



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA- PROCESOS

REOLOGÍA DE FLUIDOS COMPLEJOS:
MODELO BMP GENERALIZADO Y MODELO DE CINÉTICA DE MICROESTADOS.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
HUGO ALBERTO CASTILLO SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL
OCTAVIO MANERO BRITO, INVESTIGADOR TITULAR IIM, UNAM

MÉXICO, D. F.....JUNIO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Luis Alberto Vicente Hiestroza

Secretario: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Vocal: Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar

1^{er.} Suplente: Dr. Federico Méndez Lavielle

2^{d o.} Suplente: Dr. Octavio Manero Brito

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales,
UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Octavio Manero Brito
NOMBRE

FIRMA

(Segunda hoja)

Introducción

Trabajos anteriores ^{2,10} han estudiado el flujo cortante simple en estado estacionario para soluciones micelares de diferentes tipos de tensoactivos (entre ellos el CTAB y el CTAT). Uno de los modelos que se ha utilizado para dicho estudio es el modelo BMP (Bautista-Manero-Puig), en el que se describe el estado reológico de un fluido con estructura transitoria. Utilizando fundamentos de la teoría de catástrofes aplicada al modelo BMP, es posible realizar un análisis de estabilidad del sistema del flujo utilizando datos de soluciones micelares de CTAT a diferentes temperaturas y concentración constante, entre los cuales se puede encontrar información como puntos de bifurcación, valores numéricos del esfuerzo en la meseta, potenciales mecánicos y termodinámicos, punto crítico, entre otros datos.

En el artículo de la referencia número 1, se presenta el modelo BMP generalizado, que consta de ecuaciones constitutivas que incluyen esfuerzos normales (y coeficientes de diferencia de esfuerzos normales). En el presente trabajo, uno de los objetivos es utilizar el modelo BMP generalizado y realizar el mismo análisis de estabilidad anteriormente descrito. Se desea saber si existen diferencias en los algoritmos propuestos y si los resultados encontrados utilizando ambos modelos predicen los mismos valores. A diferencia del modelo BMP, las ecuaciones resultantes para flujo cortante simple y estado estacionario del modelo BMP generalizado incluyen en su estructura el segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales. Se sabe que este coeficiente es cero para soluciones micelares. Uno de los objetivos es realizar un experimento numérico en los que se asignarán distintos valores de dicho coeficiente (valores mucho menores a uno pero cercanos a cero) para poder desarrollar los algoritmos necesarios y determinar si los valores asignados influyen en las predicciones de los resultados de interés (como esfuerzos en la meseta y los potenciales) y que puedan ser comparados con la información que proporciona el modelo BMP.

En este escrito se trabajará con el modelo de Cinética de Microestados (CME) ^{3,4}, que toma como base los fundamentos del modelo de Rincón ³⁶. El modelo CME presenta un enfoque de fenómenos fisicoquímicos, en los que considera la relación entre los procesos de formación y destrucción de cadenas entrecruzadas, cadenas extendidas y micelas libres y variables como la fluidez, la rapidez de deformación y esfuerzo cortante. Uno de los objetivos principales es que utilizando como base datos experimentales de soluciones micelares de CTAT e información que proporcionan otros modelos acerca de dicho sistema, se calculen los parámetros que describen al modelo CME y se pueda realizar una interpretación física de estos parámetros para poder entender los fenómenos fisicoquímicos involucrados en el sistema. De igual manera, se desarrollarán algoritmos que permitan realizar un análisis de estabilidad utilizando el modelo CME. Se compararán los resultados obtenidos y los algoritmos utilizados con el modelo CME y los desarrollados usando el modelo BMP y BMP generalizado.

Índice

<i>Resumen</i>	5
<i>Abstract</i>	6
<i>Objetivos</i>	7
<i>Capítulo I. Antecedentes</i>	8
1.1 Modelo BMP	8
1.2 Tensoactivo CTAT y geometría de micelas	11
1.3 Modelo BMP: Flujo cortante simple	12
1.4 Teoría de catástrofes aplicado al modelo BMP: parámetros u y v	17
1.5 Potencial mecánico	18
1.6 Esfuerzo en la meseta	20
1.7 Potencial termodinámico	22
1.8 Análisis de curva de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación	25
1.9 Método $v=0$	28
1.10 Parámetros u y v, punto de bifurcación y punto crítico	29
<i>Capítulo II. Modelo BMP Generalizado</i>	34
2.1 Modelo BMP generalizado bajo condiciones de esfuerzo cortante y flujo cortante simple	34
2.2 Valores estimados del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales	40
2.3 Cálculo del esfuerzo en la meseta para el modelo BMP generalizado	44
2.4 Cálculo de la diferencia de esfuerzos normales	49
2.5 Potencial termodinámico (energía libre de Gibbs) para el modelo BMP generalizado	51
2.6 Método perturbativo	56
<i>Capítulo III. Modelo de cinética de microestados</i>	60
3.1 Introducción	60
3.2 Modelo de microestados para estructuras micelares	65
3.3 Algoritmo de cálculo	70
3.4 Cálculos iniciales	70
3.5 Esfuerzo en la meseta para el modelo de cinética de microestados	80
3.6 Regla de áreas iguales de Maxwell aplicado al modelo de cinética de microestados	84

<i>Capítulo IV. Modelo de Cinética de Microestados: Parametrización de curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación para tensoactivo tipo CTAT utilizando datos del modelo BMP</i>	96
4.1 Curvas y parámetros del modelo BMP a una concentración de 5% CTAT a diferentes temperaturas	96
4.2 Método de parametrización	99
4.3 Esfuerzo en la meseta para sistemas de CTAT utilizando el modelo de cinética de microestados	103
4.4 Parámetros u y v Modelo Cinética de Microestados	104
4.5 Cálculo del esfuerzo en la meseta ($v=0$)	106
4.6 Punto crítico	109
4.7 Resultados de parametrización de curvas de 5% CTAT a diferentes temperaturas	113
4.8 Relación entre el parámetro u y el cociente cinético de rapidez de destrucción b para el modelo de Cinética de Microestados	125
4.9 Observaciones y comparaciones entre el modelo CME y el BMP	129
4.10 Analogía entre el modelo de Cinética de Microestados y el modelo BMP modificado	131
<i>Conclusiones</i>	141
<i>Fuentes de información</i>	143

Resumen

En el presente trabajo se demuestra que el potencial termodinámico calculado de las curvas de flujo cortante simple en estado estacionario usando la definición de energía libre de la termodinámica irreversible, y el potencial mecánico derivado de la ecuación constitutiva del modelo BMP generalizado, el modelo BMP y el modelo de Cinética de Microestados (CME) proporcionan la misma información en las regiones metaestable e inestable de la curva de flujo. El esfuerzo en la meseta es unívocamente definido por la definición de los valores de rapidez de deformación correspondientes a los mínimos de los potenciales obtenidos. La contribución del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales (modelo BMP generalizado) en los potenciales mecánico y termodinámico se expone claramente, y se compara con los resultados obtenidos del modelo BMP. Esta demostración se lleva a cabo utilizando información experimental de datos de soluciones micelares tipo gusano para una concentración a diferentes temperaturas, incluyendo regiones cerca del punto crítico fuera del equilibrio. Se desarrolló un método para los tres modelos que permite calcular dicho punto crítico (o temperatura crítica).

Abstract

In this work, it is demonstrated that the thermodynamic potential calculated from the steady-state flow curve using the definition of free energy from irreversible thermodynamics, and the mechanical potential derived from the generalized BMP constitutive equation, the BMP model and from the Kinetic Network Model provide the same information in the unstable and metastable regions of the flow curve. The plateau stress is univocally defined by the location of the critical shear rates corresponding to the minima in the potential. The contribution of the second normal-stress difference in both mechanical and thermodynamical potentials is clearly exposed, and it is compared with the results obtained from the BMP model. This demonstration is carried out using experimental data of wormlike micellar solutions for a concentration and various temperatures, including regions closet o the non-equilibrium critical point. A method to accurately determine the non-equilibrium critical point (or the critical temperatura) in a direct form using the three different modelos is provided here.

Objetivos

- Para el modelo BMP generalizado, bajo estado estacionario y aplicando un esfuerzo cortante, estimar valores para el segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales ψ_2 , que cumplan la condición $\psi_2 > 0$, $\psi_2 \ll 1$, y que se ajusten lo más posible a datos teóricos.
- Desarrollar y proponer algoritmos que permitan el cálculo de parámetros de estabilidad (u y v)
- Obtener las curvas reológicas y comparar si hay un cambio significativo con respecto al caso $\psi_2=0$ o si las predicciones se alejan considerablemente del comportamiento experimental.
- Parametrizar datos experimentales de curvas de CTAT a diferentes temperaturas para obtener los valores de los parámetros del modelo cinético de microestados
- Desarrollar un algoritmo para calcular los parámetros u y v en el modelo de cinética de microestados. Comparar las predicciones con el modelo BMP

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Modelo BMP ⁸

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

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

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

Varios modelos han sido propuestos para asignar diferentes formas a la ecuación constitutiva básica y a la ecuación cinética para el parámetro estructural. Usualmente, dicho parámetro es relacionado con una propiedad reológica

medible. La viscosidad aparente ha sido usada como una *medida* de la estructura. Esto es equivalente a suponer que la viscosidad es proporcional al número instantáneo de puntos estructurales (por ejemplo, enlaces, entrecruzamientos). De esta manera, la tasa de cambio del número de puntos depende del número de puntos iniciales y del trabajo hecho sobre el sistema.

G.A. Fredrickson ³⁴ propuso una ecuación cinética simple para la construcción y destrucción de una estructura, con una viscosidad dependiente del tiempo para predecir el comportamiento tixotrópico de suspensiones y que involucra al tensor de rapidez de deformaciones. Dicha ecuación presenta la siguiente forma:

$$\frac{D\varphi}{Dt} = \frac{1}{\lambda}(\varphi_0 - \varphi) + k_0(\varphi_\infty - \varphi)\underline{\underline{\sigma}}: \underline{\underline{D}} \quad (1.1)$$

El parámetro φ se le conoce como fluidez (inverso de la viscosidad), φ_0 y φ_∞ son los valores de fluidez para bajos y altos valores de rapidez de deformación, respectivamente, λ es el tiempo de relajación sobre el cese de flujo estacionario o puede ser visto como un tiempo característico asociado a la reestructuración del material y k se puede interpretar como una medida de la desestructuración del material. La notación D/Dt indica la derivada material.

Uno de los modelos cinéticos más exitosos en la última década es el modelo de Bautista-Manero-Puig ⁸, el cual ha sido utilizado en la descripción de fluidos complejos que se estructuran bajo flujo como son sistemas micelares tipo gusano, cristales líquidos, polímeros asociativos que presentan un comportamiento similar al de las micelas gigantes, nanocompuestos, entre otros. Todas las propiedades de este modelo pueden ser calculadas mediante experimentos reológicos en estado estacionario y no estacionario y poseen una interpretación física. En dicho modelo se describe el estado reológico de un fluido con estructura transitoria (por estructura transitoria se entiende que la viscosidad del fluido es proporcional al número de puntos o entrecruzamientos físicos al tiempo t). El modelo es un sistema acoplado entre la ecuación convectiva superior de Maxwell y una

ecuación de evolución de la viscosidad propuesta por Fredrickson ³⁴. Está ecuación en la literatura es conocida como de tipo cinético en analogía con cinética química (en este caso no se estudia la evolución de la concentración con el tiempo sino el cambio de estructura debido al flujo). El modelo BMP se describe a continuación:

$$\underline{\underline{\sigma}} + \frac{1}{G_0 \varphi} \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} = \frac{2}{\varphi} \underline{\underline{D}} \quad (1.2 a)$$

$$\frac{D\varphi}{Dt} = \frac{1}{\lambda} (\varphi_0 - \varphi) + k_0 (1 + \vartheta [II_D]) (\varphi_\infty - \varphi) \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}} \quad (1.2 b)$$

$$\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} - \left[\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}} + (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}})^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \right] \quad (1.2 c)$$

$$\frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \right) \underline{\underline{\sigma}} \quad (1.2 d)$$

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}} + (\underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{v}})^T \right] \quad (1.2 e)$$

La ecuación 1.2 c representa la derivada codeformacional del tensor de esfuerzos, que incluye sus cambios espaciales y temporales. El término 1.2 e corresponde a la parte simétrica del gradiente de velocidades. El ϑ se conoce como el parámetro de intensidad de flujo bandeado. Mientras más grande sea el valor de ϑ , es más visible la región de flujo bandeado. Si ϑ tiende a cero, no existe flujo bandeado.

La ecuación 1.2 b describe la evolución de la viscosidad (estructura) debido a dos mecanismos. El primero de ellos, $(\varphi_0 - \varphi)/\lambda$, se conoce como de reestructuración y describe una transición de estructura. El término II_D es el segundo invariante del tensor de rapidez de deformación. Para ejemplificar el mecanismo, se considera que un material posee una estructura inicial y que al ser sometida a una deformación, los entrecruzamientos se deshacen por efecto de los esfuerzo internos en el material, por lo que la estructura se modifica y los elementos del fluido se orientan bajo flujo, por consiguiente, el sistema pasa de un estado de estructura S_1 a otro S_2 y puede ser visualizado como una reacción química de primer orden de acuerdo con la reacción:

$$S_1 \xleftrightarrow{k} S_2 \quad (1.3)$$

Por esta razón, a las ecuaciones que describen este tipo de procesos, se les conoce en la literatura como de tipo cinético. El segundo término de 1.2 b está asociado con el trabajo irreversible para modificar la estructura del material definido como el doble producto tensorial del esfuerzo con el tensor rapidez de deformación.

1.2 Agente tensoactivo CTAT y geometría de micelas ^{5, 14, 20, 21, 25, 26, 32}

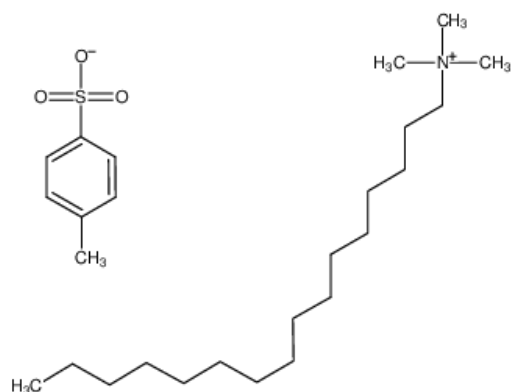


Figura 1.1 Estructura del CTAT $C_{19}H_{42}N \cdot C_7H_7O_3S$ ³⁷

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

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

Como se ve en la figura 1.2, los agregados micelares pueden formar un gran número de formas complejas incluyendo micelas esféricas y gusanos, vesículas y bicapas lipídicas. La morfología de los agregados complejos depende del tamaño de la cabeza del grupo de tensoactivo, la longitud y el número de colas, la carga, la salinidad de la solución, temperatura, y las condiciones de flujo. Los

tensoactivos con una cabeza grande y una cola corta tienden a formar micelas esféricas mientras los tensoactivos con cabezas pequeñas y colas largas tienden a formar micelas tipo gusano. Los que presentan dos o más colas tienden a formar bicapas.

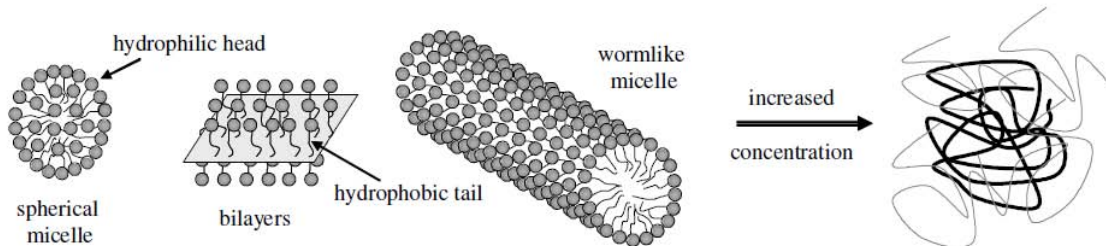


Figura 1.2 Diagrama esquemático de soluciones de tensoactivo mostrando varias morfologías ³²

1.3 Modelo BMP: Flujo cortante simple ^{1,2,6, 8,9,10,16,33}

El conjunto de ecuaciones anteriores mostrados (1.2a-1.2e) representa un sistema de ecuaciones en forma tensorial. Se puede ver claramente que dicho sistema está acoplado.

Se desarrolló el modelo para un caso de interés, que es el *flujo cortante simple*. Se consideró que fluye a través de la geometría a describir, una solución con un tensoactivo de CTAT (a determinada presión, temperatura y concentración). Dicho sistema de flujo se puede representar a través de la figura 1.3. En la figura, se tiene un líquido entre dos placas separadas a una distancia L . La placa superior se mueve a una velocidad constante V debido a la acción de una fuerza F . El fluido se deformó y la rapidez con que se deformó es $\dot{\gamma}$. Aunque en la figura 1.3 se puede observar el perfil de velocidades, este comportamiento no corresponde directamente al de una solución micelar, únicamente sirve de ejemplo para explicar el flujo cortante simple.

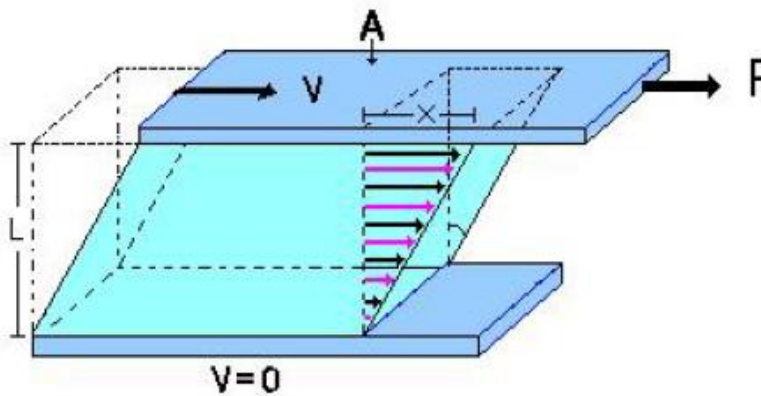


Figura 1.3 Flujo cortante simple ³⁵

Considerando la siguiente notación:

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

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

$$\nabla \underline{V} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4 a) \quad (\nabla \underline{V})^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4 b)$$

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

$$D = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4 c)$$

El elemento σ_{12} del tensor de esfuerzos (aquel esfuerzo en el que la normal apunta en la dirección del movimiento y cuya dirección de la fuerza es en la dirección del gradiente) es el elemento de interés. Considerando que no hay cambios espaciales sobre los elementos del tensor $\underline{\underline{\sigma}}$, se puede obtener el tensor 1.3c, sustituyendo 1.4c y 1.2c en 1.2a y al desarrollar el doble producto interior de 1.2b, se obtienen las siguientes expresiones (se consideró en la derivada material de la fluidez en la ecuación 1.2b, que los cambios espaciales no contribuyen de manera significativa, es decir se desprecian los efectos inerciales, la única dependencia de la fluidez será con respecto al tiempo):

$$\sigma_{12} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{12}}{dt} - \frac{1}{G_0\varphi} \dot{\gamma}\sigma_{22} = \frac{\dot{\gamma}_{12}}{\varphi} \quad (1.5 a)$$

$$\sigma_{ii} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{ii}}{dt} = \theta_{ii} \quad (i = 1, 2, 3) \quad \theta_{ii} = \frac{2\dot{\gamma}_{12}\sigma_{12}}{G_0\varphi} \quad (1.5 b)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k_0(1 + \vartheta\dot{\gamma}_{12})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma_{12}\dot{\gamma}_{12} \quad (1.5 c)$$

La notación para σ_{ii} indica los esfuerzos normales, no suma. Debido a que σ_{22} es despreciable para soluciones micelares de CTAT ⁸:

$$\sigma_{12} + \frac{1}{G_0\varphi} \frac{d\sigma_{12}}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad (1.6 a)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k_0(1 + \vartheta\dot{\gamma})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma_{12}\dot{\gamma} \quad (1.6 b)$$

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

$$\sigma = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \quad \dot{\gamma} = \sigma\varphi \quad (1.7 a)$$

$$\frac{(\varphi - \varphi_0)}{\lambda} = k_0(1 + \vartheta\dot{\gamma})(\varphi_\infty - \varphi)\sigma\dot{\gamma} \quad (1.7 b)$$

Como se consideró que no hay dependencia espacial y el flujo cortante se encuentra en estado estacionario, el esfuerzo únicamente depende de la rapidez de deformación y de la fluidez. Al sustituir 1.7a en 1.7b, se obtiene lo siguiente:

$$\varphi^3 - a\varphi^2 + b\varphi - c = 0 \quad (1.8)$$

Donde:

$$a = \varphi_\infty - \frac{\sigma_R^2}{\mu} \quad b = \frac{\varphi_\infty(1 - \sigma_R^2)}{\mu} \quad c = \frac{\varphi_\infty\varphi_0}{\mu} \quad (1.8 a, b y c)$$

$$\sigma_R = \sigma \sqrt{\lambda k_0 \varphi_\infty} \quad \mu = \vartheta \sigma \sigma_R^2 \quad (1.8 \text{ d y e})$$

El modelo BMP bajo condiciones de estado estacionario y flujo cortante simple se reduce a una polinomio de tercer grado, cuyas raíces corresponden a la fluidez del sistema. La ecuación cúbica está en función del esfuerzo cortante y de los parámetros del modelo. Para un esfuerzo cortante dado, es posible que el fluido presente tres valores de fluidez diferentes (y por lo tanto, tres diferentes valores de rapidez de deformación).

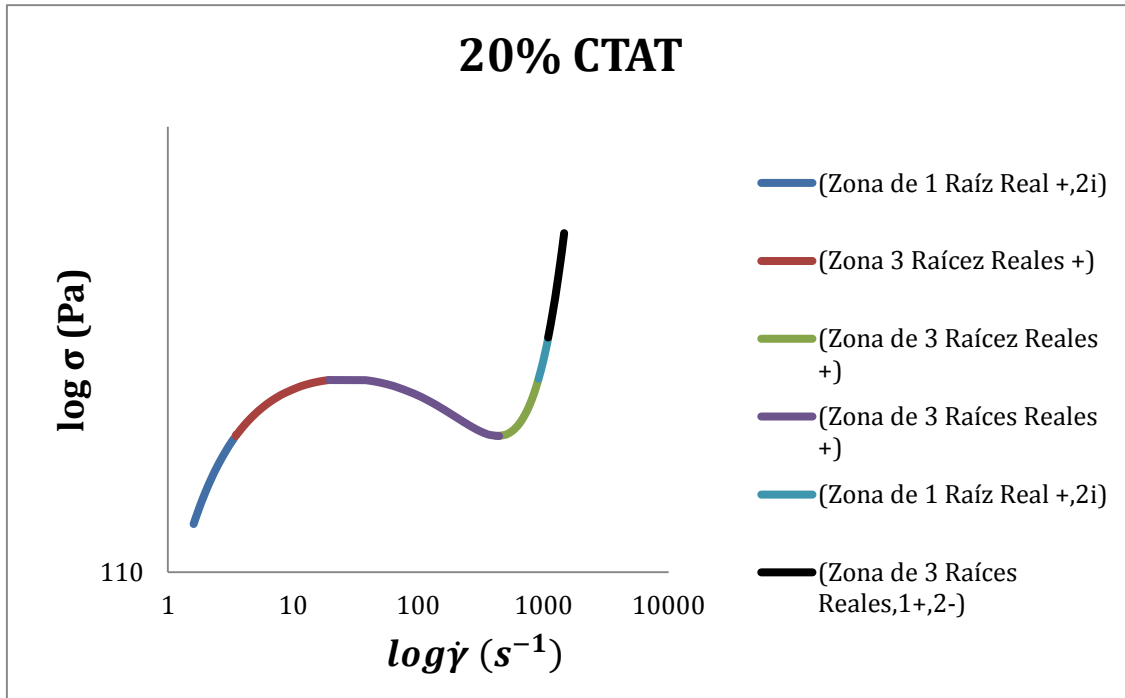
Se tomaron datos reportados de los parámetros del modelo BMP para una solución micelar de 5% CTAT, a 20°C, que se muestran a continuación.

Tabla 1.1. *Parámetros del modelo BMP para una solución micelar de 5% CTAT (20°C)*

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

Con dichos parámetros y con las ecuaciones 1.8a-1.8e, fue posible obtener la curva de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, que se muestra en la gráfica 1.1.

Gráfica 1.1 Curva reológica 20% CTAT $T=25^{\circ}\text{C}$.



Al resolver la ecuación cúbica, con los parámetros del modelo BMP anteriormente mencionados, fue posible obtener la fluidez a partir de un valor establecido de esfuerzo cortante y con dicha información se calcula la rapidez de deformación. Como se sabe, las raíces de una ecuación cúbica pueden ser una raíz real o dos raíces imaginarias, tres raíces reales o tres raíces imaginarias. En la gráfica 1.1 se puede observar que en la curva de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación se encontraron zonas (intervalos de rapidez de deformación) en donde las raíces de la ecuación cúbica 1.8 son diferentes. Es decir, zonas en las que la ecuación cúbica de cómo solución raíces reales y otras zonas donde puedan encontrarse como solución raíces reales e imaginarias. Por ejemplo, en la zona 1, que es la zona de bajos valores de rapidez de deformación, los parámetros del modelo arrojan una raíz real y dos imaginarias, pero a partir de determinado valor de esfuerzo cortante y rapidez de deformación, el comportamiento del sistema cambia y ahora se obtienen tres raíces reales. Aquel punto donde ocurre este cambio en la naturaleza de las raíces de la ecuación cúbica se le conoce como *punto de bifurcación*, y para estas curvas se

encontraron tres puntos de bifurcación. En todos ellos se cambia de tener una raíz real y dos imaginarias, a tres raíces reales diferentes. Una zona de tres raíces reales (altos valores de rapidez de deformación) fue encontrada, pero solo una de las raíces es positiva (las otras dos son negativas). En total, se encuentran tres puntos de bifurcación en el sistema.

1.4 Teoría de catástrofes aplicado al modelo BMP: parámetros u y v ^{1,2,13,14,22}

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

Cuando un sistema está en equilibrio, el mismo sistema tiende a ocupar un estado estable. Si ese sistema es sometido a fuerzas que promueven cambios, inicialmente trata de *absorber* esas fuerzas y a permanecer en ese estado estable, pero si las fuerzas son tan fuertes que no se pueden absorber, entonces ocurrirá un cambio catastrófico y se establece un nuevo estado. Existen siete catástrofes naturales, que son los modelos más simples de que se produzca una transición discontinua. Sus denominaciones, con explícitas referencias a formas, son: en pliegue, en cúspide, cola de milano, mariposa, umbílica hiperbólica, umbílica elíptica y umbílica parabólica. ²²

La catástrofe en cúspide es representada a través de la siguiente ecuación:

$$y = x^4 + ax^2 + bx \quad (1.9)$$

donde a y b son los parámetros del sistema. Se realiza un cambio de variable, de tal forma que la ecuación 1.8 adopte la forma de la ecuación 1.9. De esta forma, se define ϕ como la fluidez modificada:

$$\phi = \varphi - \frac{a}{3} \quad (1.10)$$

Despejando φ en 1.10 y sustituyendo en 1.8, se tiene:

$$0 = \phi^3 + u\phi + v \quad (1.11)$$

Donde:

$$u = -\frac{1}{3}a^2 + b \quad (1.12 a)$$

$$v = \frac{1}{3}ab - \frac{2}{27}a^3 - c \quad (1.13 b)$$

1.5 Potencial mecánico ^{1,2,13,14}

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

$$f(x) = -\frac{dV}{dx} \quad (1.14)$$

Es decir, integrando la función f se obtiene el potencial $V(x)$ (o viceversa, derivando el potencial $V(x)$ se obtiene la función f . El signo negativo de $V(x)$ sigue la convención estándar en física. La variable x se puede ver como una función del tiempo t y así se puede calcular la derivada temporal de $V(x(t))$:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (1.15)$$

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

$$\frac{dV}{dt} = -\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 \leq 0 \quad \forall x \quad (1.16)$$

Con esta ecuación se pueden deducir varias cosas. El potencial decrece a medida que transcurre t , y por tanto decrece a lo largo del intervalo x , entonces siempre

habrá tendencia hacia los potenciales más pequeños. Si la partícula está en un punto de equilibrio (donde $x' = f(x) = -dV/dx = 0$), entonces $dV/dx = 0$, con lo cual el potencial $V(x)$ permanecerá constante. De esta manera:

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

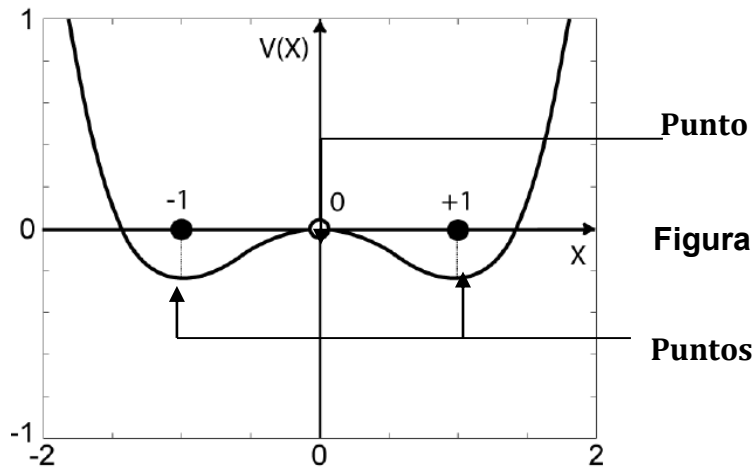


Figura 1.4 Potencial de una función ²⁷

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

$$\frac{d\phi}{d\tau} = -\frac{dV}{d\phi} \quad (1.17)$$

Donde:

$$\tau = \lambda t \quad (1.18)$$

Donde λ es el inverso de un tiempo característico. Y V es la integral del lado derecho de la ecuación:

$$V = \frac{\phi^4}{4} - u\frac{\phi^2}{2} + v\phi \quad (1.19)$$

La ecuación 1.19 es la ecuación del potencial mecánico, y depende de los parámetros u y v . A su vez, estos parámetros dependen de los coeficientes de la ecuación cúbica, que se calculan a través de las ecuaciones 1.8a-1.8e y puede observarse que para cada valor de esfuerzo cortante, hay un valor de u y v que se

puede calcular. La información que se obtenga de u y v proporcionará información acerca de la estabilidad del sistema. Algunas ecuaciones importantes que proveen información acerca del sistema son las siguientes:

- *Punto de Bifurcación*

$$4u^3 + 27v^2 = 0 \quad (1.20)$$

1.6 Esfuerzo en la meseta ^{1,2,16}

La meseta es aquel punto en el que los mínimos de un potencial tienen la misma profundidad (o el mismo valor de potencial). Por ejemplo, el punto en la meseta para una isoterma de Van der Waals es aquel punto en el que pueden coexistir la fase líquida y de vapor. A dicho punto se le conoce como presión de vapor. El equivalente de la presión de vapor al modelo BMP es el *esfuerzo en la meseta*, que es aquel punto en el que coexisten las estructuras entrecruzadas y las estructuras extendidas (para soluciones micelares bajo acción de flujo). El *esfuerzo en la meseta* del sistema se hallará cuando se cumpla la siguiente ecuación:

$$V(\phi_1) = V(\phi_3) \quad (1.21)$$

La ecuación 1.21 indica que el potencial tiene dos mínimos iguales, para diferentes valores de la fluidez modificada. Existe sólo un valor de σ que permite que se cumpla 1.21, y ese valor es el *esfuerzo en la meseta*.

Los mismos parámetros utilizados en la tabla 1.1, fueron utilizados para los cálculos del potencial mecánico. El esfuerzo en la meseta del sistema para una concentración de 20% CTAT, a una temperatura de 25°C, es:

$$\sigma_p = 128.77 \text{ Pa} \quad \phi_1 = 0.0296 (\text{Pas})^{-1} \quad \phi_2 = 4.5196 (\text{Pas})^{-1} \quad \phi_3 = 2.2746 (\text{Pas})^{-1}$$

$$\phi_1 = -2.2449 (\text{Pas})^{-1} \quad \phi_2 = 2.2449 (\text{Pas})^{-1} \quad \phi_3 = 1.9364 \times 10^{-8} (\text{Pas})^{-1}$$

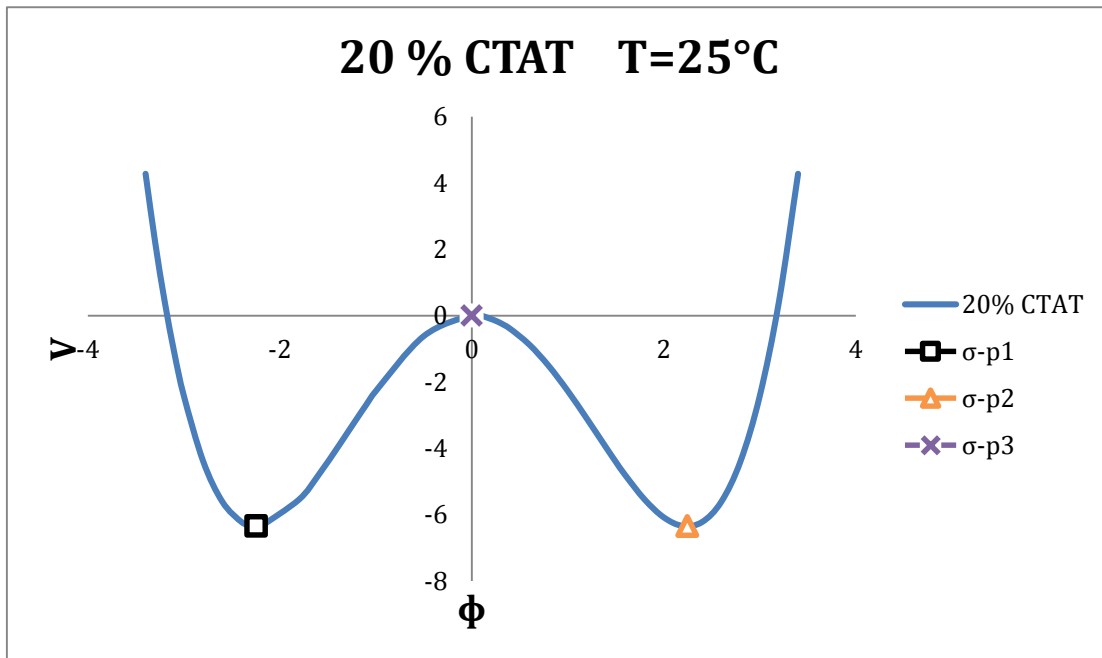
$$V_1 = -6.3504 \quad V_2 = -6.3504 \quad V_3 = 9.45 \times 10^{-6}$$

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

$$\dot{\gamma}_1 = 3.818 \text{ s}^{-1} \quad \dot{\gamma}_2 = 581.99 \text{ s}^{-1}$$

Los puntos indicados como σ_{p1} en la gráfica 1.2 corresponden a los valores de $V(\phi_1)$ y ϕ_1 . Lo mismo aplica para σ_{p2} y σ_{p3} .

Gráfica 1.2 Potencial mecánico en función de ϕ . 20% CTAT y $T=25^\circ\text{C}$



1.7 Potencial termodinámico 1,2, 10, 18, 19, 23, 24, 28

Un potencial termodinámico es capaz de predecir la estabilidad de un proceso. Matemáticamente, la energía libre de Gibbs es un área bajo la curva (considerando que dicha área se encuentra entre un punto de referencia y un punto de interés). Si se realiza el cálculo para todos los puntos de la gráfica, se obtiene una curva como la figura 1.5. Evidentemente, únicamente se pueden obtener dos mínimos y un máximo para zonas de múltiples estacionarios (existe sólo un mínimo para un solo estado de equilibrio).

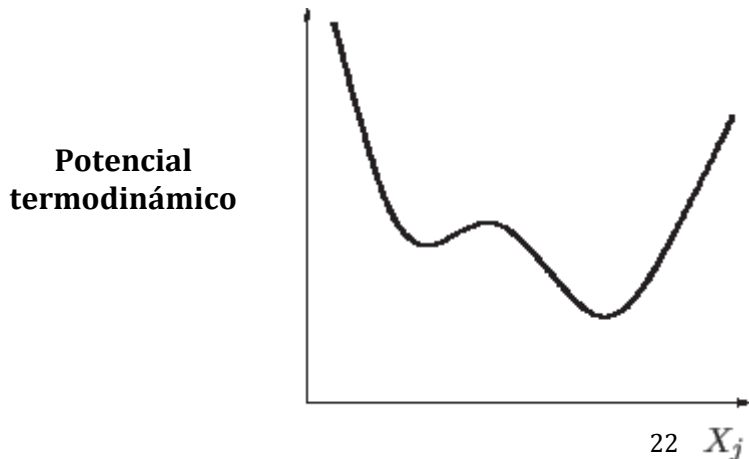


Figura 4.4 Potencial termodinámico con múltiples mínimos ²⁸

Una ecuación para la energía libre de Gibbs ha sido desarrollada para curvas reológicas. Se han utilizado fundamentos de termodinámica irreversible para su desarrollo ⁸. La ecuación diferencial para el potencial termodinámico es la siguiente:

$$dG = \left[\left(\frac{v}{G_0 \varphi_0} \right) \sigma \right] d\dot{\gamma} \quad (1.22)$$

Donde v es el volumen específico de la solución, $\tau \equiv (G_0 \varphi_0)^{-1}$ es el tiempo de relajación de Maxwell. Utilizando la ecuación 1.7^a y tomando como referencia un punto $\dot{\gamma}_r$, la ecuación final integrada queda de la siguiente manera:

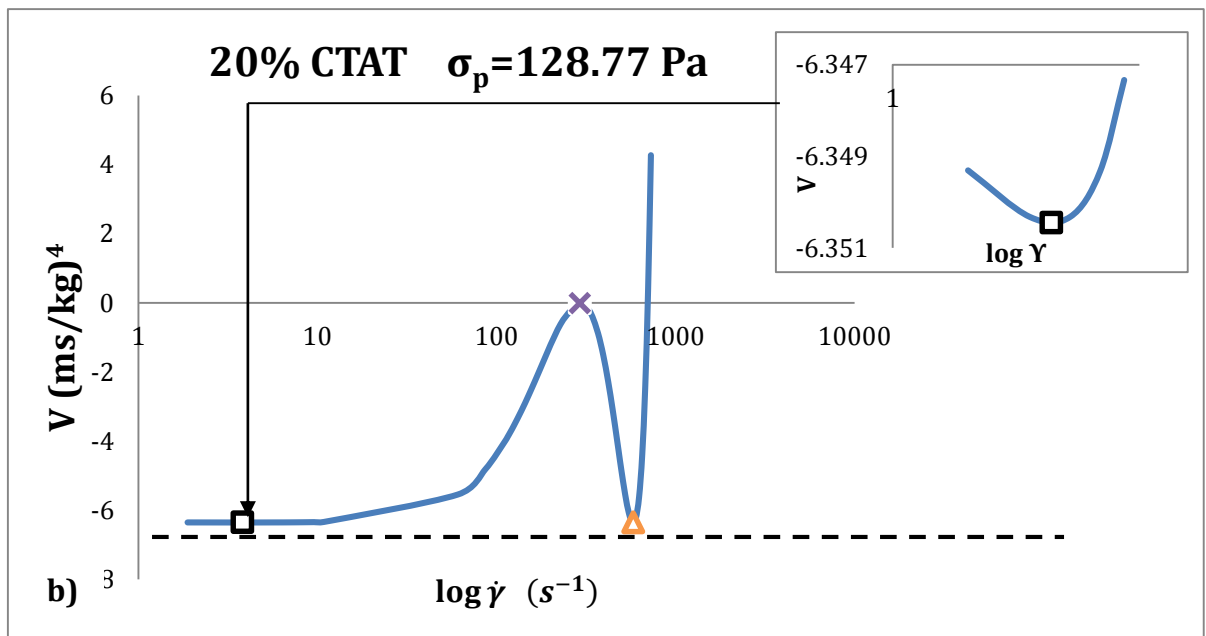
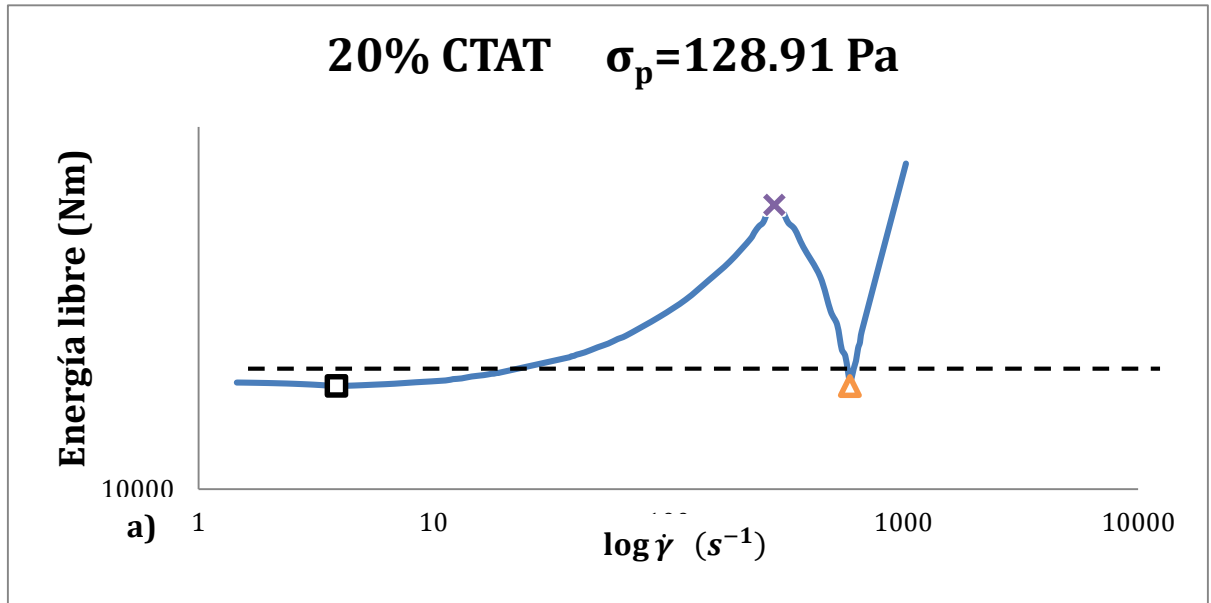
$$\Delta G = \left(\frac{v}{G_0 \varphi_0} \right) \int_{\dot{\gamma}_r}^{\dot{\gamma}} \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} d\dot{\gamma} \quad (1.23)$$

donde φ es la solución de la ecuación 1.8. Claramente puede apreciarse que la ecuación 1.23 es complicada resolverla analíticamente, por lo que se han utilizado métodos numéricos para su solución, más precisamente hablando se usó la *Regla de Simpson*. El término $\sigma d\dot{\gamma}$ de la ecuación 1.22 es la *disipación de energía viscosa* y ocurre cuando un elemento de fluido es sometido a flujo.

Al igual que en la sección 1.6, se procedió a determinar el esfuerzo en la meseta, pero ahora con la energía libre de Gibbs. Se aplicó un procedimiento similar al hecho en dicha sección. El resultado puede verse en la gráfica 1.3. El valor obtenido fue de $\sigma_p = 128.91 Pa$. La diferencia con respecto al valor obtenido con el potencial mecánico es de 0.14, con un porcentaje de error de menos del 0.2%. Considérese que existen errores numéricos. La diferencia es que ahora V se representó gráficamente en función de la rapidez de deformación y se aplicó escala logarítmica al eje de las abscisas. Se puede apreciar que los mínimos para ambas gráficas tienen la misma profundidad (las líneas marcadas auxilian para una mejor apreciación). De igual forma, ambos potenciales coinciden en predecir

que uno de los tres estados estacionarios es inestable, comparado con los otros dos.

