



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO MATEMÁTICO DE LA RESPUESTA
DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS A TRAVÉS DE
DEFORMACIONES CORTANTES OSCILATORIAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

MICHELLE FIGUEROA LANDETA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2021



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: Profesor: LÓPEZ SERRANO RAMOS FRANCISCO

VOCAL: Profesor: LÓPEZ AGUILAR JOSÉ ESTEBAN

SECRETARIO: Profesor: LÓPEZ RAMÍREZ SIMÓN

1er SUPLENTE: Profesor: TURCIO CUEVAS MARCOS

2° SUPLENTE: Profesor: VIVALDO LIMA EDUARDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Esteban López Aguilar

SUSTENTANTE:

Michelle Figueroa Landeta

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), UNAM, con la clave *IA105818* y el título *Reología de fluidos complejos - hacia una metodología híbrida de modelado constitutivo y simulación numérica de flujo de materiales viscoelásticos y viscoelastoplásticos con aplicaciones en extracción mejorada de petróleo y bioingeniería*. Agradezco a la DGAPA por la beca recibida.

Lista de símbolos

Nombre	Símbolo	Unidades
Tensor de esfuerzos	$\boldsymbol{\tau}$ ó \boldsymbol{T}	Pa
Tensor rapidez de deformación	$\dot{\boldsymbol{\gamma}}$	s^{-1}
Tensor deformación	$\boldsymbol{\gamma}$	---
Velocidad del fluido	\boldsymbol{v}	m/s
Deformación del fluido	\boldsymbol{u}	---
Tiempo característico o de relajación	λ_1	s
Tiempo de retardo	λ_2	s
Viscosidad a bajas rapidezces de deformación	η_0	$Pa \cdot s$
Viscosidad del soluto viscoelástico a bajas rapidezces de deformación	η_{p_0}	$Pa \cdot s$
Modulo elástico a bajas rapidezces de deformación	G_0	Pa
Esfuerzo del soluto viscoelástico	$\boldsymbol{\tau}_p$	Pa
Esfuerzo del solvente	$\boldsymbol{\tau}_s$	Pa
Fracción de solvente	β	---
Parámetro de extensibilidad	ε	---
Parámetro de movimiento no afín	ξ	---
Fluidez adimensional o parámetro de estructura interna	f_τ	---
Frecuencia de deformación	ω	s^{-1}
Amplitud de deformación	γ_0	---
Amplitud de rapidez de deformación	$\dot{\gamma}_0$	s^{-1}
Número de Deborah	De	---
Número de Weissenberg	Wi	---
Perfil de velocidad en el eje x	v_x	s^{-1}

Esfuerzo cortante	τ_{xy}	<i>Pa</i>
Primera diferencia de esfuerzos normales	N_1	<i>Pa</i>
Segunda diferencia de esfuerzos normales	N_2	<i>Pa</i>
Coefficiente de disipación	η'	<i>Pa. s</i>
Coefficiente de almacenamiento	η''	<i>Pa. s</i>
Coefficiente de desplazamiento	Ψ'_d	<i>Pa. s</i>
Coefficiente real de la primera diferencia de esfuerzos normales	Ψ'_1	<i>Pa. s</i>
Coefficiente imaginario de la primera diferencia de esfuerzos normales	Ψ''_1	<i>Pa. s</i>
Coefficiente viscoso real del armónico n	η'_n	<i>Pa. s</i>
Coefficiente viscoso imaginario del armónico n	η''_n	<i>Pa. s</i>
Modulo elástico real del armónico n	G'_n	<i>Pa</i>
Modulo elástico imaginario del armónico n	G''_n	<i>Pa</i>
Viscosidad dinámica de rapidez de corte mínima	η'_M	<i>Pa. s</i>
Viscosidad dinámica de rapidez de corte máxima	η'_L	<i>Pa. s</i>
Módulo elástico de deformación mínima	G'_M	<i>Pa</i>
Módulo elástico de deformación máxima	G'_L	<i>Pa</i>
Índice de no-linealidades viscosas	T	---
Índice de no-linealidades elásticas	S	---
Esfuerzo cortante adimensional	\mathcal{S}	---
Esfuerzo cortante adimensional del soluto (viscoelástico-polimérico)	\mathcal{S}_p	---
Primera diferencia de esfuerzos normales adimensional	\mathcal{N}_1	---
Segunda diferencia de esfuerzos normales adimensional	\mathcal{N}_2	---

Índice

1. Resumen	1
2. Introducción	3
3. Marco teórico	6
3.1. Viscoelasticidad de los materiales	6
3.2. Ecuaciones constitutivas viscoelásticas	7
3.2.1. Modelos lineales: Maxwell, Kelvin-Voigt y Jeffreys	7
3.2.2. Modelo de Oldroyd-B	9
3.2.3. Modelo de Phan-Thien-Tanner	11
3.2.4. Variantes Exponencial y Lineal del modelo de Phan-Thien-Tanner	12
3.2.5. Separación de esfuerzos	13
3.3. Deformaciones Cortantes Oscilatorias	14
3.3.1. Definición teórica de flujo en corte oscilatorio	16
3.4. Funciones materiales en corte oscilatorio	18
3.4.1. Funciones materiales en viscoelasticidad lineal	18
3.4.2. Funciones materiales en viscoelasticidad no lineal	19
3.5. Métodos numéricos para la solución de modelos viscoelásticos	22
3.5.1. Runge-Kutta 4 ^o orden	22
3.5.2. Diferenciación con polinomio de Lagrange de segundo orden	23
3.5.3. Algoritmo de Romberg	23
4. Hipótesis, Justificación y Objetivos	25
4.1. Hipótesis	25
4.2. Justificación	25
4.3. Objetivos	26
5. Marco metodológico	27
5.1. Obtención modelos diferenciales para fluidos viscoelásticos	27
5.1.1. Descripción del sistema	28
5.1.2. Definición de variables adimensionales	28
5.1.3. Ecuaciones de conservación en corte oscilatorio	29
5.1.4. Modelos a partir de las Ecuaciones Constitutivas	29
5.2. Solución de modelos y post-procesamiento de las soluciones	31

5.3.	Propuesta de algoritmo numérico	34
5.3.1.	Descripción de la herramienta	34
5.3.2.	Implementación de métodos numéricos	39
5.4.	Plan de simulación	40
5.4.1.	Curvas de Esfuerzos contra tiempo, de Lissajous y Mallas de Ewoldt 42	
5.4.2.	Funciones materiales e índice de propiedades no lineales	44
6.	Resultados y Análisis de Resultados	48
6.1.	Modelos diferenciales viscoelásticos.....	48
6.2.	Soluciones analíticas. Modelos de Maxwell y Oldroyd-B.	51
6.3.	Solución numérica de modelos viscoelásticos	52
6.3.1.	Pruebas de consistencia.....	52
6.3.2.	Análisis de sensibilidad paramétrica sobre los esfuerzos.....	55
6.3.3.	Análisis de sensibilidad paramétrica sobre el primer armónico e índice de engrosamiento al corte	67
6.3.4.	Estabilidad de las soluciones. Modelos viscoelásticos no lineales. ...	78
7.	Conclusiones	79
8.	Referencias.....	82
9.	Apéndice.....	85
9.1.	Definición de tensores.....	85
9.2.	Obtención de modelos diferenciales adimensionales	85
9.2.1.	Maxwell.....	85
9.2.2.	Oldroyd-B (EVSS).....	87
9.2.3.	LPTT	88
9.2.4.	EPTT	90
9.2.5.	PTT.....	91
9.3.	Soluciones analíticas.....	93
9.3.1.	Maxwell.....	93
9.3.2.	Oldroyd-B (EVSS).....	95

1. Resumen

En este trabajo se efectúa el modelado matemático de fluidos viscoelásticos sometidos a deformaciones cortantes oscilatorias, específicamente, a las pruebas reométricas flujo cortante oscilatorio de amplitud pequeña (SAOS por su nombre en inglés, i.e. Small-Amplitude Oscillatory Shear), flujo cortante oscilatorio de amplitud mediana (MAOS: Medium-Amplitude Oscillatory Shear) y flujo cortante oscilatorio de amplitud grande (LAOS: Large-Amplitude Oscillatory Shear). Como primer paso, a partir del balance de momentum y el balance de masa, se dedujeron los modelos pertinentes para fluidos viscoelásticos sometidos a estas deformaciones a partir de las ecuaciones constitutivas diferenciales de Maxwell, Oldroyd-B y Phan-Thien-Tanner en sus versiones Lineal (LPTT) y Exponencial (EPTT), considerando deformaciones sinusoidales como los estímulos introducidos al sistema y los esfuerzos como su respuesta.

Posteriormente, se planteó un algoritmo de solución del problema de flujo cortante oscilatorio generalizado, utilizando métodos numéricos adecuados para la solución problemas de condiciones iniciales constituidos por sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas y derivación numérica de datos tabulados. Junto con el algoritmo, se propuso una metodología de post-procesamiento de las respuestas obtenidas para interpretar los resultados en términos de funciones materiales, índices de propiedades no lineales y la representación de esfuerzos en curvas de Lissajous y Mallas de Ewoldt, utilizadas comúnmente para el análisis de comportamiento no lineal (Saengow y Giacomini, 2019).

Los hallazgos permitieron explorar respuestas no lineales adelgazantes al corte y con zonas de engrosamiento al corte, abarcando los tipos I y III en LAOS reportados en la literatura como respuesta típica de fluidos complejos en deformaciones oscilatorias (Hyun et al., 2002). También se evaluó la capacidad predictiva de los modelos resultantes empleado el método de Separación Elástico-Viscosa del Esfuerzo (Elastic-Viscous Stress Splitting, EVSS, por sus siglas en inglés), cuya consecuencia directa de uso es la limitación de la aparición de características

Resumen

elásticas y viscoelásticas no lineales. Además, se validaron los resultados mediante pruebas de consistencia físicas y datos en la literatura.

2. Introducción

Muchas sustancias importantes y comunes son viscoelásticas. Macromoléculas biológicas e industriales, suspensiones coloidales, emulsiones y espumas son algunos ejemplos. Su calidad visco elástica está determinada por el proceso de re-arreglo de sus elementos constituyentes durante la deformación del material bajo flujo, cuya manifestación macroscópica es una escala de tiempo característica de respuesta o tiempo de relajación (Rogers, 2018).

Mientras la caracterización de materiales que exhiben comportamientos reológicos no-lineales puramente viscosos o puramente elásticos puede hacerse de manera directa mediante pruebas reométricas como corte estacionario o deformación escalonada, no existe una metodología definitiva para aquellos que exhiben ambas no linealidades simultáneamente (Ewoldt et al., 2008). No obstante, las deformaciones cortantes oscilatorias se utilizan frecuentemente para analizar el comportamiento de fluidos viscoelásticos y, en general, de materia blanda (*soft matter*), pues permiten medir contribuciones viscosas o elásticas al comportamiento mecánico de los materiales, además de ofrecer la posibilidad de observar respuestas a diferentes escalas temporales (Deshpande, 2010). Así mismo, las deformaciones cortantes oscilatorias ofrecen ventajas sobre las demás pruebas reométricas lineales y no lineales. Por ejemplo, el flujo cortante simple estacionario no considera el régimen transitorio que difícilmente se abandona cuando los procesos involucran una alta rapidez de deformación acompañada de tiempos de aplicación cortos; tampoco proporciona información acerca de los tiempos de relajamiento viscoelásticos y su relación con la estructura de las muestras, lo que impide su empleo en el estudio de materiales reticulados (Hyun et al., 2011). Las deformaciones cortantes oscilatorias no sufren estas limitaciones y, por lo tanto, son aplicables a una gama más amplia de fluidos complejos (Cho, 2016; Hyun et al., 2011)

El flujo cortante oscilatorio se divide, en general, en tres pruebas: flujo oscilatorio de amplitud pequeña o SAOS (*Small-Amplitude Oscillatory Shear*, por sus siglas en inglés), flujo oscilatorio de amplitud intermedia o MAOS (*Medium-Amplitude*

Oscillatory Shear) y flujo oscilatorio de amplitud grande o LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*). SAOS produce respuestas viscoelásticas lineales, lo que le hace útil para caracterizar materiales de forma básica y determinar cantidades como el tiempo de relajamiento de Maxwell λ_0 o el módulo elástico G_0 y, por ejemplo, realizar control de calidad (Deshpande, 2010; Hyun et al., 2011; Song y Hyun, 2019). Por otro lado, MAOS y LAOS pueden proveer información relevante para identificar diferencias estructurales entre materiales que, en deformaciones lineales, e.g. SAOS, despliegan comportamientos parecidos y quizá indiferenciables; así, estas deformaciones oscilatorias no-lineales permiten comprender a mayor profundidad el procesamiento de materiales complejos bajo condiciones que promueven la exhibición de no linealidades, por lo que sus resultados tienen mayores aplicaciones de interés práctico (Hyun et al., 2011). Experimentos en SAOS se han conducido durante más de 80 años a la fecha, pero los estudios en LAOS se popularizaron durante las últimas décadas, gracias al advenimiento de reómetros comerciales equipados con transductores más sensibles (Rogers, 2018).

En este punto, es preciso mencionar que un objetivo del estudio de la reología de los materiales viscoelásticos es determinar propiedades materiales que se correlacionan con los procesos microscópicos que sufre un material sometido a flujo. Una de las salidas tecnológicas actuales para este tipo de estudios es controlar las características reológicas de la materia para la generación de materiales inteligentes, diseñados para responder de una manera específica a los estímulos dentro de un proceso dado (Rogers, 2018).

En cuestiones de modelado constitutivo, la capacidad de modelar el comportamiento mecánico de la materia blanda en flujos simples, como es el caso del flujo corte oscilatorio, se encuentra entre las características deseables para las ecuaciones de estado reológico aplicables a un determinado proceso (Barnes et al., 1993). Siendo este tipo de deformación una de las pruebas reométricas fundamentales para la caracterización de diversos materiales, es importante conocer los alcances predictivos de los modelos constitutivos en flujo oscilatorio. Si bien es posible encontrar modelos constitutivos de naturaleza integral como

Introducción

diferencial (Bird et al., 1987), en este trabajo se explorarán únicamente aquellos en una forma diferencial generalizada, debido a la relativa abundancia de literatura que los emplea.

3. Marco teórico

3.1. Viscoelasticidad de los materiales

La viscoelasticidad es un comportamiento reológico donde un material puede exhibir propiedades elásticas y viscosas de manera simultánea, tal que almacena y disipa cierta cantidad de energía durante su deformación (Tschoegl, 1989). La magnitud de la escala temporal de los procesos o experimentos que involucran materiales viscoelásticos contra el tiempo característico de los últimos, juega un papel fundamental en la observación de una respuesta predominantemente *líquida* o *sólida*. Entonces, una determinada muestra parecerá más viscosa que elástica si la deformación que sufre es relativamente lenta, y viceversa (Barnes et al., 1993; Deshpande, 2010).

Entre las cualidades más destacables de los materiales viscoelásticos se encuentra la manifestación de esfuerzos normales aún en deformaciones cortantes - adjudicados a su constitución viscoelástica-, lo que propicia diversos fenómenos como el efecto Weissenberg de ascenso en una varilla (Bird et al., 2016; Phan-Thien y Mai-Duy, 2017), el ensanchamiento del líquido al salir de un orificio o *die swell* (nombre que recibe este fenómeno en inglés; Phan-Thien y Mai-Duy, 2017; Bird et al., 1987), formación de superficies convexas en flujo sobre un canal inclinado (Bird et al., 2016) y flujos secundarios invertidos (Bird et al., 2016), todo aunado a la posibilidad de sufrir adelgazamiento o engrosamiento al corte debido a su compleja microestructura (Phan-Thien y Mai-Duy, 2017). Pero su cualidad más distintiva es su respuesta transitoria, lo que permite formularla como una función del tiempo sin que esta relación recaiga únicamente en las funciones materiales.

A menudo se refiere a los fluidos viscoelásticos como *fluidos con memoria*, pues según se muestra en la Fig. (3.1), tienden a recuperar su configuración original (Bird et al., 2016; Phan-Thien y Mai-Duy, 2017). Por ello, también se les refiere como aquellos materiales cuyo esfuerzo depende de su historia de deformación (Cho, 2016). Empero, dicha memoria no es perfecta como en el caso de un sólido elástico ideal (sólido de Hooke), que experimenta una deformación reversible, ni nula como

la de un líquido que experimenta una deformación irreversible, i.e., un fluido Newtoniano (Tschoegl, 1989), sino que se desvanece en un tiempo finito.

La viscoelasticidad como comportamiento mecánico se puede dividir en dos regímenes: lineal y no lineal. En el primero, una muestra sometida a cualquier cambio escalado en el estímulo que recibe, produce un cambio en su respuesta con la misma escala (Deshpande, 2010). En el segundo, ocurre lo contrario.

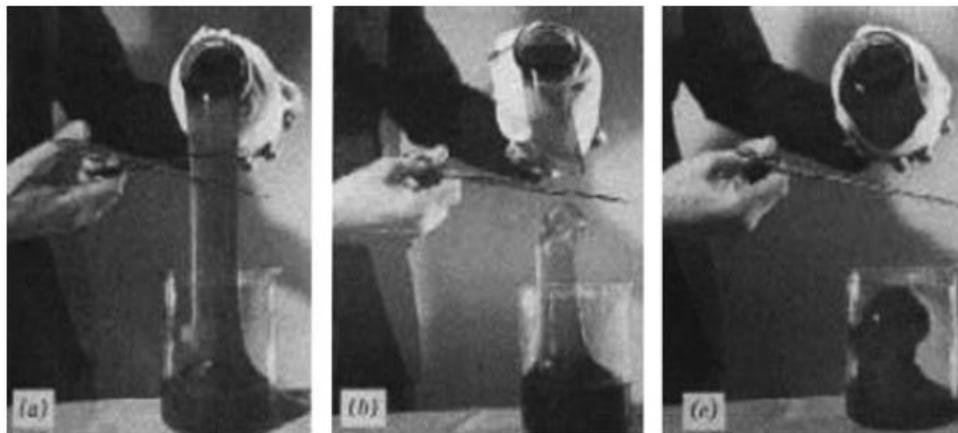


Figura 3.1. Retroceso de un fluido viscoelástico después del corte de la columna de líquido (Phan-Thien y Mai-Duy, 2017).

3.2. Ecuaciones constitutivas viscoelásticas

3.2.1. Modelos lineales: Maxwell, Kelvin-Voigt y Jeffreys

Existen dos extremos teóricos e ideales en los que circunscribe a la viscoelasticidad: la ley de viscosidad de Newton (3.1) y la ley de Hooke (3.2):

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T) = -\eta\dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (3.1)$$

$$\boldsymbol{\tau} = -G(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) = -G\boldsymbol{\gamma}, \quad (3.2)$$

donde $\boldsymbol{\tau}$ simboliza al tensor de esfuerzos, \boldsymbol{v} la velocidad del fluido, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ el tensor rapidez de deformación, \boldsymbol{u} la deformación del fluido, $\boldsymbol{\gamma}$ el tensor de deformación y η y G la viscosidad y el módulo de elasticidad, respectivamente.

Los mecanismos implícitos en estos modelos constitutivos pueden ser combinados para describir la respuesta de un material viscoelástico en régimen lineal. Si se requiere analizarle desde la perspectiva de un sólido, se plantea que el esfuerzo total experimentado por la muestra ($\boldsymbol{\tau}$) se puede desglosar como la suma de una contribución elástica ($\boldsymbol{\tau}_e$) y una viscosa ($\boldsymbol{\tau}_v$) (i.e. $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_e + \boldsymbol{\tau}_v$), mientras que la *deformación viscosa* y la *elástica* son equivalentes ($\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma}_e = \boldsymbol{\gamma}_v$). Por otro lado, si se requiere analizarle como a un líquido, se considera que los esfuerzos totales, elásticos y viscosos son los mismos ($\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_e = \boldsymbol{\tau}_v$), mientras que la deformación total es la suma de las contribuciones elástica ($\boldsymbol{\gamma}_e$) y viscosa ($\boldsymbol{\gamma}_v$) (e.g. $\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma}_e + \boldsymbol{\gamma}_v$). Es así como se formulan las expresiones más sencillas para este comportamiento reológico: el modelo de Maxwell (Ec. 3.3; Bird et al., 2016; Morrison, 2001) y el modelo de Kelvin-Voigt (Ec. 3.4; Barnes et al., 1993; Thompson et al., 2015):

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} = -\eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.3)$$

$$\boldsymbol{\tau} = -\left(\eta_0 \frac{\partial \boldsymbol{\gamma}}{\partial t} + G_0 \boldsymbol{\gamma}\right), \quad (3.4)$$

donde η_0 y G_0 son la viscosidad y módulo elástico a bajas rapidezces de deformación y deformaciones pequeñas, respectivamente, y $\lambda_1 = \frac{\eta_0}{G_0}$ es el tiempo característico o de relajación. Este tipo de ecuaciones de estado reológico son consideradas lineales, pues así es la relación entre el estímulo (i.e. deformación para sólidos o rapidez de deformación para líquidos) y su respuesta (i.e. esfuerzo). Además, los coeficientes de las derivadas de Euler son constantes que no cambian con la deformación ($\boldsymbol{\gamma}$) o rapidez de deformación ($\dot{\boldsymbol{\gamma}}$) (Barnes et al., 1993).

Otra ecuación constitutiva lineal es el modelo de Jeffreys (Ec. 3.5; Bird et al., 2016), la cual incluye una constante adicional con respecto al modelo de Maxwell, denominada tiempo de retardo (λ_2). Este tiempo de retardo resulta de considerar que el esfuerzo total ($\boldsymbol{\tau}$) es la suma de la contribución de un solvente newtoniano

(τ_s) y un soluto con propiedades viscoelásticas (propiedad característica de solutos poliméricos, τ_p), i.e., $\tau = \tau_s + \tau_p$ (Bird et al., 2016). La ecuación de Jeffreys es:

$$\tau + \lambda_1 \frac{\partial \tau}{\partial t} = -\eta_0 \left(\dot{\gamma} + \lambda_2 \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \right), \quad (3.5.1)$$

y en su forma separada es:

$$\begin{aligned} \tau_p + \lambda_1 \frac{\partial \tau_p}{\partial t} &= -\eta_{p0} \dot{\gamma}, \\ \tau_s &= -\eta_s \dot{\gamma}; \quad \lambda_2 = \frac{\lambda_1 \eta_s}{\eta_s + \eta_p}. \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

donde η_s es la viscosidad del solvente, η_{p0} la viscosidad del soluto a bajas rapidezces de deformación y $\eta_0 = \eta_s + \eta_{p0}$ es la viscosidad de la mezcla a bajas rapidezces de deformación.

En síntesis, la forma general para cualquier modelo diferencial en viscoelasticidad lineal es (Deshpande, 2010):

$$A_n \frac{\partial^n \tau}{\partial t^n} + \dots + A_2 \frac{\partial^2 \tau}{\partial t^2} + A_1 \frac{\partial \tau}{\partial t} + A_0 \tau = B_0 \gamma + B_1 \frac{\partial \gamma}{\partial t} + B_2 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial t^2} + \dots + B_n \frac{\partial^m \gamma}{\partial t^m}, \quad (3.6)$$

donde los coeficientes de las derivadas son constantes del material o funciones materiales independientes de $\dot{\gamma}$ y γ . En la literatura se reitera constantemente su validez únicamente cuando la deformación sobre el material es lo suficientemente pequeña, tal que cualquier efecto que la variación de su magnitud pudiese hacer sobre la respuesta del fluido es mínimo.

3.2.2. Modelo de Oldroyd-B

Cuando se pretende modelar fluidos viscoelásticos en condiciones mucho menos específicas, es preciso que las ecuaciones de estado reológicas consideren la microestructura del material y la forma en que éste se comporta en flujos simples (teoría fenomenológica), además de cumplir con ciertos principios básicos de formulación, los cuales se enlistan enseguida (Barnes et al., 1993):

- I. *Las ecuaciones constitutivas deben ser independientes del marco de referencia utilizado para describirlas.*
- II. *Las ecuaciones constitutivas deben ser independientes del movimiento absoluto en el espacio. Cualquier movimiento de cuerpo rígido superpuesto no puede afectar la respuesta básica del material.*
- III. *El comportamiento del material en un punto determinado depende únicamente de la historia previa del mismo y no del estado de los puntos vecinos. Implica la que la “memoria del material” está asociada a los elementos que lo constituyen y no a la posición que ocupan.*
- IV. *En el caso de líquidos elásticos, la historia de deformación del material en el pasado distante debe ejercer una menor influencia sobre la respuesta presente con respecto a la historia de deformación más reciente (memoria que se desvanece).*
- V. *Las ecuaciones deben ser consistentes con los principios termodinámicos.*

Como resultado, las expresiones para viscoelasticidad lineal resultan inválidas cuando se aplican bajo condiciones generalizadas de esfuerzos y deformación (Barnes et al., 1993), ya que la derivada de Euler, por definición, hace referencia al cambio de una variable con el tiempo en un sistema de referencia fijo (Bird et al., 2016).

Para expresar al esfuerzo como una función del tiempo, buscando el cumplimiento de los principios de formulación de ecuaciones de estado reológico, debe hacerse uso de derivadas incluso más complejas que la de Lagrange. Por ejemplo, la introducción de un sistema coordenado convectivo incorporado en el material mismo y que se deforma continuamente junto con él, genera una derivada temporal que, al reescribirla en términos de un sistema coordenado clásico, da como resultado lo siguiente (Barnes et al., 1993). Para un tensor simétrico covariante α :

$$\frac{\Delta}{\alpha} = \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha + \nabla \mathbf{v}^T \cdot \alpha + \alpha \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad \text{derivada convectiva inferior.} \quad (3.7)$$

Para un tensor simétrico contravariante β :

$$\overset{\nabla}{\beta} = \frac{\partial \beta}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \beta - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \beta - \beta \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad \text{derivada convectiva superior.} \quad (3.8)$$

Al sustituir la derivada convectiva superior en el modelo de Jeffreys, se obtiene el modelo B de Oldroyd u Oldroyd-B:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\eta_0 \left(\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \lambda_2 \frac{\partial \dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\partial t} \right). \quad (3.9)$$

Este modelo cuasi lineal es aplicable a deformaciones de mayor magnitud (Deshpande, 2010). De hecho, la Ec. (3.9) es también una de las diversas simplificaciones del modelo constitutivo de Oldroyd de 8 constantes u Oldroyd-8 (3.10). Oldroyd-8 es de formulación empírica, lineal respecto a los componentes del tensor de esfuerzos, pero no-lineal respecto a los gradientes de velocidad y el tensor de rapidez de deformación (Bird y Wiest, 1995; Shogin, 2020):

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2} \mu_0 (\text{tr} \boldsymbol{\tau}) \dot{\boldsymbol{\gamma}} - \frac{1}{2} \mu_1 \{ \boldsymbol{\tau} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} - \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau} \} + \frac{1}{2} \nu_1 (\boldsymbol{\tau} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) \boldsymbol{\delta} = -\eta_0 \left(\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \lambda_2 \overset{\nabla}{\dot{\boldsymbol{\gamma}}} - \mu_1 \{ \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \} + \frac{1}{2} \nu_2 (\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) \boldsymbol{\delta} \right). \quad (3.10)$$

3.2.3. Modelo de Phan-Thien-Tanner

Otra de las ecuaciones constitutivas viscoelásticas no lineales más empleadas es el modelo de Phan-Thien-Tanner (Ec. 3.11), frecuentemente abreviado PTT. Su formulación está basada en teoría de redes para polímeros fundidos y es no lineal con respecto a los componentes del tensor de esfuerzos (Bird y Wiest, 1995). Incluye un parámetro de estructura interna del material o fluidez adimensional (f_r), el cual es una función que dicta la evolución de la estructura del material y en el caso particular de PTT, afecta únicamente al término de la contribución del tensor

de esfuerzos. Este modelo contiene dos nuevas constantes, el parámetro de extensibilidad (ε) y el parámetro de movimiento no afín (ξ). El modelo de PTT es¹:

$$f_t \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} + \frac{1}{2} \xi \lambda_1 \{ \boldsymbol{\tau} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau} \} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad f_\tau = \exp \left[\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0} \text{tr } \boldsymbol{\tau} \right], \quad (3.11)$$

ε es un valor constante, adimensional y positivo. En muchas aplicaciones prácticas adquiere valores entre $0 < \varepsilon < \frac{1}{4}$ (Shogin, 2020). Así mismo, ξ se define en el intervalo $0 \leq \xi \leq 1$ (Song et al., 2020). Cuando $\varepsilon \ll \xi$, ε tiene poca influencia sobre las propiedades reológicas y ξ controla el grado de adelgazamiento al corte. Bajo deformaciones afines, i.e., $\xi = 0$, la Ec. (3.11) se simplifica a dos variantes: PTT exponencial (EPTT por su siglas en inglés) y PTT lineal (LPTT). Con $\xi = 1$, la respuesta de PTT es independiente de ε y se obtiene una respuesta equivalente al modelo Corrotacional de Maxwell en MAOS (Song et al., 2020).

