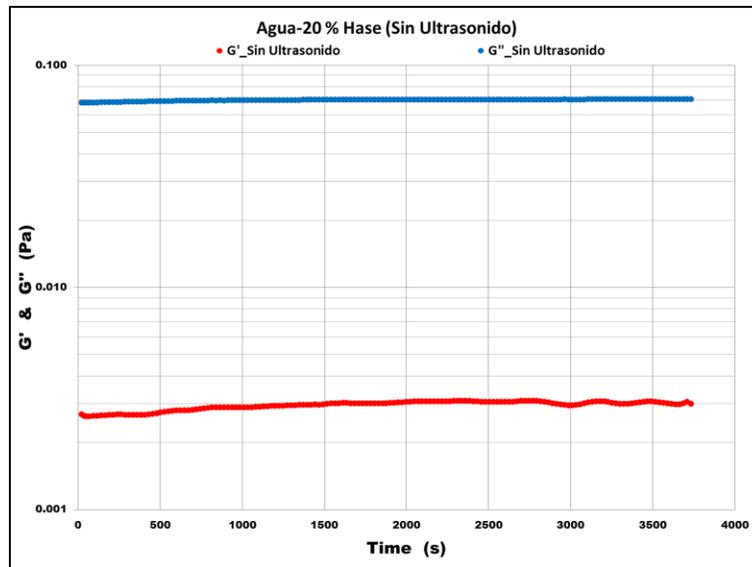


Figura 6.12. Ensayo Reométrico para la disolución de Agua-20 % HASE, sin aplicación de ultrasonido.

La Figura 6.13 nos muestra los resultados del segundo ensayo que se le realizó a la solución Agua-20 % Hase, en este ensayo se aplicaron las cuatro frecuencias de resonancia ultrasónica seleccionadas para el estudio. En la imagen es evidente que a esta concentración el ultrasonido únicamente logra que el módulo viscoso ( $G''$ ) presente variaciones aleatorias.

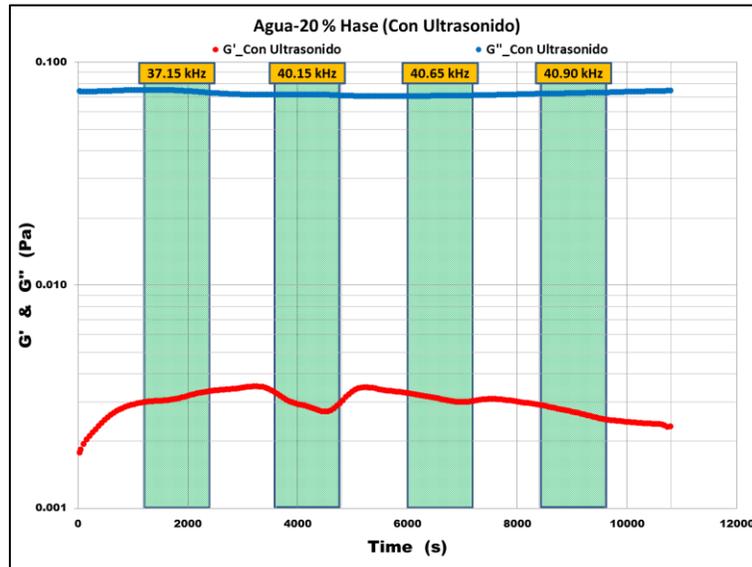


Figura 6.13. Ensayo Reométrico a disolución de Agua-20 % HASE, con aplicación de ultrasonido.

La Figura 6.14 nos muestra una comparación entre los resultados del ensayo sin aplicación de ultrasonido y los resultados del ensayo con aplicación de ultrasonido, para la solución Agua-20 % Hase.