Gráfica 1.3 *Potencial termodinámico y potencial mecánico*



1.8 Análisis de curva de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación ^{1,2}

Se utilizó la gráfica 1.4 para hacer un análisis general. Un primer análisis de la ecuación indica que existen dos posibles zonas de estados estacionarios múltiples, las 2 zonas restantes encontradas únicamente presentan una raíz para la fluidez (dichas zonas son mostradas con los números 1 y 5 de la gráfica 1.4). En cierto sentido, 1 y 5 son análogas entre sí. Al resolver la ecuación cúbica, se encontró que sólo una de las zonas de tres raíces reales presenta raíces positivas (zonas marcadas con los números 2, 3 y 4). La región indicada con el número 6 es también de tres φ reales, pero dos de ellas son negativas. Los puntos de bifurcación son marcados con cruces en 1.4. Como se mencionaba anteriormente, dichos puntos separan las regiones de 1 raíz real con la zona de tres raíces, y esto se puede ver claramente con las líneas entrecortadas. Tanto el primero como el segundo punto de bifurcación tienen dos raíces positivas iguales, es por ello que coinciden con el mínimo y el máximo de la curva reológica, respectivamente.

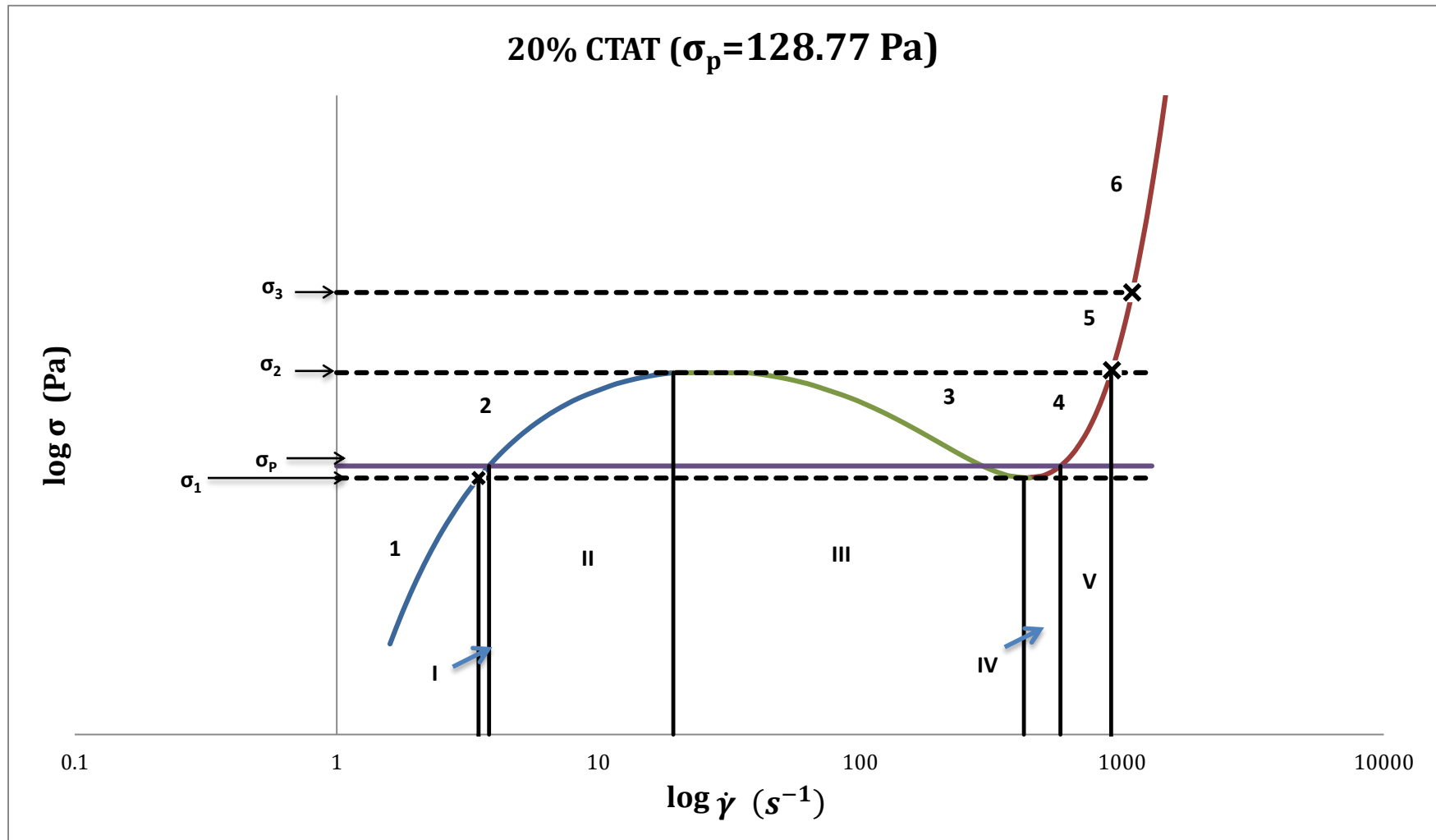
Con auxilio del potencial mecánico y del potencial termodinámico, se encontró el esfuerzo en la meseta σ_p . El punto se ubica con la línea morada en la gráfica 1.4. Los mínimos de los potenciales en este punto tienen el mismo valor en magnitud, lo que indica que para un valor de $\sigma_p = 128.77 Pa$, el sistema puede tener una fluidez de 0.0296 y $4.1596 s^{-1}$. Ambos estados son energéticamente aceptables, y sobre todo, pueden coexistir.

Dos valores de esfuerzo cortante que se encuentran dentro de la región de tres raíces reales fueron considerados para calcular los potenciales y compararlos entre sí. Se encontró que para valores menores al esfuerzo cortante en la meseta (y que se encuentran en la zona de múltiples estados estacionarios) el mínimo más bajo (o más estable) se ubica en la zona de bajas $\dot{\gamma}$ (zona I). El mínimo restante se ubica en la zona IV, mientras que el máximo encontrado en el potencial se encuentra en la zona III. Para valores de σ arriba de la meseta se observó la situación inversa. El estado más estable se encuentra en V (mínimo

más bajo), el estado con el otro mínimo se ubica dentro de II, mientras que el estado más inestable, al igual que el caso anterior, se encuentra en III. Para ambos casos, los mínimos no son iguales.

Las curvas de las zonas II y IV son curvas metaestables (tal como se vio en las isothermas de Van der Waals). Es decir, el sistema puede alcanzar dichos estados, pero cualquier variación puede hacer que el sistema regrese al estado más estable. La zona III es la zona inestable o de *flujo bandedo*. Termodinámicamente, es imposible que el sistema alcance a estos puntos. Incluso, la pendiente $(d\sigma/d\dot{\gamma})_{p,T} < 0$.

Gráfica 1.4 Análisis de curva de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación (Modelo BMP para solución micelar de 5% CTAT y 25°C) ^{1,2}



1.9 Método $v=0$ ^{1,2, 13,14}

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

$$v = \frac{1}{3}ab - \frac{2}{27}a^3 - c = 0 \quad \leftarrow \text{Valor de } v \text{ en la meseta} \quad (1.24)$$

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

$$x^3 - ax^2 + bx - c = 0 \quad (1.25)$$

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

$$x = y + \frac{a}{3} \quad (1.26)$$

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

$$y^3 + uy + v = 0 \quad (1.27)$$

La agrupación de valores que se obtenga para u y v servirán, entre otras cosas, para calcular y obtener información general del sistema (como puntos de bifurcación, estudio de raíces de la ecuación y por supuesto, el esfuerzo en la meseta). La forma de obtener este punto con este método es gráfica o numéricamente. Se pueden aplicar tres métodos para obtener el esfuerzo en la meseta de un sistema, los cuales son: potencial mecánico, potencial termodinámico y método $v=0$. Los tres métodos fueron probados para los datos de la tabla 1.1, y para los tres se obtiene el mismo valor de esfuerzo en la meseta para el sistema.

1.10 Parámetros u y v , punto de bifurcación y punto crítico ^{1,2,10,14}

Se cuenta con datos de parámetros de la ecuación BMP a diferentes temperaturas, con una concentración del 5% de CTAT. Los datos pueden observarse en la tabla 1.2

Tabla 1.2 Parámetros ecuación BMP para sistema 5% CTAT en agua. ¹²

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

Con dichos parámetros fue posible realizar el análisis anterior para diferentes temperaturas. Se realizó un análisis similar al sistema de 20% CTAT, que involucra una inspección de las raíces de la ecuación, puesto que los parámetros del modelo cambian con la temperatura y la concentración. Ahora bien, se observó algo interesante en el sistema. Se representaron gráficamente los valores de u y v para cada isoterma y se trazaron los puntos de bifurcación. Se puede observar que para la gráfica 1.5a ($T=40^\circ\text{C}$), se tiene un primer punto de bifurcación (cuadro rojo), el segundo punto está representado por el triángulo verde, y el último punto por la cruz negra. La zona de 1 raíz real, dos imaginarias, está antes del cuadro rojo, la zona de multiplicidad de estados estacionarios está entre el cuadro rojo y el triángulo verde. Después de éste último, se vuelve a tener una zona de 1 raíz real y dos imaginarias y al sobrepasar el último punto de bifurcación existe otra zona de 3 raíces reales, pero sólo una de ellas es positiva (las otras dos son negativas). Lo interesante de todo esto, es que conforme aumenta la temperatura, la magnitud de la diferencia numérica entre el primer punto de bifurcación y el 2do

va disminuyendo (gráficas 1.5b y 1.5c). Es decir, la zona de tres raíces reales va haciéndose más pequeña cada vez que hay un incremento en la temperatura. Y esto es precisamente lo que se ve en la ecuación de Van der Waals. El 1ero y el 2do punto de bifurcación *colapsan* en uno sólo. Entonces, esta información proporcionó una idea de cómo encontrar el punto crítico. Por lo que se dedujo que *el punto crítico, es también un punto de bifurcación.*

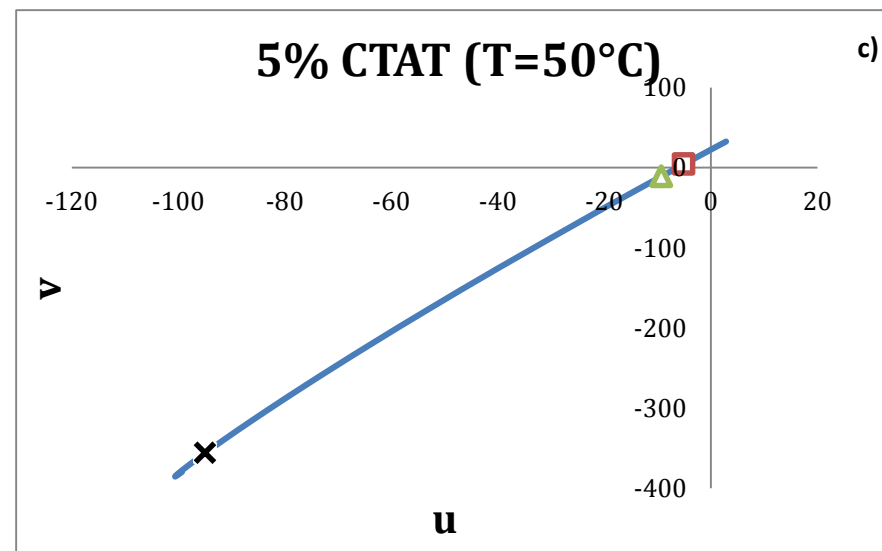
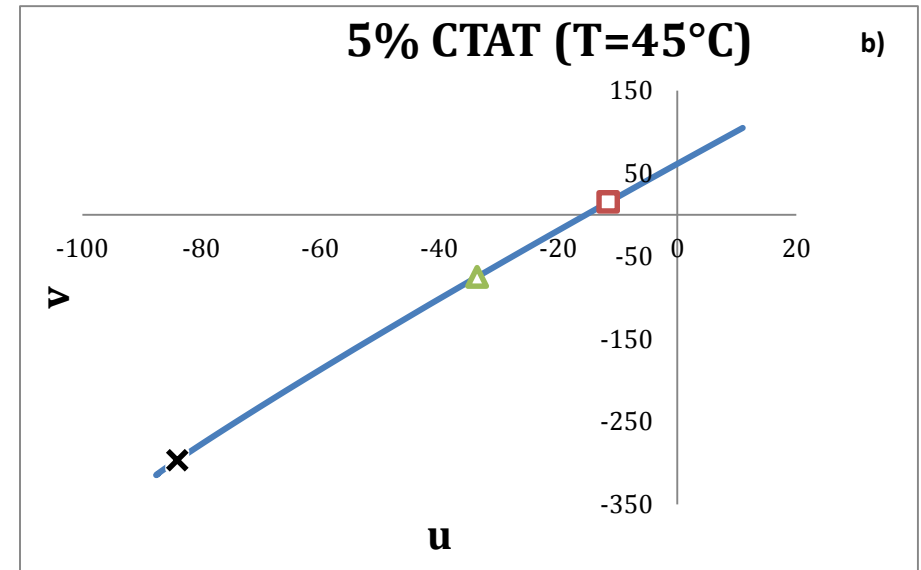
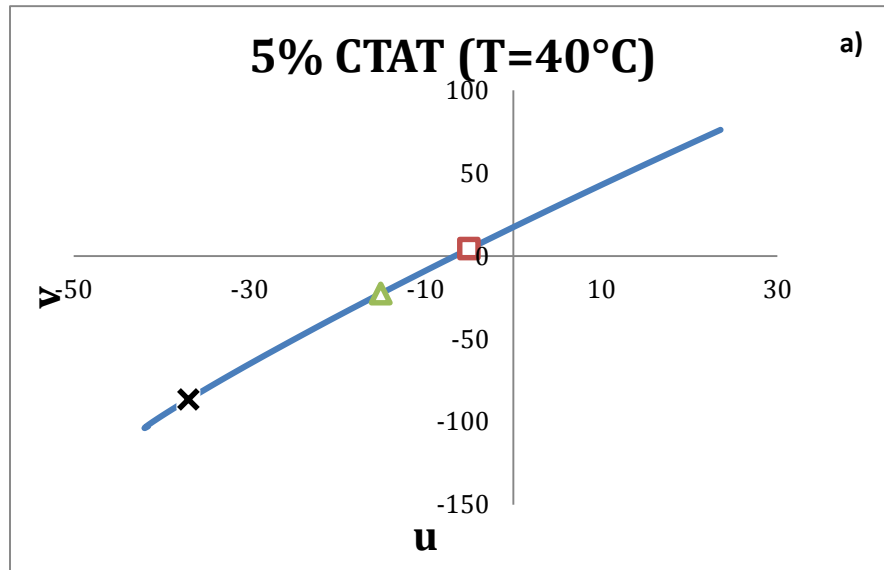
Otra detalle es que al encontrar el esfuerzo en la meseta de cada isoterma, se obtienen los *binodales*. Como se había visto anteriormente, la diferencia de binodales $\Delta\gamma = \dot{\gamma}_{C1} - \dot{\gamma}_{C2}$ tiene que ser cero en el punto crítico, puesto que en dicho punto deja de existir la zona de multiplicidad de estados estacionarios.

Con los parámetros u y v , fue posible también calcular el parámetro R:

$$R = \frac{v^2}{2} + \frac{u^3}{3} \quad \text{o} \quad R' = 4u^3 + 27v^2 \quad (1.28a \text{ y } b)$$

La importancia de este parámetro es que ayuda a identificar el tipo de raíz que existe en una ecuación cúbica para determinados valores de parámetros a, b y c. Es decir, si $R < 0$, las tres raíces de la ecuación cúbica son reales, si $R > 0$, sólo una raíz es real (las otras dos son imaginarias), y si $R = 0$, existe un punto de bifurcación. Para cada valor de esfuerzo cortante, existen valores para los parámetros u y v . Se realizó un cálculo de valores de R para una temperatura dada. Los resultados son mostrados en las gráficas 1.6.

Gráfica 1.5 Parámetros u y v 5% CTAT



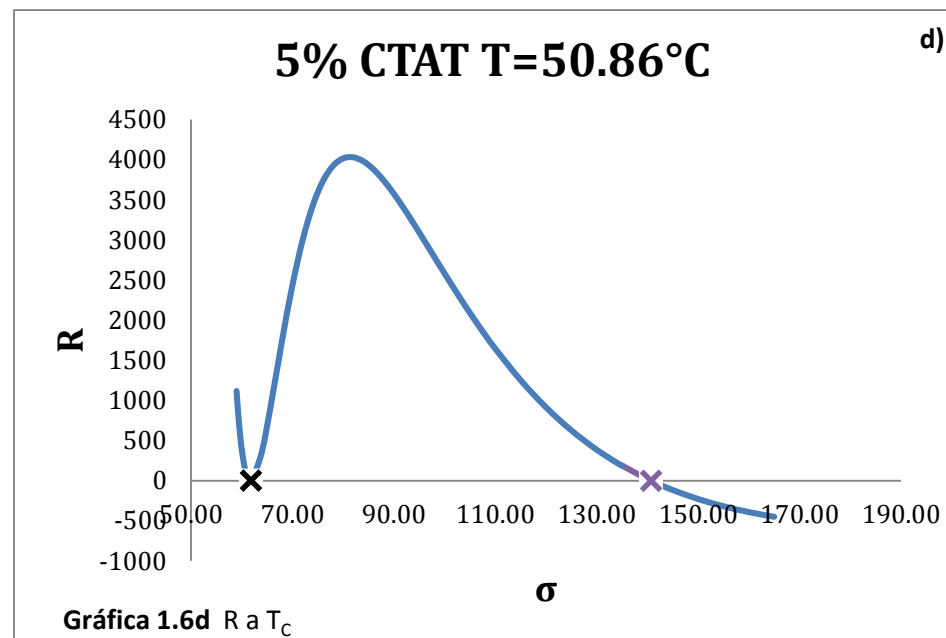
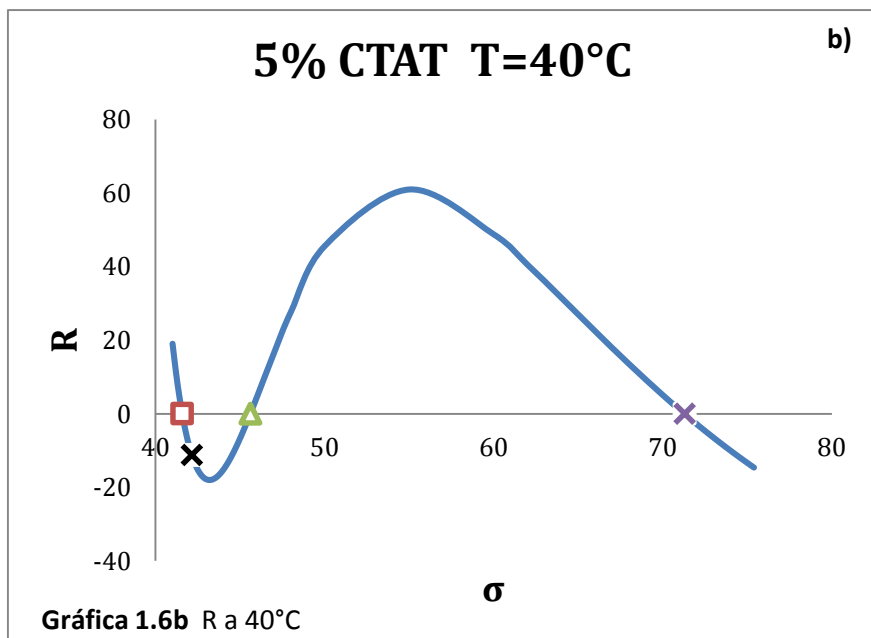
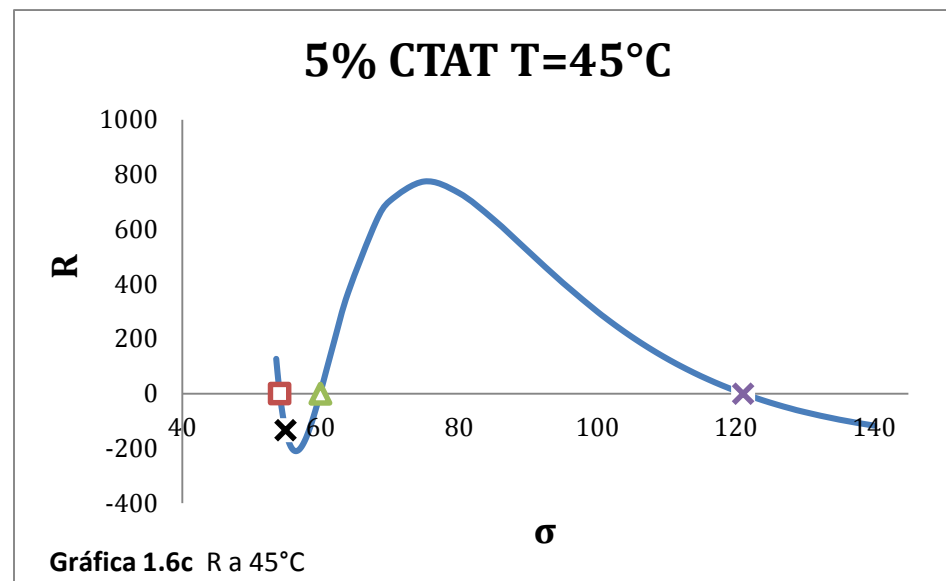
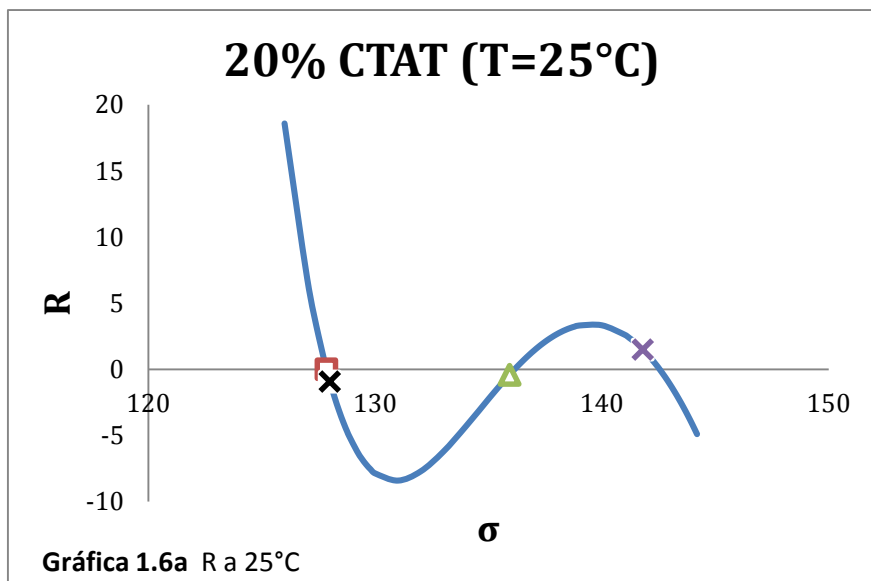
El cuadro rojo representa el 1er punto de bifurcación, el triángulo verde el segundo, la cruz morada el tercero, y la meseta como la cruz negra. Para datos de 25°C, se obtuvo la gráfica 1.6a, en la que se puede apreciar que la distancia entre el primer y segundo punto de bifurcación es considerable. A medida que aumenta la temperatura, dicha diferencia va disminuyendo (gráficas 1.6b y 1.6c.) Es evidente que la meseta se encuentra entre ambos puntos. De igual forma, la diferencia entre el esfuerzo en la meseta y el primer punto de bifurcación va disminuyendo. La gráfica 1.6d demuestra que la diferencia numérica entre los puntos mencionados disminuye hasta que se hace cero. Esto únicamente ocurre en el punto crítico, en la que se dice que los tres puntos colapsan en uno sólo. Las gráficas 1.6 son similares a 1.5 en cuanto a interpretación. Valores de R mayores a cero, indican zonas de 1 raíz real, valores de R negativos zona de tres raíces reales, y R=0 indican la existencia de puntos de bifurcación.

De esta manera, se deben cumplir las siguientes condiciones para hallar el punto crítico:

$$v = 0 \leftarrow \text{Meseta} \quad (1.29)$$

$$4u^3 + 27v^2 = 0 \quad \therefore u = 0 \leftarrow \text{Punto de Bifurcación} \quad (1.30)$$

Las restricciones anteriores indican que a una temperatura dada, existirá un valor de esfuerzo cortante para el cual se cumplan las ecuaciones 1.29 y 1.30. Al conjunto de valores que cumplan esa condición se le llamará punto crítico.



Capítulo II. Modelo BMP generalizado

2.1 Modelo BMP generalizado bajo condiciones de esfuerzo cortante y flujo cortante simple ¹

A diferencia del modelo BMP que se revisó con anterioridad, el modelo BMP generalizado consta de ecuaciones constitutivas que incluyen esfuerzos normales y se caracterizan por tener una formulación tensorial. Las ecuaciones son presentadas a continuación:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{1}{\lambda}(1 - \phi) + k_0[1 + \vartheta(II_D)](\phi_\infty - \phi) \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{D}} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \underline{\underline{J}} \quad (2.1)$$

$$\phi \underline{\underline{J}} + \tau_1 \underline{\underline{J}} = -\mathcal{D} \nabla_c - \rho \mathcal{D}' \nabla \phi + \tau_\sigma \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.2)$$

$$\phi \underline{\underline{\sigma}} + \tau_\sigma \underline{\underline{\sigma}} = 2\eta_0 \underline{\underline{D}} + \psi_2 \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{D}} + \mathcal{D} (\nabla \underline{\underline{J}})^S \quad (2.3)$$

El término $(\nabla \underline{\underline{J}})^S$ corresponde a la parte simétrica del gradiente del flux de masa. Las derivadas convectiva superior del flux de masa y del tensor total de esfuerzos son definidas, respectivamente, de la siguiente forma:

$$\underline{\underline{J}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{J}} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{J}} \quad (2.4)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\sigma}} - (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}}^T) \quad (2.5)$$

$\underline{\underline{L}}$ corresponde al tensor de gradiente de velocidad, $\underline{\underline{D}}$ es la parte simétrica del tensor de rapidez de deformación, y II_D es el segundo invariante del tensor antes mencionado. Se define en este modelo $\phi = \varphi / \varphi_0$, donde φ es la fluidez (el inverso de la viscosidad cortante η), y su derivada en la ecuación 2.1 es la derivada material, φ_0 corresponde al inverso de la viscosidad a bajos valores de rapidez de deformación η_0 , $\phi_\infty = \varphi_\infty / \varphi_0$, donde φ_∞ es la fluidez a valores altos de rapidez de

deformación, λ es un tiempo de relajación estructural, k_0 puede ser interpretado como un parámetro cinético relacionado con el rompimiento de estructuras, τ_1 es un tiempo de relajación para el flux de masa, τ_σ es un tiempo de relajación para el esfuerzo, \mathcal{D} es el coeficiente de difusión de masa o de Fick, \mathcal{D}' es el coeficiente de difusión estructural, ψ_2 es el segundo coeficiente de esfuerzos normales, c es la concentración local de equilibrio y ϑ es el parámetro de intensidad de flujo bandedo.

Las ecuaciones anteriores junto con las ecuaciones de conservación representan un conjunto cerrado de ecuaciones que cambian con el tiempo para todas las variables independientes que fueron elegidas para describir el comportamiento de fluidos complejos. Las ecuaciones de conservación de momentum y de concentración, así como la ecuación de continuidad se representan así:

$$\nabla \cdot \underline{v} = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{J} \quad (2.7)$$

$$\rho \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{\sigma} + \eta_s \nabla^2 \underline{v} \quad (2.8)$$

Para flujo cortante simple (se considera que la coordenada x es la dirección del flujo, y es la dirección del gradiente de velocidades y z es la dirección de la vorticidad). Se asumió que los efectos inerciales tienden a ser pequeños en orden de magnitud y el tiempo de relajación del flujo de masa es despreciable comparado al tiempo de relajación de esfuerzos, esto es $1/G_0\varphi \gg \tau_1$. Las ecuaciones resultantes se muestran a continuación:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{1}{\lambda}(1 - \phi) + k_0(1 + \vartheta\dot{\gamma})(\phi_\infty - \phi) \sigma_{xy} \dot{\gamma} - \mathcal{D}' \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right] - \frac{\mathcal{D}}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi} \frac{\partial c}{\partial y} \right) \right] \quad (2.9)$$

$$\phi \sigma_{xy} + \tau_\sigma \left[\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial t} \right] = \eta_0 \dot{\gamma} + \dot{\gamma} \tau_\sigma N_2 + \frac{\mathcal{D} \tau_\sigma}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{\phi} \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} \right] \quad (2.10)$$

$$\phi N_1 + \tau_\sigma \left[\frac{\partial N_1}{\partial t} - 2\dot{\gamma}\sigma_{xy} \right] = -\psi_2 \dot{\gamma}^2 + \rho \mathcal{D} \mathcal{D}' \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] + \mathcal{D}^2 \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi} \frac{\partial c}{\partial y} \right) \right] \quad (2.11)$$

$$\phi N_2 + \tau_\sigma \left[\frac{\partial N_2}{\partial t} \right] = \psi_2 \dot{\gamma}^2 - \rho \mathcal{D} \mathcal{D}' \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] - \mathcal{D}^2 \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi} \frac{\partial c}{\partial y} \right) \right] \quad (2.12)$$

Se sabe que la notación N_1 corresponde a la primera diferencia de esfuerzos normales $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ y N_2 a la segunda diferencia de esfuerzos normales, $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$. al igual que en la parte 1.3 del capítulo de antecedentes, la fluidez únicamente no dependerá de los cambios espaciales, por lo que la derivada material se reduce al cambio de la fluidez con respecto al tiempo. En estado estacionario, las ecuaciones 2.9-2.12 se reducen a lo siguiente:

$$0 = \frac{1}{\lambda} (1 - \phi) + k_0 (1 + \vartheta \dot{\gamma}) (\phi_\infty - \phi) \sigma_{xy} \dot{\gamma} \quad (2.13)$$

$$\phi \sigma_{xy} = (\eta_0 + \tau_\sigma N_2) \dot{\gamma} \quad (2.14)$$

$$\phi N_1 = (2\tau_\sigma \sigma_{xy} - \psi_2 \dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (2.15)$$

$$\phi N_2 = \psi_2 \dot{\gamma}^2 \quad (2.16)$$

La integración de la ecuación de conservación de momentum en estado estacionario proporciona el esfuerzo total, independiente de y :

$$\underline{\underline{\sigma}} + \eta_s \nabla \underline{\underline{v}} = cte = \underline{\underline{\sigma}}^* \quad (2.17)$$

Sustituyendo la ecuación de la segunda diferencia de esfuerzos normales en las ecuaciones 2.14 y 2.13 se obtiene una ecuación polinomial de tercer grado que está en función de la rapidez de deformación y de la fluidez adimensional, con la siguiente estructura:

$$\phi^3 + a\phi^2 + b\phi - c = 0 \quad (2.18)$$

Donde:

$$a = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\eta_0\dot{\gamma}^2 - 1 \quad (2.19)$$

$$b = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2[\psi_2\Gamma_\sigma\dot{\gamma}^2 - \eta_0\phi_\infty] \quad (2.20)$$

$$c = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\phi_\infty\psi_2\Gamma_\sigma\dot{\gamma}^4 \quad (2.21)$$

De las ecuaciones anteriores, se puede apreciar que la ecuación es cúbica para la fluidez normalizada pero es de quinto grado para la rapidez de deformación. Para sistemas de CTAT a 25°C (ver gráfica 1.1) se ha observado que la curva de flujo σ_{xy} en función de $\dot{\gamma}$ es cúbica para la fluidez y para el esfuerzo cortante². Esto es, que dentro de la zona de bandeado, para tres diferentes valores de fluidez (y por lo tanto de $\dot{\gamma}$) les corresponde un mismo valor de σ_{xy} , lo cual no se satisface con las soluciones que se obtendrían de la ecuación 2.18 y con ella no se podría utilizar el método de $v=0$ para encontrar el esfuerzo en la meseta del sistema que fue desarrollado tomando como base las características descritas anteriormente.

Teniendo en consideración de nueva cuenta las ecuaciones 2.13 y 2.14, se desarrollará una ecuación cúbica que esté en función del esfuerzo cortante. De la ecuación 2.14 se despeja $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma_{xy}\phi}{\eta_0 + \tau_\sigma N_2} = \beta\phi \quad (2.22)$$

$$\beta = \frac{\sigma_{xy}}{\eta_0 + \tau_\sigma N_2} \quad (2.23)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.22 y 2.23 en la ecuación 2.13 se obtiene:

$$\phi^3 - a'\phi^2 + b'\phi - c' = 0 \quad (2.24)$$

$$a' = \phi_\infty - \frac{1}{\beta\vartheta} \quad (2.25) \quad b' = \frac{1}{k_0\lambda\vartheta\sigma_{xy}\beta^2} - \frac{\phi_\infty}{\beta\vartheta} \quad (2.26)$$

$$c' = \frac{1}{k_0\lambda\vartheta\sigma_{xy}\beta^2} \quad (2.27)$$

Si se analiza la ecuación a fondo, se puede apreciar que la ecuación (2.24) está en función del esfuerzo cortante. Pero un inconveniente es que el parámetro β incluye N_2 , y de acuerdo a la ecuación 2.16, la segunda diferencia de esfuerzos normales depende de la fluidez, por lo que 2.24 no puede resolverse analíticamente. Para resolver el problema, lo que se planteó fue utilizar las ecuaciones 2.13-2.27, es decir, se resolvió 2.13 y con las soluciones obtenidas se pudo resolver ahora la ecuación 2.24, lo que permitió ahora calcular el esfuerzo en la meseta. Independientemente del tipo de fluido con el que se trabaje (en la que ψ_2 puede ser diferente de cero), también se pretendía desarrollar un algoritmo que permita trabajar con las ecuaciones anteriormente mencionadas, debido a su complejidad comparada con las ecuaciones del modelo BMP (capítulo I) para obtener las variables de interés (esfuerzo cortante, rapidez de deformación, fluidez, diferencia de esfuerzos normales), bajo condiciones de estado estacionario y flujo cortante simple. La estrategia de solución fue la siguiente:

1. Se obtienen los datos para los parámetros del modelo BMP generalizado, a una concentración de 5% de CTAT a 40°C:

Tabla 2.1. *Parámetros estructurales del modelo BMP ³*

5% CTAT 40°C	
G_0 (Pa)	64
ϕ_∞	104.7619048
φ_0 (1/Pas)	0.105
$k_0\lambda$ (ms^3/kg)	0.00003
Γ_σ (s)	0.148809524
ϑ (s)	0.010112086
η_0 (Pas)	9.523809524

2. Como se desconoce la magnitud del coeficiente de diferencia de esfuerzos normales (y por lo tanto de N_1 y N_2) y ya que se desea analizar un estudio de la influencia de dichos parámetros en la meseta y en los potenciales, se estiman valores aproximados (aquí es importante señalar que se trata de un experimento numérico; si bien el primer y el segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales son independientes entre sí y que el valor de ψ_2 es complicado de medir experimentalmente, se consideró por cuestiones de cálculo numérico, que ψ_2 es una fracción estimada de ψ_1):

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \approx 2\eta_0\Gamma_\sigma \quad (2.28)$$

$$\psi_2 \approx \frac{\psi_1}{x} \approx \gamma\eta_0\Gamma_\sigma \quad (2.29)$$

Se estimaron valores de x de ± 10 , ± 100 , ± 1000 y $\pm 10,000$.

3. Se establece un intervalo de valores de rapidez de deformación ($0.01-10000 \text{ s}^{-1}$). Se calcula para cada x y para cada valor de rapidez de deformación los valores de las ecuaciones 2.14-1.26 con auxilio de 2.28 y 2.29.
4. Se calculan los valores de los coeficientes de la ecuación cúbica a, b y c con las ecuaciones 2.19-2.21. Se resuelve la ecuación 2.18 y se obtienen las raíces para la fluidez normalizada.
5. Se establece un intervalo de valores de esfuerzo cortante ($0.01-1000 \text{ Pa}$) para cada valor de x . Con las soluciones obtenidas en el paso anterior, se obtienen con las ecuaciones 2.22-2.23 nuevos valores de rapidez de deformación.
6. Con los valores obtenidos en el paso 5 y con los datos de parámetros estructurales de la Tabla 2.1, se calculan a', b' y c' con las ecuaciones 2.25-2.27.

7. Con los valores obtenidos en el paso 6, se resuelve la ecuación 2.24 y se obtienen las raíces nuevas para la fluidez normalizada. Los valores de dichas raíces deben ser iguales a los que se obtuvieron en el paso 4.

2.2 Valores estimados del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales

Con los valores de x establecidos, se obtienen los valores del segundo coeficiente de esfuerzos normales:

Tabla 2.2. Valores de ψ_2

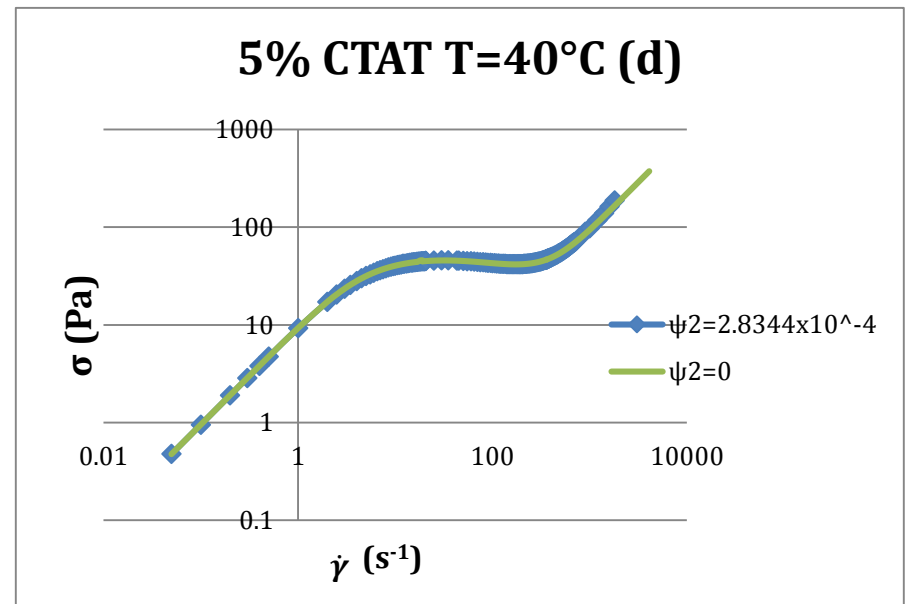
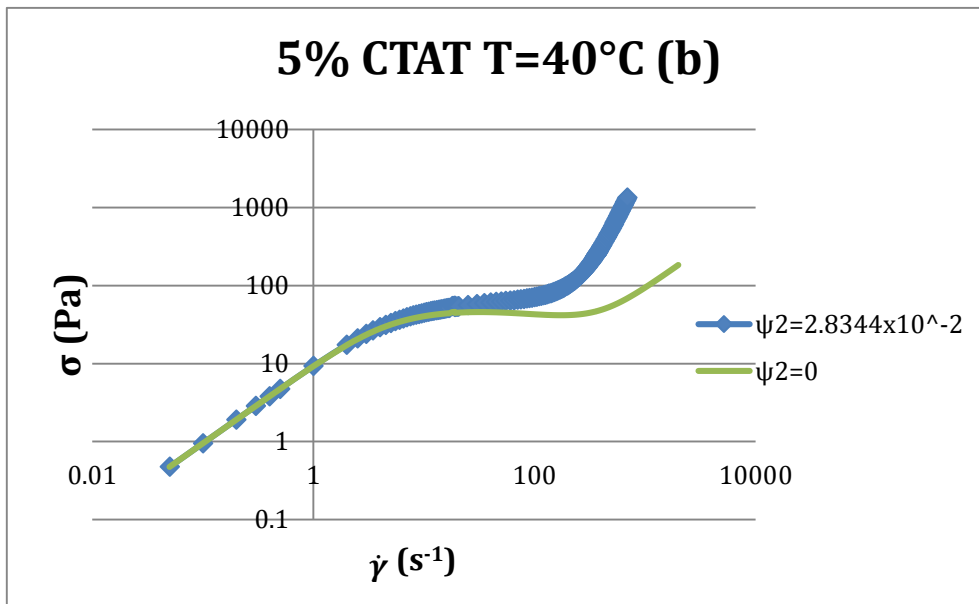
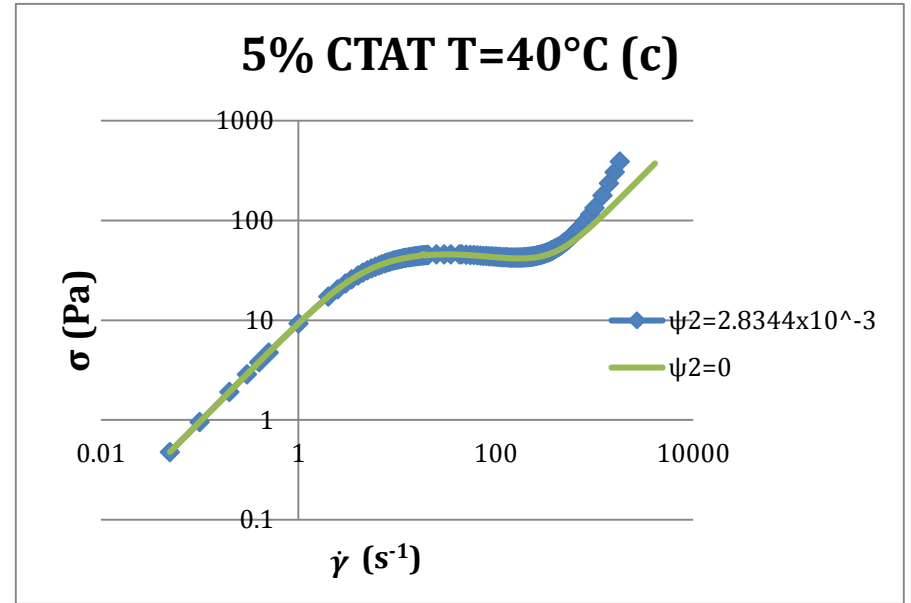
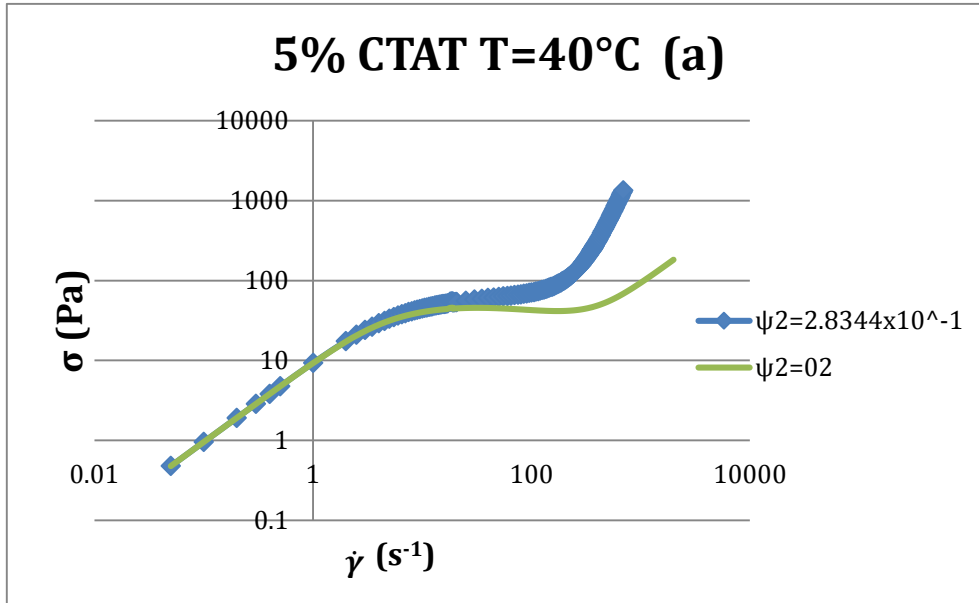
$\psi_2 (+)$	$\psi_2 (-)$
0	-2.83E-06
2.83E-05	-2.83E-05
2.83E-04	-2.83E-04
2.83E-03	-2.83E-03
2.83E-02	-2.83E-02
2.83E-01	-2.83E-01

Con la información de la tabla 2 y de los pasos 1-8 de la estrategia de solución, se obtuvieron las curvas de flujo, que se muestran en las gráficas 2.1(a)-(e). En dichas gráficas se comparan las curvas reológicas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación obtenidas con los valores de ψ_2 y la curva cuando $\psi_2=0$ (curva de referencia). Si bien se sabe que el valor del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales se considera despreciable para soluciones micelares¹⁰, se desea conocer o calcular un aproximado numérico que sea diferente de cero pero que no sea cero absolutamente, esto es $\psi_2 > 0$, $\psi_2 \ll 1$. Se puede apreciar que los valores de $\psi_2 = 2.83 \times 10^{-1}$ y 2.83×10^{-2} no son en principio tan buenos estimados, ya que en orden de magnitud son muy grandes y

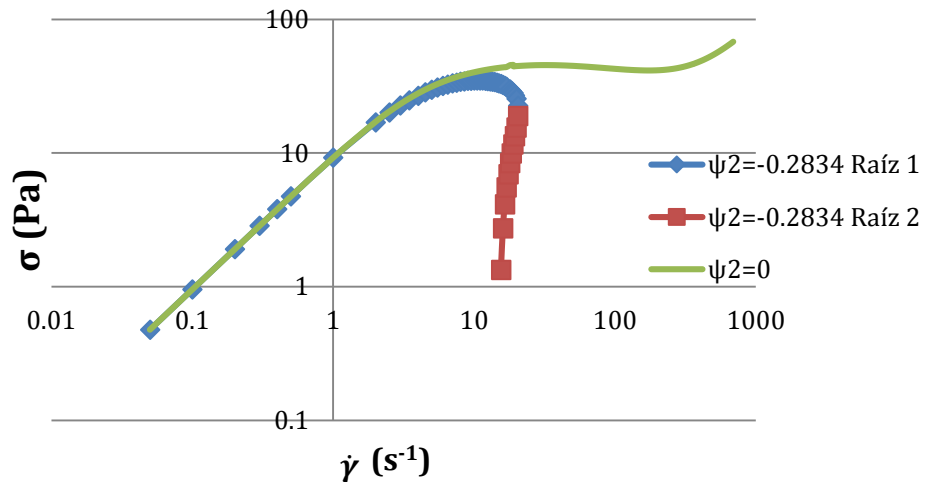
el comportamiento que se predice se aleja mucho de los resultados teóricos cuando $\psi_2 = 0$. Para un valor de $\psi_2 = 2.83 \times 10^{-3}$, la curva obtenida con dicho valor tiende a ser igual a la curva cuando se considera que el coeficiente es cero, solo que a altos valores de rapidez de deformación hay un pequeño desvío con respecto a la curva de referencia. En cambio, para la gráfica (d), cuando $\psi_2 = 2.83 \times 10^{-4}$, cuyo valor no es cero, pero tiende a él, se aproxima mucho a los valores numéricos para cuando $\psi_2 = 0$.