El uso de ambos parámetros no lineales promueve desventajas inherentes al modelo de PTT, entre las que se encuentran oscilaciones no-físicas durante la predicción de coeficientes viscosos y de esfuerzos normales a alta rapidez de corte (Hyun et al., 2007), por lo que su empleo simultáneo no se recomienda para predecir respuestas en tales condiciones de deformación (Song et al., 2020).

3.2.4. Variantes Exponencial y Lineal del modelo de Phan-Thien-Tanner

El modelo PTT exponencial (abreviado EPTT, Ec. 3.12) se emplea en el modelado polímeros fundidos, mientras que el modelo PTT lineal (LPTT, Ec. 3.13) en el de soluciones poliméricas (López-Aguilar et al., 2015).

¹ La convención de signos en el término difusivo en las ecuaciones de PTT repercute también en la definición de f_τ . La Ec (3.11) muestra la expresión del modelo con signo positivo, tal como se usa en el trabajo de Hyun et al. (2007) y Song et al. (2020). Al optar por el signo negativo, se obtiene la forma de PTT que se reporta en el trabajo de Shogin (2020) y Bird y Wiest (1995). La elección de una u otra no afecta la magnitud de las funciones materiales.

$$f_t \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} + \frac{1}{2} \xi \lambda_1 \{ \boldsymbol{\tau} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau} \} = -\eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}; \quad f_\tau = \exp \left[-\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_0} \text{tr } \boldsymbol{\tau} \right].$$

$$\exp\left[\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} \text{tr } \boldsymbol{\tau}\right] \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \dot{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (3.12)$$

$$\left[1 + \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_0} \text{tr } \boldsymbol{\tau}\right] \boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \dot{\boldsymbol{\tau}} = \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (3.13)$$

La Ec. (3.13) aproxima f_τ mediante los dos primeros términos de la expansión en serie de Taylor de la forma de la variable de estructura exponencial correspondiente a EPTT. Tanto LPTT como en EPTT exhiben el comportamiento del modelo de Oldroyd-B cuando el parámetro de extensibilidad tiende a cero. De hecho, para el modelo de Oldroyd-B, $f_\tau = 1$ (López-Aguilar et al., 2015). En ausencia de ξ , el adelgazamiento al corte existe debido a ε y las oscilaciones no-físicas desaparecen.

3.2.5. Separación de esfuerzos

Mientras los modelos en viscoelasticidad lineal suelen tener soluciones analíticas, en el régimen no lineal se requiere frecuentemente de algoritmos numéricos. La mayoría de escenarios a modelar y que son de interés práctico implican flujos complejos o condiciones de deformación que promueven respuestas viscoelásticas altamente no lineales, lo que compromete la estabilidad de la solución de estos modelos.

Uno de los métodos para evadir estas inestabilidades es separar el tensor de esfuerzos (\boldsymbol{T}) en un componente viscoelástico ($\boldsymbol{\tau}_p$) y un componente puramente viscoso ($\boldsymbol{\tau}_s$), de manera que el balance de momentum puede mantener siempre un término difusivo que estabiliza la solución (Wang, 2013; Varchanis, 2019). Este método se conoce como Separación Elástico-viscosa del Esfuerzo o, en inglés, *Elastic Viscous Stress Split* (EVSS):

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{\tau}_p + \boldsymbol{\tau}_s. \quad (3.14)$$

Bajo esta consideración, el fluido se aborda como una mezcla solvente newtoniano – soluto viscoelástico (generalmente un polímero, aunque esta forma de separación puede alojar cualquier otro tipo de sustancia con propiedades no-newtonianas). Al

utilizar EVSS se define una nueva cantidad adimensional, llamada fracción de solvente (β):

$$\beta = \frac{\eta_s}{\eta_s + \eta_p} = \frac{\eta_s}{\eta_0}, \quad \eta_0 = \eta_s + \eta_p. \quad (3.15)$$

3.3. Deformaciones Cortantes Oscilatorias

En este conjunto de métodos dinámicos de caracterización reológica, la deformación y el esfuerzo varían de manera periódica en función del tiempo, donde cualquiera de estas variables puede ser considerada como el estímulo y la otra su respuesta (Cho, 2016; Hyun et al., 2011). En corte oscilatorio, la definición de las funciones materiales depende de la referencia matemática del estímulo a las funciones seno o coseno, y aunque no existe una convención definitiva (Ewoldt, 2013), en la literatura se utiliza con mayor frecuencia deformación sinusoidal y esfuerzo cosenoidal como estímulos. Dependiendo de la magnitud de la amplitud de deformación, el corte oscilatorio se clasifica en: SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Shear* por sus siglas en inglés), MAOS (*Medium Amplitude Oscillatory Shear*) y LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*). SAOS evoca una respuesta viscoelástica lineal, mientras que en MAOS y LAOS suele manifestarse comportamiento no lineal² (Hyun et al., 2011). En la Tabla (3.1) se muestra la clasificación de las pruebas en corte oscilatorio según el tipo de estímulo y amplitud de deformación que caractericen al sistema.

² MAOS es una subdivisión de LAOS. MAOS es excitación ligeramente no lineal y una descripción asintótica al régimen lineal SAOS. A diferencia de LAOS, el estudio de MAOS permite generar expresiones analíticas definidas para respuestas no lineales (Song y Hyun, 2019; Song et al, 2020).

Tabla 3.1. Tipos de pruebas de corte oscilatorio según el estímulo. La clasificación que aquí se muestra es una extensión –al menos en el caso de SAOS y MAOS- de la nomenclatura propuesta por Ewoldt (2013).

	Estímulo	Nombre del método
SAOS	$\gamma = \gamma^o \sin(\omega t)$	SAOStrain
	$\sigma = \sigma^o \cos(\omega t)$	SAOStress
MAOS	$\gamma = \gamma^o \sin(\omega t)$	MAOStrain
	$\sigma = \sigma^o \cos(\omega t)$	MAOStress
LAOS	$\gamma = \gamma^o \sin(\omega t)$	LAOStrain
	$\sigma = \sigma^o \cos(\omega t)$	LAOStress

La escala temporal del experimento se define a través de la frecuencia de oscilación ω (Deshpande, 2010). Manipulando ω y la amplitud de deformación γ_0 o la amplitud de rapidez de deformación $\dot{\gamma}_0$, se pueden observar distintos regímenes de comportamiento reológico. Una forma de mapear estos últimos y sus transiciones, tomando como variables a los parámetros cinemáticos mencionados con antelación, es el diagrama de Pipkin (Song y Hyun, 2019; Giacomin y Dealy, 1998).

Los parámetros ω y $\dot{\gamma}_0$ son claves para definir los números adimensionales Deborah (De) y Weissenberg (Wi) en el contexto de corte oscilatorio (Saengow et al., 2017).

$$De = \lambda_1 \omega; \quad Wi = \lambda_1 \dot{\gamma}_0. \quad (3.16)$$

De hecho, una de las cualidades más atractivas de estas pruebas reológicas es que permiten probar por separado la desviación del comportamiento newtoniano debido al aumento de $\dot{\gamma}_0$ o de ω , mediante el ajuste de Wi y De , durante el modelado o la experimentación (Giacomin et al., 2011). Con estos números se han propuesto algunos criterios bajo los cuales se espera observar una transición de viscoelasticidad lineal a viscoelasticidad no-lineal. Por ejemplo, para líquidos poliméricos ocurre cuando $Wi > 1$ (Saengow et al., 2017). Por otro lado Giacomin

et al. (2011) proponen $Wi > De$ y posteriormente Saengow y Giacomin (2018) plantean la definición de LAOS como:

$$[Wi > 1] \text{ y } \left[\frac{Wi}{De} > 1 \right]. \tag{3.17}$$

El número de Débora señala qué tan rápida o lenta es la prueba, mientras que el número de Weissenberg indica qué tan severa es la deformación en relación a la capacidad del material para relajar los esfuerzos (Rogers, 2018).

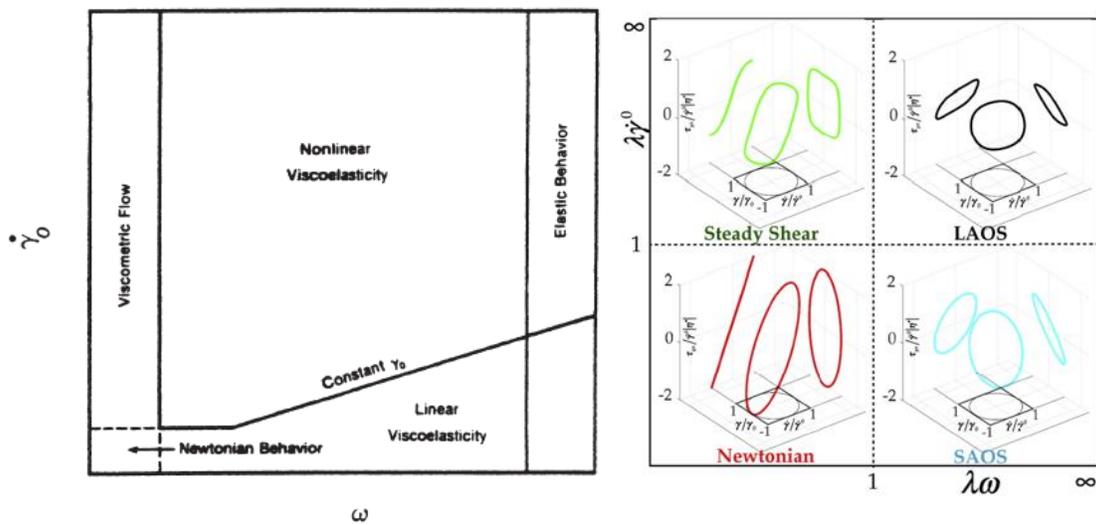


Figura 3.2. Representaciones del diagrama de Pipkin. A la izquierda se muestra un esquema bidimensional (Giacomin y Dealy, 1998). A la derecha, se ofrecen respuestas típicas de esfuerzos cortantes en cada región: Newtoniana ($\lambda_1\dot{\gamma}_0 < 1$ y $\lambda_1\omega < 1$), flujo viscoso o también de corte estacionario ($\lambda_1\omega < 1$), SAOS ($\lambda_1\dot{\gamma}_0 < 1$) y LAOS ($\lambda_1\dot{\gamma}_0 > 1$ y $\lambda_1\omega > 1$) (Saengow y Giacomin, 2019).

3.3.1. Definición teórica de flujo en corte oscilatorio

La definición teórica del flujo de corte oscilatorio parte de un sistema isotérmico, conformado por un fluido incompresible confinado entre dos placas paralelas, donde

la superior se desplaza sinusoidalmente³ con frecuencia constante ω . A fin de poder considerar un perfil de velocidades lineal con respecto a la posición en la dirección perpendicular al movimiento (dirección del gradiente de velocidades), la separación entre placas es pequeña y la viscosidad del fluido relativamente alta (Bird et al., 2016), lo que provoca que los efectos inerciales sean despreciables.

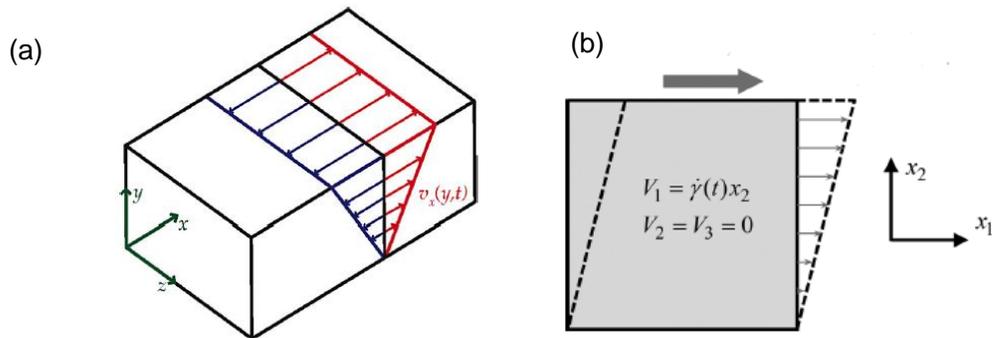


Figura 3.3. Perfil de velocidad teórico en corte oscilatorio. En (a) se muestra un boceto tridimensional de la forma del perfil de velocidad en el sistema, considerando coordenadas cartesianas y sin efectos inerciales (Saengow et al., 2017); se puede apreciar que z es una coordenada neutra. En (b) se ofrece la subsecuente simplificación bidimensional del sistema (Ewoldt, 2013), donde las coordenadas $x_1 = x$, $x_2 = y$.

Como resultado, se obtiene una rapidez de corte cosenoidal (Saengow et al., 2015). Ocupando coordenadas cartesianas, tal como se muestra en la Fig. (3.3) (a), se tiene:

$$v_x = \dot{\gamma}_0 y \cos(\omega t), \quad (3.18)$$

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (3.19)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t), \quad (3.20)$$

³ Tendencia dominante en la literatura, aunque también se puede imponer un desplazamiento oscilatorio que sigue a la función coseno (Ewoldt, 2013).

donde v_x es el perfil de velocidad, γ es la deformación y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación.

3.4. Funciones materiales en corte oscilatorio

3.4.1. Funciones materiales en viscoelasticidad lineal

Los problemas formulados para modelar viscoelasticidad lineal dan lugar a soluciones analíticas y, por tanto, a expresiones matemáticas definidas de las funciones materiales (Song y Hyun, 2019). El esfuerzo cortante en este régimen se expresa como (Bird et al., 2016; Saengow et al., 2015; Giacomini et al., 2011):

$$\tau_{xy} = -\dot{\gamma}_0 \eta' \cos(\omega t) - \dot{\gamma}_0 \eta'' \sin(\omega t). \quad (3.21)$$

Cuyas funciones materiales se denominan como el coeficiente de disipación (viscoso) $\eta'(\omega)$ y el coeficiente de almacenamiento (elástico) $\eta''(\omega)$.

Estos coeficientes de disipación y almacenamiento, a su vez, conforman la viscosidad compleja η^* (Ec. 3.22):

$$\eta^* = \eta' - i\eta''. \quad (3.22)$$

Sus equivalentes en caracterización elástica se muestran en la Ec. (3.23):

$$G' = \omega \eta'', G'' = \omega \eta', \quad (3.23)$$

donde G' es el coeficiente de almacenamiento y G'' es el coeficiente de pérdida.

La primera diferencia de esfuerzos normales también tiene una expresión analítica (Saengow y Giacomini, 2018):

$$N_1 = \tau_{p_{xx}} - \tau_{p_{yy}} = -(\dot{\gamma}_0)^2 \{ \Psi'_d + \Psi'_1 \cos(2\omega t) + \Psi''_1 \sin(2\omega t) \}, \quad (3.24)$$

donde: $\Psi'_d(\omega)$ es el coeficiente de desplazamiento, $\Psi'_1(\omega)$ es el coeficiente real de N_1 , y $\Psi''_1(\omega)$ coeficiente imaginario de N_1 .

Cada una de estas propiedades es una función de la frecuencia de deformación, y según el tipo de ecuación constitutiva con la que se hayan obtenido las soluciones en (3.21) y (3.24) - es decir si se considera al fluido como una sustancia pura (Maxwell) o como una mezcla (Oldroyd) - tienen una forma distinta. Estas formas se enlistan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Funciones materiales en viscoelasticidad lineal. Caracterización viscosa (Saengow et al., 2017; Saengow y Giacomini, 2017b; Saengow y Giacomini, 2018).

Tipo de ecuación constitutiva	Maxwell	Oldroyd
Coeficiente de disipación	$\eta'(\omega) = \eta_0 \frac{1}{1 + (\lambda_1 \omega)^2}$	$\eta'(\omega) = \eta_0 \frac{1 + \lambda_2 \lambda_1 \omega^2}{1 + (\omega \lambda_1)^2}$
Coeficiente de almacenamiento	$\eta''(\omega) = \eta_0 \frac{\lambda_1 \omega}{1 + (\lambda_1 \omega)^2}$	$\eta''(\omega) = \eta_0 \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \omega}{1 + (\omega \lambda_1)^2}$
Coeficiente de desplazamiento	$\Psi'_d(\omega) = \eta_0 \frac{\lambda_1}{1 + (\lambda_1 \omega)^2}$	$\Psi'_d(\omega) = \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \frac{\eta_0 \lambda_1}{1 + (\lambda_1 \omega)^2}$
Coeficiente real de N_1	$\Psi'_1(\omega) = \frac{\eta_0 \lambda_1 (1 - 2(\lambda_1 \omega)^2)}{[1 + (\lambda_1 \omega)^2][1 + (2\lambda_1 \omega)^2]}$	$\Psi'_1(\omega) = \frac{\left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \eta_0 \lambda_1 (1 - 2(\lambda_1 \omega)^2)}{[1 + (\lambda_1 \omega)^2][1 + (2\lambda_1 \omega)^2]}$
Coeficiente imaginario de N_1	$\Psi''_1(\omega) = \frac{\eta_0 \lambda_1 (3\lambda_1 \omega)}{[1 + (\lambda_1 \omega)^2][1 + (2\lambda_1 \omega)^2]}$	$\Psi''_1(\omega) = \frac{\left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \eta_0 \lambda_1 (3\lambda_1 \omega)}{[1 + (\lambda_1 \omega)^2][1 + (2\lambda_1 \omega)^2]}$

3.4.2. Funciones materiales en viscoelasticidad no lineal

A diferencia del caso anterior, en viscoelasticidad no lineal no se cuenta con expresiones analíticas definitivas de los esfuerzos y sus funciones materiales. Normalmente se les expresa en términos de series de Fourier con un número infinito de armónicos (Saengow y Giacomini, 2018).

$$\frac{\tau_{xy}(\omega, \dot{\gamma}^0; t)}{\dot{\gamma}^0} = - \sum_{\substack{n=1, \\ impar}}^{\infty} \eta'_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\omega t) + \eta''_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \sen(n\omega t). \quad (3.25)$$

$$\frac{N_1(\omega, \dot{\gamma}^0; t)}{(\dot{\gamma}^0)^2} = - \sum_{\substack{n=0, \\ par}}^{\infty} \Psi'_{1,n}(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\omega t) + \Psi''_{1,n}(\omega, \dot{\gamma}_0) \sen(n\omega t). \quad (3.26)$$

La naturaleza de las Ec. (3.25) y (3.26) hace difícil definir funciones materiales, aunado a su dependencia compleja con ω y $\dot{\gamma}_0$. Sin embargo, la amplitud de los armónicos superiores es, por lo regular, pequeña comparada con la amplitud del primer armónico. Entonces, el primer armónico puede servir para hacer una descripción del carácter preponderante de la respuesta del fluido en corte oscilatorio (Hyun et al., 2011).

Es posible calcular el primer armónico del módulo de disipación viscosa y el primer armónico del módulo de almacenamiento vía la energía disipada por unidad de volumen por ciclo (Saengow y Giacomini, 2017a; Ewoldt et al., 2008):

$$\frac{\eta'_1(De, Wi)}{\eta_0} = - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \mathbb{S} \cos(\tau) d\tau, \quad (3.27)$$

$$\frac{\eta''_1(De, Wi)}{\eta_0} = - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \mathbb{S} \sen(\tau) d\tau, \quad (3.28)$$

donde \mathbb{S} representa el esfuerzo cortante adimensional, τ el tiempo adimensional, definido por el producto de la frecuencia de deformación y el tiempo dimensional $\tau = \omega t$, y los números adimensionales De y Wi definidos en la Ec. (3.16).

De manera similar ocurre con el primer armónico expresado en términos del módulo elástico (G'_1) y módulo de pérdida (G''_1), cuyas expresiones de caracterización elástica en función de la energía son las siguientes:

$$\frac{G'_1(De, Wi)}{G_0} = - \frac{De}{\pi} \int_0^{2\pi} \mathbb{S} \sen(\tau) d\tau, \quad (3.29)$$

$$\frac{G''_1(De, Wi)}{G_0} = - \frac{De}{\pi} \int_0^{2\pi} \mathbb{S} \cos(\tau) d\tau. \quad (3.30)$$

Por otro lado, Ewoldt (2008) define cuatro medidas de no linealidad elásticas y viscosas, específicamente para LAOS, que pueden ser calculadas a partir de datos de esfuerzo, deformación y rapidez de deformación durante un ciclo. Éstas ofrecen una forma de caracterizar y diferenciar la respuesta de los materiales al capturar información que no se incluye en el primer armónico:

$$\eta'_M = \left[\frac{d\tau_{xy}}{d\dot{\gamma}} \right]_{\dot{\gamma}=0} \quad (3.31)$$

$$\eta'_L = \left[\frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \right]_{\dot{\gamma}=\pm\dot{\gamma}_0} \quad (3.32)$$

$$G'_M = \left[\frac{d\tau_{xy}}{d\gamma} \right]_{\gamma=0} \quad (3.33)$$

$$G'_L = \left[\frac{\tau_{xy}}{\gamma} \right]_{\gamma=\pm\gamma_0} \quad (3.34)$$

donde η'_M es la viscosidad dinámica de rapidez de corte mínima, η'_L viscosidad dinámica de rapidez de corte máxima, G'_M el módulo elástico de deformación mínima y G'_L el módulo elástico de deformación máxima. A partir de estas medidas, Ewoldt (2008) establece dos índices de desviación de comportamiento lineal, a saber:

$$T = \frac{\eta'_L - \eta'_M}{\eta'_L} \begin{cases} > 0 & \text{engrosante al corte} \\ = 0 & \text{viscoelástico lineal} \\ < 0 & \text{adelgazante al corte} \end{cases} \quad (3.35)$$

$$S = \frac{G'_L - G'_M}{G'_L} \begin{cases} > 0 & \text{endurece con la deformación} \\ = 0 & \text{elástico lineal} \\ < 0 & \text{reblandece con la deformación} \end{cases} \quad (3.36)$$

En la ausencia de armónicos superiores al primero, $\eta'_M = \eta'_L$ y $G'_M = G'_L$, y como consecuencia $T = S = 0$, lo que puede ocurrir aun en el régimen no lineal (Saengow y Giacomini, 2019), o bien, indica viscoelasticidad lineal (SAOS), en cuyo caso $\eta'_M = \eta'_L = \eta'_1$ y $G'_M = G'_L = G'_1$ (Ewoldt, 2008).

3.5. Métodos numéricos para la solución de modelos viscoelásticos

Los modelos que se emplean para predecir la respuesta de fluidos viscoelásticos en deformaciones cortantes oscilatorias son en sí, sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias planteados como problemas de valor inicial (ver Apéndice). En esta sección se describen los métodos numéricos utilizados para la solución de estos modelos y el cálculo de funciones materiales en LAOS.

3.5.1. Runge-Kutta 4º orden

Pertenece a un conjunto de métodos de un solo paso para la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias cuyo planteamiento cumple con las características del Problema de Valor Inicial. Su precisión es similar a la que resultaría de emplear la Serie Truncada de Taylor con un número finito de términos (Nieves y Domínguez, 2006). El problema de valor inicial generalizado y la forma recursiva para su solución bajo el marco de algoritmos de Runge-Kutta de 4º orden son:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y); \quad y(x_0) = y_0, \quad (3.37)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (3.38)$$

donde: $k_1 = f(x_i, y_i)$, $k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right)$, $k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right)$,

$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h)$ son pendientes de las rectas tangentes a la solución del problema de condiciones iniciales evaluadas en diversos puntos del subintervalo de aproximación; h es el tamaño de paso.

Carnahan et al. (1990) propone una forma de calcular el error de truncamiento e_t asociado a la aproximación numérica de Runge-Kutta de orden m , partiendo del cálculo de la solución a la ecuación diferencial con dos tamaños de paso distintos (h_1 y h_2), siendo $h_2 = \frac{1}{2}h_1$, y empleando la Extrapolación de Richardson.

Expresando el error de truncamiento para un punto-solución n como:

$$e_t = Kh^{m+1} + O(h^{m+2}); \quad O(h^{m+2}) \ll Kh^{m+1} \quad (3.39)$$

$$e_t \cong Kh^{m+1} = \frac{2^m(y_{n+1,2} - y_{n+1,1})}{2^{m-1}}; \quad y_{n+1,2} = f(h_1); \quad y_{n+1,1} = f(h_2), \quad (3.40)$$

que para Runge-Kutta de 4º orden equivale a:

$$e_t \cong Kh^5 = \frac{16}{15}(y_{n+1,2} - y_{n+1,1}). \quad (3.41)$$

Es preciso considerar que al estimar de esta forma el error de truncamiento se están triplicando el número de cálculos por cada paso durante el proceso de integración (Carnahan et al, 1990).

3.5.2. Diferenciación con polinomio de Lagrange de segundo orden

Las derivadas en (3.32) y (3.34) son con respecto a una variable que se calcula en puntos no equidistantes. Chapra y Canale (2010) sugieren la aproximación de la función a derivar en un punto x mediante el ajuste de la primera derivada de un polinomio de interpolación de Lagrange de segundo orden, usando tres puntos adyacentes x_{i-1} , x_i , y x_{i+1} . La expresión resultante es:

$$f'(x) = f(x_{i-1}) \frac{2x - x_i - x_{i+1}}{(x_{i-1} - x_i)(x_{i-1} - x_{i+1})} + f(x_i) \frac{2x - x_{i-1} - x_{i+1}}{(x_i - x_{i-1})(x_i - x_{i+1})} + f(x_{i+1}) \frac{2x - x_{i-1} - x_i}{(x_{i+1} - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)}. \quad (3.42)$$

Esta aproximación posee la misma precisión que tendría aquella por diferencias finitas centradas. Incluso la Ec (3.41) se simplifica a diferencias centradas si los puntos son equidistantes y evaluando $x = x_i$ (Chapra y Canale, 2010).

3.5.3. Algoritmo de Romberg

Este consiste en usar fórmulas de integración de Newton-Cotes –cuya esencia es estimar la integral de $f(x)$ sustituyendo la función original por un polinomio $p_n(x)$ (Nieves y Domínguez, 2006)- de manera *recursiva*, mejorando la aproximación mediante extrapolaciones de Richardson.

Por ejemplo, si se aproxima la integral por la Regla del Trapecio Compuesta (3.42), doblando en cada ocasión el número de segmentos y consecuentemente, reduciendo el tamaño de paso h a la mitad, se pueden combinar los cálculos de mayor precisión I_m y menor precisión I_l , reduciendo el error de aproximación $O(h^n)$ con cada *iteración* (Chapra y Canale, 2010).

$$I = \frac{h}{2} [f(x_0) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) + f(x_n)]; O(h^2). \quad (3.43)$$

Fórmulas recursivas según la precisión que ofrecen:

$$\text{Para } O(h^4): I = \frac{4}{3}I_m - \frac{1}{3}I_l. \quad (3.44)$$

$$\text{Para } O(h^6): I = \frac{16}{15}I_m - \frac{1}{15}I_l. \quad (3.45)$$

$$\text{Para } O(h^8): I = \frac{64}{63}I_m - \frac{1}{63}I_l. \quad (3.46)$$

Así, la fórmula de Romberg se reduce a:

$$I = \frac{4^{k-1}I_{j+1,k-1} - I_{j,k-1}}{4^{k-1} - 1}. \quad (3.47)$$

Tabla 3.3. Evolución de la precisión de integrales calculadas con el algoritmo de Romberg (Chapra y Canale, 2010).

$O(h^2)$	$O(h^4):$	$O(h^6):$	$O(h^8):$
$I_{1,1}$	$I_{1,2}$	$I_{1,3}$	$I_{1,4}$
$I_{2,1}$	$I_{2,2}$	$I_{2,3}$	
$I_{3,1}$	$I_{3,2}$		
$I_{4,1}$			

Es importante destacar que existe cierto límite donde la precisión de las fórmulas de Newton-Cotes no mejora con el aumento del número de segmentos. En estas circunstancias, el algoritmo de Romberg es una forma de obtener mejores resultados sin alcanzar dicho límite.

4. Hipótesis, Justificación y Objetivos

4.1. Hipótesis

- El modelado matemático de flujos cortantes simples bajo deformaciones oscilatorias provee información para la clasificación de la respuesta viscoelástica lineal y la respuesta no lineal de líquidos viscoelásticos caracterizados por ecuaciones constitutivas en el marco del modelo viscoelástico de Maxwell diferencial generalizado (Hyun et al., 2011; Saengow y Giacomini, 2019; Song et al., 2020).
- Dentro de las ecuaciones constitutivas diferenciales, los modelos básicos de Maxwell (euleriano y convectivo superior) y Oldroyd-B proporcionan la base teórica para la construcción de un algoritmo generalizado para la determinación de funciones materiales en flujos cortante simples oscilatorios en regímenes lineales y no lineales (Barnes et al., 1993; Deshpande, 2010; Morrison, 2001).
- La respuesta que se obtiene con las ecuaciones constitutivas PTT, LPTT y EPTT demuestra un comportamiento adelgazante el corte (Shogin, 2020; Song et al., 2020), acentuado por la magnitud del parámetro de extensibilidad ε y de movimiento no afín ξ , junto con una fracción de solvente $\beta \ll 1$.
- Los métodos numéricos de Runge-Kutta de 4to orden, derivación con Polinomio de Lagrange de segundo orden y el algoritmo de Romberg permiten producir soluciones aproximadas que concuerdan con deducciones analíticas y estables aun en condiciones extremas de no-linealidad i.e., $De \gg 1, Wi \gg 1$.