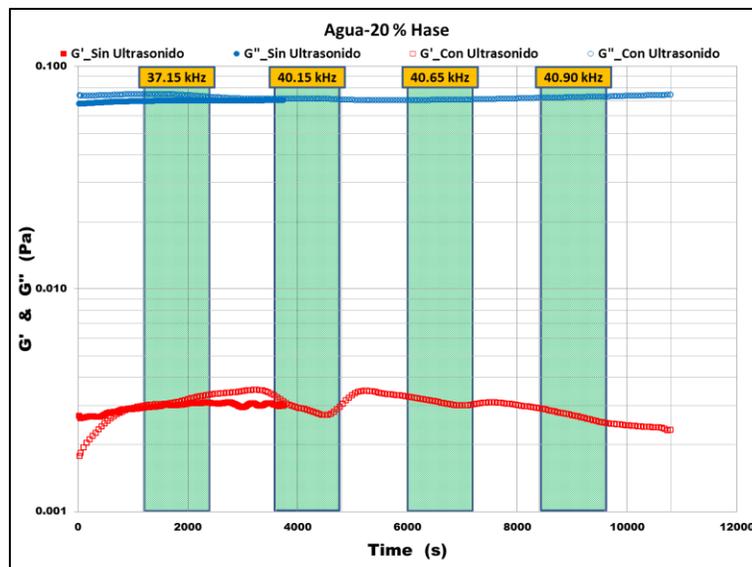


Figura 6.14. Comparación entre el ensayo sin aplicación de ultrasonido y el ensayo con aplicación de ultrasonido para la solución Agua-20 % Hase.

### 6.3 RESULTADOS ADICIONALES

Después de que se analizaron a detalle los resultados de la fase de experimentación base. Se decidió que se realizarían en un par de ensayos adicionales, en los que se ampliaría el periodo de aplicación de ultrasonido; esto se llevaría a cabo con dos objetivos, el primero de ellos sería estudiar la efectividad del ultrasonido en periodos más extensos, y el segundo estudiar en particular la respuesta reológica que presentaría la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, a este mayor periodo de aplicación de ultrasonido. Sin embargo, únicamente se aplicaría la frecuencia ultrasónica con mayor relevancia en la fase experimental base (40.15 kHz).

Las Figuras 6.15 y 6.16 nos muestran los resultados de los ensayos adicionales para la suspensión Hase-5 % Caolín. En las imágenes podemos observar que en ambos ensayos el comportamiento reológico del sistema fue similar. Para cada ensayo los primeros 20 minutos transcurrieron sin la aplicación de ultrasonido, y ambos ensayos tanto el módulo elástico ( $G'$ ) como el módulo viscos ( $G''$ ) permanecieron constantes.

Los siguientes 30 minutos transcurrieron con aplicación de ultrasonido, en este periodo es más que evidente la continua efectividad del ultrasonido, al observarse una caída de ambos módulos.

Los posteriores 25 minutos nuevamente transcurrieron sin la aplicación de ultrasonido, y nuevamente se observa un comportamiento estable para los módulos de ambos ensayos.

En los últimos 5 minutos de cada prueba se vuelve a aplicar ultrasonido y nuevamente se presentó una caída de ambos módulos en cada caso.

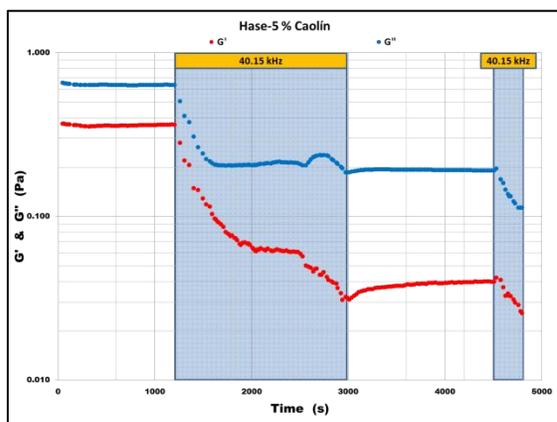


Figura 6.15. Primer Ensayo Reométrico para la suspensión Hase-5 % Caolín, aplicando ultrasonido a 40.15kHz.

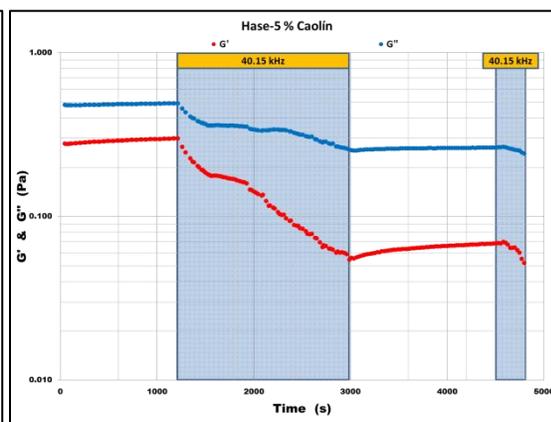


Figura 6.16. Segundo Ensayo Reométrico para la suspensión Hase-5 % Caolín, aplicando ultrasonido a 40.15 kHz.