También se obtuvieron las curvas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación considerando valores negativos de ψ_2 . Se puede apreciar una notable diferencia con respecto a las curvas cuando el coeficiente es positivo. La notación raíz 1 y raíz 2, indica que para un valor de rapidez de deformación establecido, la solución de la ecuación cúbica predice dos valores de fluidez, y por lo tanto, dos valores de esfuerzo cortante. Para valores de $\psi_2 = -2.83 \times 10^{-1}$ y -2.83×10^{-2} , los valores obtenidos de esfuerzo cortante y de rapidez de deformación se ajustan perfectamente a los obtenidos cuando $\psi_2 = 0$. Ocurre un cambio brusco a medida que los valores de esfuerzo y rapidez de deformación se acercan a la zona de flujo bandeado de la curva de referencia, ya que los valores tienden a disminuir, por lo que no son buenos estimados para el segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales.

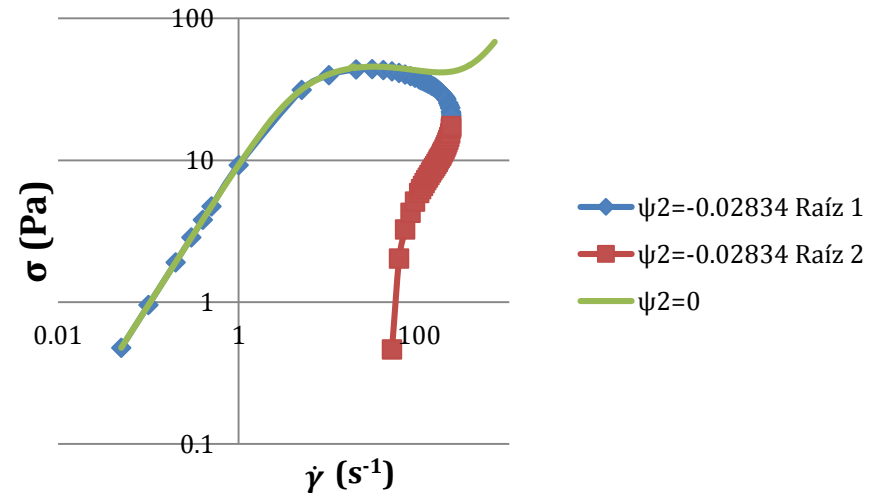
Gráfica 2.1 Curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación para diferentes valores de ψ_2



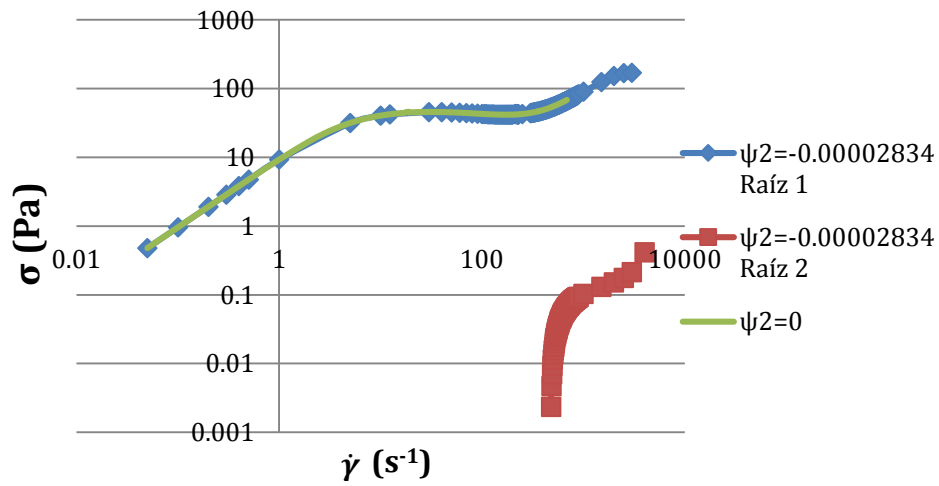
5% CTAT (40°C) (e)



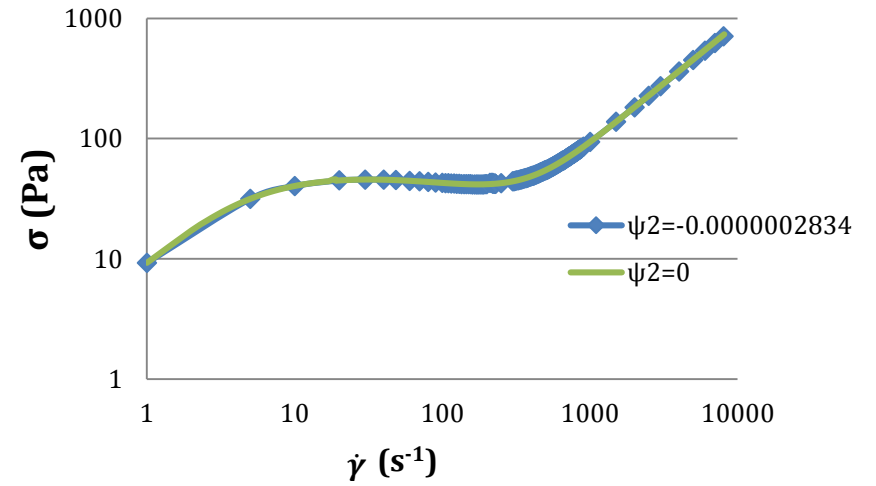
5% CTAT (40°C) (f)



5% CTAT 40°C (g)



5% CTAT 40°C (h)



Algo similar ocurre para cuando se tiene el valor de $\psi_2 = -2.83 \times 10^{-4}$. La curva que se predice con el valor anterior se ajusta a la curva de referencia, pero a altos valores de rapidez de deformación, la ecuación cúbica arroja una solución numérica que presenta un comportamiento diferente (curva roja de la gráfica g). En cambio, para $\psi_2 = -2.83 \times 10^{-6}$ los valores de esfuerzo cortante y de rapidez de deformación se ajustan a los valores obtenidos cuando $\psi_2 = 0$, pero a diferencia de los valores positivos del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales utilizados anteriormente, el valor de $\psi_2 = -2.83 \times 10^{-6}$ en orden de magnitud es prácticamente cero, por eso ambas curvas son iguales. Por ahora, únicamente se considerarán los valores positivos del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales.

2.3 Cálculo del esfuerzo en la meseta para el modelo BMP generalizado

Se desea saber si el valor numérico del esfuerzo en la meseta (así como del potencial mecánico) cambia considerablemente la condición $\psi_2 > 0$, $\psi_2 \ll 1$, comparado con los resultados obtenidos cuando $\psi_2 = 0$. Del análisis de la teoría de catástrofes aplicado al modelo BMP visto en el capítulo I, los parámetros u , v , fluidez adimensional modificada y el potencial mecánico se calcularon de la siguiente manera:

$$u = -\frac{1}{3}a'^2 + b' \quad (2.30)$$

$$v = \frac{1}{3}a'b' - \frac{2}{27}a'^3 - c' \quad (2.31)$$

$$V = \frac{\phi'^4}{4} - u\frac{\phi'^2}{2} + v\phi' \quad (2.32)$$

$$\phi' = \phi - \frac{a'}{3} \quad (2.33)$$

Para cada valor de la tabla 2.2, se obtuvo el esfuerzo en la meseta del sistema. La metodología es sencilla. El problema consistía en encontrar el valor de esfuerzo cortante para el cual la ecuación 2.31 fuera igual a cero (método $v=0$). Para ello,

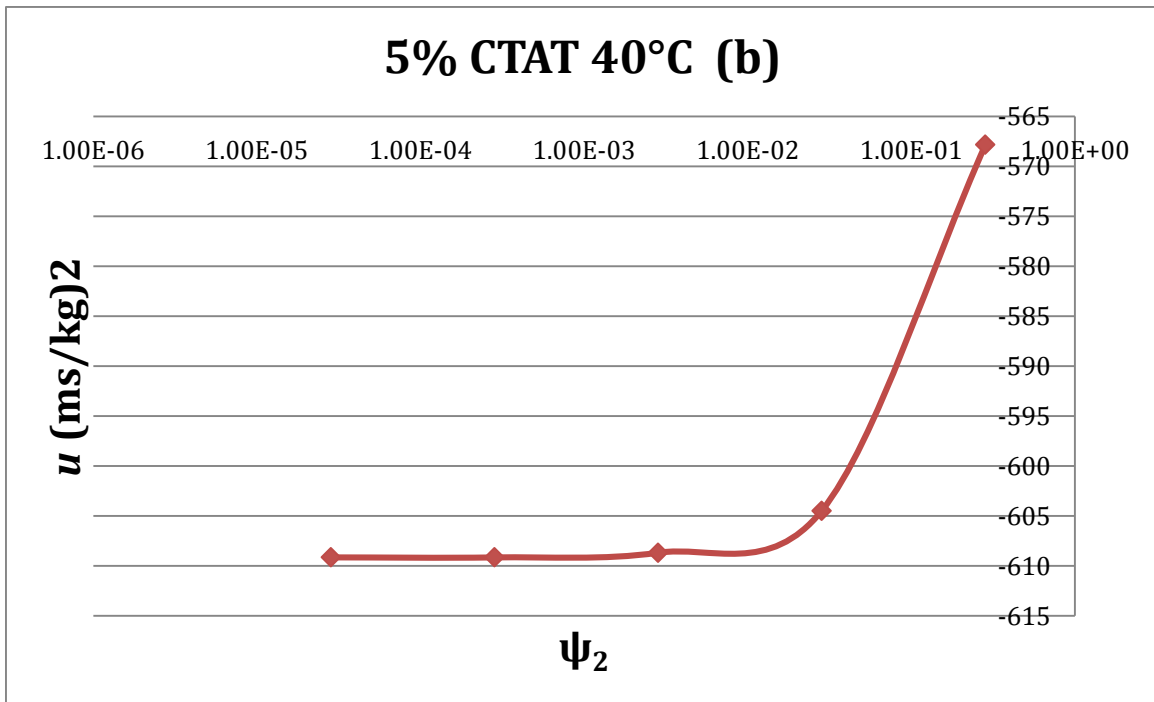
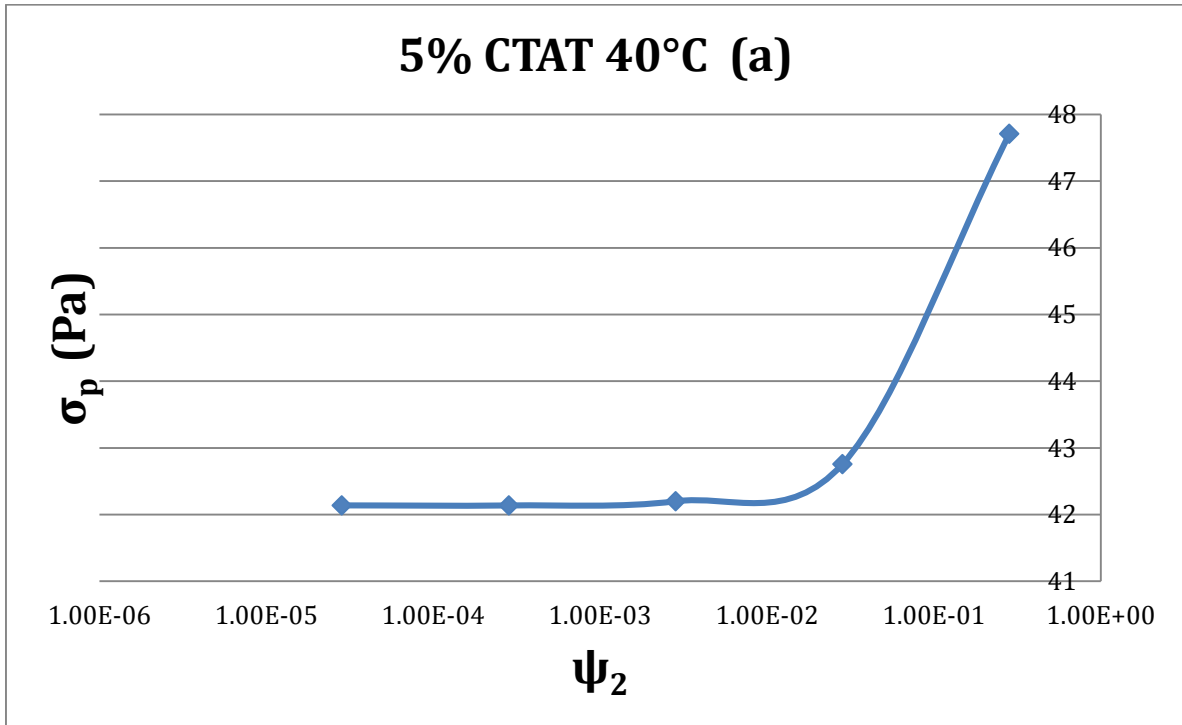
se tenía que utilizar la metodología vista en la sección anterior y se necesitaba establecer un valor de rapidez de deformación, realizar y calcular los pasos 4-7, y con las ecuaciones 2.30-2.33 se calculan los parámetros u , v , fluidez modificada y el potencial mecánico. Se obtuvo un valor inicial del parámetro v , y por medio de un método numérico, se tenía que encontrar aquellos valores de rapidez de deformación, fluidez adimensional y esfuerzo cortante que lograrán satisfacer la condición $v = 0$.

Se calculó de igual manera el parámetro u de la ecuación 2.30, que es proporcional al valor del potencial en el mínimo, es decir, en los binodales del sistema. Los resultados son mostrados en la tabla 2.3 y son expuestos en la gráfica 2.2.

Tabla 2.3. *Esfuerzo en la meseta y parámetro u*

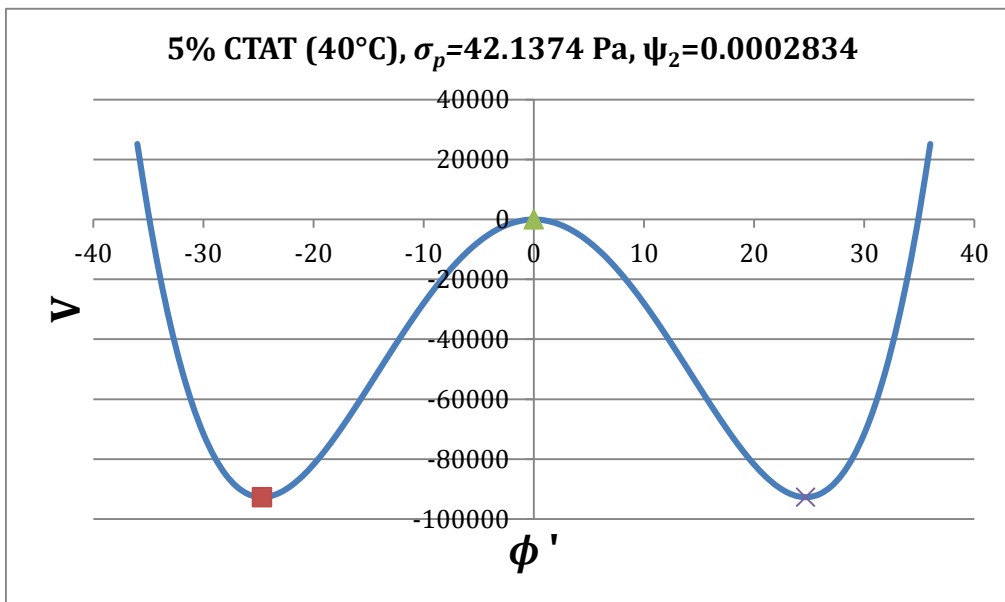
ψ_2	σ_p (Pa)	u (ms/kg) ²
0	42.13748	-609.13724
2.83E-05	42.13810617	-609.1325072
2.83E-04	42.13747992	-609.1372411
2.83E-03	42.20001709	-608.6646275
2.83E-02	42.75758788	-604.460347
2.83E-01	47.70993025	-567.8099896

Gráfica 2.2 Variación del esfuerzo en la meseta y del parámetro u en función de ψ_2



Los resultados de la tabla 2.3, son presentados en las gráficas 2.2a y 2.2b. Se puede apreciar que a medida que el orden de magnitud del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales aumenta, los valores de la meseta y del parámetro u se alejan de los valores teóricos cuando $\psi_2=0$, por lo que no son buenos estimados, como se había concluido anteriormente. En cambio, para $\psi_2 = 2.83 \times 10^{-4}$ se obtienen resultados muy similares al compararlos cuando $\psi_2 = 0$, incluso, la diferencia es de menos del 5% entre uno y otro.

Para dicho valor de ψ_2 , se obtiene el potencial mecánico, y este es comparado cuando se desprecia el segundo coeficiente de esfuerzos normales:



Gráfica 2.3 Potencial mecánico para un valor de $\psi_2=0.0002834$

Como se puede ver en la gráfica 2.3, se obtuvo el potencial mecánico que se calculó con las ecuaciones 2.30-2.33 para un valor de $\sigma_p = 42.1374 \text{ Pa}$ y $\psi_2 = 0.0002834$. Los valores de los mínimos del potencial corresponden a los binodales del sistema, y el hecho de que sean iguales en magnitud indica la coexistencia de las fases. Se obtuvieron de igual manera los valores para cuando $\psi_2 = 0.002834$ y $\psi_2 = 0$ y los resultados fueron comparados en las tablas 2.4.

Tabla 2.4 Comparación de los valores de fluidez y potencial mecánico en la meseta para diferentes valores de ψ_2

$\psi_2 = 0.002834$			
$\sigma_p (Pa)$	$\varphi_1 (Pa^{-1}s^{-1})$	$\varphi_2 (Pa^{-1}s^{-1})$	$\varphi_3 (Pa^{-1}s^{-1})$
42.2000171	2.792161732	27.46329117	52.1344206
	$\phi_1' (Pa^{-1}s^{-1})$	$\phi_2' (Pa^{-1}s^{-1})$	$\phi_3' (Pa^{-1}s^{-1})$
	-24.67112943	0	24.67112943
	V_1	V_2	V_3
	-92618.1572	0	-92618.15716

$\psi_2 = 0.0002834$			
$\sigma_p (Pa)$	$\varphi_1 (Pa^{-1}s^{-1})$	$\varphi_2 (Pa^{-1}s^{-1})$	$\varphi_3 (Pa^{-1}s^{-1})$
42.1437	2.789784127	27.46953108	52.14927804
	$\phi_1' (Pa^{-1}s^{-1})$	$\phi_2' (Pa^{-1}s^{-1})$	$\phi_3' (Pa^{-1}s^{-1})$
	-24.67974696	-4.1247E-12	24.67974696
	V_1	V_2	V_3
	-92747.62955	-4.83989E-21	-92747.62955

$\psi_2 = 0$			
$\sigma_p (Pa)$	$\varphi_1 (Pa^{-1}s^{-1})$	$\varphi_2 (Pa^{-1}s^{-1})$	$\varphi_3 (Pa^{-1}s^{-1})$
42.1375	2.789519671	27.47022552	52.15093136
	$\phi_1' (Pa^{-1}s^{-1})$	$\phi_2' (Pa^{-1}s^{-1})$	$\phi_3' (Pa^{-1}s^{-1})$
	-24.68070585	0	24.68070585
	V_1	V_2	V_3
	-92762.04461	0	-92762.04462

Se puede apreciar que la diferencia entre los valores de fluidez, fluidez modificada y valores de potencial en los mínimos y máximo entre uno y otro es muy pequeña, prácticamente se obtienen los mismos valores. A medida que el segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales tiende a aumentar en orden de magnitud, dichos valores de fluidez y potencial mecánico tienden a ser diferentes (con un error de menos del 1-2%) de los obtenidos cuando el coeficiente es igual a cero.

Se puede concluir por ahora que la magnitud del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales diferente de cero (pero que tiende a cero) no influye en la predicción correcta del esfuerzo en la meseta.

2.4 Cálculo de la diferencia de esfuerzos normales

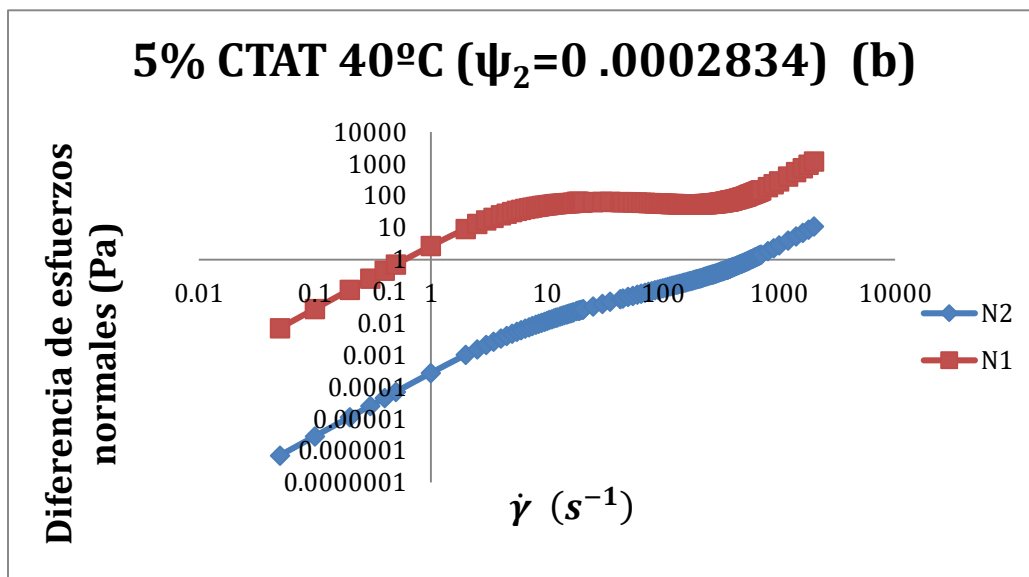
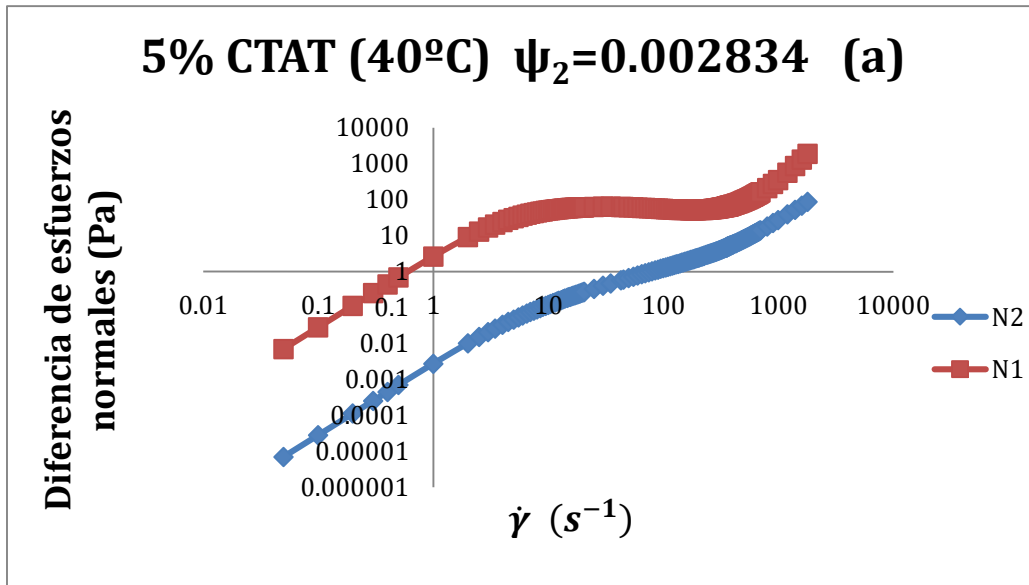
Como se había visto anteriormente en la sección 2.1, se utilizaron las ecuaciones para el cálculo de la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales:

$$N_1 = \frac{(2\tau\sigma_{xy} - \psi_2\dot{\gamma})\dot{\gamma}}{\phi} \quad (2.34)$$

$$N_2 = \frac{\psi_2\dot{\gamma}^2}{\phi} \quad (2.35)$$

Se realizaron cálculos considerando un valor de $\psi_2=0.002834$ y $\psi_2=0.0002834$. Las gráficas obtenidas son las mostradas en 2.4. Como se puede apreciar y es de esperar, la primera diferencia de esfuerzos normales es mucho mayor en comparación con N_2 . La curva de N_1 presenta un comportamiento similar a las gráficas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, ya que para un valor de esfuerzo cortante dentro de la zona de estados estacionarios múltiples o de flujo bandeado, hay tres valores diferentes de rapidez de deformación y de fluidez adimensional

Gráficas 2.4 Diferencia de esfuerzos normales



Por otra parte, la ecuación para N_1 incluye un término que depende de ψ_2 (ecuación 2.15). Considerando los valores de $\psi_2 = 0.002834$ y $\psi_2 = 0.0002834$, conforme la rapidez de deformación aumenta, el término $\psi_2 \dot{\gamma}^2$ incrementa su orden de magnitud, pero el término $2\tau_\sigma \sigma_{xy} \dot{\gamma}$ de la misma ecuación es mucho más grande en el intervalo de rapidez de deformación establecido para la obtención de las curvas, y es por ello que las curvas de N_1 obtenidas para los valores de ψ_2 no cambian mucho entre sí, por lo que se puede considerar que la contribución de ψ_2 es casi nula, aunque tiende a tener mayor contribución a N_1 (por muy pequeña que sea) a medida que $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

En cambio, la segunda diferencia de esfuerzos normales es proporcional al orden de magnitud de ψ_2 , por lo que se puede ver en las gráficas *a* y *b* que los valores de N_2 para $\psi_2 = 0.0002834$ son más pequeños a los obtenidos con $\psi_2 = 0.002834$.

2.5 Potencial termodinámico (energía libre de Gibbs) para el modelo BMP generalizado^{1,10}

Basándose en los fundamentos de la termodinámica irreversible extendida para fluidos viscoelásticos, la energía libre de Gibbs extendida, a presión y temperatura constante (como es el caso de esta trabajo) es dada por la siguiente ecuación¹⁰:

$$dG = \frac{v\tau_\sigma\phi}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.36)$$

Para flujo cortante simple ($\sigma_{xy}, \sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz} \neq 0$), la ecuación anterior se reduce a:

$$dG = \frac{v\phi}{2G_0} (2\sigma_{xy}d\sigma_{xy} + \sigma_{xx}d\sigma_{xx} + \sigma_{yy}d\sigma_{yy} + \sigma_{zz}d\sigma_{zz}) \quad (2.37)$$

Con auxilio de las ecuaciones del modelo BMP generalizado para estado estacionario y flujo cortante simple 2.13-2.16, se obtiene la siguiente ecuación:

$$dG = \frac{v}{G_0} \left[\frac{\sigma_{xy}^2 \phi}{\dot{\gamma}} + 4 \frac{\sigma_{xy}^2 \tau_{\sigma}^2 \dot{\gamma}}{\phi} + 2 \frac{\sigma_{xy} \tau_{\sigma} \psi_2 \dot{\gamma}^2}{\phi} + 4 \frac{\sigma_{xy} \tau_{\sigma}^3 \psi_2 \dot{\gamma}^4}{\phi^3} + \frac{\psi_2^2 \dot{\gamma}^3}{\phi} \right] d\dot{\gamma} \quad (2.38)$$

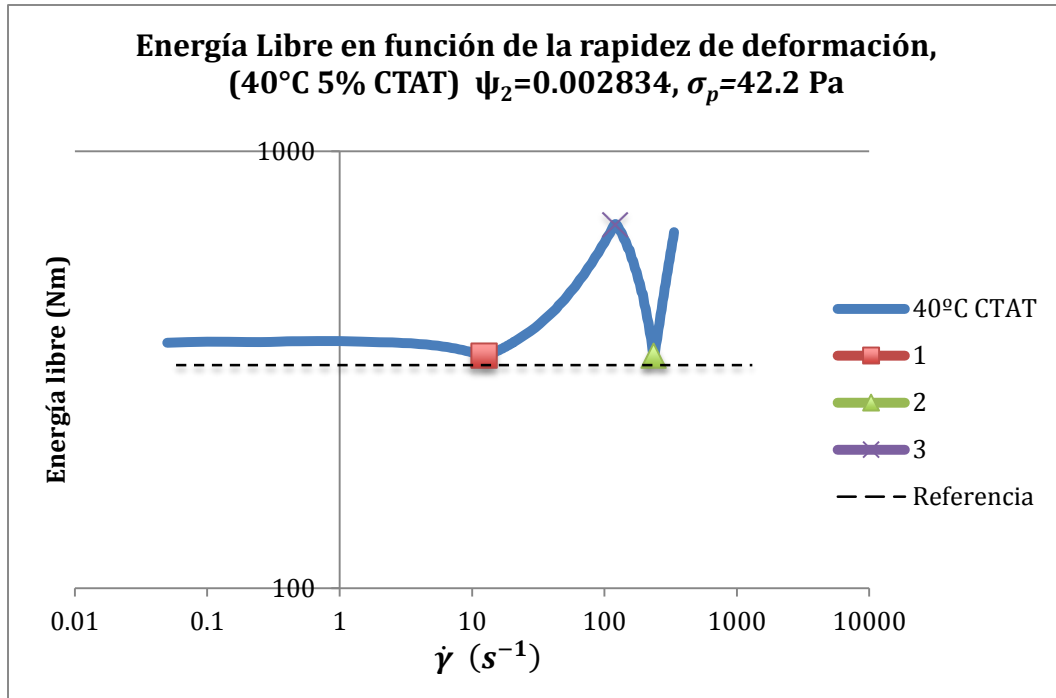
La ecuación anterior tiene contribuciones del esfuerzo cortante (primer término), así como de la primera (segundo término) y segunda diferencia de esfuerzos normales (últimos tres términos) y es la principal diferencia con respecto a la ecuación de la energía libre de Gibbs del modelo BMP.

Se desea conocer si el potencial termodinámico es capaz de predecir el mismo resultado que el potencial mecánico, considerando la condición establecida del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales, $\psi_2 > 0$, $\psi_2 \ll 1$.

La ecuación 2.38 permite obtener la energía libre de Gibbs en cualquier punto de la curva reológica. El parámetro v es el volumen específico de la solución micelar, que se considerará $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Tomando como referencia el valor en el esfuerzo en la meseta que se calculó en la sección anterior, así como los valores de la solución de fluidez, de rapidez de deformación y de los demás parámetros estructurales para cuando se tiene una concentración de 5% de CTAT a 40°C y con $\psi_2 = 0.002834$, se resuelve la integral para la energía libre.

La Regla de Simpson 1/3 ^{29,30} se utilizó para resolverla. La secuencia de cálculo es simple, y es similar a la descrita en la sección 2.1. Los resultados son mostrados en la gráfica 2.5.

Gráfica 2.5 Potencial termodinámico para $\psi_2 = 0.002834$



Como se puede apreciar en la gráfica 2.5, al igual que en el potencial mecánico, se obtienen dos mínimos (el cuadro rojo en la gráfica 2.5 es el primer binodal, el triángulo verde es el segundo binodal) y un máximo (cruz morada), que corresponden a los binodales y al máximo de la gráfica 2.3. Dichos mínimos tienen un valor igual en magnitud de energía libre de Gibbs, lo que también indica que hay coexistencia de fases. De aquí se puede concluir que ambos potenciales, el termodinámico y el mecánico, predicen los mismos resultados y que la diferencia es mínima si se considera un valor numérico diferente de cero, pero que tienda a cero, al comparar los resultados cuando $\psi_2=0$.

También se desea analizar cuál es la diferencia para la energía libre de Gibbs si se consideran los siguientes tres casos:

1. *Contribución a la energía libre de Gibbs del esfuerzo cortante*

$$dG = \frac{v}{G_0} \left(\frac{\sigma_{xy}^2 \phi}{\dot{\gamma}} \right) d\dot{\gamma} \quad (2.39)$$

2. *Contribución a la energía libre de Gibbs del esfuerzo cortante y de la primera diferencia de esfuerzos normales*

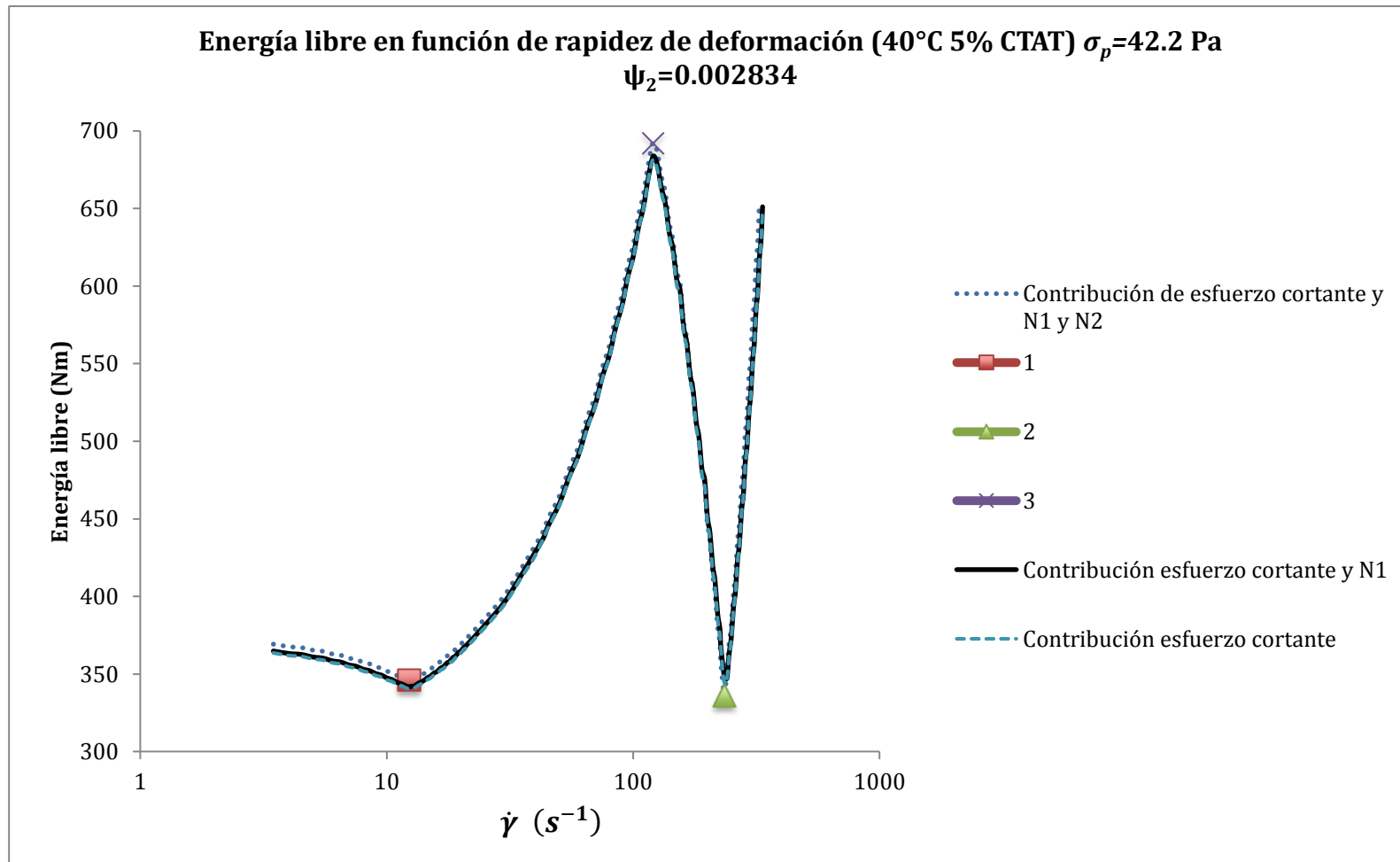
$$dG = \frac{v}{G_0} \left[\frac{\sigma_{xy}^2 \phi}{\dot{\gamma}} + 4 \frac{\sigma_{xy}^2 \tau_{\sigma}^2 \dot{\gamma}}{\phi} \right] d\dot{\gamma} \quad (2.40)$$

3. *Contribución a la energía libre de Gibbs del esfuerzo cortante y de la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales*

$$dG = \frac{v}{G_0} \left[\frac{\sigma_{xy}^2 \phi}{\dot{\gamma}} + 4 \frac{\sigma_{xy}^2 \tau_{\sigma}^2 \dot{\gamma}}{\phi} + 2 \frac{\sigma_{xy} \tau_{\sigma} \psi_2 \dot{\gamma}^2}{\phi} + 4 \frac{\sigma_{xy} \tau_{\sigma}^3 \psi_2 \dot{\gamma}^4}{\phi^3} + \frac{\psi_2^2 \dot{\gamma}^3}{\phi} \right] d\dot{\gamma} \quad (2.41)$$

Se realizó un procedimiento similar al realizado anteriormente, bajo las mismas condiciones de temperatura, concentración y los mismos valores del modelo establecidos en la primera sección. Los resultados son mostrados en la gráfica 2.6. La gráfica, al igual que la curva 2.5, muestra la energía libre de Gibbs a 40°C, 5% CTAT y para un valor de esfuerzo en la meseta de 42.2 Pa y considerando un valor de $\psi_2 = 0.002834$. Se pueden observar tres curvas, cada una ilustrando los casos 1,2 y 3 descritos anteriormente. Las curvas tienden a tener los mismos valores, únicamente al principio, a bajos valores de rapidez de deformación, se puede apreciar una pequeña diferencia, la curva que considera el caso 1 es menor que la curva del caso 2 y ambas son menores a la curva considerando el caso 3. Con esta información, por ahora puede decirse que no hay una gran contribución tanto de N_1 como de N_2 a la energía libre de Gibbs.