4.2. Justificación

Muchas sustancias de interés, como productos alimenticios, cosméticos, polímeros, e incluso fluidos biológicos, exhiben un comportamiento viscoelástico (Barnes et al., 1993; Deshpande et al., 2010). El flujo de corte oscilatorio se encuentra entre los métodos de uso generalizado para la caracterización de materiales viscoelástico, debido a que permite el análisis de no-linealidades viscosas y elásticas por

separado (Giacomin et al., 2011). Como consecuencia, es relevante el modelado matemático de la respuesta de fluidos viscoelásticos bajo deformaciones cortantes oscilatorias, utilizando las ecuaciones constitutivas fundamentales en la teoría viscoelástica diferencial para probarlas en distintos regímenes, ya que esto permite delimitar su alcance descriptivo y aplicabilidad al diseño de procesos reales. Para ello, es pertinente crear un algoritmo flexible que permita resolver flujos oscilatorios, adaptable a diferentes tipos de ecuaciones constitutivas y que permita ponerlas a prueba en diversas condiciones de deformación.

4.3. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es proponer un algoritmo para el modelado matemático de la respuesta de fluidos viscoelásticos a través de deformaciones cortantes oscilatorias en regímenes de deformación lineales y no lineales. Con esto, se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Generar modelos matemáticos a partir de diferentes ecuaciones constitutivas en el marco del modelo constitutivo de Maxwell diferencial generalizado (Song et al., 2020) con el fin de estudiar la respuesta de fluidos viscoelásticos en SAOS, MAOS y LAOS, utilizando el método EVSS.
- Proponer un algoritmo numérico flexible que permita resolver flujos oscilatorios de materiales viscoelásticos en régimen lineal y no lineal, mediante la manipulación de variables y constantes adimensionales.
- Implementar un algoritmo de post-procesamiento, compatible con el algoritmo numérico de solución de modelos, para la interpretación de la respuesta obtenida a través de la generación de curvas de esfuerzos y del cálculo de funciones materiales.

5. Marco metodológico

Ya que el objetivo fundamental de esta tesis es el modelado matemático, la metodología que se presenta en esta sección gira en torno a la formulación y solución de modelos matemáticos que representan el flujo cortante simple oscilatorio de fluidos viscoelásticos utilizando el modelo constitutivo diferencial generalizado. También versa sobre cómo generar, evaluar e interpretar los resultados adecuados para flujo de corte oscilatorio tanto en régimen lineal como no lineal.

5.1. Obtención modelos diferenciales para fluidos viscoelásticos

El modelado matemático del flujo cortante simple oscilatorio de fluidos viscoelásticos consiste en formular y resolver las ecuaciones que describen la interacción de un fluido con un sistema determinado, con el objetivo de analizar cualitativa y cuantitativamente su respuesta en dichas deformaciones. Para ello se requiere de las ecuaciones de conservación, las ecuaciones constitutivas y las condiciones iniciales y de frontera aplicables al sistema (Middleman, 1977). Como ocurre con el flujo que se trata en este trabajo, cuando la única propiedad que se transfiere es el Momentum (condiciones isotérmicas y medio inerte), las ecuaciones se formulan a partir del balance de esta propiedad, i.e., Ecuación de Cauchy, la ecuación de continuidad, la ecuación de estado reológico relevante (para el tensor de esfuerzos) y las condiciones iniciales y de frontera (Morrison, 2001).

Para formular el modelo generalizado para el flujo cortante oscilatorio en un marco generalizado se siguieron los pasos listados:

- 1) Definir las consideraciones y condiciones límite a partir de la descripción del sistema.
- 2) Definir variables adimensionales.
- 3) Aplicar las suposiciones de dicho flujo sobre las ecuaciones de conservación.
- 4) Normalizar los modelos resultantes y expresarlos en términos de variables adimensionales.

A continuación, se desarrollan los puntos (1) a (4). El punto (5) se trata con mayor profundidad en el Apéndice.

5.1.1. Descripción del sistema

Retomando la definición teórica de flujo cortante simple oscilatorio en la Sección 3.3.1 así como los esquemas en la Fig. (3.3), se ofrece una descripción matemática del sistema aplicable para cualquier amplitud de deformación (Saengow et al., 2017; Ewoldt, 2013):

- Fluido incompresible: $\rho = cte.$ (5.1)

- Movimiento unidireccional: $\mathbf{v} = (v_x, 0, 0).$ (5.2)

- Flujo por arrastre: $\frac{\partial p}{\partial t} = 0, \nabla p = \mathbf{0}, \rho \mathbf{g} \cong \mathbf{0}.$ (5.3)

- Efectos inerciales despreciables: $\frac{v}{H^2} \gg \omega.$ (5.4)

- Perfil de velocidad lineal en y : $v_x = v_x(t, y) = \dot{\gamma}(t)y.$ (5.5)

- Condiciones de frontera de adherencia:

- a) $y = 0, v_x = 0, \forall t > 0.$ (5.6.1)

- b) $y = Y, v_x = v_x(t, H), \forall t > 0.$ (5.6.2)

- Condición inicial de esfuerzo nulo:

- $t \leq 0, \boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_s = \boldsymbol{\tau}_p = \mathbf{0} \quad \forall y \in (0, H).$ (5.7)

- Flujo homogéneo $\dot{\gamma} \neq \dot{\gamma}(x_i)$ (5.8)

- Coordenada neutra: z

- Sistema isotérmico e inerte.

5.1.2. Definición de variables adimensionales

$$\boldsymbol{\tau}_p^* = \frac{\boldsymbol{\tau}_p}{(\eta_{p0} + \eta_s)\dot{\gamma}_0} \quad \text{esfuerzo polimérico adimensional} \quad (5.9)$$

$$\boldsymbol{\tau}_s^* = \frac{\boldsymbol{\tau}_s}{(\eta_{p0} + \eta_s)\dot{\gamma}_0} \quad \text{esfuerzo adimensional del soluto newtoniano} \quad (5.10)$$

Marco metodológico

$$\tau = \omega t = De \frac{t}{\lambda_1} \quad \text{tiempo adimensional} \quad (5.11)$$

$$\lambda_1 \dot{\gamma} = Wi \cos(\tau) \quad \text{rapidez de deformación adimensional} \quad (5.12)$$

5.1.3. Ecuaciones de conservación en corte oscilatorio

Conservación de masa (ecuación de continuidad):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0. \quad (5.13)$$

Reescribiendo la Ec. (5.13) considerando (5.1), (5.2) y (5.3),

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \Rightarrow v_x \neq v_x(x). \quad (5.14)$$

La Ec. (5.14) expresa el hecho físico de un flujo completamente desarrollado.

Conservación de momentum:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g}. \quad (5.15)$$

Reescribiendo la Ec. (5.15) considerando (5.2), (5.3), (5.4) y (5.14),

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] = \mathbf{0} \quad (5.16)$$

Considerando que se trata de un flujo homogéneo, se puede afirmar que la divergencia del tensor de esfuerzos es nula debido a que sus componentes no son funciones de la posición dentro del sistema (Bird et al., 1987).

5.1.4. Modelos a partir de las Ecuaciones Constitutivas

Los modelos constitutivos empleados se listan enseguida. Se seleccionaron acorde con una creciente complejidad del sistema que son capaces de describir, partiendo de un fluido newtoniano hasta llegar a una solución polimérica viscoelástica que incluye el efecto de la fluidez.

- a) Ley de viscosidad de Newton (*fluido newtoniano*).
- b) Maxwell (fluido polimérico puro o polímero fundido; Bird et al., 2016; Morrison, 2001).
- c) Oldroyd-B (mezcla de solvente newtoniano y polímero, parámetro de estructura constante; Barnes et al., 1993).
- d) LPTT⁴ (mezcla de solvente newtoniano y polímero con parámetro de estructura variable; Bird y Wiest, 1995; Shogin, 2020).
- e) EPTT (mezcla de solvente newtoniano y polímero con parámetro de estructura variable; Bird y Wiest, 1995; Shogin, 2020).
- f) PTT (mezcla de solvente newtoniano y polímero con parámetro de estructura variable, inclusión de parámetro de movimiento no afín; Bird y Wiest, 1995; Song et al., 2020).

A pesar de su relativa simplicidad, estos modelos continúan siendo fundamentales en la generación de ecuaciones constitutivas más complejas. Por ejemplo, Oldroyd-B suele combinarse junto con otros modelos para describir viscoelastoplasticidad (López-Aguilar et al., 2018).

Aplicando las Ec. (5.14), Ec. (5.16) y sustituyendo la derivada convectiva superior según su definición en (3.8), se obtiene, para cada ecuación de estado reológico, la expresión correspondiente en flujo oscilatorio.

Fluido de Newton (Bird et al., 2016; Morrison, 2001):

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (5.17)$$

Fluido de Maxwell (Bird et al., 2016; Morrison, 2001):

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} = -\eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (5.18)$$

⁴ El modelo LPTT, EPTT y PTT pueden modelar una mezcla utilizando EVSS. Esta forma de emplear dichos modelos puede ser encontrada en el trabajo de López-Aguilar et al. (2015).

Fluido de Oldroyd-B (Barnes et al., 1993):

$$\boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_p}{\partial t} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau}_p - \boldsymbol{\tau}_p \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\eta_p \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \boldsymbol{\tau}_s = -\eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (5.19)$$

Fluido de LPTT (Bird y Wiest, 1995; Shogin, 2020):

$$\left[1 - \frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p) \right] \boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_p}{\partial t} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau}_p - \boldsymbol{\tau}_p \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\eta_p \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \boldsymbol{\tau}_s = -\eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (5.20)$$

Fluido de EPTT (Bird y Wiest, 1995; Shogin, 2020):

$$\exp \left[-\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p) \right] \boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_p}{\partial t} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau}_p - \boldsymbol{\tau}_p \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\eta_p \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \boldsymbol{\tau}_s = -\eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (5.21)$$

Fluido de PTT (Bird y Wiest, 1995; Song et al., 2020):

$$\exp \left[-\frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p) \right] \boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}_p}{\partial t} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau}_p - \boldsymbol{\tau}_p \cdot \nabla \mathbf{v} \right) + \frac{1}{2} \xi \lambda_1 \{ \boldsymbol{\tau}_p \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\tau}_p \} = -\eta_p \dot{\boldsymbol{\gamma}},$$

$$\boldsymbol{\tau}_s = -\eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}}. \quad (5.22)$$

Las Ec. (5.17) a (5.22) junto con las condiciones iniciales en (5.7), son suficientes para cerrar el modelo matemático generalizado que se busca. En este trabajo se utilizará las expresiones normalizadas. Al expresar los modelos en términos de las variables y números adimensionales, se busca generalidad para que cualquier usuario de la herramienta pueda generar datos dimensionalmente homogéneos, facilitando su comparación contra resultados teóricos y/o experimentales.

El proceso de adimensionalización se muestra en el Apéndice, mientras que los modelos expresados tal como se introdujeron en el algoritmo numérico, se encuentran en la sección de Resultados y Análisis de Resultados.

5.2. Solución de modelos y post-procesamiento de las soluciones

La solución de los modelos generados da como resultado datos de esfuerzos cortantes en función tiempo, que enarbola la respuesta mecánica sin post-procesamiento de los fluidos descritos según cada ecuación constitutiva. Sin

embargo, para entender con mayor profundidad las respuestas obtenidas se requiere del análisis de funciones materiales y, dentro de un contexto práctico, son fundamentales en análisis reológicos cualitativos, así como en control de calidad y en la evaluación de nuevos materiales (Morrison, 2001). Por ello, el modelado matemático que se realiza en este trabajo incluye un algoritmo de post-procesamiento de las soluciones obtenidas, con el propósito de caracterizar las respuestas obtenidas mediante el uso de las funciones y medidas materiales definidas en las Ec. (3.27) a (3.36).

En la Tabla (5.1) se clasifica cada tipo de problema que se precisa resolver de acuerdo con su naturaleza matemática y se determinan los métodos numéricos o analíticos a aplicar.

Dentro de algoritmo no se descarta la posibilidad de usar otros métodos numéricos. La elección de los presentes se efectuó con base a su simplicidad y facilidad de implementación. Adicionalmente, en la literatura se hace uso de Runge–Kutta para la solución de modelos en corte simple oscilatorio, como en el caso del trabajo de Saengow et al. (2017). En este trabajo, el método de Runge-Kutta de 4to orden fue seleccionado debido al balance entre precisión y esfuerzo computacional que ofrece (Saengow et al., 2017). Además, es posible añadir otros métodos numéricos que permitan resolver problemas de valor inicial, con lo que se buscó conferirle flexibilidad.

Tabla 5.1. Clasificación de los problemas resueltos y los métodos analíticos y/o numéricos empleados para su solución. Los métodos numéricos se emplean según sus definiciones en la sección 3.5 del Marco Teórico.

Función/variable a calcular	Tipo de problema	Método de solución
$S(\tau), N_1(\tau)$, Newton	Función periódica.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Evaluación directa.
$S(\tau), N_1(\tau)$, Maxwell	Ecuación diferencial ordinaria, de primer orden, lineal, no homogénea y de coeficientes constantes. Problema de Valor Inicial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Factor integrante. ▪ Runge-Kutta 4to orden.
$S(\tau), N_1(\tau)$, Oldroyd-B	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de coeficientes variables, lineales, de primer orden, desacopladas. Problema de Valor Inicial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Factor integrante. ▪ Runge-Kutta 4to orden.
$S(\tau), N_1(\tau)$, LPTT	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de coeficientes variables, no lineales, de primer orden, acopladas. Problema de Valor Inicial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Runge-Kutta 4to orden.
$S(\tau), N_1(\tau)$, EPTT	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, de coeficientes variables, no lineales, de primer orden, acopladas. Problema de Valor Inicial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Runge-Kutta 4to orden.

η'_M, G'_M	Derivada. Variable independiente en puntos no equidistantes ⁵ .	<ul style="list-style-type: none"> Derivación con Polinomio de Lagrange de 2do orden.
η'_L, G'_L	Cociente.	<ul style="list-style-type: none"> Evaluación directa.
η'_1, η''_1	Integral definida. Variable independiente en puntos equidistantes.	<ul style="list-style-type: none"> Algoritmo de Romberg.
G'_1, G''_1	Integral definida. Variable independiente en puntos equidistantes.	<ul style="list-style-type: none"> Algoritmo de Romberg.
T, S	Cociente.	<ul style="list-style-type: none"> Evaluación directa.

5.3. Propuesta de algoritmo numérico

La implementación del algoritmo puede llevarse a cabo en cualquier lenguaje de programación estructurada. Debido a los diferentes pasos que conforman la solución de modelos y el procesamiento de sus resultados, se requirió de programación modular y estructurada. Es así como el entorno de Matlab, orientado a funciones, resultó conveniente para el desarrollo de este trabajo.

5.3.1. Descripción de la herramienta

Esta es una función ejecutable en el entorno de Matlab. Se encuentra subdividida en tres etapas secuenciales de tratamiento de datos, solución y post-procesamiento. Cada sección se conforma por una o más funciones de programación estructurada con los siguientes bloques:

⁵ La solución numérica de los esfuerzos mediante Runge-Kutta produce datos de esfuerzo en función del tiempo, donde esta última variable está distribuida en puntos equidistantes. Pero la derivada con respecto a la rapidez de deformación como variable independiente, la cual es una función periódica del tiempo, no cuenta con puntos equidistantes. Esta es la razón primordial por la que se omitió el uso de diferencias finitas como método numérico de cálculo de η'_M y G'_M .

Función principal (Fig. (5.1)):

- | | | |
|---|---|------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) Tratamiento de datos (Fig. 5.2) 2) Solución numérica (Fig. 5.3) 3) Post-procesamiento (Fig. 5.4) | } | Funciones subordinadas |
|---|---|------------------------|

A continuación, se muestran los diagramas de flujo de los algoritmos por cada sección en el código y una breve descripción de las entradas y salidas correspondientes a cada una.

Entradas

- Modelo: modelo matemático (referente a ecuación constitutiva), condiciones iniciales. Valores de $S(0)$ y $N_1(0)$.
- Constantes ⁶: constantes materiales propias del modelo y ecuación constitutiva, *Dey Wi*.

Tabla 5.2. Constantes a introducir según el modelo elegido y posibles simplificaciones.

Modelo	Newton	Maxwell	Oldroyd-B	LPTT	EPTT	PTT
Newton						
Maxwell						
Oldroyd-B	$\beta = 1$	$\beta = 0$	$0 < \beta < 1$			
LPTT	$\beta = 1$	$\beta = 0$ $\varepsilon = 0$	$\varepsilon = 0$	$0 < \beta < 1$ $\varepsilon > 0$		
EPTT	$\beta = 1$	$\beta = 0$ $\varepsilon = 0$	$\varepsilon = 0$		$0 < \beta < 1$ $\varepsilon > 0$	
PTT	$\beta = 1$	$\beta = 0$ $\varepsilon = 0$ $\xi = 0$	$\varepsilon = 0$ $\xi = 0$		$\xi = 0$	$0 < \beta < 1$ $\varepsilon > 0$ $0 < \xi < 1$

⁶ Las constantes y el modelo seleccionado son entradas y salidas en diferentes secciones del algoritmo, como se muestra más adelante.

Marco metodológico

- Método numérico: método de solución del modelo diferencial (PVI) ⁷, número de pasos, precisión y rango de solución.

Salidas

- Gráficas: curvas de esfuerzo contra tiempo y de Lissajous para S y N_1 .
- Matriz solución: tiempo, esfuerzos y errores de truncamiento por cada paso en el algoritmo de solución numérica.
- Funciones materiales: funciones incluidas en la Tabla 4. Lista de valores y errores de aproximación asociados.

⁷ Este espacio en el algoritmo queda abierto para añadir más métodos numéricos aplicables a Problemas de Valor Inicial. En este trabajo solamente se incluye Runge-Kutta de 4to orden.

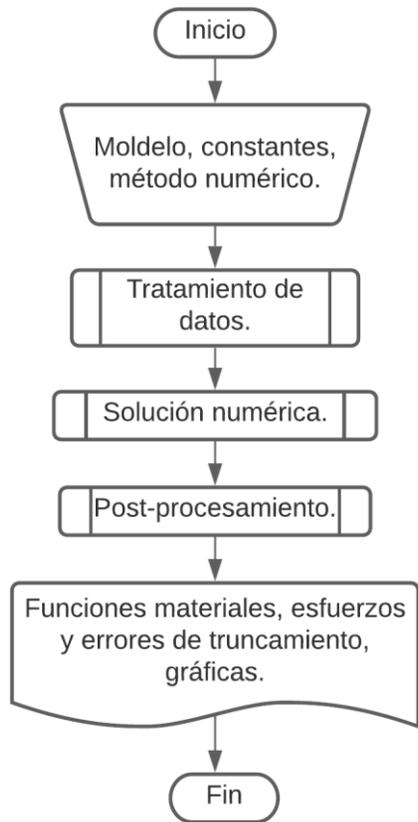


Figura 5.1. Algoritmo de la Función Principal.

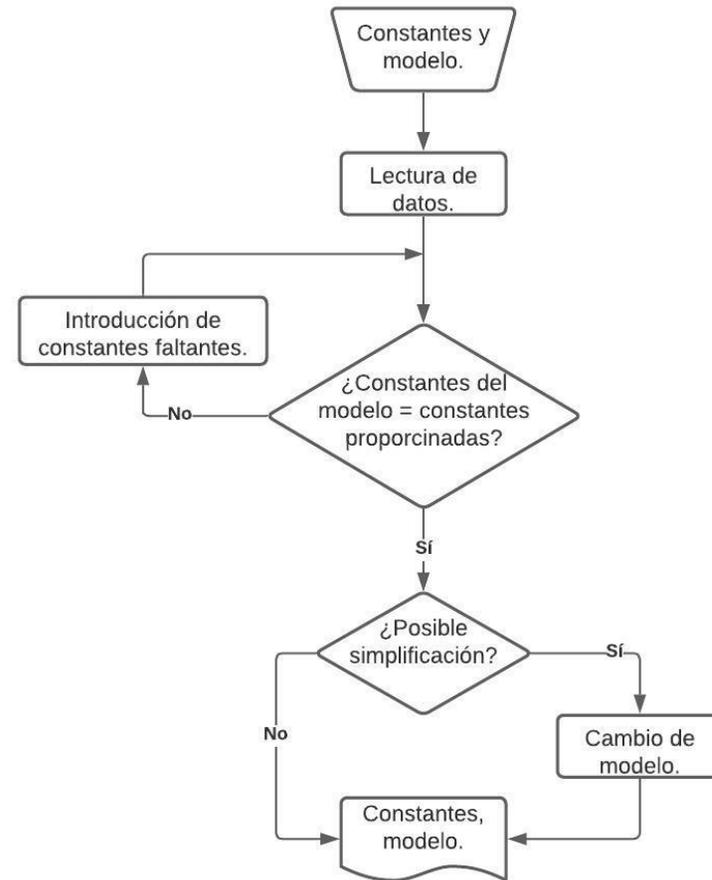


Figura 5.2. Algoritmo de la sección de Tratmiento de datos.

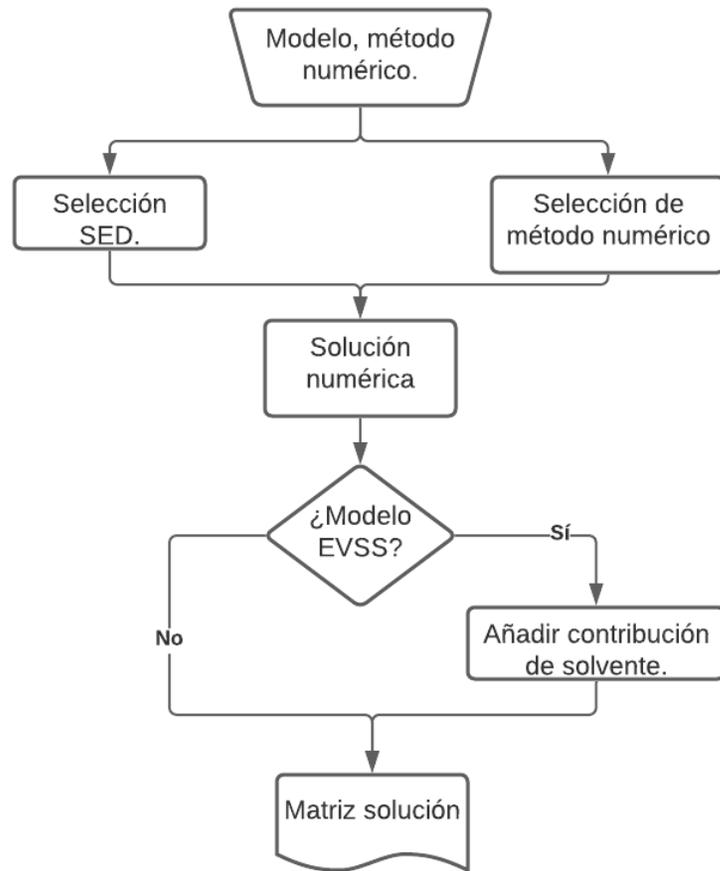


Figura 5.3. Algoritmo de la sección de Solución numérica.

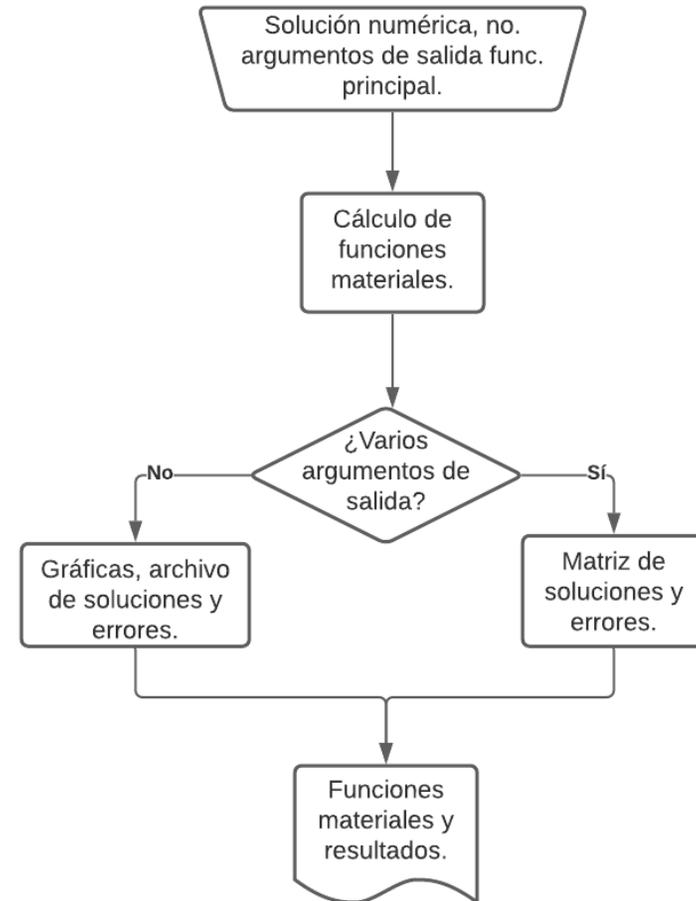


Figura 5.4. Algoritmo de la sección de Post-procesamiento.

5.3.2. Implementación de métodos numéricos

Como queda sentado en la Tabla 4, es necesario el uso de dichos métodos numéricos en las etapas de solución y post-procesamiento. Matlab ofrece diversas funciones para resolver problemas de la misma naturaleza que aquellos que se abordan en esta tesis, especialmente para la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales. Sin embargo, con el fin de tener un mayor entendimiento y control sobre el código generado, se optó por implementar herramientas numéricas propias.

En la Fig. (5.5) se muestra el algoritmo propuesto para implementar Runge-Kutta de 4to orden.

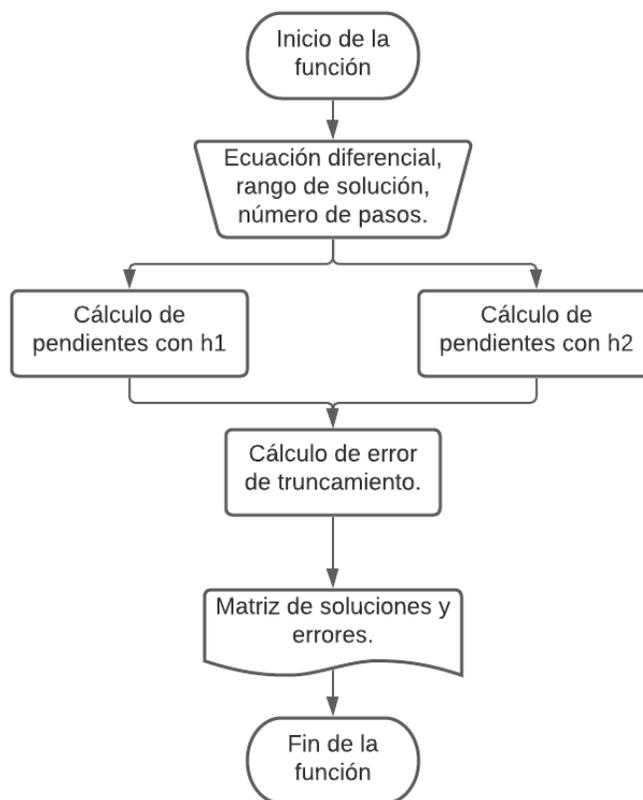


Figura 5.5. Algoritmo de implementación de Runge-Kutta de 4to orden.

En el caso de la derivación con el Polinomio de Lagrange de segundo orden y el algoritmo de integración de Romberg, no se creó una función aparte, sino que se aplicaron directamente sobre el código de Post-procesamiento, siguiendo las fórmulas en las secciones 3.5.2 y 3.5.3. Debido a su relativa simplicidad, se procedió de esta manera.

5.4. Plan de simulación

En la presente sección se describe el plan de simulación seguido. Se centra en presentar de manera gráfica los resultados del post-procesamiento de las soluciones, facilitando la interpretación de las mismas y la evaluación de su precisión.

En seguida se lista la secuencia de pasos seguidos:

- 1) Pruebas de consistencia
 - Contraste de soluciones numéricas y analíticas de Maxwell y Oldroyd-B.
 - Gráfica de error de truncamiento contra número de paso. Modelos con solución analítica.
 - Reducción a comportamiento viscoso: curva de Lissajous, todos los modelos.
 - Reducción a viscoelasticidad lineal: curva de Lissajous, todos los modelos.
- 2) Gráfica de esfuerzo contra tiempo.
 - Comparación de respuestas y desviación de comportamiento lineal, todos los modelos.
- 3) Curvas de Lissajous.
 - Comportamiento a diferentes razones de $\frac{W_i}{De}$, para esfuerzo cortante y primera diferencia de esfuerzos normales adimensionales.
 - Variación respecto a la fracción β en Oldroyd-B, LPTT y EPTT.
 - Variación respecto a ε en LPTT y EPTT.