Las Figuras 6.17 y 6.18, nos muestran los resultados de los ensayos adicionales realizados a la suspensión Hase-1.5 % Arcilla. En las imágenes se observa que dicho sistema tiene un comportamiento similar en ambos ensayos.

En estos ensayos la metodología para la aplicación de ultrasonido es la misma que se utilizó para los ensayos del anterior sistema. Por lo tanto, para cada ensayo los primeros 20 minutos transcurrieron sin aplicación de ultrasonido. Pero para el primer ensayo se observó una marcada inestabilidad tanto en el módulo elástico ( $G'$ ) como en el módulo viscoso ( $G''$ ); mientras que en el segundo ensayo se pudo observar una mayor estabilidad en ambos módulos.

Los siguientes 30 minutos transcurrieron con aplicación de ultrasonido, en ambos ensayos la mayor afectación la sufre el módulo elástico, mientras que el módulo viscoso sólo presenta pequeñas variaciones.

Los posteriores 25 minutos nuevamente transcurren sin aplicación de ultrasonido, en el primer ensayo ambos módulos mostraron cierto comportamiento estable, pero en el segundo ensayo el módulo elástico presentó un comportamiento totalmente inestable, mientras que el módulo viscoso permaneció estable.

En los últimos 5 minutos, en el primer ensayo ambos módulos permanecieron invariantes; mientras que en el segundo ensayo, el módulo elástico continuó con la inestabilidad que le precedía, y el módulo viscoso mostró una pequeña variación.

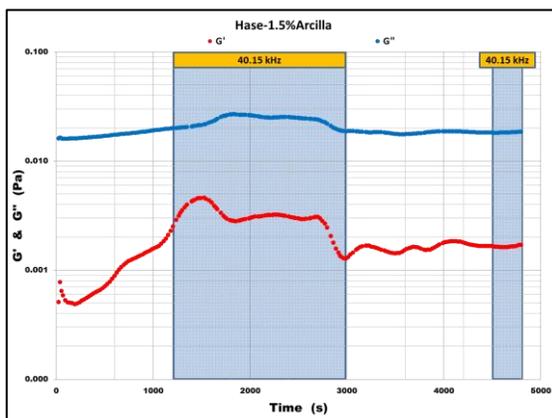


Figura 6.17. Primer ensayo Reométrico para la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, aplicando ultrasonido a 40.15 kHz.

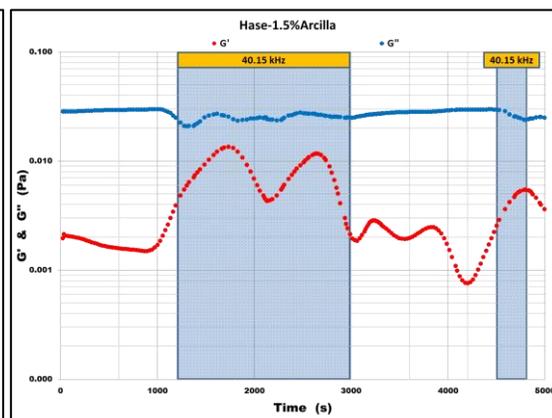


Figura 6.18. Segundo Ensayo Reométrico para la suspensión de Hase-1.5 % Arcilla, aplicando ultrasonido a 40.15 kHz.

## 6.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Después de que analizamos los resultados obtenidos en la fase de experimentación preliminar, un punto relevante a destacar lo encontramos en las Figuras 6.4 y 6.5. Ya que al observar el comportamiento reológico que presentó el polímero HASE en estos ensayos, supusimos que la aplicación de ultrasonido podría tratarse de un proceso reversible, debido a que en ambos ensayos al final de la prueba, tanto el módulo elástico como el módulo viscoso muestran una recuperación.

Hay que tomar con cautela los resultados y no aseverar que dicho comportamiento se debió a una reversibilidad en el proceso de aplicación de ultrasonido, porque para hacerlo primero necesitaríamos descartar posibles efectos de transferencia de energía por parte de las ondas ultrasónicas a la muestra, descartando así una evaporación del contenido de agua en el polímero. Pero como lo explicamos en el capítulo anterior, este dispositivo todavía no tiene control de la temperatura por lo que no se pudo monitorear variaciones de ésta durante los ensayos.