Gráfica 2.6 Influencia de los coeficientes de esfuerzos normales en el potencial termodinámico



2.6 Método perturbativo (Perturbación regular)

Se desea aplicar un método perturbativo para analizar la contribución del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales a la fluidez adimensional, desde un punto de vista teórico. Se parte de la ecuación cúbica del modelo BMP general, para estado estacionario y flujo cortante simple:

$$\phi^3 + a\phi^2 + b\phi - c = 0 \quad (2.42)$$

Donde:

$$a = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\eta_0\dot{\gamma}^2 - 1 \quad (2.43)$$

$$b = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2\Gamma_\sigma\dot{\gamma}^2\psi_2 - k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2\eta_0\phi_\infty \quad (2.44)$$

$$c = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\phi_\infty\Gamma_\sigma\dot{\gamma}^4\psi_2 \quad (2.45)$$

Se expresará la ecuación cúbica de la siguiente forma:

$$\phi^3 + a'\phi^2 + (z\psi - f)\phi - g\psi = 0 \quad (2.46)$$

$$\psi_2 = \psi \quad a = a'$$

$$z = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2\Gamma_\sigma\dot{\gamma}^2 \quad (2.47)$$

$$f = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2\eta_0\phi_\infty \quad (2.48)$$

$$g = k_0\lambda(1 + \vartheta\dot{\gamma})\phi_\infty\Gamma_\sigma\dot{\gamma}^4 \quad (2.49)$$

Se propone la siguiente solución para la fluidez adimensional en función del parámetro perturbativo, que corresponde al coeficiente de la segunda diferencia de esfuerzos normales ψ_2 :

$$\phi_m = a_{nm}\psi^n \quad (2.50)$$

La ecuación 2.50 se expresa de acuerdo a la convención de la suma. Se considerará una expansión de ϕ de segundo orden, por lo tanto:

$$\phi_m = a_{0m} + a_{1m}\psi + a_{2m}\psi^2 + O(\psi^3) \quad (2.51)$$

Y además, también se considera $\psi > 0$, $\psi \ll 1$

Utilizando la ecuación anterior y desarrollando las expresiones para ϕ^2 y ϕ^3 , y considerando que los términos cúbicos tienden a cero (de acuerdo a la aproximación de segundo grado) se tiene:

$$\phi^2 \approx a_0^2 + 2a_0a_1\psi + (2a_0a_2 + a_1^1)\psi^2 \quad (2.52)$$

$$\phi^3 \approx a_0^3 + 3a_0^2a_1\psi + (3a_0^2a_2 + 3a_0a_1^2)\psi^2 \quad (2.53)$$

Sustituyendo en la ecuación cúbica, se obtiene un polinomio de segundo grado que está en función del parámetro perturbativo ψ , y de los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 . El resultado final son tres ecuaciones secuenciales, que se ordenaron de acuerdo al grado del parámetro perturbativo:

$$\psi^0: a_0^3 + a'a_0^2 - fa_0 \quad (2.54)$$

$$\psi^1: 3a_0^2a_1 + 2a'a_0a_1 - fa_1 - g + za_0 \quad (2.55)$$

$$\psi^2: 3a_0^2a_2 + 3a_0a_1^2 + 2a'a_0a_2 + a'a_1^2 + za_1 - fa_2 \quad (2.56)$$

Como se puede apreciar, la ecuación para ψ^0 corresponde al *caso base*, que es la ecuación resultante considerando que el parámetro perturbativo es totalmente igual a cero. Primero se tiene que resolver la ecuación del caso base, para obtener los valores de a_0 . Después, una vez que se tienen dichos valores se calcula el segundo término, que corresponde a a_1 y se realiza sucesivamente el cálculo anterior hasta obtener los valores de a_2 . Las soluciones son las siguientes:

Primer término (Caso base)

$$a_0^3 + a'a_0^2 - fa_0 = 0 \quad (2.57)$$

$$a_{01} = 0 \quad (2.58)$$

$$a_{02,03} = \frac{-a' \pm \sqrt{a'^2 + 4f}}{2} \quad (2.59)$$

Segundo término

$$3a_0^2 a_1 + 2a' a_0 a_1 - f a_1 - g + z a_0 = 0 \quad (2.60)$$

Para $a_{01} = 0$, $a_{11} = g/f$

Para a_{02} y a_{03} :

$$a_{12,13} = \frac{g - z a_{0m}}{3a_{0m}^2 + 2a' a_{0m} - f} \quad (2.61)$$

Tercer término

$$3a_0^2 a_2 + 3a_0 a_1^2 + 2a' a_0 a_2 + a' a_1^2 + z a_1 - f a_2 = 0 \quad (2.62)$$

$$a_2 = \frac{-3a_0 a_1^2 - a' a_1^2 - z a_1}{3a_0^2 + 2a' a_0 - f} \quad (2.63)$$

Para $a_{01} = 0$ y $a_{11} = g/f$

$$a_{21} = \frac{1}{f} \left(\frac{g}{f} \right) \left[a' \left(\frac{g}{f} \right) + z \right] \quad (2.64)$$

Para a_{02} , a_{12} y a_{03} y a_{13} :

$$a_{2m} = \frac{-3a_{0m} a_{1m}^2 - a' a_{1m}^2 - z a_{1m}}{3a_{0m}^2 + 2a' a_{0m} - f} \quad (2.65)$$

Por lo tanto, las soluciones aproximadas para los valores de fluidez adimensional son:

$$\phi_m = a_{0m} + a_{1m}\psi + a_{2m}\psi^2 + O(\psi^3) \quad (2.66)$$

$$\phi_1 = \mathbf{0} + (g/f)\psi + \left\{ \frac{1}{f} \left(\frac{g}{f} \right) \left[a' \left(\frac{g}{f} \right) + z \right] \right\} \psi^2 + O(\psi^3) \quad (2.67)$$

$$\phi_2 = \left[\frac{-a' + \sqrt{a'^2 + 4f}}{2} \right] + \left[\frac{g - za_{02}}{3a_{02}^2 + 2a'a_{02} - f} \right] \psi + \left[\frac{-3a_{02}a_{12}^2 - a'a_{12}^2 - za_{12}}{3a_{02}^2 + 2a'a_{02} - f} \right] \psi^2 + O(\psi^3) \quad (2.68)$$

$$\phi_3 = \left[\frac{-a' - \sqrt{a'^2 + 4f}}{2} \right] + \left[\frac{g - za_{03}}{3a_{03}^2 + 2a'a_{03} - f} \right] \psi + \left[\frac{-3a_{03}a_{13}^2 - a'a_{13}^2 - za_{13}}{3a_{03}^2 + 2a'a_{03} - f} \right] \psi^2 + O(\psi^3) \quad (2.69)$$

Capítulo III. Modelo de Cinética de microestados

3.1 Introducción ^{3,4,36}

El modelo de cinética de microestados presenta un enfoque en el que se considera que arreglos moleculares o microestados (que presentan determinado número de nodos y su estructura está formada por determinado número de cadenas) representan todas las configuraciones posibles que pueden formarse dentro arreglo o una red compleja de moléculas o estructuras. La cinética de dicho modelo puede representarse a través de las ecuaciones cinéticas que se muestran a continuación:

$$w_{1,0} \rightleftharpoons w_{1,n}, n = 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

$$2w_{1,0} \rightleftharpoons w_{2,n}, n = 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

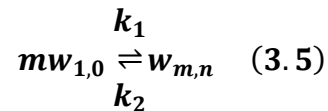
$$w_{1,n_1} + w_{2,n_2} \rightleftharpoons w_{3,n}, n_1, n_2, n = 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

$$\begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} w_j w_{i,n_j} \rightleftharpoons w_{m,n}, n, m = 1, 2, \dots \quad (3.4)$$

La notación w_{ij} indica que se tienen i cadenas con j nodos. La ecuación 3.1, indica que un microestado que está compuesto de una cadena, y que no tiene entrecruzamientos o nodos $w_{1,0}$, puede entrecruzarse entre sí misma para generar n número de nodos. La ecuación 3.2 muestra que dos microestados del tipo $w_{1,0}$, pueden formar un microestado que esté compuesto de dos cadenas y formen n número de nodos entre sí. La tercera ecuación (3.3) indica que un microestado formado por una cadena y n_1 número de nodos, al interactuar con un microestado que está formado por dos cadenas y n_2 nodos, forman un tercer microestado que tiene ahora tres cadenas y puede generar más nodos entre sí. La cuarta ecuación (3.4) es la ecuación general, que resume todas las interacciones entre microestados con diferentes números de cadenas y nodos, para dar una estructura del tipo $w_{m,n}$.

Siguiendo este procedimiento se describe el caso general en el que un número determinado de estructuras con diversas cantidades de cadenas y nodos cada una se combinan para formar una nueva estructura con n cadenas y m nodos. Si se considera que existen dos especies $w_{1,0}$ y $w_{m,n}$ que pueden describir completamente al sistema a través de reacciones globales para una m y n dadas, haciendo la suma adecuada se tiene :



La ecuación anterior describe dos procesos cinéticos que están acoplados. Considerando que la ley de acción de masas es válida, se supone que la ley de cinética de formación de nodos es $k_1 C_0^p$ donde C_0 es la concentración de la especie $w_{1,0}$ y $p < m$.

La cinética de destrucción de nodos es $k_2 C_n$, donde C_n es la concentración de la especie $w_{m,n}$, siendo n el número promedio de nodos para el polímero en la solución en reposo. De esta forma el modelo cinético está descrito por:







$$\frac{dC_0}{dt} = -k_1 C_0^p + m k_2 C_n \quad (3.6)$$






$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{1}{m} k_1 C_0^p - k_2 C_n \quad (3.7)$$

$$C_c = C_0 + m C_n \quad (3.8)$$

Para entender la notación puede observarse la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Geometría y número de nodos, segmentos y cadenas de diferentes configuraciones de microestados ^{3,4,36}

Microestado Presente Trabajo	Rincón ³⁶	Geometría	Cadenas	Número de nodos	Segmentos
$\omega_{1,0}$	ω_0		1	0	1
$\omega_{1,1}$	—		1	1	3
$\omega_{2,1}$	ω_1		2	1	4
$\omega_{1,2}$	—		1	2	5
$\omega_{2,2}$	—		2	2	6
$\omega_{3,2}$	ω_2		3	2	7

Microestado Presente Trabajo	Rincón ³⁶	Geometría	Cadenas	Número de nodos	Segmentos
$\omega_{1,3}$	—		1	3	7
$\omega_{2,3}$	—		2	3	8
$\omega_{3,3}$	ω_3		3	3	9
$\omega_{4,3}$	—		4	3	10
$\omega_{4,4}$	ω_4		4	4	12
$\omega_{c,n}$	—		m	n	$m + 2n$

Donde C_c es la concentración total de cadenas, que es la suma de las cadenas sin nodos y las estructuras con m cadenas y n nodos. Su derivada indica que C_c es constante.

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{dC_0}{dt} + m \frac{dC_n}{dt} = -k_1 C_0^p + m k_2 C_n + m \left(\frac{1}{m} k_1 C_0^p - k_2 C_n \right) = 0 \quad (3.9)$$

Se define la siguiente variable:

$$x = \frac{C_0}{C_c} \quad m \frac{C_n}{C_c} = 1 - x \quad (3.10 a, b)$$

La ecuación cinética en función de x queda:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 C_c^{p-1} x^p + k_2(1-x) \quad (3.11)$$

La destrucción de nodos en las estructuras se ve afectada por la disipación viscosa (que es el doble producto interno del tensor de esfuerzos y el tensor de rapidez de deformación), así que se puede suponer:

$$k_2 \alpha \underline{\underline{\tau : D}} \quad (3.12)$$

Entonces se obtiene a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 C_c^{p-1} x^p + \kappa(1-x) \underline{\underline{\tau : D}} \quad (3.13)$$

Si ahora se supone que la fluidez es proporcional a la concentración, entonces la relación x es proporcional a:

$$x \propto \frac{\varphi - \varphi_0}{\varphi_\infty - \varphi_0} \quad (3.14)$$

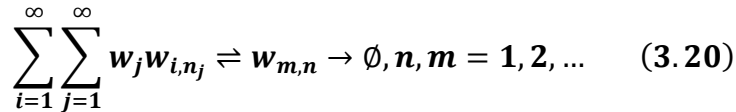
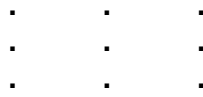
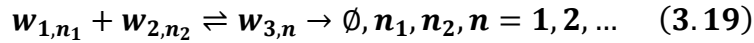
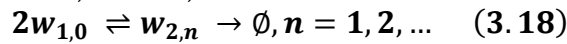
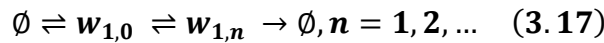
Cuando la fracción de cadenas extendidas (x) tiende a cero, existe mucho entrecruzamiento, y la fluidez se aproxima a la fluidez en reposo, es decir, la fluidez tiende al valor de la fluidez a bajos valores de rapidez de deformación (φ_0). Por otro lado, cuando la fracción x tiende a la unidad, no existen entrecruzamientos y la fluidez tiende a la fluidez de las partículas completamente alineadas. De esta forma la ecuación cinética queda como:

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{\lambda} (\varphi - \varphi_0)^p + \kappa(\varphi_\infty - \varphi) \underline{\underline{\tau : D}} \quad (3.15)$$

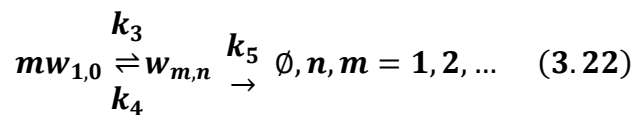
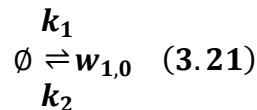
$$\lambda = k_1^{-1} \left(\frac{C_c}{\varphi_\infty - \varphi_0} \right)^{1-p} \quad (3.16)$$

3.2 Modelo de microestados para estructuras micelares ^{3,4}

La principal diferencia entre las cinéticas de formación de microestados para cadenas poliméricas y para micelas radica en que es poco probable que las cadenas poliméricas se rompan, mientras que las cadenas micelares sí pueden romperse para formar estructuras más pequeñas, por ejemplo estructuras cilíndricas pequeñas y se esperaría que este fenómeno ocurra a mayor disipación (esfuerzo de corte):



En donde el símbolo \emptyset representa estructuras micelares cilíndricas más pequeñas que prácticamente no afectan la viscosidad. Como se puede ver en las ecuaciones cinéticas, dichas estructuras micelares forman una cadena sin entrecruzamientos ($w_{1,0}$) y dicha reacción es reversible (3.17). A su vez, el microestado con una cadena y n nodos puede destruirse para formar las estructuras micelares iniciales, pero se asumió que el proceso es irreversible (3.17). Para las demás ecuaciones cinéticas (3.18-3.20) se consideró que los arreglos más complejos (aquellos que presenten m número de cadenas y n número de nodos) se destruyen para generar las estructuras \emptyset . Al igual que en el modelo anterior se consideró que existen dos especies $w_{1,0}$ y $w_{m,n}$ que al hacer la suma adecuada se puede simplificar a:



Como se puede apreciar, este modelo de microestados se describe a través de tres procesos cinéticos acoplados. Se asumió la formación de cadenas extendidas a partir de estructuras micelares, k_1 , el proceso reversible de la cinética anterior k_2 (destrucción de microestados $w_{1,0}$), cinética de formación de estructuras complejas con m cadenas y con n nodos, k_3 , destrucción de estructuras $w_{m,n}$, k_4 , y destrucción de cadenas entrecruzadas para generar microestructuras micelares, k_5 . La cinética propuesta es:

$$\frac{dC_0}{dt} = k_1 \frac{C_M}{M} - k_2 C_0 - k_3 C_0^p + m k_4 C_n \quad (3.23)$$

$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{1}{m} k_3 C_0^p - k_4 C_n - k_5 C_n \quad (3.24)$$

$$C_c = C_0 + m C_n \quad (3.25)$$

En donde k_1 sólo es función de la temperatura y de la concentración micelar C_M , mientras que M es la cantidad promedio de micelas que forman la cadena $w_{1,0}$. A pesar de que la concentración de tensoactivo es constante, la concentración total de cadenas micelares lo suficientemente grandes para afectar la viscosidad ya no lo es, ya que su derivada es diferente de cero:

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{dC_0}{dt} + m \frac{dC_n}{dt} = k_1 \frac{C_M}{M} - k_2 C_0 - k_3 C_0^p + m k_4 C_n + m \left(\frac{1}{m} k_3 C_0^p - k_4 C_n - k_5 C_n \right) \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{dC_0}{dt} + m \frac{dC_n}{dt} = k_1 \frac{C_M}{M} - k_2 C_0 - m k_5 C_n \quad (3.27)$$

Al igual que el modelo anterior, se puede suponer que las cinéticas de destrucción de estructuras y cadenas son función de la disipación:

$$k_2 \alpha_{\tau}^{\underline{D}}, \quad k_4 \alpha_{\tau}^{\underline{D}}, \quad k_5 \alpha_{\tau}^{\underline{D}} \quad (3.28 \text{ a, b, c})$$

El modelo puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{dC_0}{dt} = k_1 \frac{C_M}{M} - \kappa_2 \alpha_{\tau}^{\underline{D}} C_0 - k_3 C_0^p + m \kappa_4 \alpha_{\tau}^{\underline{D}} C_n \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{1}{m} k_3 C_0^p - \kappa_4 \alpha_{\tau}^{\underline{D}} C_n - \kappa_5 \alpha_{\tau}^{\underline{D}} C_n \quad (3.30)$$

En estado estacionario se tiene que:

$$0 = k_1 \frac{C_M}{M} - \kappa_2 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} C_0 - k_3 C_0^p + m \kappa_4 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} C_n \quad (3.31)$$

$$0 = k_1 \frac{C_M}{M} - \kappa_2 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} C_0 - m \kappa_5 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} C_n \quad (3.32)$$

$$0 = -k_3 C_0^p + m(\kappa_4 + \kappa_5) \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} C_n \quad (3.33)$$

Las concentraciones de cada especie pudieron determinarse al despejar la ecuación anterior:

$$C_n = \frac{k_1 \frac{C_M}{M} - \kappa_2 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} C_0}{m \kappa_5 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D}} \quad (3.34)$$

A partir del balance de todo el tensoactivo presente en el sistema se tiene que:

$$C_T = C_M + M C_0 + M m C_n \quad (3.35)$$

Donde C_T es la concentración de tensoactivo. De esta forma, se definen variables:

$$x = M \frac{C_0}{C_T} \quad y = \frac{M m C_n}{C_T} \quad \frac{C_M}{C_T} = 1 - x - y \quad (3.36 \text{ a, b, c})$$

La fracción x corresponde a las cadenas extendidas presentes en el sistema ($w_{1,0}$), la fracción y a las cadenas entrecruzadas, y $1-x-y$ a las estructuras micelares. Las ecuaciones cinéticas en función de las fracciones son:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x - y) - \kappa_3 x^p - \kappa_2 \frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} x + \kappa_4 \left(\frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} \right) y \quad (3.37)$$

$$\frac{dy}{dt} = \kappa_3 x^p - (\kappa_4 + \kappa_5) \left(\frac{\tau}{\tau} \frac{D}{D} \right) y \quad (3.38)$$

$$\kappa_3 = k_3 \left(\frac{M}{C_T} \right)^{p-1} \quad (3.39)$$

Como primera aproximación, se considera que la fluidez puede representarse como:

$$\varphi = \varphi_{\infty}(1 - x - y) + \varphi_p x + \varphi_0 y \quad (3.40)$$

La ecuación de la fluidez incluye un parámetro nuevo, que corresponde a φ_p , que representa la fluidez que ejercen las cadenas extendidas y que contribuye a la fluidez total del sistema. Se considera que la disipación en flujo cortante es:

$$\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{D}} = \frac{\dot{\gamma}^2}{\varphi} \quad (3.41)$$

El modelo cinético resulta así:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x - y) - \kappa_3 x^p - \frac{(\kappa_4 y - \kappa_2 x)\dot{\gamma}^2}{\varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - \varphi_p)x - (\varphi_{\infty} - \varphi_0)y} \quad (3.42)$$

$$\frac{dy}{dt} = \kappa_3 x^p - \frac{(\kappa_4 + \kappa_5)\dot{\gamma}^2 y}{\varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - \varphi_p)x - (\varphi_{\infty} - \varphi_0)y} \quad (3.43)$$

Si se considera además, como primera aproximación que:

$$k_1 = \lambda^{-1}, \kappa_4 = k, a = \kappa_3/k_1, b = \kappa_2/\kappa_4 \text{ y } c = \kappa_5/\kappa_4 \quad (3.44 \text{ a, b, c, d, e})$$

El modelo es equivalente a:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{1 - x - y - ax^p}{\lambda} \right) + \frac{k(y - bx)\dot{\gamma}^2}{\varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - \varphi_p)x - (\varphi_{\infty} - \varphi_0)y} \quad (3.45)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{a}{\lambda} x^p - \frac{k(1 + c)y\dot{\gamma}^2}{\varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - \varphi_p)x - (\varphi_{\infty} - \varphi_0)y} \quad (3.46)$$

Cabe resaltar que a representa la relación entre las velocidades de formación de redes enredadas y la formación de cadenas micelares extendidas, b es la relación entre los coeficientes de rapidez de destrucción de cadenas extendidas y de extensión de cadenas enredadas y c es la relación entre los coeficientes de

rapidez de destrucción de cadenas enredadas y de extensión de cadenas enredadas. En estado estacionario se cumple:

$$0 = (1 - x - y) - ax^p + \frac{k\lambda(y - bx)\dot{\gamma}^2}{\varphi_\infty - (\varphi_\infty - \varphi_p)x - (\varphi_\infty - \varphi_0)y} \quad (3.47)$$

$$0 = ax^p - \frac{k\lambda(1 + c)y\dot{\gamma}^2}{\varphi_\infty - (\varphi_\infty - \varphi_p)x - (\varphi_\infty - \varphi_0)y} \quad (3.48)$$

Si se definen las siguientes variables:

$$\alpha_0 = 1 - \frac{\varphi_0}{\varphi_\infty} \quad \alpha_p = 1 - \frac{\varphi_p}{\varphi_\infty} \quad \beta = \frac{k\lambda}{\varphi_\infty} \quad (3.49 \text{ a, b, c})$$

Realizando los cambios, y combinando las dos expresiones resultan las dos ecuaciones siguientes:

$$ax^p = \frac{\beta(1 + c)y\dot{\gamma}^2}{1 - \alpha_p x - \alpha_0 y} \quad (3.50)$$

$$0 = y^2 - \left(1 - x - \frac{ac}{1 + c}x^p\right)y + \frac{ab}{1 + c}x^{p+1} \quad (3.51)$$

De ambas ecuaciones fue posible despejar la fracción y en ambas ecuaciones, así como la rapidez de deformación, que se despejó de la ecuación 3.50:

$$y_1 = \frac{1 - x - \frac{ac}{1 + c}x^p \pm \sqrt{\left(1 - x - \frac{ac}{1 + c}x^p\right)^2 - 4\left(\frac{ab}{1 + c}x^{p+1}\right)}}{2} \quad (3.52)$$

$$y_2 = \frac{(1 - \alpha_p x)x^p}{\frac{\beta(1 + c)}{a}\dot{\gamma}^2 + \alpha_0 x^p} \quad (3.53)$$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{(1 - \alpha_p x)x^p - \alpha_0 x^p y_2}{\frac{\beta(1 + c)y_2}{a}}} \quad (3.54)$$

3.3 Algoritmo de cálculo

La estrategia de cálculo para calcular las fracciones de cada uno de los microestados, la rapidez de deformación, la fluidez y el esfuerzo cortante consiste en lo siguiente:

- Se deben conocer o estimar los valores de los cocientes cinéticos y orden de reacción a, b, c y p .
- Se fija un valor de x . Como se puede apreciar, la ecuación 3.52 para y_1 únicamente depende de los cocientes cinéticos, del orden de reacción y de x , por lo que es sencillo calcular los dos valores de la fracción y , y_{1+} y y_{1-} (la notación $+$ y $-$ corresponden a los signos con los que se calculan las raíces utilizando la ecuación 3.52).
- Como debe cumplirse que $y_{1+} = y_{2+}$ y $y_{1-} = y_{2-}$, se calcula la rapidez de deformación con la ecuación 3.54 para el valor de x anteriormente fijado.
- Conociendo los valores de la $\varphi_\infty, \varphi_p$ y φ_0 , puede calcularse la fluidez con 3.40.
- Con los valores calculados anteriormente, puede obtenerse el esfuerzo cortante $\sigma = \dot{\gamma}/\varphi$.
- El procedimiento anterior se repite variando los valores de x , manteniendo fijos los valores de los cocientes cinéticos y del orden de reacción.

3.4 Cálculos iniciales

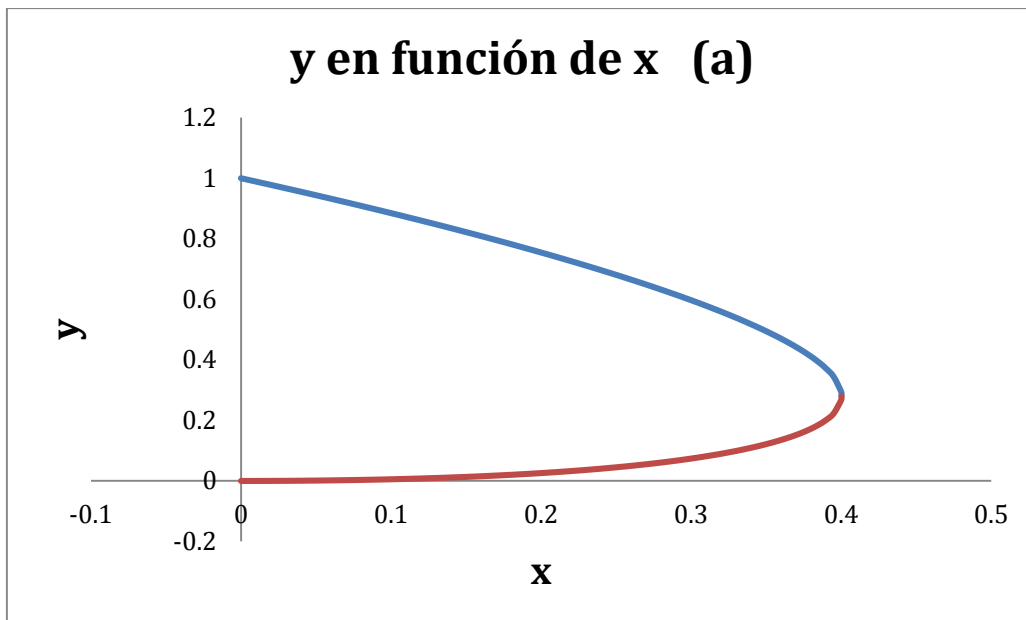
Para empezar a trabajar con el modelo, se utilizaron los siguientes datos que son presentados a continuación, y se obtuvieron las gráficas que se muestran 3.1-3.3. Cabe resaltar que los parámetros del modelo y el orden de reacción dependen de la temperatura, por lo que las curvas que se logren predecir con el modelo a partir de dichos parámetros corresponden a una isoterma. Cada serie de valores diferentes de parámetros es una isoterma diferente.

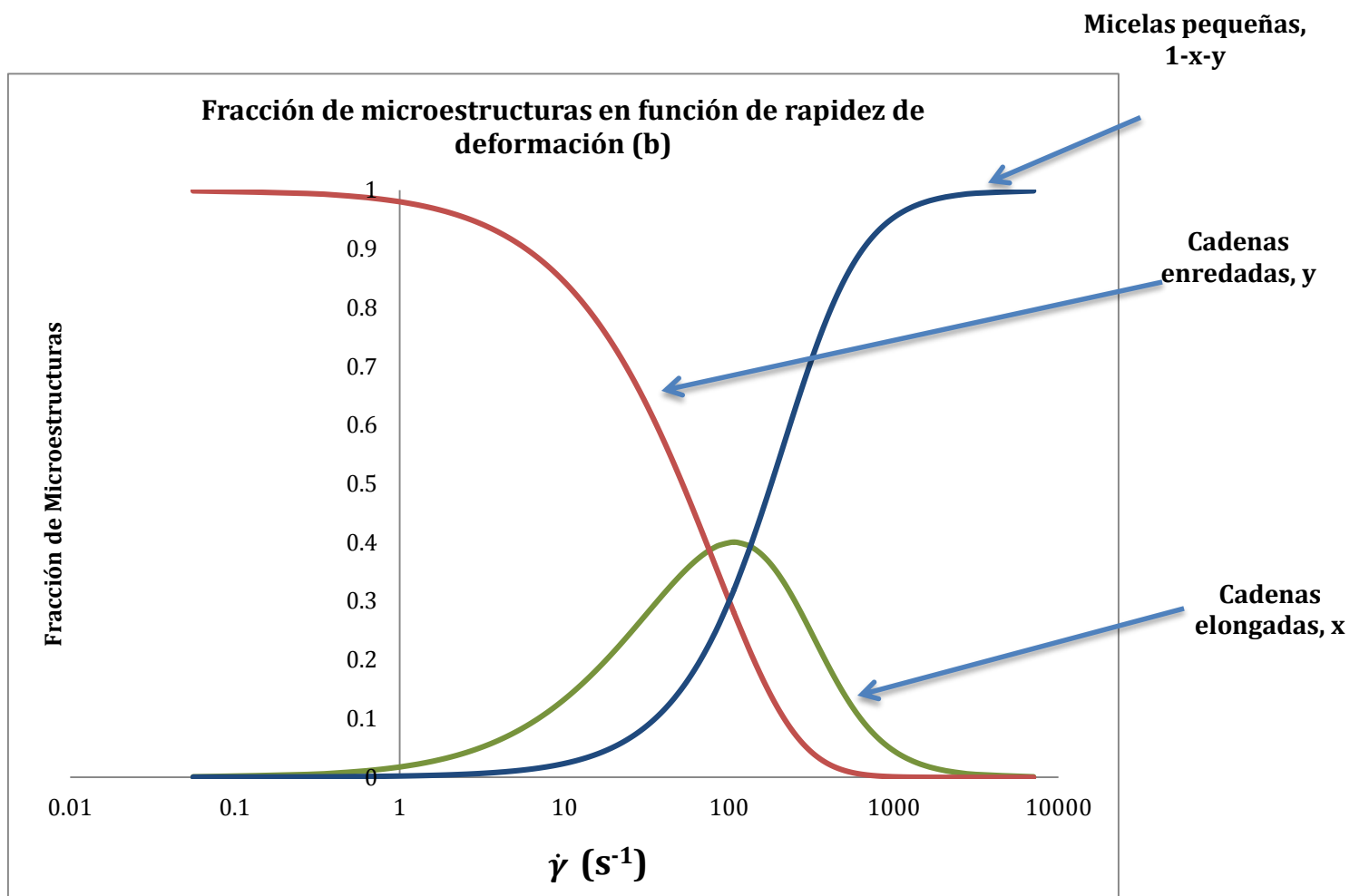
Tabla 3.2 Estimados de valores para parámetros del Modelo CME (1)

Parámetros del Modelo			
a	5	φ_0 (1/Pas)	0.0042
b	0.1	φ_p (1/Pas)	10
c	0.02	φ_∞ (1/Pas)	500
p	1		
$k\lambda$	0.1		

α_0	0.9999916
α_p	0.98
β	0.0002

Gráfica 3.1 Fracción de microestructura (1)





Como puede observarse, se resolvieron las ecuaciones obtenidas siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Se desarrolló un diagrama y vs x , el cual tiene similitud a los diagramas de fase de equilibrio de fases, en el que existe una línea de equilibrio, que en este caso, corresponde a una línea en estado estacionario.

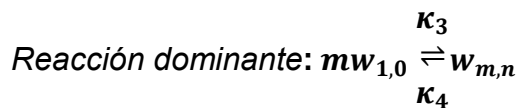
La fracción x , nos indica la composición, para una rapidez de deformación dada, a las cadenas extendidas, o sin entrecruzamientos o nodos, mientras que la fracción y se refiere a las cadenas entrecruzadas o enredadas.

El diagrama 3.1b adopta esa forma característica, ya que a medida que las cadenas entrecruzadas se destruyen, se están formando las cadenas extendidas (k_4), la fracción y tiende a disminuir y la fracción x tiende a aumentar. Pero este

comportamiento tiene un máximo, debido a que las mismas cadenas extendidas, pueden destruirse para formar los microestados, las micelas libres (descritos por la magnitud de k_2). Simultáneamente las estructuras entrecruzadas están rompiéndose, pero con una rapidez cinética descrita por k_5 , para obtener también micelas libres. La formación de dichos microestados se aprecia como la fracción 1-x-y. La magnitud y la rapidez con que las estructuras (entrecruzadas, extendidas y micelas libres) se rompen y se forman (y viceversa), depende de los valores de los cocientes cinéticos descritos anteriormente (a, b , y c). Para el caso de los valores de la tabla 3.2, se tiene:

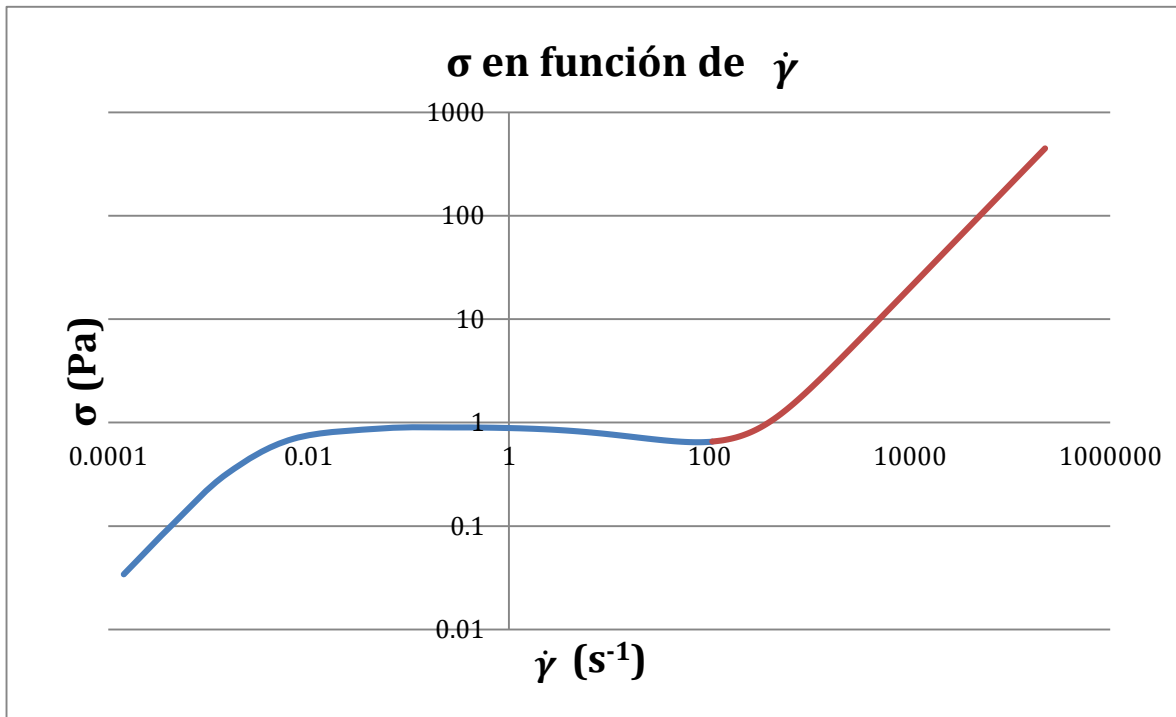
$$\begin{aligned}
 a &= 5, b = 0.1, c = 0.02 \\
 \kappa_3 &= 5k_1, \quad \kappa_2 = 0.1\kappa_4, \quad \kappa_5 = 0.02\kappa_4 \\
 \kappa_3 &> k_1, \quad \kappa_2 < \kappa_4, \quad \kappa_5 < \kappa_4
 \end{aligned}$$

De acuerdo a las relaciones cinéticas, la formación de cadenas entrecruzadas será mayor comparada con la formación de cadenas extendidas, y la destrucción también será mayor para las cadenas entrecruzadas. De esta manera, puede decirse que:



Es importante observar que los coeficientes cinéticos de formación, tanto de estructuras $w_{m,n}$ (κ_3) como de $w_{1,0}$ (k_1), dependen de la temperatura y κ_3 también depende de la concentración de la concentración de tensoactivo, cantidad de micelas promedio que forman el microestado $w_{1,0}$ y el orden de reacción.

Gráfica 3.2 *Curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación modelo CME*

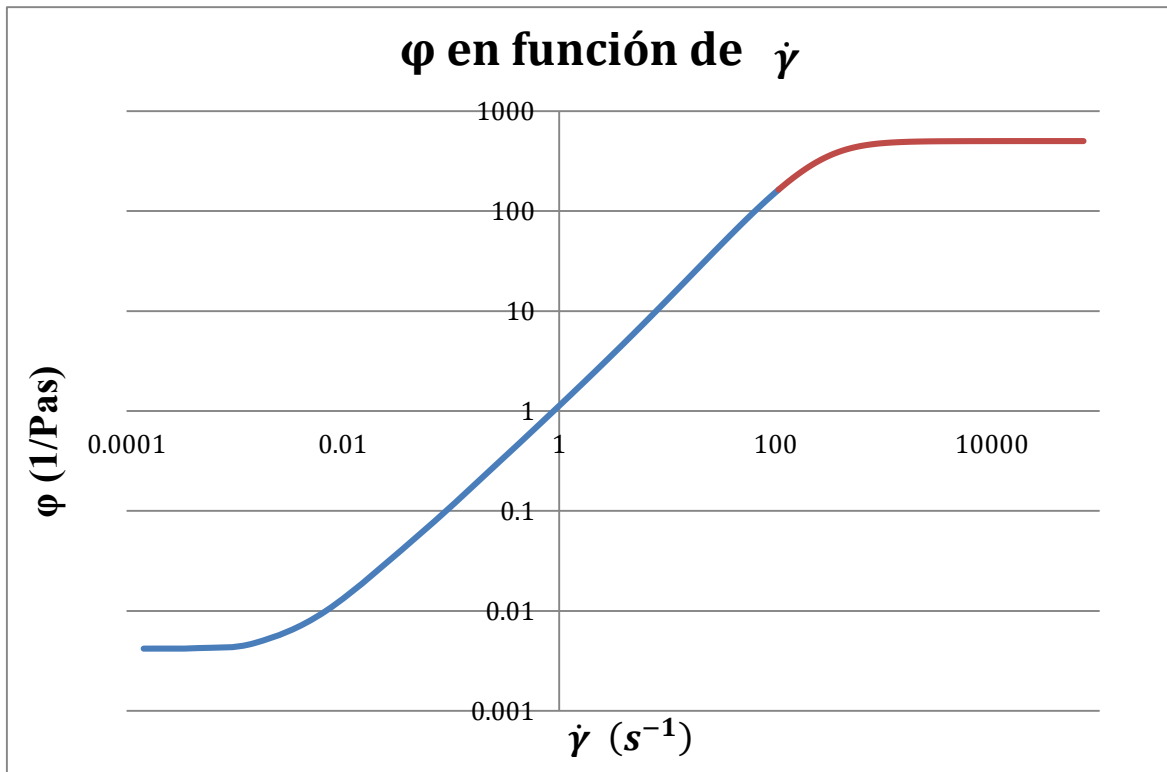


Se desarrolló también una gráfica de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, y se tiene un comportamiento cúbico de la gráfica, es decir, puede que para un estado de esfuerzo cortante, se tengan tres valores diferentes de rapidez de deformación. De la misma manera, se elaboró otra gráfica de fluidez (inverso de la viscosidad) en función de la rapidez de deformación y la gráfica indica que a bajos valores de rapidez de deformación la fluidez es muy baja. Esto debido a que en esas zonas, se tienen cadenas entrecruzadas, lo que también indica que se tiene una alta viscosidad, que es un a viscosidad característica (φ_0 o η_0).

A medida que aumenta el valor de rapidez de deformación, estas cadenas entrecruzadas se rompen por acción de flujo, para empezar a formar cadenas extendidas, lo que se traduce en un aumento de la fluidez o una disminución de la viscosidad, hasta que se llega a un valor límite de fluidez (φ_∞), que indica que las

cadena entrecruzadas se han roto completamente para dar micelas libres o microestados, que se traduce en una viscosidad muy baja.

Gráfica 3.3 Curva de fluidez en función de rapidez de deformación modelo CME



Para observar el comportamiento de las cinéticas, se puede variar los valores de a, b y c, incluso del orden de reacción para observar su comportamiento. Los resultados se verán reflejados en las gráficas, y también se consideraron otros valores que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.3 Estimados de valores para parámetros del Modelo CME (2)

Parámetros del Modelo			
<i>a</i>	1	$\varphi_0 (Pa^{-1}s^{-1})$	0.0042
<i>b</i>	1	$\varphi_p (Pa^{-1}s^{-1})$	10
<i>c</i>	1	$\varphi_\infty (Pa^{-1}s^{-1})$	500
<i>p</i>	1		
<i>kλ</i>	0.1		

α_0	0.9999916
α_p	0.98
β	0.0002

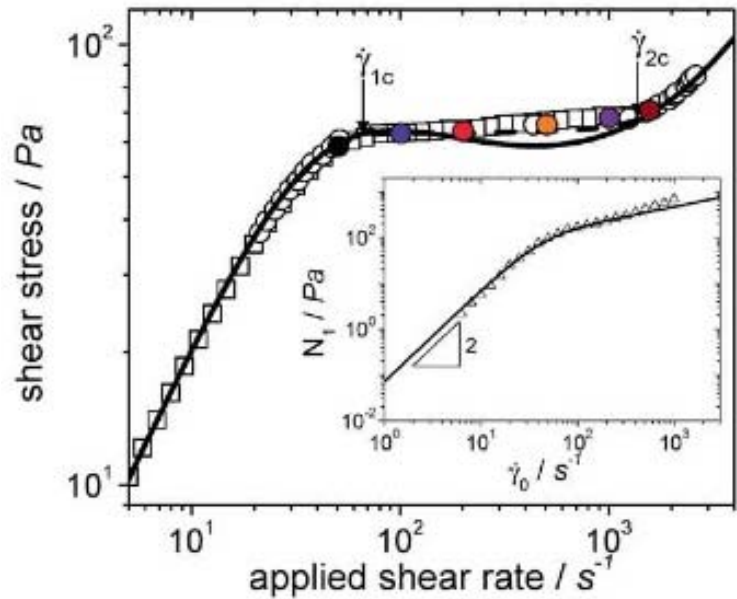
Lo que se observa es que la forma de las gráficas es la misma para ambos sistemas, lo que cambia, como era de esperarse, son los valores numéricos. Por ejemplo, el valor máximo de la gráfica y vs x es de 0.28 aproximadamente, mientras que para el primer sistema el valor máximo para la misma gráfica es 0.4. Esto se debe a que el valor de $a=5$ para el primer sistema, mientras que para el segundo $a=1$, y si se recuerda la interpretación física de $a=k_3/k_1$, que nos indica que si a es mayor que uno, la rapidez de formación de las estructuras entrecruzadas es mayor que la formación de cadenas extendidas con una sola cadena. Es por ello que para el primer sistema el máximo de la gráfica y vs x es mayor, porque las cadenas con nodos no se rompen tan fácilmente comparado con el segundo sistema.

También hay influencia de los valores pequeños de b y c para el primer sistema, comparados con los del segundo, aunque para ambos sistemas todas las cadenas serán destruidas para dar cadenas libres.