- 4) Mallas de Ewoldt.
 - Comportamiento de Maxwell.
 - Variación de la β en Oldroyd-B, LPTT y EPTT.
 - Variación de la fracciones ε en LPTT y EPTT.
- 5) Variación de primer armónico del coeficiente de viscosidad y de elasticidad.
 - Comportamiento a diferentes Wi y De .
 - Variación respecto a β en Oldroyd-B, LPTT y EPTT.
 - Variación respecto a ε en LPTT y EPTT.
- 6) Cálculo de T para modelos no lineales.

En la Tabla (5.3) se proporcionan los valores de cada parámetro utilizados durante la ejecución del plan de simulación. La mayoría de estos se fijaron considerando los datos más comunes en la literatura. Adicionalmente, se fijó una tolerancia al error de truncamiento del orden de 1×10^{-6} .

Tabla 5.3. Valores de constantes para análisis de sensibilidad.

Constante	Valores
De	$10^{-2} \leq De \leq 10^2$
Wi	$10^{-3} \leq Wi \leq 10^5$
β	$\frac{1}{9}$ y 0.90
ε	0.02 y 0.25
ξ	0.1 y 0.5

En las secciones subsecuentes se explica con mayor detalle en qué consisten las curvas a utilizar y la razón de su uso.

5.4.1. Curvas de Esfuerzos contra tiempo, de Lissajous y Mallas de Ewoldt

Curvas de esfuerzo contra tiempo

Las curvas de esfuerzo contra tiempo sirven para mostrar la desviación del comportamiento puramente elástico o viscoso (ver Fig. 5.6; Hyun et al., 2011). La distorsión de la curva con respecto a una señal senoidal o cosenoidal indica la presencia de no linealidades (o n armónicos), y puede relacionarse con la estructura del material (Hyun et al., 2011).

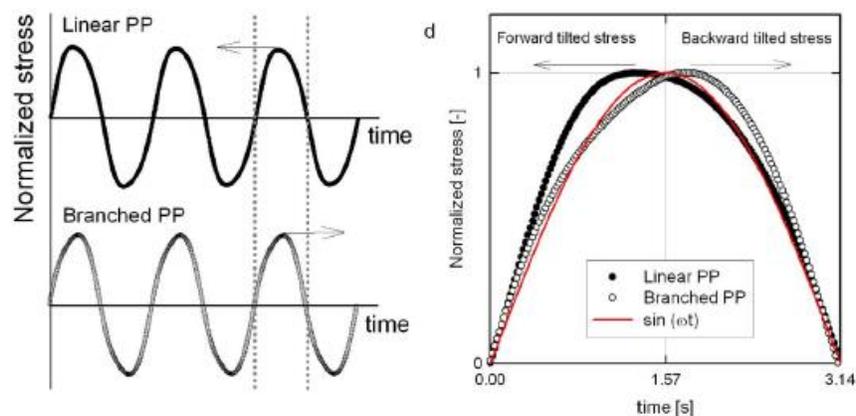


Figura 5.6. Gráfica de esfuerzos contra tiempo y muestra cualitativa de la distorsión entre la forma de la curva de deformación respecto a la de esfuerzos, según la topología de la estructura de los polímeros (Hyun et al., 2011).

En este trabajo se emplean estas curvas para mostrar tal distorsión con diferentes modelos y contrastar soluciones numéricas y analíticas.

Curvas de Lissajous

La representación gráfica del esfuerzo contra la rapidez de deformación recibe el nombre de Curva de Lissajous (Deshpande, 2010). Este tipo de curvas son un medio fundamental para observar las no linealidades de los fluidos vía la distorsión de las elipses producidas (Saengow y Giacomini, 2019): un fluido newtoniano, al

estar en fase con la rapidez de deformación, se observa como una línea recta. Una respuesta elástica lineal, como una circunferencia, y la viscoelasticidad lineal como una elipse cuyos ejes no coinciden con aquellos de la gráfica (Fig. 5.7a). Entonces, una respuesta viscoelástica no lineal no coincide con ninguna de las descripciones anteriores (Deshpande et al., 2010). Las curvas de Lissajous son empleadas a menudo para mostrar esfuerzos cortantes, primera y segunda diferencia de esfuerzos normales a diferentes razones de $\frac{Wi}{De}$, permitiendo evaluar el efecto de la variación de la frecuencia de oscilación ω y de su amplitud $\dot{\gamma}$ sobre la respuesta del fluido. Como se puede observar en la Fig. (5.7b), aun graficando variables normalizadas, de las curvas de Lissajous se puede obtener una noción de la magnitud de los esfuerzos.

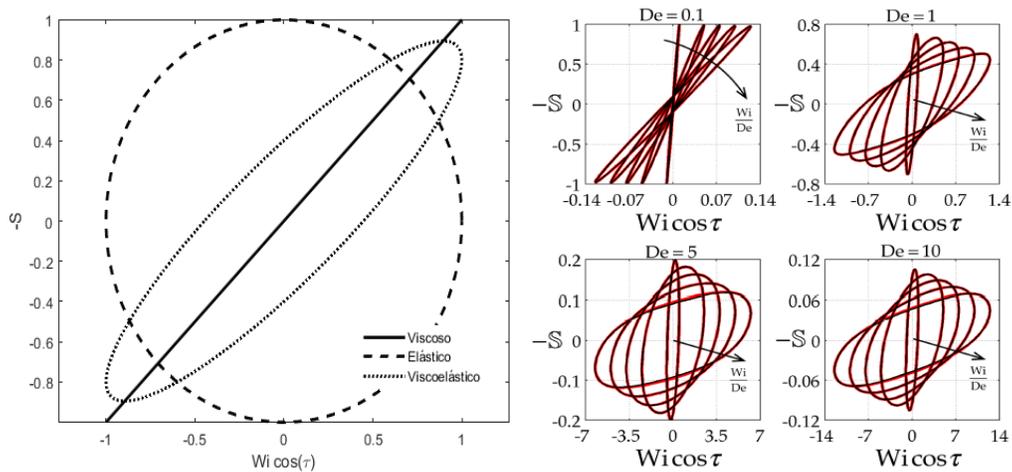


Figura 5.7. Curvas de Lissajous. A la izquierda, comportamientos límite. A la derecha, para comportamiento viscoso, curvas de esfuerzo cortante, modelo de Jeffreys corrotacional a $\frac{Wi}{De} =$

$$\frac{1}{10}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1 \text{ y } \frac{5}{4} \text{ (Saengow et al., 2017) (b).}$$

Una extensión de estas gráficas y un importante medio de análisis cualitativo de la respuesta en corte oscilatorio son las Mallas de Ewoldt. Consiste en generar curvas de Lissajous miniaturizadas en el espacio de Pipkin, definido en la Sección 3.3, Fig. (3.2) (Saengow y Giacomini, 2019). En este trabajo se utilizarán para mostrar gráficamente cómo cambia la respuesta de los fluidos y la apariencia de sus curvas en los distintos regímenes (viscoso, viscoelástico lineal, etc.).

5.4.2. Funciones materiales e índice de propiedades no lineales

En este trabajo se calcula una única función material: el primer armónico en el régimen lineal y no lineal. Debido a esto, las medidas de no linealidad propuestas por Ewoldt (2008) se emplearon para complementar la descripción de la respuesta reológica que ofrece cada modelo en LAOS.

Sobre el primer armónico suele hacerse un análisis de sensibilidad paramétrica modificando la escala temporal del experimento (frecuencia) y la amplitud de deformación, que en un análisis adimensional equivale a variar De y la relación $\frac{Wi}{De}$. Como parte del plan de simulación, se realiza este análisis para todos los modelos. En el caso de PTT, LPTT y EPTT también se estudiarán los coeficientes viscosos y elásticos que componen al primer armónico en MAOS, ya que, al existir soluciones analíticas para éstos, mediante la comparación de los resultados de simulación y los reportados en la literatura se validará la precisión de la herramienta.

Partiendo de la Serie de Fourier para el esfuerzo cortante:

$$\tau_{xy}(t) = \gamma_0 \sum_{\substack{n=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} \{G'_n(\omega, \gamma_0) \text{sen}(n\omega t) + G''_n(\omega, \gamma_0) \text{cos}(n\omega t)\}. \quad (5.23)$$

Y como una expansión en series de potencias:

$$\tau_{xy}(t) = \sum_{\substack{p \\ \text{impar}}}^{\infty} \sum_{\substack{n \\ \text{impar}}}^p \gamma_0^p \{G'_{pn}(\omega) \text{sen}(n\omega t) + G''_{pn}(\omega) \text{cos}(n\omega t)\}. \quad (5.24)$$

Se generan las siguientes equivalencias (Song y Hyun, 2019):

$$G'_1(\omega, \gamma_0) = G'_{11}(\omega) + G'_{31}(\omega) \gamma_0^2 + O(\gamma_0^4),$$

$$G''_1(\omega, \gamma_0) = G''_{11}(\omega) + G''_{31}(\omega) \gamma_0^2 + O(\gamma_0^4),$$

$$G'_3(\omega, \gamma_0) = G'_{33}(\omega) \gamma_0^2 + O(\gamma_0^4),$$

$$G''_3(\omega, \gamma_0) = G''_{33}(\omega) \gamma_0^2 + O(\gamma_0^4), \quad (5.25)$$

donde los primeros términos del coeficiente del primer armónico $G'_1(\omega, \gamma_0)$, corresponden a las funciones materiales en viscoelasticidad lineal:

$$G'_{11}(\omega) = G'(\omega), \quad G''_{11}(\omega) = G''(\omega). \quad (5.26)$$

La evolución del segundo término de $G'_1(\omega, \gamma_0)$ y de $G''_1(\omega, \gamma_0)$ determina el comportamiento predominante del fluido en MAOS, tal como se muestra en la Fig. (5.8).

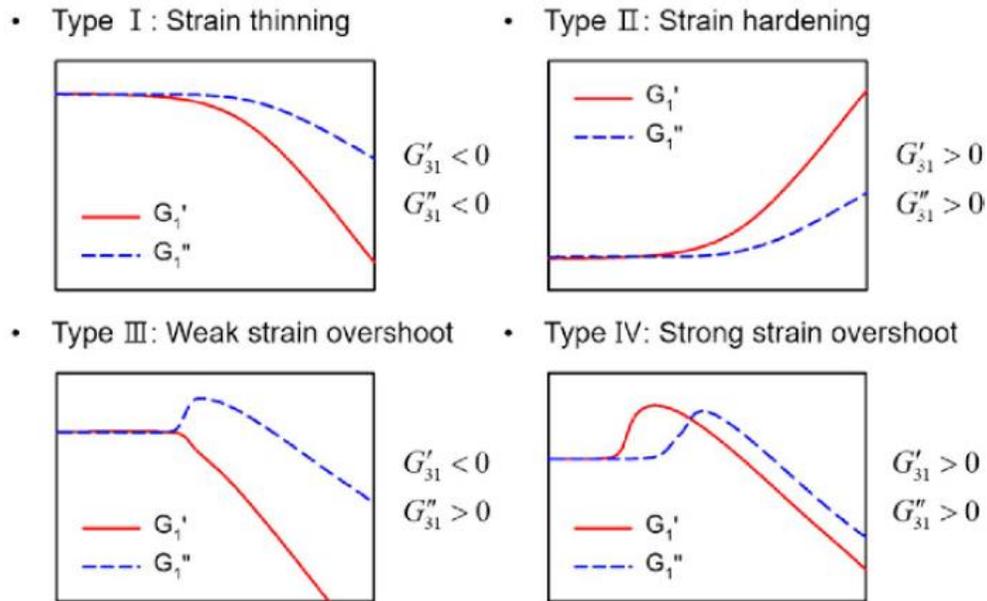


Figura 5.8. Tipos de comportamiento en viscoelasticidad no lineal propuestos por Hyun et al. (2002): (I) Adelgazamiento a la deformación, (II) engrosamiento a la deformación, (III) engrosamiento débil a la deformación, (IV) engrosamiento fuerte a la deformación (Song y Hyun, 2019).

En la Fig. (5.8), el adelgazamiento a la deformación (I) es el comportamiento más frecuente en soluciones y poliméricas y polímeros fundidos. Como ocurre en flujo cortante estacionario, la reducción de la viscosidad se produce debido al alineamiento de las microestructuras del fluido en la dirección del flujo, lo cual reduce el arrastre viscoso sobre las unidades elementales del material. Conforme la rapidez de corte incrementa, el alineamiento se vuelve más completo y la viscosidad decrece aún más (Hyun et al., 2011). El engrosamiento a la deformación (II) se asocia con una fuerte interacción entre los elementos del fluido y la formación de microestructuras complejas, lo que resulta en la resistencia al alineamiento a

medida que la magnitud de la deformación aumenta (Hyun et al., 2002). El engrosamiento débil a la deformación (III) y el engrosamiento fuerte a la deformación (IV), no tienen una explicación universal, pues dichas respuestas dependen de la constitución de cada material (Hyun et al. 2011). Por ejemplo, el comportamiento tipo (III) de una solución de goma xantana se atribuye a la interacción de cadenas laterales (Hyun et al, 2002), y el comportamiento tipo (IV) de soluciones de polímeros asociativos está relacionado con la energía de interacción intermolecular, la cual es más débil comparada con el tipo (II), pero más fuerte comprada con el tipo (III) (Hyun et al., 2011). Más ejemplos pueden ser encontrados en el trabajo de Hyun et al. (2002).

Para calcular $G'_{31}(\omega)$ y $G''_{31}(\omega)$ a partir de la Ec. (5.25), se sigue el siguiente procedimiento.

Simplificando (5.23) y normalizando:

$$\begin{aligned} \frac{G'_1}{G_0}(\omega, \gamma_0) &\cong \frac{1}{G_0} [G'_{11}(\omega) + G'_{31}(\omega)\gamma_0^2], \\ \frac{G''_1}{G_0}(\omega, \gamma_0) &\cong \frac{1}{G_0} [G''_{11}(\omega) + G''_{31}(\omega)\gamma_0^2]. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Se despejan los coeficientes:

$$\frac{G'_{31}}{G_0} = \frac{G'_1 - G'_{11}(\omega)}{G_0\gamma_0^2} = \frac{G'_1 - G'_{11}(\omega)}{G_0\left(\frac{Wi}{De}\right)^2}, \quad \frac{G''_{31}}{G_0} = \frac{G''_1 - G''_{11}(\omega)}{G_0\gamma_0^2} = \frac{G''_1 - G''_{11}(\omega)}{G_0\left(\frac{Wi}{De}\right)^2}, \quad (5.28)$$

donde $\frac{G'_1}{G_0}$ y $\frac{G''_1}{G_0}$ se calculan mediante las Ec. (3.29) y (3.30).

Estos coeficientes no son funciones de Wi , sin embargo, para poder hacer la simplificación en (5.27), se realizan los cálculos fijando una relación $\frac{Wi}{De}$ bajo los siguientes criterios:

- a) La diferencia entre el primer armónico calculado con LPTT y EPTT debe ser menor a $1 \times 10^{-3} \%$, tolerancia fijada arbitrariamente. Ya que el valor del parámetro de estructura y por tanto, de las funciones materiales, no dependen

de la de elección de f_τ en MAOS (Song et al., 2020), esta diferencia es una guía para identificar si la relación $\frac{Wi}{De}$ sitúa la simulación en el régimen deseado.

- b) El valor del primer armónico debe exceder el de las funciones materiales en SAOS al menos en un 1×10^{-3} %, tolerancia fijada arbitrariamente. Esto garantiza que la relación $\frac{Wi}{De}$ produce no linealidades.

Los resultados obtenidos con la Ec. (5.28) se comparan contra las soluciones analíticas reportadas en el trabajo de Song et al. (2020):

$$\frac{G'_{31}}{G_0} = -\frac{3\xi(2-\xi)De^4}{2(1+De^2)(1+4De^2)} - \frac{\varepsilon De^4(7+19De^2)}{2(1+De^2)^3(1+4De^2)}$$

$$\frac{G'_{31}}{G_0} = -\frac{3\xi(2-\xi)De^3}{4(1+De^2)(1+4De^2)} - \frac{\varepsilon De^3(3+5De^2-10De^4)}{2(1+De^2)^3(1+4De^2)}. \quad (5.29)$$

Esta comparación permitirá validar la precisión de la herramienta construida.

Similar al tratamiento que se le da al primer armónico, se generan gráficas para estudiar el efecto de la variación de los números adimensionales De y Wi sobre los índices de propiedades no lineales para los modelos en LAOS.

6. Resultados y Análisis de Resultados

6.1. Modelos diferenciales viscoelásticos

Conforme a las deducciones que se muestran con mayor detalle en el Apéndice, se obtuvieron los siguientes modelos diferenciales. En el caso de la Ley de viscosidad de Newton, el problema de flujo oscilatorio da lugar a una función cuya evaluación en el tiempo es directa.

Modelo de Maxwell:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{De} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} \cos(\tau) \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1(0) \\ \mathbb{S}(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (6.1)$$

Modelo Oldroyd-B:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} & 2\frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} (1 - \beta) \cos(\tau) \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1(0) \\ \mathbb{S}_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbb{S}_s = -\beta \cos(\tau). \quad (6.2)$$

Modelo LPTT:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} \left(1 - \frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi(\mathbb{N}_1)\right) & 2\frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \left(1 - \frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi(\mathbb{N}_1)\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} (1 - \beta) \cos(\tau) \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} \mathbb{N}_1(0) \\ \mathbb{S}_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{S}_s = -\beta \cos(\tau). \quad (6.3)$$

Modelo EPTT:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi(\mathbb{N}_1)\right) & 2\frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi(\mathbb{N}_1)\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} (1 - \beta) \cos(\tau) \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} \mathbb{N}_1(0) \\ \mathbb{S}_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{S}_s = -\beta \cos(\tau). \quad (6.4)$$

Modelo PTT generalizado:

$$\begin{aligned}
 & \frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ S_p \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi (N_1 + 2N_2)\right] & 0 & 2\frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi (N_1 + 2N_2)\right] & -\frac{Wi}{De} \xi \cos(\tau) \\ -\frac{Wi \xi}{De 2} \cos(\tau) & \frac{Wi}{De} (1-\xi) \cos(\tau) & -\frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi (N_1 + 2N_2)\right] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ S_p \end{bmatrix} \\
 & - \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{De} (1-\beta) \cos(\tau) \end{bmatrix}, \\
 & \begin{bmatrix} N_1(0) \\ N_2(0) \\ S_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{6.5}
 \end{aligned}$$

La creciente capacidad descriptiva de los modelos puede ser analizada a partir de los componentes de la matriz en el primer término de lado derecho de cada ecuación, que en adelante se referirá como matriz de términos variables. En la Ec. (6.1) los únicos elementos distintos de cero se encuentran sobre la diagonal, lo que indica la ausencia de acoplamiento entre las ecuaciones diferenciales del sistema, cuya consecuencia son esfuerzos normales nulos. Al ser constantes, dichos elementos hacen del modelo de Maxwell una ecuación diferencial lineal. Esto conduce a anticipar que el esfuerzo cortante S es una función lineal de la rapidez de deformación, como se comprueba con la solución analítica (Ec. 6.6).

El modelo de Oldroyd-B (Ec. 6.2) incluye un término de acoplamiento fuera de la diagonal de la matriz de términos variables, cuya existencia produce una primera diferencia de esfuerzos normales N_1 distinta de cero y además, dependiente del esfuerzo cortante polimérico S_p . La ecuación diferencial para S_p no depende de N_1 , lo que hace factible resolverla de manera independiente. Además de la predicción de N_1 , Oldroyd-B permite evaluar la influencia de las propiedades reológicas del solvente sobre la respuesta del sistema a través de β , cuyos valores límite conducen

a la simplificación del problema (ver Tabla 5.2). La amplitud de deformación $\gamma_0 = \frac{W_i}{De}$ está directamente relacionada con el término de acoplamiento, tal que $\frac{W_i}{De} \ll 1$ produce el desvanecimiento de los esfuerzos normales. Adicionalmente, se sabe que la respuesta de estos modelos es una función del estímulo que se introduce en el sistema, por lo que \mathbb{N}_1 debe ser función de la rapidez de deformación, variable que está implícita en el término de acoplamiento. Por lo tanto, se espera que este modelo produzca una respuesta no lineal respecto a $\frac{W_i}{De}$ para los esfuerzos normales.

Los modelos LPTT (Ec. 6.3) y EPTT (Ec. 6.4) contienen el mismo término de acoplamiento que Oldroyd-B, pero la interdependencia entre las ecuaciones que componen su sistema se vuelve rígida debido a que el parámetro de estructura -que se encuentra sobre la diagonal de la matriz de términos variables- es una función de \mathbb{N}_1 que genera términos no lineales cuya magnitud es modulada por $\frac{W_i}{De}$. Con esto, se puede anticipar una respuesta no lineal tanto para \mathbb{N}_1 como \mathbb{S}_p . Al reducir $\frac{W_i}{De}$, los términos fuera de la diagonal adquieren mayor relevancia y entonces LPTT y EPTT retoman la forma de Oldroyd-B. El desacoplamiento de las ecuaciones también se alcanza con $\frac{W_i}{De} \ll 1$.

El modelo de PTT generalizado (Ec. 6.5) contiene términos adicionales fuera de la diagonal cuya existencia y magnitud depende del parámetro de deformación no afín ξ , modulados por $\frac{W_i}{De}$. Estos producen términos no lineales y la existencia de una segunda diferencia de esfuerzos normales (\mathbb{N}_2) que, junto con \mathbb{N}_1 , contribuyen a la evolución de la estructura al formar parte de f_τ . Bajo el mismo razonamiento empleado para analizar las Ec. (6.3) y (6.4), también se puede anticipar que \mathbb{N}_2 es una función no lineal de $\frac{W_i}{De}$.

Común al modelo PTT generalizado y sus versiones simplificadas (EPTT y LPTT), el parámetro de estructura difiere de la unidad a medida que ε aumenta, pero la consideración de un solvente (β) contrarresta su efecto, dada la funcionalidad que

este parámetro proporciona para caracterizar soluciones con concentraciones relativamente bajas. Esto se ilustra en las secciones subsecuentes.

6.2. Soluciones analíticas. Modelos de Maxwell y Oldroyd-B.

La naturaleza de las Ec. (6.1) y (6.2) permite genera soluciones analíticas, cuya deducción completa se encuentra en el Apéndice, y su resultado final se muestra en seguida. Las expresiones obtenidas coinciden con las reportadas en los trabajos de Saengow et al. (2017) y Saengow y Giacomini (2018).

Modelo de Maxwell:

$$\mathbb{S} = \frac{\tau_{xy}}{\eta_0 \dot{\gamma}_0} = - \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \cos(\tau) - \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \text{sen}(\tau). \quad (6.6)$$

$$\frac{\eta'}{\eta_0} = \frac{1}{1+De^2}; \quad \frac{\eta''}{\eta_0} = \frac{De}{1+De^2}. \quad (6.7)$$

Modelo Oldroyd-B:

$$\mathbb{S} = \frac{\tau_{xy}}{\eta_0 \dot{\gamma}_0} = - \left(\frac{1+\beta De^2}{1+De^2} \right) \cos(\tau) - (1-\beta) \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \text{sen}(\tau). \quad (6.8)$$

$$\frac{\eta'}{\eta_0} = \frac{1+\beta De^2}{1+De^2}; \quad \frac{\eta''}{\eta_0} = (1-\beta) \left(\frac{De}{1+De^2} \right). \quad (6.9)$$

$$\mathbb{N}_1 = -Wi(1-\beta) \left\{ \frac{1}{1+De^2} + \frac{(1-2De^2)}{(1+De^2)(1+4De^2)} \cos(2\tau) + \frac{3De}{(1+De^2)(1+4De^2)} \text{sen}(2\tau) \right\}. \quad (6.10)$$

$$\frac{\Psi_1^d}{\eta_0} = \frac{(1-\beta)}{1+De^2}, \quad \frac{\Psi_1'}{\eta_0} = \frac{(1-\beta)(1-2De^2)}{(1+De^2)(1+4De^2)}, \quad \frac{\Psi_1''}{\eta_0} = \frac{(1-\beta)3De}{(1+De^2)(1+4De^2)}. \quad (6.11)$$

La solución al modelo de Maxwell, Ec. (6.6), muestra que variar la amplitud de rapidez de deformación ($\dot{\gamma}_0 = \omega \gamma_0$) carece de efecto sobre la el esfuerzo cortante normalizado. En un análisis dimensional, se corroboraría la dependencia lineal entre τ_{xy} y $\dot{\gamma}_0$, resultado anticipado a partir del sistema de ecuaciones diferenciales original. El primer término de la Ec. (6.6) se encuentra en fase con la rapidez de

deformación, constituyendo así la contribución viscosa al esfuerzo cortante. El segundo está en fase con la deformación, siendo a su vez la contribución elástica.

En el caso del modelo de Oldroyd-B, Ec. (6.8), la contribución viscosa al esfuerzo cortante se ve favorecida por la introducción de la fracción de solvente β , mientras que la elástica se ve atenuada por la misma. De manera notable, β también dicta la magnitud de los esfuerzos normales, como hace ver la Ec. (6.10). Como ocurre con el modelo de Maxwell, existe una relación lineal entre τ_{xy} y $\dot{\gamma}_0$. No obstante, bajo un análisis dimensional, la primera diferencia de esfuerzos normales –dimensional– sigue un crecimiento proporcional al cuadrado de la amplitud de rapidez de corte ($N_1 \propto (\dot{\gamma}_0)^2$) e incluso exhibe un segundo armónico en SAOS (Deshpande, 2010). En consecuencia, N_1 crece proporcional a $\dot{\gamma}_0$ o Wi .

La expresión en series de Fourier de la primera diferencia de esfuerzos normales en deformaciones cortantes oscilatorias es (Poungthong et al., 2020):

$$\frac{N_1(\omega, \dot{\gamma}_0, \tau)}{\dot{\gamma}_0^2} \equiv \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\gamma}_0^2} = - \sum_{\substack{n=0 \\ par}}^{\infty} [\Psi'_{1,n}(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\tau) + \Psi''_{1,n}(\omega, \dot{\gamma}_0) \text{sen}(n\tau)], \quad (6.12)$$

donde $\Psi'_{1,0} = \Psi_1^d$ es el coeficiente de desplazamiento.

Partiendo de la Ec. (6.12), la correspondiente expresión adimensional es:

$$N_1 = -Wi \sum_{\substack{n=0 \\ par}}^{\infty} \left[\frac{\Psi'_{1,n}}{\eta_0}(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\tau) + \frac{\Psi''_{1,n}}{\eta_0}(\omega, \dot{\gamma}_0) \text{sen}(n\tau) \right]. \quad (6.13)$$

Entonces, en la Ec. (6.10), compuesta por tres términos, Ψ_1^d que corresponde al armónico de orden cero y dos términos que constituyen el segundo armónico.

6.3. Solución numérica de modelos viscoelásticos

6.3.1. Pruebas de consistencia

La precisión de las soluciones obtenidas con el algoritmo desarrollado se evalúa a través de dos pruebas: (1) comparación de soluciones analíticas y numéricas (modelos de Maxwell y Oldroyd-B), más el monitoreo de los errores absolutos y de

truncamiento; y (2) la simplificación de las respuestas a los límites teóricos conocidos (fluido Newtoniano y viscoelasticidad lineal).

Los resultados de la primera prueba se muestran en la Fig. (6.1). Los valores analíticos y numéricos son significativamente diferentes antes del estado estacionario, pues la solución numérica sí contempla la respuesta transitoria. Por lo tanto, los errores absolutos (E_a) y de truncamiento (E_t) no cumplen con la tolerancia durante los primeros ciclos. Al abandonar el estado estacionario – lo que en los modelos en cuestión ocurre de forma exponencial con $\frac{\tau}{De}$ (ver Ec. 9.70) -, se mantienen acotados y dentro de la tolerancia seleccionada (1×10^{-6}), presentando puntos críticos que coinciden con los máximos y mínimos locales de los esfuerzos, lo que indica que estos corresponden a zonas de difícil ajuste numérico. Con esto se demuestra que la implementación del algoritmo numérico de solución a los modelos ofrece resultados confiables.

Los resultados de la segunda prueba de consistencia se muestran en la Fig. (6.2). De manera consistente con las predicciones que se pueden obtener a partir del diagrama de Pipkin (Saengow y Giacomini, 2019), se obtiene una respuesta newtoniana con todos los modelos bajo $Wi = De = 0.0015 \ll 1$, y una respuesta viscoelástica lineal con $Wi = 0.0015 \ll 1$. En el régimen lineal, con tales valores de Wi se espera que la primera diferencia de esfuerzos normales -aún si no es nula- sea despreciable comparada con los esfuerzos cortantes, lo cual se cumple con lo modelado, pues N_1 es aproximadamente cien veces menor a S .