Continuando con el análisis de los resultados, pero ahora con los de la fase de experimentación base. La Figura 6.6 nos muestra el comportamiento reológico que siguió la suspensión Hase-5 % Caolín. Tenemos que mencionar que este sistema es una disolución del polímero HASE, a la cual se le añadieron nanopartículas. Según lo establecido en el protocolo experimental, este ensayo se realizó sin la aplicación de ultrasonido. La prueba tuvo una duración de una hora, y la continuidad tanto del módulo elástico ( $G'$ ) como del módulo viscoso ( $G''$ ), habla de la estabilidad del sistema que se ha conformado.

En la Figura 6.7 podemos observar el comportamiento que tuvo esta suspensión (Hase-5 % Caolín), en la prueba en la cual se le aplicaron las frecuencias ultrasónicas elegidas. En la Figura es evidente que de las cuatro frecuencias seleccionadas, la que tuvo una mayor trascendencia en la estructura del sistema fue la de 40.15 kHz. Esto se hizo notar en la variación de ambos módulos. Más sin embargo, la mayor consecuencia se presenta el módulo viscoso ( $G''$ ), ya que este en el momento en que se aplica esta frecuencia, tiene una pérdida significativa en sus valores, y no vuelve a mostrar recuperación alguna. Mientras que el módulo elástico ( $G'$ ) a partir de este momento tuvo variaciones aleatorias.

La Figura 6.9 nos muestra el comportamiento reológico que tuvo la suspensión Hase-1.5 % Arcilla. Las nanopartículas añadidas a este sistema eran de características diferentes a las añadidas al anterior sistema. Este ensayo también se realizó sin la aplicación de ultrasonido, y la prueba tuvo una duración de una hora. Por medio de ella pudimos determinar que el

sistema conformado era totalmente estable, ya que ni el módulo elástico ( $G'$ ), ni el módulo viscoso ( $G''$ ), mostraron alguna variación significativa.

La Figura 6.10 nos muestra el comportamiento que tuvo la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, en el ensayo en el cual se aplicaron las frecuencias ultrasónicas seleccionadas para el estudio. Como se observa en la Figura, para este ensayo hay dos momentos que tienen cierta relevancia, el primero lo encontramos cuando se aplica la frecuencia de 37.15 kHz y el segundo cuando se aplica la de 40.15 kHz, ya que en esos dos diferentes momentos el módulo elástico ( $G'$ ) presenta una variación. Más sin embargo, el módulo viscoso ( $G''$ ) se mantuvo invariable a lo largo de toda la prueba.

En particular este ensayo, el realizado a la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, el cual conlleva la aplicación de ultrasonido, es el que realmente nos ha hecho reflexionar y darle más relevancia a este trabajo. Puesto que, primeramente nos hizo cuestionarnos el qué sucedía con las nanopartículas de ambos sistemas, ¿Qué es lo que sucede con las interacciones HASE-Caolín y HASE-Arcillas? ¿Por qué en el primer sistema analizado el ultrasonido ha causado una alteración mayor y de manera permanente; y por qué en el segundo sistema analizado el ultrasonido pareciera no tener efectos significativos? ¿Qué importancia toman las particularidades de las nanopartículas?

Antes de profundizar en los detalles técnicos de las nanopartículas, tuvimos la necesidad de asegurarnos que ese era el mejor camino a seguir. Por lo tanto, se decidió que primordialmente era necesario analizar la disolución del polímero HASE sin la presencia de nanopartículas. Este hecho nos llevó a conformar el sistema denominado Agua-20 % Hase.

Así que, siguiendo el protocolo experimental, la Figura 6.12 nos muestra el comportamiento reológico que siguió la solución Agua-20 % Hase en el ensayo que se le realizó sin la aplicación de ultrasonido, el cual tuvo una duración de una hora. La continuidad mostrada tanto por el módulo elástico ( $G'$ ) como por el módulo viscoso ( $G''$ ), simplemente nos describen la estabilidad del sistema conformado.