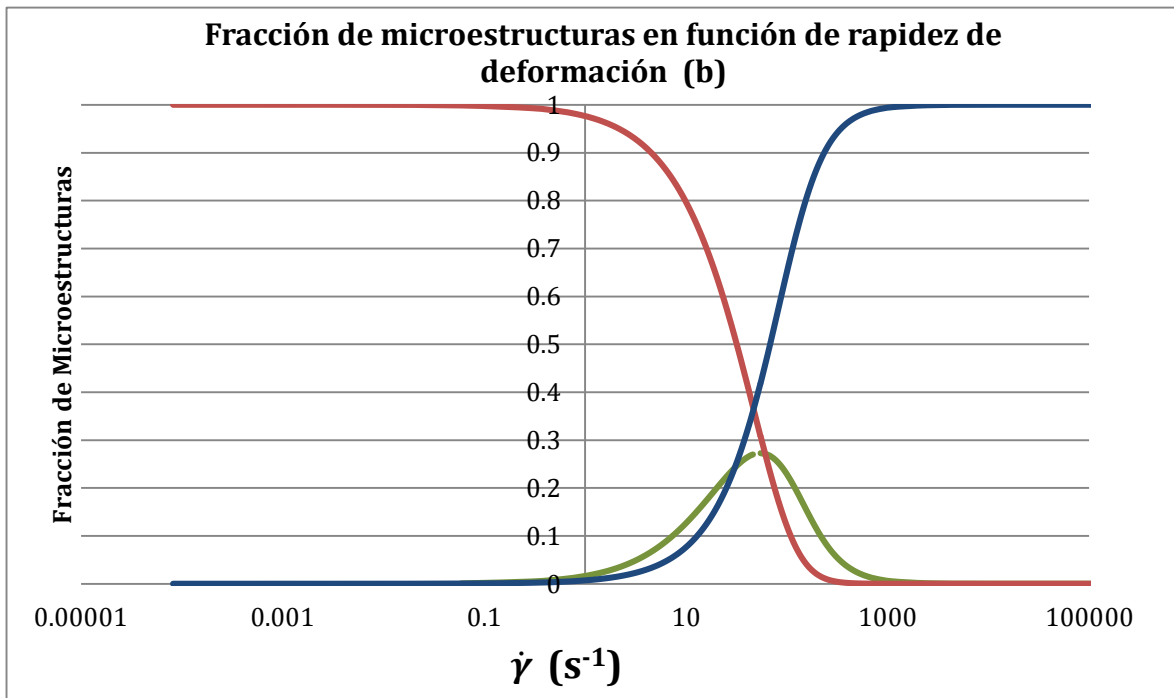
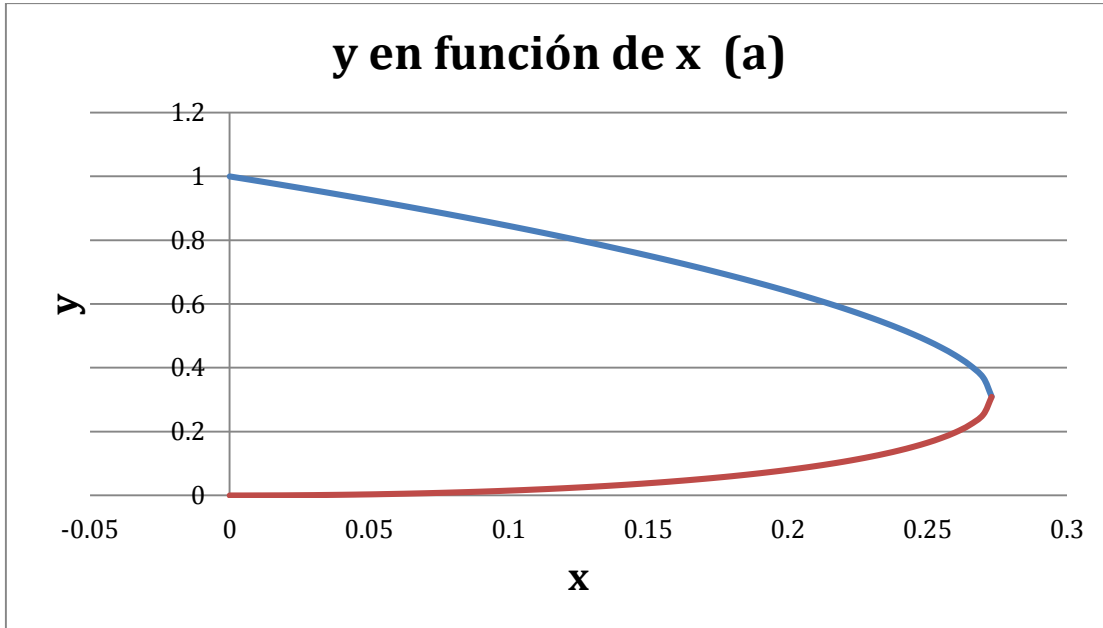
En la gráfica 3.4(c), se muestra la curva de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación. Se observa que dicha curva es similar a la gráfica 3.2. La diferencia es que el comportamiento cúbico de 3.2 es más notable (o más pronunciado) comparado con la gráfica 3.4 (c). Físicamente, se sabe que el hecho de que para un mismo valor de esfuerzo cortante existan diferentes valores de

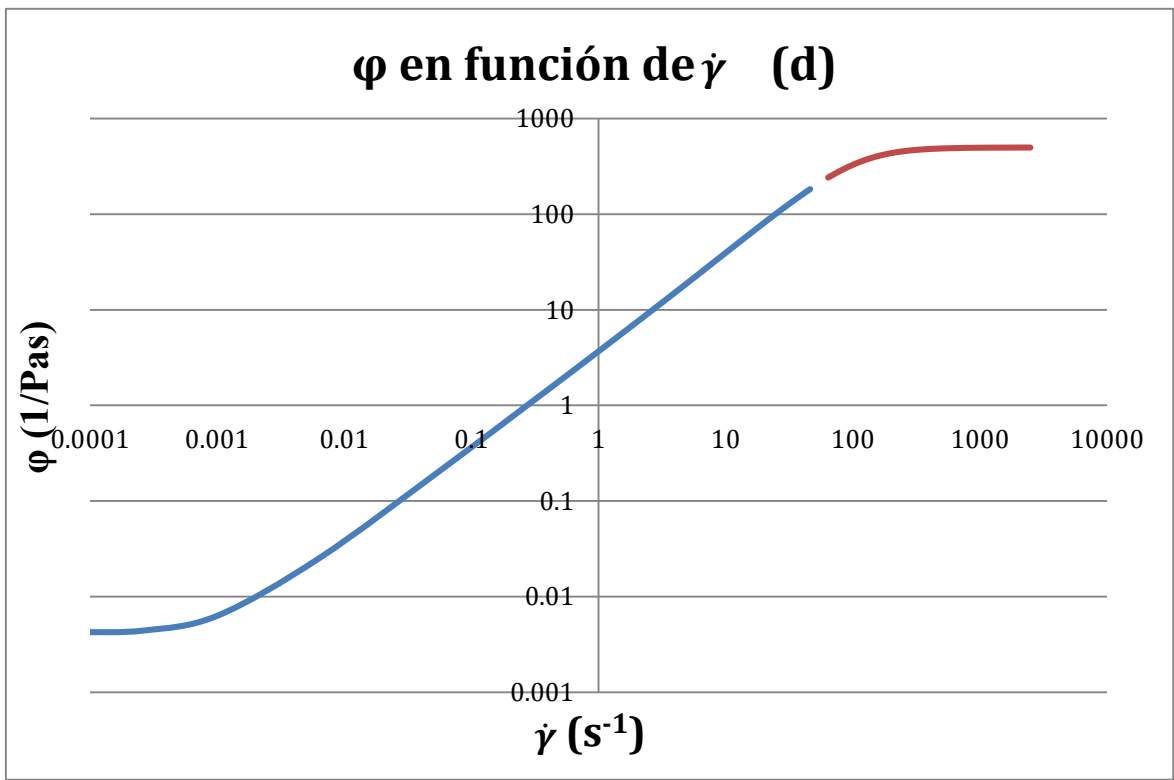
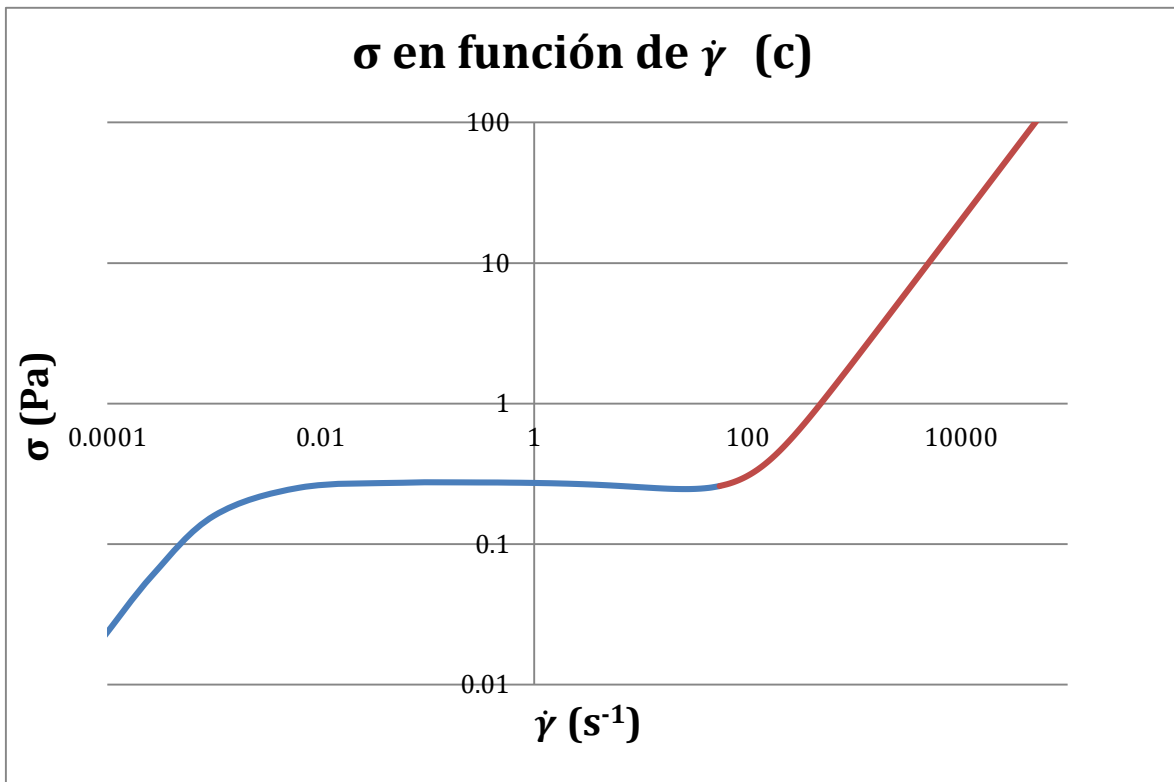
rapidez de deformación, indica que hay una coexistencia de cadenas extendidas y entrecruzadas (o bandas de diferentes valores de rapidez de deformación del fluido). Experimentalmente (figura 3.1), se observa que dentro de la zona anteriormente descrita, el esfuerzo cortante aumenta a medida que la rapidez de deformación incrementa, pero existe una zona en la que se mantiene un esfuerzo cortante constante y dos valores diferentes de rapidez de deformación ($\dot{\gamma}_{1c}$ y $\dot{\gamma}_{2c}$ en la figura 3.1). En los modelos BMP, y CME, se ha visto que esta zona inestable se describe a través de un comportamiento cúbico, ya que la única forma de describir la meseta es a través de una ecuación cúbica, por lo que lo descrito en la gráfica 3.4 (c) es lo más cercano a lo que se puede describir lo visto en los experimentos y en la curva de datos experimentales de la figura 3.1.

Figura 3.1 Curvas de datos experimentales y predicciones del modelo G-D de Esfuerzo cortante (y N_1 en recuadro) en función de la rapidez de deformación para soluciones de tensoactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) ³⁸



Gráfica 3.4 Fracción de microestructuras y curvas de esfuerzo cortante y fluidez en función de rapidez de deformación (2)





3.5 Esfuerzo en la meseta para el modelo de cinética de microestados.

Anteriormente, para modelos como el BMP y el modelo BMP generalizado se analizaron métodos que permiten encontrar el esfuerzo en la meseta para una curva de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación. Se han aplicado hasta ahora el ya conocido *método de las reglas de áreas iguales de Maxwell*, y el método de $v=0$.

Si se comparan las estructuras finales de los modelos BMP y del modelo de cinética de microestados, las ecuaciones finales para ambos modelos bajo condiciones de flujo cortante simple y estado estacionario presentan diferentes estructuras (ecuaciones 2.18, 2.24 y 3.40, 3.52-3.54. Por ahora, analíticamente no se puede aplicar el método de $v=0$, pero después se desarrollarán métodos que permitan obtenerlo y la única herramienta que nos permite calcular el esfuerzo en la meseta es el de reglas de áreas iguales de Maxwell.

- *Regla de áreas iguales de Maxwell* ^{18,19, 24, 28, 29, 30}

En anteriores trabajos y artículos ^{1,2,10}, este método se utilizó para obtener un estimado del esfuerzo en la meseta, o la presión de vapor en isothermas de Van-der Waals en equilibrio líquido-vapor. Para poder explicarlo, se parte de la curva que se muestra en la figura 3.1.

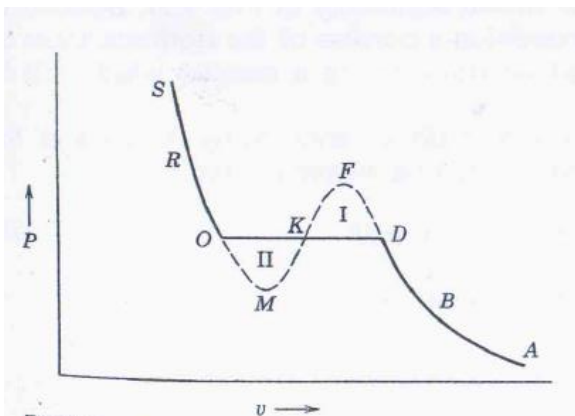


Figura 3.2 *Isoterma de Van der Waals* ²⁸

La curva es una isoterma clásica de Van der Waals, en la que a bajos valores de volumen específico y a altos valores de presión, se tiene la fase líquida (SRO), mientras que en zona de altos valores de volumen específico y bajos valores de presión se tiene la fase gas (DBA). La zona de interés es la zona inestable, que

comprende desde O-D de la figura 3.2. Como se sabe, los puntos D y O corresponden a los binodales de la isoterma y en donde debe cumplirse la condición de igualdad de potenciales químicos $\mu_D = \mu_O$, además que debe satisfacerse:

$$\int_D^O v(p) dp = 0 \quad (3.55)$$

La integral anterior representa la igualdad entre áreas de las zonas marcadas como I y II (Área I = Área II). Se realiza lo mismo pero ahora para una curva reológica de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, que se ejemplifica a través de la figura 1.4, y debe satisfacerse la siguiente integral:

$$\int_{\gamma_D}^{\gamma_O} \sigma d\dot{\gamma} = 0 \quad (3.56)$$

La curva definida por los puntos DFK es *cóncava*, mientras que la curva KMO es *convexa*, y ambas son *simétricas*. Es por eso que al sumarlas en el intervalo de integración indicado, se *contrarrestan*, dando como resultado el valor de cero. Aquel punto en el que se logre satisfacer la condición de Área I=Área II (o la integral 3.55), se conoce como esfuerzo en la meseta σ_p .

Como se había realizado en trabajos anteriores, para facilitar el cálculo, para cada valor de esfuerzo cortante y para cada valor de rapidez de deformación se calcula el producto $(\sigma - \sigma_p)\dot{\gamma}$, que es proporcional a la disipación de energía por efecto de flujo. Se calcula de esa manera con el fin de tener como punto de referencia el esfuerzo en la meseta.

Cuando $\sigma = \sigma_p$, el producto $(\sigma - \sigma_p)\dot{\gamma}$ es cero. Dentro de la zona de estados estacionarios múltiples, para el esfuerzo en la meseta σ_p se tienen tres diferentes valores de $\dot{\gamma}$, por lo que se tendrán tres puntos en los que la disipación de energía será cero. La curva que se obtendrá será como la de la figura 3.2, en la que se representa el producto $(\sigma - \sigma_p)\dot{\gamma}$. El área del intervalo $[\dot{\gamma}_A, \dot{\gamma}_B]$ (área 1) debe ser igual al área del intervalo $[\dot{\gamma}_B, \dot{\gamma}_C]$, y cuando se cumpla dicha condición, se tendrá el valor de esfuerzo cortante en la meseta σ_p , por lo que los binodales del sistema

serán $\dot{\gamma}_A$ y $\dot{\gamma}_C$ mientras que $\dot{\gamma}_B$ corresponde a la rapidez de deformación en el punto máximo dentro de la zona de estados estacionarios múltiples.

Para calcular numéricamente el valor aproximado de σ_p , se utilizará la regla de Simpson 1/3 ^{29, 30}. Para ello, se necesitan tener los valores de esfuerzo cortante y de rapidez de deformación de la curva reológica. Se toma como base el intervalo entre los binodales estimados para la curva, por lo que la condición que debe cumplirse en el punto σ_p es:

$$\int_{\dot{\gamma}_A}^{\dot{\gamma}_B} (\sigma - \sigma_p) d\dot{\gamma} + \int_{\dot{\gamma}_B}^{\dot{\gamma}_C} (\sigma - \sigma_p) d\dot{\gamma} = 0 \quad (3.57)$$

Para tener un estimado más exacto de las integrales, se dividirán los intervalos de integración $[\dot{\gamma}_A, \dot{\gamma}_B]$ y $[\dot{\gamma}_B, \dot{\gamma}_C]$ en intervalos más pequeños. Se calculará una integral para cada intervalo con la siguiente ecuación:

$$\int_{\dot{\gamma}_0}^{\dot{\gamma}_n} (\sigma - \sigma_p) d\dot{\gamma} \cong (\dot{\gamma}_n - \dot{\gamma}_0) \frac{(\sigma - \sigma_p)_0 + 4 \sum_{i=1,3,5}^{n-1} (\sigma - \sigma_p)_i + \sum_{j=2,4,6}^{n-2} (\sigma - \sigma_p)_j + (\sigma - \sigma_p)_n}{3n} \quad (3.58)$$

Donde n es el número de segmentos que componen el intervalo $[\dot{\gamma}_0, \dot{\gamma}_n]$. Para el intervalo tiene $n=3$, la ecuación para calcular la integral es:

$$\int_{\dot{\gamma}_1}^{\dot{\gamma}_3} (\sigma - \sigma_p) d\dot{\gamma} \cong (\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_1) \frac{(\sigma - \sigma_p)_1 + 4(\sigma - \sigma_p)_2 + (\sigma - \sigma_p)_3}{6} \quad (3.59)$$

Para calcular la integral total del intervalo $[\dot{\gamma}_A, \dot{\gamma}_B]$, se debe sumar todas las integrales de los intervalos pequeños, y se obtendrá el *área I*:

$$\text{Área } I ([\dot{\gamma}_A, \dot{\gamma}_B]) = \sum_i^N \left(\int_{\dot{\gamma}_0}^{\dot{\gamma}_n} (\sigma - \sigma_p) d\dot{\gamma} \right)_i \quad (3.60)$$

Donde N es el número total de intervalos en los que se dividió el intervalo $[\dot{\gamma}_A, \dot{\gamma}_B]$. Se realiza el mismo procedimiento para calcular el área II, que corresponde al intervalo $[\dot{\gamma}_B, \dot{\gamma}_C]$:

$$\text{Área II } ([\dot{\gamma}_B, \dot{\gamma}_C]) = \sum_i^N \left(\int_{\dot{\gamma}_0}^{\dot{\gamma}_n} (\sigma - \sigma_p) d\dot{\gamma} \right)_i \quad (3.61)$$

Y como se había visto anteriormente, se tendrá el esfuerzo en la meseta σ_p cuando se cumpla que la función error sea igual a cero (o áreas I y II sean iguales):

$$\text{Error} = \text{Área I} - \text{Área II} \rightarrow 0 \quad (3.62)$$

El procedimiento numérico y el número de variables totales dependerá del modelo reológico que se esté utilizando.

En los capítulos anteriores, se ha realizado una analogía entre los fenómenos descritos a través de la ecuación de Van der Waals y la de los modelos BMP, BMP generalizado y el modelo CME. Se ha observado que bajo condiciones de esfuerzo cortante simple y estado estacionario, los modelos predicen una curva tipo cúbica para el esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, y dentro de la cual se puede observar una zona de flujo bandedo, en donde se tienen diferentes bandas de fluidos que se encuentran a diferentes valores de rapidez de deformación y en la que coexisten cadenas extendidas y entrecruzadas (su análoga para Van der Waals es la zona de coexistencia de líquido y gas). Realizando un análisis de estabilidad, se obtuvo un potencial mecánico para los modelos reológicos que se encargan de predecir zonas estables e inestables. Se predice lo mismo para la ecuación de Van der Waals, ya que con la energía libre de Gibbs, de igual manera es posible obtener un potencial (en este caso termodinámico), que nos indique si se favorece la formación de líquido, de gas, o si es posible que coexistan ambas fases (cuando se tiene presión de vapor, y para curvas reológicas, esfuerzo en la meseta). Los modelos (ya sea los BMP, CME y

Van der Waals) están describiendo un fenómeno universal (que incluso puede observarse en otras áreas, como el electromagnetismo).

3.6 Regla de áreas iguales de Maxwell aplicado al modelo cinético de microestados

Para encontrar un estimado del esfuerzo en la meseta para el modelo cinético de microestados, se realizó el siguiente algoritmo:

1. Se parten de valores conocidos de los parámetros del modelo, como los cocientes cinéticos ($a, b, c, p, \varphi_p, \varphi_0$ y φ_∞).
2. Para un valor de x estimado, se calculan los valores de $y, \dot{\gamma}$ y de esfuerzo cortante σ con las ecuaciones 3.52-3.54.
3. Como se sabe que en el esfuerzo en la meseta se tienen tres valores diferentes de rapidez de deformación $\dot{\gamma}$ y fluidez φ , entonces deben estimarse tres valores diferentes de x . Para cada x_1, x_2 y x_3 , se deben tener $y_1, y_2, y_3, \dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2$ y $\dot{\gamma}_3$ y para un primer cálculo, σ_1, σ_2 y σ_3 . (Recomendación: para cada valor de x , se pueden obtener dos valores de y , pero como el esfuerzo en la meseta se encuentra en la zona de valores intermedios de rapidez de deformación, los valores que se utilizarán de y para calcular la rapidez de deformación y de esfuerzo cortante, se obtienen de la ecuación 3.52 (raíz con signo positivo).
4. Se debe cumplir que $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$. Se realiza un primer cálculo numérico en el que las variables de iteración sean los valores de x_1, x_2 y x_3 , y las funciones error que deben ser cero son $\sigma_1 - \sigma_2 = 0, \sigma_2 - \sigma_3 = 0$. El valor obtenido es un primer estimado del esfuerzo en la meseta, $\sigma_p = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$. Dicho valor es un valor tentativo de esfuerzo en la meseta, y para comprobar si es el correcto, se procede a utilizar el método de la regla de áreas iguales de Maxwell.
5. Para cada valor de x dentro del intervalo de la zona de estados estacionarios múltiples, se calcula la disipación de energía $(\sigma - \sigma_p)\dot{\gamma}$. Dicha

función debe ser igual a cero en los valores de $\sigma_p = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, $\sigma_1 = \dot{\gamma}_1/\varphi_1$, $\sigma_2 = \dot{\gamma}_2/\varphi_2$, $\sigma_3 = \dot{\gamma}_3/\varphi_3$.

6. Se establecen dos intervalos para los valores de rapidez de deformación $[\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2]$ y $[\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_3]$. Para cada intervalo, se establecen intervalos más pequeños, que pueden incluir tres o cuatro valores de rapidez de deformación.
7. Para cada intervalo pequeño, se calcula la integral con las ecuaciones 3.58 o 3.59, dependiendo del número de segmentos de cada intervalo, con los valores obtenidos en el punto 5.
8. Se suman los valores de las integrales de los intervalos pequeños tanto para $[\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2]$ como para $[\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_3]$ con las ecuaciones 3.60 y 3.61. Se obtienen los valores de Área I y Área II.
9. El método numérico consiste en variar de nuevo las variables de iteración x_1 , x_2 y x_3 , repetir los pasos 2-8, hasta que se cumplan las siguientes restricciones:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 0, \sigma_2 - \sigma_3 = 0 \quad (3.63)$$

$$Error = \text{Área I} - \text{Área II} \rightarrow 0 \quad (3.64)$$

Cuando se logren satisfacer las restricciones anteriores, se obtiene el valor del esfuerzo en la meseta σ_p , sus respectivos valores de rapidez de deformación y fluidez, y los respectivos valores de las fracciones x_i y y_i . Para representar gráficamente el método anteriormente descrito, se trabajó con los valores de los parámetros del modelo de la cinética de microestados utilizados en la tabla 3.2. Se obtuvo el siguiente valor de esfuerzo en la meseta, y sus respectivos valores de las fracciones x , y , $1-x-y$, así como su respectivo valor de rapidez de deformación:

Tabla 3.4. Esfuerzo en la meseta para valores determinados de parámetros del modelo CME

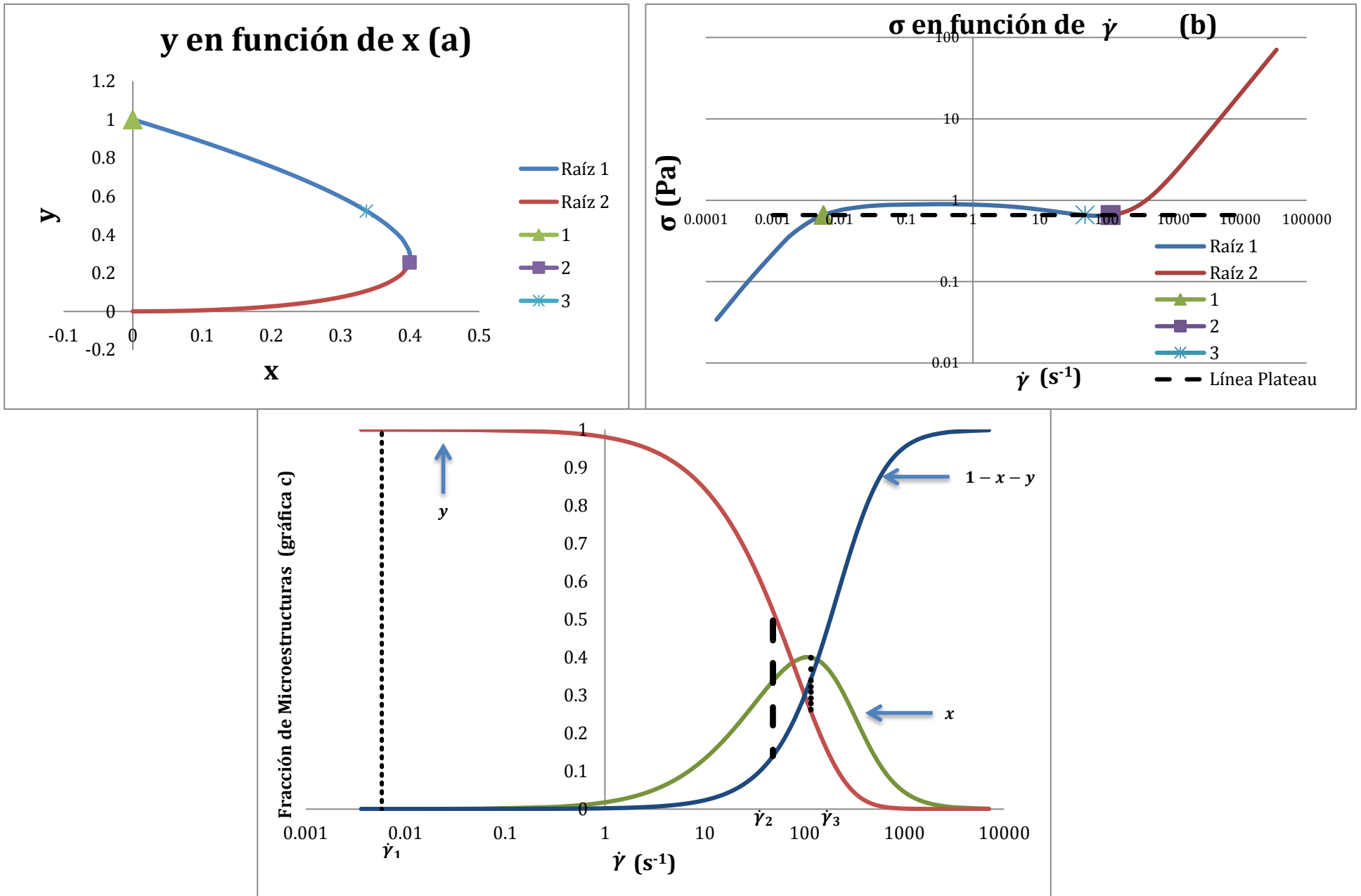
	x	y	$1 - x - y$	$\dot{\gamma} (s^{-1})$	$\sigma_p (Pa)$
Binodal 1 $\dot{\gamma}_1$	7.78123E-05	0.999914556	7.63162E-06	0.005791757	0.658635001
Binodal 2 $\dot{\gamma}_2$	0.399395432	0.255994726	0.344609842	116.1173323	0.657091142
$\dot{\gamma}_3$	0.337215609	0.523178494	0.139605897	48.08415692	0.658635081

La notación $\dot{\gamma}_1$ y $\dot{\gamma}_2$ representa los valores de los binodales del sistema, mientras que $\dot{\gamma}_3$ es el valor de la rapidez de deformación en la zona inestable del sistema. A valores pequeños de rapidez de deformación ($\dot{\gamma} = 0.005791757$), la fracción y tiende a ser prácticamente uno, y se debe a que dicho valor se encuentra en la zona de bajos valores de rapidez de deformación, donde la fluidez es φ_0 y es donde dominan las estructuras entrecruzadas (las fracciones x y $1-x-y$, que representan las cadenas extendidas y las micelas libres, respectivamente, tienden a ser cero).

Para un valor de $\dot{\gamma} = 48.0841$, la fracción y , comparada con el valor de rapidez de deformación del primer binodal, disminuye de 0.999914 a un valor de 0.5231. Esto indica que por efecto de flujo, las cadenas se están destruyendo, ya sea para dar cadenas extendidas o micelas libres. En cambio, la fracción x empieza a crecer, teniendo un valor de 0.3372, lo que indica que ya hay presencia de cadenas elongadas, al igual que la fracción de micelas libres. aunque es un valor menor comparado a x ($1-x-y=0.1396$). El mismo comportamiento se observa para el segundo binodal. Los puntos de la tabla 3.4, que corresponden a la información del esfuerzo en la meseta, fueron localizados en las curvas de fracción y en función de x , fracción de microestados en función de la rapidez de deformación y de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación (gráficas 3.5 a,b,c).

La notación 1 en las curvas indica que los valores de las fracciones x y y , así como de rapidez de deformación, corresponden al binodal uno, el 2 para los valores del binodal 2 y el tres para los valores en la zona inestable de la meseta. Las líneas verticales punteadas en la curva de fracciones de microestados en función de la rapidez de deformación, corresponden a los valores de x , y y $1-x-y$ para los binodales y el punto en la zona metaestable del esfuerzo en la meseta.

Gráfica 3.5 Esfuerzo en la meseta ubicado en las gráficas de esfuerzo cortante y fracciones de microestructuras



Se deseaba saber cómo varía el esfuerzo en la meseta al variar los valores de los parámetros del modelo de cinética de microestados. Para facilitar el cálculo y la comparación, se fijarán los valores de $\varphi_0 = 0.0042$, $\varphi_p = 10$, $\varphi_\infty = 500$, $k\lambda = 0.1$ y el orden de reacción p , que se fijará con un valor de uno. Los demás valores de los parámetros son presentados en las siguientes tablas y se clasificarán como modelo 1, modelo 2, modelo 3, sucesivamente. El modelo uno corresponde a los valores presentados en la tabla 3.2. A continuación se presentan los demás modelos:

Tabla 3.5 *Parámetros modelo CME (3)*

Parámetros del Modelo 2			
a	3	$\varphi_0 (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	0.0042
b	0.5	$\varphi_p (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	10
c	0.08	$\varphi_\infty (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	500
p	1		
kλ	0.1		

Parámetros del Modelo 3			
a	7	$\varphi_0 (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	0.0042
b	0.08	$\varphi_p (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	10
c	0.01	$\varphi_\infty (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	500
p	1		
kλ	0.1		

Parámetros del Modelo 4			
a	9	$\varphi_0 (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	0.0042
b	0.08	$\varphi_p (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	10
c	0.009	$\varphi_\infty (\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1})$	500
p	1		
kλ	0.1		

Se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente para cada modelo y los resultados son presentados en la siguiente tabla:

Tabla 3.6 Esfuerzo en la meseta para diferentes valores de parámetros del modelo CME

Modelo 2 (Área = 8.6439 Pas⁻¹)					
	x	y	$1 - x - y$	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	σ_p (Pa)
Binodal 1	3.79082E-05	0.999953666	8.42604E-06	0.003042756	0.346085881
3	0.230185201	0.594975842	0.174838957	31.05215058	0.346085881
Binodal 2	0.279186015	0.313938307	0.406875678	71.37570576	0.346095881

Modelo 3 (Área = 93.26 Pas⁻¹)					
	x	y	$1 - x - y$	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	σ_p (Pa)
Binodal 1	5.74109E-05	0.999938608	3.9808E-06	0.005188106	0.76698882
3	0.344371435	0.500344057	0.155284508	62.19364373	0.766988829
Binodal 2	0.386690839	0.237661864	0.375647297	147.0252802	0.766988822

Modelo 4 (Área = 79.96 Pas⁻¹)					
	x	y	$1 - x - y$	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	σ_p (Pa)
Binodal 1	0.000047522	0.999948661	0.000003817	0.005282726	0.802442863
3	0.314199706	0.526872123	0.158928171	66.28843696	0.802442862
Binodal 2	0.35497506	0.236774224	0.408250716	166.6482068	0.802442863

Se puede apreciar que en los valores de los parámetros de los modelos 2,3 y 4, el valor del cociente cinético de formación de cadenas aumenta (valores de a de 3,7 y 9). El valor del cociente cinético de destrucción de cadenas es mayor para el modelo 2, mientras que para el modelo 3 y 4 se mantiene igual. Se consideró en general que la cinética de formación de micelas libres a partir de cadenas entrecruzadas sería muy baja, por eso el valor de c se mantiene con valores de 0.08, 0.01 y 0.009.

Los resultados para dichos modelos se muestran en tres tablas diferentes. La tendencia observada en el modelo uno, haciendo referencia a los valores de las fracciones x , y y $1-x-y$, es la misma para los modelos 2, 3 y 4. La presencia de cadenas entrecruzadas es mayor a bajos valores de rapidez de deformación, mientras que conforme aumenta el valor de rapidez de deformación, la fracción y tiende a disminuir, mientras que las fracciones de cadenas extendidas y de

micelas libres aumenta, todo esto dentro del intervalo de los binodales. La diferencia es la magnitud de los valores de las fracciones para cada modelo, esto se debe a la diferencia entre los valores de los cocientes cinéticos.

La principal diferencia entre un modelo y otro es la magnitud del valor en el esfuerzo en la meseta, que es mayor para el modelo 4, y el menor es para el modelo 2. Se puede apreciar que cuando el valor de a es de 9, $b=0.08$ y $c=0.009$ (modelo 4), el esfuerzo en la meseta es de 0.80, mientras que para valores de $a=5$, $b=0.5$ y $c=0.08$, y se obtiene un σ_p de 0.34. La formación de cadenas entrecruzadas para el modelo 4 es mayor que para el modelo 2, ya que el valor de a es mayor, mientras que la destrucción de cadenas entrecruzadas es mayor para el modelo 4 (por los valores de b), y hay mayor formación de micelas libres a partir de rompimiento de cadenas entrecruzadas en el modelo 2 (diferencia entre valores de c). A pesar de ello, el valor de a es tres veces más grande, que indicaría que hay una gran presencia de estructuras entrecruzadas, y se necesitaría *una magnitud de esfuerzo necesariamente grande* para poder destruir esas cadenas. También se decidió agregar una variable, que es el área, que corresponde al área bajo la curva de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación, y esta es proporcional al valor de la diferencia de los binodales (ver regla de áreas iguales de Maxwell), y dicha área también es mayor para el modelo 4 comparada con el modelo 2.

Una observación interesante es que el valor de a para el modelo 3 y 4 es mayor comparada con el modelo 2, pero ese mismo cociente cinético es mayor para el 4 comparado con el tres, al igual que el esfuerzo en la meseta (con una diferencia de 5 Pa). Lo único que cambia es que el área, que para el modelo 4 tiene un valor de 79.96 y para el modelo 3 de 93.26. Dicha diferencia puede explicarse por el cociente cinético c , donde $c = \kappa_5/\kappa_4$. El modelo 3 tiene un valor de c de 0.01, y el modelo 4 de 0.009, lo que indica que la formación de micelas libres (κ_5) a partir de cadenas entrecruzadas es mayor para el modelo 3, y como se había visto

anteriormente al presentar el modelo, κ_5 es proporcional a la disipación, lo que indica que hay mayor disipación para el modelo 3, por lo tanto, el área es mayor.

Lo que se realizó después es analizar cómo variaba el esfuerzo en la meseta, fijando dos valores de cocientes cinéticos (ya sea fijando a y b , b y c o a y c) y variando el parámetro restante.

Para el modelo BMP y el modelo BMP generalizado, se ha visto que conforme la diferencia de binodales $\Delta\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1$ tiende a cero, el sistema tiende a su punto crítico. De igual manera, cómo es que varían los cocientes cinéticos conforme el sistema tiende a acercarse al punto crítico. En total, se realizaron 19 modelos, cada uno con una diferencia entre los parámetros del modelo, se presenta en la siguiente tabla:

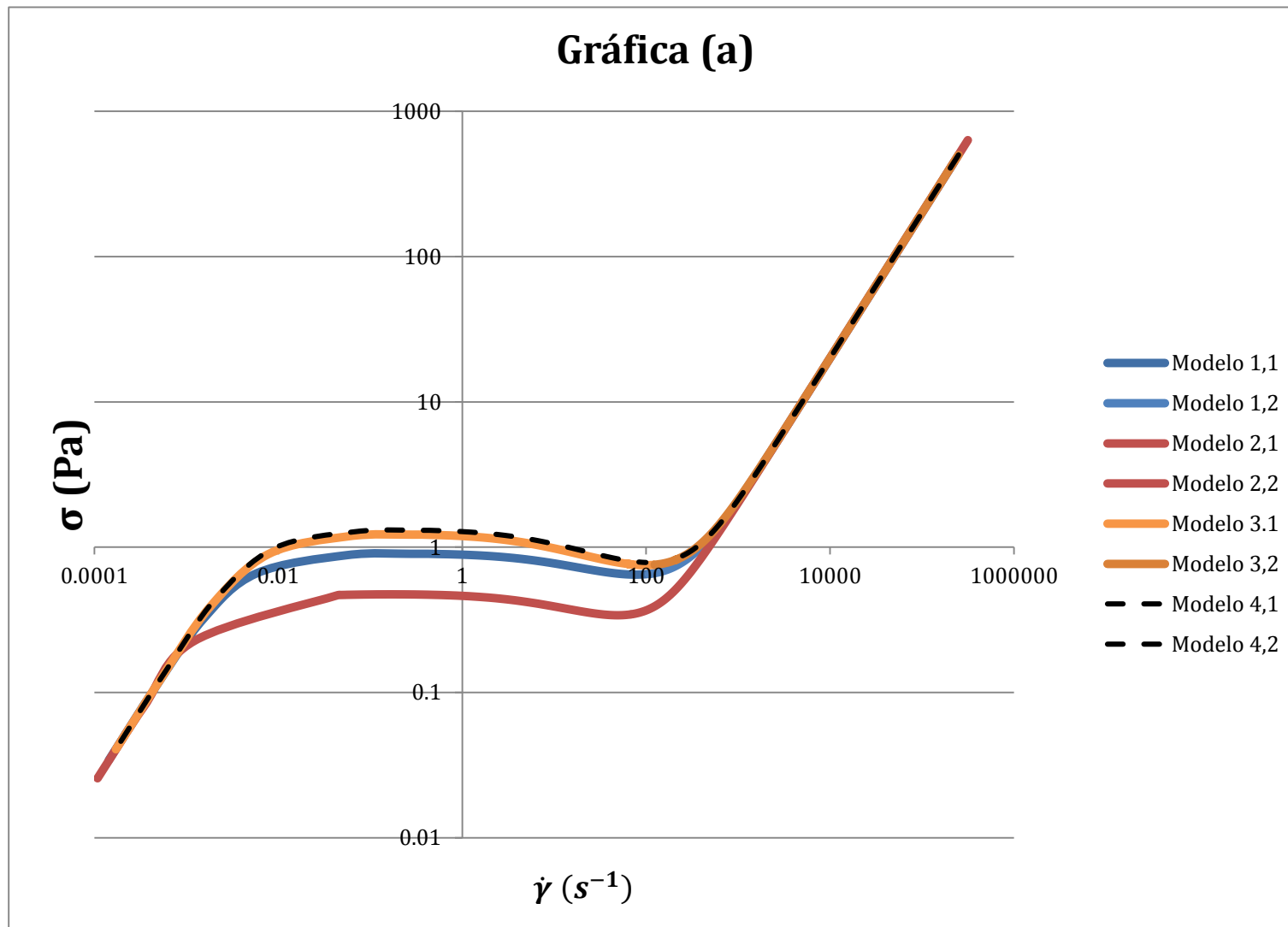
Tabla 3.7. Resumen de esfuerzo en la meseta y diferencia de binodales para diferentes valores de parámetros del modelo CME

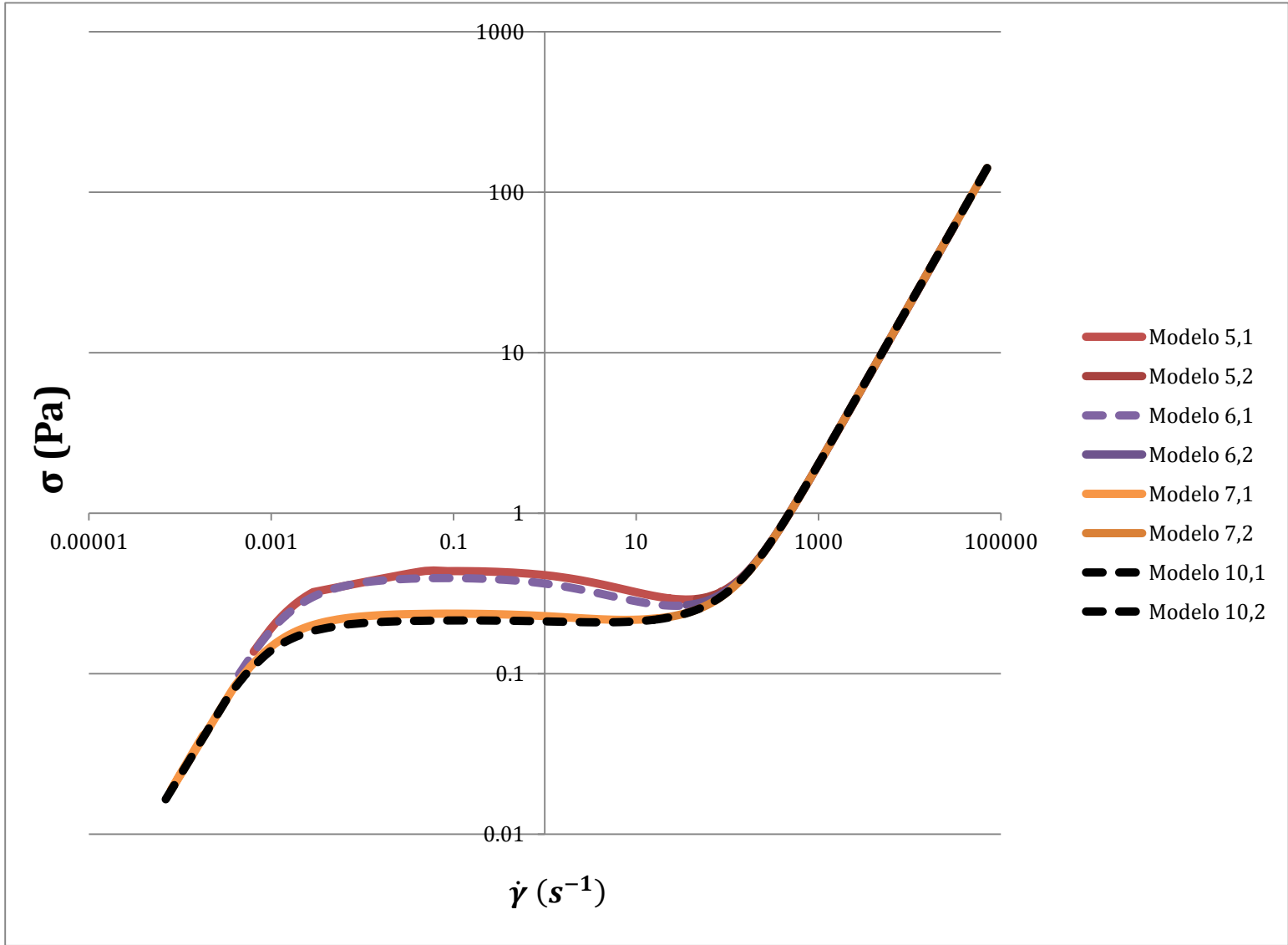
Modelo	a	b	c	Área ($Pa s^{-1}$)	σ_p (Pa)	$\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1$ (s^{-1})
1	5	0.1	0.02	39.89765638	0.658635001	116.1115405
2	3	0.5	0.08	8.643947506	0.346085881	71.372663
3	7	0.08	0.01	93.26740581	0.76698882	147.0200921
4	9	0.08	0.009	79.96688955	0.793773178	166.6429241
5	1	0.5	0.08	4.042670914	0.295678639	52.94984381
6	0.5	0.5	0.08	1.918314881	0.27014552	41.46202201
7	0.08	0.5	0.08	0.034371829	0.217378449	11.3655131
8	0.078	0.5	0.08	0.030304543	0.216587413	10.75679233
9	0.068	0.5	0.08	0.010552817	0.212563765	8.308383344
10	0.062	0.5	0.08	0.003938001	0.209353987	6.057691653
11	0.5	0.14	0.08	0.007395589	0.398862629	9.194188642
12	0.5	0.35	0.08	1.303243919	0.303612376	37.11737406
13	0.5	0.25	0.08	0.740182085	0.338772689	32.30270625
14	0.5	0.25	0.009	3.627387541	0.362459324	49.9971525
15	0.5	0.25	0.04	2.141079671	0.352427458	42.62590924
16	0.5	0.25	0.12	0.196439244	0.324683059	22.77534638
17	12	0.1	0.02	62.15546464	0.736398748	141.1290908
18	12	0.08	0.009	155.7880973	0.836491619	178.1080126
19	6	0.08	0.009	87.40533666	0.753289517	141.887285