Resultados y Análisis de Resultados

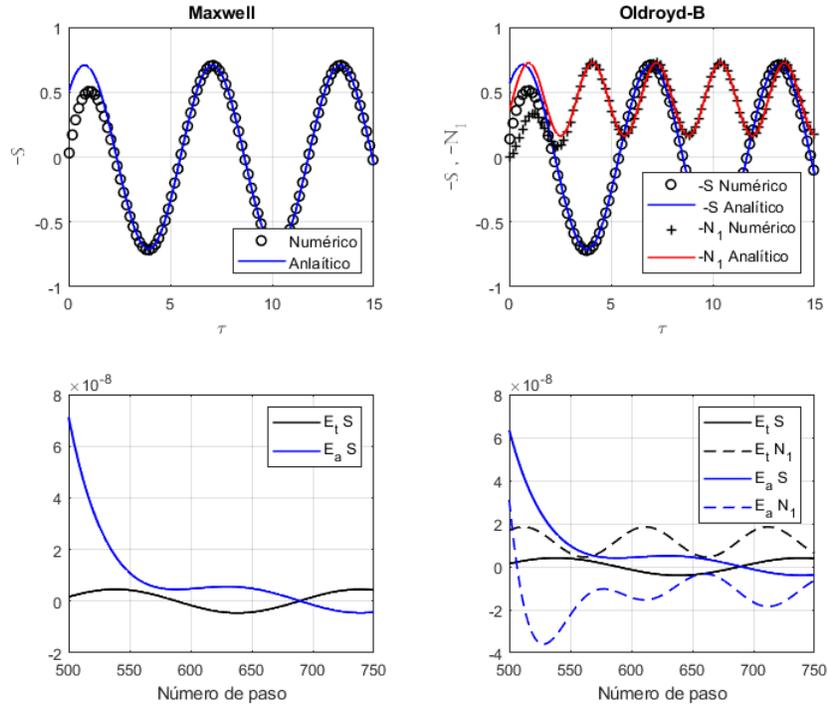


Figura 6.1. Contraste de soluciones numéricas y analíticas; Modelos de Maxwell y Oldroyd-B; $De =$

$$Wi = 1, \beta = \frac{1}{9}.$$

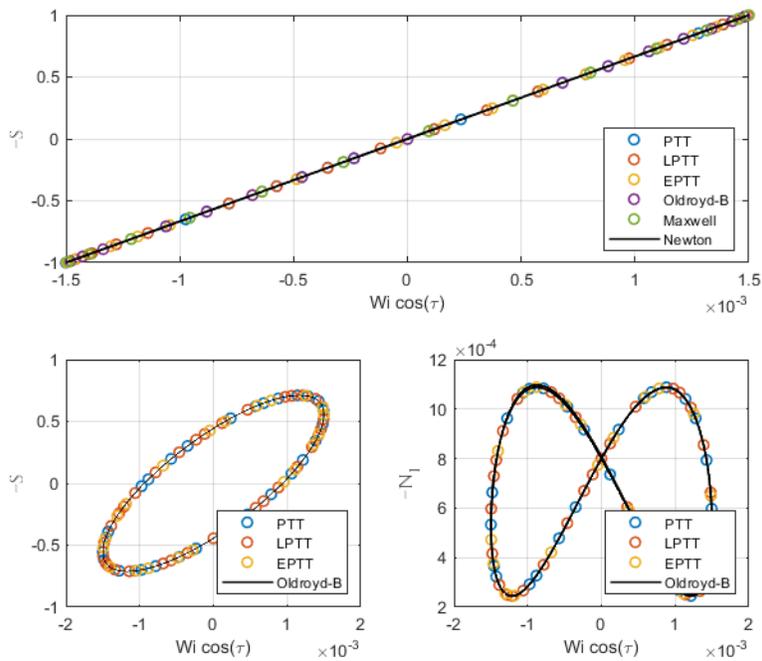


Figura 6.2. Respuesta newtoniana y viscoelástica lineal; modelos Newtoniano, Oldroyd-B, LPTT,

EPTT y PTT generalizado; $\beta = \frac{1}{9}, \xi = 0.1, \varepsilon = 0.25$

Las funciones materiales calculadas en el régimen de baja deformación son:

$$\frac{\eta'_L}{\eta_0} = \frac{\eta'_M}{\eta_0} = \frac{\eta'_1}{\eta_0} \cong 1.000,$$

$$\frac{G'_L}{G_0} = \frac{G'_M}{G_0} = \frac{G'_1}{G_0} \cong 0.000. \quad (6.14)$$

Las funciones materiales calculadas en el régimen viscoelástico lineal son:

$$\frac{\eta'_L}{\eta_0} = \frac{\eta'_M}{\eta_0} = \frac{\eta'_1}{\eta_0} = 0.444,$$

$$\frac{G'_L}{G_0} = \frac{G'_M}{G_0} = \frac{G'_1}{G_0} = 0.556; \quad (6.15)$$

equivalencias que, de acuerdo con Ewoldt (2008), deben verificarse.

Con esto se prueba la consistencia de los resultados proporcionados por el algoritmo propuesto respecto a los comportamientos mecánicos límite.

6.3.2. Análisis de sensibilidad paramétrica sobre los esfuerzos

Curvas de esfuerzo contra tiempo

La Fig. (6.3), muestra el esfuerzo cortante obtenido con todos los modelos respecto a las funciones seno y coseno. Los valores de $Wi = De = 1$ propician una respuesta viscoelástica, que se observa mediante la fase de las curvas, cuyo valor se encuentra en el intervalo $(0, \pi)$. Tomando como referencia al coseno (en fase con la rapidez de deformación), la fase y la amplitud de las respuestas de los modelos no lineales decrece y las diferencias entre los modelos comienzan a ser notorias conforme Wi crece: el modelo de PTT generalizado exhibe la curva más distorsionada debido a la relevancia que adquieren los términos no lineales bajo $Wi > 1$, seguido por EPTT y LPTT. Cualitativamente, la curva de PTT generalizado aparenta estar influida por una mayor cantidad de armónicos respecto a EPTT y LPTT. Comprobar esta aseveración requiere del cálculo de la intensidad de dichos armónicos, tratamiento que no se incluye en el alcance de esta tesis.

En la Fig. (6.4) se analizan las diferencias de esfuerzos normales. Las formas de las curvas de N_1 resultan análogas a las de S , excepto por la aparente duplicación de su periodo respecto al esfuerzo cortante y el aumento de la amplitud (por tanto de la magnitud) de la primera diferencia de esfuerzos normales con $Wi > 1$ en Oldroyd-B. Los modelos no lineales predicen la disminución de la amplitud de N_1 y N_2 conforme Wi aumenta (adelgazamiento), mientras que con Oldroyd-B nunca se observa un decremento, por el contrario, N_1 crece ilimitadamente para este modelo. El cambio en la amplitud de las curvas correspondientes a PTT generalizado y sus simplificaciones, es una muestra de la dependencia de sus funciones materiales con $\frac{Wi}{De}$ y consecuentemente, el alcance del régimen viscoelástico no lineal (Saengow y Giacomini, 2018; Pongthong et al., 2020).

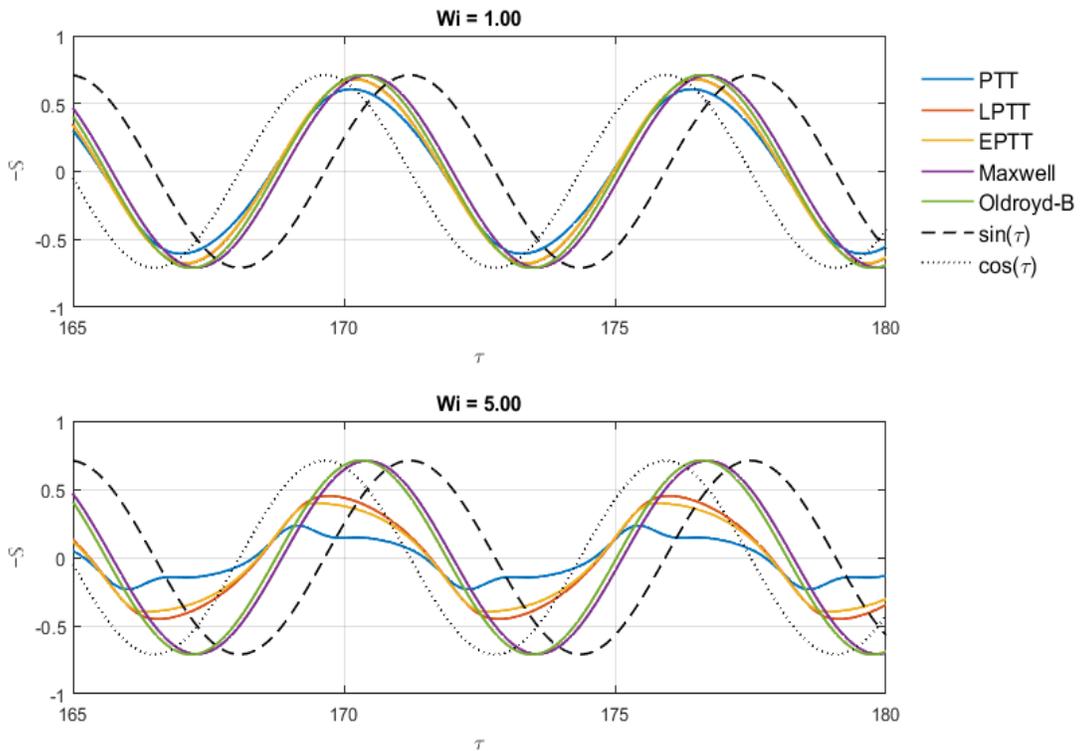


Figura 6.3. Curvas de esfuerzo cortante contra tiempo; modelos de Maxwell, Oldroyd-B, PTT generalizado, LPTT y EPTT; $De = 1, \beta = \frac{1}{9}, \varepsilon = 0.25, \xi = 0.50$.

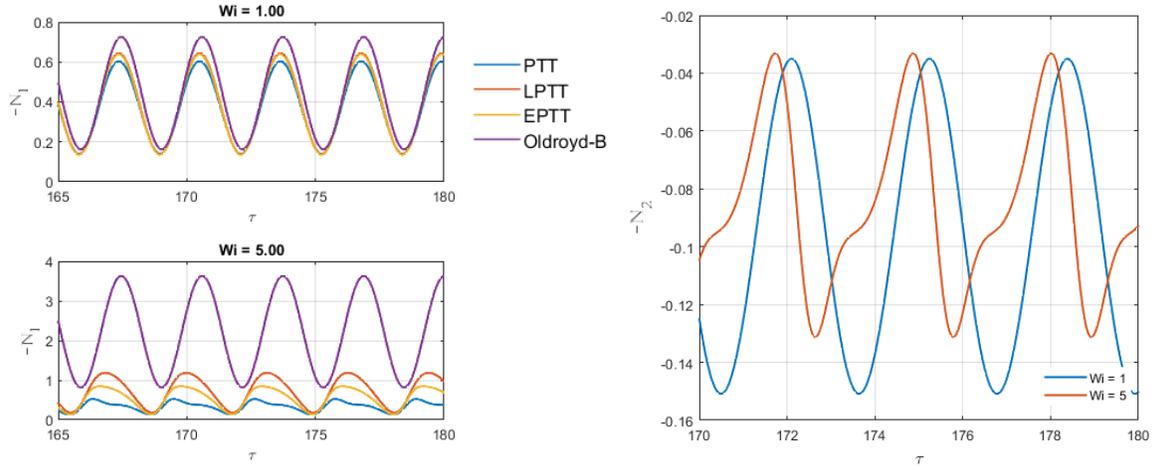


Figura 6.4. Curvas de primera diferencia de esfuerzos normales contra tiempo; modelos de Oldroyd-B, PTT generalizado, LPTT y EPTT; $De = 1, Wi = \{1, 5\}, \beta = \frac{1}{9}, \varepsilon = 0.25, \xi = 0.50$.

Mallas de Ewoldt

En esta sección se muestran los distintos regímenes para el esfuerzo cortante obtenidos a partir de los diferentes modelos. La Fig. (6.5) muestra que un fluido de Maxwell puede exhibir al menos tres comportamientos mecánicos distintos: flujo tipo newtoniano (líneas rectas que reflejan viscosidad constante; por simplicidad, se referirá a este comportamiento como “newtoniano” a lo largo del manuscrito), viscoelasticidad lineal (elipses cuyos ejes no coinciden con los ejes de esfuerzo y rapidez de deformación) y elasticidad lineal (elipse con ejes que coinciden con el plano). La variación de la amplitud de la oscilación, en forma adimensional el Wi , no produce efecto alguno sobre las respuestas –como queda sentado con la solución analítica en la Ec. (6.6)-. Entonces la transición entre regímenes se da gracias al cambio de la frecuencia de oscilación o el grupo adimensional De . El esfuerzo cortante para un fluido de Oldroyd-B, exhibe solo dos tipos de comportamiento: flujo newtoniano y viscoelasticidad lineal (aún a altos De). Esto se atribuye a la fracción de solvente, la cual evita que la contribución viscosa decrezca, como ocurre con el modelo de Maxwell.

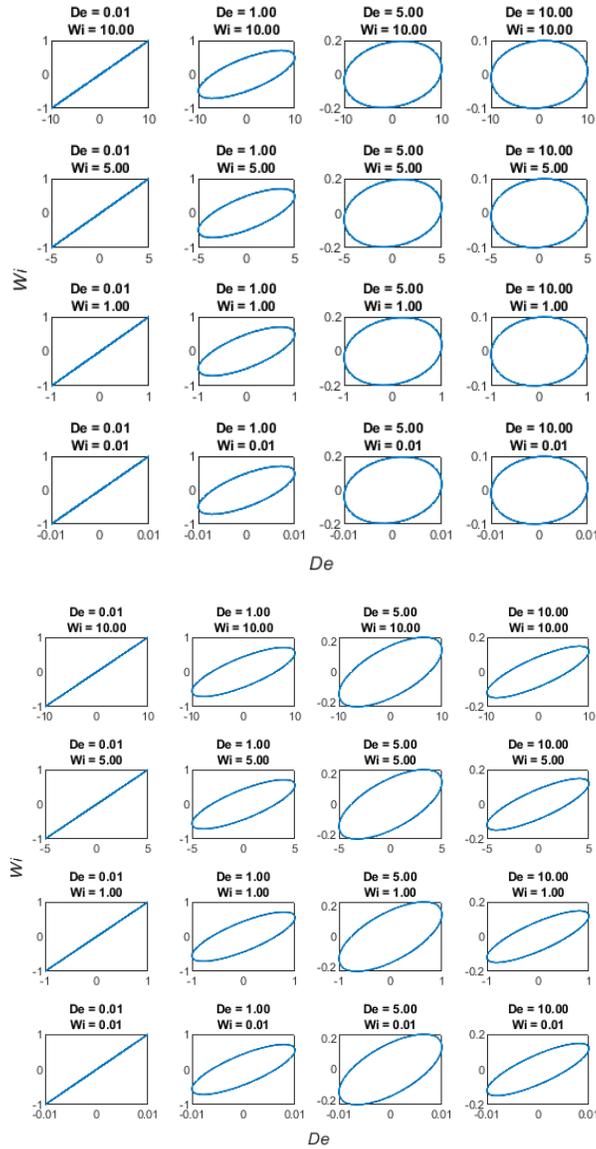


Figura 6.5. Malla de Ewoldt para esfuerzo cortante ($-S$); modelos de Maxwell (arriba) y Oldroyd-B (abajo); $\beta = \frac{1}{9}$.

A partir de la Fig. (6.6) Fig. (6.7), la Ec. (6.7) y (6.9) se justifican estas observaciones. Los coeficientes de disipación y de almacenamiento normalizados para el modelo de Maxwell se exhiben en la Fig. (6.6). La magnitud de los coeficientes viscosos (η', G'') sobrepasan a los elásticos (η'', G') hasta el valor crítico de $De = 1$, para después invertir esta relación, generando un comportamiento elástico a altos De .

Tomando las definiciones en (6.7), se puede expresar como:

$$\frac{1}{1+De^2} \gg \frac{De}{1+De^2} \quad \forall De \ll 1, \quad \frac{1}{1+De^2} \ll \frac{De}{1+De^2} \quad \forall De \gg 1. \quad (6.16)$$

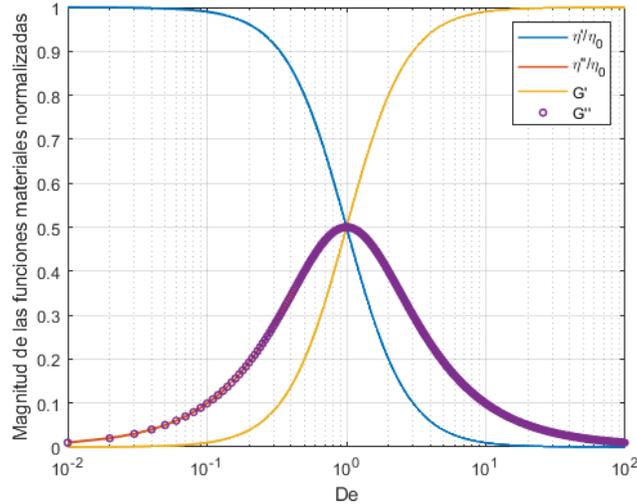


Figura 6.6. Variación de funciones materiales adimensionales con respecto a la frecuencia de deformación; modelo de Maxwell.

En cambio, para el modelo de Oldroyd-B, η' es asintótica a β y G' a $(1-\beta)$. El punto donde las características elásticas dominan sobre las viscosas depende del valor de β y es una función cuadrática de De , aunque existe un punto a partir del cual $\eta' > \eta''$ para todo De , i.e., $\beta > 0.173$. De las curvas en la Fig. (6.7) es posible deducir que si $De \gg 1$, en vez de obtener una respuesta elástica se obtendrá una nueva respuesta newtoniana, aquella del solvente.

En la Fig. (6.8), los modelos no lineales (PTT generalizado, LPTT y EPTT) exhiben cuatro comportamientos mecánicos distintos: flujo newtoniano, flujo viscoso no lineal (rectas distorsionadas en forma de "S"), viscoelasticidad lineal y viscoelasticidad no lineal (elipses distorsionadas). Las respuestas bajo $De = 10$ despliegan efectos parecidos a aquéllas del modelo de Oldroyd-B, indicando que el aumento de solvente en la mezcla a través del aumento de la fracción de solvente β también diluye la manifestación de las contribuciones elásticas.

Resultados y Análisis de Resultados

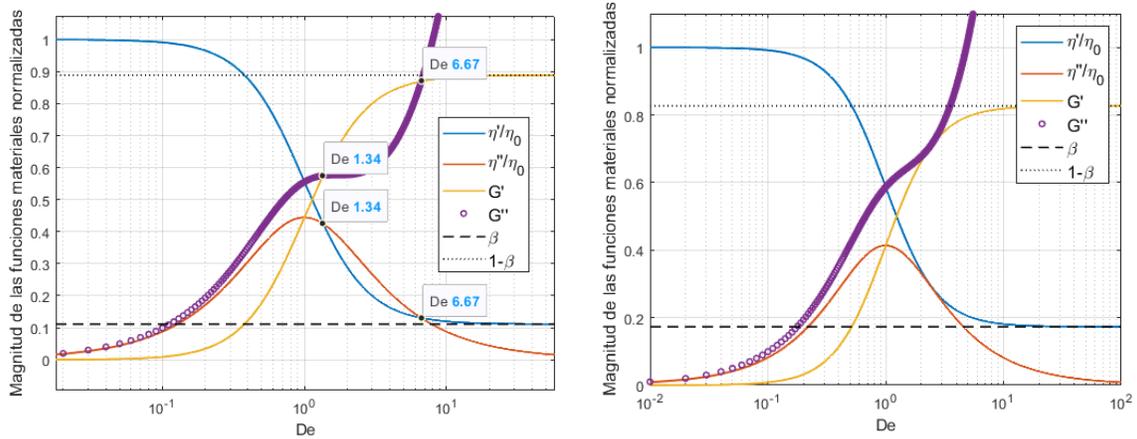


Figura 6.7. Variación de funciones materiales adimensionales con respecto a De ; modelo de Oldroyd-B; a la izquierda se emplea $\beta = \frac{1}{9}$ y a la derecha $\beta = 0.173$.

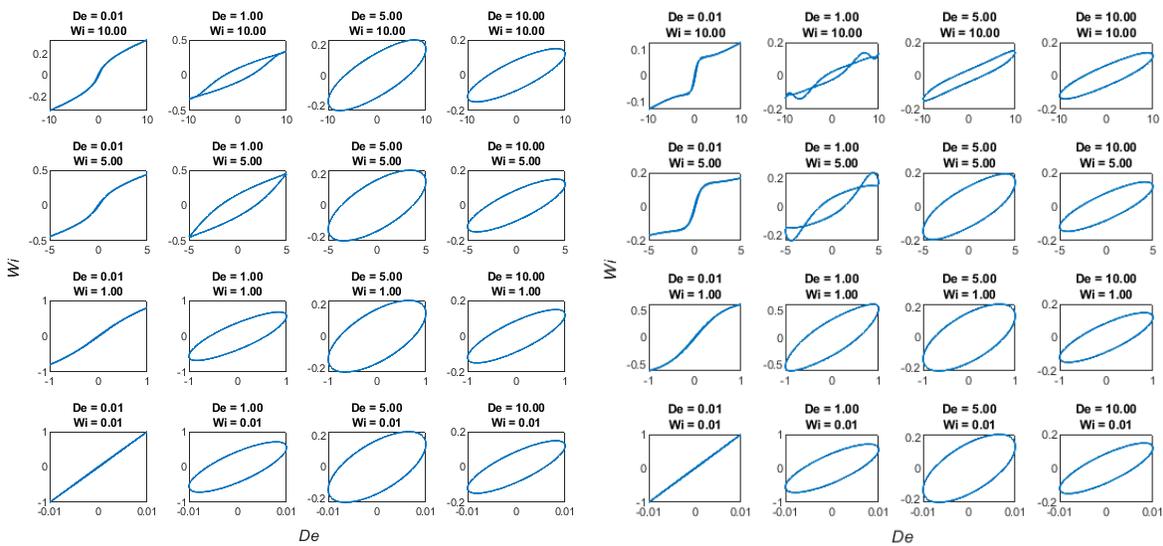


Figura 6.8. Malla de Ewoldt para esfuerzo cortante ($-S$); modelos EPTT (izquierda) y PTT (derecha). $\beta = \frac{1}{9}, \epsilon = 0.25, \xi = 0.5$. La respuesta de EPTT es cualitativamente semejante a la del modelo LPTT, por lo que se omite la gráfica correspondiente.

En línea con este efecto de las contribuciones del solvente, la Fig. (6.9) muestra que, sin importar tipo de modelo estudiado, cuando la viscosidad del solvente newtoniano es mucho mayor a la del soluto viscoelástico o, en términos adimensionales, bajo niveles altos de β , la variación de Wi y De suprimirá casi por

completo la manifestación de propiedades no lineales y la viscoelasticidad, o bien, no producirá nuevos regímenes de flujo.

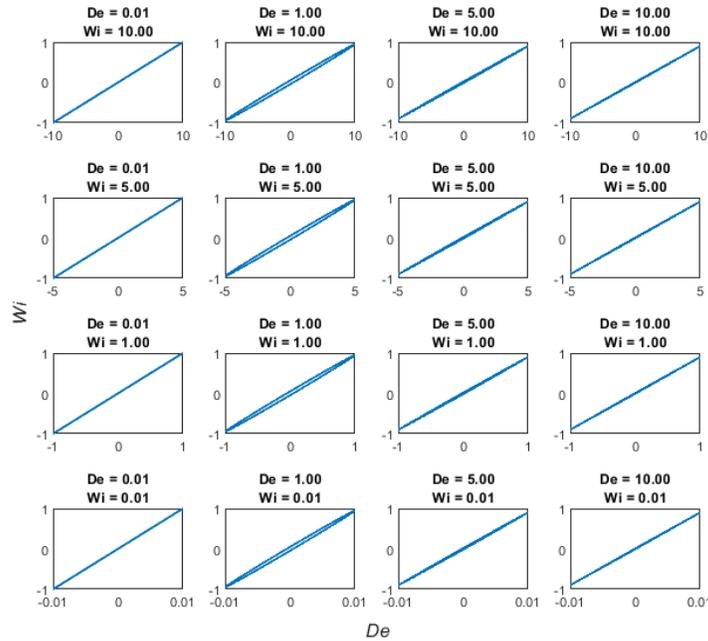


Figura 6.9. Malla de Ewoldt para $-\mathcal{S}$; modelo Oldroyd-B; $\beta = 0.9$. Las respuestas del resto de modelos son cualitativamente semejantes, por lo que se omiten sus gráficas.

Curvas de Lissajous

Las curvas de Lissajous para los esfuerzos cortantes obtenidos con el modelo EPTT, Fig. (6.10), muestran que los términos no lineales comienzan a figurar en la respuesta cuando $\frac{Wi}{De} > 1$. Al aumentar De , ocurre una disminución en la magnitud de los esfuerzos, comportamiento análogo al de los modelos lineales respecto a la variación de De (Fig. 6.8). Pero la diferencia entre una respuesta lineal y la del modelo EPTT, así como el efecto que Wi produce a través del factor de estructura, son más claros en la Fig. (6.11). Si ε tiene un valor cercano a cero (0.02), el modelo EPTT es casi equivalente a Oldroyd-B. Por otro lado, al definir $\beta = 0$, la distorsión de las curvas de esfuerzo cortante y las diferencias de esfuerzos normales es mucho mayor comparada con aquella que se observa con $\beta > 0$.

Resultados y Análisis de Resultados

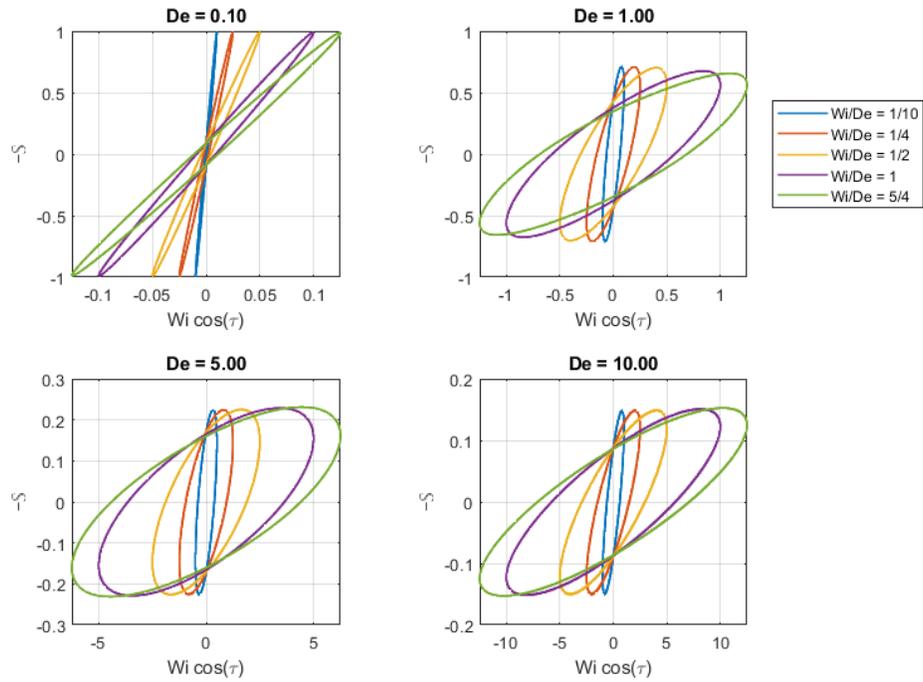


Figura 6.10. Curvas de Lissajous ($-S$) para el modelo de EPTT a diferentes razones $\frac{Wi}{De}$, $\beta = \frac{1}{9}$.