La Figura 6.13 nos muestra el comportamiento reológico que siguió la solución Agua-20 % Hase en el ensayo en el cual se le aplicaron las frecuencias ultrasónicas seleccionadas para este estudio. Como se observa en la imagen, en el momento en que se aplicó la frecuencia de 40.15 kHz se presenta una variación importante en el módulo elástico ( $G'$ ), descrita por una disminución del mismo, aunque dicho módulo en la mayor parte de la prueba presentó un comportamiento variante es evidente que dicha variación de la que

estamos hablando es a causa de la aplicación de ultrasonido. Mientras que el módulo viscoso ( $G''$ ) permaneció invariante.

Por otra parte, haciendo una comparación de resultados de la fase de experimentación preliminar, Figuras 6.4 y 6.5, con los resultados de la fase de experimentación base, Figuras 6.7, 6.10 y 6.13, es evidente que al diluir el polímero y adicionar nanopartículas, aquel supuesto efecto de reversibilidad observado en la pre-experimentación se perdió por completo en la experimentación base..

Los experimentos adicionales cumplen a grandes rasgos con sus objetivos, ya que fue evidente que el ultrasonido mantuvo su efectividad durante mayores periodos de aplicación, y a pesar del comportamiento complejo que mostraron los dos ensayos realizados para la suspensión Hase-1.5 % Arcilla, en ningún momento se presentó una alteración a la estructura del sistema de forma permanente. Por lo cual, es preciso enfocarnos a las características particulares de las nanoarcillas y tratar de analizar de qué manera contribuyen a dicho comportamiento, en las formulaciones aquí estudiadas.

Por último, es importante mencionar la diferencia que existió entre la “experimentación preliminar” y la “experimentación base”. ¿Por qué diluir el polímero HASE para la experimentación base? ¿Por qué simplemente no se agregaron las arcillas al polímero, y así se estudiaron? La respuesta es que se intentó trabajar de esa manera y se determinó que la concentración de Caolín como de Arcilla, fue demasiada.

Inicialmente se utilizó Caolín al 10 % y Arcilla al 3 % en peso respectivamente. A simple vista estos dos sistemas presentaban una consistencia pastosa, lo que también dificultaba su manipulación a la hora de introducir la muestra a la copa couette. Pero lo más importante se presentó en los resultados, los cuales se muestran en la Figura 6.19. Estos resultados nos hablan de una reología para un sistema casi sólido, evidentemente este no era el objetivo, y reologicamente no tenía ningún sentido continuar con la prueba.

Podemos decir que se trata de un sistema casi sólido, por la poca separación que existió entre el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ), aunado al hecho de que particularmente en este ensayo, el módulo elástico se presentó por encima del módulo viscoso, contrario a lo que se había obtenido en la pre-experimentación. Además el comportamiento reológico mostró un crecimiento para el sistema, lo que nos confirma que el sistema era inestable.

Complementando con la información presentada en el capítulo 1 “Generalidades”. El caolín presenta propiedades absorbentes, por lo tanto, a esta concentración, Caolín 10 % en peso, se presentó una absorción del agua contenida en la solución del polímero.

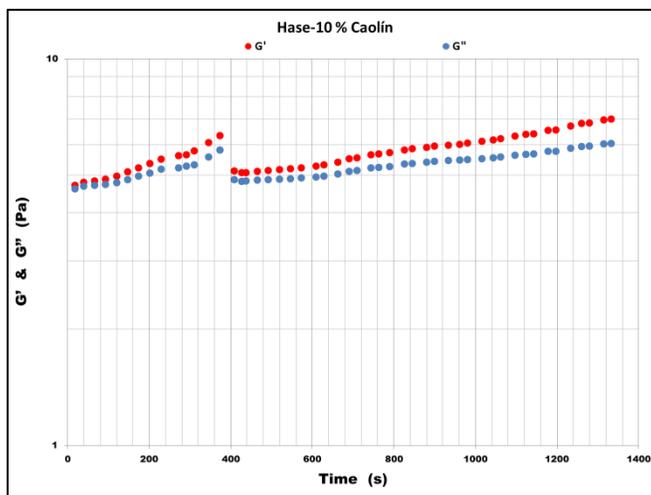


Figura 6.19. Ensayo Reométrico para sistema Hase-10 % Caolín, sin aplicación de ultrasonido.

Los resultados que se presentan en esta tesis son parte fundamental de una solicitud de registro de patente por la Universidad Nacional Autónoma de México.



ABOGADO GENERAL  
DIRECCION GENERAL DE ASUNTOS JURIDICOS

OFICIO DGAU/SP/6624/2013  
VOL. 8958/13  
ASUNTO: Solicitud de patente.