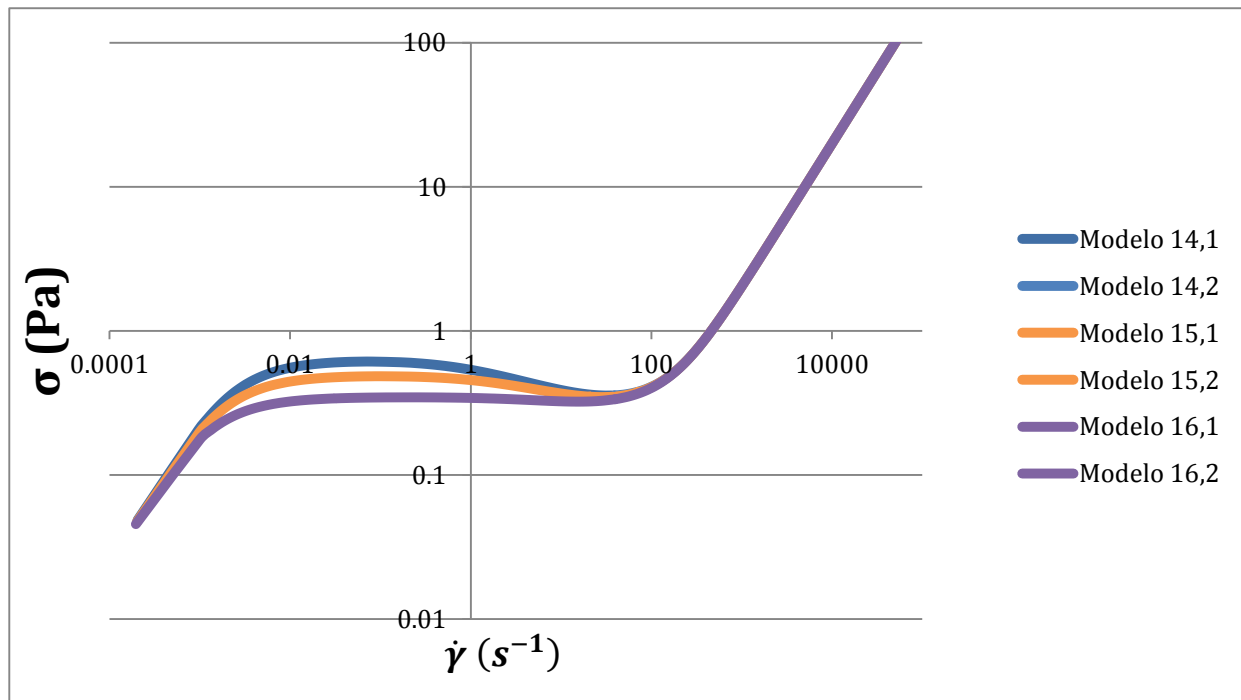
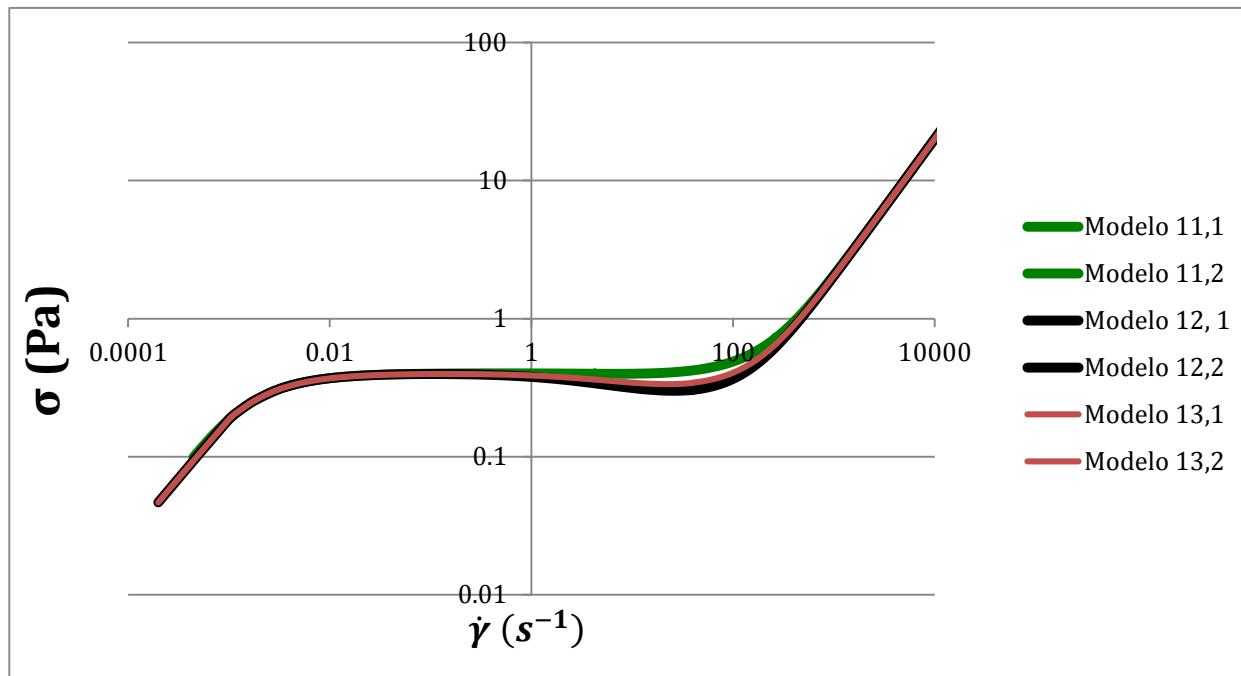
Primero, se analizaron los modelos 5-10. En ellos, se fijaron los valores de b y c , con valores de 0.5 y 0.08, respectivamente y el valor del cociente cinético de formación de estructuras variaba. En la tabla de los resultados obtenidos, es fácil de apreciar que a medida que el valor de a disminuye, el valor en el esfuerzo en la meseta disminuye (de un valor de $a=1$, se obtiene un valor de $\sigma_p = 0.2956$ (modelo 5), mientras que para un valor de $a=0.062$, se obtiene un valor de $\sigma_p = 0.02039$ (modelo 10). Hay una tendencia similar también para el área y la diferencia de binodales conforme disminuye el valor del cociente cinético de formación, lo que indica que conforme el sistema se acerca al punto crítico, a tiende a disminuir. El hecho de que el valor de a disminuya ($a = \kappa_3/k_1$), indica que la rapidez de formación de cadenas extendidas es mayor que la rapidez de formación de cadenas entrecruzadas.

Del modelo 11 al 13, se fijaron los valores de a y c , y se cambiaba el valor del cociente cinético de destrucción b . La tendencia con respecto al esfuerzo en la meseta es diferente. A medida que el valor de b disminuye, σ_p tiende a aumentar, para un valor de $b=0.35$, se obtiene un valor de $\sigma_p = 0.3036$ (modelo 12), mientras que para un valor de $b=0.14$, se obtiene un valor de $\sigma_p = 0.3988$ (modelo 11). En cambio, a medida que b disminuye, tanto el área como la diferencia de binodales tiende a disminuir, lo que indica que a medida que el sistema se acerca al punto crítico, b ($a = \kappa_2/\kappa_4$) va disminuyendo. La disminución de dicho parámetro indica que la destrucción de las cadenas entrecruzadas tiende a ser mayor comparada con la destrucción de las cadenas extendidas. Por último, del modelo 14 al 16 de la tabla 3.7, se fijaron los valores de a y b , y el valor que cambiaba era el cociente cinético c . A medida que aumenta el valor de c , el esfuerzo en la meseta va disminuyendo (o a medida que disminuye c , el σ_p tiende a aumentar), y el área y la diferencia de binodales tiende a disminuir (o aumentan a medida que decrece c). El hecho de que c aumente, indica que la rapidez de formación de micelas libres a partir de cadenas entrecruzadas aumenta. Las curvas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación son mostrados en las gráficas 3.6.

Gráfica 3.6 Comparación de curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación para diferentes valores de parámetros modelo CME







Capítulo IV. Modelo de Cinética de Microestados: Parametrización de curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación para tensoactivo tipo CTAT utilizando datos del modelo BMP.

Como se vio en el capítulo anterior, se presentó el modelo de cinética de microestados, se establecieron valores de los cocientes cinéticos, se obtuvieron gráficas de interés y se analizaron e interpretaron los resultados. Se facilitó la interpretación debido a que los parámetros del modelo proporcionan información física. Se pretende realizar lo mismo, pero con la diferencia de que se cuentan con datos experimentales que fueron modelados con el modelo BMP y se desean obtener los parámetros del modelo de cinética de microestados para poder interpretar físicamente al sistema. De igual manera, se desea encontrar el esfuerzo en la meseta del sistema, y para el cual se desarrollaron diferentes algoritmos para encontrar dicho punto.

4.1 Curvas y parámetros del modelo BMP a una concentración 5% CTAT a diferentes temperaturas.

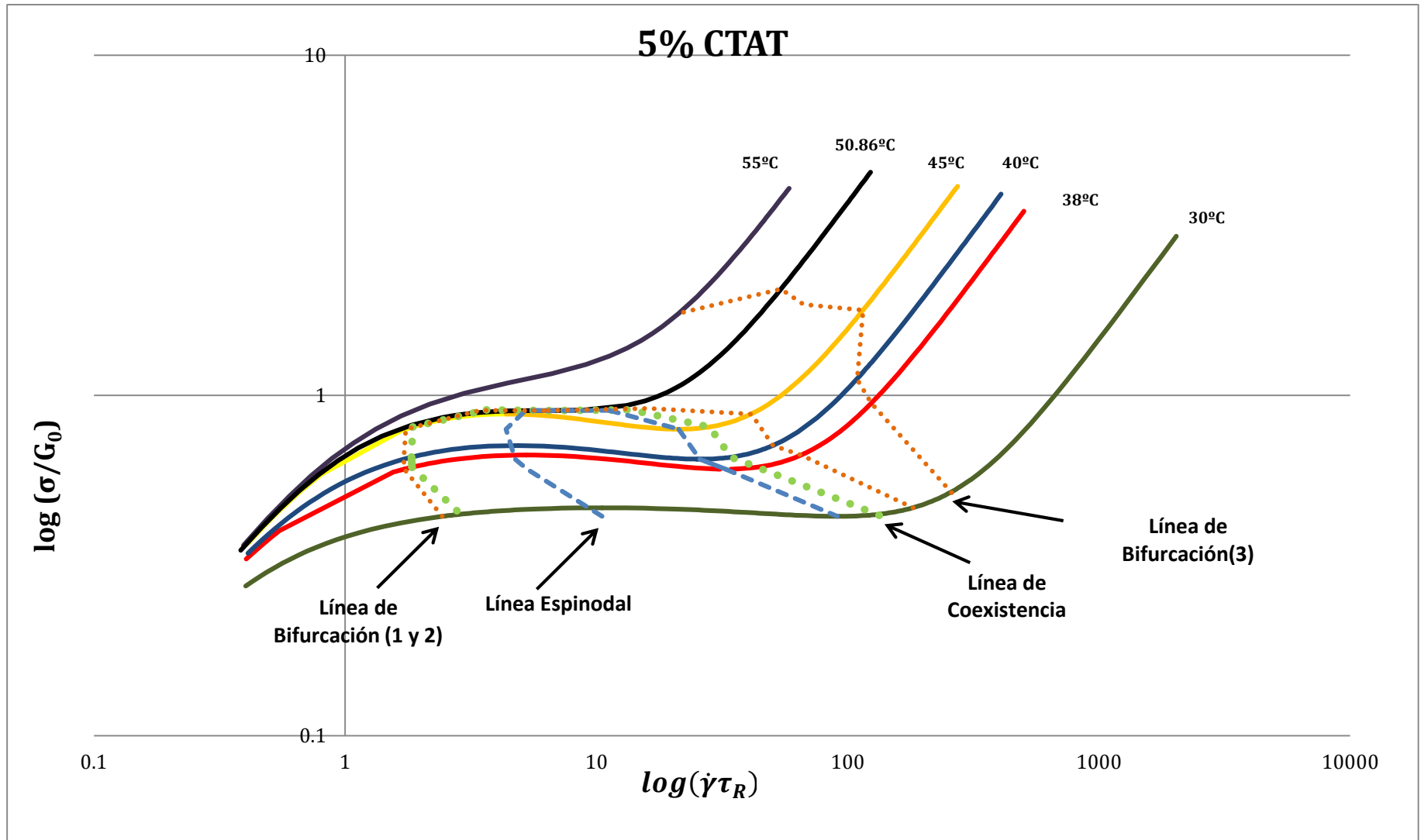
En el capítulo de antecedentes, se reportan los parámetros del modelo BMP, que permiten obtener curvas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, bajo condiciones de estado estacionario y flujo cortante simple y son presentados en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 Parámetros ecuación BMP para sistema 5% CTAT en agua. ¹⁶

T (°C)	φ_0 (1/Pas)	φ_∞ (1/Pas)	$k\lambda$ (kg/ms³)	ϑ (s)	G_0 (Pa)
38	0.069	10	0.00005	0.012	57.5
40	0.105	11	0.00003	0.01	64
45	0.24	16	0.00001	0.007	68
48	0.376	15.927	0.0000095	0.0043	68
50	0.45	17	0.000009	0.004	68
50.87	0.63541	17.36	0.000009	0.0038	68.5

Como se había visto en la sección 1.3, bajo las condiciones anteriormente mencionadas, el modelo BMP se reduce a una ecuación cúbica de tercer grado. Teniendo como dato el esfuerzo cortante, se puede resolver la ecuación, las raíces de dicha ecuación corresponden a la fluidez y es posible obtener la rapidez de deformación. Los resultados son presentados en la gráfica 4.1, que corresponden a las curvas adimensionales de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación a diferentes temperaturas.

Gráfica 4.1 Curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación para diferentes temperaturas



Como se mencionó al principio, uno de los objetivos es lograr que el modelo de Cinética de Microestados logre predecir las mismas curvas. Para ello, es necesario conocer los parámetros del modelo (los cuales incluyen los cocientes cinéticos, el orden de reacción y la fluidez correspondiente a las cadenas extendidas). Se debe satisfacer que tanto para bajos como para altos valores de rapidez de deformación, a una temperatura determinada, se deben tener los mismos valores de fluidez. Es por ello que se mantendrán iguales los valores de φ_0 y φ_∞ , que serán los valores reportados en la tabla 4.1. De igual manera, el tiempo de relajación se mantendrá igual, por lo que los valores de $k\lambda$ serán también los de la tabla 4.1.

4.2 Método de parametrización

- Para una temperatura determinada, se estimaron valores iniciales de los cocientes cinéticos a, b, c , así como del orden de reacción p y de la fluidez φ_p .
- Con los valores de φ_0 , φ_∞ y $k\lambda$, de igual manera se estimaron valores de la fracción de cadenas extendidas x . Para cada valor de x , se calculan los valores de la fracción de cadenas entrecruzadas y y de los valores de rapidez de deformación con las ecuaciones 3.52-3.54.
- Se estiman los valores de fluidez y de esfuerzo cortante.
- Se utilizan los datos del modelo BMP de esfuerzo cortante, de fluidez y de rapidez de deformación.
- Se establecieron funciones error:

$$\mathbf{Error\ 1} = \varphi_{CME} - \varphi_{BMP}$$

$$\mathbf{Error\ 2} = \sigma_{CME} - \sigma_{BMP}$$

$$\mathbf{Error\ 3} = \dot{\gamma}_{CME} - \dot{\gamma}_{BMP}$$

Donde la notación CME, corresponde a los valores de fluidez, esfuerzo y rapidez de deformación que fueron calculados con el modelo de Cinética de Microestados,

mientras que la notación BMP indica los valores obtenidos con el modelo BMP. Se pueden escoger únicamente dos funciones error, ya que una de las funciones es función de las otras dos.

- Se realiza un cálculo numérico en que las variables de iteración son los valores de a, b, c, p y la fluidez φ_p , así como los valores de x estimados. Se debe cumplir como condiciones que las funciones error establecidas sean cero.

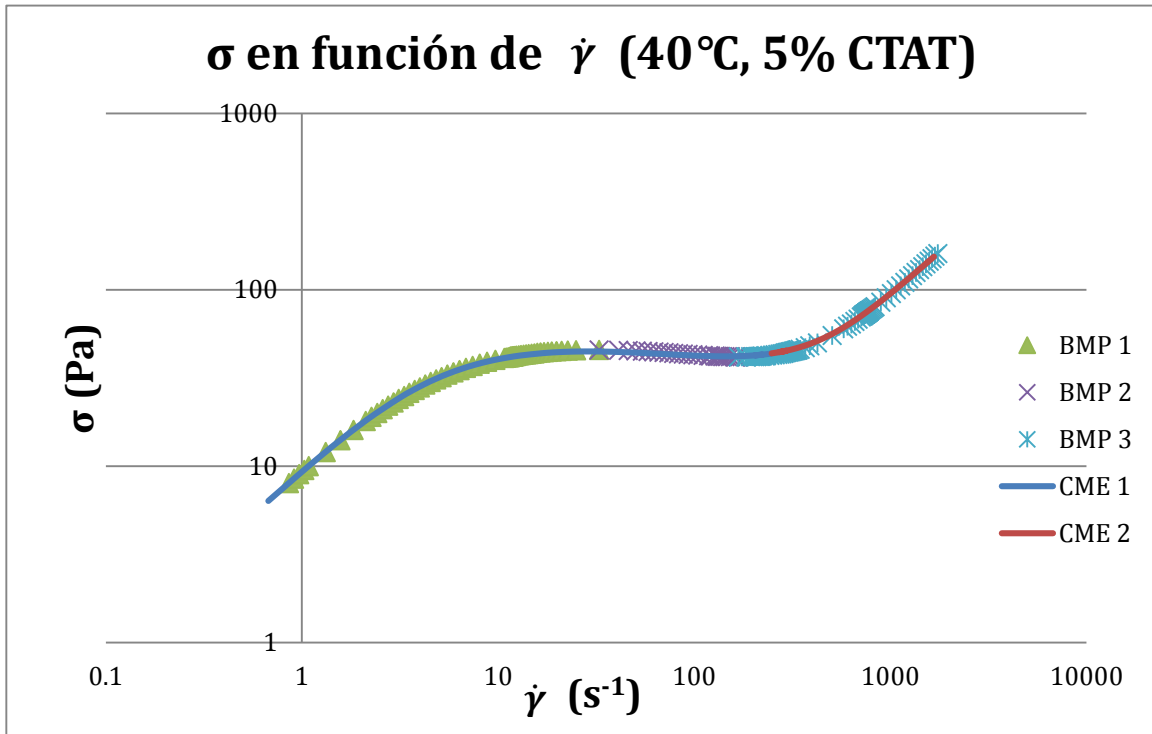
Como es importante que el esfuerzo en la meseta se logre predecir con el modelo de microestados, la fluidez, la rapidez de deformación y el esfuerzo, tanto para los binodales como para en la zona inestable, los valores deben ser iguales para ambos modelos. Para facilitar el cálculo numérico, se pueden escoger valores a lo largo de la curva del modelo BMP. Por ejemplo, se pueden escoger valores a bajas y altas zonas de rapidez de deformación, para que pueda ser descrita toda la curva. A continuación, se muestra la parametrización y los resultados obtenidos para la curva a 40°C, 5 CTAT:

Tabla 4.2 *Parámetros del modelo CME y datos de la meseta a la temperatura de 40°C*

Parámetros del Modelo			
a	1.468884117	φ_0 (1/Pas)	0.105
b	15.20203138	φ_p (1/Pas)	7.047743612
c	1.018653886	φ_∞ (1/Pas)	11
p	0.614747371		
$k\lambda$	0.00003		

Datos BMP 5% CTAT 40°C						
σ (Pa)	φ_1 (1/Pas)	Υ_1 (s ⁻¹)	φ_2 (1/Pas)	Υ_2 (s ⁻¹)	φ_3 (1/Pas)	Υ_3 (s ⁻¹)
42.13747992	0.292899565	12.34204956	5.475847795	230.7384265	2.884373677	121.5402379
Cinética Microestados 5% CTAT 40°C						
σ (Pa)	φ_1 (1/Pas)	Υ_1 (s ⁻¹)	φ_2 (1/Pas)	Υ_2 (s ⁻¹)	φ_3 (1/Pas)	Υ_3 (s ⁻¹)
42.13747998	0.292899566	12.34204961	5.475847871	230.7384306	2.884373691	121.5402386

Gráfica 4.1 Curva esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación a 40°C



Se obtuvieron los parámetros del modelo de Cinética de Microestados, utilizando los datos de fluidez, rapidez de deformación y esfuerzo cortante del modelo BMP, para una temperatura de 40°C y 5% CTAT. Los cocientes cinéticos permiten realizar una interpretación acerca del comportamiento de los microestados en el sistema.

Por ejemplo, el valor de $a=k_3/k_1$ obtenido es de 1.4688, lo que indica que la rapidez de formación de estructuras entrecruzadas es ligeramente mayor comparado con la rapidez de formación de cadenas extendidas, pero en cambio, la rapidez de destrucción de estas cadenas es mucho mayor que la destrucción de estructuras entrecruzadas, ya que el valor de $b=k_2/k_4$ es de 15.20. Y el cociente cinético c es prácticamente uno, que puede interpretarse que la rapidez de formación de micelas libres a partir de la destrucción de cadenas entrecruzadas es casi igual en orden de magnitud a la destrucción de cadenas entrecruzadas para dar cadenas

extendidas. El orden de reacción p es de 0.61, y la dependencia con la temperatura se analizará después al obtener los valores para las demás temperaturas. La fluidez φ_p para este sistema es 7.047 y su valor está entre los valores φ_0 y φ_∞ , lo que indica que la fluidez de las cadenas extendidas es mayor que la fluidez que ejercen las cadenas entrecruzadas, pero menor comparada con la fluidez que ejercen las estructuras libres (micelas libres).

En la tabla 4.2, se pueden observar los valores de la fluidez, rapidez de deformación y esfuerzo cortante en la meseta tanto para el modelo BMP como para el modelo de Cinética de Microestados y la diferencia entre las predicciones entre ambos modelos para la meseta son prácticamente iguales. Esto se puede apreciar gráficamente en la curva de esfuerzo cortante en función rapidez de deformación. Las líneas continuas, de color azul y rojo, corresponden a las predicciones del modelo CME, mientras que las líneas con símbolos al modelo BMP.

4.3 Esfuerzo en la meseta para sistemas de CTAT utilizando el modelo de cinética de microestados

Tal y como se vio en el capítulo anterior, una de las formas de encontrar el esfuerzo en la meseta es utilizar la regla de áreas iguales de Maxwell. Se pretendía aplicar dicho método para las curvas con los parámetros obtenidos para sistemas de 5% CTAT a diferentes temperaturas, para poder saber si el método funcionaba y si era capaz de predecir el esfuerzo en la meseta y compararlo con el valor del modelo BMP.

La metodología fue totalmente idéntica a la descrita en la sección 3.6. Por ahora, se analizará únicamente el caso de 40°C, y se utilizarán los parámetros obtenidos descritos en la sección anterior. Las funciones error serán la diferencia de áreas, y que el esfuerzo cortante para los binodales y el punto inestable es el mismo. Los resultados son presentados a continuación:

Tabla 4.3. Datos de esfuerzo en la meseta a una temperatura de 40°C utilizando el método de regla de áreas iguales de Maxwell

Binodal 1

$$x_1 = 0.001928 \quad \varphi_1 = 0.29657 \text{ 1/Pas} \quad \sigma = 42.258 \text{ Pa}$$

Punto dentro de la zona inestable

$$x_3 = 0.04587 \quad \varphi_3 = 2.7623 \text{ 1/Pas} \quad \sigma = 42.258 \text{ Pa}$$

Binodal 2

$$x_2 = 0.06939 \quad \varphi_2 = 5.6033 \text{ 1/Pas} \quad \sigma = 42.258 \text{ Pa}$$

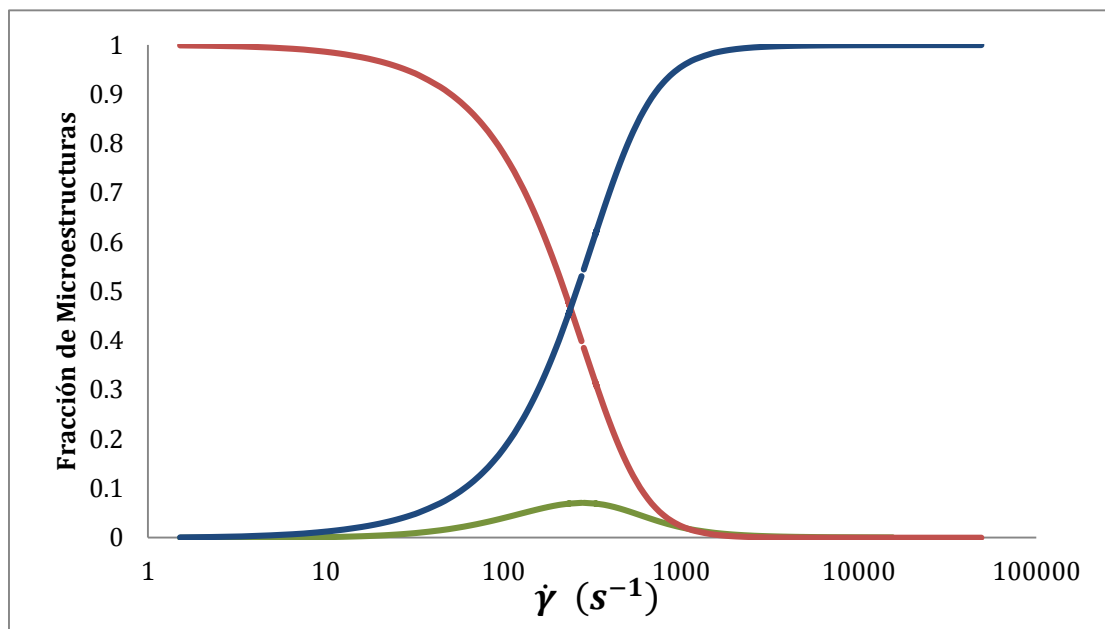
$$\text{Área I} = \text{Área II} = 9103.21 \text{ Pas}^{-1}$$

Se puede observar que el resultado obtenido de la regla de áreas iguales de Maxwell, arroja resultados similares a los obtenidos con el modelo BMP. La diferencia numérica se debe a que el método consideró fijos los valores de los parámetros del modelo CME. Para encontrar mayor precisión, se debe hacer la

parametrización y el método de reglas de áreas iguales de Maxwell simultáneamente.

Con respecto a las fracciones correspondientes a la meseta, se sigue una tendencia idéntica a la analizada en el capítulo anterior. A medida que aumenta la rapidez de deformación, la fracción x de cadenas elongadas aumenta. Se muestra la gráfica de fracciones de microestados para el sistema de 40°C:

Gráfica 4.2 *Fracción de microestados en función de la rapidez de deformación a 40°C*



4.4 Parámetros u y v Modelo Cinética de Microestados

A partir del desarrollo del modelo de cinética de microestados, se ha logrado observar que para un flujo cortante simple en estado estacionario para las soluciones micelares de CTAT, a partir de un determinado intervalo de valores de esfuerzo cortante, se observa una zona de tres estados estacionarios múltiples (zona multifase) y es característica porque para un valor determinado de esfuerzo cortante, se obtienen tres diferentes valores reales para la fluidez y para la rapidez de deformación. Para poder hacer un análisis de estabilidad (esfuerzo en la

meseta, puntos de bifurcación, entre otras cosas) se necesita conocer los parámetros u y v .

El modelo de cinética de microestados para flujo cortante simple y estado estacionario, se reduce a un conjunto de ecuaciones acopladas que se estudiaron y analizaron anteriormente. La estructura de estas ecuaciones no permite de manera analítica y directa obtener los parámetros deseados, como se ha realizado para otros modelos (por ejemplo, el modelo BMP). Es por ello que se necesita realizar un algoritmo para obtener de manera indirecta dichos parámetros. De esta manera, se propone lo siguiente:

Deben considerarse las siguientes restricciones:

- El método a desarrollar sólo puede aplicarse dentro de la zona de estados estacionarios múltiples.
- Para poder aplicar el método, se deben conocer los valores de fluidez (y por lo tanto, de rapidez de deformación y de esfuerzo cortante) dentro de la zona multifase.
- Se considera que para un valor de esfuerzo cortante, se obtienen tres valores reales de fluidez y que pueden ser representados a través de una ecuación de tercer grado con la siguiente estructura, además de que tales valores de fluidez son raíces de la ecuación:

$$\varphi^3 - e\varphi^2 + f\varphi - g = 0 \quad (4.1)$$

De esta manera, se tiene un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas (φ_1 , φ_2 y φ_3):

$$\varphi_1^3 - e\varphi_1^2 + f\varphi_1 - g = 0 \quad (4.2)$$

$$\varphi_2^3 - e\varphi_2^2 + f\varphi_2 - g = 0 \quad (4.3)$$

$$\varphi_3^3 - e\varphi_3^2 + f\varphi_3 - g = 0 \quad (4.4)$$

El objetivo del algoritmo consistía en encontrar aquellos valores de e, f y g , que logren satisfacer las ecuaciones anteriores. A partir de la ecuación 4.2, se despeja e y se obtiene lo siguiente:

$$e = \frac{\varphi_1^3 + b' \varphi_1 - c}{\varphi_1^2} \quad (4.5)$$

La ecuación anterior se sustituye en la ecuación 4.3, y se despeja f .

$$b' = \frac{c' \left(\frac{\varphi_1^2 - \varphi_2^2}{\varphi_1} \right) + \varphi_2^2 \varphi_1^2 - \varphi_2^3 \varphi_1}{\varphi_2 \varphi_1 - \varphi_2^2} \quad (4.6)$$

Se sustituyen las ecuaciones para e y f en la última ecuación, y se obtiene:

$$c' = \frac{-\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3^3 + \varphi_2^2 \varphi_3^3 + \varphi_1^2 \varphi_2 \varphi_3^2 - \varphi_2^3 \varphi_3^2 - \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3 + \varphi_1 \varphi_2^3 \varphi_3}{\frac{\varphi_2 \varphi_3^2}{\varphi_1} - \varphi_3^2 + \varphi_1 \varphi_3 - \frac{\varphi_2^3 \varphi_3}{\varphi_1} - \varphi_1 \varphi_2 + \varphi_2^2} \quad (4.7)$$

De acuerdo a lo desarrollado en el modelo BMP y la teoría de bifurcación, las ecuaciones para el cálculo de los parámetros u y v son las siguientes:

$$u = -\frac{1}{3}e^2 + f \quad (4.8)$$

$$v = \frac{1}{3}ef - \frac{2}{27}e^3 - g \quad (4.9)$$

4.5 Cálculo del esfuerzo en la meseta ($v=0$)

Para poder obtener el esfuerzo en la meseta, es necesario desarrollar el algoritmo para calcular los valores de fluidez, a partir de un valor determinado de x, y, a, b, c y p . De esta manera, el sistema de ecuaciones debe ser el siguiente:

- *Variables:* x_1, x_2 y x_3 . Deben suponerse tres valores para x , bajo la restricción $x_1 \neq x_2 \neq x_3$.
- A partir de dichos valores, se calculan los respectivos valores de y_1, y_2 y y_3 .

- Con la información obtenida se pueden calcular $\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2$ y $\dot{\gamma}_3$, y con ello es posible obtener φ_1, φ_2 y φ_3 .
- Con los valores de $\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2$ y $\dot{\gamma}_3$ y φ_1, φ_2 y φ_3 se pueden obtener valores numéricos de esfuerzo cortante. Para un cálculo inicial, dichos valores de esfuerzo cortante serán diferentes, obteniendo σ_1, σ_2 y σ_3 .
- Se calculan los valores de e, f y g a partir de los valores estimados de fluidez, y a partir de los parámetros de la ecuación cúbica se pueden obtener u y v .
- Se realiza el cálculo numérico para encontrar el esfuerzo en la meseta, teniendo como variables de iteración x_1, x_2 y x_3 , considerando las restricciones $x_1 \neq x_2 \neq x_3$ y logrando satisfacer las siguientes ecuaciones o funciones error:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 0 \quad (4.10)$$

$$\sigma_2 - \sigma_3 = 0 \quad (4.11)$$

$$v = \frac{1}{3}ef - \frac{2}{27}e^3 - g = 0 \quad (4.12)$$

El potencial mecánico obtenido para el modelo BMP depende de los parámetros u y v . Ahora se puede calcular para el modelo CME con la siguiente ecuación:

$$V = \frac{\phi^4}{4} - u \frac{\phi^2}{2} + v\phi \quad (4.13)$$

$$\phi = \varphi - \frac{e}{3} \quad (4.14)$$

donde φ es el valor de fluidez calculada con el procedimiento anterior usando el modelo de microestados. En el esfuerzo en la meseta ($v=0$), se debe cumplir lo siguiente:

$$V_1 = \frac{\phi_1^4}{4} - u \frac{\phi_1^2}{2} = \frac{\phi_2^4}{4} - u \frac{\phi_2^2}{2} = V_2 \quad (4.15)$$

$$\varphi_3 = \frac{e}{3} \quad \therefore \phi_3 = 0 \quad V_3 = 0 \quad (4.16)$$

La notación 1 y 2 corresponde a los valores de fluidez modificada del primer y segundo binodal, respectivamente y 3 al valor del esfuerzo en la meseta dentro de la zona de flujo bandeado. Utilizando los datos para una temperatura de 40°C y 5% CTAT, se obtuvieron los siguientes valores de los parámetros u , v y del potencial mecánico:

Tabla 4.4 *Parámetros u y v en el esfuerzo en la meseta para 40°C*

Meseta		$\varphi^3 - e\varphi^2 + f\varphi - g$	
σ (Pa)	42.13747998	Parámetros ecuación cúbica	
φ_{1p} (1/Pas)	0.292899566	g	4.626170431
φ_{3p} (1/Pas)	2.884373691	f	18.2430968
φ_{2p} (1/Pas)	5.475847871	e	8.653121128
		u_p	-6.715738283
		v_p	-1.25819E-07
		$V_1 = V_2$	-11.27528

Como se puede apreciar, el valor numérico de v es de cero, por lo que los valores de esfuerzo cortante y fluidez corresponden al esfuerzo en la meseta del sistema a una temperatura de 40°C. Si los valores obtenidos con este método son comparados con los obtenidos con el modelo BMP y con el método de regla de áreas iguales de Maxwell, los valores son muy similares (con una diferencia de menos del 3%), por lo que se puede decir que se obtienen buenos estimados usando los métodos anteriormente mencionados.

Para poder comparar la influencia de la temperatura en los parámetros del modelo CME (cocientes cinéticos, orden de reacción y fluidez de las cadenas extendidas) y de los parámetros u y v , se realizará el mismo procedimiento que se aplicó a los datos de 5% CTAT a 40°C, para las demás temperaturas reportadas en la tabla 4.1. En dichos datos, se reporta la información de la isoterma crítica (que corresponde a una temperatura de 50.87 °C). El método de parametrización de dicha curva es ligeramente diferente al que se aplicó en las secciones anteriores y será explicado a continuación.

4.6 Punto Crítico

El punto crítico, tal como ocurre en la ecuación de Van der Waals, es aquel punto en el que a una temperatura dada (temperatura crítica), y a un esfuerzo cortante determinado (esfuerzo cortante crítico) la diferencia de los binodales es cero, o bien, deja de existir la zona de múltiples estados estacionario. Se ha observado ya en trabajos previos ^{1,2} (y en capítulo de antecedentes) que el esfuerzo en la meseta y el punto de bifurcación son los mismos en el punto crítico y los tres valores coinciden numéricamente, por lo que las restricciones deben ser:

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

Se conocen ya diferentes métodos que permitan encontrar dicho punto, y ahora se pretende desarrollar un algoritmo que logre obtener un estimado. La única diferencia del algoritmo desarrollado para el modelo de cinética de microestados con respecto al modelo BMP, son el número total de parámetros críticos, que son $a_c, b_c, c_c, \varphi_c, p_c, x_c$ y y_c .

Para empezar, se necesitó parametrizar los datos de la curva crítica obtenidos con el modelo BMP para obtener los parámetros del modelo de microestados. A continuación se muestra la información del modelo BMP:

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

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

$$G_0 = 68.5 \text{ Pa} \quad \varphi_\infty = 17.36 \frac{1}{\text{Pas}} \quad \varphi_0 = 0.6354 \text{ 1/Pas}$$
$$k\lambda = 9 \times 10^{-6} \text{ kg/ms}^3 \quad \vartheta = 0.0038 \text{ s}$$

Con la información anterior, se obtienen los datos de la gráfica de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación. Se ajustan dichos datos para obtener los parámetros con el método anteriormente visto y se obtiene:

Tabla 4.5 *Parámetros del modelo CME en el punto crítico*

Parámetros del Modelo CME			
<i>a</i>	0.52173553	φ_0 (1/Pas)	0.635477124
<i>b</i>	0	φ_p (1/Pas)	18.2108655
<i>c</i>	1.513122997	φ_∞ (1/Pas)	17.36466894
<i>p</i>	0.212846504		
<i>kλ</i>	0.0000085		

Al obtener dichos parámetros, se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- En el punto crítico, tanto el punto de bifurcación como el esfuerzo en la meseta tienden a ser el mismo punto, por lo que no puede aplicarse el método visto en la sección 4.4 para calcular los parámetros u y v , ya que solo hay un valor de x_1 y y_1 que logren satisfacer la condición de punto crítico.
- Los valores de los coeficientes de la ecuación cúbica que permitirán calcular los parámetros u y v , se calcularán numéricamente.

El procedimiento a desarrollar es similar a los descritos anteriormente, únicamente cambiarán ciertas condiciones. Se describe a continuación el algoritmo:

1. Se parten de valores conocidos de los parámetros del modelo, que se obtuvieron de la parametrización utilizando información del modelo BMP ($a_c, b_c, c_c, p_c, \varphi_{pc}, \varphi_0$ y φ_∞).
2. Para un valor de x estimado, se calculan los valores de y , rapidez de deformación $\dot{\gamma}$, de esfuerzo cortante σ y de fluidez φ con las ecuaciones 3.52-3.54.

3. Se considera que el valor de la fluidez obtenida en el punto 2, sea raíz de una ecuación cúbica del tipo $\phi^3 - e\phi^2 + f\phi - g = 0$. De esta manera, se desean calcular los valores de los coeficientes e , f y g que logren satisfacer dicha condición.
4. Una vez que se obtienen dichos coeficientes, se procede a calcular los parámetros u y v con las ecuaciones 4.8-4.9.
5. De esta manera, las variables de iteración serían los valores de x , e , f y g , y que se cumplan las siguientes condiciones:

$$v = 0 \quad (4.17)$$

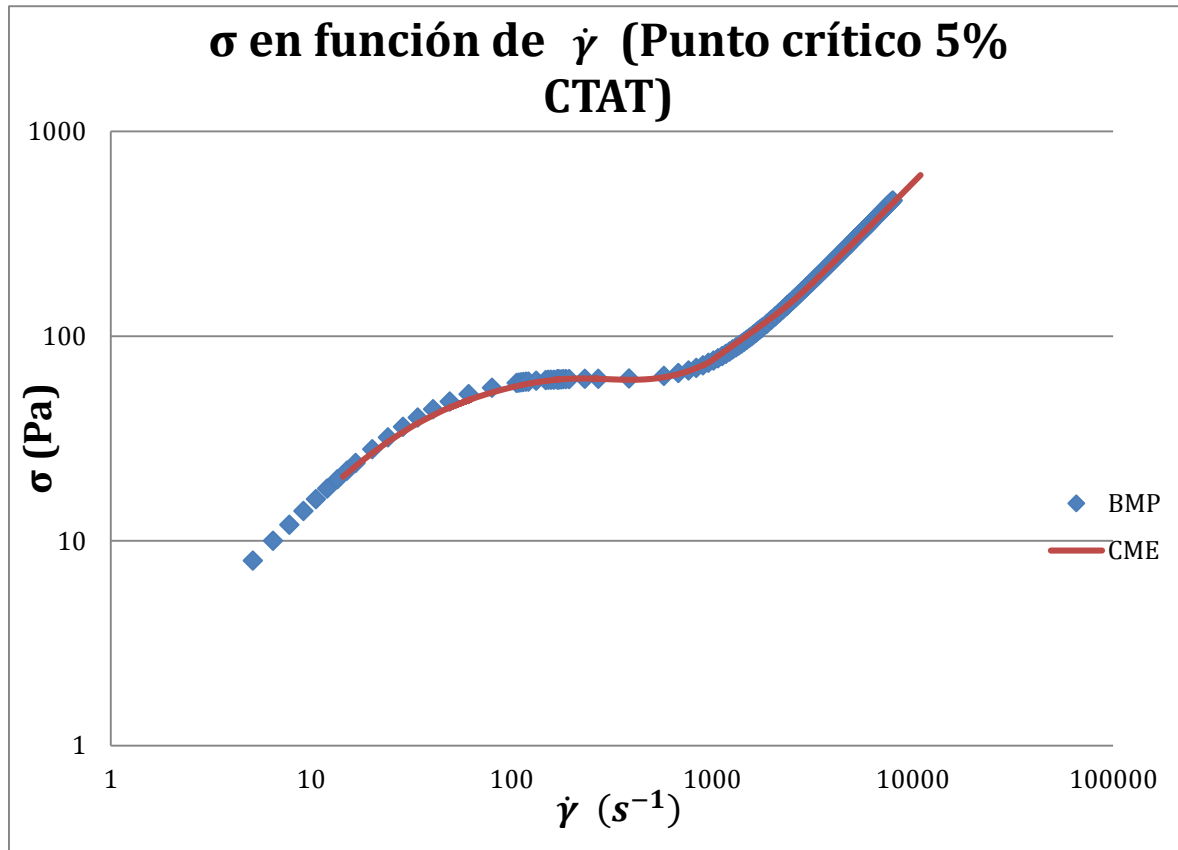
$$4u^3 + 27v^2 = 0 \quad V = 0 \quad (4.18 \text{ a y b})$$

Es importante mencionar que la isotérmica crítica fue la más complicada de modelar con el modelo CME, en comparación con el modelo BMP, debido al procedimiento numérico y la dificultad que se presentó al tratar de satisfacer las condiciones anteriormente descritas. Los datos de fluidez, rapidez de deformación, esfuerzo cortante, fracción de cadenas extendidas y de cadenas entrecruzadas obtenidas del cálculo numérico son presentados a continuación:

$$T_c = 50.87 \text{ }^\circ\text{C} \quad \sigma_c = 61.90319 \text{ Pa} \quad \dot{\gamma}_c = 270.9177 \text{ s}^{-1} \quad \phi_c = 4.3764$$

$$x_c = 0.0529051 \quad y_c = 0.779055 \quad (1 - x_c - y_c) = 0.168039$$

Gráfica 4.3 Curva crítica de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación calculada con el modelo BMP y el modelo CME



Si se comparan dichos resultados con las predicciones del modelo BMP, la diferencia es prácticamente mínima (con excepción del esfuerzo cortante, cuya diferencia entre un valor y otro es de 0.1 Pa). La gráfica de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación en el punto crítico para ambos modelos se presenta en la gráfica 4.3 y puede observarse que la curva del modelo de Cinética de Microestados se ajusta a las predicciones del modelo BMP. Se lograron satisfacer las condiciones que exigía el punto crítico. La diferencia con respecto al modelo BMP, es que los parámetros obtenidos para el modelo CME pueden interpretarse físicamente de manera más sencilla. Una de las principales observaciones es que el cociente cinético de destrucción de estructuras, tendía a tener un valor de cero, lo que indica que la rapidez de destrucción de cadenas elongadas es cero, o que la rapidez de destrucción de cadenas entrecruzadas es

por mucho mayor a la destrucción de estructuras extendidas. Éste resultado explicaría que la fluidez φ_p tiende a tener un valor de 18.21 1/Pas (aunque su contribución a la fluidez total sigue siendo relativamente baja). En cambio, la formación de estructuras extendidas tiende a ser dos veces más grande que la rapidez de formación de cadenas entrecruzadas, debido al valor de a . Se analizaron más situaciones una vez que se muestren los parámetros para la serie de datos que se mostraron en la tabla 4.1.