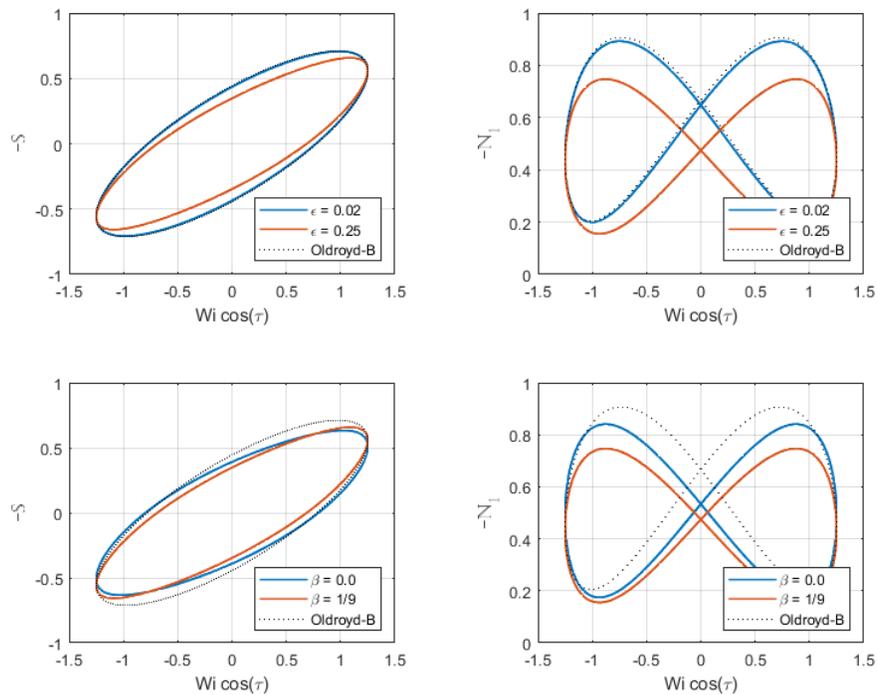


Figura 6.11. Comparación de respuestas, modelos Oldroyd-B y EPTT. $De = 1$, $\frac{Wi}{De} = \frac{5}{4}$.

En la Fig. (6.12) se explora el efecto de usar $\frac{Wi}{De} \gg 1$ y $\beta = 0$ en el modelo EPTT. Como resultado, el efecto de los términos no lineales sobre la solución a los modelos provoca una mayor distorsión sobre las curvas de Lissajous. Además la disminución de la magnitud de los esfuerzos cortantes causada por el aumento de $\frac{Wi}{De}$ se puede apreciar con relativa facilidad. Esto demuestra que para modelos como EPTT, para el régimen viscoelástico no lineal no se manifiesta únicamente con $Wi > 1$, sino que la intensidad de las propiedades no lineales (o armónicos) está relacionada con $\frac{Wi}{De}$ (Saengow et al., 2017a; Saengow y Giacomini, 2018).

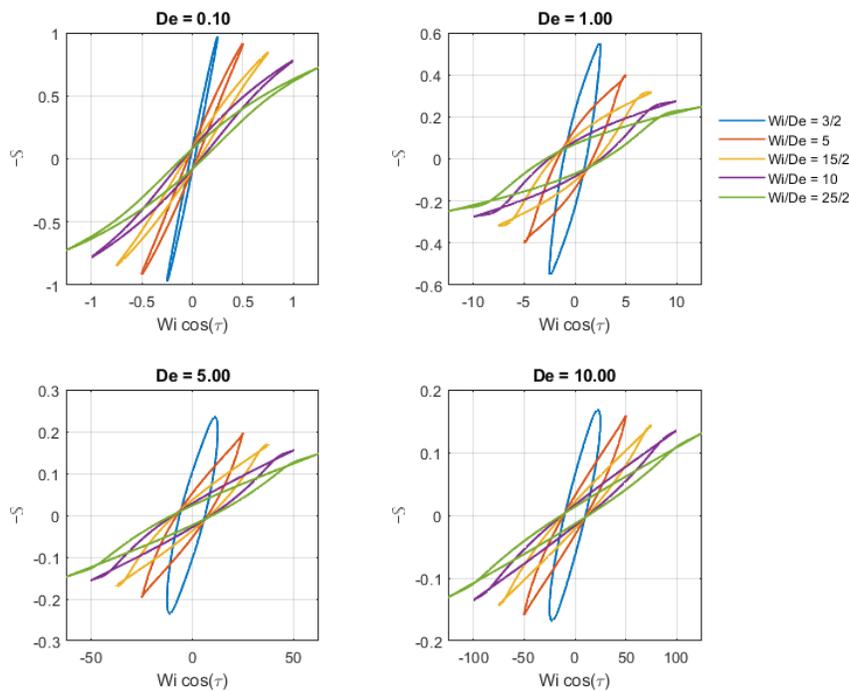


Figura 6.12. Curvas de Lissajous ($-S$) para EPTT, a diferentes razones $\frac{Wi}{De}$, $\beta = 0$, $\varepsilon = 0.25$.

La primera diferencia de esfuerzos normales en la Fig. (6.13), bajo los valores de $\frac{Wi}{De}$ propuestos, experimentan el aumento de su magnitud conforme $\frac{Wi}{De}$ crece. En cuanto a la dependencia N_1 con De , se obtienen los mayores valores con $De = 1$. Con $De > 1$ se observa el descenso de la magnitud N_1 (adelgazamiento). Bajo $\frac{Wi}{De} \gg 1$, Fig. (6.14), variar De no produce el aumento de los esfuerzos normales, se observa que

al incrementar $\frac{Wi}{De}$, N_1 comienza a disminuir en vez de aumentar en magnitud, comportamiento contrario al expuesto en la Fig. (6.12).

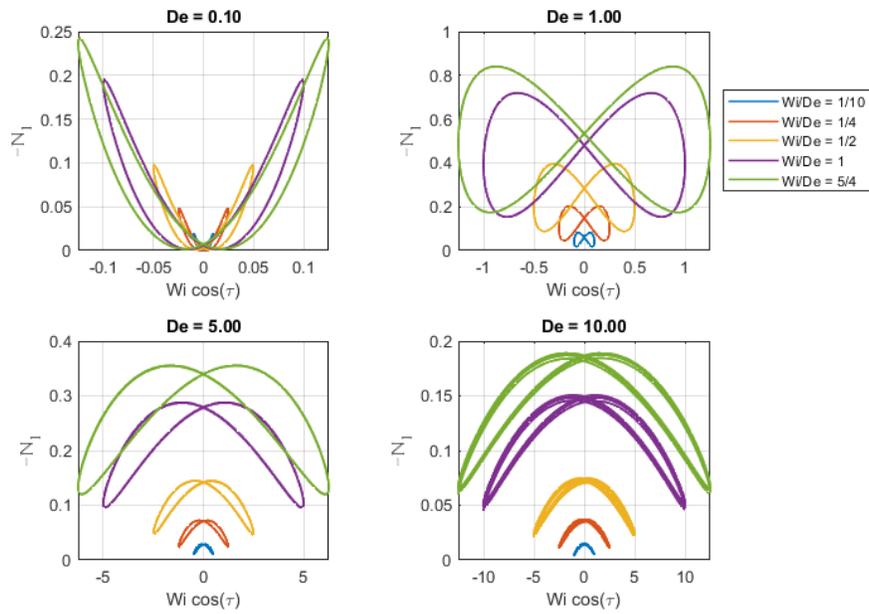


Figura 6.13. Curvas de Lissajous ($-N_1$) para EPTT, a diferentes razones de $\frac{Wi}{De}$, $\beta = 0$, $\varepsilon = 0.25$.

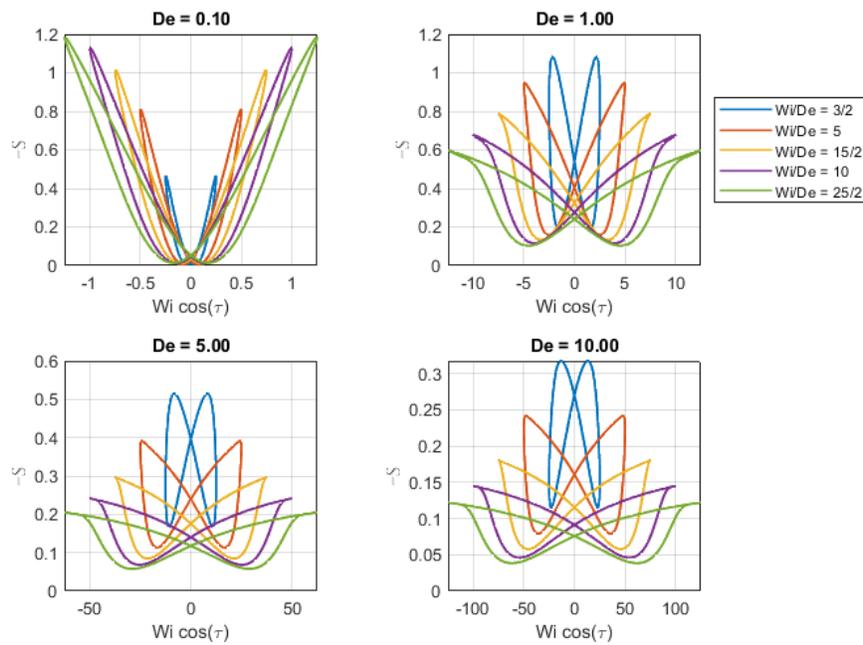


Figura 6.14. Curvas de Lissajous ($-N_1$) para EPTT, a diferentes razones de $\frac{Wi}{De}$, $\beta = 0$, $\varepsilon = 0.25$.

Las curvas de Lissajous para el modelo PTT generalizado, Fig. (6.15), experimentan un efecto similar a EPTT con $\frac{Wi}{De} \gg 1$ mientras $De \leq 1$, pero dicho efecto comienza a atenuarse conforme De crece, e incluso las curvas comienzan a ser más semejantes a una elipse sin deformaciones y de área reducida, lo que manifiesta que la respuesta mecánica del sistema empieza a ser dominada por el solvente.

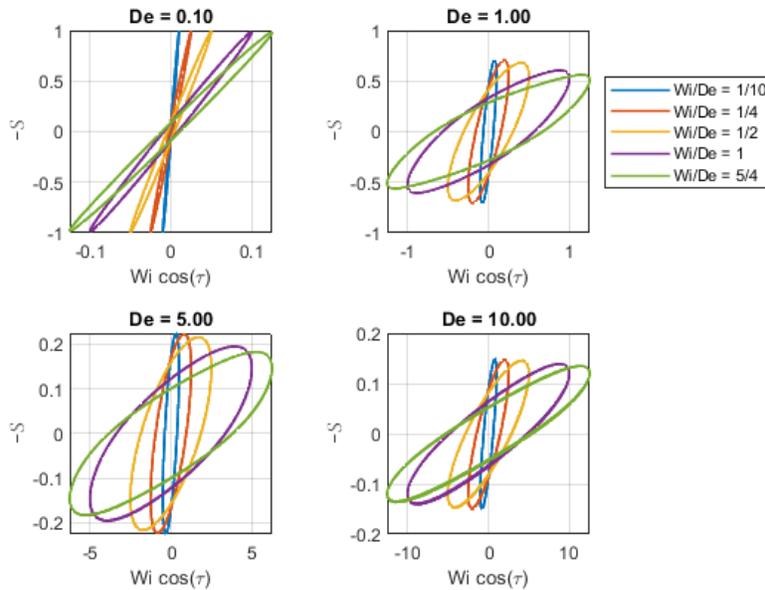


Figura 6.15. Curvas de Lissajous ($-S$) para PTT generalizado, a diferentes razones de $\frac{Wi}{De}, \beta = \frac{1}{9}$, $\varepsilon = 0.25, \xi = 0.50$.

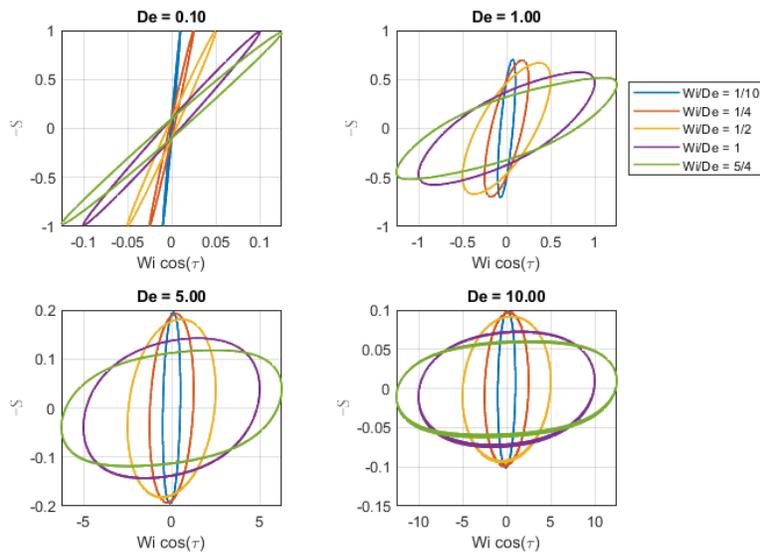


Figura 6.16. Curvas de Lissajous ($-S$) para PTT, a diferentes razones $\frac{Wi}{De}, \beta = 0, \varepsilon = 0.25, \xi = 0.50$.

En cambio, cuando se remueve la influencia del solvente en el sistema ($\beta = 0$, Fig. 6.16), el límite que impone sobre la disminución de la magnitud de los esfuerzos por la variación de De y $\frac{Wi}{De}$ desaparece.

Parámetro de estructura

Para los modelos que obedecen a la ecuación constitutiva diferencial generalizada (Hyun et al., 2011; Saengow y Giacomini, 2019; Song et al., 2020), el parámetro de estructura es una de los invariantes del esfuerzo. En particular, para los modelos de la familia de Phan-Thien-Tanner, este parámetro de estructura es función del primer invariante del tensor de esfuerzos, compuesto por la suma de los esfuerzos normales, que a su vez dependen de $\frac{Wi}{De}$. En la Fig. (6.17) se estudia el efecto de variar cada cantidad adimensional por separado. Como resultado se obtiene que si $\frac{Wi}{De} < 1$, la diferencia entre f_τ para los modelos LPTT y EPTT es imperceptible, tal que sus curvas se encuentran empalmadas. Tomando como base este comportamiento, los valores de Wi utilizados durante la obtención de funciones materiales MAOS, fueron limitados para cumplir siempre con esta proporción (Fig. 6.18). Respecto a f_τ para el modelo PTT, este es siempre menor respecto a LPTT y EPTT.

La diferencia entre las curvas es cada vez mayor con el incremento de Wi . Con $Wi > 1$, la magnitud del parámetro de estructura correspondiente a LPTT es siempre menor al de EPTT, lo que indica que la aparición de propiedades no lineales en estos últimos dos modelos es favorecida por el aumento del valor de f_τ . Por otro lado, f_τ para PTT experimenta un crecimiento mucho menor respecto a Wi ; no obstante, este modelo presenta propiedades no lineales que varían más dramáticamente, reflejándose este hecho en una mayor sensibilidad respecto a la variación de $\frac{Wi}{De}$ (ver Fig. 6.12 y 6.16). Esta respuesta reológica aumentada del modelo PTT se puede atribuir a la inclusión de fuerzas estimuladas por

deformaciones no afines. Por lo tanto, el comportamiento no lineal de PTT es siempre dominado por ξ .

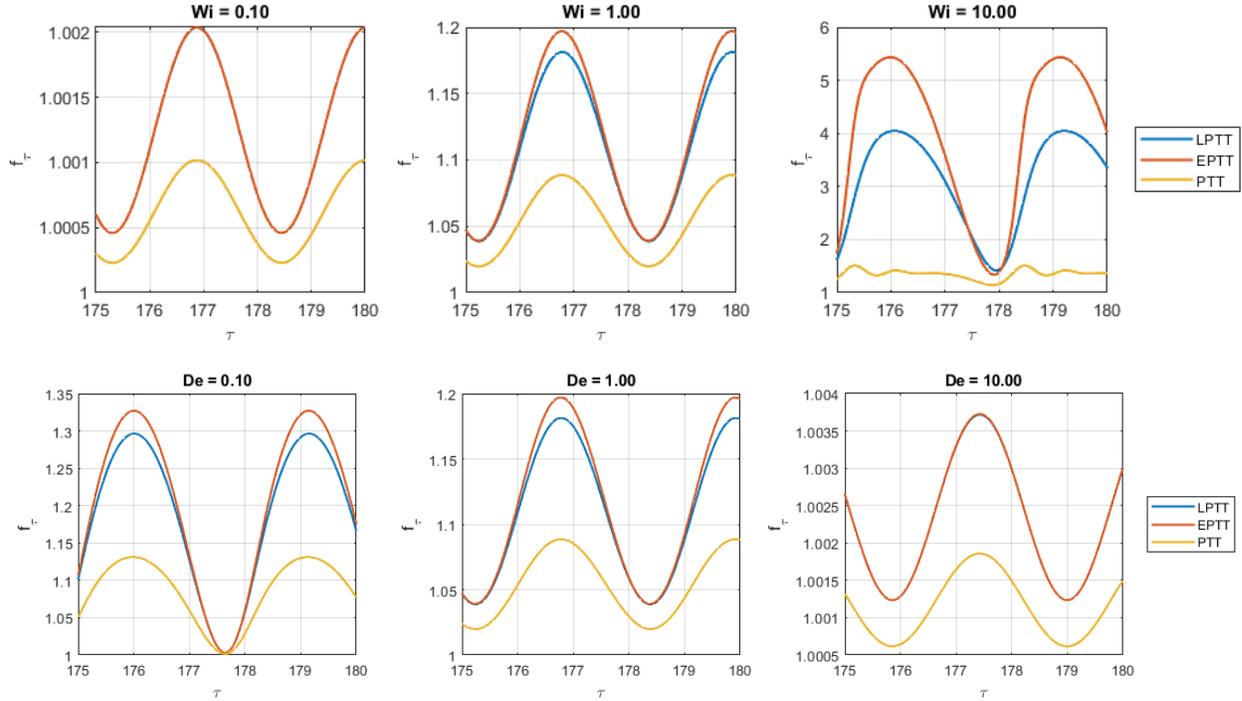


Figura 6.17. Parámetro de estructura en función de Wi y De ; modelos LPTT, EPTT y PTT generalizado; $\xi = 0.5$, $\varepsilon = 0.25$, $\beta = \frac{1}{9}$. Arriba, $De = 1$. Abajo, $Wi = 1$.

6.3.3. Análisis de sensibilidad paramétrica sobre el primer armónico e índice de engrosamiento al corte

Validación de funciones materiales en MAOS

Como primer paso en el cálculo de funciones materiales, se encuentra la validación de los resultados del modelado con el algoritmo contra los datos encontrados en la literatura. Para ello, se emplean las soluciones analíticas reportadas en el trabajo de Song et al. (2020). En la Fig. (6.18) y (6.19) se contrastan los resultados de la simulación numérica contra la evaluación de la Ec. (5.27) para los coeficientes del primer armónico en MAOS. Previamente, se validan las funciones materiales en

SAOS mediante las pruebas de consistencia (Ec. 6.15). Para validar los resultados en LAOS se requeriría de la obtención de soluciones analíticas y de un análisis numérico de que no se encuentra en el alcance de la metodología de este trabajo, por ejemplo, transformaciones de Fourier, análisis de Chebyshev y descomposición del esfuerzo (Cho, 2016; Rogers, 2018).

En cuanto a las funciones materiales (coeficiente de disipación η' y coeficiente de almacenamiento η'') para el modelo de Maxwell y Oldroyd-B, quedan descritas en las Fig. (6.6) y (6.7), respectivamente.

Las Fig. (6.18) y (6.19), cuyo análisis es aplicable a LPTT y EPTT, pues sus funciones materiales son equivalentes en MAOS (Song et al., 2020), muestran el empate entre los datos teóricos y simulados. El error entre ambos en el intervalo de De ($0.1 \leq De \leq 10$) es siempre menor al 1.0 %. Fuera de este rango de De , los errores incrementan considerablemente, en especial con $De > 10$. Cabe considerar que, como se mostró en las mallas de Ewoldt para cada modelo, en estos valores límites de De se obtienen respuestas prácticamente viscosas o elásticas –siempre que no considere la contribución de un solvente-, respectivamente. En consecuencia, las raíz de tales discrepancias son: (1) la aproximación utilizada en la Ec. (5.26) para el cálculo de los coeficientes del primer armónico, que no se cumple para las regiones con $De > 10$ o $De < 0.1$; y (2) con dichos valores de De , se simulan flujos fuera del régimen de MAOS, por lo que la aplicación de la Ec. (5.27) resulta incorrecta. Para poder conocer la verdadera causa de estos errores, es necesario emplear otras herramientas de análisis matemático sobre la respuesta de los modelos no lineales en MAOS y LAOS que permitan identificar la intensidad de los armónicos sobre la respuesta, e.g. transformaciones de Fourier, (Saengow y Giacomini, 2019) y así conocer si aquellos de orden superior al tercero, característicos de MAOS (Hyun et al., 2007; Saengow y Giacomini, 2019), están interfiriendo o no sobre la respuesta.

A partir de la Fig. (6.18) se puede predecir el tipo de comportamiento mecánico que puede predecirse con LPTT y EPTT. G'_{31} es siempre negativo, lo que indica ablandamiento elástico, y su magnitud está controlada por ε (Song et al., 2020). G''_{31}

atraviesa un cambio de signo – de negativo a positivo – en $De = 0.923$, lo que tiene como consecuencia la transición de un comportamiento tipo I (adelgazante al corte) a III (engrosamiento débil al corte⁸) en LAOS (Song et al., 2020; Hyun et al., 2002).

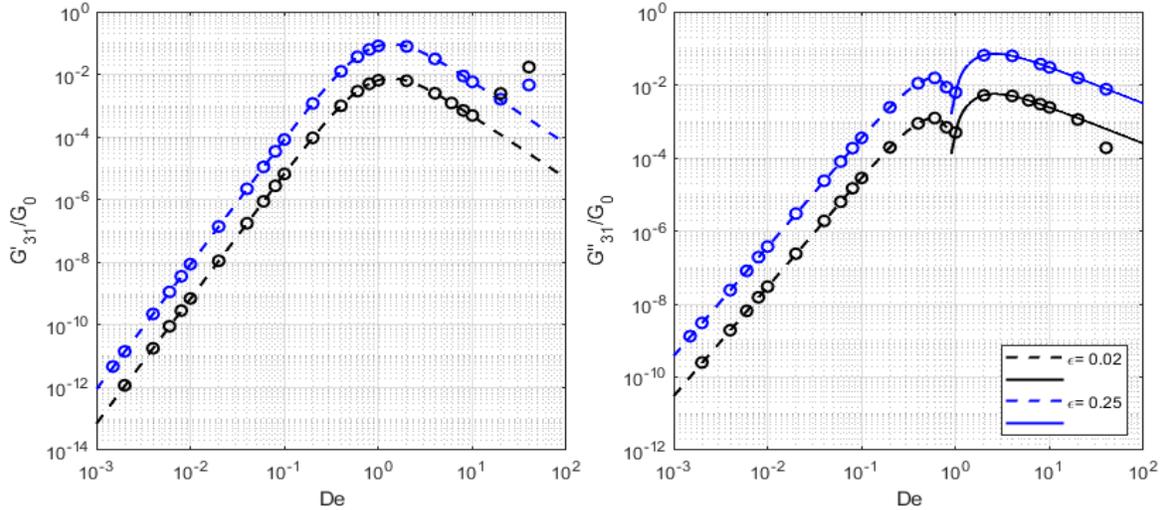


Figura 6.18. Contraste de coeficientes del primer armónico en MAOS; modelos LPTT y EPTT; Líneas punteadas: valores teóricos negativos. Líneas continuas: valores teóricos positivos. Círculos: valores obtenidos mediante el algoritmo propuesto.

Con el modelo PTT, Fig. (6.19), también se pueden predecir dos comportamientos diferentes: tipo I y tipo III. Con $\epsilon = 0.25$, la transición de un comportamiento a otro depende del valor de De , pero si se emplea $\epsilon = 0.02$, la respuesta del modelo PTT solo es de tipo I para todo De .

⁸ La clasificación propuesta por Hyun et al. (2002) utiliza el término *engrosamiento débil a la deformación*. Sin embargo, en este trabajo se extiende este concepto y se propone *engrosamiento débil al corte*, puesto que el estímulo considerado en el modelado de las respuestas es la rapidez de deformación. Esta extensión está fundamentada en las siguientes equivalencias (ver Ec. 3.23, 3.27-3.31):

$$\frac{G''_1}{G_0} = De \frac{\eta'_1}{\eta_0}, \quad \frac{G'_1}{G_0} = De \frac{\eta''_1}{\eta_0}.$$

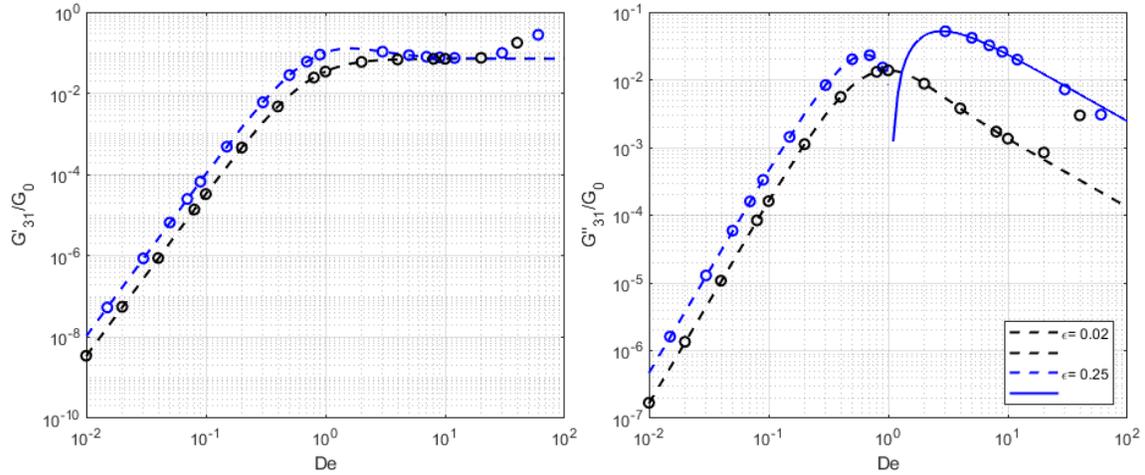


Figura 6.19. Contraste de coeficientes del primer armónico en MAOS; modelo PTT. Líneas punteadas: valores teóricos negativos, líneas continuas: valores teóricos positivos. Círculos: valores obtenidos con mediante el algoritmo propuesto; $\xi = 0.1$.

Primer armónico en función de la amplitud de deformación

El cambio de signo que experimentan los coeficientes del primer armónico explica la forma de las curvas en la Fig. (6.19). El coeficiente viscoso normalizado ($\frac{\eta'_1}{\eta_0}$) y el coeficiente de almacenamiento normalizado ($\frac{\eta''_1}{\eta_0}$) que equivalen a los productos $\frac{1}{De} \left(\frac{G''_1}{G_0} \right)$ y $\frac{1}{De} \left(\frac{G'_1}{G_0} \right)$ respectivamente, coinciden con un comportamiento tipo I (adelgazante al corte) bajo $De < 1$. Con $De = 1$, el comportamiento tipo III (engrosamiento débil al corte) aún es muy sutil para apreciarse en las curvas. Con valores de De más altos, se observa un incremento en $\frac{\eta'_1}{\eta_0}$, señalando engrosamiento al corte, para después disminuir hasta mantenerse asintótico al valor de $\beta = \frac{1}{9}$, formando así una meseta. $\frac{\eta''_1}{\eta_0}$ a altos Wi se encuentra por debajo de $\frac{\eta'_1}{\eta_0}$ al menos tres órdenes de magnitud. Así mismo, la Fig. (6.20) pone de manifiesto la diferencia entre los modelos LPTT y EPTT a raíz de las distintas formas de la variable de estructura. Cuando $Wi \ll 1$, los primeros términos de la expansión en serie de Taylor son los más significativos, por lo que las diferencias entre ambos modelos

son prácticamente nulas. Pero esto cambia cuando $Wi > 1$ y entonces se aprecia que EPTT alcanza la meseta a menor amplitud de deformación comparando su respuesta con la de LPTT. Además, el máximo de $\frac{\eta'_1}{\eta_0}$ se desplaza en LPTT, aunque no cambia significativamente su valor ($\frac{\eta'_1}{\eta_0} = 0.20$ para $De = 5$ y alrededor de $\frac{\eta'_1}{\eta_0} = 0.15$ para $De = 10$). En el caso de $\frac{\eta''_1}{\eta_0}$, el descenso de sus valores comienza a $\frac{Wi}{De}$ distintos, siendo el correspondiente a EPTT el menor.