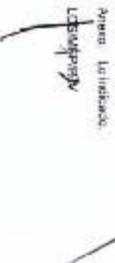
**DRA. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ**  
Directora del Instituto de Investigaciones en Materiales  
**Presente**

En relación con el oficio número IIM/DIR/433/2013, referente a la invención denominada "DISPOSITIVO PARA ACOPLAR A UN REOMETRO PARA REALIZAR SIMULTANEAMENTE MEDICIONES REOLÓGICAS Y APLICACION DE ULTRASONIDO", le comunico que el día 2 de octubre del año en curso, se presentó ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, la solicitud de patente de la invención de referencia, la cual quedó registrada con el número de expediente MX/a/2013/011435. Por lo anterior, envío a usted para los fines que estime conducentes copia de la documentación presentada.

**Atentamente**  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, a 2 de octubre de 2013  
**EL DIRECTOR GENERAL**

**DR. ENRIQUE GUADARRAMA LÓPEZ**

Ayuntamiento  
Lic. Enrique Guadarrama López





---

---

## CONCLUSIONES

(Conocimiento que se alcanza al final de un razonamiento, experimento o investigación.  
Resolución que se toma sobre un asunto después de haberlo meditado o discutido.  
Proposición que se deduce de las premisas.)

---

---

- El objetivo principal de este trabajo, “Diseñar, desarrollar e implementar un dispositivo para la aplicación de ultrasonido en pruebas reométricas”, se alcanzó.
- El objetivo secundario de este trabajo, “Valoración del efecto de la aplicación de diferentes frecuencias ultrasónicas en suspensiones de HASE con caolín y arcilla”, se alcanzó.
- La hipótesis propuesta en el trabajo, “Para observar el efecto del ultrasonido en la estructura de algún material en estado líquido, en el momento en el que se le realiza una caracterización reométrica, se podrá lograr si se diseña y construye un dispositivo que se pueda adaptar a un reómetro. Dicho dispositivo, deberá tener una geometría de cilindros concéntricos y transductores ultrasónicos. La prueba se realizará mediante ensayos oscilatorios y el efecto que tendrá el ultrasonido sobre el sistema será determinado por los cambios en los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ )”, se cumplió.
- Con el dispositivo no sólo se utilizó la configuración de copa Couette sino que se implementó también para utilizarse con reometría de platos paralelos.
- El dispositivo fue presentado ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial y la solicitud de patente fue por la Universidad Nacional Autónoma de México como “Dispositivo para acoplar a un reómetro para realizar simultáneamente mediciones reológicas y aplicación de ultrasonido”, con número de registro de patente MX/a/2013/011435 e inventores de la misma Antonio Sánchez Solís, Ranulfo Rosas Machorro, Fausto Calderas García, Octavio Manero Brito, con fecha del 2 de Octubre del 2013.
- La aplicación de ultrasonido en el polímero HASE, en las frecuencias de 23 a 36 kHz no tiene ningún efecto.
- La frecuencia de ultrasonido que modifica la estructuración del polímero HASE es de 40 kHz.
- Al eliminar la aplicación de ultrasonido la estructuración del polímero HASE, módulos elástico y viscoso, se recupera.