4.7 Resultados de parametrización de curvas de 5% CTAT a diferentes temperaturas

Como se mencionó al principio del capítulo, uno de los objetivos es parametrizar las curvas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación, para obtener valores numéricos de los parámetros del modelo CME, utilizando como información los datos de las predicciones del modelo BMP y los datos mostrados en la tabla 4.1.

Los resultados obtenidos son mostrados en las tablas 4.6-4.7 y gráficas 4.4 a,b,c,d y e. Se reportan los valores de los parámetros calculados para el modelo CME para las temperaturas de 38, 40, 45, 48, 50 y 50.87°C y los cuales incluyen los valores de los cocientes cinéticos a , b , c , los valores de la fluidez de cadenas extendidas φ_p , el orden de reacción p . El método que se utilizó se describe en la sección 4.2.

Para cada temperatura, se obtuvo el esfuerzo en la meseta, el valor del área bajo la curva de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación dentro de la zona delimitada por los binodales, el valor del parámetro u (adimensional y dimensional) que corresponde al esfuerzo en la meseta, la diferencia de los binodales (adimensional y dimensional), y la fracción máxima de cadenas extendidas. Los métodos utilizados fueron analizados en las secciones 4.2-4.4.

La diferencia de binodales y el parámetro u en su forma adimensional fueron calculados de la siguiente manera:

$$\Delta\dot{\gamma}_a = (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1)\tau_R = (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1) G_0\varphi_0 \quad (4.19) \quad u_a = \sqrt{u}/\varphi_0 \quad (4.20)$$

Tabla 4.6 Valores de los parámetros del modelo CME para diferentes temperaturas

T (°C)	T (K)	a	b	c	p	φ_p
38	311.15	2.421075862	20.14334179	1.049580072	0.733661541	0
40	313.15	1.468884117	15.20203138	1.018653886	0.614747371	7.047743612
45	318.15	0.774418287	10.24769115	1.098832851	0.478042621	17.37093644
48	321.15	1.077462418	7.628252062	1.087769075	0.512406298	16.31165261
50	323.15	0.880318064	4.404795386	1.139937628	0.449954226	19.15636712
50.86637267	324.0163727	0.52173553	0	1.513122997	0.212846504	18.2108655

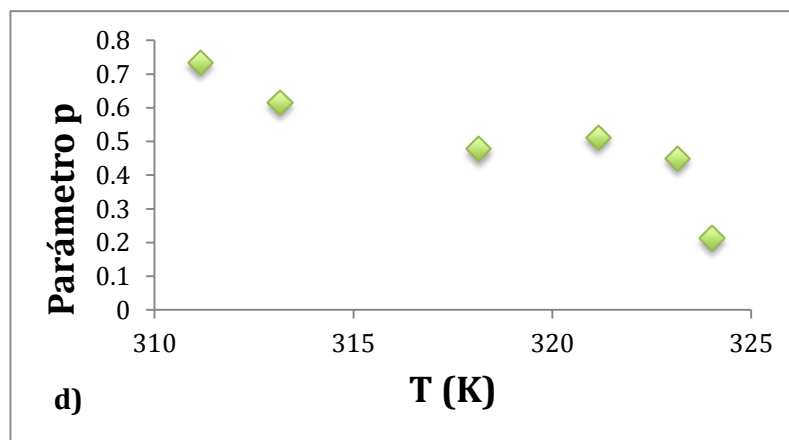
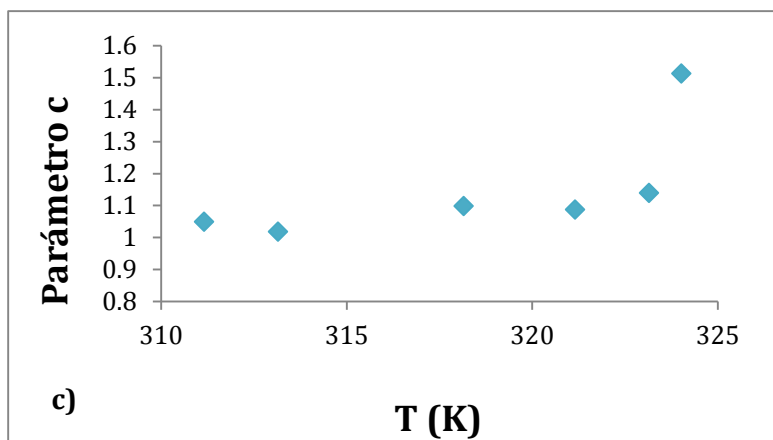
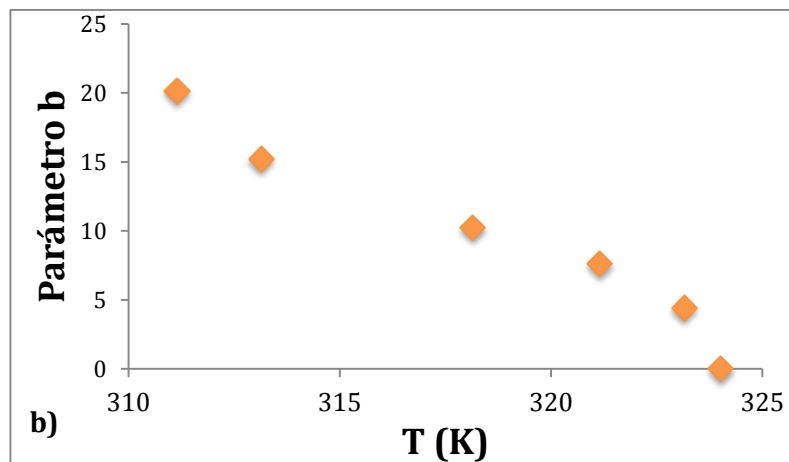
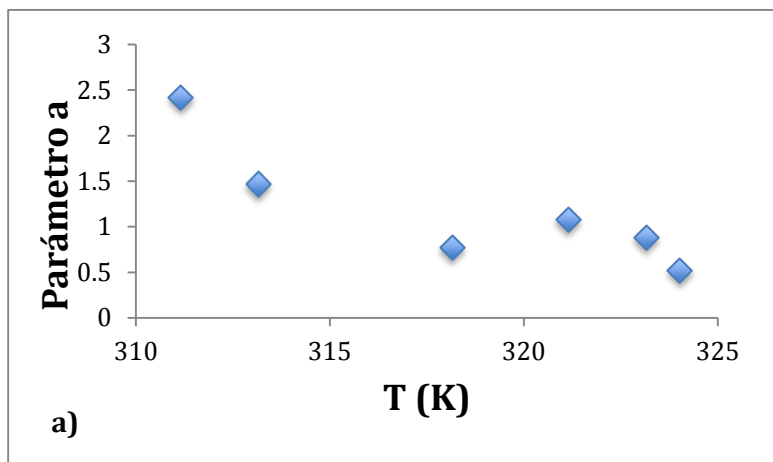
Tabla 4.7 Valores de esfuerzo, diferencia de binodales y fracciones en la meseta

T (°C)	T (K)	u_p	Área	σ_p	$(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1)$	$\Delta\dot{\gamma}$	x_{max}	\sqrt{u}/φ_0
38	311.15	-5.490734449	4308.773732	35.37560871	165.786489	39.95454384	0.055507	33.95987863
40	313.15	-6.715738283	9103.212302	42.13747998	227.1717946	36.57465894	0.07073	24.68070621
45	318.15	-15.32288264	54550.35274	54.94321209	190.6558367	9.856906759	0.108189	16.31018909
48	321.15	-7.032706778	13390.66828	62.13107453	329.5339129	12.87154165	0.104476	7.043696244
50	323.15	-6.256693027	8661.679387	61.65244034	308.4484805	10.98076591	0.143861	5.558529438
50.8663	324.01	0	0	61.90319867	0	0	0.705	0

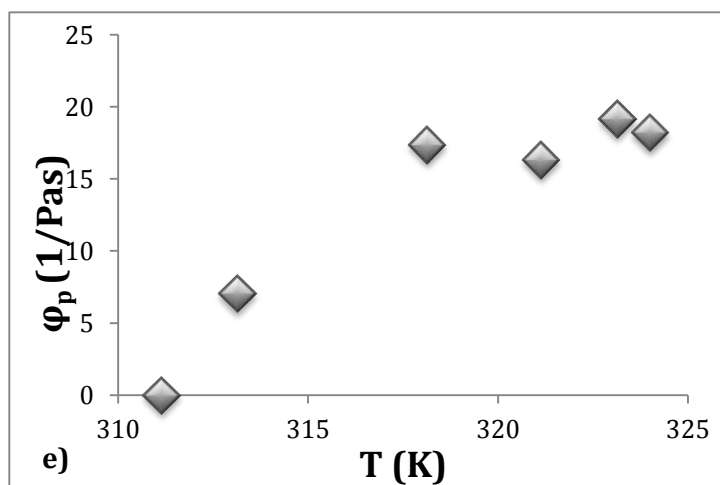
Los resultados obtenidos son mostrados gráficamente (gráfica 4.4). Primero se analizarán los parámetros del modelo CME. Aunque se puede observar que hay un ligero cambio entre 45-48°C (posiblemente, debido a errores en el cálculo numérico y los métodos utilizados). El cociente cinético $a = \kappa_3/k_1$, muestra una tendencia a disminuir su valor conforme la temperatura del sistema aumenta. Esto puede interpretarse como una disminución en la rapidez de formación de las cadenas entrecruzadas en comparación con la formación de cadenas extendidas conforme se incrementa la temperatura (o puede decirse que κ_3 es inversamente

proporcional a la temperatura y k_1 es directamente proporcional), alcanzando su valor crítico de 0.5217.

El comportamiento del cociente de destrucción b (gráfica 4.4b) es también sencillo de interpretar. Al igual que el parámetro a , a medida que la temperatura aumenta el cociente b tiende a disminuir hasta llegar a un valor numérico de cero en la isoterma crítica. Recordando que $b = \kappa_2/\kappa_4$, la rapidez de destrucción de cadenas entrecruzadas para formar cadenas extendidas llega a ser cada vez mayor comparada con la destrucción de cadenas extendidas para dar estructuras micelares libres conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento de b tiene una relación con la tendencia analizada anteriormente de a , ya que la formación de cadenas entrecruzadas disminuye, mientras que simultáneamente su destrucción está aumentando cada vez que hay un aumento en la temperatura (el caso inverso ocurre para las cadenas extendidas). Con esta información, por ahora se podría predecir que a temperaturas arriba del punto crítico, se espera seguir observando dicha tendencia, y cada vez habrá menos cadenas entrecruzadas comparada con las cadenas extendidas y las estructuras micelares libres.



Gráficas 4.4 Valores de los parámetros del modelo CME en función de la temperatura



Aunque el valor del cociente cinético c tiende a ser casi uno, dicho parámetro muestra una tendencia inversa comparado con el comportamiento observado para a y b , ya que c tiende a mostrar un pequeño incremento conforme aumenta la temperatura. Sabiendo que $c = \kappa_5/\kappa_4$, la rapidez de formación de micelas libres a partir del rompimiento de estructuras entrecruzadas, tiende a ser casi igual con respecto a la destrucción de cadenas entrecruzadas para formar cadenas extendidas, pero al incrementar la temperatura, κ_5 tiende a ser ligeramente mayor. Dicho comportamiento también tiene una explicación razonable y que se relaciona con las observaciones realizadas en los párrafos anteriores, ya que la formación de micelas libres aumenta debido a que la destrucción de cadenas entrecruzadas también aumenta.

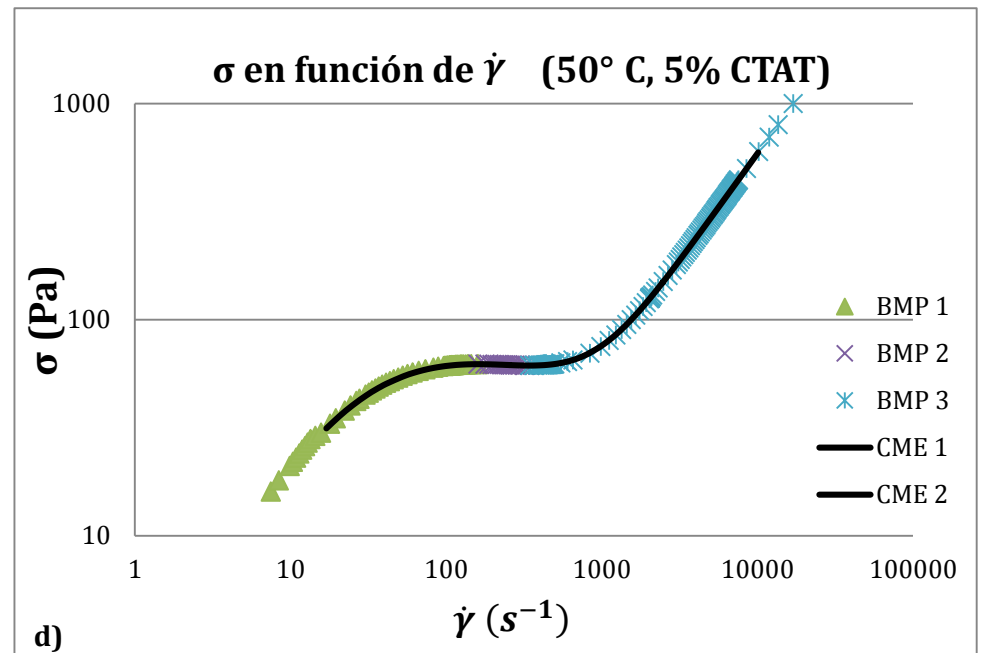
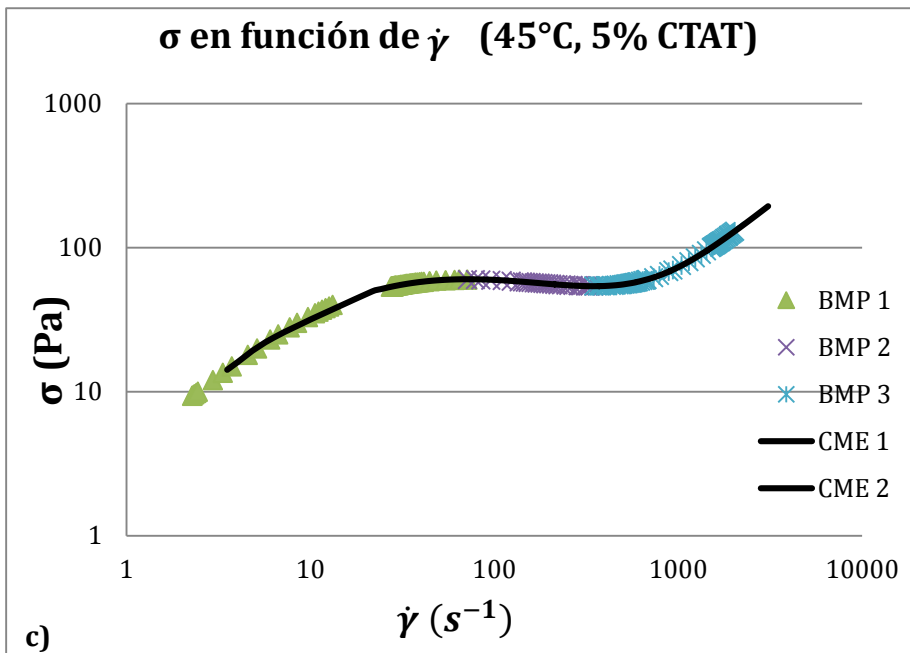
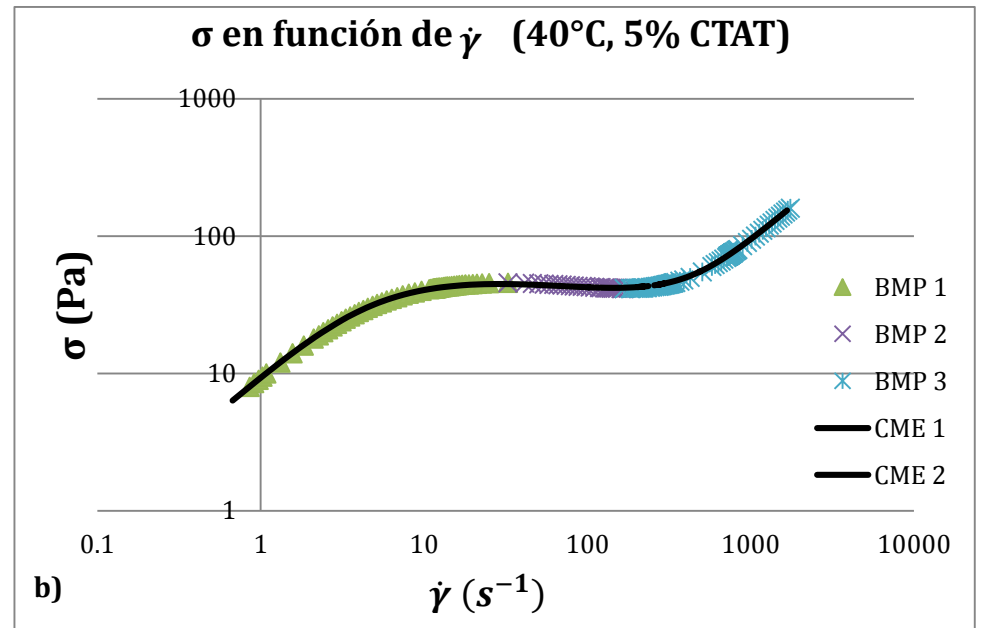
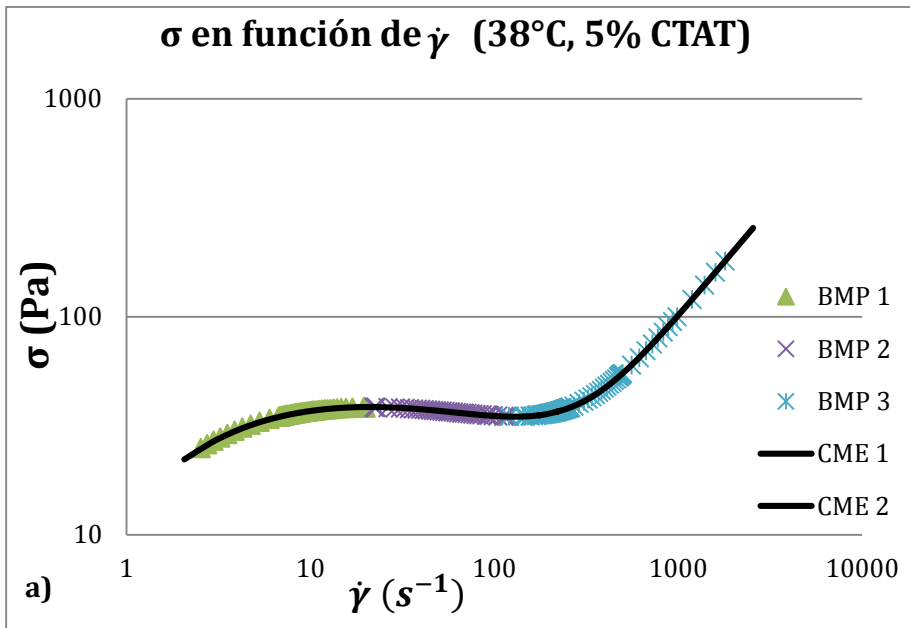
El comportamiento del orden de reacción en función de la temperatura se observa en la gráfica 4.4d, y puede apreciarse que p tiende a disminuir hasta llegar a un valor crítico de 0.2128. Cabe destacar que se intentó dejar este valor fijo de uno para facilitar las parametrizaciones de las curvas de CTAT, pero no era sencillo hacer el cálculo numérico y las condiciones establecidas en el planteamiento del problema y las funciones error no podían hacerse cero. Es importante recordar que el parámetro p aparece en el término $-\kappa_3 x^p$, y dicho término se refiere a la formación de cadenas entrecruzadas a partir de las cadenas extendidas, por eso también se observa una disminución de p , que se relaciona con los comportamientos observados para los cocientes cinéticos.

Tal y como se analizó en la sección de punto crítico, la fluidez de cadenas extendidas φ_p es directamente proporcional a la temperatura. Una observación interesante es que para una temperatura de 38°C, la fluidez φ_p tiene un valor de cero, lo que indica que la contribución a la fluidez total de las cadenas elongadas aún no es importante para una temperatura de 38°C. Esta observación puede explicarse analizando los valores de los cocientes cinéticos a y b para esa temperatura, que tienen un valor de 2.42 y 20.14, respectivamente, que físicamente quiere decir que la rapidez de formación de cadenas extendidas es

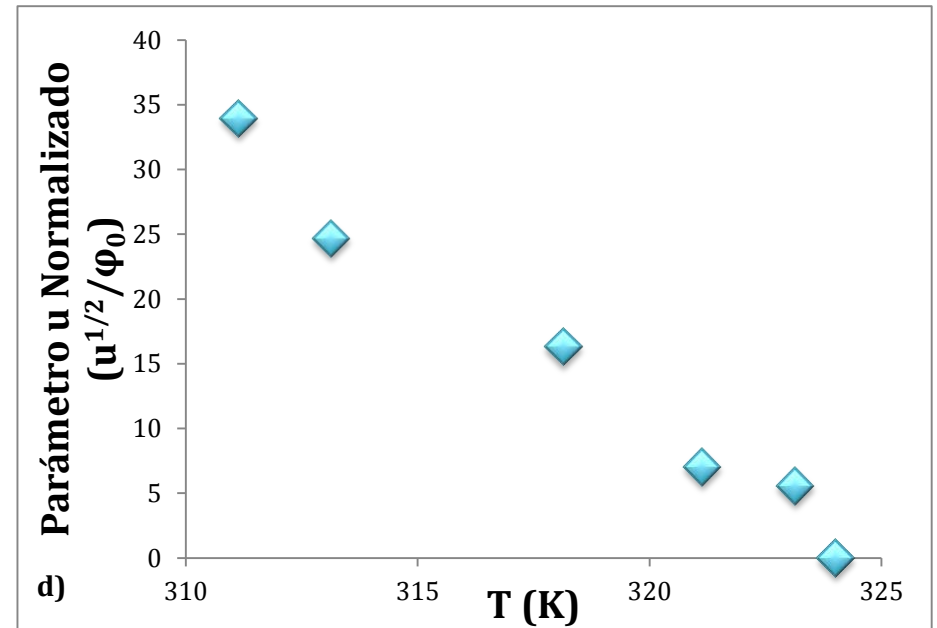
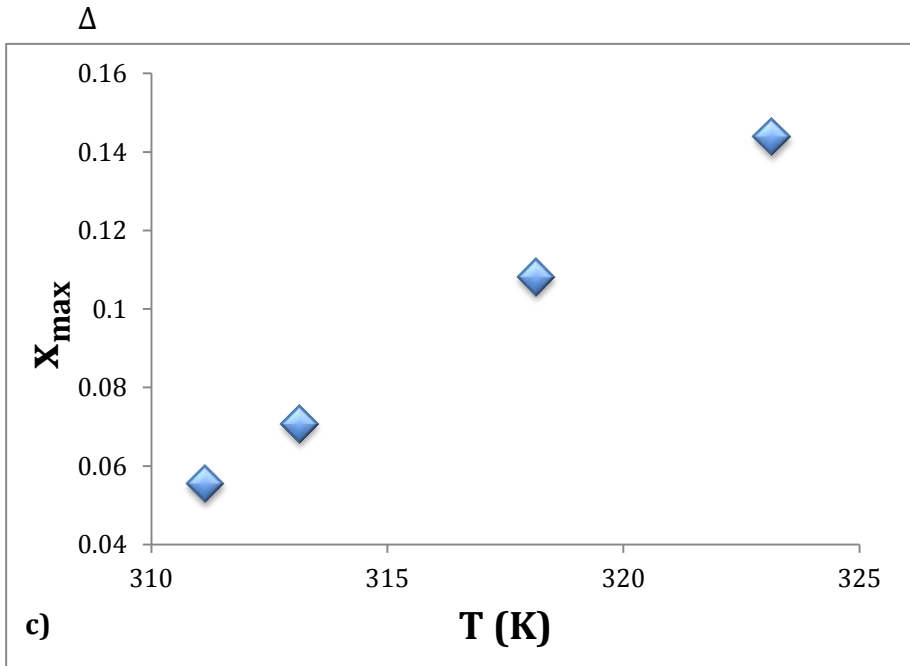
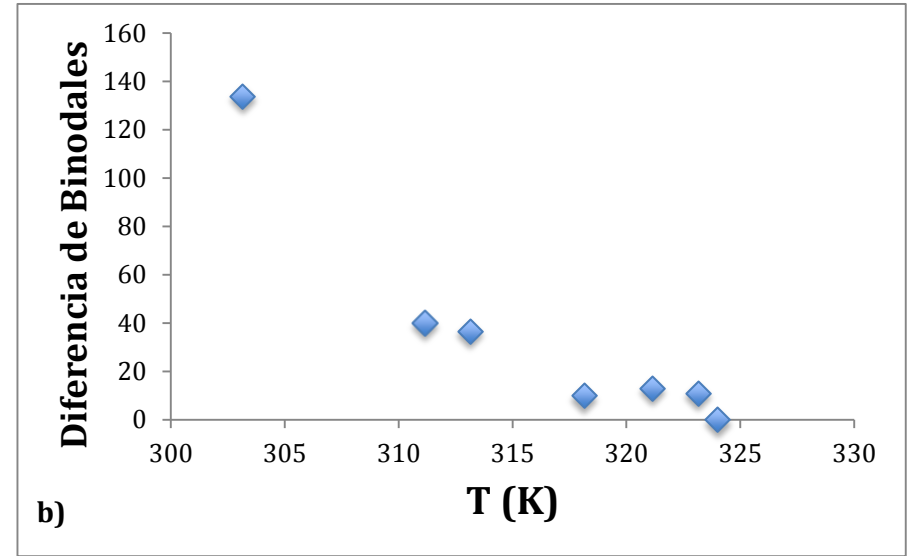
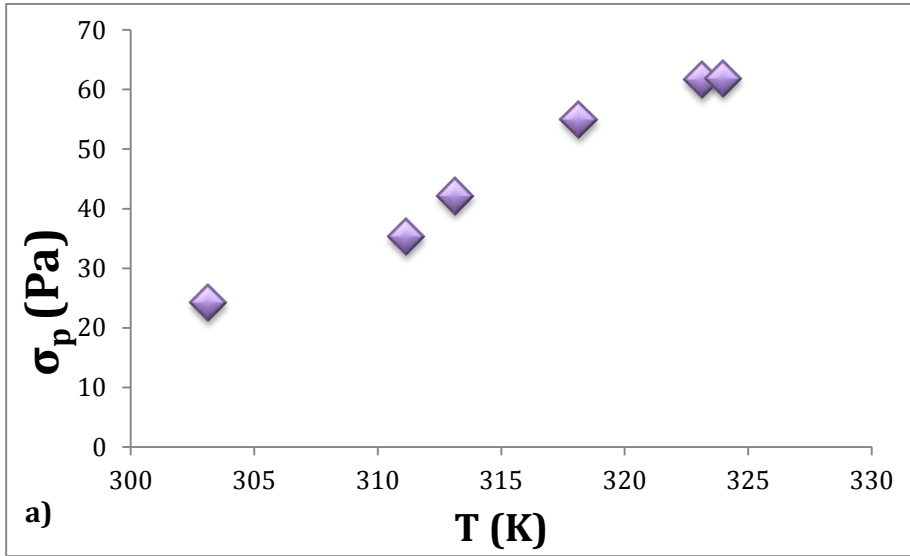
baja, mientras que la rapidez de destrucción de dichas cadenas es veinte veces más grande que la rapidez de destrucción de estructuras entrecruzadas.

Una vez que se obtuvieron los parámetros del modelo CME para cada una de las temperaturas, fue posible obtener las gráficas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación. Las gráficas se muestran en 4.5. Después de ello, se aplicó el mismo procedimiento que se realizó para los datos a 40°C (descrito en 4.4 y 4.5). Se obtuvieron datos e información de interés, como el esfuerzo en la meseta, el área, los parámetros u y v , la fracción de cadenas extendidas máxima y la diferencia de binodales. Dichos datos ya fueron mostrados en la tabla 4.7, y su representación gráfica se muestra en 4.6.

Gráfica 4.5 Curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación utilizando el modelo BMP y el modelo CME



Gráfica 4.6 Variación del esfuerzo en la meseta, fracción máxima, diferencia de binodales y parámetro u en función de temperatura (modelo CME)



Utilizando los métodos de la regla de áreas iguales de Maxwell y el método $v=0$, se pudo obtener el esfuerzo en la meseta para cada una de las temperaturas, y dicho punto es directamente proporcional a la temperatura. El comportamiento obtenido para el modelo CME es idéntico al obtenido en el modelo BMP.

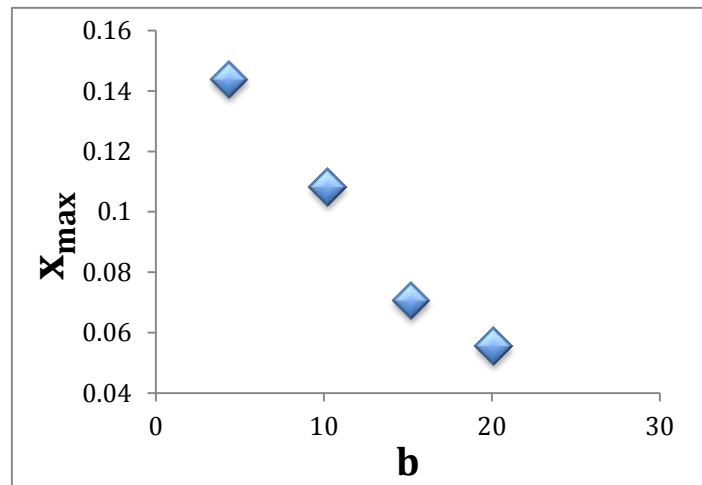
Se obtuvo la fracción máxima de cadenas extendidas para cada temperatura y fue posible ver que dicha fracción x incrementó conforme la temperatura aumenta, lo que fundamenta lo analizado y lo concluido previamente en la sección de punto crítico. También, se representó gráficamente la variación de la fracción máxima al cambiar el valor del parámetro b (gráfica 4.7) y es posible ver que la fracción de cadenas extendidas aumenta a medida que disminuye b (el hecho de que b disminuya, como se sabe, indica que la rapidez de destrucción de dichas cadenas disminuye).

En el capítulo II, se realizó una comparación de cómo es que variaba el esfuerzo en la meseta al cambiar los cocientes cinéticos del modelo CME (fijando dos de ellos y cambiando uno). De los resultados obtenidos, se había observado que fijando los valores de a y c , y cambiando b , el esfuerzo en la meseta aumentaba a medida que b disminuía. Si se mantenían constante a y b , y variando c , conforme el valor de c aumentaba, el valor de la meseta tendía a disminuir. Y fijando b y c , y cambiando los valores de a , σ_p disminuye a medida que el valor de a decrece. Si bien las condiciones bajo las cuales se obtuvieron dichas conclusiones (modelos 11, 12 y 13, capítulo II), se obtuvieron un comportamiento similar para uno de esos parámetros. Para los datos a diferentes temperaturas del tensoactivo CTAT con 5%, se observa que el esfuerzo en la meseta aumenta a medida que b tiende a disminuir. Si se analizan los resultados de la tabla 4.6, para cada una de las temperaturas, el cociente de destrucción de cadenas b es mucho mayor comparado con los cocientes a y c para el sistema de 5% CTAT (la tendencia observada para los parámetros a y c en el capítulo II es diferente a la obtenida en esta sección) y como se había concluido anteriormente, la reacción dominante en el sistema es la que involucra a los coeficientes κ_2 y κ_4 , y se cumple la condición

de que b tiende también a disminuir conforme se acerca al punto crítico del sistema (en este caso, $b=0$ en la temperatura crítica de 50.87°C).

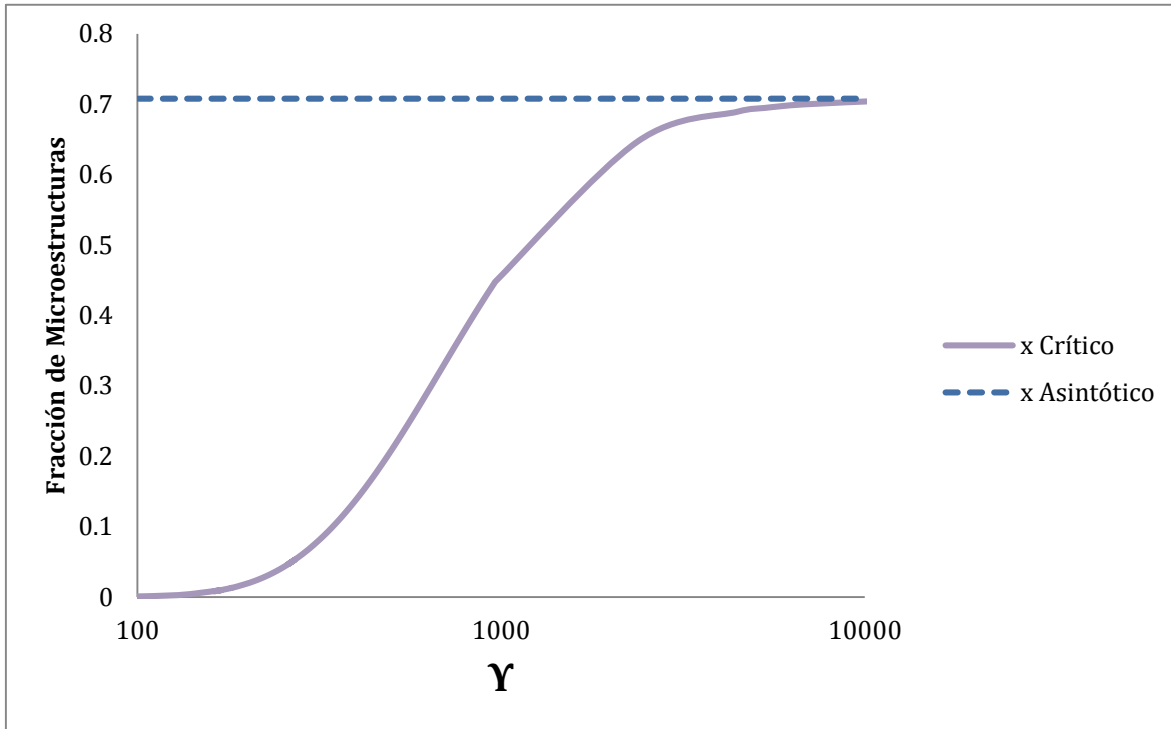
Si bien es posible observar que $\kappa_2 > \kappa_4$ antes del punto crítico, la rapidez de destrucción de cadenas entrecruzadas va siendo cada vez mayor comparada con la de destrucción de cadenas extendidas, hasta que κ_2 tiende a cero o se cumpla que la rapidez de destrucción de cadenas entrecruzadas es mucho mayor que κ_2 .

Gráfica 4.7 Variación de la fracción máxima de x en función del cociente b



Se obtuvo la curva de las fracciones de cadenas extendidas en función de la rapidez de deformación para la temperatura crítica. En ella, se puede apreciar que a diferencia del comportamiento observado en la gráfica 4.2, en donde la fracción x aumenta, llega a un máximo, y disminuye conforme la rapidez de deformación aumenta, la fracción x incrementa (sin alcanzar un máximo) hasta llegar a un valor asintótico de aproximadamente 0.71. Dicha curva puede verse en la gráfica 4.8. Debajo de la curva se pueden apreciar predicciones del modelo de cinética de microestados, en el que se observa como dicha asíntota.

Gráfica 4.8 Fracciones de cadenas extendidas en función de la rapidez de deformación (Punto Crítico, 50.86°C)

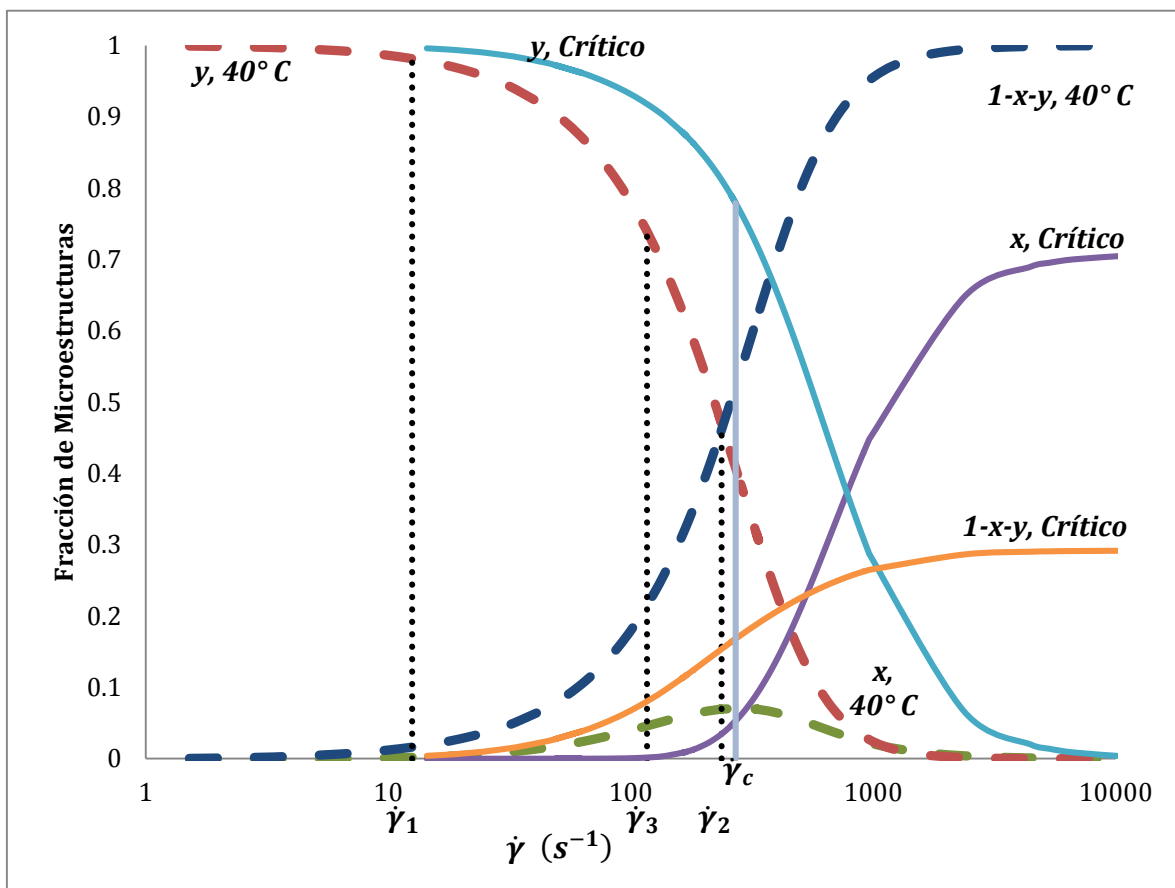


x	$\dot{\gamma} (s^{-1})$
0.69	4489.95328
0.695	5295.612513
0.7	6755.629071
0.705	10938.67718
0.70505	11027.82503
0.706	13280.90538
0.707	18290.44704
0.7081	142106.1464
0.70811	209258.0612
0.708115	324513.3532

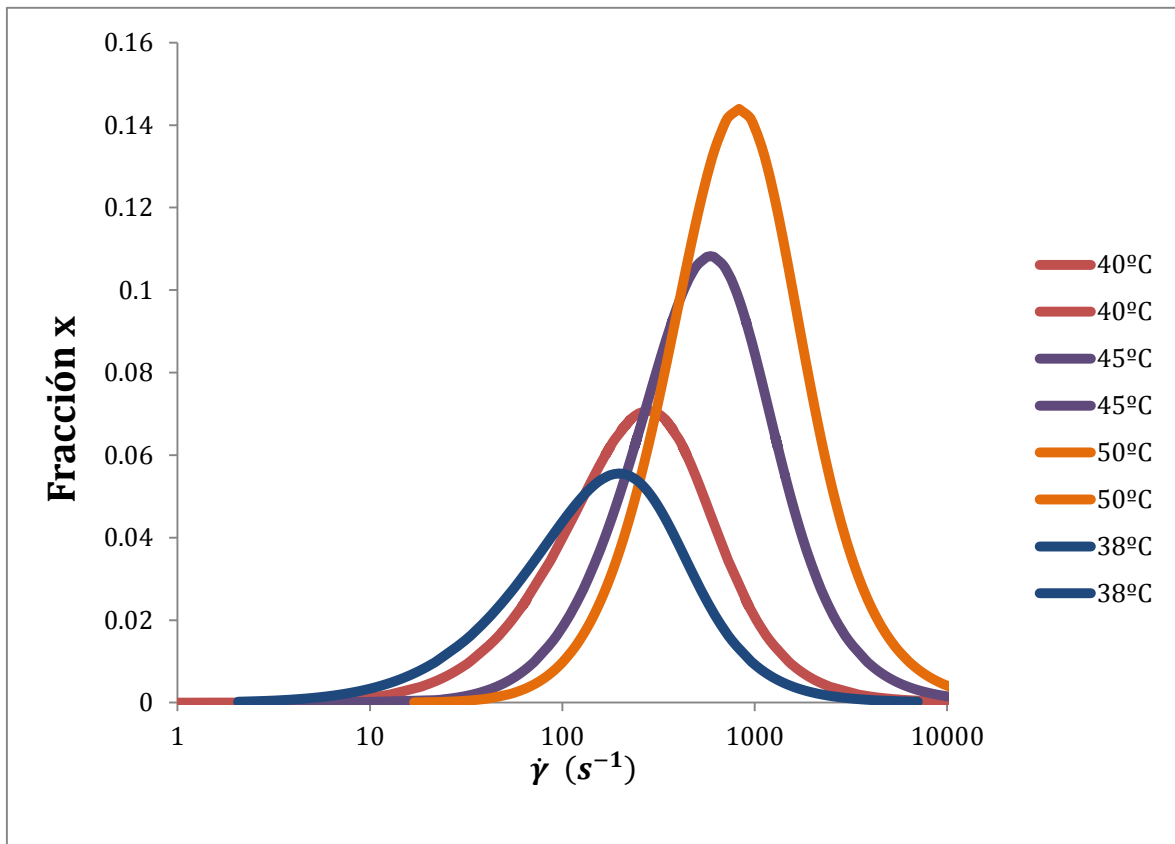
En la gráfica 4.9 (a), se comparan los valores de las fracciones de microestados en función de la rapidez de deformación para una temperatura de 40° C y la temperatura crítica. Se observa que las curvas para la fracción de cadenas entrecruzadas y la fracción de micelas libres presenta el mismo comportamiento para ambas temperaturas. La diferencia es que a medida que la temperatura aumenta, las gráficas de dichas fracciones se van desplazando a mayores valores

de rapidez de deformación, y la fracción de micelas libres es menor para la temperatura crítica comparada con la de 40° C. En esta curva se aprecia lo anteriormente mencionado con respecto a la fracción de cadenas extendidas para el punto crítico. Las líneas punteadas indican los valores de las fracciones de microestados y sus respectivos valores de rapidez de deformación en la meseta (notación 1 y 2 corresponden a los binodales y 3, al de la zona inestable) para la temperatura de 40° C. La línea continua se refiere a los valores críticos de las fracciones y su respectivo valor de rapidez de deformación.