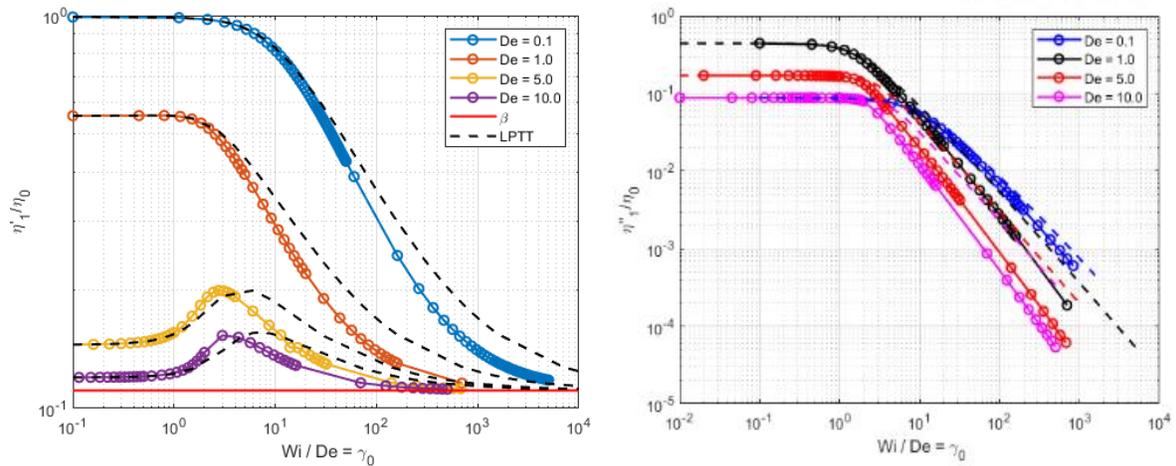


Figura 6.20. Coeficientes de caracterización viscosa correspondientes al primer armónico en LAOS; modelos EPTT y LPTT (líneas punteadas); $\varepsilon = 0.25, \beta = \frac{1}{9}$.

La Fig. (6.21) ilustra el cambio de la respuesta del modelo EPTT⁹ en función del valor de ε seleccionado. Cuando ε es relativamente pequeño, el rango de $\frac{Wi}{De}$ donde se puede obtener una respuesta viscoelástica lineal (SAOS) y ligeramente no lineal (MAOS) se incrementa, éstas siendo zonas donde $\frac{\eta'_1}{\eta_0}$ y $\frac{\eta''_1}{\eta_0}$ se manifiestan como *constantes*. El valor máximo por engrosamiento al corte no cambia de nivel en la

⁹ Del modelo LPTT se pueden obtener resultados muy similares a los que se ilustran en las Fig. (6.20) y (6.21), por lo que se omiten las gráficas correspondientes en el análisis de sensibilidad.

abscisa, pero si le corresponde una amplitud de deformación diferente y mayor. De igual manera, el descenso de $\frac{\eta_1''}{\eta_0}$ comienza muchos después para $\varepsilon = 0.002$.

El efecto de la variación de la fracción de solvente β sobre el primer armónico se ilustra en la Fig. (6.22). Conforme β se acerca a la unidad, el valor de $\frac{\eta_1'}{\eta_0}$ es casi constante y equivalente a la magnitud de la fracción de solvente (comportamiento newtoniano). El engrosamiento al corte que manifiesta $\frac{\eta_1'}{\eta_0}$ se atenúa con el crecimiento de β y la rapidez con la que se alcanza la meseta disminuye. La magnitud de $\frac{\eta_1''}{\eta_0}$ también disminuye al aumentar β , sin modificar su dependencia con $\frac{Wi}{De}$.

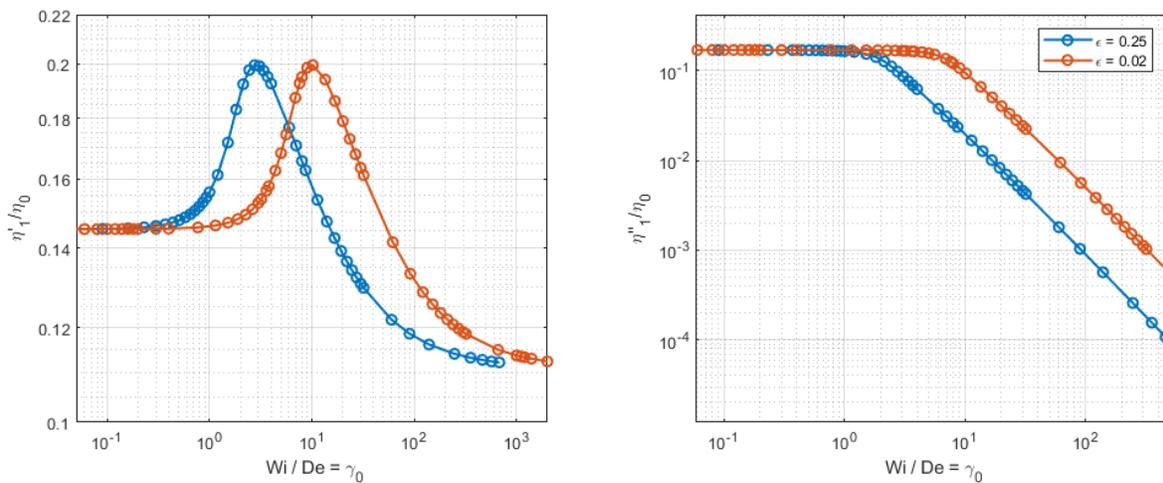


Figura 6.21. Comparación de primer armónico bajo distintos valores de $\varepsilon=\{0.25, 0.02\}$; modelo

$$\text{EPTT}; \beta = \frac{1}{9}, De = 5.$$

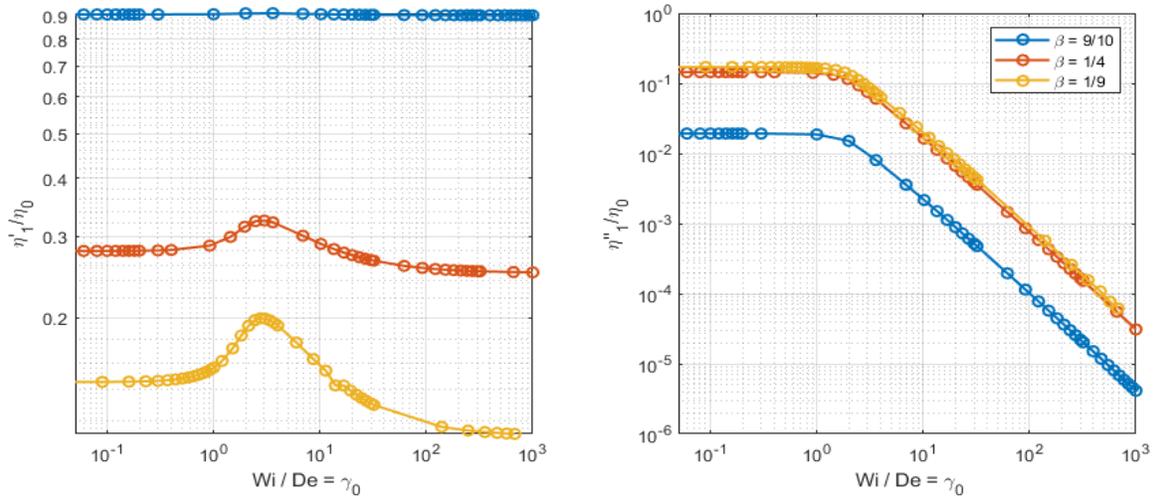


Figura 6.22. Comparación de primer armónico bajo distintos valores de $\beta = \{0.9, 0.25, 1/9\}$; modelo EPTT; $\varepsilon = 0.25, De = 5$.

En la Fig. (6.23), se analiza el primer armónico de la respuesta del modelo PTT generalizado. La inclusión del parámetro de deformación no afín ξ provoca que el primer armónico sea más sensible a la variación de $\frac{Wi}{De}$, lo que permite alcanzar mucho antes la meseta de β a comparación del modelo EPTT, donde el valor de $\frac{Wi}{De}$ donde esto ocurre para ambos modelos puede diferir hasta en un orden de magnitud. Al emplear $\xi = 0.1$ y $\varepsilon = 0.25$, se observa un comportamiento tipo I (adelgazante al corte) con $De \leq 1$ y tipo III (engrosamiento débil al corte) con $De > 1$, pero al emplear $\xi = 0.5$ el crecimiento de De no produce la manifestación de engrosamiento al corte bajo ninguna amplitud de deformación. Por otro lado, la respuesta con $\xi = 0.5$ -escenario de modelado que implica que el adelgazamiento al corte está gobernado principalmente por ξ - producen oscilaciones sin sentido físico a altas rapidezces de deformación, lo que concuerda con lo descrito por Hyun et al. (2007) y Song et al. (2020) sobre el uso simultáneo de los dos parámetros asociados a los términos no lineales en el modelo de PTT (ξ, ε).

La Fig. (6.24) complementa los hallazgos realizados por medio de la Fig. (6.19), donde, por medio de los datos teóricos y calculados numéricamente para los

coeficientes del primer armónico de la respuesta de PTT en MAOS, se predice el resultado de variar ε sobre la respuesta del modelo en LAOS. Se encuentra que mientras $\varepsilon \gg \xi$, el comportamiento tipo I se manifiesta a valores de De menores a la unidad y tipo III para el resto. Cuando $\xi \gg \varepsilon$, la respuesta es siempre de tipo I; nuevamente, aparecen oscilaciones sin significado físico, donde valores de coeficientes elásticos negativos comienzan a obtenerse a medida que la amplitud de deformación aumenta, lo que limita el rango de $\frac{Wi}{De}$ donde se pueden obtener soluciones válidas al problema de flujo oscilatorio para el modelo de PTT.

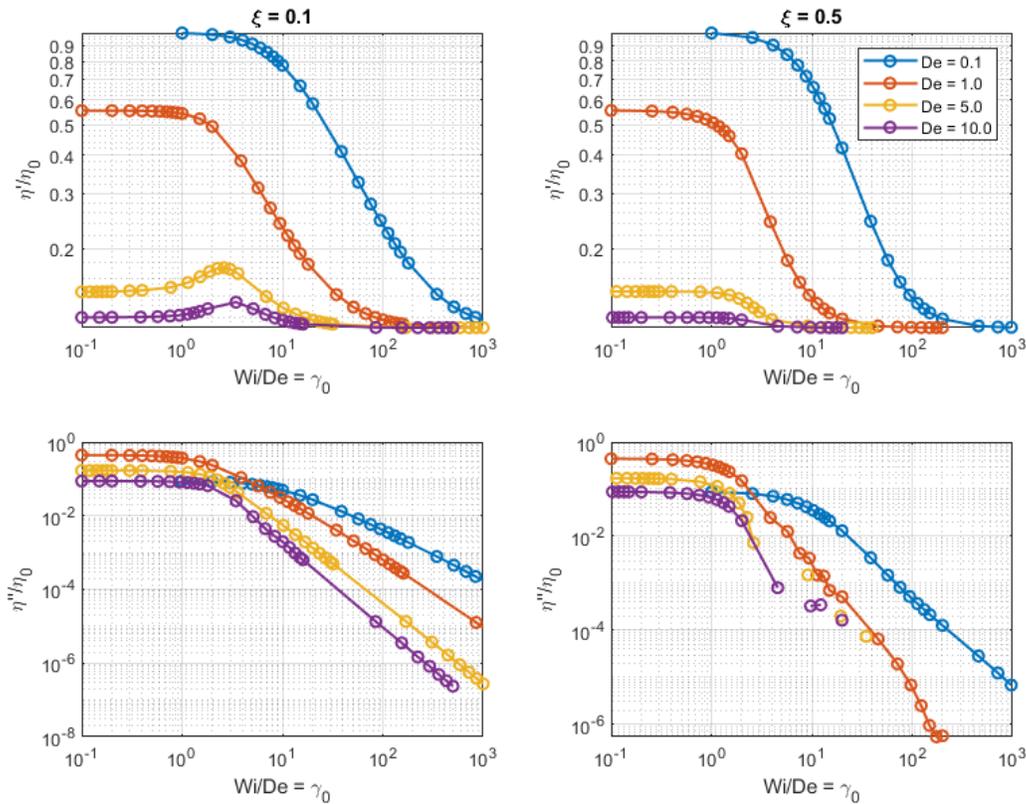


Figura 6.23. Coeficientes de caracterización viscosa correspondientes al primer armónico en LAOS; modelo PTT; $\varepsilon = 0.25, \beta = \frac{1}{9}$.

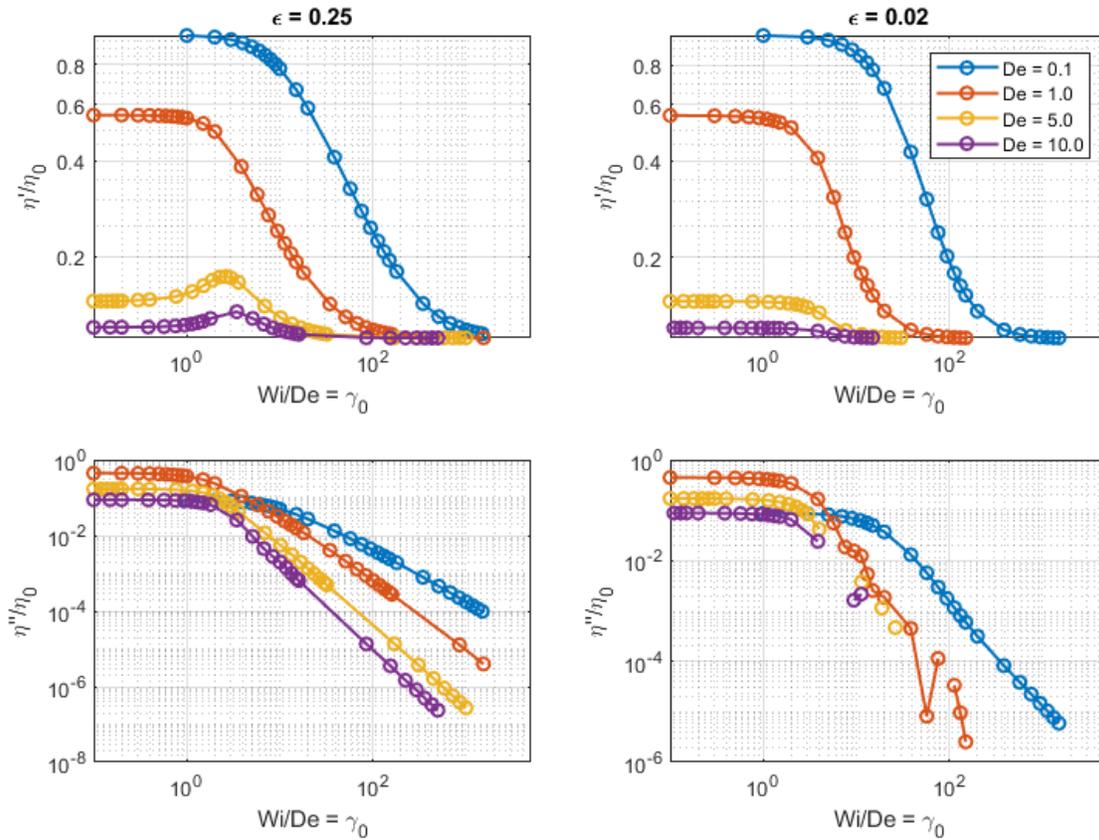


Figura 6.24. Coeficientes de caracterización viscosa correspondientes al primer armónico en MAOS; modelo PTT; $\xi = 0.1, \beta = \frac{1}{9}$.

Índice de engrosamiento al corte

La Fig. (6.25) muestra el índice de engrosamiento al corte para el modelo EPTT, bajo distintos escenarios. A amplitudes de deformación pequeñas, este índice se mantiene constante y casi igual con cero. Con el aumento de $\frac{Wi}{De}$ primero se observan valores negativos de T (ver Ec. 3.35 en el Marco Teórico), indicando adelgazamiento al corte – en una zona donde el primer armónico inicia su crecimiento- para después comenzar a exhibir engrosamiento al corte, hasta alcanzar un máximo y comenzar a decrecer hasta volver a alcanzar valores negativos que tienden asintóticamente a cero. El rango donde el índice T es positivo se diferencia de aquél donde las curvas para los coeficientes del primer armónico demuestran engrosamiento al corte, lo

que implica que el promedio de viscosidad (o del coeficiente de pérdida) implícito en el cálculo del primer armónico (Ewoldt et al., 2008; Hyun et al., 2011) no logra capturar por completo todos los efectos no lineales sobre la respuesta del modelo a altas rapidezces de deformación. Sin embargo, a través del índice de engrosamiento al corte pueden distinguirse.

Variar ε tiene el mismo efecto que en el caso de los coeficientes del primer armónico: ampliación de la zona viscoelástica lineal y máximo local cuya magnitud no varía, pero sí la amplitud de corte a la que aparece. Pero a diferencia de la información que puede extraerse cualitativamente a partir de las curvas de los coeficientes del primer armónico, (Fig. 6.22), donde al emplear $\beta = 0.9$ se obtiene una respuesta de naturaleza viscosa, aún pueden calcularse propiedades no lineales que no son del todo despreciables si se considera la tolerancia establecida sobre el índice T para considerar a este igual con cero, i.e., $\pm 1 \times 10^{-6}$. Sin embargo, dependiendo la aplicación del modelo, estos índices de engrosamiento podrían ser despreciables.

La Fig. (6.26) muestra los índices de engrosamiento para el modelo PTT. En ellas se abarca un rango mucho menor de amplitud de deformación debido a la aparición de oscilaciones sin significado físico también en las viscosidades de rapidez de corte mínima y máxima, lo que limitó la validez de los resultados obtenidos a aquellos que se muestran en la figura en cuestión.

El comportamiento del índice de engrosamiento para PTT generalizado pone nuevamente de manifiesto que la información que puede obtenerse del primer armónico es limitada, puesto que el comportamiento no lineal del modelo no queda completamente descrito por éste. Como puede predecirse a partir de los valores positivos en la Fig. (6.19), con $De = 1$ y $\xi = 0.1$, existe un débil engrosamiento al corte, prácticamente imperceptible con los coeficientes del primer armónico. Con $De = 0.1$, solo se observa adelgazamiento al corte o la ausencia de armónicos superiores en la respuesta no lineal. Los datos con $De = 1$ también exhiben la ausencia de armónicos superiores en un rango dado de amplitud de deformación, para después presentar adelgazamiento al corte. Esta aseveración se hace con

base al valor de T . Una futura prueba de consistencia de estos resultados puede obtenerse a través del cálculo de la intensidad de los armónicos.

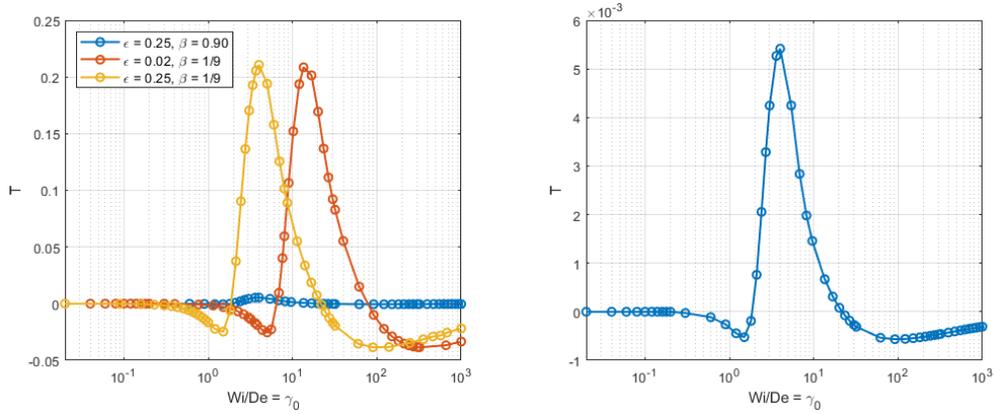


Figura 6.25. Índice de engrosamiento al corte (T); Modelo EPTT; $De = 5$.

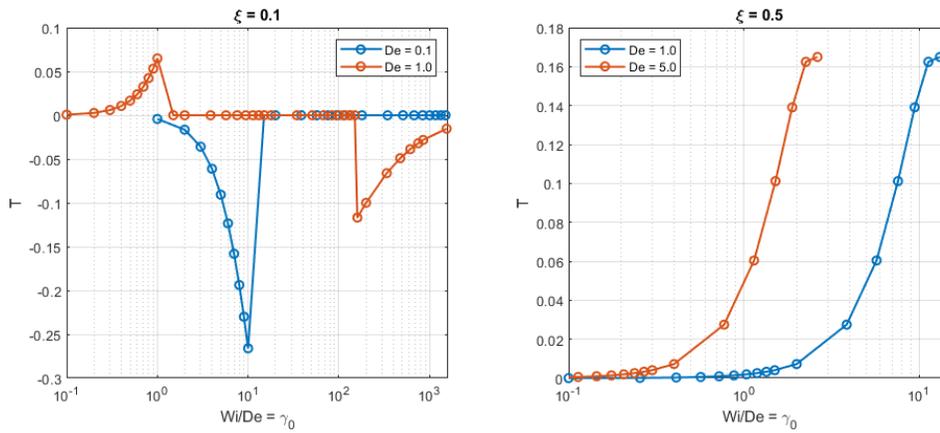


Figura 6.26. Índice de engrosamiento al corte (T); Modelo PTT; $\epsilon = 0.25, \beta = \frac{1}{9}$.

En el caso de los índices de engrosamiento al corte con $\xi = 0.5$, cuyos cálculos se ven limitados por la estabilidad inherente al uso conjunto de ξ y ϵ en PTT, aún cuando las curvas en la Fig. (6.23) no indicaron engrosamiento al corte, en la Fig. (6.26) se manifiesta lo contrario.

6.3.4. Estabilidad de las soluciones. Modelos viscoelásticos no lineales.

En general, las soluciones a los modelos EPTT y LPTT mostraron ser estables aún con $Wi \gg 1$. Para alcanzar la tolerancia al error establecida (1×10^{-6}) a lo largo de los diferentes escenarios simulados, únicamente se tuvo que variar el número de pasos para lograr mitigar la propagación del error. No obstante, el esfuerzo de cálculo crece con la complejidad del modelo y el valor de $\frac{Wi}{De}$ seleccionado, puesto que esto dicta la naturaleza no-lineal (o rigidez) de los sistemas de ecuaciones diferenciales a resolver. Las soluciones con $\frac{Wi}{De}$ de orden 10^2 requieren un número de pasos entre 10^3 y 10^4 , mientras que valores más altos de $\frac{Wi}{De}$ requieren un número de pasos de orden 10^5 o mayor. El valor máximo de $\frac{Wi}{De}$ explorado en este trabajo fue $\frac{Wi}{De} = 5 \times 10^4$.

Por otro lado, la estabilidad del modelo PTT no sólo se ve comprometida por valores altos de $\frac{Wi}{De}$, sino por la inclusión y relevancia de los términos que involucran el parámetro de movimiento no afín. A continuación, se enlistan las observaciones al respecto, proporcionando el orden de magnitud donde se puede conseguir soluciones estables.

- $\varepsilon = 0$ y $\xi > 0$: Límite de estabilidad: $\frac{Wi}{De} \leq 10^3$.
- $\varepsilon > \xi$: Límite de estabilidad: $10^3 < \frac{Wi}{De} \leq 10^4$.
- $\varepsilon < \xi$: Límite de estabilidad: $\frac{Wi}{De} \leq 10^2$.

7. Conclusiones

En este trabajo de tesis propuso un algoritmo numérico para el modelado de la respuesta de fluidos viscoelásticos a través de deformaciones cortantes oscilatorias, el cual admite diferentes tipos de ecuaciones constitutivas y métodos numéricos de solución. Por medio de éste, se modeló la respuesta de fluidos viscoelásticos descritos por las ecuaciones constitutivas de Maxwell, Oldroyd-B, LPTT, EPTT y PTT generalizado en el régimen de viscoelasticidad lineal (SAOS) y viscoelasticidad no lineal (MAOS y LAOS), así como explorar su capacidad predictiva bajo diferentes condiciones de deformación. Se observó que la amplitud de deformación, que bajo un análisis adimensional se expresa como el cociente $\frac{Wi}{De}$, promueve la existencia de propiedades no lineales en los sistemas, además de la aparición de zonas donde las soluciones – en especial al modelo PTT- se vuelven inestables o requieren de mayor esfuerzo para su cálculo numérico. Se encontró que la contribución de un solvente dentro del sistema de flujo planteado (por medio de EVSS) diluye las propiedades no lineales de los fluidos, dando paso a caracterización reológica de soluciones poliméricas, y produce respuestas de tipo viscoso cuando la frecuencia de deformación tiende a infinito, al mismo tiempo que estabiliza la solución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales en cuestión. Además, su uso en el contexto de flujo cortante oscilatorio implica una respuesta mecánica significativamente distinta a la de un material viscoelástico puro en condiciones de deformación extremas, acotando la respuesta mecánica de los fluidos caracterizados.

Se consiguió caracterizar al esfuerzo cortante como respuesta de los modelos mediante el cálculo de funciones materiales e índices de propiedades no lineales, los cuales se validaron con respecto a las soluciones analíticas reportadas en la literatura y pruebas de consistencia física. Se identificaron dos tipos de comportamiento distinto en LAOS: tipo I (adelgazante al corte) y tipo III (engrosamiento débil al corte).

Por último, el cálculo de funciones materiales e índices de propiedades no lineales pusieron de manifiesto la necesidad de ampliar el alcance del algoritmo tal que con ella sea factible el cálculo de la intensidad de los armónicos superiores y relacionar

Conclusiones

los mismos con contribuciones viscosas y elásticas, puesto que de esto depende la completa distinción entre los regímenes de flujo viscoelásticos y la asociación de las características no lineales observadas con uno u otro.

Trabajo a futuro

Dado el alcance actual del algoritmo, y con el objetivo de mejorar el entendimiento sobre la capacidad descriptiva de los modelos a través de ésta, se plantean las siguientes acciones:

- a. Implementar un algoritmo de cálculo que permita determinar los coeficientes correspondientes a la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales en SAOS, MAOS y LAOS. Ya que la fluidez adimensional (f_{τ}) en modelos como PTT depende de los esfuerzos normales. Es importante entender cómo influyen los parámetros involucrados en las deformaciones cortantes oscilatorias (rapidez y frecuencia de deformación) sobre dichos esfuerzos y los coeficientes de sus armónicos en el régimen de viscoelasticidad no lineal.
- b. Ampliar el alcance de la herramienta para calcular la intensidad de los armónicos superiores en MAOS y LAOS, mediante el análisis con transformaciones de Fourier.
- c. Incluir una subrutina dentro del algoritmo cuya finalidad sea el análisis de las contribuciones elásticas y viscosas por separado, e.g. descomposición de esfuerzos (Ewoldt et al., 2008; Saengow y Giacomini, 2019; Hyun et al., 2011).
- d. Analizar las posibles singularidades que causan la inestabilidad de las soluciones en el modelo de PTT y posibles formas de evadirlas. Esto puede servir de referente en el estudio de modelos de la misma índole.
- e. Explorar la capacidad predictiva de modelos cuya respuesta sea engrosante al corte. Esto permitirá evaluar el desempeño de la herramienta respecto a la predicción de comportamientos de tipo II (engrosante al corte) y IV en el régimen de viscoelasticidad no lineal.

Conclusiones

- f. Añadir una subrutina para la verificación del cumplimiento de la regla de Cox-Merz: la equiparación de los datos de viscosidad para flujo cortante estacionario y los de viscosidad compleja para viscoelasticidad lineal (Bird et al., 1987). Esta es una regla de formulación empírica y experimentalmente se cumple con diversos fluidos de interés. Explorar el cumplimiento de esta regla con diferentes ecuaciones de estado reológico resulta entonces un referente de su capacidad descriptiva.

8. Referencias

1. Barnes, H.A., Hutton, J.F. y Walters, K. (1993). *An Introduction to Rheology*. Países Bajos: Elsevier, pp. 43, 141-157.
2. Bird, R.B., Armstrong, R.C. y Hassager, O. (1987). *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1 Fluid Mechanics*. 2da edición. EUA: John Wiley & Sons, pp. 255-266, 341-348.
3. Bird, R. B., Stewart W. E. y Lightfoot E. N. (2016). *Fenómenos de Transporte*. 2da edición. México: Limusa, pp. 94, 286-292, 988-996.
4. Bird, R. B. y Wiest, J. M. (1995). Constitutive equations for polymeric liquids. *Annu. Rev Fluid Mech* 27, pp. 169-193.
5. Carnahan, B., Luther, H. y Wilkes, J. (1990). *Applied Numerical Methods*. EUA: Krieger Publishing Co., pp. 361-366.
6. Chapra, S. C. y Canale, R. P. (2010). *Numerical Methods for Engineers*. 6ta edición. EUA: McGraw Hill, pp. 603-613, 653-658, 708-737.
7. Cho, K.S. (2016). *Viscoelasticity of Polymers. Theory and Numerical Algorithms*. Springer, pp. 285-295.
8. Deshpande, A. P. (2010). Oscillatory Shear Rheology for Probing Nonlinear Viscoelasticity of Complex Fluids: Large Amplitude Oscillatory Shear, en Deshpande, A. P., Krishnan, J. y Kumar, P.B (Eds.), *Rheology of complex fluids*. EUA: Springer, pp. 87-108.
9. Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. y McKinley, G.H. (2008). New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 52, pp. 1427-1458.
10. Ewoldt, R. H. (2013). Defining nonlinear rheological material functions for oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 57, pp. 177-195.
11. Giacomin, A. J. y Dealy J. M. (1998). Using large-amplitude oscillatory shear, en Collyer, A. A. y Clegg, D. W. (Eds.), *Rheological Measurement*. EUA: Springer, pp. 327-352.
12. Giacomin, A. J., Bird, R. B., Johnson, L. M. y Mix, A. W. (2011). Large-amplitude oscillatory shear flow from the corotational Maxwell model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 166, pp. 1081-1099.