- La aplicación de ultrasonido provoca una evidente modificación en las propiedades reológicas tanto del polímero HASE, como de la suspensión de Hase- 5 % Caolín. Esto se ve reflejado en la alteración que sufren tanto el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ), de los sistemas antes mencionados. Cuando no hay aplicación de ultrasonido no hay variación en los módulos.
- Se propone que el polímero HASE interactúa, por medio del grupo carboxílico con la superficie del caolín. Esta afinidad no es por medio de enlaces covalentes ya que al disiparse el efecto del ultrasonido se recuperan los módulos elástico y viscoso de la suspensión.
- Con relación a la suspensión de Hase- 1.5 % Arcilla y de la solución de polímero HASE, el poco efecto en ambos módulos no es permanente. En el caso de la disolución del polímero HASE, se cree que la baja concentración del polímero influye en la disminución del alcance del ultrasonido.
- Es interesante que en la suspensión HASE- arcilla y solución de polímero HASE, cuando se le aplica ultrasonido sólo el módulo elástico presente variaciones.
- La aplicación de 30 minutos de ultrasonido a la suspensión de HASE- caolín provoca que la estructura formada ahora sea estable y que los módulos no se recuperen. Se cree que en este lapso se acumula suficiente energía para producir enlaces covalentes entre los dos materiales a través de la formación de radicales libres.
- En el caso de la arcilla, cuando se aplican 30 minutos de ultrasonido, los módulos varían pero tratan de recuperarse, lo que indica que las interacciones entre ambos materiales no son estables, tal vez porque la arcilla sólo tiene en sus extremos grupos hidroxilos capaces de ser afines al HASE.
- Para trabajos futuros sería importante homologar la concentración de los sistemas a utilizar. Pero sin lugar a dudas, el dispositivo desarrollado se ha convertido en un importante aporte tecnológico para estudiar el alcance de los efectos que tiene el ultrasonido en la estructura de diversos materiales, así lo avalan los resultados que se han obtenido con diferentes materiales analizados (no presentados en este trabajo).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. I. Isayev Avraam., Kumar Rishi, M. Lewis Todd; "Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer–nanocomposites containing carbon nanotubes", *Polymer*, 2008.
2. J. Price Gareth, J. Lenz Emma, W.G. Ansell Christopher, "The effect of high intensity ultrasound on the synthesis of some polyurethanes", *European Polymer Journal*, 2001.
3. Desai Vaibhav, A. Shenoy Mohan, R. Gogate Parag, "Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation", *Chemical Engineering Journal*, 2007
4. Grönroos Antti, Pirkonen Pentti, Kyllönen Hanna, "Ultrasonic degradation of aqueous carboxymethylcellulose: Effect of viscosity, molecular mass, and concentration", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007.
5. Chen Jinyao, Chen Yingzi, Li Huilin, Lai Shih-Yaw, Jow Jinder, "Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt in extrusion", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009.
6. Tana, H., Tama K.C., Tirtaatmadja V., Jenkins R.D., Bassett D.R.; "Extensional properties of model hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) polymer solutions"; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*.
7. Schweigger, Enrique; "Manual de pinturas y recubrimientos plásticos"; Ed.: Díaz de Santos; España, 2005.
8. Tronch Thompson Louis M, Roy Troeh Frederick. "Los suelos y su fertilidad"; cuarta edición. Ed. Reverte, 2002.
9. Askeland, Donald R.; "La ciencia e ingeniería de los materiales"; Ed.: PWS Publishers, EUA, 1985. Traducción: J. Gonzalo Guerrero Zepeda, UNAM; Grupo Editorial Iberoamérica; México 1985.
10. Askeland Donald R., Fulay Pradeep P. & J. Wright Wendelin; "Ciencia e ingeniería de materiales"; Sexta edición; Ed.: Cengage Learning, EUA 2011; Traducción: Jorge Hernández Loto y Jorge Humberto Romo Muñoz, México 2011.
11. Hewitt, Paul G.; "Física Conceptual"; Tercera Edición; Ed.: Addison Wesley Longman, Massachusetts, EUA. 1997. Traducción: Héctor Javier Escalona y García, UNAM; Ed.: Pearson Educación. México 1999.
12. Hewitt, Paul G.; "Física Conceptual"; Decima edición; Ed.: Pearson – Addison Wesley; City college of San Francisco, EUA 2007.

13. Halliday David, Resnick Robert & Krane Kenneth S.; "Fundamentals of physics: Extended, with modern physics"; Vol. 2; Ed.: J. Wiley, New York 1993. Traducción: Francisco Andión Uz; Facultad de Ingeniería, UNAM; Tercera edición en español.; Sexta reimpresión 1999; México.
14. Zemansky & Sears; "Física Universitaria con Física Moderna"; Vol. 1; Ed.: Addison-wesley Iberoamericana, México 1988.
15. Macosko, Christopher W.; "Rheology: principles, measurements, and applications"; Ed: VCH, New York, 1994.
16. Dealy, John M.; "Rheometers for molten plastics: A practical guide to testing and property measurement"; Ed: Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
17. P. Moraes Raul, Graillat Christian, Jeanson Guillaume, Haw Sarah, Favero Cédric, F.L McKenna Timothy. "Evaluation of alternative comonomers for the production of ASE and HASE thickeners", Journal of Colloid and interface science, 2010.
18. Brindley G. W. and Nakahira M., 1959, "The Kaolinite-Mullite reaction series", J. Amer. Ceram. Soc.