Gráfica 4.9 (a) Fracciones de microestados en función de la rapidez de deformación para 40°C y temperatura crítica, (b) Fracción de microestados en función de la rapidez de deformación para diferentes sistema 5% CTAT



En la gráfica 4.9 (b), se grafican los valores de la fracción de cadenas extendidas para diferentes temperaturas, y claramente se ve cómo a medida que aumenta la temperatura, los valores de la fracción x aumenta (y por lo tanto, la fracción de cadenas extendidas máxima). Esta gráfica se complementa con la información obtenida de las gráficas 4.6 (c) y 4.7.



4.8 Relación entre el parámetro u y el cociente cinético de rapidez de destrucción b para el modelo de Cinética de Microestados

Al igual que en el modelo BMP, para las predicciones del modelo de CME se cumple la condición de que conforme el sistema tiende al punto crítico, la diferencia de binodales (que tiene una relación directa con el parámetro u en el esfuerzo en la meseta) va disminuyendo hasta llegar a un valor de cero (gráficas 4.6b y 4.6d). Este comportamiento observado para la diferencia de binodales y el parámetro u es muy similar a la observada con el parámetro b , por lo que se

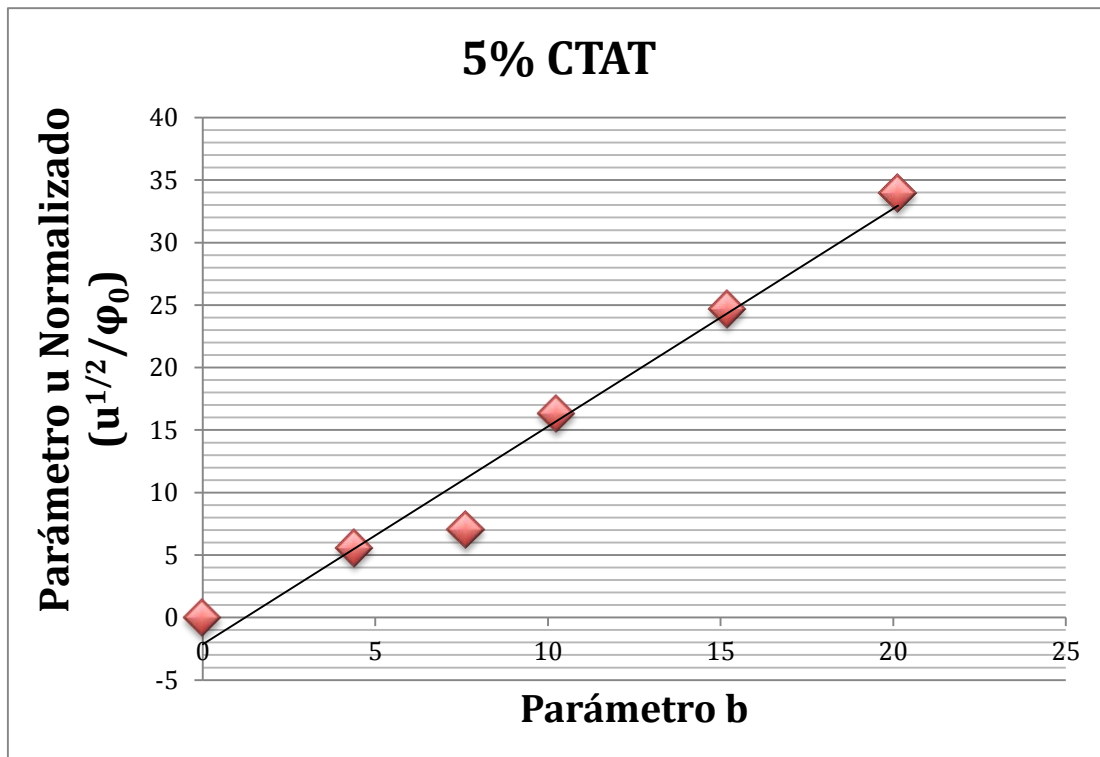
puede llegar a encontrar una relación entre la destrucción de las cadenas y el parámetro u . De esta manera, se decide representar ambas tendencias en la gráfica 4.8. Se obtiene una relación lineal entre el parámetro u normalizado y el cociente cinético de destrucciones b , con algunas ligeras desviaciones con los puntos obtenidos, y con un valor de $R^2 = 0.97243$.

Es posible obtener una función que describa este comportamiento a través de una regresión lineal, la cual es:

$$\frac{\sqrt{u}}{\varphi_0} = mb \quad (4.21)$$

Donde m es la pendiente de la relación entre el parámetro u y el cociente cinético de destrucciones b .

Gráfica 4.10 Relación entre el parámetro u y el cociente cinético b (modelo CME)



De acuerdo a estos resultados, es posible interpretar que la disminución del cociente entre la rapidez de destrucción de cadenas extendidas y entrecruzadas (o un incremento en la rapidez de destrucción de cadenas entrecruzadas o una disminución en la rapidez de destrucción de cadenas extendidas), cuyas reacciones son las dominantes comparadas con las demás, lleva al sistema a su punto crítico, ya que el parámetro u se relaciona directamente con la diferencia de binodales y el área bajo la curva de las isothermas de las curvas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación (recordando que en el punto crítico $u = v = 0$) y la relación entre ambos fenómenos es lineal.

Es importante recordar que la línea de coexistencia (es aquella que pasa por los binodales de las isothermas) también depende del parámetro u , por lo que dicha línea también dependerán de la magnitud del valor del cociente cinético b .

- *Línea de coexistencia*

$$\phi = \pm\sqrt{|u|} = \varphi_0(mb) \quad (4.22)$$

Donde ϕ es la fluidez modificada que se observó en la sección 1.4. De la misma manera, se mostró anteriormente que el potencial mecánico (ecuación 4.13) depende del parámetro u , por lo que dicho potencial en el esfuerzo en la meseta será también función de b :

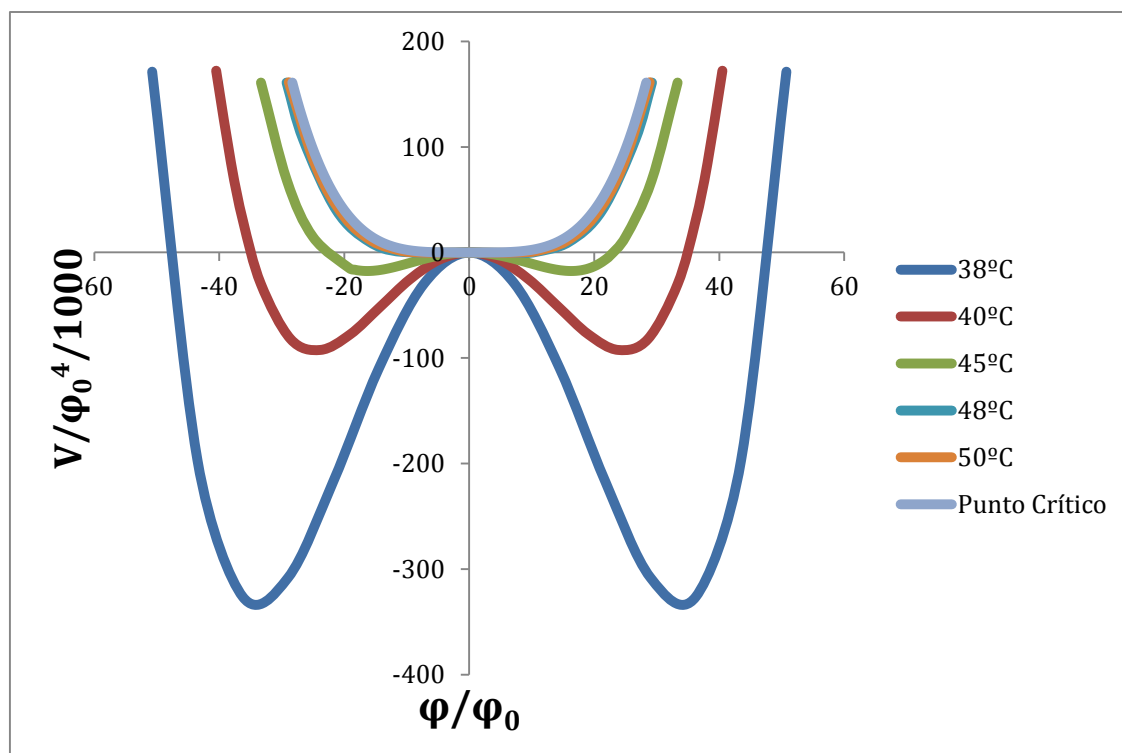
$$V_2 = V_1 = \frac{\phi_1^4}{4} - [\varphi_0(mb)]^2 \frac{\phi_1^2}{2} \quad (4.23)$$

Como la fluidez modificada en los binodales es $\sqrt{|u|}$, la ecuación 4.22 puede sustituirse en 4.15, y se puede obtener una ecuación que esté sólo en función del parámetro u , y por lo tanto del cociente b . La distancia entre los mínimos del potencial, teniendo como referencia el eje de la fluidez modificada y considerando que el origen es cero, es

$$\Delta\phi = 2\sqrt{|u|} = 2\phi_0(mb) \quad (4.24)$$

Es importante indicar que las ecuaciones anteriores únicamente se cumplen para los valores de u en el esfuerzo en la meseta. El potencial se obtuvo con las ecuaciones 4.13 o 4.15 y con los parámetros del modelo obtenidos. El potencial mecánico en la meseta muestra dos mínimos de igual valor y dichos valores corresponden a los binodales del sistema. El tercer valor del potencial corresponde al valor de fluidez dentro de la zona de flujo bandeado, y la fluidez modificada tiende a tener valor de cero. A medida que el sistema tiende a estar cerca del punto crítico, se observó que el parámetro u decrece, el potencial mecánico tiende a disminuir, por lo que el valor de los mínimos va decreciendo. La distancia entre los mínimos $\Delta\phi$ va disminuyendo (al igual que con la diferencia de binodales), hasta llegar a un valor de cero en el punto crítico. El comportamiento anteriormente descrito se observa en la gráfica 4.11, en la que se adimensionalizaron los valores de potencial mecánico y de fluidez modificada, y dividiéndolo entre un factor de 1000 para que todas las curvas se pudieran ajustar a la escala.

Gráfica 4.11 Variación del potencial mecánico normalizado para varias temperaturas (modelo CME)



4.9 Observaciones y comparaciones entre el modelo CME y el BMP

Hasta ahora, se han trabajado los modelos de Cinética de Microestados y el BMP, bajo condiciones de flujo cortante simple y estado estacionario. Para ambos modelos se pudo obtener las curvas de esfuerzo cortante en función de rapidez de deformación, el potencial mecánico y se ha logrado predecir el esfuerzo en la meseta usando los métodos de regla de áreas iguales de Maxwell y los parámetros u y v . La diferencia consiste en el manejo de las ecuaciones y la forma en que se plantean los algoritmos para encontrar la solución al problema establecido. Un ejemplo claro de ello es que el modelo BMP, bajo las condiciones anteriormente establecidas, se reduce a una ecuación cúbica para la fluidez que está en función de la rapidez de deformación y del esfuerzo cortante. Basta con encontrar las soluciones de la raíz (conociendo los parámetros del modelo) para obtener las variables que se requieren (rapidez de deformación, esfuerzo cortante, diferencia de esfuerzos normales). La forma en que se obtiene el esfuerzo en la meseta y el potencial mecánico es relativamente sencillo (sólo un cambio de variable a la ecuación cúbica y realizando un cálculo numérico rápido). En cambio, para el modelo de CME, las ecuaciones se reducen a un sistema de ecuaciones desacoplado, cuya solución depende de nuevas variables (fracciones de microestados). El método de solución para encontrar la fluidez, la rapidez de deformación y el esfuerzo cortante es diferente y no es tan directo comparado con el BMP. Se complica un poco más al momento de calcular el esfuerzo en la meseta, ya que para ello se necesita primero utilizar el método de regla de áreas iguales de Maxwell, para saber un estimado de cuáles son los valores de la fluidez en la meseta, después se necesita generar una ecuación cúbica cuyas raíces serán los valores de fluidez antes calculados y con los coeficientes de la ecuación cúbica es posible ahora obtener los parámetros de estabilidad y el potencial mecánico. Además, el modelo BMP permite obtener puntos de bifurcación dentro del sistema y con él es posible generar la línea espinodal. La estructura de las ecuaciones definirá la complejidad del método a utilizar para obtener la

información que se desee y una ventaja del modelo BMP con respecto al CME es esa (en opinión del autor de este trabajo).

En cambio, la ventaja del modelo de cinética de microestados, es que sus parámetros son fácilmente de interpretar; ya que son relaciones de fenómenos físicoquímicos que están ocurriendo en el sistema, como por ejemplo, la formación y destrucción de cadenas y microestados presentes en el sistema. Gracias a este modelo, se pudo encontrar una relación entre el parámetro u (o la diferencia de binodales) y el cociente cinético de destrucción de estructuras b , que a través de un análisis se determinó que las reacciones que dominan el sistema son las que describe el parámetro b . También, gracias a la interpretación de los parámetros obtenidos del modelo CME fue posible explicar diferentes fenómenos que se observaron en el sistema. Los parámetros del modelo BMP también proporcionan información física, pero la manera de interpretarlos físicamente no es tan sencilla comparado con el modelo CME.

En base a la experiencia adquirida al hacer este trabajo, se recomienda trabajar con los dos modelos de manera simultánea, para tener un análisis más completo del sistema, y los resultados obtenidos de ambos modelos pueden ser comparados para ver si existe alguna diferencia significativa y detectar errores en el cálculo. Además, como se analizó, se podría facilitar con un modelo el análisis de estabilidad y con el otro se puede interpretar físicamente, a través de reacciones de formación/destrucción de estructuras y complementar información.

Lo hecho en este trabajo fue utilizando únicamente los datos de un tensoactivo. Para ampliar más el análisis, se recomienda trabajar en un futuro con información de diferentes sustancias, y no únicamente con tensoactivos, para poder interpretar un sistema a través de diferentes variables y parámetros, tal y como se realizó en este trabajo. Además, los datos se tomaron como base para parametrizar las curvas de las predicciones de un modelo, pero puede realizarse con mediciones experimentales directas que surjan del laboratorio. Se pueden parametrizar dichos

datos utilizando el modelo de Cinética de Microestados y con sus predicciones pueden obtenerse los valores de los parámetros del modelo BMP.

4.10 Analogía entre el modelo de cinética de microestados y modelo BMP modificado ^{1,3,4}

Anteriormente se había demostrado el desarrollo del modelo de microestados teniendo como base el modelo de Rincón ⁴⁷. y las cinéticas de destrucción y formación de micelas entrecruzadas, elongadas y libres. Aquí se muestra un segundo desarrollo que parte del modelo tensorial y más general. No es objetivo de la tesis discutir las funciones y el modelo, por lo que sólo se trabajará con las ecuaciones simplificadas ^{3,4}. El sistema de ecuaciones para flujo cortante del modelo se resume en lo siguiente:

- Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial v_x}{\partial X} = 0 \quad (4.25)$$

- Ecuación de conservación de momentum

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial \tau_{XY}}{\partial Y} \quad (4.26)$$

- Ecuaciones cinéticas, para la fluidez y ecuación constitutiva

$$\frac{dx}{dt} = \kappa_1(1 - x - y) - \kappa_3 x^p + (\kappa_4 y - \kappa_2 x) \tau_{XY} \dot{\gamma} \quad (4.27)$$

$$\frac{dy}{dt} = \kappa_3 x^p - (\kappa_4 + \kappa_5) \tau_{XY} \dot{\gamma} \quad (4.28)$$

$$\varphi = \varphi_\infty(1 - x - y) + \varphi_p x + \varphi_0 y \quad (4.29)$$

$$\tau_{nXY} + \frac{1}{G_n \varphi} \left(\frac{\partial \tau_{nXY}}{\partial t} - \tau_{nYY} \dot{\gamma} \right) = \frac{1}{\varphi} \dot{\gamma} \quad (4.30)$$

$$\tau_{nXX} + \frac{1}{G_n \varphi} \left(\frac{\partial \tau_{nXX}}{\partial t} - 2 \tau_{nXY} \dot{\gamma} \right) = \frac{1}{\varphi} (isot) \quad (4.31)$$

$$\tau_{nYY} + \frac{1}{G_n \varphi} \frac{\partial \tau_{nYY}}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} (isot) \quad (4.32)$$

$$\tau_{nZZ} + \frac{1}{G_n \varphi} \frac{\partial \tau_{nZZ}}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} (isot) \quad (4.33)$$

$$\tau_{XY} = \tau_{nXY} + \tau_{oXY} + (\eta_M + \eta_S) \dot{\gamma} \quad (4.34)$$

$$\tau_{XX} = \tau_{nXX} + \tau_{oXY}, \quad \tau_{YY} = \tau_{nYY} + \tau_{YY}, \quad \tau_{ZZ} = \tau_{nZZ} + \tau_{oZZ} \quad (4.35 a, b, c)$$

donde $isot = \frac{1}{\lambda_n} - G_n \varphi + \frac{\bar{\kappa}_3}{m} \frac{G_0/G_n}{1+\lambda_0(\bar{\kappa}_3+k_2)}$ y con las condiciones de frontera:

$$v_x(t, 0) = 0, \quad v_x(t, L) = v_L(t) \quad (4.36 a y v)$$

Como puede observarse, se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales no lineal y acoplado. En estado estacionario estas ecuaciones se reducen a:

$$0 = \frac{\partial \tau_{XY}}{\partial Y} \quad (4.37)$$

$$0 = \kappa_1(1 - x - y) - \kappa_3 x^p + (\kappa_4 y - \kappa_2 x) \tau_{XY} \dot{\gamma} \quad (4.38)$$

$$0 = \kappa_3 x^p - (\kappa_4 + \kappa_5) \tau_{XY} \dot{\gamma} y \quad (4.39)$$

$$\varphi = \varphi_\infty(1 - x - y) + \varphi_p x + \varphi_0 y \quad (4.40)$$

$$\tau_{nXY} - \frac{1}{G_n \varphi} (\tau_{nYY} \dot{\gamma}) = \frac{1}{\varphi} \dot{\gamma} \quad (4.41)$$

$$\tau_{nXX} - \frac{1}{G_n \varphi} (2\tau_{nXY} \dot{\gamma}) = \frac{1}{\varphi} (isot) \quad (4.42)$$

$$\tau_{nYY} = \frac{1}{\varphi} (isot) \quad \tau_{nZZ} = \frac{1}{\varphi} (isot) \quad (4.43 a y b)$$

Además, si se considera que el término $isot$ es despreciable (del orden de 10^{-5} aproximadamente), el estado estacionario resultante es:

$$\tau_{nXY} = \frac{1}{\varphi} \dot{\gamma} \quad (4.44)$$

$$\tau_{nXX} = \frac{2\tau_{nXY} \dot{\gamma}}{G_n \varphi} = \frac{2}{G_n} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\varphi} \right)^2 \quad (4.45)$$

$$\tau_{nYY} = 0 \quad \tau_{nZZ} = 0 \quad (4.46 a y b)$$

Se considerará que la contribución dominante del esfuerzo cortante es por parte de las cadenas entrecruzadas:

$$\tau_{XY} = \tau_{nXY} = \frac{1}{\varphi} \dot{\gamma} \quad (4.47)$$

- *Caso particular*

Debido a la complejidad que conlleva trabajar con un término como x^p , se tomará el caso cuando $p=1$. De esta manera:

$$0 = \kappa_1(1 - x - y) - \kappa_3x + (\kappa_4y - \kappa_2x)\tau_{XY}\dot{\gamma} \quad (4.48)$$

$$0 = \kappa_3x - (\kappa_4 + \kappa_5)\tau_{XY}\dot{\gamma}y \quad (4.49)$$

Reordenando las ecuaciones se obtiene:

$$0 = 1 - \left(1 + \frac{\kappa_3}{\kappa_1} + \frac{\kappa_2}{\kappa_1}\tau_{XY}\dot{\gamma}\right)x - \left(1 - \frac{\kappa_4}{\kappa_1}\tau_{XY}\dot{\gamma}\right)y \quad (4.50)$$

$$x = \frac{(\kappa_4 + \kappa_5)\tau_{XY}\dot{\gamma}y}{\kappa_3} \quad (4.51)$$

Sustituyendo la ecuación de x en 4.50, se despeja y :

$$y = \frac{1}{1 + \left[\left(1 + \frac{\kappa_3}{\kappa_1}\right)\frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3} - \frac{\kappa_4}{\kappa_1}\right]\tau_{XY}\dot{\gamma} + \frac{\kappa_2}{\kappa_1}\frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3}(\tau_{XY}\dot{\gamma})^2} \quad (4.52)$$

Ahora sustituyendo y en la ecuación 4.51, se obtiene x :

$$x = \frac{(\kappa_4 + \kappa_5)\tau_{XY}\dot{\gamma}y}{\kappa_3} = \frac{\frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3}\tau_{XY}\dot{\gamma}}{1 + \left[\left(1 + \frac{\kappa_3}{\kappa_1}\right)\frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3} - \frac{\kappa_4}{\kappa_1}\right]\tau_{XY}\dot{\gamma} + \frac{\kappa_2}{\kappa_1}\frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3}(\tau_{XY}\dot{\gamma})^2} \quad (4.53)$$

La ecuación para la fluidez se modifica de tal forma que queda de la siguiente manera:

$$\varphi = \varphi_{\infty}(1 - \alpha_p x - \alpha_0 y) \quad (4.54)$$

Donde:

$$\alpha_p = 1 - \frac{\varphi_p}{\varphi_{\infty}} \quad \alpha_0 = 1 - \frac{\varphi_0}{\varphi_{\infty}} \quad (4.55 \text{ a y b})$$

Sustituyendo x y y en 4.54, se tiene:

$$\frac{\varphi}{\varphi_{\infty}} = 1 - \frac{\alpha_0 + \alpha_p \frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3} \tau_{XY} \dot{\gamma}}{1 + \left[\left(1 + \frac{\kappa_3}{\kappa_1}\right) \frac{(\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_3} - \frac{\kappa_4}{\kappa_1} \right] \tau_{XY} \dot{\gamma} + \frac{\kappa_2 (\kappa_4 + \kappa_5)}{\kappa_1 \kappa_3} (\tau_{XY} \dot{\gamma})^2} \quad (4.56)$$

Reordenando la ecuación y desarrollando, se tiene:

$$\frac{\varphi_{\infty}}{\varphi} = 1 - \frac{\alpha_0 \left[\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} + \frac{\alpha_p \kappa_1}{\alpha_0 \kappa_2} \tau_{XY} \dot{\gamma} \right]}{\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} + \left[\left(1 + \frac{\kappa_3}{\kappa_1}\right) \frac{\kappa_1}{\kappa_2} - \frac{\kappa_4}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} \right] \tau_{XY} \dot{\gamma} + (\tau_{XY} \dot{\gamma})^2} \quad (4.57)$$

Para simplificar, se definen los siguientes parámetros:

$$A = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} \quad B = \left(1 + \frac{\kappa_3}{\kappa_1}\right) \frac{\kappa_1}{\kappa_2} - \frac{\kappa_4}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)}$$

$$= \frac{\kappa_1}{\kappa_2} + \frac{\kappa_5}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} \quad (4.58 \text{ a y b})$$

$$C = \frac{\alpha_p \kappa_1}{\alpha_0 \kappa_2} \quad (4.59)$$

De esta manera:

$$\frac{\varphi_{\infty}}{\varphi} = 1 - \frac{\alpha_0(A + C\tau_{XY}\dot{\gamma})}{A + B\tau_{XY}\dot{\gamma} + (\tau_{XY}\dot{\gamma})^2} \quad (4.60) \quad \varphi$$

$$= \frac{\varphi_{\infty}}{1 - \frac{\alpha_0(A + C\tau_{XY}\dot{\gamma})}{A + B\tau_{XY}\dot{\gamma} + (\tau_{XY}\dot{\gamma})^2}} \quad (4.61)$$

Se sustituye la ecuación anterior en la ecuación para el esfuerzo cortante 4.44:

$$\tau_{XY} = \frac{1}{\varphi} \dot{\gamma} = \frac{1}{\varphi_{\infty}} \left[\frac{1}{1 - \frac{\alpha_0(A + C\tau_{XY}\dot{\gamma})}{A + B\tau_{XY}\dot{\gamma} + (\tau_{XY}\dot{\gamma})^2}} \right] \dot{\gamma} \quad (4.62)$$

Desarrollando la ecuación:

$$\varphi_{\infty} \tau_{XY} = \left[\frac{A + B\tau_{XY}\dot{\gamma} + (\tau_{XY}\dot{\gamma})^2}{(1 - \alpha_0)A + (B - \alpha_0 C)\tau_{XY}\dot{\gamma} + (\tau_{XY}\dot{\gamma})^2} \right] \dot{\gamma} \quad (4.63)$$

Reordenando, se obtiene una ecuación de tercer grado para la rapidez de deformación y para el esfuerzo cortante:

$$\begin{aligned} \tau_{XY}^2 \dot{\gamma}^3 - (\varphi_{\infty} \tau_{XY}^3 - B\tau_{XY}) \dot{\gamma}^2 - [(B - \alpha_0 C)\varphi_{\infty} \tau_{XY}^2 - A] \dot{\gamma} - (1 - \alpha_0)A\varphi_{\infty} \tau_{XY} \\ = 0 \quad (4.64) \end{aligned}$$

Si se considera que la rapidez de deformación es igual a:

$$\dot{\gamma} = \tau_{XY} \varphi \quad (4.65)$$

Se puede obtener a partir de la ecuación 4.64, una ecuación cúbica en función de la fluidez:

$$\varphi^3 - a_1 \varphi^2 + b_1 \varphi - c_1 = 0 \quad (4.66)$$

Donde:

$$a_1 = \varphi_\infty - \frac{B}{\tau_{XY}^2} \quad b_1 = \frac{A}{\tau_{XY}^4} - \frac{(B - \alpha_0 C)\varphi_\infty}{\tau_{XY}^2} \quad c_1$$

$$= \frac{(1 - \alpha_0)A\varphi_\infty}{\tau_{XY}^4} \quad (4.67 \text{ a, b, c})$$

Cabe destacar que para esta ecuación, resulta sencillo aplicar los métodos de $v=0$ antes realizados, pero considerando que esta ecuación sólo es válida cuando $p=1$.

- *Modelo BMP modificado*

En comparación con el modelo BMP general, se realiza una pequeña modificación para poder hacer una comparación con la ecuación cúbica obtenida para el modelo de cinética de microestados. Además, se debe considerar que los esfuerzos normales son independientes y no tienen contribución para este modelo. De esta manera, para un flujo cortante en estado estacionario, se tiene la siguiente ecuación:

$$1 - \phi + k\lambda(1 + \vartheta\sigma\dot{\gamma})(\phi_\infty - \phi)\sigma\dot{\gamma} = 0 \quad (4.68)$$

$$\sigma = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi_0\phi} \quad (4.69)$$

La única diferencia con respecto al modelo BMP general, es que se añade un término de esfuerzo cortante al producto entre la rapidez de deformación y el parámetro de bandeó. Despejando la fluidez adimensional en la ecuación 4.69 y sustituyendo en 4.68, se desarrolla la ecuación y se obtiene:

$$k\lambda\vartheta\sigma^2\dot{\gamma}^3 + (k\lambda\sigma - \varphi_\infty k\lambda\vartheta\sigma^3)\dot{\gamma}^2 - (\varphi_\infty k\lambda\sigma^2 - 1)\dot{\gamma} - \varphi_0\sigma = 0 \quad (4.70)$$

De la misma manera, se puede obtener una ecuación cúbica para la fluidez adimensional en función de la rapidez de deformación y el esfuerzo cortante, obteniendo lo siguiente:

$$\phi^3 - a_2\phi^2 + b_2\phi - c_2 = 0 \quad (4.71)$$

Donde:

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{1}{\sigma\varphi_0\vartheta}(\vartheta\sigma\varphi_0\phi_\infty - 1) & b_2 &= \frac{1}{k\lambda\vartheta\sigma^3\varphi_0^2} - \frac{\phi_\infty}{\vartheta\sigma\varphi_0} & c_2 \\ &= \frac{1}{k\lambda\vartheta\sigma^3\varphi_0^2} & & & & (4.72 \text{ a, b, c}) \end{aligned}$$

Al igual que la ecuación cúbica para la fluidez obtenida en el modelo de cinética de microestados, se puede realizar el análisis de estabilidad para estudiar la zona de estados estacionarios múltiples y encontrar el esfuerzo en la meseta para esta ecuación.

- *Analogía entre modelos*

Como se puede apreciar, se obtuvieron ecuaciones cúbicas para la rapidez de deformación tanto para el modelo de microestados como para el modelo BMP modificado. La estructura es similar entre ambas, lo único que varía son los coeficientes de los términos de $\dot{\gamma}^3, \dot{\gamma}^2, \dot{\gamma}^1 y \dot{\gamma}^0$. Se desea conocer bajo que condiciones ambos modelos son totalmente idénticos, por lo que se empieza comparando los coeficientes:

$$\begin{aligned} \tau_{XY}^2\dot{\gamma}^3 - (\varphi_\infty\tau_{XY}^3 - B\tau_{XY})\dot{\gamma}^2 - [(B - \alpha_0 C)\varphi_\infty\tau_{XY}^2 - A]\dot{\gamma} - (1 - \alpha_0)A\varphi_\infty\tau_{XY} \\ = 0 \quad (4.73) \end{aligned}$$

$$k\lambda\vartheta\sigma^2\dot{\gamma}^3 + (k\lambda\sigma - \varphi_\infty k\lambda\vartheta\sigma^3)\dot{\gamma}^2 - (\varphi_\infty k\lambda\sigma^2 - 1)\dot{\gamma} - \varphi_0\sigma = 0 \quad (4.74)$$

Se empieza por el primer término.

1er Término

$$\text{CME: } \tau_{XY}^2\dot{\gamma}^3 \quad \text{BMP Mod.: } k\lambda\vartheta\sigma^2\dot{\gamma}^3$$

La única forma en que ambos coeficientes puedan ser iguales para ambas ecuaciones es bajo la siguiente condición:

$$k\lambda\vartheta \rightarrow 1$$

2do Término

$$CME: B\tau_{XY} - \varphi_{\infty}\tau_{XY}^3 \quad BMP Mod.: k\lambda\sigma - \varphi_{\infty}k\lambda\vartheta\sigma^3$$

Igualando ambos términos, se llega a la siguiente condición:

$$B = k\lambda \quad (4.75)$$

Por conveniencia, conviene primero analizar el cuarto término:

4to Término

$$CME: (1 - \alpha_0)A\varphi_{\infty}\tau_{XY} \quad BMP Mod.: \varphi_0\sigma$$

Al igual que los términos anteriores, se iguala y se obtiene que debe cumplirse:

$$A = 1 \quad (4.76)$$

3er Término

$$CME: (B - \alpha_0 C)\varphi_{\infty}\tau_{XY}^2 - A \quad BMP Mod.: \varphi_{\infty}k\lambda\sigma^2 - 1$$

Sustituyendo las condiciones obtenidas para B y A en el término de la ecuación cúbica de microestados e igualando, se llega a lo siguiente:

$$k\lambda\varphi_{\infty}\sigma^2 - 1 = (k\lambda - \alpha_0 C)\varphi_{\infty}\tau_{XY}^2 - 1 \quad (4.77)$$

Para que ambos lados de la ecuación sean iguales, debe cumplirse que:

$$\alpha_0 C = 0 \quad (4.78)$$

En resumen, las condiciones que deben satisfacerse para que las ecuaciones del modelo de cinética de microestados (con $p=1$) y el modelo BMP modificado en flujo cortante simple y en estado estacionario sean totalmente idénticas son:

$$k\lambda\vartheta \rightarrow 1 \quad (4.79)$$

$$B = k\lambda = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} + \frac{\kappa_5}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} \quad (4.80)$$

$$A = 1 = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{\kappa_3}{(\kappa_4 + \kappa_5)} \quad (4.81)$$

$$\alpha_0 C = 0 = \alpha_p \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad (4.82)$$

Una de las grandes limitantes, como se mencionó desde un principio, es que el orden de reacción p que tuvo que establecerse con un valor de uno. De igual manera, es un poco complicado obtener que el producto $k\lambda\vartheta$ llegué a ser uno. Si se observan los datos de tensoactivo de CTAT para cada una de las temperaturas, el valor de $k\lambda$ tiende a tener un valor del orden de magnitud de 10^{-6} , en cambio, el parámetro de flujo bandeado ϑ es de un orden de 10^{-2} , por lo que el producto $k\lambda\vartheta$ está lejos de ser igual a la unidad.

Si bien en las secciones anteriores se pudo observar que se puede utilizar el modelo BMP y el modelo CME y se obtuvieron los mismos resultados, es importante mencionar que los parámetros del modelo CME fueron calculados a partir de predicciones del modelo BMP, por lo que también debe tenerse en cuenta el detalle de que pudieran haber pequeñas diferencias entre ambos modelos, y dichas diferencias se deberán al valor de los parámetros que describen al modelo.

Es importante también destacar que se pudo obtener para el modelo CME, bajo condiciones de esfuerzo cortante y estado estacionario, entre otras restricciones (condición $p=1$), una ecuación cúbica de estructura similar a las obtenidas para el modelo BMP y BMP generalizado. La ecuación obtenida se muestra en 4.71 y 4.72a-4.72d. De esta forma, se pudiera hacer un análisis de estabilidad mucho más sencillo al que se hizo en las secciones 4.2-4.6, ya que fue más fácil trabajar

(de acuerdo a la experiencia del autor) con ecuaciones cúbicas. Con la ecuación 4.71, se puede realizar un tratamiento similar al que se menciona en el capítulo I, en donde se pueden obtener de manera analítica ecuaciones algebraicas sencillas que permiten calcular los parámetros u y v , el esfuerzo en la meseta, así como el potencial mecánico y los puntos de bifurcación. Pero es importante considerar que esta ecuación cúbica considera un valor de $p=1$.

Conclusiones

Se trabajó con el modelo BMP generalizado, y que en comparación con el modelo BMP, las ecuaciones resultantes (para soluciones micelares de CTAT y bajo condiciones de flujo cortante simple y estado estacionario) son más complejas ya que se tiene un sistema acoplado entre las ecuaciones para los esfuerzos normales, el esfuerzo cortante y la ecuación que predice la fluidez del sistema. Se desarrollaron métodos y algoritmos que permiten resolver dicho sistema de ecuaciones, y su solución permitió analíticamente calcular los valores de los parámetros u y v , que proporcionan información para realizar un análisis de estabilidad del sistema (como esfuerzo en la meseta, puntos de bifurcación, potencial mecánico, entre otras).

La magnitud de los valores del segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales utilizados en el cálculo numérico, que se consideraron diferente de cero (pero cercanos a un valor de cero) para flujo de soluciones micelares tipo gusano, bajo las condiciones anteriormente mencionadas, no influyen en la predicción correcta del esfuerzo en la meseta, ni en la predicción del punto crítico, así como del potencial mecánico y termodinámico, es decir, su contribución no es sustancial, por lo que se sustenta lo reportado en la literatura, que el segundo coeficiente de diferencia de esfuerzos normales para soluciones micelares es despreciable.

Se presentó el modelo de Cinética de Microestados (CME) y sus ecuaciones resultantes bajo condiciones de flujo cortante simple y estado estacionario. La ventaja de dicho modelo es que sus parámetros (cocientes cinéticos de formación y destrucción de estructuras, fracciones de microestados presentes en el sistema, fluidez de cadenas extendidas) son fácilmente de interpretar físicamente en comparación con los modelos BMP y BMP generalizado, ya que son relaciones de fenómenos fisicoquímicos que están ocurriendo en el sistema. Se trabajó con datos de soluciones micelares de CTAT para diferentes concentraciones y

temperatura. Se parametrizaron curvas de esfuerzo cortante en función de la rapidez de deformación para obtener los parámetros del modelo CME, utilizando información que proporciona el modelo BMP. El modelo CME también predice satisfactoriamente el esfuerzo en la meseta y el punto crítico y esto se logra gracias a los métodos desarrollados para encontrar valores de los parámetros u y v . El problema es que el cálculo numérico es más extenso para obtener dichos valores de interés, comparado con los modelos BMP y BMP generalizado. En opinión del autor, una ventaja de estos modelos con respecto al modelo CME es la simplicidad en la estructura de las ecuaciones, que permite realizar el cálculo numérico de manera más sencilla.

En el presente escrito se trabajó únicamente con datos experimentales de un tipo de tensoactivo. Se recomienda en un futuro ampliar el análisis para poder interpretar el sistema utilizando datos de diferentes sustancias (aparte de tensoactivos). Los parámetros del modelo CME (o de los modelos BMP) pueden obtenerse también utilizando datos experimentales directos, o se puede realizar lo hecho en este trabajo, que fue partir de las predicciones de un determinado modelo y con dicha información se pueden calcular los parámetros del modelo CME (o cualquier otro). Hay una variedad de opciones para trabajar y obtener información de interés.

De acuerdo a la experiencia del autor, se recomienda trabajar con los dos modelos de manera simultánea para tener un análisis más completo del sistema. Con un modelo puede realizarse el análisis de estabilidad del sistema y con el otro se pueden interpretar físicamente los fenómenos fisicoquímicos (como reacciones de formación/destrucción de estructuras micelares) involucrados en el sistema. Incluso, se pueden realizar ambos análisis para ambos dos modelos (CME y BMP), para confirmar que en efecto los resultados obtenidos son correctos.

Fuentes de información

1. Castillo, H.A., Castillo J., García Sandoval, J.P., Matus, O., Bautista, F., Puig, J., Manero, O., *Derivation of the mechanical and thermodynamic potentials from the generalized BMP model under shear-banding flow*, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, De Gruyter, 18 pp. 2014.
2. Castillo Sánchez, H.A., *Análisis de estabilidad de reología de soluciones micelares de CTAT*, tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico, UNAM, México D.F., 2013, 142 pp.
3. Manero, O., Puig, J.E., Bautista, F., García Sandoval, J.P., *Non-linear-viscosity of complex fluids, A kinetic network model*, 30 pp.
4. García Sandoval, J.P., Bautista, F., Manero, O., *Non-homogeneous flow of micellar solutions: A kinetic-network theory approach*, submitted to the Journal of Rheology, 23 pp.
5. Zana, R., Kaler, E.W., *Giant Micelles, Properties and Applications*, CRC Press, Surfactant Science Series, Volume 140, 554 pp., E.U.
6. Bird., R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté, S.A., 2006, New York.
7. R. L. Mott, *Mecánica de Fluidos Aplicada*, 4ta Edición, 1996, 567 pp, Prentice Hall, Berkeley.
8. Bautista, F., de Santos, J.M., Puig, J.E., Manero, O., *Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The Model.*, Elsevier, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 80 (1999), 93-113
9. F. Calderas, E. E. Herrera-Valencia, A. Sánchez-Solís, O. Manero, L. Medina-Torres, A. Rentería, J.M., Puig, Bautista, F., *On the Yield Stress of Complex Materials*, Rheologica Acta, 36 pp., 2012.
10. Bautista, F., Soltero, J.F.A., Macías, E.R., Puig, J.E., Manero, O., *Irreversible Thermodynamics Approach and Modeling of Shear-Banding Flow of Wormlike Micelles*, 2002, American Chemical Society, J. Phys. And Chem., 8 pp.

11. Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, 2012, 568 pp., Canada.
12. Myers, D., *Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications*, 1991, VCH Publishers, Inc., 433 pp., New York
13. Nicolis, G., Prigogine, I., *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: from dissipative structures to order through fluctuations*, Wiley, 1977, California.
14. Gray, Peter, *Chemical Oscillations and Instabilities, Non-Linear Chemical Kinetics*, Clarendon Press ; New York : Oxford University Press, c1990, 453 pp.
15. Macosko, C.W., *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, 1994, 578 pp. Published in Canada. Printed in U.S.A.
16. Bautista, F., Muñoz, M., Castillo Tejas, J., Pérez López, J.H., Puig, J.E., Manero, O., *Critical Phenomenon Analysis of Shear-Banding Flow in Polymer-like Micellar Solutions. 1. Theoretical Approach*, American Chemical Society, J., Phys. Chem. 2009. 9 pp.
17. Bautista, F., Fernández, V.V.A, Macías, E.R, Pérez López, J.H., Escalante, J.I., Puig, J.E., Manero, O., *Experimental evidence of the critical phenomenon and shear banding flow in polymer-like micellar solutions*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 177-178 (2012), 89-96 pp.
18. Sears, F.W., Salinger, G.L., *Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística*, segunda edición, Editorial Reverté, S.A., 1980.
19. Castellan, G., *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1983, Third edition, Massachusetts, U.S.A.
20. http://www.advance-scientific.com/Properties.asp?Catalog_No=C2264&ProductDescription=Cetyltrimethylammonium%20p-Toluenesulfonate. Hora de consulta: 12 de Noviembre, 2012, 05:40 pm.
21. <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=C8147&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsi>

- gma%2Fc8147%3Flang%3Des. Hora de consulta: 14 de Noviembre, 2012, 12:38 pm.
22. http://www.coevolucion.net/index.php?option=com_content&view=article&id=106:teoria-de-las-catastrofes. Fecha de consulta: 14 de Diciembre, 2012, 14:34 pm.
23. <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/17-energia-libre-de-gibbs>. Fecha de consulta: 02 de Diciembre, 2012, 17:52 pm.
24. <http://quechua.fis.uncor.edu/termo1/clases/node61.html>. Fecha de consulta: 03 de Diciembre, 2012, 11:21 am.
25. <http://www.educa.madrid.org/web/cc.nsdelasabiduria.madrid/Ejercicios/2b/Biologia/Lipidos/micelas.htm>. Fecha de consulta: 18 de noviembre de 2012.
26. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775701005350>. Fecha de consulta: 19 de noviembre de 2012.
27. Profesor Denis Legrand, *Ecuaciones diferenciales no lineales*, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Versión del 13 de Octubre de 2005.
28. Callen, H., *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, New York, J. Wiley, 1985, second edition, 493 pp.
29. proton.ucting.udg.mx/posgrado/cursos/metodos/simpson/index.html. Fecha de consulta: 22 de enero de 2013.
30. es.scribd.com/doc/13894544/24/REGLA-DE-SIMPSON-1-3. Fecha de consulta: 22 de enero de 2013.
31. www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/vanderwaals_esp.pdf. Fecha de consulta: 08 de enero de 2013.
32. Rothstein, J.P., *Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions*, *The British Society of Rheology*, 2008, 1-46 pp.
33. García-Sandoval, J.P., Manero, O., Bautista, F., Puig, J.E., *Inhomogeneous flows and shear banding formation in micellar solutions: Predictions of the model BMP*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2012, 43-54 pp.
34. Fredrickson, A.G., *A model for the thixotropy of suspensions*, 1970, *AICHE J* 16, 436-438

35. <http://farmupibi.blogspot.mx/2015/04/elaboracion-y-caracterizacion-de-una.html>. Fecha de consulta: 22 de Mayo, 12:57 P.M.
36. Rincón E., Chávez A.E., Herrera R., Manero O., *Rheological modeling of complex fluids: A transient network model with microstates*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 131 (2005), 64-77.
37. <http://www.kegg.jp/Fig/drug/D07673.gif>. Fecha de consulta: 29 de Mayo de 2015, 13:40.
38. Helgeson, M.E., Reichert, M.D., Thomas HU, Y., Wagner, N.J., *Relating shear banding, structure, and phase behavior in wormlike micellar solutions*, *Soft Matter*, 2009, 5, 3858-3869.