13. Hyun, K., Kim, S. H., Ahn, K. H. y Lee, S. J. (2002). Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107, pp. 51-65.
14. Hyun, K., Baik, E. S., Ahn, K. H., Lee, S. J., Sugimoto, M. y Koyama, K. (2007). Fourier-transform rheology under medium amplitude oscillatory shear for linear and branched polymer melts. *Journal of Rheology*, 51, pp. 1319-1342.
15. Hyun K., Wilhelm, M., Klein, C. O., Cho, K.S., Nam, J.G, Ahn, K.H., Lee, S.J., Ewoldt, R.H., y McKinley, G.H. (2011). A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Progress in Polymer Science*, 36, pp. 1697-1753.
16. López-Aguilar, J. E., Webster, M. F., Tamaddon-Jahromi, H.R. y Manero, O. (2015). High-Weissenberg predictions for micellar fluids in contraction–expansion flows. *Journal of Non-Newtonian Mechanics*, 222, pp. 190-208.
17. Middleman, S. (1977). *Fundamentals of polymer processing*. EUA: McGraw-Hill, pp. 4-7.
18. Morrison, F. A. (2001). *Understanding Rheology*. EUA: Oxford University Press, pp. 132-141.
19. Nieves, A. y Domínguez F. C. (2006). *Métodos Numéricos Aplicados a la Ingeniería*. 2da edición. México: CECSA, pp. 469-472.
20. Phan-Thien, N. y Mai-Duy, N. (2017). *Understanding Viscoelasticity. An Introduction to Rheology*. 3ra edición. EUA: Springer, pp. 30-41.
21. Pongthong, P., Giacomin, A. G., y Koolitawong, C. (2020). Series expansion for normal stress differences in large-amplitude oscillatory shear flow from Oldroyd 8-constant framework. *Physics of Fluids*, 32, pp. 023107-1 – 023107-19.
22. Rogers, S. (2018). Large Amplitude Oscillatory Shear. Simple to describe, hard to interpret. *Physics Today*, 71 (7), pp. 34-40.
23. Saengow, C., Giacomin, A.J. y Koolitawong, C. (2017). Exact analytical solution for large-amplitude oscillatory shear from Oldroyd 8-constant framework: Shear stress. *Physics of Fluids*, 29, pp. 043101-01-19.

24. Saengow, C. y Giacomin, A.J. (2017a). Exact solutions for oscillatory shear sweep behaviors of complex fluids from the Oldroyd 8-constant framework. *Physics of Fluids*, 30, pp. 030703-1-19.
25. Saengow, C. y Giacomin, A. J. (2017b). Strain sweeps from Oldroyd 8-constant framework. *AIP Conference Proceedings*, 1843, pp. 040003-1-10.
26. Saengow, C. y Giacomin, A. J. (2018). Thermodynamic instability of polymeric liquids in large-amplitude oscillatory shear flow from corotational Maxwell fluid. *Fluid Dynamics Research*, 50, pp. 1-33.
27. Saengow, C. y Giacomin, A.J. (2019). Review of nonlinear oscillatory shear flow notations and presentations: polymeric liquids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 43, pp. 26–38.
28. Saengow, C., Giacomin, A. J. y Kolitawong, C. (2015). Exact Analytical Solution for Large-Amplitude Oscillatory Shear Flow. *Macromolecular Theory and Simulation*, 24, pp. 352-392.
29. Shogin, D. (2020). Start-up and cessation of steady shear and extensional flows: Exact analytical solutions for the affine linear Phan-Thien–Tanner fluid model. *Physics of Fluids*, 32, pp. 083105-1-16.
30. Song, H. Y. y Hyun, K. (2019). Nonlinear material functions under medium amplitude oscillatory shear (MAOS) flow. *Korea-Australia Rheology Journal*, 31(4), pp. 267-284.
31. Song, H. Y., Kong, H. J. y Hyun, K. (2020). Evaluating predictability of various constitutive equations for MAOS behavior of entangled polymer solutions. *Journal of Rheology*, 64, pp. 673-707.
32. Thompson, R.L., Alicke, A.A. y de Souza Mendes, P.R. (2015). Model based material functions for SAOS and LAOS analyses. *Journal of Non-Newtonian Mechanics*, 215, pp. 19-30.
33. Tschoegl, N. W. (1989). *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior. An Introduction*. EUA: Springer-Verlag, pp. 1-35.
34. Wang, K. (2013). A new discrete EVSS method for the viscoelastic flows. *Computers and Mathematics with Applications*, 65, pp. 609-615.

9. Apéndice

9.1. Definición de tensores

Tensor rapidez de deformación

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = 2\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (9.1)$$

Gradiente de velocidad y su traspuesta son (Bird et al., 2016):

$$\nabla \mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (\nabla \mathbf{v})^T = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.2)$$

El tensor de esfuerzos simétrico para cualquier deformación cortante se expresa en coordenadas cartesianas como (Bird et al., 1987; Shogin, 2020):

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix}. \quad (9.3)$$

9.2. Obtención de modelos diferenciales adimensionales

9.2.1. Maxwell

Sustituyendo (9.1) y (9.3) en (5.18):

$$\begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} = -\eta_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.4)$$

Separando ecuaciones:

$$\left(1 + \lambda_1 \frac{d}{dt}\right) \tau_{xx} = \left(1 + \lambda_1 \frac{d}{dt}\right) \tau_{yy} = \left(1 + \lambda_1 \frac{d}{dt}\right) \tau_{zz} = 0, \rightarrow \tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz} = 0. \quad (9.4)$$

$$\tau_{xy} + \lambda_1 \frac{d\tau_{xy}}{dt} = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t), \quad (9.5)$$

con:

Apéndice

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}. \quad (9.6)$$

Se reescribe:

$$\lambda_1 \frac{d}{dt} N_1 = -N_1, \quad (9.7)$$

$$\lambda_1 \frac{d\tau_{xy}}{dt} = -\tau_{xy} - \eta_0 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.8)$$

Retomado las cantidades y números adimensionales definidos en (3.16) y (5.9) - (5.12):

$$\lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1, \quad (9.9)$$

$$\lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial \eta_0 \dot{\gamma}_0 \mathbb{S}}{\partial \tau} = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 \mathbb{S} - \eta_0 \frac{1}{\lambda_1} Wi \cos(\tau), \quad (9.10)$$

donde:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau}, \quad (9.11)$$

$$\mathbb{S} = \tau_{xy}^* = \frac{\tau_{xy}}{\eta_0 \dot{\gamma}_0}, \quad N_1 = N_1^* = \frac{N_1}{\eta_0 \dot{\gamma}_0}. \quad (9.12)$$

Simplificando (9.9) y (9.10):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_1 = -\frac{1}{De} N_1, \rightarrow N_1 = 0. \quad (9.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathbb{S} = -\frac{1}{De} \mathbb{S} - \frac{1}{De} \cos(\tau). \quad (9.14)$$

Sistema de ecuaciones diferenciales que junto con sus condiciones iniciales se expresa como la Ec. (6.1):

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} N_1 \\ \mathbb{S} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{De} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ \mathbb{S} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} \cos(\tau) \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} N_1(0) \\ \mathbb{S}(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

9.2.2. Oldroyd-B (EVSS)

A partir de las Ec. (5.14), (5.16) y retomando (5.11), la derivada convectiva superior para el tensor de esfuerzos es:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ \tau_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}, \quad (9.15)$$

donde $\dot{\gamma}$ se define en la Ec. (3.22).

Sustituyendo (9.15) en (5.19):

$$\begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ \tau_{p_{yy}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta_p \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t),$$

$$\begin{pmatrix} \tau_{s_{xx}} & \tau_{s_{xy}} & 0 \\ \tau_{s_{xy}} & \tau_{s_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{s_{zz}} \end{pmatrix} = -\eta_s \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.16)$$

Separando ecuaciones:

$$\tau_{p_{xx}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{xx}}}{dt} - 2\lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \tau_{p_{xy}} = 0, \quad (9.17)$$

$$\tau_{p_{yy}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{yy}}}{dt} = \left(1 + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t}\right) \tau_{p_{yy}} = 0; \quad \rightarrow \tau_{p_{yy}} = 0, \quad (9.18)$$

$$\tau_{p_{zz}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{zz}}}{dt} = \left(1 + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t}\right) \tau_{p_{zz}} = 0; \quad \rightarrow \tau_{p_{zz}} = 0, \quad (9.19)$$

$$\tau_{p_{xy}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{xy}}}{dt} - \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \tau_{p_{yy}} = -\eta_p \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.20)$$

Reescribiendo en términos de variables adimensionales:

$$\eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 + \lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_p - 2Wi \cos(\tau) \eta_0 \dot{\gamma}_0 S = 0, \quad (9.21)$$

$$\eta_0 \dot{\gamma}_0 \mathbb{S}_p + \lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 \mathbb{S} = -\eta_p \dot{\gamma}_0 \cos(\tau) . \quad (9.22)$$

Simplificando y retomando la definición de la fracción de solvente en (3.15):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathbb{N}_1 = 2 \frac{Wi}{De} \cos(\tau) \mathbb{S}_p - \frac{1}{De} \mathbb{N}_1, \quad (9.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathbb{S}_p = -\frac{1}{De} (1 - \beta) \cos(\tau) - \frac{1}{De} \mathbb{S}_p . \quad (9.24)$$

Sistema de ecuaciones diferenciales que junto con sus condiciones iniciales se expresa como la Ec. (6.2):

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} & 2 \frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1 \\ \mathbb{S}_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} (1 - \beta) \cos(\tau) \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} \mathbb{N}_1(0) \\ \mathbb{S}_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

La contribución del solvente en (9.16) se reescribe como:

$$\mathbb{S}_s = \frac{\tau_{sxy}}{\eta_0 \dot{\gamma}_0} = -\beta \cos(\tau). \quad (9.25)$$

9.2.3. LPTT

Sustituyendo (9.1), (9.3) y (9.15) en (5.20):

$$\begin{aligned} & \left[1 - \frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p) \right] \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2\tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ \tau_{p_{yy}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = \\ & -\eta_p \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t), \\ & \begin{pmatrix} \tau_{s_{xx}} & \tau_{s_{xy}} & 0 \\ \tau_{s_{xy}} & \tau_{s_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{s_{zz}} \end{pmatrix} = -\eta_s \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}^0 \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (9.26)$$

Separando ecuaciones:

$$\left[1 - \frac{\varepsilon \lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p) \right] \tau_{p_{xx}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{xx}} - 2\lambda_1 \dot{\gamma}_0 \tau_{p_{xy}} \cos(\omega t) = 0, \quad (9.27)$$

Apéndice

$$\left[1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{yy}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{yy}} = 0, \quad \rightarrow \tau_{p_{yy}} = 0, \quad (9.28)$$

$$\left[1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{zz}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{zz}} = 0, \quad \rightarrow \tau_{p_{zz}} = 0 \quad (9.29)$$

$$\left[1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{xy}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{xy}} - \tau_{p_{yy}} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta_p \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.30)$$

Expresando en términos de variables adimensionales:

$$\text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p^*) = \frac{1}{\eta_0 \dot{\gamma}_0} (\tau_{p_{xx}} + \tau_{p_{yy}} + \tau_{p_{zz}}) = \frac{1}{\eta_0 \dot{\gamma}_0} N_1. \quad (9.31)$$

$$\left[1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 + \lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 - 2\eta_0 \dot{\gamma}_0 S_p \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = 0, \quad (9.32)$$

$$\left[1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 S_p + \lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 S_p = -\eta_p \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.33)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_1 = 2 \frac{Wi}{De} \cos(\tau) S_p - \frac{1}{De} \left[1 - \frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right] N_1, \quad (9.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S_p = -\frac{1}{De} (1-\beta) \cos(\tau) - \frac{1}{De} \left[1 - \frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right] S_p. \quad (9.35)$$

Sistema de ecuaciones diferenciales que junto con sus condiciones iniciales se expresa como la Ec. (6.3):

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} N_1 \\ S_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} \left(1 - \frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right) & 2 \frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \left(1 - \frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ S_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} (1-\beta) \cos(\tau) \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} N_1(0) \\ S_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad S_s = -\beta \cos(\tau).$$

9.2.4. EPTT

Sustituyendo (9.1), (9.3) y (9.15) en (5.21):

$$\begin{aligned} & \exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} - \\ & \begin{pmatrix} 2\tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ \tau_{p_{yy}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta_p \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t), \\ & \begin{pmatrix} \tau_{s_{xx}} & \tau_{s_{xy}} & 0 \\ \tau_{s_{xy}} & \tau_{s_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{s_{zz}} \end{pmatrix} = -\eta_s \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (9.36)$$

Separando ecuaciones:

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{xx}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{xx}} - 2\lambda_1 \dot{\gamma}_0 \tau_{p_{xy}} \cos(\omega t) = 0, \quad (9.37)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{yy}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{yy}} = 0, \quad \rightarrow \tau_{p_{yy}} = 0, \quad (9.38)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{zz}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{zz}} = 0, \quad \rightarrow \tau_{p_{zz}} = 0 \quad (9.39)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{xy}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{xy}} - \tau_{p_{yy}} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta_p \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.40)$$

Expresando en términos de variables adimensionales:

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 + \lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 - 2\eta_0 \dot{\gamma}_0 S_p \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = 0, \quad (9.41)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 S_p + \lambda_1 \frac{De}{\lambda_1} \frac{\partial}{\partial \tau} \eta_0 \dot{\gamma}_0 S_p = -\eta_p \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.42)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_1 = 2 \frac{Wi}{De} \cos(\tau) S_p - \frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right] N_1, \quad (9.43)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S_p = -\frac{1}{De} (1-\beta) \cos(\tau) - \frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right] S_p. \quad (9.44)$$

Sistema de ecuaciones diferenciales que junto con sus condiciones iniciales se expresa como la Ec. (6.4):

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} N_1 \\ S_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{De} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right) & 2\frac{Wi}{De} \cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{(1-\beta)} Wi N_1\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ S_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{De} (1-\beta) \cos(\tau) \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} N_1(0) \\ S_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad S_s = -\beta \cos(\tau).$$

9.2.5. PTT

Sustituyendo las Ec. (9.1), (9.2), (9.3) y (9.15) en (5.22):

$$\begin{aligned} & \exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \tau_{p_{xx}} & \tau_{p_{xy}} & 0 \\ \tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{p_{zz}} \end{pmatrix} - \\ & \begin{pmatrix} 2\tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{yy}} & 0 \\ \tau_{p_{yy}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \lambda_1 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \xi \lambda_1 \begin{pmatrix} 2\tau_{p_{xy}} & \tau_{p_{xx}} + \tau_{p_{yy}} & 0 \\ \tau_{p_{xx}} + \tau_{p_{yy}} & 2\tau_{p_{xy}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = \\ & -\eta_p \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t), \\ & \begin{pmatrix} \tau_{s_{xx}} & \tau_{s_{xy}} & 0 \\ \tau_{s_{xy}} & \tau_{s_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{s_{zz}} \end{pmatrix} = -\eta_s \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (9.45)$$

Separando ecuaciones:

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{xx}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{xx}} - \lambda_1 2\tau_{p_{xy}} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \xi \lambda_1 \tau_{p_{xy}} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = 0, \quad (9.46)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{yy}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{yy}} + \xi \lambda_1 \tau_{p_{xy}} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = 0, \quad (9.47)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{zz}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{p_{zz}} = 0 \rightarrow \tau_{p_{zz}} = 0, \quad (9.48)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p)\right] \tau_{p_{xy}} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{xy} - \lambda_1 \tau_{p_{yy}} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \xi \lambda_1 (\tau_{xx} + \tau_{p_{yy}}) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.49)$$

A partir de las Ec. (9.46) y (9.47) se definen las expresiones para la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales.

$$\text{tr}(\boldsymbol{\tau}_p) = \tau_{p_{xx}} + \tau_{p_{yy}} + 0 = N_1 + 2N_2. \quad (9.50)$$

Restando (9.47) a (9.46) se obtiene la ecuación diferencial para N_1 :

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} (N_1 + 2N_2)\right] N_1 + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} N_1 = \lambda_1 2\tau_{p_{xy}} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.51)$$

La ecuación diferencial para N_2 equivale a la Ec. (9.47). Reescribiendo:

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} (N_1 + 2N_2)\right] N_2 + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} N_2 = -\xi \lambda_1 \tau_{p_{xy}} \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.52)$$

Expresando las Ec. (9.49), (9.51) y (9.52) en términos de variables adimensionales se obtiene:

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 (N_1 + 2N_2)\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_1 + \eta_0 \dot{\gamma}_0 \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} N_1 = \eta_0 \dot{\gamma}_0 2Wi \mathcal{S} \cos(\omega t), \quad (9.53)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 (N_1 + 2N_2)\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 N_2 + \eta_0 \dot{\gamma}_0 \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} N_2 = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 Wi \xi \mathcal{S} \cos(\omega t), \quad (9.54)$$

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon\lambda_1}{\eta_p} \eta_0 \dot{\gamma}_0 (N_1 + 2N_2)\right] \eta_0 \dot{\gamma}_0 \mathcal{S} + \eta_0 \dot{\gamma}_0 \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{S} - \eta_0 \dot{\gamma}_0 Wi N_2 \cos(\omega t) + \eta_0 \dot{\gamma}_0 \frac{1}{2} Wi \xi (N_1 + 2N_2) \cos(\omega t) = -\eta_0 \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (9.55)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_1 = \frac{1}{De} 2Wi \mathcal{S}_p \cos(\tau) - \frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi (N_1 + 2N_2)\right] N_1, \quad (9.56)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_2 = -\frac{1}{De} Wi \xi \mathcal{S}_p \cos(\tau) - \frac{1}{De} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta} Wi (N_1 + 2N_2)\right] N_2, \quad (9.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S_p = -\frac{1}{De}(1-\beta)\cos(\tau) - \frac{1}{De}\exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta}Wi(N_1+2N_2)\right]S_p + \frac{(1-\xi)}{De}WiN_2\cos(\tau) - \frac{\xi}{2De}Wi(N_1)\cos(\tau). \quad (9.58)$$

Sistema de ecuaciones diferenciales que junto con sus condiciones iniciales se expresa como la Ec. (6.5):

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ S_p \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{De}\exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta}Wi(N_1+2N_2)\right] & 0 & 2\frac{Wi}{De}\cos(\tau) \\ 0 & -\frac{1}{De}\exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta}Wi(N_1+2N_2)\right] & -\frac{Wi}{De}\xi\cos(\tau) \\ -\frac{Wi\xi}{De2}\cos(\tau) & \frac{Wi}{De}(1-\xi)\cos(\tau) & -\frac{1}{De}\exp\left[-\frac{\varepsilon}{1-\beta}Wi(N_1+2N_2)\right] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ S_p \end{bmatrix} \\ & - \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{De}(1-\beta)\cos(\tau) \end{bmatrix}, \\ & \begin{bmatrix} N_1(0) \\ N_2(0) \\ S_p(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (9.59)$$

9.3. Soluciones analíticas

9.3.1. Maxwell

Reescribiendo Ec. (9.14):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S + \frac{1}{De} S = -\frac{1}{De}\cos(\tau). \quad (9.60)$$

Se plantea el factor integrante:

$$\mu(\tau) = e^{\frac{1}{De}\int d\tau} = e^{\frac{\tau}{De}}. \quad (9.61)$$

Aplicando a la Ec. (9.60):

$$\frac{d}{d\tau} e^{\frac{\tau}{De}} S = -\frac{1}{De} e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau), \quad (9.62)$$

$$\int d \left(e^{\frac{\tau}{De}} \mathbb{S} \right) = -\frac{1}{De} \int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau. \quad (9.63)$$

La solución de la Ec. (9.63) tiene la forma:

$$\mathbb{S} = e^{-\frac{\tau}{De}} \left[-\frac{1}{De} \int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau + C \right]. \quad (9.64)$$

La solución de la integral en (9.64) es:

$$\int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau = e^{\frac{\tau}{De}} \text{sen}(\tau) + \frac{1}{De} e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) - \frac{1}{De^2} \int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau,$$

$$\int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau = \frac{De^2}{1+De^2} \left[e^{\frac{\tau}{De}} \text{sen}(\tau) + \frac{1}{De} e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) \right]. \quad (9.65)$$

Sustituyendo (9.65) en (9.64):

$$\mathbb{S} = e^{-\frac{\tau}{De}} \left\{ -\frac{1}{De} \left[\frac{De^2}{1+De^2} \left[e^{\frac{\tau}{De}} \text{sen}(\tau) + \frac{1}{De} e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) \right] + C \right] \right\}, \quad (9.66)$$

$$\mathbb{S} = -\frac{1}{1+De^2} \cos(\tau) - \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau) + Ce^{-\frac{\tau}{De}}. \quad (9.67)$$

La condición inicial aplicable a (9.67) es:

$$\mathbb{S}(0) = 0 = -\frac{1}{1+De^2} + C. \quad (9.68)$$

$$\text{De donde: } C = \frac{1}{1+De^2}. \quad (9.69)$$

Sustituyendo en (9.67):

$$\mathbb{S} = -\frac{1}{1+De^2} \cos(\tau) - \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau) + \frac{1}{1+De^2} e^{-\frac{\tau}{De}}. \quad (9.70)$$

La solución periódica en estado estacionario ($\tau \rightarrow \infty$) es la Ec. (6.6):

$$\mathbb{S} = -\frac{1}{1+De^2} \cos(\tau) - \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau).$$

9.3.2. Oldroyd-B (EVSS)

Las Ec. (9.23) y (9.24), que componen el sistema de para Oldroyd-B, están desacopladas. Por lo tanto, se resuelve (9.24) por separado:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S_p + \frac{1}{De} S_p = - (1 - \beta) \frac{1}{De} \cos(\tau). \quad (9.71)$$

Con el factor integrante en (9.61):

$$\frac{d}{d\tau} e^{\frac{\tau}{De}} S_p = - \frac{1}{De} (1 - \beta) e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau), \quad (9.72)$$

$$\int d \left(e^{\frac{\tau}{De}} S_p \right) = - \frac{1}{De} (1 - \beta) \int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau. \quad (9.73)$$

La solución de la Ec. (9.73) tiene la forma:

$$S_p = e^{-\frac{\tau}{De}} \left[- \frac{1}{De} (1 - \beta) \int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) d\tau + C \right]. \quad (9.74)$$

Sustituyendo la solución en (9.65) en (9.74):

$$S_p = e^{-\frac{\tau}{De}} \left\{ - \frac{1}{De} (1 - \beta) \left[\frac{De^2}{1+De^2} \left[e^{\frac{\tau}{De}} \text{sen}(\tau) + \frac{1}{De} e^{\frac{\tau}{De}} \cos(\tau) \right] + C \right] \right\}, \quad (9.75)$$

Simplificando:

$$S_p = - \frac{(1-\beta)}{1+De^2} \cos(\tau) - (1 - \beta) \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau) + C e^{-\frac{\tau}{De}}. \quad (9.76)$$

Aplicando la condición inicial $S_p(0) = 0$:

$$S_p = - \frac{(1-\beta)}{1+De^2} \cos(\tau) - (1 - \beta) \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau) + \frac{(1-\beta)}{1+De^2} e^{-\frac{\tau}{De}}. \quad (9.77)$$

Aislando la solución en estado estacionario:

$$S_p = - \frac{(1-\beta)}{1+De^2} \cos(\tau) - (1 - \beta) \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau). \quad (9.78)$$

Sustituyendo (9.78) en (9.21):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} N_1 + \frac{1}{De} N_1 = -2 \frac{Wi}{De} \cos(\tau) \left[\frac{(1-\beta)}{1+De^2} \cos(\tau) + (1 - \beta) \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau) \right],$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathbb{N}_1 + \frac{1}{De} \mathbb{N}_1 = -2 \frac{Wi}{De} \left[\frac{(1-\beta)}{1+De^2} \cos^2(\tau) + (1-\beta) \frac{De}{1+De^2} \cos(\tau) \text{sen}(\tau) \right] \quad (9.79)$$

Aplicando entidades trigonométricas en (9.79):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \mathbb{N}_1 + \frac{1}{De} \mathbb{N}_1 &= -2(1-\beta) \frac{Wi}{De} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1+De^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \cos(2\tau) + \frac{1}{2} \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \text{sen}(2\tau) \right\}, \\ \frac{\partial}{\partial \tau} \mathbb{N}_1 + \frac{1}{De} \mathbb{N}_1 &= -(1-\beta) \frac{Wi}{De} \left\{ \left(\frac{1}{1+De^2} \right) + \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \cos(2\tau) + \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \text{sen}(2\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (9.80)$$

Utilizando el factor integrante en (9.61):

$$\mathbb{N}_1 = e^{\frac{\tau}{De}} \left\{ -(1-\beta) \frac{Wi}{De} \int e^{\frac{\tau}{De}} \left\{ \left(\frac{1}{1+De^2} \right) + \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \cos(2\tau) + \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \text{sen}(2\tau) \right\} d\tau + C \right\}. \quad (9.81)$$

Resolviendo las integrales en (9.81):

$$\left(\frac{1}{1+De^2} \right) \int e^{\frac{\tau}{De}} d\tau = \left(\frac{1}{1+De^2} \right) De \left(e^{\frac{\tau}{De}} \right), \quad (9.82)$$

$$\left(\frac{1}{1+De^2} \right) \int e^{\frac{\tau}{De}} \cos(2\tau) d\tau = \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[\frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2} \text{sen}(2\tau) + \frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2De} \cos(2\tau) \right], \quad (9.83)$$

$$\left(\frac{De}{1+De^2} \right) \int e^{\frac{\tau}{De}} \text{sen}(2\tau) d\tau = \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[-\frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2} \cos(2\tau) + \frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2De} \text{sen}(2\tau) \right]. \quad (9.84)$$

Sustituyendo (9.82) – (9.84) en (9.81):

$$\begin{aligned} \mathbb{N}_1 &= -(1-\beta) e^{-\frac{\tau}{De}} \frac{Wi}{De} \left\{ \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \left(e^{\frac{\tau}{De}} \right) + \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[\frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2} \text{sen}(2\tau) + \frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2De} \cos(2\tau) \right] + \right. \\ &\left. \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[-\frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2} \cos(2\tau) + \frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2De} \text{sen}(2\tau) \right] \right\} + C e^{-\frac{\tau}{De}}. \end{aligned} \quad (9.85)$$

Aislado la solución en estado estacionario:

$$\begin{aligned} \mathbb{N}_1 &= -(1-\beta) e^{-\frac{\tau}{De}} \frac{Wi}{De} \left\{ \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \left(e^{\frac{\tau}{De}} \right) + \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[\frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2} \text{sen}(2\tau) + \frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2De} \cos(2\tau) \right] + \right. \\ &\left. \left(\frac{De}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[-\frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2} \cos(2\tau) + \frac{e^{\frac{\tau}{De}}}{2De} \text{sen}(2\tau) \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_1 = & -(1 - \beta)Wi \left\{ \left(\frac{1}{1+De^2} \right) + \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \frac{2De}{(2De)^2+1} \left[\frac{1}{2} \text{sen}(2\tau) + \frac{1}{2De} \text{cos}(2\tau) \right] + \right. \\ & \left. \left(\frac{1}{1+De^2} \right) \frac{(2De)^2}{(2De)^2+1} \left[-\frac{1}{2} \text{cos}(2\tau) + \frac{1}{2De} \text{sen}(2\tau) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9.86)$$

Simplificando, se obtiene la Ec. (6.10):

$$N_1 = -(1 - \beta)Wi \left\{ \left(\frac{1}{1+De^2} \right) + \frac{3De}{(1+De^2)(1+4De^2)} \text{sen}(2\tau) + \frac{1-2De^2}{(1+De^2)(1+4De^2)} \text{cos}(2\tau) \right\}.$$

Retomando la Ec. (9.78) para añadir a contribución del solvente:

$$S = S_p + S_s = -\frac{(1-\beta)}{1+De^2} \text{cos}(\tau) - (1 - \beta) \frac{De}{1+De^2} \text{sen}(\tau) - \beta \text{cos}(\tau). \quad (9.87)$$

Se obtiene la ecuación (6.8):

$$S = \frac{\tau_{xy}}{\eta_0 \dot{\gamma}^0} = -\left(\frac{1 + \beta De^2}{1 + De^2} \right) \text{cos}(\tau) - (1 - \beta) \left(\frac{De}{1 + De^2} \right) \text{sen}(\tau).$$

Las funciones materiales normalizadas en la sección de Resultados y Análisis de resultados, son equivalentes a las funciones materiales normalizadas según las definiciones encontradas en la literatura (ver Tabla 3.2).